

3. Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados nos Laboratórios de Metalurgia e Meio Ambiente do DEMa da Puc-Rio.

3.1. Equipamentos de medição

3.1.1. Carbono orgânico total (COT)

Os métodos e instrumentos utilizados para medir o carbono orgânico total COT (todos os átomos de carbono ligados por ligações covalentes em moléculas orgânicas) analisam o carbono total (CT) através da determinação das frações que o constituem. Essas frações são definidas como carbono inorgânico (CI), e (COT).

Na maioria das amostras, a fração do CI é muitas vezes maior do que a fração do COT. A eliminação ou compensação das interferências do CI requer múltiplas avaliações para medir o COT real. As interferências do CI podem ser eliminadas pela acidificação das amostras para pHs igual ou menores que 2 para converter as espécies de CI em CO₂. Alternativamente, é possível compensar a interferência do CI separadamente pela medição do CT e CI. A diferença entre o CT e o CI é o COT. Para medir o COT das soluções preparadas para esse estudo, foi utilizado um analisador de COT da marca Shimadzu modelo TOC-VCPN mostrado na Figura 10.

O volume da amostra é injetado sobre um catalisador que está em 680 ° C. O vapor de água gerado, que interfere absorvendo ao infravermelho, é removido por condensação, esfriando o gás.



Figura 10 – Analisador de COT, modelo TOC-VCPN- Shimadzu

3.1.2. pH-metro

O medidor de pH é um sensor baseado no método eletroquímico para medir o pH de uma solução. A determinação do pH consiste em medir o potencial que é estabelecido através de uma fina membrana de vidro separando duas soluções com diferentes concentrações de prótons. O valor do pH da solução no reator foi monitorado por um pH-metro da marca Analyser, modelo 300M, mostrado na Figura 11, previamente calibrado com soluções tampão de pHs 4,0; 7,0 e 10,0.



Figura 11- pH-metro da marca Analyser, modelo 300M

3.1.3. Balança Analítica

Com a balança de precisão modelo AL500C da marca Marte, mostrada na Figura 12, foram determinadas as massas dos diversos reagentes e produtos utilizados.



Figura 12 - Balança analítica AL500C da marca Marte

3.1.4. Rotâmetro

O rotâmetro mostrado na Figura 13 foi usado para regular a vazão de oxigênio do cilindro para o gerador de ozônio.



Figura 13 – Rotâmetro marca Dwyer

3.1.5. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro mede a razão entre a intensidade da luz incidente em uma amostra e a intensidade da luz que atravessa a amostra, ou seja, a

transmitância da amostra. O espectro de uma determinada substância, em função do comprimento de onda da luz, é característico para cada substância.

A determinação da concentração do Paraquat em soluções aquosas foi feita através do método de espectrofotometria num comprimento de onda de 600 nm, usando o espectrofotômetro Spec 20mv da Coml. Indl. Dourado Ltda mostrado na Figura 14.



Figura 14 – Espectrofotômetro.

3.2. Montagem do sistema de ozonização

3.2.1. Sistema de ozonização

O sistema envolve os seguintes elementos:

- Reator;
- Agitador magnético;
- Rotâmetro;
- Cilindro de oxigênio;
- Gerador de ozônio;
- Frasco lavador.

3.2.2. Reator

O reator tubular apresentado na Figura 15 foi feito em vidro, com diâmetro interno de 4 cm, altura 32 cm e capacidade de 400 mL de amostra.



Figura 15 – Reator tubular.

3.2.3. Agitador magnético

As soluções foram misturadas com um agitador modelo PC-620 da marca Corning mostrado na Figura 16. O agitador fornece ao reator uma agitação necessária para manter a amostra sempre homogênea.



Figura 16 - Agitador magnético.

3.2.4. Cilindro do oxigênio

Oxigênio com pureza comercial (99,5%) for suprido ao gerador de ozônio em diferentes vazões.

3.2.5. Gerador de ozônio

O ozônio foi produzido a partir de um gerador de ozônio da Ozontechnik, modelo Ozonic Medic AA (Figura 17) baseado no método por efeito corona, sendo utilizado oxigênio comercial (3.2.4) como gás de alimentação.



Figura 17 – Ozonizador

3.2.6. Frasco Lavador

O Frasco lavador de gás mostrado na Figura 18 foi feito em vidro. O frasco composto por duas partes que se separam: o corpo e a tampa. O corpo um recipiente de formato tubular, diâmetro interno 3,5 cm, altura 26 cm, e capacidade de 300 mL e a tampa tem duas bocas para a saída e entrada de gases. O frasco lavador serve para eliminar o ozônio residual na corrente gasosa por redução química que consiste na lavagem do gás com um agente redutor, como o iodeto de potássio.



Figura 18 – Lavador de gás de vidro

3.3. Seleção do pesticida

O pesticida estudado nesta pesquisa foi o Paraquat. Utilizo-se o sal dicloreto de Paraquat, conhecido como Gramoxone, produzido pela Syngenta Proteção de Cultivos Ltda. (Brasil). Sua composição é a seguinte:

- Dicloreto de Paraquat, íon Paraquat... 200 g/L
- Ingredientes Inertes... 876 g/L

O Padrão de dicloreto de Paraquat (>99% de pureza) foi fornecido pela Sigma Aldrich Chemical.

3.4. Quantificação Química do Paraquat

Existem vários métodos químicos empregados para a determinação do Paraquat como os cromatográficos, eletrofotométricos, colorimétricos e voltametria de onda quadrada.

Neste trabalho optou-se por determinar a concentração de Paraquat no efluente espectrofotometricamente pelo método do ditionito, por ser um método rápido, de fácil execução, economicamente acessível para muitas amostras e possível de ser executado no Laboratório do DEMa. Este método será apresentado na seção seguinte.

3.4.1. Determinação do Paraquat em solução aquosa

A determinação da concentração do Paraquat em soluções aquosas foi feita através do método de espectrofotometria de absorção de acordo com a Norma AOAC Official Method 969,09 Paraquat in Pesticide Formulations de 1969, com modificações.

O método se baseia no fato do ditionito de sódio (também conhecido como hidrosulfito de sódio, de fórmula química de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se complexar com o Paraquat, resultando desta combinação um cor azul intensa que pode ser lida num comprimento de onda de 600 nm. Esta reação obedece a uma proporcionalidade que possibilita sua avaliação colorimétrica.

As medidas foram feitas no espectrofotômetro Spec 20mv. A curva padrão foi obtida a partir de diluições tanto do produto comercial (Gramoxone 200) quanto do padrão de Paraquat (com pureza de 99%), na faixa de concentração de 1 até 10 ppm ou mg.L^{-1} , como mostra a Figura 19. O procedimento é descrito no Apêndice 7.2.



Figura 19 – Indicação da quantidade do Paraquat pelo método de coloração.

3.5. Efluente sintético

O efluente sintético foi preparado com adição de 10 mL de solução de 0,3 g/L de Paraquat a partir do Paraquat comercial (Gramoxone 200), em água destilada e deionizada.

3.6. Arranjo experimental

3.6.1. Sistema de oxidação do Paraquat

Este sistema foi utilizado no estudo da degradação do Paraquat via processo de ozonização direta. O pH, as Vazões volumétricas do oxigênio e a velocidade rotacional do agitador foram controladas. A concentração do Paraquat na solução e a concentração do ozônio dissolvido foram determinadas.

O contato entre as correntes gasosa e líquida se deu no reator descrito anteriormente (3.2.2). Empregou-se apenas 75% do volume total, para garantir uma melhor eficiência do sistema, impedindo também que houvesse problemas de perda de material contido no reator devido à agitação do sistema durante a injeção

do gás. A entrada do gás foi feita pela parte inferior do reator através de uma mangueira de silicone. O gás atravessou uma placa porosa com o intuito de aumentar a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida, como se mostra na Figura 20.

O ozônio residual do sistema foi destruído pela passagem do gás pelo frasco lavador contendo iodeto de potássio.

Em cada ensaio, um volume pré-determinado de água destilada e deionizada foi saturado com ozônio em fluxo contínuo por 20 minutos com a finalidade de garantir uma vazão máxima de ozônio dissolvido. Soluções de ácido clorídrico (0,1M) ou hidróxido de sódio (0,1M) foram adicionados à solução para ajustes do pH.

Durante os experimentos de ozonização o pH foi mantido em 3,7.

A reação iniciou-se pela adição de 10 mL do Paraquat, $0,3 \text{ mg mL}^{-1}$, à solução de água destilada e deionizada saturada com ozônio, resultando no volume final de 300 mL.

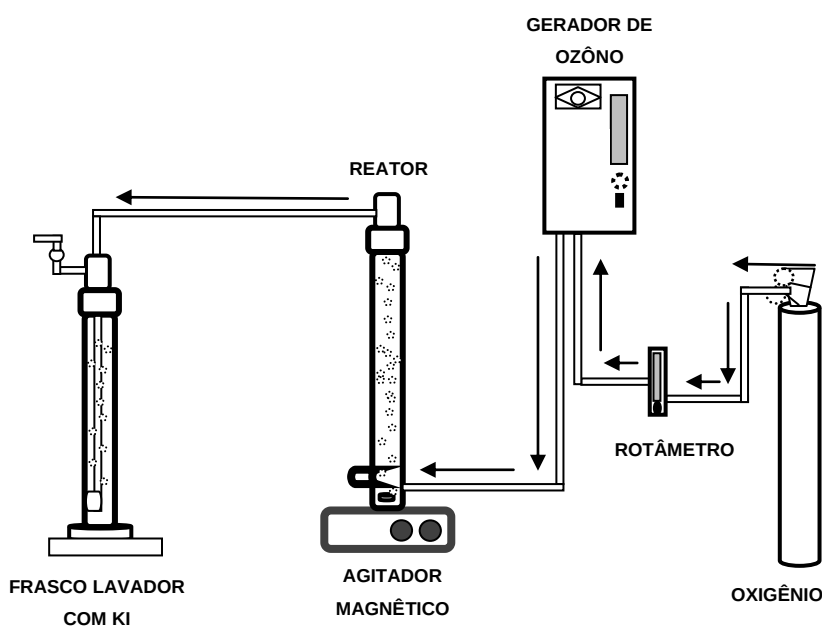


Figura 20 - Arranjo experimental utilizado na degradação do Paraquat.

Foram coletadas amostras de 5mL em diferentes tempos e o Paraquat residual foi analisado pelo método espectrofotômetro AOAC 969.09, descrito no Apêndice 8.2.

3.7.

Medição de ozônio na corrente gasosa

A produção de ozônio foi quantificada utilizando o método de EATON (1995), que consiste na lavagem do gás com ozônio em uma solução de iodeto de potássio, 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 mgL^{-1} , em um lavador de gás contendo 200 mL de KI (Figura 21). O gás foi transportado do gerador para os lavadores por meio de mangueira de silicone e borbulhado no fundo do lavador de gás.

A reação empregada para a 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.



Figura 21 – Lavagem da corrente gasosa que deixa o gerador de ozônio em solução de iodeto de potássio

À solução de iodeto de potássio, que sofreu borbulhamento com ozônio, adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico (2M) 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 indicadora de amido e titulou-se até o desaparecimento da cor azul.

Na Figura 22 está apresentada a absorção do O_3 em solução de KI, bem como a titulação com $Na_2S_2O_3$ para quantificação do I_2 .



Figura 22 – Titulação da solução de iodeto de potássio na corrente gasosa. O ozônio produzido foi calculado pela fórmula 14.

$$\text{Ozônio produzido (mg/min)} = \frac{A \times N \times 24}{T} \quad (14)$$

Onde A é o volume titulado para o conteúdo do balão, N é a normalidade do tiosulfato de sódio, e T é o tempo do borbulhamento do gás em minutos.

3.8. Medição do ozônio na corrente líquida

A quantificação do ozônio em solução foi realizada pelo método colorimétrico com reagente índigo, descrito por EATON (1995). Em solução acida, o ozônio descolora rapidamente o índigo. A diminuição da absorbância é proporcional ao aumento da concentração, e a constante de proporcionalidade a 600nm é 0,42.

Para as medições da absorbância se usou o espectrofotômetro Spec 20 MV. Os reagentes índigos são mostrados na Figura 23.



Figura 23 – Reagentes índigos usados para o método colorimétrico

O cálculo da concentração de ozônio em solução é realizado de acordo com a expressão 15.

$$mg\ O_3/l = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (15)$$

Onde ΔA é a diferença de absorbância entre a amostra e o branco, b é o caminho óptico da cubeta (cm), V é o volume da amostra (mL), e f é o coeficiente de absorção.

3.9. Planejamento experimental

3.9.1. Ozonização do Paraquat

Foram utilizados pHs 3,7; 6,5 e 12,5 com o intuito de determinar o efeito do pH e o tempo de contato sobre a taxa de degradação do Paraquat.

A concentração inicial do Paraquat em todos os ensaios foi $10\ mgL^{-1}$.

3.9.2. Transferência de massa do ozônio

Na reação heterogênea de conversão do ozônio no processo de ozonização de compostos orgânicos duas fases estão presentes: a fase gasosa contendo uma mistura de ozônio e oxigênio e a fase aquosa líquida contendo o Paraquat.

Desse modo, o ozônio necessita ser transferido das bolhas de gás para a fase líquida. A taxa total do processo depende da taxa de reação química e da taxa de transferência de massa. A transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida é frequentemente a etapa controladora do processo.

O fluxo efetivo de transferência do ozônio, N_{O_3} , pode ser descrito pelo coeficiente total de transferência de massa gás-líquido $k_{g/l}$ (Beltrán et al., 2000; Kornmüller et al., 2003):

$$N_{O_3} = k_{g/l} \left(C_{O_3}^g - C_{O_3}^* \right) \quad (16)$$

onde $C_{O_3}^g$ é a concentração de ozônio na fase gasosa e $C_{O_3}^*$ é a concentração de ozônio na interface gás-líquido.

A constante de Henry (H) relativamente em alta e a baixa solubilidade do ozônio na água são decisivas para a transferência de massa do ozônio entre o gás e o líquido.

Como $H = \frac{C_{O_3}^g}{C_{O_3}^*} = 4,7 \text{ (30}^\circ\text{C)}$ a resistência no lado do gás pode ser

ignorada ($H k_G a \gg k_L a$) a resistência relevante à transferência gás-líquido de ozônio pode ocorrer somente no lado do filme aquoso. Nesse caso, o coeficiente global de transferência de massa gás-líquido, $k_{g/l}$, é igual ao produto do coeficiente k_L (coeficiente individual de transferência de massa na fase líquida) por a (área interfacial específica).

O produto $k_L a$ é denominado “coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida”.

A influência do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_L a$, na taxa de degradação do Paraquat será investigada através da variação da vazão

volumétrica do gás e velocidade rotacional do agitador em um reator com agitação. De acordo com a equação (16), com o aumento da concentração de ozônio na fase gasosa seu fluxo de transferência de massa também aumentará.

Para a determinação do coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{La} , utilizou-se água destilada e deionizada com o pH ácido em 3,7.

Colheram-se alíquotas de aproximadamente 5 mL da amostra para a quantificação do ozônio em solução pelo método colorimétrico com reagente índigo, como descrito no item 3.6. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Na Tabela 8 são apresentadas às condições experimentais empregadas nos testes.

Tabela 8 – Condições empregadas para o cálculo de k_{La}

Parâmetro	Ozônio
pH	3,7
Velocidade de agitação (rpm)	0; 100; 155
Vazão de O ₂ (L/h)	9; 12

3.10.

Determinação da mineralização do Paraquat

Para medir o teor de carbono orgânico total (COT) das amostras preparadas para o nosso estudo, foram coletadas amostras de 30 mL em pH=3,7; 6,5 e 12,5, seguindo o método descrito por EATON (1995).