

3

Materiais e Métodos

3.1

Efluente sintético

O efluente sintético foi preparado com adição de 10 mL de solução 0,3 g/L de atrazina, preparada a partir da atrazina comercial (Gesaprim 500), em água destilada e deionizada.

3.2

Arranjo experimental

3.2.1

Gerador de ozônio

O ozônio foi produzido a partir de um gerador de ozônio da Ozontechnik, modelo Ozonic Medic AA (Figura 5) baseado no método por efeito corona, sendo utilizado oxigênio comercial com grau de pureza de 99,5% como gás de alimentação.



Figura 5: Ozonizador Ozonic AA

3.2.2 Sistema de oxidação da atrazina

O contato entre as correntes gasosa e líquida se deu em um reator cilíndrico de vidro com 32 cm de altura, 4 cm de diâmetro interno e com capacidade para 400 mL de amostra. Foram utilizados 75% do volume total para garantir melhor eficiência do sistema, impedindo também problemas de perda de material contido no reator devido à agitação do sistema durante a injeção de gás.

O reator foi desenvolvido para operação em batelada. O ozônio produzido no gerador foi alimentado na base do reator com o uso de mangueira de silicone e um elemento poroso difusor de bolhas para melhorar a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. O ozônio remanescente do reator foi coletado por uma mangueira de silicone e lavado em solução de iodeto de potássio.

Em cada experimento, um volume pré-determinado de água destilada e deionizada foi saturado com ozônio em fluxo contínuo por 20 minutos. Soluções de ácido sulfúrico (0,06 M) ou hidróxido de sódio (0,01 M) foram adicionados à solução para ajustar o valor do pH da solução, não se fez uso de solução tampão.

Experimentos de ozonização com pH do meio reacional em 2,8 foram utilizados o reagente t-butanol, que age como inibidor do radical hidroxila. O valor do pH da solução no reator foi monitorado por um medidor de pH da marca Analyser, modelo 300M, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. A reação foi iniciada pela adição de 10 mL da solução de atrazina, 0,3 mg/mL, à solução de água destilada e deionizada saturada com ozônio resultando no volume final de 300 mL.

Amostras de aproximadamente 4 mL foram coletadas em diferentes tempos e a atrazina residual analisada imediatamente por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

Na Figura 6 está representado o esquema do sistema de oxidação da atrazina.

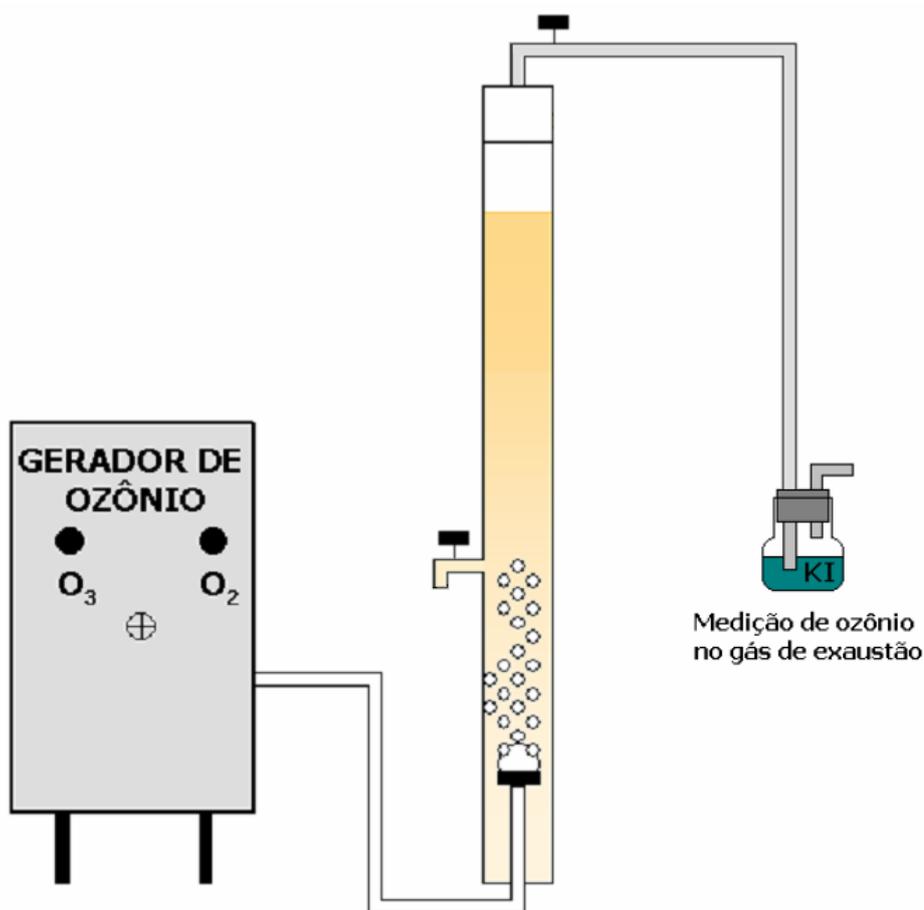


Figura 6: Modelo esquemático da ozonização da atrazina

3.3 Medição do ozônio na corrente gasosa

A produção do ozônio foi medida utilizando o método descrito por EATON et al. (2000) nas seções 2-43 e 2-44, que consiste na lavagem do gás rico em ozônio em uma solução de iodeto de potássio, KI, e determinação do ozônio que reagiu pela titulação com tiosulfato de sódio, $S_2O_3^{2-}$.

A corrente gasosa que deixou o gerador de ozônio foi lavada em solução de KI, 20 mg/L, em um lavador de gás contendo 200 mL de KI (Figura 7). O gás foi transportado do gerador para os lavadores com o uso de mangueira de silicone e borbilhado no fundo do lavador de gás.



Figura 7: Lavagem da corrente gasosa que deixa o gerador de ozônio em solução de iodeto de potássio

A reação empregada para determinação quantitativa da massa de ozônio em corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio. Nesta reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado da molécula de

ozônio, que se reverte em oxigênio molecular. A reação de oxidação de iodeto de potássio pelo ozônio é dada pela equação 13:



À solução de iodeto de potássio, que sofreu borbulhamento com ozônio, adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico (2 mol/L) e titulou-se com tiosulfato de sódio 0,099 N até que a cor amarela do iodo quase desaparecesse. Adicionou-se 1 a 2 mL de solução amido indicadora e titulou-se até o desaparecimento da cor azul (Figura 8).

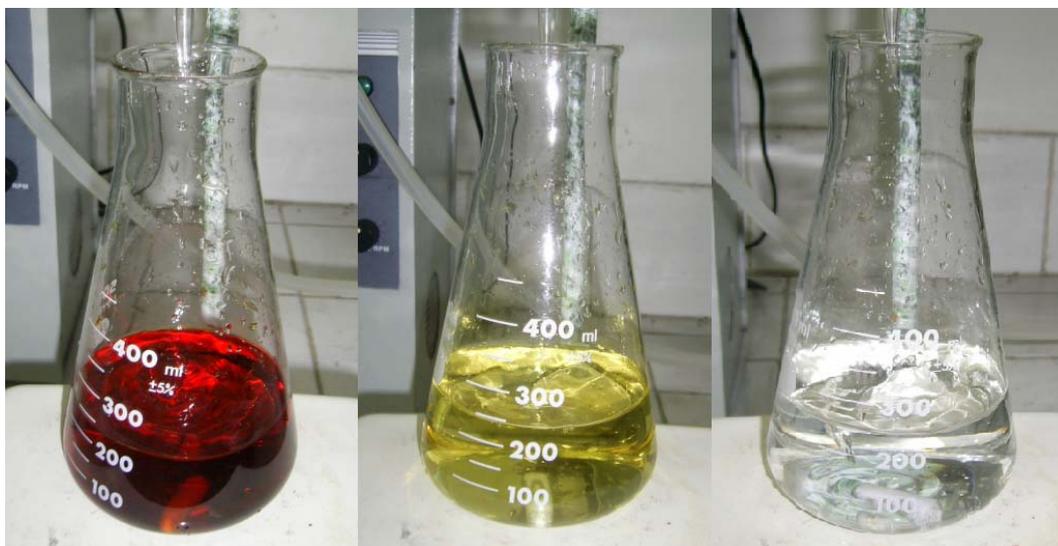
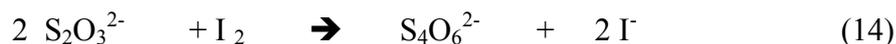


Figura 8: Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio com tiosulfato de sódio

A reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo, dada pela equação 14, produz o tetrionato (BACCAN et al., 1979). O ozônio produzido foi calculado conforme a equação 15.



$$\text{Ozônio produzido (mg/min)} = \frac{A \times N \times 24}{T} \quad (15)$$

Sendo:

A = volume em mL titulado para o conteúdo do balão A;

N = normalidade do tiosulfato de sódio;

T = tempo do borbulhamento do gás em minutos.

3.4

Medição do ozônio na corrente líquida

A quantificação do ozônio em solução foi realizada pelo método colorimétrico com reagente índigo, descrito por EATON et al. (2000), nas seções 4-137 e 4-138. A molécula de índigo contém somente uma dupla ligação C=C que pode reagir com ozônio. O ozônio atua descolorando a cor azul inicial da solução de índigo na exata proporção da quantidade de ozônio presente na amostra. O produto da reação entre ozônio e índigo teve absorvância medida em 600nm em um espectrofotômetro da marca COML. INDL. DOURADO LTDA, modelo Spec 20 MV.

O cálculo da concentração de ozônio em solução é realizado de acordo com a fórmula 16.

$$\text{mg O}_3 / \text{L} = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (16)$$

Sendo:

ΔA = diferença de absorvância entre a amostra e o branco;

b = caminho óptico da cubeta, cm;

V = volume da amostra, mL;

f = 0,42 L/cm/mg (constante de proporcionalidade a 600 nm).

3.5

Planejamento experimental

3.5.1

Ozonização da atrazina

Os ensaios de ozonização, de uma forma geral, tiveram por objetivo determinar o efeito do pH e o tempo de contato sobre a taxa de degradação da atrazina.

Foram utilizados valores de pH do meio reacional de 2,8; 6,3 e 10,3.

Para obtenção da constante cinética da reação entre o ozônio e a atrazina, adicionou-se o reagente t-butanol (0,01M) no ensaio em pH do meio aquoso em 2,8 com a finalidade de deixar a cinética da reação mais lenta.

A concentração inicial da atrazina em todos os ensaios foi de 6,5 mg/L.

3.5.2

Transferência de massa do ozônio

Nos experimentos para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, utilizou-se água destilada e deionizada com o pH do meio reacional em 2,8.

Ao longo da ozonização, colheram-se alíquotas de aproximadamente 6 mL da amostra para a quantificação do ozônio em solução pelo método colorimétrico com reagente índigo, como descrito no item 3.4.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando-se das médias para os cálculos.

Na Tabela 8 estão sumarizadas as condições adotadas de cada um dos ensaios.

Tabela 8: Condições dos ensaios para o cálculo de $k_L a$.

pH	Vazão de O ₂ (L/h)	Velocidade de agitação (rpm)	Ensaio
2,8	12	0	1
		100	2
		155	3
	21	0	4
		100	5
		155	6

3.6

Análise da atrazina residual por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC)

A análise da atrazina residual foi realizada em um Perkin Elmer Series 200 com detector UV/VIS.

Para a separação da atrazina foi utilizada uma coluna Microsolb C18 (150 mm comprimento x 4,6 mm diâmetro interno, tamanho das partículas 5 µm) e fase móvel isocrática composta de metanol:água (65:35, v/v) a um fluxo de 0,5 mL/min. Os solventes utilizados foram previamente filtrados em filtros de membrana millipore e degaseificados por ultrassonificação.

As amostras foram filtradas através de membranas com 0,2 µm de poro (MCLAMC®) antes das análises, com volume de injeção de 20 µL. O comprimento de onda utilizado foi de 222 nm, selecionado a partir do espectro de absorção de uma solução de atrazina de concentração 10 mg/L.

A identificação da atrazina nas amostras foi efetuada pela comparação de seu tempo de retenção com o do respectivo padrão. Para o cálculo da concentração empregou-se o método de padronização externa em cinco pontos de concentração 1; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/L.

A curva de calibração da atrazina foi feita utilizando padrão analítico da Pestanal®, apresentando pureza de 95,4 %. As soluções foram preparadas com água destilada-deionizada. Para cada concentração de padrão externo, foram efetuadas 3 injeções. O cálculo da concentração foi feito pela equação de reta determinada por regressão linear.

3.7 Determinação da mineralização da atrazina

A quantificação da mineralização da atrazina, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada por meio da medida da concentração de carbono orgânico total (COT) seguindo o método descrito por EATON et al. (2000), nas seções 5-20 e 5-21.

Ao final de cada ensaio de ozonização da atrazina em diferentes valores de pH (pH = 2,8; pH = 6,3; pH = 10,3) foram coletadas amostras de aproximadamente 20 mL. As análises foram realizadas em analisador de COT da marca Shimadzu, modelo TOC-VCPN).