

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Obtenção da curva de calibração

A obtenção da curva de calibração, absorbância vs. concentração de Paraquat, é necessária para a análise química do pesticida. A curva analítica é a ferramenta de quantificação mais freqüente utilizada e consiste na determinação da resposta de determinado instrumento às várias concentrações da substância em estudo (ZANELLA et al., 2000; SHABIR, 2003, FEINBERG, 2007).

A linearidade é determinada através da análise de uma série de soluções analíticas, de diferentes concentrações, variando estas de acordo com a finalidade da análise. A regressão linear deve também ter um alto coeficiente de correlação ( $r > 0,9999$ ) (RIBANI et al., 2004; SANCO, 2007; ICH, 1996).

As curvas de calibração obtidas a partir das soluções padrão do Paraquat são mostradas na Figura 24.

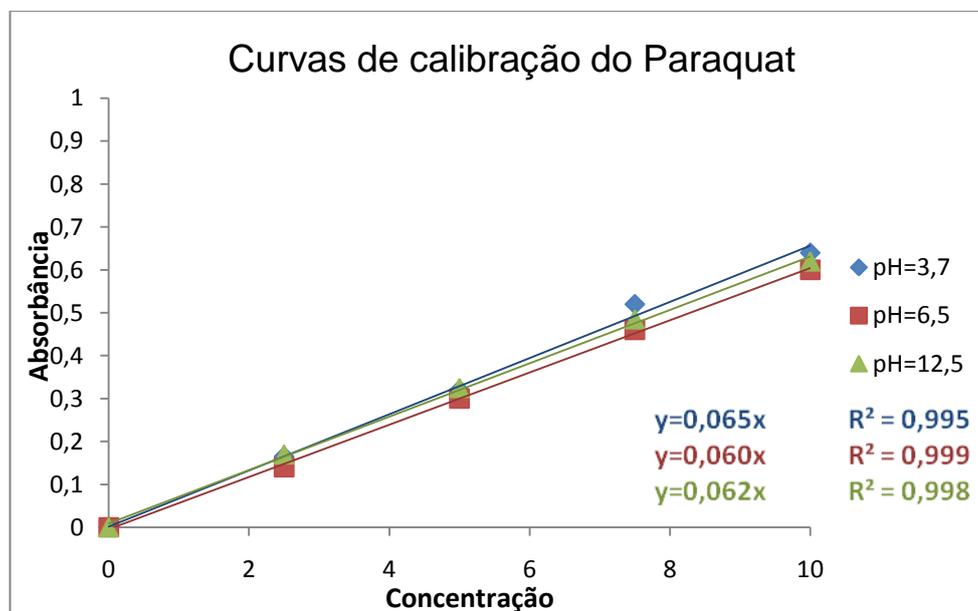


Figura 24 – Curvas de calibração do Paraquat obtidas a partir da solução padrão em pH=3,7; pH=6,5; pH=12,5

Observamos que as curvas de calibração em diferentes pHs seguem a mesma tendência. Todos os valores de correlação linear obtidos estão acima de 0,99.

## 4.2. Sistema de ozonização

### 4.2.1. Produção de ozônio

Duas variáveis influenciam a quantidade de ozônio produzida: o potencial aplicado nos eletrodos e a vazão de alimentação do gás ( $O_2$ ). O gerador de ozônio permite uma variação de 1 a 10 em níveis de geração de ozônio, relacionados ao potencial aplicado nos eletrodos. Com relação a vazão de entrada de  $O_2$ , foram testados as vazões de  $9\text{ Lh}^{-1}$ ,  $12\text{ Lh}^{-1}$  e  $21\text{ Lh}^{-1}$ . Como pode ser observado na figura 25, com o aumento da vazão há um decréscimo na concentração de ozônio dissolvido.

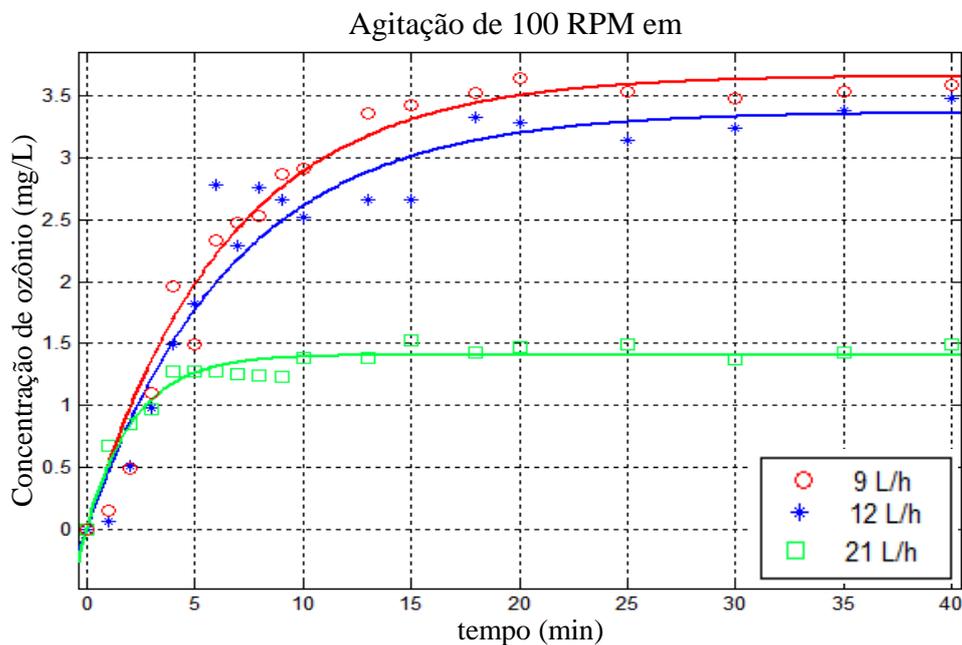


Figura 25 – Concentração de ozônio em diferentes vazões de entrada de  $O_2$ , pH=3,7

Neste trabalho, todos os experimentos foram realizados empregando-se uma vazão de  $9\text{ Lh}^{-1}$ , nível 10 no gerador de ozônio, pH=3,7 e o tempo de concentração de ozônio saturado foi de 20 minutos. Sob tais condições, o sistema permitiu a produção de 35 mg de ozônio por hora.

### 4.3. Transferência de massa do ozônio

A transferência de 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 fase líquida (TREYBAL, 1991). Geralmente, estes modelos postulam que a concentração em ambas as fases é homogênea, com exceção em um filme delgado em torno da interface gás-líquido. Para determinar o coeficiente de transferência de massa ( $k_{g/l}=k_L a$ , ver capítulo 3.9.2) é necessário o balanço de massa na fase limitante (líquida). O balanço de massa nesta fase é dado pela seguinte equação:

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

onde  $k_L a$  é o coeficiente volumétrico de transferência de massa para a fase líquida,  $C_L^{sat}$  é a concentração de saturação de ozônio no líquido,  $C_L$  é a concentração de ozônio na solução,  $k_d$  é a constante cinética de autodecomposição de ozônio,  $t$  é o tempo de ozonização.

Quando a concentração de ozônio na solução,  $C_L$ , é igual à concentração de saturação de ozônio no líquido,  $C_L^{sat}$ , obtemos:

$$\frac{dC_L}{dt} = -k_d C_L$$

Integrando, com a condição inicial  $t = 0$ ,  $C_L = 0$ , resultando em:

$$C_L = -k_d C_L t$$

Sobre essas condições obtemos  $k_d$  é zero.

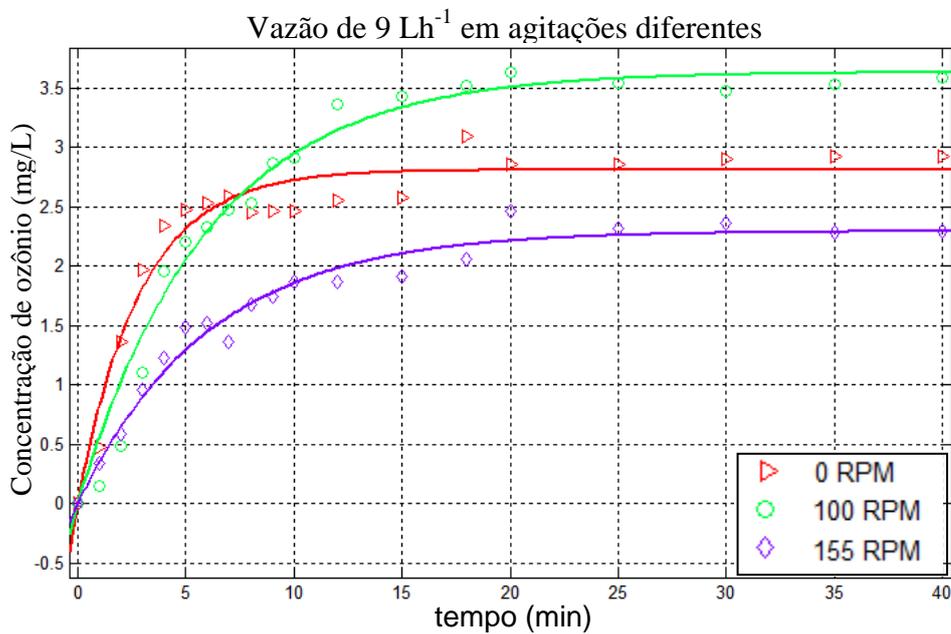
Nas condições, de pH e temperatura constantes,  $k_d$  e  $k_L a$  são constantes. Com o intuito de eliminar  $k_d$ , os experimentos foram realizados em pH ácido. Desse modo, a decomposição do ozônio é mínima, já que é iniciada com íons  $\text{OH}^-$  de acordo com as seguintes equações:



Com a eliminação do  $k_d$  a equação 17 pode ser integrada com a condição inicial  $t = 0, C_L = 0$ , resultando em:

$$C_L = C_L^{sat} [1 - \exp(-k_L at)] \quad (23)$$

As figuras 26 e 27 mostram a concentração de ozônio dissolvido em função do tempo de exposição do meio aquoso a este gás, em diferentes velocidades de agitação (0 RPM, 100 RPM, 155 RPM).



**Figura 26** – Curva ajustada dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.

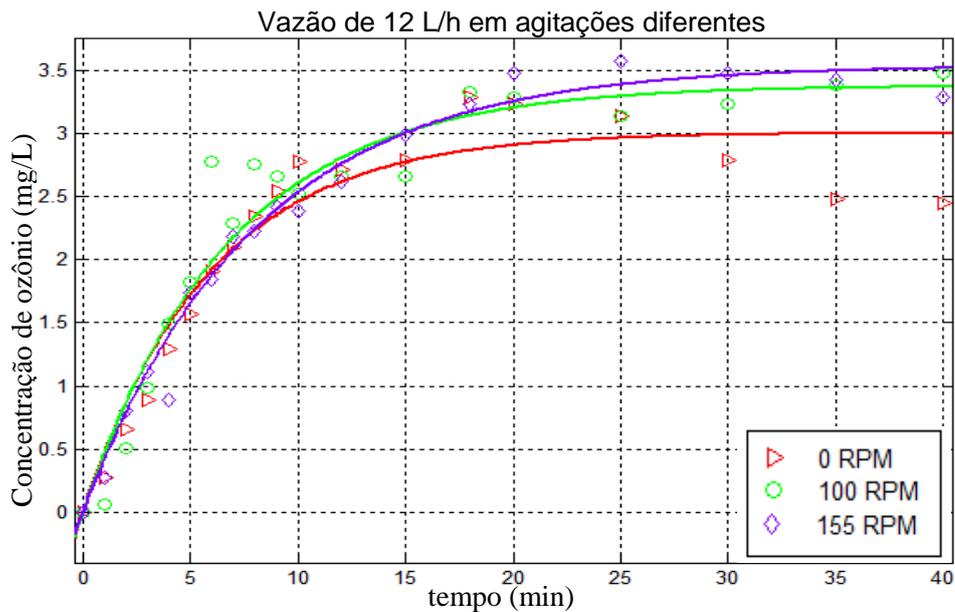


Figura 27 – Curva ajustada dos dados experimentais do ozônio dissolvido na solução em função do tempo de ozonização.

A concentração de ozônio dissolvido no líquido em função dos diversos tempos de ozonização (Figura 26 e 27) apresenta um comportamento exponencial, sendo descrito pela equação:

$$C_L = A[1 - \exp(-Bt)] \quad (24)$$

Na tabela 9, são apresentados os valores dos coeficientes da equação (24) e dos coeficientes de correlação para cada configuração experimental.

Tabela 9 – Valores dos coeficientes A e B e dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para cada configuração experimental de ozonização.

	Vazão de O <sub>2</sub> (9 L/h)			Vazão de O <sub>2</sub> (12 L/h)		
	0 RPM	100 RPM	155 RPM	0 RPM	100 RPM	155 RPM
A	2,81	3,64	2,30	3,01	3,38	3,5
B	0,35	0,17	0,17	0,17	0,15	0,13
R <sup>2</sup>	0,95	0,96	0,97	0,92	0,95	0,98

O coeficiente A da equação 24 corresponde à concentração de saturação de ozônio e o coeficiente B à  $k_L a$ . Os valores de  $k_L a$  são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de  $k_{La}$  para diferentes configurações experimentais

Agitação do sistema (RPM)	Vazão de O <sub>2</sub> (9 L/h) $k_{La}$	Vazão de O <sub>2</sub> (12 L/h) $k_{La}$
0	0,35	0,17
100	0,17	0,15
155	0,17	0,13

O coeficiente  $k_{La}$  é um dos principais parâmetros usados na caracterização e estabelecimento da capacidade do sistema de transferir ozônio à solução, sendo dependente também da configuração do reator (LANDEIRO, 2009).

#### 4.4. Influencia do pH na concentração de ozônio dissolvido

Foram feitos ensaios variando o pH do efluente e mantendo constante o fluxo de entrada do gás no reator com velocidade de agitação de 100 RPM. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 28. Observa-se que a concentração de ozônio aumenta nos primeiros 20 minutos até alcançar um valor estacionário. Também pode ser observado que a concentração de ozônio diminui a medida que o pH do meio é aumentado, devido à maior concentração de íons hidroxila presentes em meio básico, já que estes íons iniciam a decomposição do ozônio.

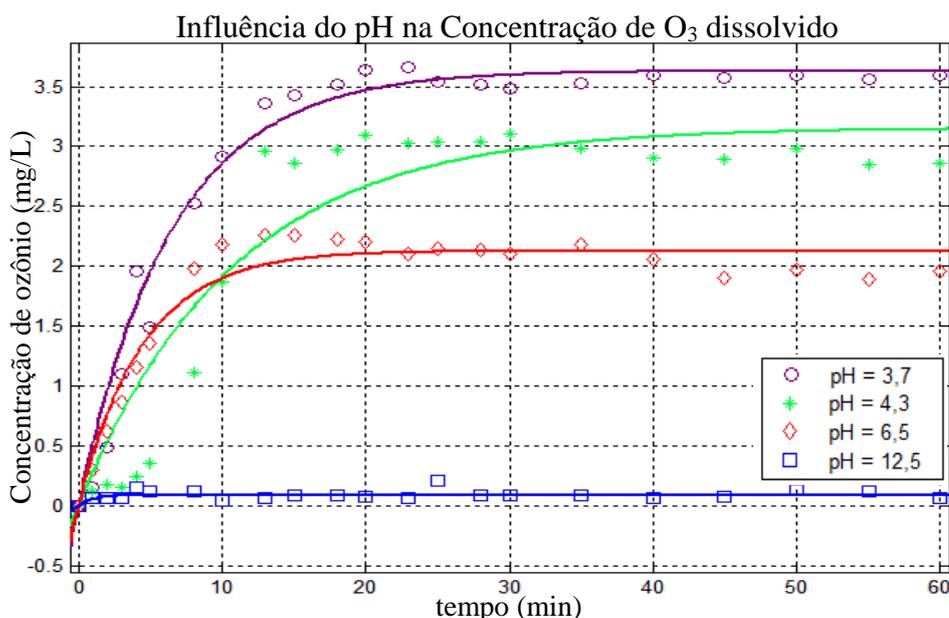


Figura 28 – Influencia do pH na concentração de ozônio dissolvido no reator. Condições experimentais: de O<sub>2</sub> 9Lh<sup>-1</sup>; velocidade de agitação 100RPM; T=25°C.

#### 4.4.1. Influência do tempo de ozonização no pH

Na Figura 29, observa-se a variação do pH durante os primeiros 60 minutos de ozonização. Nota-se uma maior variação no pH básico. Este comportamento é devido à quantidade de radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) que se formam neste meio pela decomposição do  $\text{O}_3$ . Em meios ácido a neutro o pH permanece praticamente constante.

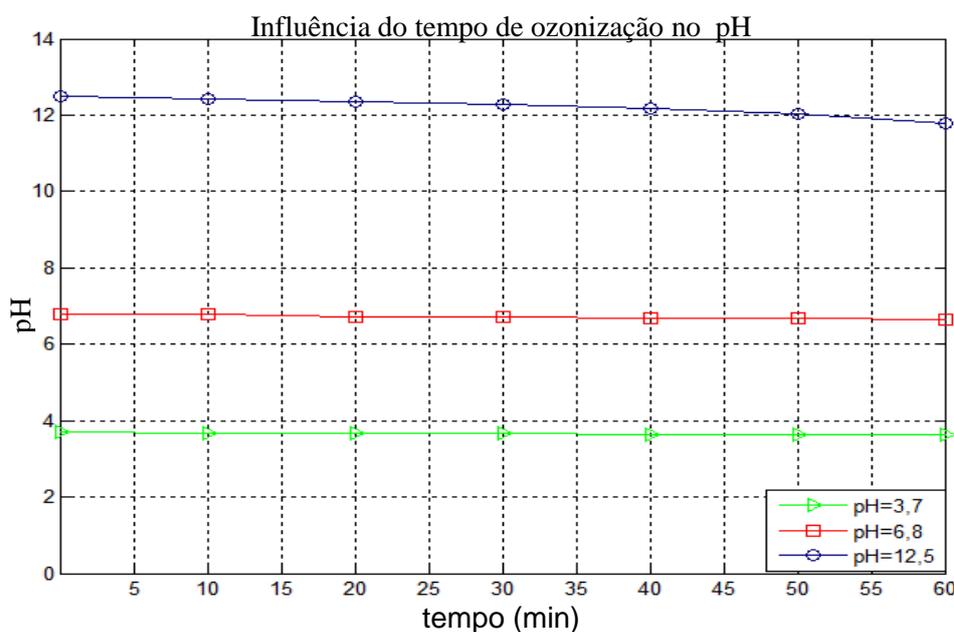


Figura 29 – Variação do pH em função do tempo de ozonização de água destilada em pHs iniciais, pH=3,7; pH=6,8; pH=12,5; Condições experimentais: vazão de  $\text{O}_2$  de  $9\text{Lh}^{-1}$ , velocidade de agitação de 100RPM,  $T=25^\circ\text{C}$ .

#### 4.5. Mineralização do Paraquat

Através das medições do teor de carbono orgânico total (COT) das amostras preparadas para esse estudo verificaram-se índices de mineralização do Paraquat de aproximadamente 22% para médios ácido e neutro (pH=3,7 e pH=6,5), e 87% para meio básico (pH=12,5) nas condições experimentais: vazão de  $\text{O}_2$  de  $9\text{Lh}^{-1}$ , velocidade de agitação de 100 RPM,  $T=25^\circ\text{C}$  após 10 minutos de ozonização.

#### 4.6. Cinética da ozonização do Paraquat

Na degradação do Paraquat via ozonização direta ocorrem dois processos: o primeiro via ataque do ozônio molecular e o segundo via ataque do radical  $\text{OH}^\bullet$  gerado no meio aquoso devido a decomposição do ozônio.

Assim, a taxa da reação do Paraquat no processo de ozonização pode ser descrita pela equação:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k_{O_3} C_P C_L + k_{OH^\bullet} C_P C_{OH^\bullet} \quad (25)$$

Para meios ácidos, a taxa de reação é muito pequena e a sinergia entre os mecanismos também é pequena. Portanto, o processo via ataque do radical  $\text{OH}^\bullet$  pode ser negligenciado no mecanismo de reação. Foram realizados experimentos em  $\text{pH} = 3,7$  e na presença do reagente t-butanol. O t-butanol diminui a ação dos radicais hidroxila. Assim, o mecanismo de reação proposto para a degradação do Paraquat será via ataque direto pelo ozônio molecular.

Se as reações dos intermediários não forem consideradas todo o ozônio disponível será para a reação com o Paraquat. A taxa de degradação é simplificada para:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k_{O_3} C_P C_L \quad (26)$$

Segundo BELTRAN et al. (1994), outra característica da ozonização é que a concentração de ozônio alcança um valor máximo e estacionário. Se a equação 26 é aplicada para um tempo de reação igual ou maior que o necessário para o ozônio alcançar sua concentração estacionária,  $C_L^{\text{sat}}$ , então a ozonização do Paraquat segue uma reação cinética de pseudo-primeira ordem:

$$-\frac{dC_P}{dt} = k'_{O_3} C_P \quad (27)$$

onde  $k'_{O_3} = k_{O_3} C_L^{\text{sat}}$

A linearização do modelo de primeira ordem é apresentada na Figura 30, por meio do gráfico de Logaritmo neperiano da concentração do paraquat dividido por a concentração inicial do paraquat versus o tempo de ozonização, para a obtenção do valor de  $k'_{O_3}$  a partir dos dados experimentais.

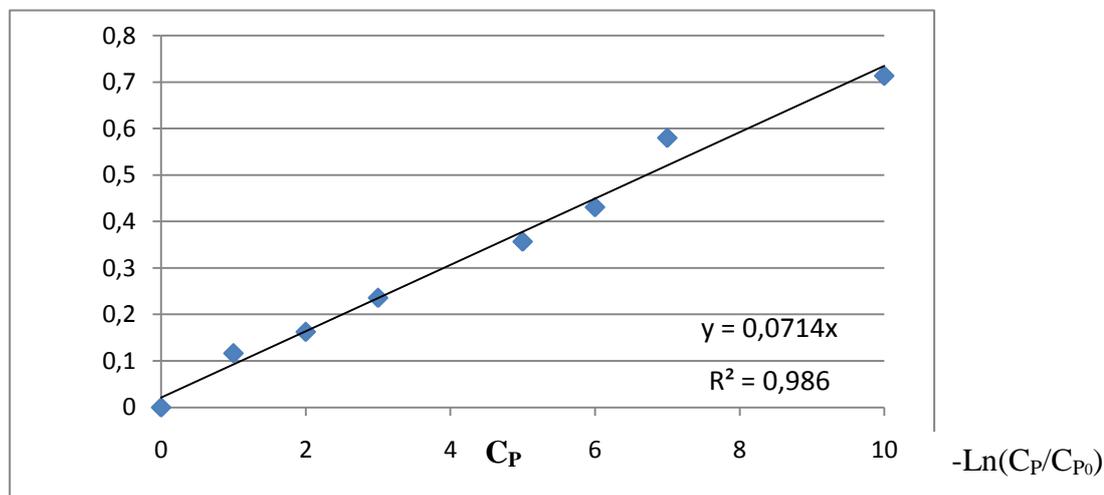


Figura 30 – Linearização para a obtenção do valor de  $k'_{O_3}$

O valor estimado segundo o gráfico para  $k'_{O_3}$  é de  $0,0714 \text{ min}^{-1}$ .

Tomando o valor de A igual a 3,638 da tabela 9, onde A corresponde à concentração de saturação de ozônio, e o valor obtido de  $k'_{O_3}$ , tem-se o valor estimado para a constante da reação de degradação do Paraquat via ataque direto do ozônio molecular,  $k_{O_3}$  é  $15,9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

A Figura 31 mostra a curva ajustada da concentração do Paraquat, para as seguintes condições operacionais: vazão de  $O_2 = 9 \text{ Lh}^{-1}$ ;  $T = 25^\circ \text{C}$ ; velocidade de agitação = 100RPM; pH = 3,7.

Verificou-se uma oxidação do pesticida no meio ácido de 51% em 10 minutos de ozonização, significando que a degradação do Paraquat é dominada pela oxidação direta do ozônio molecular

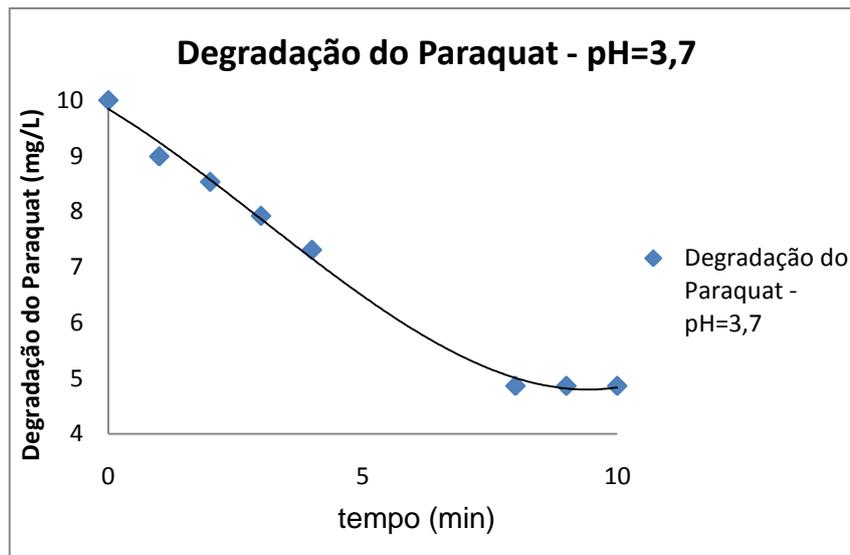


Figura 31. Curva ajustada a partir dos dados experimentais da concentração do Paraquat. Condições experimentais: Vazão de  $O_2$   $9Lh^{-1}$ ; velocidade de agitação de 100RPM;  $T=25^{\circ}C$ ;  $pH=3,7$ .