

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Obtenção das curvas de calibração do método analítico para atrazina

Os métodos desenvolvidos na química analítica buscam obter uma relação linear entre um sinal analítico e uma concentração, isto é, buscam a linearidade que, segundo Amarante Jr et al. (2001), corresponde à capacidade que um método possui de obter sinais analíticos que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra.

As curvas de calibração obtidas a partir das soluções padrão de atrazina estão representadas nas Figuras 9 a 12. O tempo de retenção para a atrazina foi, aproximadamente, 8,4 minutos.

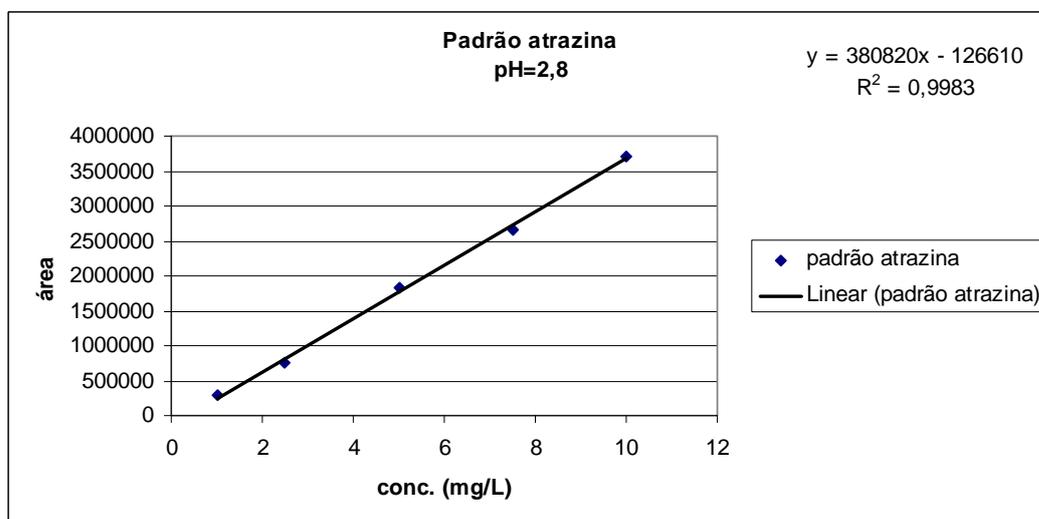


Figura 9: Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 2,8; volume de injeção 20  $\mu$ L; coluna  $C_{18}$  (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; detecção em 222nm.

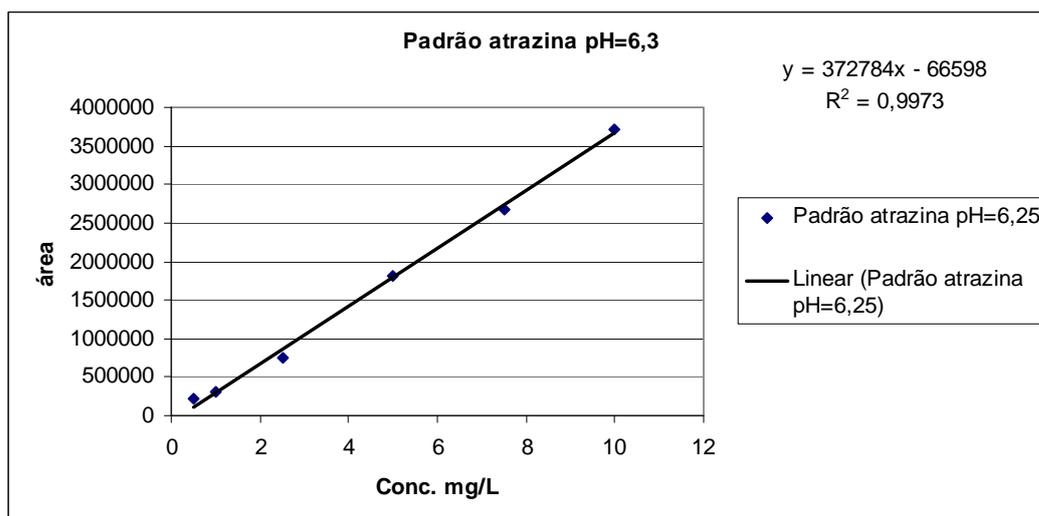


Figura 10: Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 6,3; volume de injeção 20 µL; coluna C<sub>18</sub> (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL min<sup>-1</sup>; detecção em 222nm.

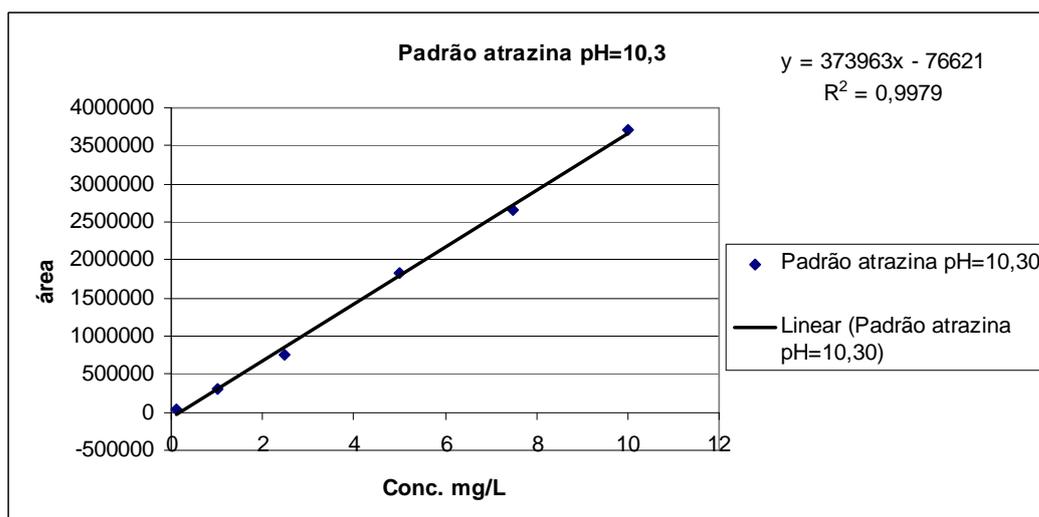


Figura 11: Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 10,3; volume de injeção 20 µL; coluna C<sub>18</sub> (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL min<sup>-1</sup>; detecção em 222nm.

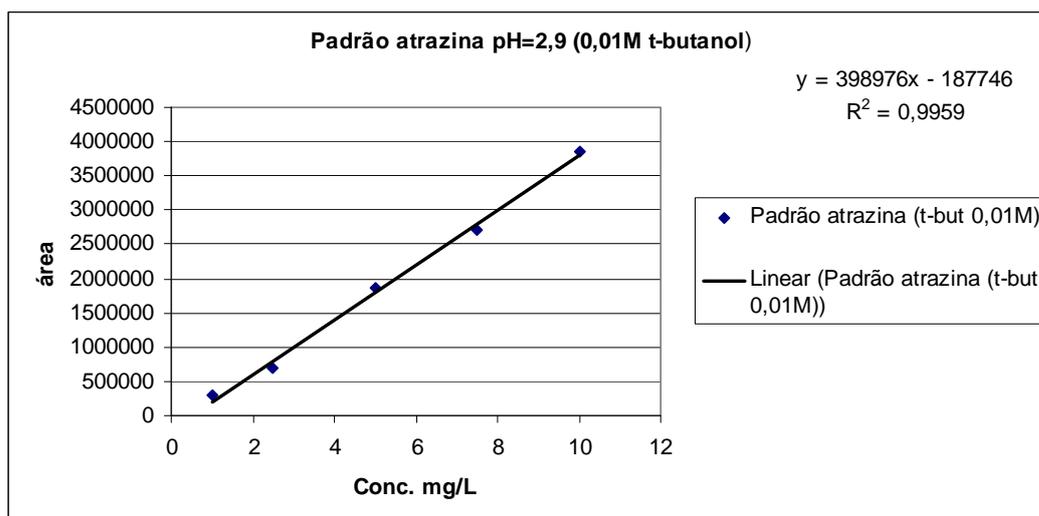


Figura 12: Curva de calibração da atrazina obtida a partir de solução padrão em pH 2,9 e 0,01 M t-butanol; volume de injeção 20  $\mu$ L; coluna  $C_{18}$  (25cm); eluição isocrática com metanol/água (65:35, v/v) a 0,5 mL  $\text{min}^{-1}$ ; detecção em 222nm.

O coeficiente de correlação é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0 for o valor deste, menor será a dispersão do conjunto de pontos experimentais. Todos os valores de correlação linear obtidos neste trabalho estão acima de 0,99, sendo o método, portanto, considerado linear.

## 4.2 Sistema de ozonização

### 4.2.1 Produção de ozônio

Vários parâmetros experimentais podem afetar a taxa de conversão de  $O_2$  em  $O_3$  em um gerador de ozônio, sendo que o rendimento deste processo varia entre 1 e 4% e entre 4 e 14% em massa, para sistemas alimentados com ar ou oxigênio, respectivamente, como descrito no item 2.6.2.

Além do tipo de gás de alimentação, duas outras variáveis influenciam a quantidade de ozônio produzida: diferença de potencial aplicada nos eletrodos e vazão de entrada do gás (ar ou oxigênio). Neste trabalho, o gerador de ozônio permite uma variação de 1 a 10 em níveis de geração de ozônio, os quais não foram informados pelo fabricante sobre suas unidades. Assim, adotou-se o nível 10, visto que a geração de ozônio neste nível atendia às necessidades do trabalho.

Uma outra forma de variar a quantidade de ozônio produzida pelo sistema ozonizador é alterar a vazão do gás de alimentação.

No presente trabalho, a vazão de entrada de oxigênio foi ajustada a 12 L/h, devido ao fato que vazões mais baixas apresentaram problemas de perda de carga, o que afeta diretamente a transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida. Este fato está relacionado com a resistência à passagem de gás pela placa porosa, diminuindo sensivelmente a sua vazão na saída do reator, de acordo com Kunz et. al (1998).

Foi testada também a vazão de 21 L/h e, como pode ser observado na Figura 13, ao aumentar a vazão de 12 para 21 L/h, há um decréscimo na concentração de ozônio dissolvido, o que pode ser devido ao efeito de diluição do ozônio no oxigênio.

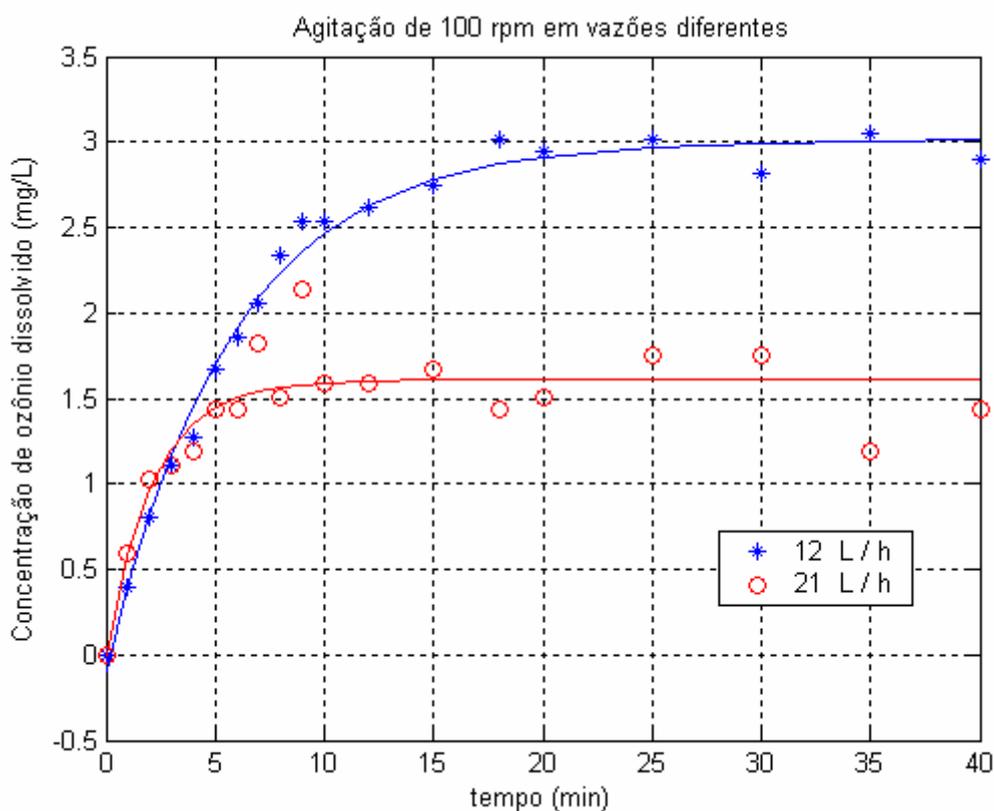


Figura 13: Concentração de ozônio em diferentes vazões de entrada de O<sub>2</sub>.

Assim, salvo quando explicitamente mencionado, todos os experimentos foram realizados empregando-se uma vazão de 12 L/h e nível 10 no gerador de ozônio. Sob tais condições, o sistema permitiu a produção de 80 mg de ozônio por hora.

### 4.3 Transferência de massa do ozônio

A transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida é um processo limitante na utilização deste gás como agente oxidante. Vários modelos têm sido propostos para descrever a transferência do ozônio da fase gasosa para a líquida.

Geralmente, estes modelos postulam que a concentração de ozônio em ambas as fases é homogênea, com exceção de uma delgada zona em torno da interface gás-líquido.

Para se determinar o coeficiente volumétrico de transferência de massa,  $k_L a$ , é necessário calcular o balanço de massa na fase limitante, líquida. O balanço de massa nesta fase pode ser calculado através da seguinte equação:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_L a (C_L^{\text{sat}} - C_L) - k_d C_L \quad (17)$$

Onde:

$k_L a$  = coeficiente volumétrico de transferência de massa para a fase líquida em  $\text{min}^{-1}$ .

$C_L^{\text{sat}}$  = concentração de saturação de ozônio no líquido em mg/L, nas condições de operação (temperatura e pressão parcial de ozônio).

$C_L$  = concentração de ozônio em solução em mg/L.

$k_d$  = constante de decomposição de ozônio ( $\text{min}^{-1}$ ).

$t$  = tempo de ozonização (min).

Sob condições hidrodinâmicas, a pH e temperatura constantes,  $k_d$  e  $k_L a$  são constantes.

No presente trabalho, com intuito de eliminar  $k_d$ , os ensaios foram realizados em pH=2,8, sendo que o reator foi mantido à temperatura ambiente.

Desse modo, a decomposição do ozônio é mínima, já que é iniciada com íons  $\text{OH}^-$ , de acordo com as equações a seguir:



Sob estas condições, a equação 17 pode ser integrada, resultando em:

$$k_L a \times t = \ln\left(\frac{C_L^{\text{sat}}}{C_L^{\text{sat}} - C_L}\right) \quad (23)$$

Os valores de  $k_L a$  são de grande interesse para a caracterização dos sistemas de ozonização. A partir de tais valores, podem-se estabelecer comparações de processos realizados em diferentes condições reacionais.

As Figuras 14 e 15 mostram os valores da concentração de ozônio dissolvido em função do tempo de exposição do meio aquoso a este gás em três velocidades de agitação do sistema de ozonização (0 rpm, 100 rpm e 155 rpm), sendo a figura 14 referente à vazão de  $\text{O}_2$  de 12 L/h e a figura 14 referente à vazão de  $\text{O}_2$  de 21 L/h.

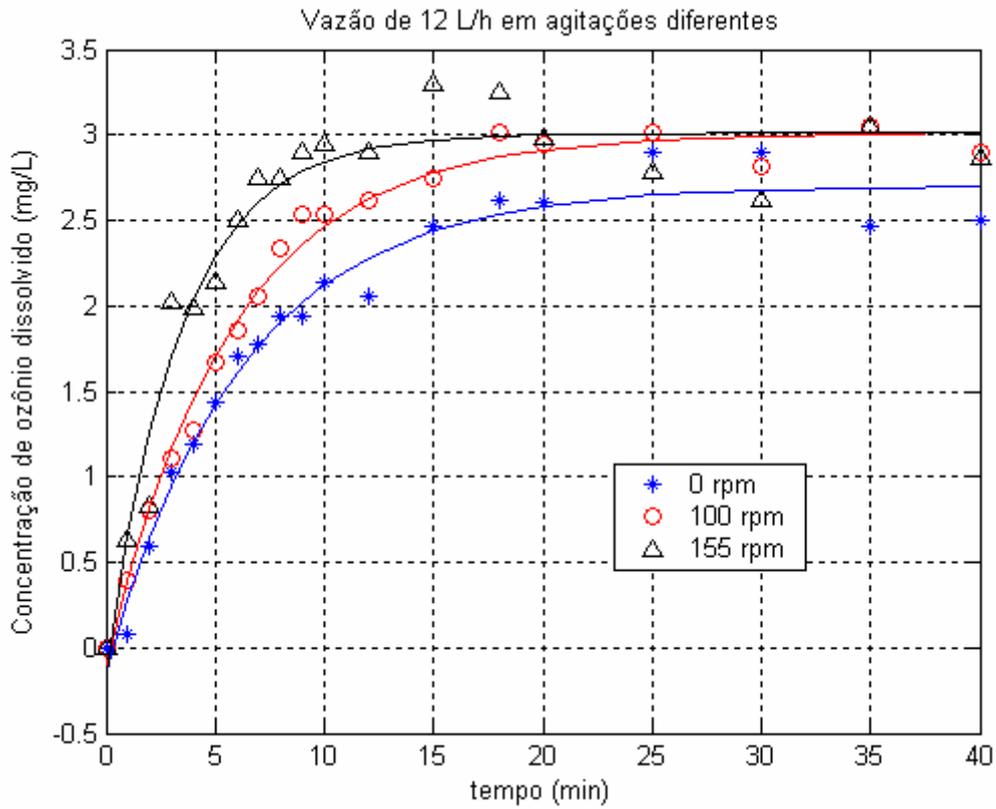


Figura 14: Curva ajustada a partir dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.

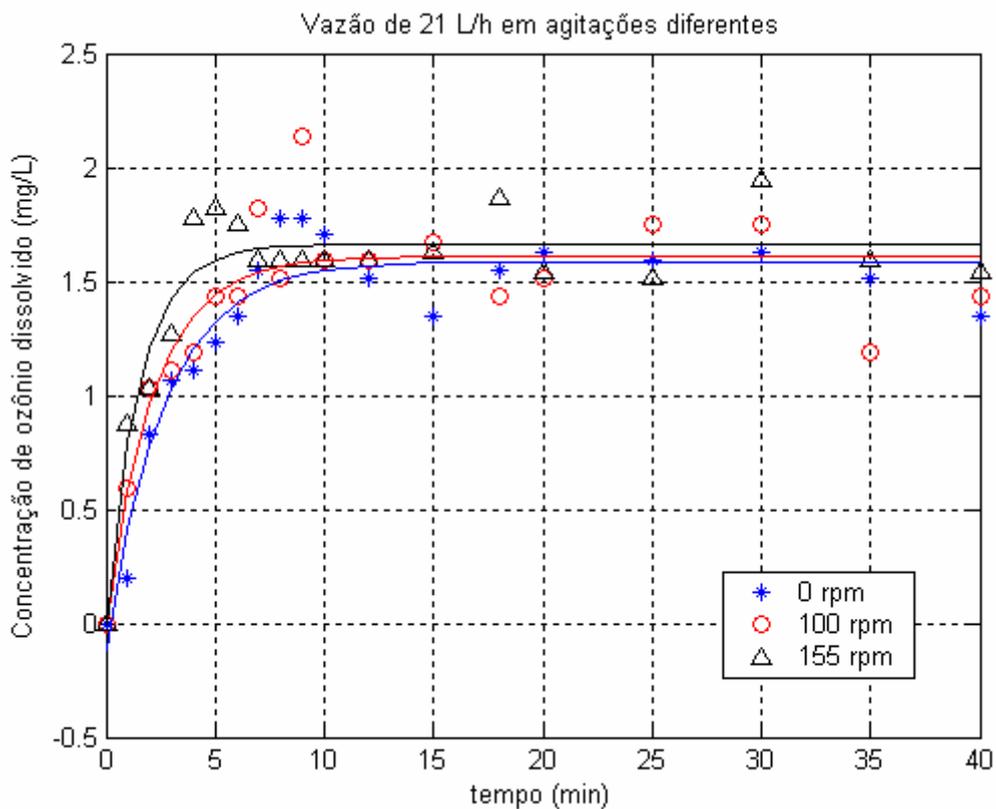


Figura 15: Curva ajustada a partir dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.

As figuras 14 e 15 mostram que a concentração de ozônio dissolvido alcança seu valor máximo em um intervalo de tempo menor quando a velocidade de agitação do sistema é aumentada.

As curvas ajustadas para os dados experimentais da concentração de ozônio dissolvido no líquido em função do tempo de ozonização (figuras 14 e 15) apresentaram comportamento exponencial, sendo descrito pela equação 24.

$$C_{O_3} = a \times \exp(-b \times t) + c \tag{24}$$

Onde:

$C_{O_3}$  = Concentração de ozônio dissolvido (mg/L);

t = tempo (min);

a, b e c = coeficientes da equação.

Na Tabela 9, são apresentados os valores dos coeficientes a, b e c assim como os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) e desvio padrão (DP) para cada configuração experimental.

Tabela 9: Valores dos coeficientes a, b e c, coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e desvio padrão para cada configuração experimental de ozonização.

	Vazão de O <sub>2</sub> ( 12 L/h)			Vazão de O <sub>2</sub> ( 21 L/h)		
	0 RPM	100 rpm	155 rpm	0 rpm	100 rpm	155 rpm
<b>a</b>	-2,837	-3,109	-3,154	-1,706	-1,613	-1,662
<b>b</b>	0,1585	0,1734	0,2948	0,3748	0,4584	0,6484
<b>c</b>	2,703	3,012	3,010	1,586	1,607	1,661
<b>R<sup>2</sup></b>	0,975	0,990	0,950	0,912	0,821	0,892
<b>DP</b>	0,14	0,10	0,21	0,15	0,21	0,15

Desta forma, para calcular os valores de  $k_{La}$ , foram substituídos os dados encontrados a partir da equação (24) na equação (23), obtendo-se os valores apresentados na Tabela 10.

O coeficiente c da equação 24 corresponde à concentração de saturação de ozônio.

Observando-se os valores de  $k_{La}$  na Tabela10, nota-se que a vazão do gás é um fator de significativa importância para a transferência de massa, assim como a agitação do sistema, sendo este último em menor proporção que o primeiro.

Tabela10: Valores de  $k_{La}$ ,  $\text{min}^{-1}$ , para diferentes configurações experimentais

Agitação do sistema (rpm)	Vazão de O <sub>2</sub> ( 12 L/h)	Vazão de O <sub>2</sub> (21 L/h)
0	0,15	0,37
100	0,17	0,46
155	0,29	0,65

O valor de  $k_{La}$  é um dos principais parâmetros utilizados na caracterização e estabelecimento da capacidade do sistema de transferir ozônio à solução, sendo dependente também da geometria e configuração do reator.

Os valores de  $k_L a$  obtidos no presente trabalho são similares aos encontrados por Kunz et al. (1998) e Beltrán et al. (2000), e representam uma elevada taxa de transferência de massa no reator utilizado.

#### **4.4**

#### **Influência do pH no processo de ozonização**

##### **4.4.1**

##### **Influência do pH na concentração de ozônio dissolvido**

A figura 16 mostra como a concentração do ozônio dissolvido é afetada pelo pH. A concentração aumenta nos primeiros minutos até alcançar um valor estacionário. Como em Sotelo et al. (1989), observa-se também que a concentração de  $O_3$  dissolvido diminui à medida que o pH do meio é aumentado, devido à maior concentração de íons  $OH^-$  presentes em meio básico, visto que estes íons iniciam a decomposição do ozônio. Já em meio ácido, obtêm-se maiores concentrações de ozônio, visto que se dispõe de baixas concentrações de íons  $OH^-$  para decompor a molécula de  $O_3$ .

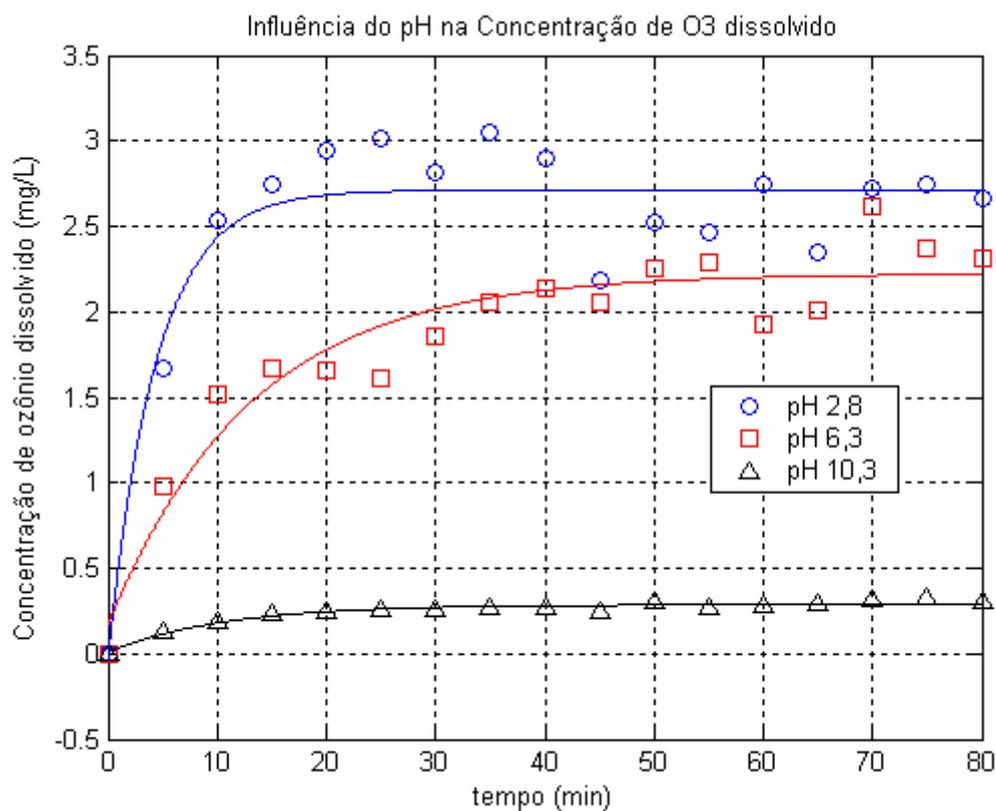


Figura 16: Influência do pH na concentração de ozônio dissolvido no reator. Condições experimentais: Vazão de O<sub>2</sub> 12L/h; velocidade de agitação de 100 rpm.

#### 4.4.2 Influência do pH na degradação da atrazina

Como já mencionado anteriormente, o ozônio em meio ácido tende a reagir via mecanismo direto (ataque do ozônio molecular ao composto orgânico). Nestas condições, a degradação do composto orgânico costuma ser menos eficiente.

Por outro lado, em meio básico, o ozônio pode interagir com íons hidroxila, levando a formação de espécies radicalares, principalmente o radical hidroxila (HO). Devido ao caráter não seletivo dos radicais hidroxila, o mecanismo de ozonização indireto é em geral mais eficiente na oxidação de compostos orgânicos.

O efeito do pH, do meio reacional sobre a eficiência da ozonização da atrazina é apresentado na figura 17. Através da análise dos resultados, pode-se observar que a degradação da atrazina aumenta à medida que se eleva o pH do meio, como descrito em Beltrán, García-Araya, Acedo (1994 I). Quando o valor do pH inicial da solução foi alterado de 2,8 para 6,3, observou-se um aumento de 24% na degradação da atrazina após 10 minutos de ozonização. Neste mesmo

tempo de tratamento, obteve-se uma degradação de 97% quando se eleva o pH inicial da solução para 10,3, um aumento de aproximadamente 47% quando comparado com os resultados obtidos em meio ácido.

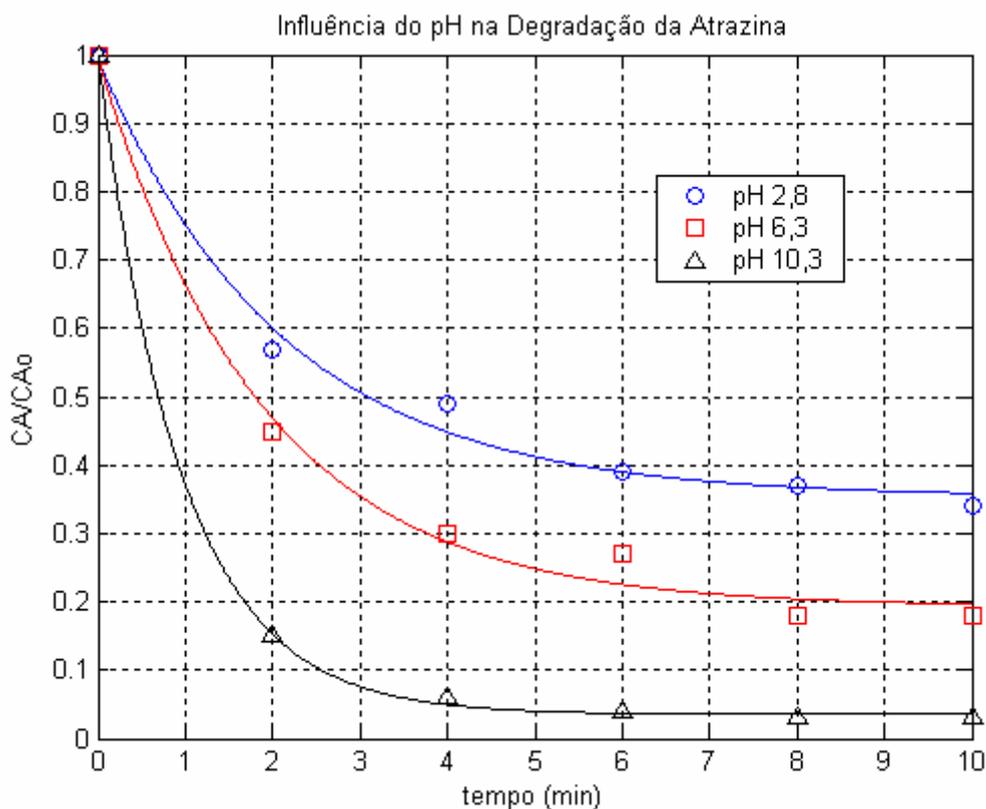


Figura 17: Influência do pH na degradação da atrazina.

#### 4.4.3 Mineralização da atrazina

Analisando-se o teor de carbono orgânico total (COT), verificaram-se índices de mineralização de aproximadamente 20% (pH=2,8 e pH=6,3) e 60% (pH=10,3) em 10 minutos de ozonização. Apesar da maior eficiência na degradação da atrazina em pH=6,3 (80%) do que em pH=2,8 (65%), a remoção do COT é a mesma nos dois processos, o que pode ser explicado pela geração de subprodutos da ozonização da atrazina, que serão discutidos no item 4.5. O cromatograma da figura 18 representa a injeção de padrão de atrazina de 5 mg/L. Os cromatogramas ilustrados nas figuras 19 a 21 apresentam os subprodutos gerados pela exposição da atrazina ao ozônio durante 10 minutos.

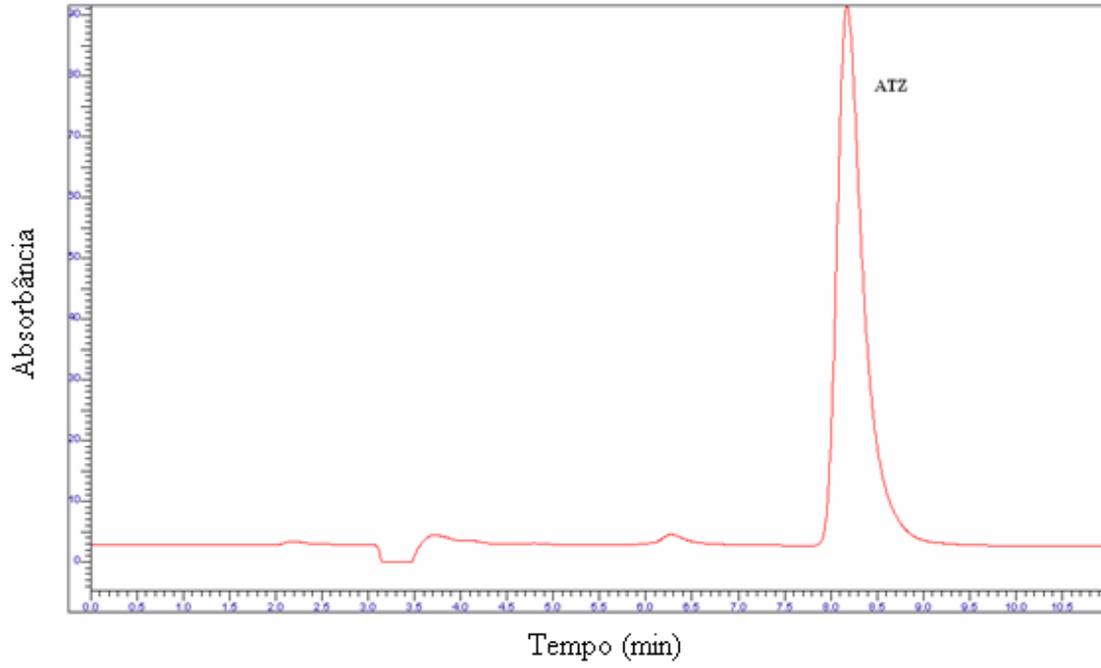


Figura 18: Cromatograma do padrão de atrazina (ATZ) 5 mg/L

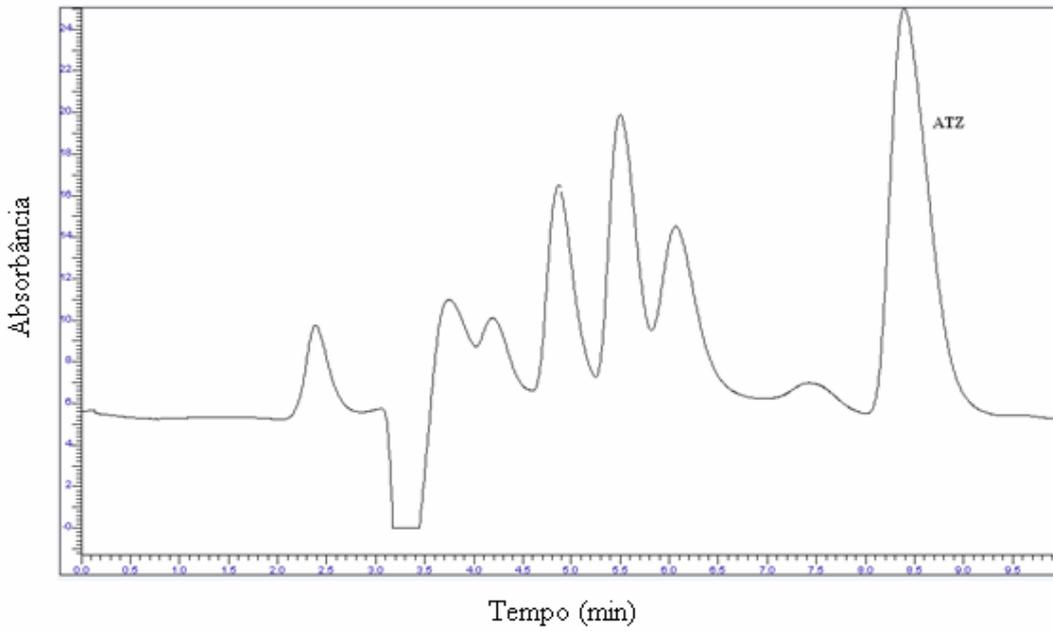


Figura 19: Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=2,8 após 10 minutos.

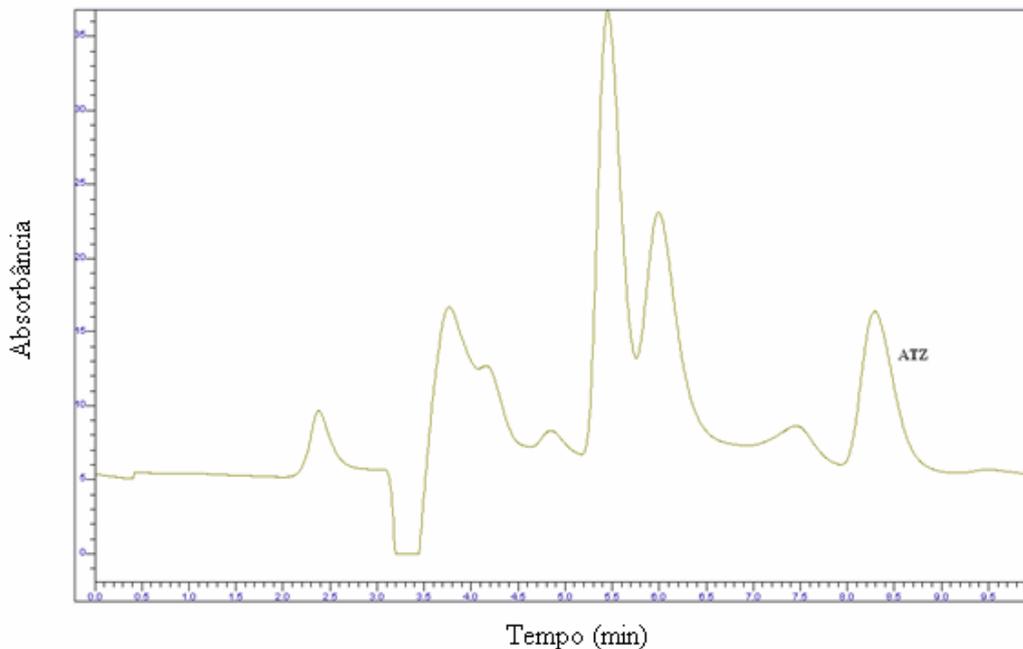


Figura 20: Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=6,3 após 10 minutos.

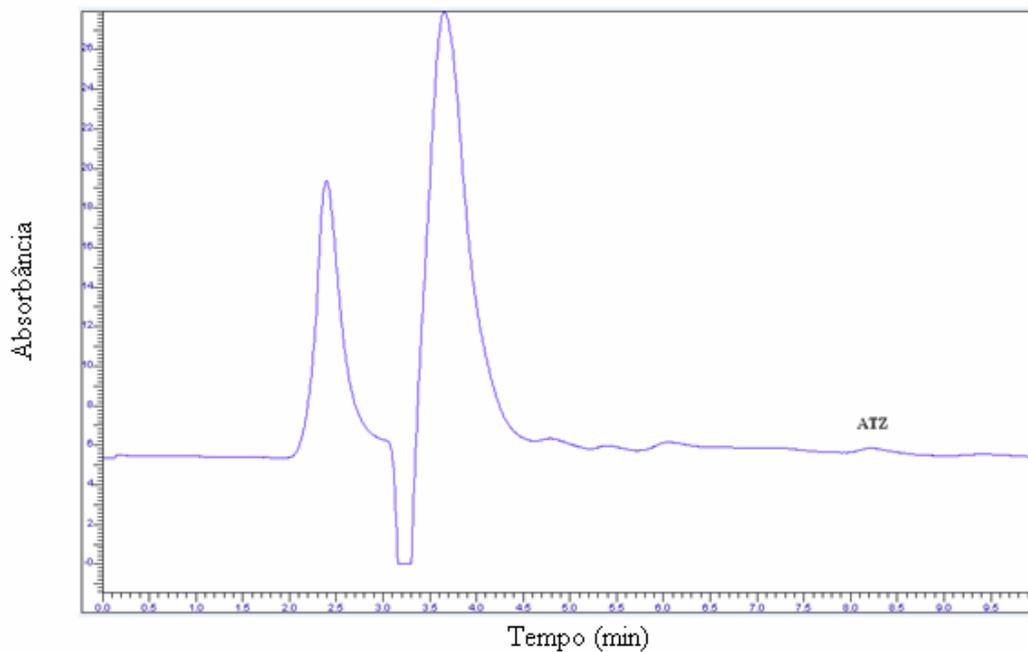


Figura 21: Cromatograma da ozonização da atrazina em pH=10,3 após 10 minutos.

#### 4.4.4 Influência da ozonização no pH inicial

A reação do ozônio com íons hidroxila tende a diminuir o pH da solução durante o tratamento. A Figura 22 mostra que ocorre uma pequena variação nos instantes iniciais do processo, principalmente para soluções com o meio mais próximo do básico, devido à maior concentração de íons  $\text{OH}^-$ , que são consumidos para decompor o  $\text{O}_3$ .

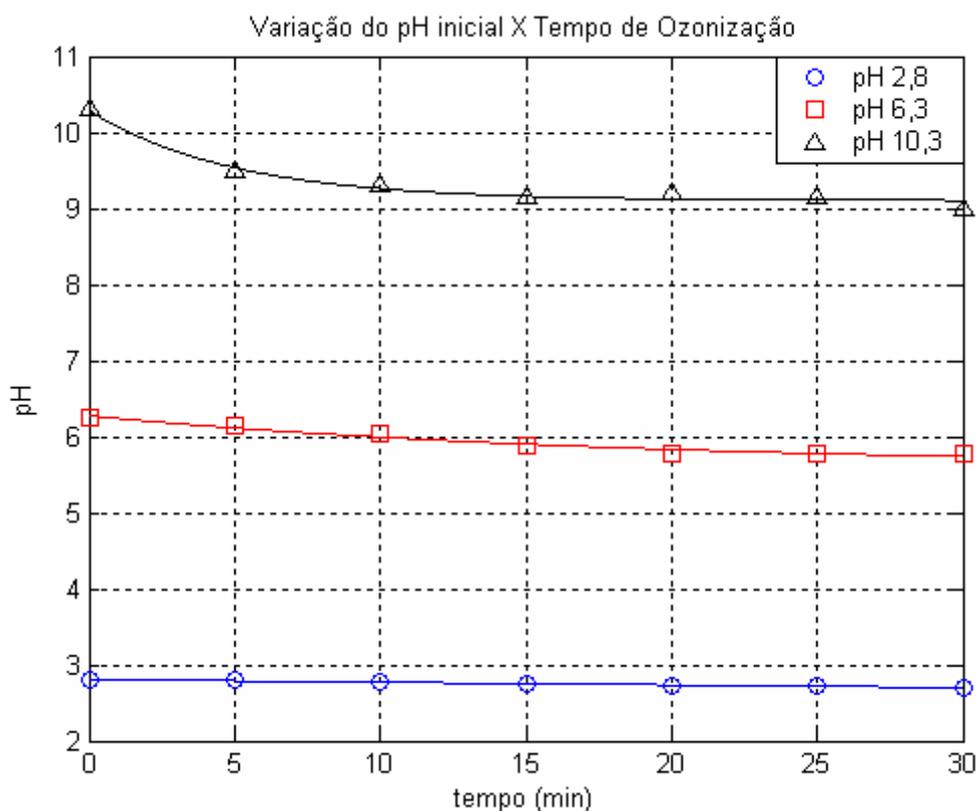


Figura 22: Variação do pH em função do tempo de ozonização de água destilada-deionizada com diferentes pHs iniciais. Condições experimentais: vazão de  $\text{O}_2 = 12 \text{ L/h}$ , velocidade de agitação de 100 rpm.

Aparentemente, o processo de ozonização poderia ter um desempenho superior se o pH fosse ajustado continuamente durante o tratamento ou se o meio fosse tamponado. Por motivos operacionais e priorização de metas, estas duas situações não foram avaliadas.

## 4.5

### Formação de Subprodutos da ozonização da atrazina e toxicidade

Devido ao alto potencial de oxidação do ozônio, existe uma preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e sua possível toxicidade.

Conforme mencionado no item 2.3.1, na degradação da atrazina via processos que envolvam radicais hidroxila e ozônio direto há formação dos principais sub-produtos: Deetilatrizona (DEA), Deisopropilatrizona (DIA), Deetildeisopropilatrizona (DEDIA), 4-acetamido-2-cloro-6-isopropilamino-s-triazina (CDIT), 4-acetoamido-2-cloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetamido-6-amino-2-cloro-s-triazina (CDAT), 2-cloro-4-etilimino-6-isopropilaminido-s-triazina (ATRA-imina) e 6-amino-2-cloro-4-etilimino-s-triazina (DIA-iminina) (ACERO et al., 2000). De acordo com BELTRÁN et. al (2000) os sub-produtos DEA, DIA e DEDIA absorvem radiação ultravioleta.

Dos possíveis subprodutos citados acima, apenas DIA e DEA foram detectados neste trabalho (Figuras 23 e 24).

Observou-se a possível presença dos compostos deisopropilatrizona e deetilatrizona nas Figuras 19 e 20, referentes à degradação da atrazina com valores de pH do meio reacional de 2,8 e 6,3, respectivamente. A degradação da atrazina em meio alcalino (pH= 10,3), ilustrada pela figura 21, apresenta apenas dois picos indicando a formação de apenas dois subprodutos, sendo estes diferentes da deisopropilatrizona e deetilatrizona.

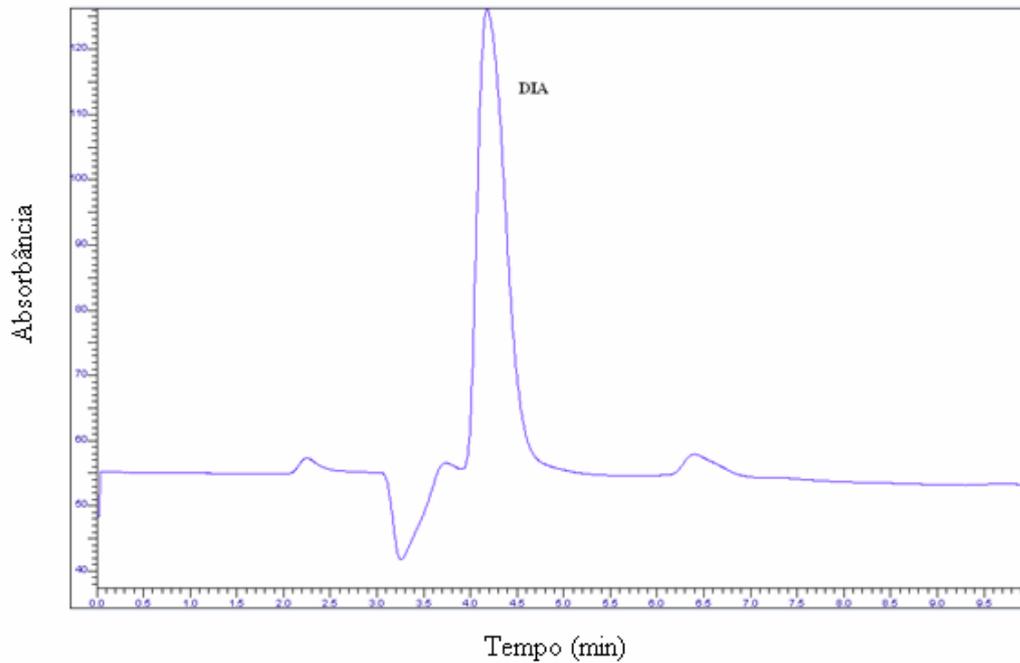


Figura 23: Cromatograma do padrão de deisopropilatrazina (DIA) 5 mg/L

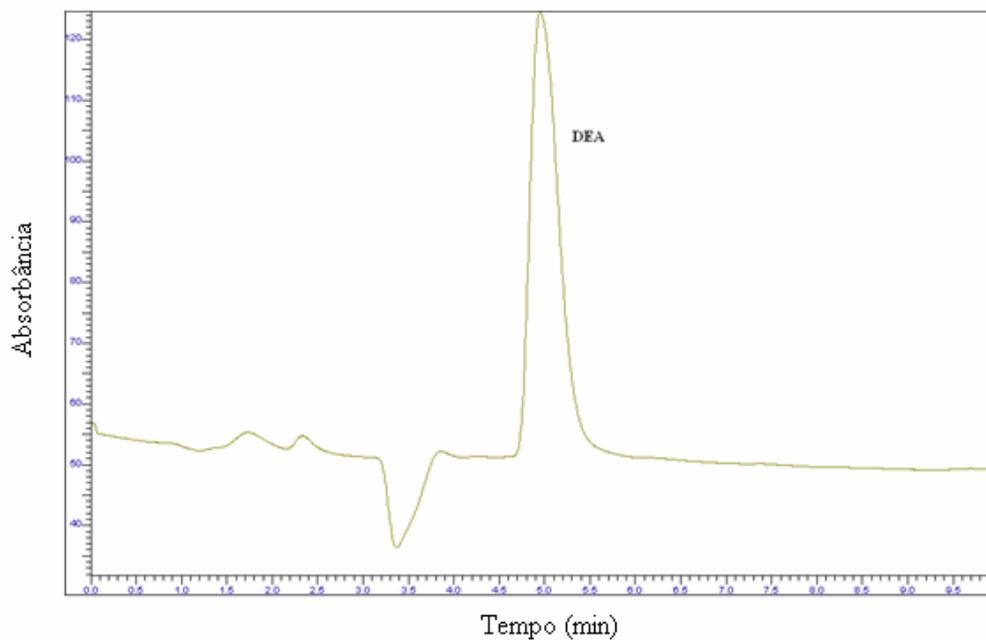


Figura 24: Cromatograma do padrão de deetilatrazina (DEA) 5 mg/L

## 4.6 Cinética da ozonização da atrazina

A degradação da atrazina via ozonização direta é um processo complexo onde ocorre a reação de degradação da atrazina concomitantemente com aquela de decomposição do ozônio dissolvido devido a sua instabilidade, em meio aquoso, frente ao íon  $\text{OH}^-$ . Devido a esta reação de decomposição do ozônio dissolvido no meio aquoso, a atrazina sofre degradação via dois processos: via ataque direto do ozônio molecular e via ataque do radical  $\cdot\text{OH}$  gerado no meio aquoso devido a decomposição do ozônio (sinergia de mecanismo de degradação), de acordo com as equações 25 e 26.



Assim, de acordo com as equações 25 e 26, a taxa de reação da atrazina no processo de ozonização pode se descrita pela equação 27.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_d C_A C_{\text{O}_3} + k_{\cdot\text{OH}} C_A C_{\cdot\text{OH}} \quad (27)$$

Contudo, a taxa da reação de decomposição do ozônio é dependente do valor do pH. Para meios ácidos, a taxa é muito pequena, logo a sinergia entre os mecanismos é muito pequena também, podendo a rota de ataque via radical  $\cdot\text{OH}$  ser negligenciada na proposição do mecanismo de reação. Com base neste fato, o mecanismo de reação proposto para a degradação da atrazina via ozonização direta é dado neste trabalho, somente pela equação 26, visto que os experimentos foram realizados em  $\text{pH} = 2,8$  e, na presença do reagente t-butanol. O t-butanol diminui a ação dos radicais hidroxila, reagindo rapidamente com estes, a constante cinética desta reação é  $7,3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (HOIGNÉ e BADER, 1983).

Supondo que não serão consideradas reações dos intermediários ou dos subprodutos da ozonização da atrazina, todo ozônio disponível será para a reação com a atrazina. Sob estas condições a taxa de degradação é simplificada em:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_d C_A C_{O_3} \quad (28)$$

Segundo Beltrá, García-Araya, Acedo (1994 I), outra característica da ozonização é que a concentração de ozônio alcança um valor máximo e estacionário. Se a equação 28 é aplicada no tempo de reação igual ou maior que o necessário para o ozônio alcançar sua concentração estacionária,  $C_{O_3}^{sat}$ , então a ozonização da atrazina segue uma reação cinética de pseudo-primeira ordem:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k'_d C_A \quad (29)$$

Onde,

$$k'_d = k_d C_{O_3}^{sat} \quad (30)$$

O valor estimado para a constante da reação de degradação da atrazina via ataque direto do ozônio molecular foi de  $26,40 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Diferentes valores para a constante cinética da reação direta do ozônio e atrazina em condições experimentais de temperatura ( $20^\circ\text{C}$ ) e pH são apresentados na literatura. Alguns dos resultados encontrados são listados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores da constante cinética da reação direta entre ozônio e atrazina apresentados na literatura.

pH	$k_{atz,O_3}$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	Seqüestrador de $\cdot OH$ e concentração	Referência
2 <sup>a</sup>	2,25	t-butanol, 0,01 M	Xiong e Graham (1992)
7,5 <sup>a</sup>	12,24	Cabonato, $10^{-4}$ M	Xiong e Graham (1992)
4,1 <sup>b</sup>	6	t-butanol, 0,01 M	Yao e Haag (1991)
5 <sup>b</sup>	73 <sup>c</sup>	--	Adams et al. (1990)
7 <sup>b</sup>	146 <sup>c</sup>	--	Adams et al. (1990)
9 <sup>b</sup>	617 <sup>c</sup>	--	Adams et al. (1990)
7 <sup>d</sup>	125 <sup>c</sup>	--	Adams e Randtke (1992)

<sup>a</sup>Ozonização competitiva em batelada com o composto MCPA como referência.

<sup>b</sup>Ozonização em batelada. <sup>c</sup>Reportada como constante cinética total. <sup>d</sup>Ozonização em processo contínuo.

O valor da constante cinética encontrada por Beltrán, García-Araya, Acedo (1994 I) é  $4,5 M^{-1}s^{-1}$  ( $T = 20^{\circ}C$ ;  $pH = 2$ ;  $0,05 M$  t-butanol).

Acero, Stemmler, Von Gunten (2000) encontraram o valor de  $6 M^{-1} s^{-1}$  ( $T = 20^{\circ}C$ ;  $pH = 7$ ;  $0,02 M$  t-butanol).

A diferença entre o resultado obtido neste trabalho ( $26,40 M^{-1} s^{-1}$ ) com os da literatura, deve-se ao fato das condições experimentais serem diferentes, principalmente o pH, que interfere diretamente na concentração de radicais hidroxila gerados na decomposição do ozônio.

Neste trabalho, as análises da atrazina remanescente do processo de ozonização foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras, porém sem adição de reagente para parar a reação do ozônio residual com a atrazina na amostra coletada. Assim, o ozônio residual nas amostras pode ter interferido no resultado da análise da atrazina.

A curva ajustada da concentração da atrazina para as condições operacionais testadas ( $Vazão\ de\ O_2 = 12\ L/h$ ;  $T = 25^{\circ}C$ ; velocidade de agitação = 100 rpm;  $pH = 2,9$ ;  $0,01$  t-butanol) é apresentada na figura 25. Como pode ser observado na Figura 25 o modelo desenvolvido ajusta-se bem aos dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação de 0,987.

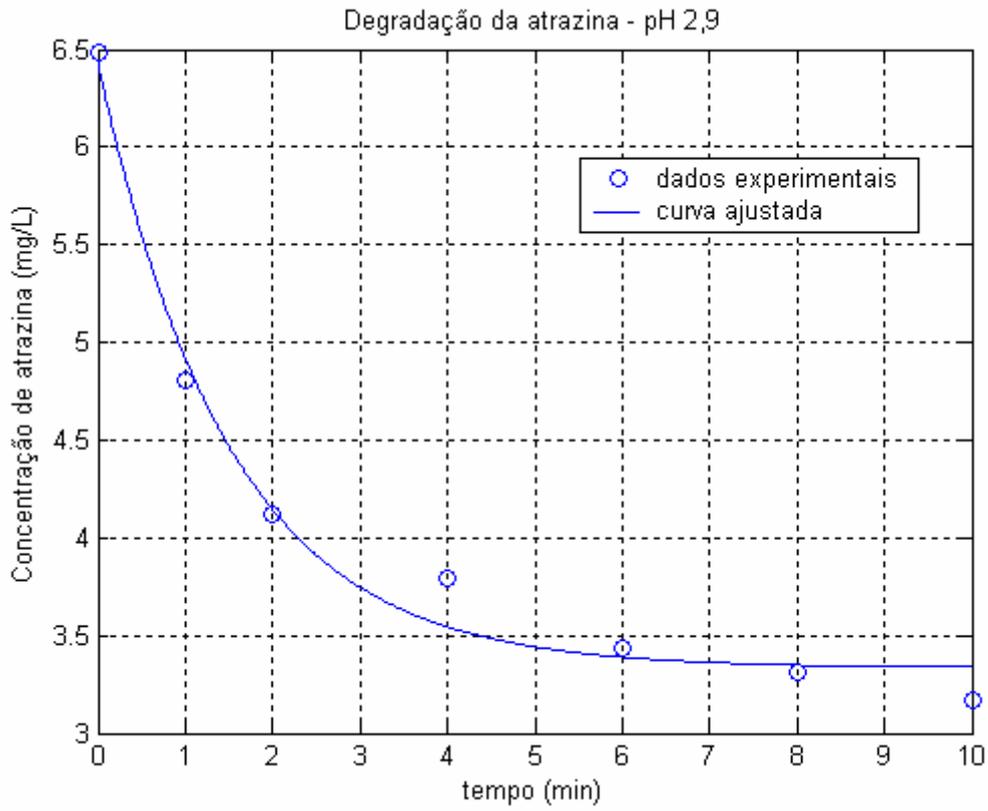


Figura 25: Curva ajustada a partir dos dados experimentais da concentração da atrazina.

Condições experimentais: Vazão de O<sub>2</sub> 12L/h; velocidade de agitação de 100 rpm;

T = 25°C; pH=2,9; 0,01 M t-butanol