



Rafaela Cristina Landeiro da Silva

**Estudo Experimental da Cinética e
Transferência de Massa do Processo de Ozonização da
Atrazina**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Roberto José de Carvalho

Rio de Janeiro
Julho de 2009



Rafaela Cristina Landeiro da Silva

**Estudo Experimental da Cinética e Transferência de Massa
do Processo de Ozonização da Atrazina**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto José de Carvalho
Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Lídia Yokoyama
Escola de Química – UFRJ

Prof. Maurício Leonardo Torem
Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico da PUC-Rio

Rio de Janeiro, 17 de julho de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Rafaela Cristina Landeiro da Silva

Nascido em Vassouras-RJ em 1983. Graduou-se em Química Industrial (2006) pela Universidade Severino Sombra, USS.

Ficha Catalográfica

Silva, Rafaela Cristina Landeiro da

Estudo experimental da cinética e transferência de massa do processo de ozonização da atrazina / Rafaela Cristina Landeiro da Silva ; orientador: Roberto José de Carvalho. – 2009.

82 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Ozonização. 3. Atrazina. 4. Cinética. 5. Transferência de massa. I. Carvalho, Roberto José de. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Agradecimentos

Ao meu orientador, Roberto Carvalho, pela confiança, disponibilidade e parceria para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apóio financeiro concedido durante o curso de mestrado.

Aos professores e funcionários do DCMM que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos professores integrantes da Banca examinadora, pela contribuição crítica fundamental ao enriquecimento do trabalho.

À professora Roberta Zioli, do Departamento de Química, pela receptividade em seu laboratório e por disponibilizar o HPLC para as análises de cromatografia.

Aos técnicos do Departamento de Química, Daniele Duó, Ana Cristina, Maurício, Rodrigo, entre outros, pela prontidão.

Ao professor Almir Clain, da Universidade Severino Sombra, por sua atenção, colaboração e disponibilidade.

Ao Ysrael, Edney, Gabriela, Lorgio, Felipe, Alexandre, Antônio, Patrícia, Carla, pela ajuda e sugestões dadas ao longo do trabalho.

A Deus, pela força concedida sempre e, principalmente, nos momentos mais difíceis, nos quais nunca me faltou.

À minha família, em especial meus pais, Rosa Landeiro e Valter Pinheiro, pelo apoio, incentivo e carinho.

À minha avó, Maria Landeiro, da qual tenho muita saudade, por tudo que me ensinou, pelos conselhos, pelo exemplo de ser humano que foi, e pelo auxílio espiritual que me concede sempre.

Por fim, agradeço ao meu marido Thiago, simplesmente pelo fato da sua existência em minha vida, por estar sempre caminhando ao meu lado, me apoiando e auxiliando.

Resumo

Silva, Rafaela Cristina Landeiro; Carvalho, Roberto (Orientador). **Estudo Experimental da Cinética e Transferência de Massa do Processo de Ozonização da atrazina.** Rio de Janeiro, 2009. 82p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

O aumento da população mundial e a demanda crescente de alimentos têm motivado o uso de grandes quantidades de pesticidas nas plantações para prevenir e combater pragas e assegurar maior produtividade. Por outro lado, preocupações sobre os impactos potenciais dos pesticidas na saúde humana têm estado presentes, já que o uso extensivo dessas substâncias leva a sua presença, juntamente com seus metabólitos, nos corpos d'água naturais. A atrazina é um herbicida de uso extensivo na agricultura brasileira, principalmente em culturas de milho, cana-de-açúcar e sorgo, frequentemente encontrado nas águas subterrâneas em muitos países, e foi selecionado para estudo. Neste trabalho, o processo de oxidação pelo ozônio foi utilizado para degradar a atrazina em solução aquosa. Foram estudados os aspectos cinéticos da reação e a eficiência da transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Foi comprovado que a vazão de alimentação de oxigênio é um fator de significativa importância para a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida, assim como a agitação do sistema, sendo este último em menor proporção que o primeiro. A ozonização da atrazina foi estudada sob diferentes condições de pH e em presença de capturador de radical hidroxila. O processo desenvolve-se principalmente através de reação radicalar, mesmo em meio reacional ácido. A constante cinética da reação direta entre o ozônio e a atrazina foi $26,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Após 10 minutos de ozonização da atrazina, a degradação do herbicida mostrou-se mais eficiente com valor de pH do meio reacional 10,3 que em valores de pH 6,3 e 2,8.

Palavras-chave

Ozonização; Atrazina; Cinética; Transferência de Massa.

Abstract

Silva, Rafaela Cristina Landeiro; Carvalho, Roberto (Advisor). **Experimental Study of the Kinetics and Mass Transfer of the Atrazine Ozonization**. Rio de Janeiro, 2009. 82p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

The increase in world population and increasing demand for food has driven the use of large quantities of pesticides on crops to prevent and combat pests and ensure greater productivity. Moreover, concerns about potential impacts of pesticides on human health have been present since the extensive use of these substances leads to its presence, together with its metabolites in natural water bodies. Atrazine is a herbicide for used in the extensive Brazilian agriculture, especially in crops oz maize, sugar-cane and sorghum, often found in groundwater in many countries, and was selected for study. In this work, the oxidation process by ozone was used to degrade atrazine in aqueous solution. Kinetics aspects were studied for the degradation reaction and the efficiency of mass transfer of ozone from the gas phase to the liquid phase. It was verify that the flow of oxygen supply is a factor of significant importance for the mass transfer of ozone from the gas phase to liquid phase and the agitation of the system, the latter being lower in the first. The ozonation of atrazine was studied under different conditions of pH and presence of capturing hydroxyl radical. The process takes place mainly through radical reaction, ever in the acid reaction medium. The kinetic constant of direct reaction between ozone and atrazine was calculated $26.40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. After 10 minutes of ozonation of atrazine, a degradation of the herbicide was more effective with pH of the reaction medium at pH 10.3 to 6.3 and 2.8.

Keywords

Ozonation; Atrazine; Kinetics; Mass transfer.

Sumário

1 Introdução	13
1.1 Panorama da utilização de pesticidas	13
1.2 Objetivo	15
2 Revisão Bibliográfica	16
2.1 Histórico dos pesticidas	16
2.1.1 Definição e classificação	16
2.1.1.1 Quanto ao grupo de organismos que controlam	17
2.1.1.2 Quanto ao modo de ação	18
2.1.1.3 Quanto à persistência	19
2.1.1.4 Quanto ao deslocamento	19
2.1.1.5 Quanto à duração do efeito do tratamento	19
2.1.1.6 Quanto à toxicidade	20
2.1.1.7 Quanto ao grupo químico	20
2.1.2 Legislação e limites	21
2.3 Atrazina	23
2.3.1 Degradação do herbicida atrazina	24
2.4 Tecnologias convencionais para o tratamento de água e efluentes industriais	25
2.4.1 Métodos envolvendo transferência de fase	25
2.4.2 Métodos oxidativos convencionais	26
2.5 Processos oxidativos avançados	27
2.5.1 Histórico	27
2.5.2 Os sistemas típicos de POAs	28
2.5.3 Influência de compostos inorgânicos nos POAs	29
2.6 Ozonização	30
2.6.1 Ozônio	31
2.6.2 Geração de ozônio	31
2.6.3 Ozonização de efluente sintético	33
2.6.4 Aplicação e utilização de ozônio em escala industrial	34
2.7 Cinética de ozonização	35
2.7.1 Efeito da temperatura na ozonização	36
2.8 Transferência de massa	37
2.8.1 Teoria da transferência de massa	37
2.8.2 Fatores físicos que afetam a eficiência da transferência de massa	40
2.8.2.1 Solubilidade	40
2.8.2.2 Tamanho das bolhas	41
2.8.2.3 Vazão do gás	41
3 Materiais e Métodos	42
3.1 Efluente sintético	42
3.2 Arranjo experimental	42

3.2.1 Gerador de ozônio	42
3.2.2 Sistema de oxidação da atrazina	43
3.3 Medição de ozônio na corrente gasosa	45
3.4 Medição de ozônio na corrente líquida	47
3.5 Planejamento experimental	47
3.5.1 Ozonização da atrazina	47
3.5.2 Transferência de massa do ozônio	48
3.6 Análise da atrazina residual por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)	48
3.7 Determinação da mineralização da atrazina	49
4 Resultados e Discussões	50
4.1 Obtenção das curvas de calibração do método analítico para atrazina	50
4.2 Sistema de ozonização	51
4.2.1 Produção de ozônio	52
4.3 Transferência de massa do ozônio	54
4.4 Influência do pH no processo de ozonização	59
4.4.1 Influência do pH na concentração de ozônio dissolvido	59
4.4.2 Influência do pH na degradação da atrazina	60
4.4.3 Mineralização da atrazina	61
4.4.4 Influência da ozonização no pH inicial	64
4.5 Formação de subprodutos da ozonização da atrazina	65
4.6 Cinética da ozonização da atrazina	67
5 Conclusões	71
6 Sugestões Para Trabalhos Futuros	72
7 Referências Bibliográficas	73
8 Anexos	78

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura molecular do herbicida atrazina	23
Figura 2 – Degradação da atrazina e formação de produtos de degradação por ozônio	25
Figura 3 – Esquema de um gerador de ozônio	32
Figura 4 – Perfil de concentração de gás durante sua absorção (supondo que não existe resistência na fase gasosa) – (SOTELO et al.,1989)	39
Figura 5 – Ozonizador Ozonic AA	43
Figura 6 – Modelo esquemático da ozonização da atrazina	44
Figura 7 – Lavagem da corrente gasosa que deixa o gerador de ozônio em solução de iodeto de potássio	45
Figura 8 – Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio com tiossulfeto de sódio	46
Figura 9 – Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 2,80; volume de injeção 20 µL; coluna C ₁₈ (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL/min; detecção em 222nm	50
Figura 10 – Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 6,25; volume de injeção 20 µL; coluna C ₁₈ (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL/min; detecção em 222nm.	51
Figura 11 – Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 10,30; volume de injeção 20 µL; coluna C ₁₈ (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL/min; detecção em 222nm.	51
Figura 12 – Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 2,96 e 0,01 M t-butanol; volume de injeção 20 µL; coluna C ₁₈ (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL/min; detecção em 222nm.	52
Figura 13 – Concentração de ozônio em diferentes vazões de entrada de O ₂ .	53
Figura 14 – Curva ajustada a partir dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.	56

Figura 15 – Curva ajustada a partir dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.	57
Figura 16 – Influência do pH na concentração de ozônio dissolvido no reator. Condições experimentais: Vazão de O ₂ 12 L/h; velocidade de agitação de 100 rpm.	60
Figura 17 – Influência do pH na degradação da atrazina.	61
Figura 18 – Cromatograma do padrão de atrazina (ATZ) 5 mg/L	62
Figura 19 – Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=2,8 após 10 minutos.	62
Figura 20 - Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=6,3 após 10 minutos.	63
Figura 21 – Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=10,3 após 10 minutos.	63
Figura 22 – Variação do pH em função do tempo de ozonização de água destilada-deionizada com diferentes pHs iniciais. Condições experimentais: vazão de O ₂ = 12 L/h, velocidade de agitação de 100 rpm.	64
Figura 23 – Cromatograma do padrão de deisopropilatrastina (DIA) 5 mg/L	66
Figura 24 – Cromatograma do padrão de destilatrastina (DEA) 5 mg/L	66
Figura 25 – Curva ajustada a partir dos dados experimentais da concentração da atrazina. Condições experimentais: Vazão de O ₂ 12L/h; velocidade de agitação de 100 rpm; T = 25°C; pH=2,9; 0,01 M t-butanol	70

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Classificação dos pesticidas segundo o organismo que controlam (MELKINOV, 1971)	18
Tabela 2 – Classificação dos pesticidas pelo grau de toxicidade	20
Tabela 3 – Classificação dos pesticidas segundo o grupo químico e seus exemplos	21
Tabela 4 – Propriedades físico-químicas do herbicida atrazina (JAVARONI, LANDGRAF e REZENDE, 1998)	23
Tabela 5 – Potencial de oxidação de alguns oxidantes (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)	29
Tabela 6 – Concentração de ozônio no ambiente e significação clínica (LIMA, 2002)	31
Tabela 7 – Característica de processo (CHARPENTIER, 1982)	38
Tabela 8 – Condições de ensaios para o cálculo de k_{La}	48
Tabela 9 – Valores dos coeficientes a, b e c, coeficientes de correlação (R^2) e desvio padrão para cada configuração experimental de ozonização	58
Tabela 10 – Valores de k_{La} , min^{-1} , para diferentes configurações experimentais	58
Tabela 11 – Valores da constante cinética da reação direta entre ozônio e atrazina apresentados na literatura	69
Tabela 12 – Concentração do ozônio dissolvido versus tempo – Condições experimentais (pH=2,8; vazão de O_2 = 12 L/h; T=25°C)	78
Tabela 13 – Concentração do ozônio dissolvido versus tempo – Condições experimentais (pH=2,8; vazão de O_2 = 21 L/h; T=25°C)	79
Tabela 14 – Concentração do ozônio dissolvido versus tempo – Condições experimentais (pH=2,8; vazão de O_2 = 12 L/h; T=25°C; 100 rpm)	80
Tabela 15 – Concentração da atrazina versus tempo – Condições experimentais (Vazão de O_2 = 12 L/h; T=25°C; 100 rpm)	81

Tabela 16 – Mineralização da atrazina – Condições experimentais (Vazão de O_2 = 12 L/h; T=25°C; 100 rpm) 81

Tabela 17 – Concentração da atrazina versus tempo – Condições experimentais (Vazão de O_2 = 12 L/h; T=25°C; 100 rpm; pH=2,9) 82