



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA VIA
PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO**

José Tibério Gonçalves de Miranda

Recife – PE

Março 2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISERTAÇÃO DE MESTRADO

Degradação do Herbicida Atrazina via
Processos Avançados de Oxidação.

José Tibério Gonçalves de Miranda

Recife – PE

Março de 2003

José Tibério Gonçalves de Miranda

**DEGRADAÇÃO DO HERCIDA ATRAZINA VIA
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof.^a Dra. Sandra Maria Sarmiento (UFPE-BR)

Prof. Dr. Orlando Mário Alfano (INTEC-AR)

Recife

2003

Dissertação de Mestrado defendida em 06 (seis) de março de 2003 e exa
banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Carlos Costa Dantas

Departamento de Energia Nuclear – Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Nelson Medeiros Lima Filho

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a Dra. Sandra Maria Sarmiento

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco.

Aos meus pais, Edmilson e Zoraydes, a
minha esposa Kátia e ao meu filho
Tibério, pelo apoio integral que me levou
a este ponto na minha vida.

Agradecimentos

- A coordenação do curso de mestrado em Engenharia Química da UFPE, que me permitiu o ingresso neste curso;
- Ao CNPq e as Fundação CAPES e "*Fundacion Antorchas*" pelo apoio financeiro recebido;
- Ao Prof. Dr. Alberto E. Cassano por ter recebido-me em seu laboratório onde pude coletar dados referentes aos processos que envolvem ozônio;
- Ao Prof. Dr. César A. M. de Abreu por ter recebido-me no Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE.;
- Aos meus orientadores, Prof.^a Dra. Sandra Maria Sarmiento e Prof. Dr. Orlando Mário Alfano, por terem me aceitado como aluno e por suas orientações, neste projeto de mestrado;
- Ao Prof. Dr. Carlos A. Martín por todo o apoio técnico e pessoal, que contribuiu para este trabalho;
- Ao "corpo técnico de apoio" do laboratório de "*Engenaria de las reacciones y reactores*" do "*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química*", pela grande ajuda técnica e incentivos pessoais fornecidos durante a realização do trabalho referente aos processos que envolvem ozônio;
- Ao técnico Fernando Maranhão e Dra. Laísse Maranhão pelos incentivo, ajuda e otimismo;
- Ao professor Alexandre Schuler pela disposição de seu laboratório onde as análises cromatográficas foram realizadas e pelas discussões pertinentes;
- Aos Professores Dr. Florival Carvalho, Dr. Nelson Medeiros, Dra. Yêda de Almeida e Dr. Adolfo Baltar, pela disposição dos equipamentos de análise, que foram imprescindíveis para a realização da parte do trabalho experimental realizado no DEQ. da UFPE.;
- A todos meus colegas de curso que foram meus amigos nestes últimos anos.

RESUMO

O ambiente aquático tem sido poluído amplamente por herbicidas, particularmente, pela atrazina, um herbicida do grupo das triazinas, que tem sido utilizado no cultivo da cana-de-açúcar no estado de Pernambuco (Brasil). A atrazina é um "poluente prioritário" uma vez que é carcinogênico. É resistente ao tratamento biológico e apresenta tempo de meia-vida de 12 meses em meio aquoso. A "Environmental Pollution Agency" (EPA) admite 3 µg/l como concentração-limite em água. Neste trabalho, os Processos Avançados de Oxidação Ozônio-UV e H₂O₂-UV foram utilizados para degradar a atrazina em solução aquosa. Devido a sinergia encontrada entre as possíveis rotas de oxidação sofridas pela molécula da atrazina, os processos de fotólise e de ozonização diretas deste herbicida, foram desenvolvidos também. Foram estudados aspectos cinéticos da reação e a eficiência de transferência de ozônio para água (processo de ozonização direta) e para solução aquosa de atrazina (Processos de ozonização direta e Ozônio-UV). Utilizou-se um sistema reacional homogêneo, i.e., absorvedor (coluna de borbulhamento co-corrente descendente com fluxo tangencial) acoplada em série com fotorreator de geometria anular. Modelos para as distribuições de energia radiante no fotorreator e concentração de atrazina e oxidantes, foram desenvolvidos utilizando os princípios básicos dos fenômenos dos transportes. O modelo de emissão LSSE ("*Linear Spherical Source Emission*") foi utilizado. Os modelos para as taxas da reação degradação da atrazina nos processos Ozonização direta, Ozônio-UV e H₂O₂-UV foram obtidos segundo abordagem mecanicista. Todavia, para a fotólise direta, utilizou-se um modelo fenomenológico usual para uma reação fotoquímica. Os modelos apresentaram boa representação dos dados para a faixa de concentração inicial de atrazina testada. A taxa de reação para os processos Ozônio-UV e H₂O₂-UV, resultou em ser uma função da energia absorvida pela atrazina e daquela absorvida pelos oxidantes, assim como da concentração de atrazina, de ozônio e de H₂O₂. Para o processo de fotólise direta, porém, a resultou ser uma função direta dos rendimento quântico, energia absorvida pela atrazina e concentração da atrazina. No processo de ozonização direta, esta taxa foi função da concentração dos ozônio e produtos. A Rotina de otimização Levenberg-Marquardt foi utilizada para ajustar os modelos desenvolvidos aos dados experimentais. O processo ozônio-UV mostrou-se ser o mais eficiente que o H₂O₂-UV para degradar o herbicida atrazina.

Palavras-chave: Atrazina, Radiação Ultravioleta, Peróxido de Hidrogênio, Ozônio, Modelagem, Fotorreator Anular, Coluna de Borbulhamento co-corrente de Fluxo Descendente.

ABSTRACT

Herbicide contamination of the aquatic environment is widespread, particularly that caused by the triazine group herbicide Atrazine, which is used for weed-control in sugar-cane crops in the State of Pernambuco in Brazil. Atrazine is a “priority pollutant” since it is carcinogenic and is highly resistant to biological breakdown, with a 12 months half-life in water. The Environmental Pollution Agency (EPA) suggests an atrazine limit concentration of $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in surface water. In this work, the Advanced Oxidation Processes Ozone/UV and Hydrogen Peroxide/UV, were used to degrade atrazine in aqueous solution. Atrazine direct photolysis at 253,70 nm and direct ozonization of atrazine were attained through the synergistic nature of the possible oxidation routes a molecule of this herbicide can follow in the Ozone/UV and Hydrogen Peroxide/UV processes. Kinetic aspects were studied for the atrazine degradation reaction and the efficiency of ozone transfer to pure water (direct ozonization process) and aqueous atrazine (direct ozonization and ozone-UV processes). A homogeneous reaction system was used, in which an absorber (a co-current downflow column with swirl-flow) was linked in series with an annular photo-reactor. Precise models were developed for the distribution of radiant energy and the concentration of atrazine and oxidants, based on the transport phenomena principles. The Linear Spherical Source Emission (LSSE) model was applied to provide the value of the incident radiation at the wall of the photo-reactor quartz tube. Mechanistic models for the rate of atrazine degradation reaction were developed and used in all the processes studied except for atrazine direct photolysis at 253.70 nm, where a simple phenomenological model was used. The models allow good representation of the reaction evolution in the atrazine initial concentration range tested. The degradation reaction rate in the direct photolysis, ozone/UV and hydrogen peroxide/UV processes was found to be dependent on the total energy absorbed by the reacting mixture, on the atrazine and oxidant quantum yields and on the concentration of atrazine and oxidants; whereas the degradation reaction rate for the direct ozonization of atrazine was found to be dependent on the concentrations of atrazine, ozone and products. To obtain the kinetic parameters and the overall mass transfer gas-liquid coefficient, experimental data were fit with a multiparameter, non-linear regression algorithm, coupled with the Levenberg-Marquardt optimisation routine. The PAO Ozone-UV was more efficient than the PAO H_2O_2 -UV to degrade the atrazine herbicide.

Key Words: Atrazine, ultraviolet radiation, hydrogen peroxide, ozone, modelling, annular photoreactor, co-current downflow bubble column with swirl flow.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
NOMENCLATURA	xix
Introdução.....	1
1. Revisão Bibliográfica.....	4
1.1 Introdução.....	4
1.2 Degradação de Poluentes Orgânicos via Fotodecomposição ou Fotólise Direta.....	6
1.3 Processos Avançados de Oxidação: uma Breve Introdução.....	7
1.3.1 Degradação de Poluentes Orgânicos via PAO H ₂ O ₂ -UV.....	9
1.3.2 Degradação de Poluentes Orgânicos via PAO Ozônio-UV.....	14
1.4 Degradação do Herbicida Atrazina.....	23
1.5 Modelagem de Fotorreatores.....	26
1.5.1 Modelo LSPP.....	29
1.5.2 Modelo LSSE.....	29
1.5.3 Modelo ESVE.....	30
2. Equipamento e Métodos.....	32
2.1 Introdução.....	32
2.2 Equipamento.....	32
2.2.1 Sistema H ₂ O ₂ -UV.....	32
2.2.2 Sistema Ozônio-UV.....	34
2.3 Metodologia.....	36
2.3.1 Metodologia Geral.....	36
2.3.2 Metodologia Experimental.....	38
2.3.2.1 Processo H ₂ O ₂ -UV.....	38
2.3.2.2 Processos Envolvendo Ozônio.....	40
3. Modelos.....	42
3.1 Modelagem do Campo de Radiação (Sistema Homogêneo) Usando Modelo de Emissão.....	43

3.2	Modelagem do Processo de Transferência de Massa.....	51
3.2.1	Processos UV e H ₂ O ₂ -UV.....	52
3.2.1.1	Modelo Geral para o Perfil de Concentração de uma Espécie "i" Desenvolvido no Sistema Experimental 1....	52
3.2.1.2	Modelos Específicos para os Processos de Degradação da Atrazina Desenvolvidos no Sistema Experimental 1..	54
3.2.1.2.1	Degradação da Atrazina via UV.....	54
3.2.1.2.2	Degradação da Atrazina via H ₂ O ₂ -UV.....	55
3.2.2	Processos de Ozonização Direta e Ozônio-UV.....	57
3.2.2.1	Modelo Geral para o Perfil de Concentração de uma Espécie "i": Sistema Experimental 2 (Processos UV, O ₃ e O ₃ -UV).....	57
3.2.2.2	Modelos Específicos para os Processos de Degradação da Atrazina Desenvolvidos no Sistemas Experimental 2	62
3.2.2.2.1	Ozonização da Água.....	62
3.2.2.2.2	Ozonização Direta da Atrazina.....	64
3.2.2.2.3	Ozonização Fotolítica da Atrazina.....	66
4.	Resultados e Discussão.....	70
4.1	Apresentação Dados Experimentais.....	70
4.1.1	Sinergia de Mecanismos de Degradação nos PAOs H ₂ O ₂ -UV e Ozônio/UV.....	70
4.1.2	Degradação da Atrazina via Fotólise Direta.....	72
4.1.3	Processos que Envolvem Ozônio.....	74
4.1.3.1	Estudos Preliminares sobre o Processo de Transferência de Ozônio em Água.....	75
4.1.3.2	Degradação da Atrazina via Ozonização Direta.....	77
4.1.3.3	Degradação da Atrazina via Ozônio-UV.....	78
4.1.4	Degradação da Atrazina via H ₂ O ₂ -UV.....	79
4.2	Estudo Cinético.....	82
4.2.1	Degradação da Atrazina via Fotólise Direta.....	83
4.2.1.1	Modelo Cinético.....	83
4.2.1.2	Modelo para a Distribuição de Energia Radiante.....	83
4.2.1.3	Modelo para a Distribuição de Concentração.....	86

4.2.1.4	Estimativa dos Parâmetros Cinéticos.....	87
4.2.2	Degradação da Atrazina via H ₂ O ₂ -UV.....	90
4.2.2.1	Modelo Cinético.....	90
4.2.2.2	Modelo para Distribuição de Energia Radiante.....	90
4.2.2.3	Modelo para Distribuição de Concentração.....	92
4.2.2.4	Estimativa dos Parâmetros Cinéticos.....	93
4.2.3	Transferência do Ozônio em Água.....	95
4.2.3.1	Modelo Cinético.....	96
4.2.3.2	Modelo para Distribuição de Concentração e Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa...	96
4.2.4	Degradação da Atrazina via Ozonização Direta.....	100
4.2.4.1	Modelo Cinético.....	100
4.2.4.2	Modelo para Distribuição de Concentração e Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa...	101
4.2.5	Degradação da Atrazina via Ozonização Fotolítica (O ₃ -UV).....	105
4.2.5.1	Modelo Cinético.....	105
4.2.5.2	Modelo para Distribuição de Energia Radiante.....	106
4.2.5.3	Modelo para Distribuição de Concentração e Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa...	107
4.3	Comparação de Eficiência de Processos de Degradação da Atrazina.....	112
	Conclusões.....	115
	Sugestões.....	118
	Apêndice A- Fotólise Direta da Atrazina.....	120
A1	Dados Experimentais.....	120
A2	Dados Provenientes da Modelagem e da Simulação de Processo.....	121
	Apêndice B- Absorção do Ozônio em Água e Ozonização Direta da Atrazina.....	123
B.1	Absorção do Ozônio em Água.....	123
B.1.1	Dados Experimentais.....	123
B.1.2	Dados Provenientes das Modelagem e Simulação de Processo...	124
B.2	Ozonização Direta de Atrazina.....	125
B2.1	Dados Experimentais.....	125
B2.2	Dados Provenientes de Modelagem e da Simulação de Processo..	127
	Apêndice C- Degradação da Atrazina via Processo Ozônio/UV.....	131

C.1	Dados Experimentais.....	131
C.2	Dados Provenientes das Modelagem e Simulação de Processos.....	132
Apêndice D-	Degradação da Atrazina via H ₂ O ₂ -UV.....	134
D.1	Dados Experimentais.....	134
D.2	Dados Provenientes da Modelagem e da Simulação de Processo.....	135
Apêndice E-	Modelagem Cinética da Reação de Degradação da Atrazina via H ₂ O ₂ -UV.....	138
Apêndice F-	Modelagem Cinética da Reação de Decomposição do Ozônio em Água.....	142
Apêndice G-	Modelagem Cinética da Degradação da Atrazina via Ozonização Direta.....	145
Apêndice H	-Modelagem Cinética da Reação de Degradação da Atrazina via Ozônio-UV.....	148
Referências Bibliográficas.....		152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1:	Esquema do processo H ₂ O ₂ -UV (YUE, 1993).....	10
Figura 1.2:	Esquema do processo Ozônio-UV (YUE, 1993).....	15
Figura 1.3:	Esquema da absorção gasosa com reação química.....	16
Figura 1.4:	Fórmula estrutural da atrazina.....	23
Figura 1.5:	Degradação da atrazina e formação produtos de degradação por ozônio (—) e radical hidroxila (.....)	24
Figura 1.6:	Avaliação da taxa volumétrica local de energia absorvida (CASSANO et al., 1995).....	27
Figura 1.7:	Representação geométrica do Modelo LSPP.....	29
Figura 1.8:	Representação geométrica do Modelo LSSE.....	30
Figura 1.9:	Representação geométrica do Modelo ESVE.....	31
Figura 2.1:	Esquema diagramático do sistema experimental para os processos de fotodecomposição e H ₂ O ₂ -UV, Sistema Experimental 1 (Recife – Brasil)	33
Figura 2.2:	Esquema diagramático do sistema experimental para os processos de fotodecomposição e O ₃ e O ₃ -UV, Sistema Experimental 2 (Santa Fe - Argentina)	35
Figura 2.3:	Fluxograma elaborado para rotina de obtenção de parâmetros cinéticos e de transferência de massa via técnica de otimização	37
Figura 2.4:	Esquema da distribuição de furos da tela usada para atenuar a intensidade de radiação na entrada do fotorreator em 38%.....	39
Figura 3.1:	Fotorreator anular.....	43
Figura 3.2:	Esquema da divisão do equipamento em "Células Unitárias de Transferência de Massa"	58
Figura 4.1:	Conversão da atrazina no processo de fotólise direta ($\lambda = 253,70$ nm) versus tempo. (—) Sistema Experimental 2, Santa Fe, Ar; (—) Sistema Experimental 2, Recife, Br.; (*) com 38% de atenuação da radiação incidente	73
Figura 4.2:	Evolução temporal da concentração do ozônio dissolvido em água (T=25° C, P= 1atm, Vazões de água: Alimentação: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $V_o = 6,40 \text{ ms}^{-1}$).....	76

Figura 4.3:	Evolução temporal da conversão da atrazina no processo de ozonização direta (T=25° C, P= 1atm, pH=6, Vazões de água: Alimentação: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $V_o = 6,40 \text{ ms}^{-1}$).....	77
Figura 4.4:	Evolução temporal da conversão da atrazina no processo de ozonização fotolítica (T=25° C, P= 1atm, pH=6, Vazões de água: Alimentação: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $V_o = 6,40 \text{ ms}^{-1}$).....	79
Figura 4.5:	Evolução temporal da conversão da atrazina no processo H_2O_2 -UV (T=25° C, P= 1atm, pH=6,5, Vazão de água: Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	80
Figura 4.6:	Efeito da razão "r" na conversão da atrazina no processo H_2O_2 -UV a 253,70 nm (T=25° C, P= 1atm, pH=6,5, Vazão de água: Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	81
Figura 4.7:	Efeito da razão "r" na taxa inicial de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,70 nm (T=25° C, P= 1atm, pH=6,5, Vazão de água: Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	81
Figura 4.8:	Coefficiente de absorção da mistura reacional formada no processo de fotólise da atrazina a 253,70nm (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, pH=6,5, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,[*] radiação incidente atenuada em 38%)	85
Figura 4.9:	Relação entre o coeficiente de absorção experimental e o "predito" pela correlação empírica obtida para a fotólise da atrazina a 253,70nm em um fotorreator anular (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, pH=6,5, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,[*] radiação incidente atenuada em 38%)	86
Figura 4.10:	Degradação da atrazina via fotólise direta a 253,70nm: Evolução temporal da concentração da atrazina (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, pH=6,5, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,[*] radiação incidente atenuada em 38%).....	88
Figura 4.11:	Degradação da atrazina via fotólise direta a 253,70nm: Evolução temporal da concentração da atrazina (Sistema Experimental 2, T=25°C, P= 1atm, Vazão = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	

	T=25°C, P= 1atm, Vazão = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	89
Figura 4.12:	$[K_{T,\lambda}(t) - \alpha_{atz,\lambda} C_{atz}(t)]$ para o processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,70 nm versus $[C_{atz}^0 - C_{atz}(t)]$ (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	91
Figura 4.13	Relação entre o coeficiente de absorção experimental e o "predito" pela correlação obtida para a degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,70 nm (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	92
Figura 4.14:	Evolução temporal da concentração da atrazina no processo H_2O_2 -UV a 253,70 nm (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	94
Figura 4.15:	Evolução temporal da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2 -UV a 253,70 nm (Sistema Experimental 1, T=26° ±1 C, P= 1atm, Q = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	95
Figura 4.16:	Evolução temporal da concentração do ozônio no Sistema Experimental 2 (Sistema Experimental 1, T=25°C, P= 1atm, vazão no absorvedor = $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$).....	99
Figura 4.17:	Evolução temporal da concentração de atrazina no processo de ozonização direta (T= 25° C; P= 1 atm, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$ e pH = 6)..	103
Figura 4.18:	Evolução temporal da concentração de ozônio no processo de ozonização direta da atrazina (T= 25° C; P= 1 atm, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$, pH = 6 e $C_{\text{O}_3}^* = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	104
Figura 4.19	Evolução temporal da concentração da atrazina no processo Ozônio-UV (T= 25° C; P= 1 atm, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$, pH = 6 e $C_{\text{O}_3}^* = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	109
Figura 4.20:	Evolução temporal da concentração de ozônio dissolvido para o processo de degradação da atrazina via PAO Ozônio-UV (T= 25° C; P= 1 atm, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$, pH = 6 e $C_{\text{O}_3}^* = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$).....	109
Figura 4.21:	Evolução temporal das concentrações de ozônio dissolvido e peróxido de hidrogênio para o processo de degradação da atrazina via PAO Ozônio-UV (T= 25° C; P= 1 atm, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$, pH =	

6 e $C_{O_3}^* = 5 \times 10^{-4} M$).....	111
Figura 4.22: Evolução temporal da concentração de atrazina em vários processos de degradação ($T = 25^\circ C$; $P = 1 \text{ atm}$, $P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$, e $C_{O_3}^* = 5 \times 10^{-4} M$).....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1:	Característica de processo (Charpentier, 1982).....	18
Tabela 2.1:	Dados geométricos do fotorreator e da fonte de radiação ultravioleta (Recife – PE.).....	33
Tabela 2.2:	Dados geométricos do fotorreator, da fonte de radiação ultravioleta e do absorvedor	35
Tabela 3.1:	Equação de modelo específico para o perfil dinâmico da concentração de atrazina e do peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2 -UV quando desenvolvido no Sistema Experimental 1	57
Tabela 3.2:	Equações de modelo geral para processos envolvendo ozônio quando realizados no Sistema Experimental 3	62
Tabela 3.3:	Equações de modelo para o processo de absorção de Ozônio em água.....	63
Tabela 3.3':	Equação de modelo para o processo de degradação da atrazina via Ozonização Direta	64
Tabela 3.4:	Equações de modelo para o processo de degradação da atrazina via PAO Ozônio-UV	67
Tabela 3.5:	Modelos obtidos para as taxas das reações que ocorrem nas CUTMs do Sistema Experimental 2	69
Tabela 3.6:	Equações de modelo para o processo de degradação da atrazina via PAO Ozônio-UV	69
Tabela 4.1:	Sistema de equações de modelo específico para a concentração dinâmica do ozônio dissolvido na água no Sistema Experimental 2	97
Tabela 4.2:	Sistema de equações de modelo específico para a concentração dinâmica do ozônio dissolvido em solução aquosa de atrazina (ozonização direta da atrazina)	101
Tabela 4.3:	Modelos para as taxas das reações que ocorrem nas CTUMs do Sistema Experimental 2	106
Tabela 4.4:	Sistema de equações modelo específico para a concentração	

	dinâmica dos ozônio dissolvido em água, atrazina e peróxido de hidrogênio (PAO Ozônio-UV).....	107
Tabela 4.5:	Comparação entre a eficiência dos processos estudados em degradar a atrazina (T=25° C, P= 1atm, P _{O₃} = 0.054 atm, pH=6, λ = 253,70 nm)	112
Tabela A.1:	Concentração da atrazina versus tempo (Sistema Experimental 1, Recife- Br.) (pH = 6,5; T= 26° C; P = 1 atm, Vazão no fotorreator 5,83 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , λ = 253,70 nm)	120
Tabela A.2:	Absorbância da mistura reacional (para atrazina) versus tempo (Sistema Experimental 1, Recife- Br.) (pH = 6,5; T= 26° C; P = 1 atm, Vazão no fotorreator 5,83 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , λ = 253,70 nm)	120
Tabela A.3:	Concentração da atrazina versus tempo (Sistema Experimental 1, Recife- Br.) (pH = 6,5; T= 26° C; P = 1 atm, Vazão no fotorreator 5,83 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , λ = 253,70 nm)	121
Tabela A.4:	Desvio percentual entre os dados obtidos via simulação de processo e dados experimentais (Sistema Experimental 1, Recife- Br.) (pH = 6,5; T= 26° C; P = 1 atm, Vazão no fotorreator 5,83 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , λ = 253,70 nm)	121
Tabela A.5:	Dados experimentais e provenientes da simulação de processo relativos a degradação da atrazina via fotólise direta (Sistema Experimental 2, Santa Fe – Ar) e desvio percentual (pH = 6,0; T= 25° C; P = 1 atm, Vazão no fotorreator = 1.60 x 10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹ , λ = 253,70 nm).....	122
Tabela B.1:	Concentração de ozônio versus tempo – O ₃ -H ₂ O (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: 2,00 x 10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹ , reciclo: 4,00 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , b) Fotorreator: 1,60 x 10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹)	123
Tabela B.2:	Concentração de ozônio versus tempo – O ₃ -H ₂ O (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: 2,00 x 10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹ , reciclo: 4,00 x 10 ⁻⁵ m ³ s ⁻¹ , b) Fotorreator: 1,60 x 10 ⁻⁴ m ³ s ⁻¹)	124
Tabela B.3:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo – Ozonização da água (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: 2,00 x	

	$10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	124
Tabela B.4:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	125
Tabela B.5:	Concentração do ozônio versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	126
Tabela B.6:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	127
Tabela B.7:	Concentração do ozônio versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	128
Tabela B.8:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	129
Tabela B.9:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	130
Tabela C.1:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	131
Tabela C.2:	Concentração do ozônio versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	131
Tabela C.3:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	132
Tabela C.4:	Concentração do ozônio versus tempo (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$,	

	reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	132
Tabela C.5:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (concentração da atrazina) (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	133
Tabela C.6:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (Concentração de ozônio) (pH = 6, T= 25° C, Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, reciclo: $4,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, b) Fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)	133
Tabela D.1:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	134
Tabela D.2:	Absorbância da mistura reacional versus tempo para diversas concentrações da atrazina (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	134
Tabela D.3:	Concentração do peróxido de hidrogênio versus tempo (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	135
Tabela D.4:	Concentração da atrazina versus tempo (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	135
Tabela D.5:	Concentração do peróxido de hidrogênio versus tempo (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	136
Tabela D.6:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (Concentração de atrazina) (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator= $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	136
Tabela D.7:	Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo (Concentração de peróxido de hidrogênio) (pH = 6,5; T= $26^{\circ}\pm 1$ C, Vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; $\lambda = 253,70 \text{ nm}$).....	137

NOMENCLATURA

A:	Área irradiada (m^2);
a_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global para a mistura reacional ($M^{-2}.cm^{-1}$);
A_e :	Área normal da fonte de emissão (m^2);
A_r :	Área normal da superfície de absorção (m^2);
b_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global para a mistura reacional ($M^{-1}.cm^{-1}$);
c:	Velocidade da luz ($m.s^{-1}$);
c_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global para a mistura reacional ($M^{-1}.cm^{-1}$);
C_i^* :	Concentração de saturação gás-líquido do componente "i" (M);
C_i :	Concentração molar do componente "i" ($mol.L^{-1}$);
d:	Diâmetro dos orifícios na placa utilizada para atenuar a intensidade de radiação na janela ótica (tubo de quartzo) do fotorreator (m);
d_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global para a mistura reacional (cm^{-1}) ou ($M^{-1}.cm^{-1}$);
Da:	Número de Damkohler;
$D_{i,j}$:	Coefficiente de difusão de "i" em "j" ($m^2.s^{-1}$);
e_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global para a mistura reacional (cm^{-1});
e^a :	Taxa volumétrica local de absorção de fótons, LVRPA ($einsten.L^{-1}.s^{-1}$);
E^0 :	Potencial de oxidação (V);
f_λ :	Coefficiente de correlação empírica para obtenção do coeficiente de absorção global da mistura reacional (cm^{-1});
Fr_A :	Fração da área perfurada na placa usada para atenuar a intensidade de radiação na janela ótica (tubo de quartzo) do fotorreator;
G_v :	Radiação espectral incidente ($einstein.m^{-2}.s^{-1}$);
H:	Constante de Henry (atm);

Ha:	Número de Hatta;
I_ν :	Intensidade de radiação espectral específica ($\text{einstein.s}^{-1}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$);
I_γ^* :	Intensidade de radiação espectral específica na janela ótica do fotorreator – tubo de quartzo ($\text{einstein.s}^{-1}.\text{rad}^{-1}.\text{m}^{-1}$);
$k_{i,j}$:	Constante de reação química do componente "i" com o processo envolvendo o oxidante "j", (s^{-1}) ou ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ou ($\text{m}^3.\text{einstein}^{-1}.\text{s}^{-1}$) ^{1/2} ;
$K_{L,a}$:	Coefficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido (s^{-1});
L_L :	Comprimento da lâmpada (m);
L_R :	Comprimento do reator (m);
N_i :	Fluxo (difusivo e convectivo) do componente "i" ($\text{kg/m}^2\text{s}$);
p:	Passo dos furos da placa utilizada para atenuar a intensidade de radiação na janela ótica (tubo de quartzo) do fotorreator (m);
P_ν :	Energia por unidade de tempo na frequência ν (einstein.s^{-1});
$P_{\lambda,L}$:	Potência da fonte de radiação (lâmpada) no comprimento de onda λ (einstein.s^{-1});
P_{O_3} :	Pressão parcial de ozônio (atm);
Q:	Vazão volumétrica ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$);
r:	Raio genérico do fotorreator (m);
R_1 :	Raio interno do fotorreator (m);
R_2 :	Raio externo do fotorreator (m);
$R_{\text{Hom},i}$:	Taxa de reação homogênea referente ao componente "i" (M.s^{-1});
Rr:	Razão de reciclo do absorvedor;
\underline{s} :	Posição com relação à fonte de radiação em coordenadas esféricas;
t:	Tempo (s);
T:	Temperatura (K ou °C);
CUTM:	Célula unitária de transferência de massa;
V_F :	Volume do fotorreator (m^3);
V_i :	Volume da unidade de transferência de massa "i" (m^3);
V_R :	Volume do reator (m^3);
V_T :	Volume total do sistema (m^3);
\underline{x} :	Posição com relação à fonte de radiação em coordenadas cilíndricas;
X:	Conversão da espécie química "i";

z : Comprimento (m);

Letras Gregas

α : Componente angular da coordenada cilíndrica;

$\alpha_{i,\lambda}$: Absortividade molar do componente "i" no comprimento de onda λ ($M^{-1}.cm^{-1}$);

ϕ_i : Rendimento quântico do componente i (mol.einstein);

κ_λ : Coeficiente de absorção no comprimento de onda λ (cm^{-1});

$K_{T,\lambda}$: Coeficiente de absorção global da mistura reacional no comprimento de onda λ (cm^{-1})

λ : Comprimento de onda (nm);

μ : Viscosidade dinâmica ($kg.m^{-1}.s^{-1}$);

ν : Frequência (Hz);

θ_n : Ângulo com relação à normal da área irradiada e à distância da fonte (rad);

ρ : Distância entre a fonte e a área irradiada (m);

Ω : Angulo sólido (sr);

INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, quando os agrotóxicos passaram a ser usados de forma mais intensiva na agricultura, alguns países começaram a se preocupar com os riscos de contaminação de águas por esses produtos, pois são tóxicos, com ação cancerígena e mutagênica. Mais especificamente o herbicida conhecido pelo nome comercial de atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-isopropilamino-s-triazina), que tem sido largamente usado, sendo bastante resistente à degradação biológica (ADAMS e RANDTKE, 1992). Ele provoca câncer de ovário, próstata, útero, mama, linfomas entre outros.

A atrazina é bastante usada em plantações de milho, soja, cana-de-açúcar, abacaxi entre outras. Tem uma solubilidade de 33mg/L (27°C) em águas e possui um tempo de meia vida, no solo, que varia de 4 à 57 anos e em água superficiais de 1 ano. Por esse motivo, nos Estados Unidos, onde há monitoramento do nível de herbicidas em água, tem sido possível detectá-la, em águas subterrâneas e em águas superficiais, com concentrações próximas ou acima do nível máximo do contaminante estabelecido pela EPA ("*Environmental Protection Agency*"), que é de 3 µg/L (ADAMS e RANDTKE, 1992).

Dentro deste contexto, torna-se conveniente encontrar métodos para remover a atrazina das águas. Como consequência, alguns grupos de pesquisa têm estudado distintos métodos de remoção deste herbicida de águas.

Os processos estudados para o tratamento de águas são: a) processos físicos como a adsorção, a extração; b) processos microbiológicos; c) processos químicos como cloração, PAOs (BELHATECHE, 1995). Em uma análise geral tem-se que a adsorção e extração são processos de baixo custo, fáceis de operar, mas não degradam o poluente, e sim, o transfere para outra fase (BELHATECHE, 1995). O principal problema da cloração é a produção de substâncias organocloradas, que são bastante tóxicas ao homem. Os PAOs, são tecnologias de ponta bastante caras, não são fáceis de operar e com alto custo de energia, entretanto, são os meios mais viáveis de degradação de poluentes recalcitrantes, refratários e pouco biodegradáveis.

Os Processos Avançados de Oxidação (PAOs), que é uma classificação dos processos de oxidação existentes, são os métodos mais eficientes de degradação de compostos pouco biodegradáveis como a atrazina, recalcitrantes e refratários. Os processos de oxidação avançada envolvem a geração de radicais livres altamente

reativos, particularmente o radical hidroxila, que oxida o composto orgânico até mineralização. São tecnologias conhecidas como “limpas”, pois destroem o poluente a H_2O , O_2 , H_2 , N_2 , CO_2 , ácidos minerais e orgânicos de baixa cadeia como o ácido acético.

Os PAOs mais comumente usados ocorrem da associação de radiação ultravioleta com oxidante forte como o ozônio e o peróxido de hidrogênio, gerando os processos O_3/UV , H_2O_2/UV entre outros. Nestes processos tem-se uma grande geração de radicais livres, sendo o radical hidroxila (OH^\bullet) o principal. Conseqüentemente, a característica principal desses processos está no poder oxidativo do radical hidroxila. Para exemplificar, o ozônio possui o potencial oxidativo de 2,07 V, e o radical hidroxila possui um potencial oxidativo de 3,06 V (ACERO *et al.*, 2000).

Indubitavelmente, os PAOs são apontados como muito efetivos na degradação de uma série de compostos orgânicos, pouco biodegradáveis e recalcitrantes. Dessa forma, tornando necessário conhecer, em detalhe, cada processo discriminado individualmente, com a finalidade de projetar equipamentos eficientes e de desenvolvimento de processos, o que irá gerar plantas industriais com menores custos de implantação e manutenção (SOTELO *et al.*, 1989).

Nos processos envolvendo O_3/UV há grandes problemas na dissolução do ozônio nas soluções, devido ao fato do ozônio ser pouco solúvel em água, instável em água e em soluções aquosas. Dessa forma, os processos que envolvem ozônio são limitados pela transferência de massa gás-líquido, entretanto nos processos envolvendo H_2O_2/UV não há problemas de transferência de massa, uma vez que H_2O_2 é bastante solúvel (LEGRINI *et al.*, 1993).

Este trabalho consiste no estudo fenomenológico da degradação da atrazina, via os processos UV, O_3 , além dos PAOs H_2O_2/UV e O_3/UV . Neste estudo foram realizadas duas etapas experimentais utilizando dois sistemas diferentes para a avaliação dessas técnicas, sendo que um sistema foi operado em Santa Fé, Argentina e o outro operado em Recife, Brasil. O sistema utilizado na Argentina teve como objetivo o estudo do PAO O_3/UV na degradação da atrazina, entretanto, também foram estudados os processos de degradação da atrazina por O_3 e UV, com a finalidade de verificar o efeito da sinergia dos dois processos operando em conjunto. O sistema utilizado no Brasil teve como objetivo o estudo do PAO H_2O_2/UV na degradação da atrazina, mas também foi

estudado o processo UV com a finalidade de distinguir a taxa de degradação via fotodecomposição e via radicais livres.

Neste estudo foram obtidos modelos distintos para cada sistema, através de balanços de massa e de fótons realizados, e foram estimados os parâmetros de transferência de massa, de transferência de fótons e cinéticos, para cada processo, que representam bem o comportamento dos processos estudados.

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Introdução

Nas últimas três décadas, devido ao estado em que se encontrava a qualidade da água no planeta, a sociedade mundial começou a exigir uma ação dos governos, através de programas educacionais e reformulações de leis, com o objetivo de minimizar a contaminação do meio ambiente aquático (LEGRINI *et al.*, 1993).

Os poluentes orgânicos de caráter não-biodegradáveis, recalcitrantes e refratários, dissolvidos em águas, podem ser ingeridos pelos seres humanos através do consumo da água e da fauna aquática. Tais compostos orgânicos têm ação prejudicial à saúde dos seres humanos, sendo muitos destes compostos cancerígenos e mutagênicos (GULYAS, 1997).

De acordo com GULYAS (1997), os poluentes orgânicos podem ser removidos do ambiente aquático através de duas classes de processos, i.e.:

- a) Processos de Separação ou Físicos (floculação, filtração, adsorção, destilação, *stripping*, osmose inversa etc);
- b) Processo Biológico
- c) Processos Químicos (processos degradativos tais como oxidação via fotodecomposição, ozônio, cloro e Processos Avançados de Oxidação).

A principal característica dos processos convencionais de separação utilizados para a remoção de poluentes do ambiente aquático, trata-se da transferência destes compostos para a segunda fase. Estes métodos podem reduzir o "COD" a níveis muito baixos, mas como estes meramente transferem o poluente para outra fase, geram a necessidade de tratamento posterior (LUCK *et al.*, 1997).

Os processos químicos (fotodecomposição, ozônio e cloro) tem por objetivo transformar os poluentes em substâncias menos agressivas ao meio ambiente e aos seres humanos, i.e.: levam a degradação parcial do poluente. No entanto, atualmente níveis mais avançados de destruição são requeridos, ou alternativamente alguns poluentes são especialmente resistentes a oxidação por um simples agente. Recentes desenvolvimentos na área da tratamento de águas por via química, levaram a melhoria

dos processos oxidativos através de métodos fotocatalíticos e fotoquímicos. Estes processos oxidativos mais potentes são conhecidos como Processos Avançados de Oxidação, PAOs. Estes têm como base, a geração de radicais livres, basicamente o radical hidroxila, no meio reativo, e subsequente reação destes radicais livres com o poluente e sub-produtos formados no sistema (LEGRINI *et al.*, 1993).

O radical hidroxila (OH^\bullet) trata-se de uma espécie química com tempo de meia vida muito pequeno. Possui alto potencial de oxidação (3,06 V) e capaz de oxidar compostos orgânicos praticamente via reação de abstração de elétrons (LEGRINI *et al.*, 1993, MASTEN e DAVIS, 1994). Este radical é gerado nos PAOs que utilizam radiação ultravioleta, através de (BENITEZ *et al.*, 1996, LEGRINI *et al.*, 1993):

- a) Fotodecomposição de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio e o ozônio (Ex.: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ etc);
- b) Pela absorção de luz por um semicondutor, Ex.: TiO_2 , que leva a geração de um par de elétron/hole. Neste processo o radical hidroxila advém água adsorvida e dos íons hidroxilas (OH^-) (Ex.: TiO_2/UV).

O impacto destes processos nos setores científico e industrial, foi tão forte que gerou projeto e construção de novos tipos de fonte de radiação e fotorreatores assim como a preparação de novos catalisadores e suporte (LEGRINI *et al.*, 1993). Embora este impacto seja um fato, vale salientar que os PAOs são processo onerosos. Otimizar custos em uma planta de tratamento de água.

Estes processos podem mineralizar o poluente – degradar totalmente - ou ainda, degradar parcialmente o poluente, aumentando, assim, a sua biodegradabilidade. Uma das desvantagens dos PAOs, é que são onerosos. Dependendo da biodegradabilidade do poluente, otimiza-se os custos em uma planta de tratamento através da combinação do tratamento destes com os processos degradativos biológicos na forma de pré e pós-tratamento ou ambos (YCHIMSEM *et al.*, 1997; KARRER *et al.*, 1997).

Este capítulo é dedicado ao levantamento do estado da arte sobre Processos Químicos ou Destrutivos para o tratamento de águas poluídas por compostos orgânicos: fotodecomposição, O_3 e Processos Avançados de Oxidação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV , uma vez que os PAOs que este trabalho consiste em usar os PAOs citados para degradar ao herbicida atrazina.

O enfoque dado ao trabalho está baseado na análise e modelagem de fotorreatores. Conseqüentemente, está sendo incluída revisão sobre esta temática. Vale salientar que

esta revisão será abordada genérica e especificamente também com relação ao herbicida atrazina.

1.2. Degradação de Poluentes Orgânicos via Fotodecomposição ou Fotólise Direta

Durante as últimas quatro décadas o interesse por algumas aplicações comerciais como reação de cloração e nitração e sínteses farmacêuticas via fotoquímica impulsionaram o desenvolvimento do processo de fotólise via radiações UV e visível, aumentando, assim, o enfoque dado ao desenvolvimento de trabalhos nesta área. O parâmetro seletividade e fato das reações fotoquímicas serem realizadas a baixa temperatura, são as vantagens oferecidas pela rota fotoquímica de um determinado processo (ALFANO *et al.*, 1986).

LEGRINI *et al.* (1993) apontam que as pesquisas direcionadas à descontaminação de águas poluídas por compostos orgânicos via fotodecomposição da molécula, usando radiação ultravioleta, reação de foto-oxidação, como processo destrutivo, surgiram na década de 80.

As reações de foto-oxidação ocorrem devido a excitação de elétrons de uma substância orgânica via absorção de energia radiante. Implicam, em muitos casos, em uma transferência de elétrons de estado excitado para o oxigênio em estado molecular, com subsequente recombinação dos radicais iônicos ou hidrólises dos radicais catiônicos, ou homólises para formar radicais que reagem com o oxigênio (LEGRINI *et al.*, 1993; LEE, 1981).

As equações 1 e 2 mostram parte do mecanismo da reação da foto-oxidação de poluentes orgânicos. Neste processo ocorrem reações fotoquímicas - Equação (1.1) - devido à absorção da radiação UV pela molécula do composto (no caso, o poluente) (LEGRINI *et al.* 1993). A molécula foto-excitada, pode transformar-se em produto(s) final(is) da reação ou em intermediários - Equação (1.2) - que podem participar de reações subsequentes (CASSANO *et al.*, 1995).



LEGRINI *et al.* (1993) demonstraram que na foto-oxidação de um composto orgânico em fase aquosa, em que se utiliza como fonte de radiação ultravioleta, lâmpadas de mercúrio de baixa pressão ($\lambda=253,70$ nm), apresenta rendimento baixo. Todavia, alguns processos foram observados apresentando eficiência considerável, ou seja:

- a) Decomposição de hidrocarbonetos clorados (lâmpadas de baixa pressão): valores para a conversão da reação de degradação nos primeiros 60 minutos de irradiação foram: 85% (tetracloroetano), 55% (tricloroetano) e 40% (1,1,1-tricloroetano) (FRISCHHERZ *et al.*, 1986; SCHOLLER *et al.*, 1989);
- b) Degradação de trihalometanos (lâmpadas a baixa pressão): Uma mistura modelo (20°C) composta por CHCl_3 , CHCl_2Br , CHBr_2Cl e CHBr_3 , resultou que somente os trihalometanos que possuíam bromo foram fotolisados e que os halogênios presentes em CHCl_2Br , CHBr_2Cl e CHBr_3 foram completamente convertidos para íons cloretos e brometos durante o tempo de reação de 30 min (NICOLE *et al.*, 1991);
- c) Degradação de Benzeno (lâmpada de baixa pressão): obteve-se remoção de 50 % em 90 minutos de tempo de irradiação (WEIR *et al.*, 1987).

1.3. Processos de Avançados de Oxidação: uma breve introdução

Recentes avanços na tecnologia da radiação ultravioleta (U.V.), tem gerado uma ferramenta útil que pode ser empregada com diversos objetivos em processos químicos e de controle da poluição.

É sabido que, por si mesma, a radiação ultravioleta produz a rotura de ligações moleculares, desta forma induzindo ou catalisando distintas reações químicas. É importante frisar que a radiação ultravioleta também é capaz de romper as ligações moleculares de certas substancias químicas, tal como as do ozônio e a do peróxido de hidrogênio, gerando radicais livres que são agentes oxidantes mais poderosos que o composto original (LEE, 1981). Comparando com sistemas que usam somente oxidantes, processos que utilizam radiação ultravioleta/oxidantes são mais rápidos e capazes de eliminar uma maior gama de contaminantes (ZEFF, 1977).

Existem muitas aplicações na engenharia da radiação ultravioleta que incluem o uso de oxidantes tais como ozono e água oxigenada. Estes processos estão incluídos dentro do que se chama de Processos Avançados de Oxidação – PAOs.

Nas últimas duas décadas, os processos avançados de oxidação vêm sendo utilizados em etapas de processo de tratamento de despoluição do ambiente aquático (tratamento terciário e/ou quaternário). A utilização desses processos poderá levar a mineralização do poluente, uma vez que os radicais hidroxilas são altamente reativos ($E^0 = +3,06 \text{ V}$) e não seletivos (LEGRINI *et al.*, 1993).

Os processos existentes para o despoluição de água, via PAOs, que estão em destaque neste trabalho, são os processos fotolíticos envolvendo Ozônio e Peróxido de hidrogênio. Nestes processos, os radicais hidroxilas são capazes de oxidar a maior parte de contaminantes orgânicos segundo reação de abstração de hidrogênio (Equação (1.3)). Esta reação gera radicais orgânicos, que por adição da molécula de oxigênio, forma intermediários (Equação (1.4)). Estes intermediários conduzem a uma sequência de reações oxidativas. Finalmente, formando os "produtos de mineralização", ou seja: dióxido de carbono, água, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos de cadeia pequena - ácido acético e fórmico - e sais inorgânicos (LEGRINI *et al.*, 1993).



De acordo com GULYAS (1997), os processos avançados de oxidação citados anteriormente podem ser classificados em dois tipos, i.e.:

- a) Homogêneo:. O sistema apresenta apenas uma única fase (ex.: H_2O_2/UV , fenton/UV);
- b) Heterogêneo: O sistema possui mais de uma fase (ex.: O_3 a pH alto, O_3/UV , TiO_2/UV , O_3/H_2O_2).

De acordo com PRENGLE *et al.* (1975) e LEGAN (1982), alguns exemplos importantes da utilização dos processos O_3/UV e H_2O_2/UV na descontaminação de água, são:

1. Eliminação de contaminantes orgânicos tais como pesticidas, pentaclorofenol, clorofôrmio, diclorobenzeno, ácido acético, fenol etc.;
2. Tratamento de águas residuárias contaminadas com ferrocianuretos;
3. Eliminação de compostos de cromo em sedimentos;

-
4. Oxidação de sais inorgânicos contendo ions sulfito, nitrito, ferroso, manganoso etc.;
 5. Eliminação de metais pesados em forma de complexo, como o composto cobre-EDTA;
 6. Destruição de corantes orgânicos resistente ao branqueamento com cloro ou outros oxidantes.

Os Processos Avançados de Oxidação O_3/UV e H_2O_2/UV foram utilizados neste trabalho para de degradar o herbicida Atrazina, que vem sendo utilizado nos cultivos da cana-de-açúcar e do abacaxi nos estados de Pernambuco e da Paraíba. Portanto, revisão bibliográfica detalhada sobre os mesmos, é dada a seguir:

1.3.1 Degradação de Poluentes Orgânicos via o PAO H_2O_2/UV

O peróxido de hidrogênio é um oxidante forte ($E^0=1,78$ V) com eficiência de oxidação que depende do pH. É usado comercialmente para a oxidação de uma variedade de compostos orgânicos, sendo os organoclorados, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares resistentes à oxidação por este oxidante. Uma característica importante dos processos de oxidação envolvendo H_2O_2 , é que na maioria dos casos, os intermediários produzidos são muito mais resistentes à oxidação por H_2O_2 do que a molécula inicial do poluente (BHATTACHARJEE e SHAH, 1998). Esta uma das características que justificam o emprego PAO H_2O_2/UV .

De acordo com YUE (1993), dependendo da estrutura química do composto poluente, este processo pode apresentar a ação concomitante de três mecanismos de oxidação (sinergia de mecanismo de degradação), que contribuem para a degradação global do composto (Figura 1.1). Os mecanismos de oxidação possíveis no processo H_2O_2/UV , são:

- a) Degradação via fotodecomposição do poluente;
- b) Degradação via ataque direto do H_2O_2 ;
- c) Degradação via radicais-radicaís;
- d) Degradação via radical hidroxila.

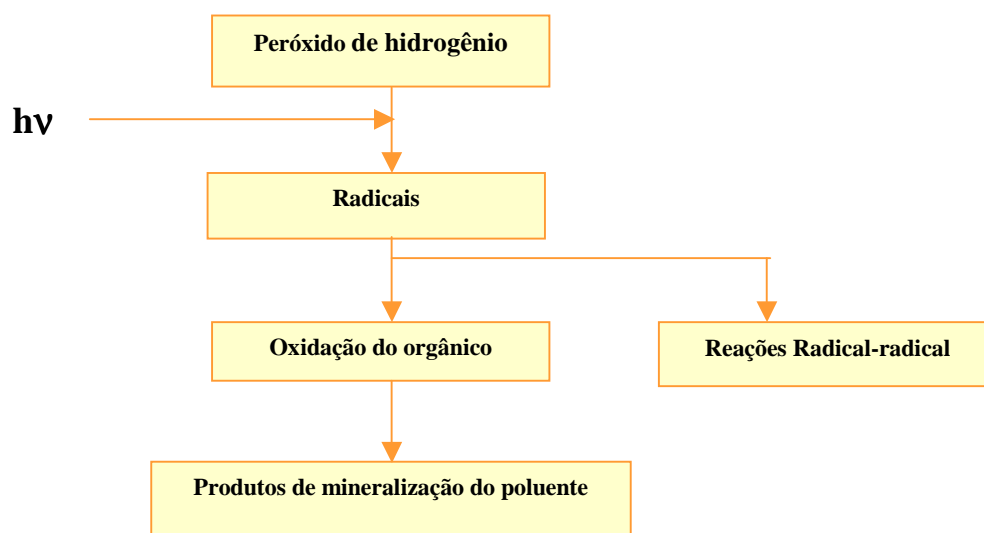


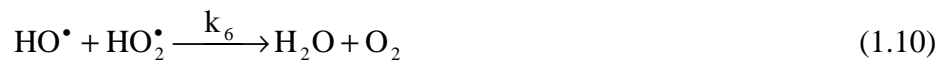
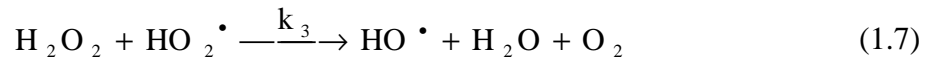
Figura 1.1. Esquema do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (YUE, 1993).

Para ocorrer oxidação do poluente via fotodecomposição, é necessário que este composto absorva a radiação na banda de emissão da lâmpada. A taxa de reação é função do coeficiente de absorção molar ($\alpha_{i,v}$) e do rendimento quântico ($\Phi_{i,v}$). Consequentemente, para que a reação de fotodecomposição do poluente contribua significativamente na cinética global da degradação deste no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, torna-se necessário um alto coeficiente de extinção molar e que o rendimento quântico seja de valor considerável (BHATTACHARJEE e SHAH, 1998).

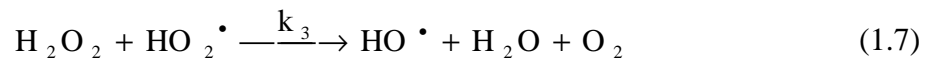
De acordo com LEGRINI *et al.* (1993), o radical hidroxila formado através da fotodecomposição do peróxido de hidrogênio, Equação (2.5), é capaz de iniciar uma cadeia de reações através dos mecanismos: a) abstração de hidrogênio, b) adição eletrofílica ou transferência de elétrons. No processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, há outros fatores que afetam a taxa de reação da foto-oxidação do peróxido hidrogênio. Consequentemente também, a taxa de produção de radicais hidroxila. São eles: o pH, a intensidade de luz e a concentração inicial de peróxido (YUE, 1993).

O mecanismo da reação da fotodecomposição do peróxido de hidrogênio, em água pura, foi estudado extensivamente por LEA (1949), WEISS (1952) e DANTON e ROWBOTTOM (1953). Foram propostos os seguintes mecanismos descritos abaixo:

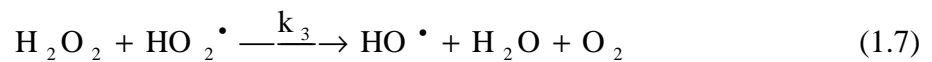
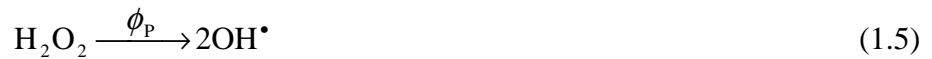
a) Mecanismo de LEA (1949):



c) Mecanismo de WEISS (1952):



d) Mecanismo de DAINTON e ROWBOTTOM (1953):



Em estudo recente, BENITEZ *et al.* (1996) utilizaram o PAO H₂O₂/UV ($\lambda = 253,7$ nm) para degradar o ácido *protocatechuic* em um reator de mistura sob regime batelada (lâmpada UV imersa no centro). Estudaram o efeito do pH (faixa: 2 - 9) e constataram que, a conversão do ácido *protocatechuic* era favorecida diretamente com o crescimento do pH. Observaram, também, o efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio (0,95 mM- 9,85 mM) sobre a conversão. Concluíram que para, uma determinada concentração inicial do ácido, quanto maior for a concentração inicial do peróxido, maior será a conversão. Neste trabalho a concentração inicial do composto orgânico foi mantida constante em todos os experimentos e não foi estudado o comportamento do carbono orgânico total (TOC). O efeito da temperatura sobre a (faixa de 10 °C -40 °C) a taxa de degradação foi estudado, objetivando-se determinar a energia de ativação. Observaram o cumprimento da lei Arrhenius.

STEFAN *et al.*, (1996) estudaram a degradação de acetona em soluções aquosas diluídas por via PAO H₂O₂/UV (lâmpada policromática, $\lambda = 200$ nm - 300 nm). O sistema operou com a solução em reciclo através de um tanque e do fotorreator *Rayox*, em regime batelada, a temperatura foi de 25 °C. O efeito do pH sobre a taxa inicial de reação foi estudado para pH para os seguintes valores: 2, 4, 7 e 10. Concluíram que: a) O pH na faixa 2 -7 não afeta significativamente a taxa inicial de reação de degradação da acetona assim como a da reação de fotodecomposição do peróxido de hidrogênio; b) Para o pH 10 a taxa inicial de reação de degradação da acetona diminui, no entanto, a taxa inicial da reação de fotodecomposição do peróxido de hidrogênio, cresceu. Neste trabalho, a concentração inicial de peróxido variou na faixa de: 0-15,71 mM. Observaram que, na faixa de 4-7 mM, a taxa inicial de degradação da acetona, passava por um máximo (concentração inicial de acetona: 1 mM). Observou-se também que o efeito da concentração inicial da acetona sobre a taxa inicial de reação era positivo.

MARTÍN *et al.* (2000) utilizaram a técnica H₂O₂/UV ($\lambda = 253,7$ nm) na descolorização de água de abastecimento urbano. Estudaram o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio e da intensidade de radiação incidente no fotorreator do tipo isoactínico (batelada com reciclo) sobre o TOC, mantendo o pH em 3,5. Observaram que a conversão do TOC aumentou com o crescimento da intensidade de radiação. Foi alcançada uma conversão de 50 % nos primeiros 150 min de corrida para a condição que apresentava maior intensidade de radiação no sistema. Propuseram modelo cinético

baseado nos TOC, concentração de peróxido de hidrogênio e taxa de absorção volumétrica de fótons (taxa inicial de reação foi tomada como base).

ALFANO *et al.* (2001) estudaram a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético – também conhecido como 2,4-D – pelo PAO H₂O₂/UV ($\lambda = 253,7$ nm), objetivando desenvolver um modelo cinético. Utilizaram um reator isotérmico tipo tanque perfeitamente agitado iluminado através da base, variaram as razões entre a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e a concentração inicial do 2,4-D ($r = \frac{C_{H_2O_2}^0}{C_{2,4-D}^0}$). Os valores para concentração inicial do 2,4-D e as razões entre a

concentração inicial de peróxido e a concentração inicial de 2,4-D, estudados foram 30, 60 e 90 ppm e 0, 1,1, 6,8 e 15,8 respectivamente. Mostraram que a redução da concentração de 2,4-D e de seus principais intermediários a níveis de não-detecção, nas primeiras duas horas de corrida e a redução de 70% do TOC; para a concentração inicial de 2,4-D de 30 ppm e $r = 15,8$, em 6 horas de processo. Propuseram um modelo cinético (com base na quantidade de energia radiante absorvida - modelos de emissão) para a degradação do H₂O₂ e do 2,4-D, incluindo seus principais compostos intermediários.

ALFANO *et al.* (2001) estudaram a degradação do 2,4-D pelo PAO H₂O₂/UV, utilizando um reator isotérmico tipo tanque perfeitamente agitado iluminado através da base. Variaram as razões entre a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e concentração inicial de 2,4-D ($r = \frac{C_{H_2O_2}^0}{C_{2,4-D}^0}$) e a característica de emissão espectral da

lâmpada. No estudo do efeito das razões $C_{H_2O_2}^0 / C_{2,4-D}^0$ (Faixa estudada: 0-30) sobre a taxa inicial de reação, foi encontrado a taxa inicial de degradação do 2,4-D aumenta com o aumento da razão "r". Por outro lado, a conversão do TOC não apresentou um valor ótimo com relação a razão. No estudo relativo sobre o efeito da característica de emissão espectral da lâmpada, utilizaram três distintas lâmpadas ultravioleta, ou seja: a) 360 W (λ de 220-760 nm), b) 40 W ($\lambda = 253,7$ nm) e c) 15 W ($\lambda = 253,7$ nm). Encontraram que a degradação do 2,4-D era favorecida com o aumento da potência, principalmente a lâmpada de 360 W, pois emite abaixo de 250 nm, onde a absorção do peróxido de hidrogênio é mais importante.

1.3.2 Processo com O₃/UV

O uso do ozônio para degradar material orgânico presente em água (Ozonização Direta), tem sido frequente devido ao grande potencial de oxidação deste gás ($E^0 = 2,07$ V). A eficiência processo depende da natureza química do composto, da pressão do sistema, da temperatura e do pH. O ozônio tem sido usado comercialmente na oxidação de uma variedade de compostos orgânicos, sendo que alguns organoclorados, ácidos carboxílicos e alcanos, são refratários ao ozônio, o que mostra a seletividade oxidativa deste gás. Por outro lado, em alguns processos de ozonização, são produzidos compostos mais tóxicos do que a molécula inicial do poluente visado. Em um processo ozonização direta de orgânicos dissolvidos em água, além da degradação destes via ataque direto do ozônio molecular, há a degradação via ataque radical hidroxila, gerado pela decomposição do ozônio na solução aquosa (BHATTACHARJEE e SHAH, 1998). A reação de decomposição é catalisada pelo pH assim como pela radiação ultravioleta absorvida. Logo em processo O₃-UV é menos seletivo, apresenta taxa de degradação maior que o processo de ozonização direta, e ao mesmo tempo, leva a mineralização do poluente.

De acordo com YUE (1993) e BHATTACHARJEE e SHAH (1998), dependendo da estrutura química do composto poluente, o processo O₃/UV pode apresentar a ação concomitante de mecanismos possíveis de oxidação (sinergia de mecanismo de degradação), que contribuirão para a degradação global do composto (Figura 1.2). Os mecanismos de oxidação possíveis em um PAO O₃/UV são:

- a) Degradação via fotodecomposição do poluente;
- b) Degradação via ataque direto do ozônio molecular;
- c) Degradação via radicais-radicaís;
- d) Degradação via radical hidroxila.

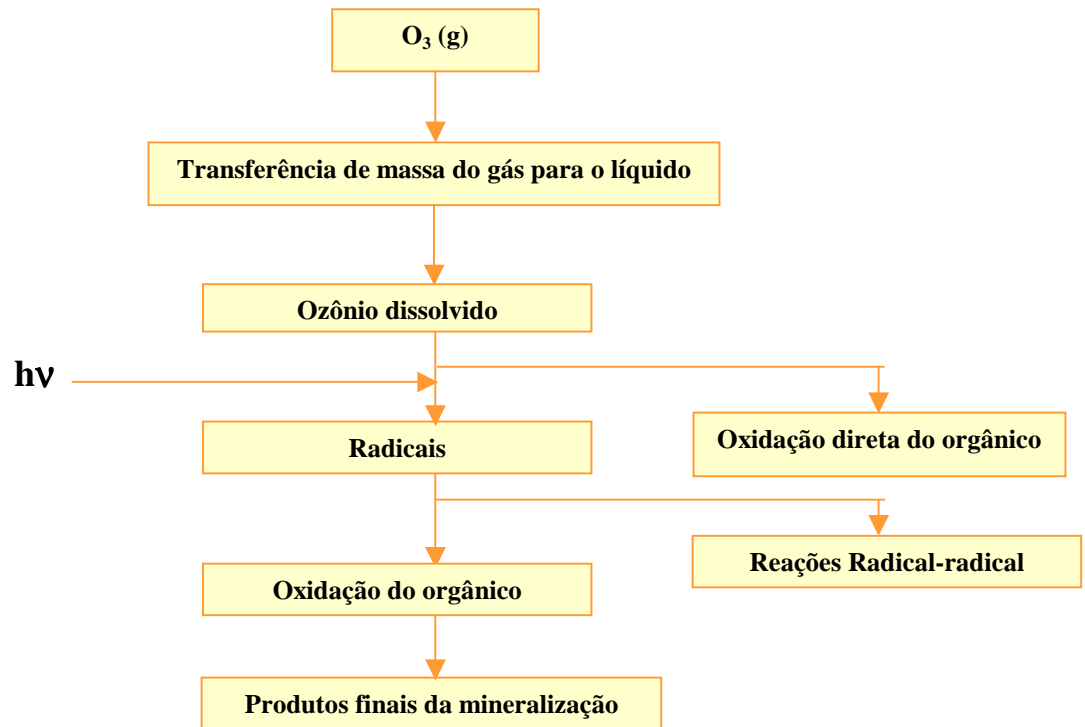


Figura 1.2. Esquema do processo O_3/UV (YUE, 1993).

Como sugere Figura 1.2, o PAO O_3/UV trata-se de um processo complexo, uma vez que envolve sinergia entre os mecanismos de oxidação e além de necessário, o ozônio ser dissolvido na solução aquosa antes de ser fotolisado pela radiação UV. Esta última característica do ozônio traz ao sistema complicações adversas no âmbito da transferência de massa gás-líquido (processos limitados pela transferência de massa gás-líquido), uma vez que o ozônio é um gás pouco solúvel e tempo de meia-vida pequeno, em água. Conseqüentemente, requer equipamentos que ofereçam dispersão gasosa com valores altos de K_{La} , área interfacial e tempo de retenção da fase gasosa (TREYBAL, 1982).

Sistemas limitados pela transferência de massa gás-líquido, onde o contato entre as fases é feito eficientemente, geram dispersão gasosa com as características citadas anteriormente. Contato gás-líquido eficiente é obtido através da imposição de nível de turbulência ao sistema através do processo de injeção da fase gasosa na fase líquida. Em termos de coluna de borbulhamento, vem sendo aplicado este princípio de dispersão, assim como o princípio da operação co-corrente descendente..

De acordo com DANCKWERTS (1970), gases instáveis em líquidos como no caso do ozônio em água, é filosoficamente impossível o líquido saturar-se com o gás, atingindo sim a uma concentração de estado-estacionário. Esta concentração de estado estacionário torna-se mais próxima da concentração de saturação prevista teoricamente pela lei de Henry, quanto mais eficiente for o contato físico, representado pelo número de Damkohler (para reações de primeira ordem pode ser definido por $Da = k / K_{LA}$), ou seja, quanto menor este número, mais eficiente é o equipamento.

Absorção gasosa acompanhada de reação química trata-se de um processo onde a transferência de massa ocorre em paralelo com a reação química (Figura 1.3). Ambos os processos ocorrem no mesmo elemento de volume (fase líquida) e devem ser considerados conjuntamente.

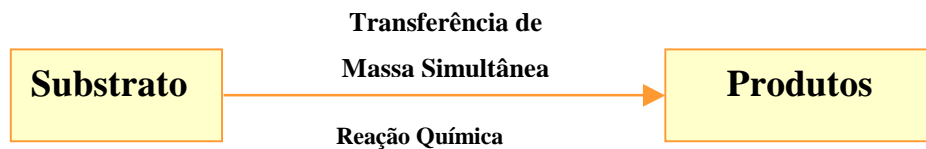


Figura 1.3. Esquema da absorção gasosa com reação química.

Um processo de absorção pode ser acelerado pela reação química. Embora esta aceleração do processo dependa de muitos fatores, pode-se afirmar que depende primariamente do tipo de reação química e da sua taxa.

De forma similar a um processo de absorção física, i.e.: sem reação química, o modelo dos dois filme de Higbie, tem sido utilizado para descrever também processo de absorção com reação química. Este modelo considera que nas vizinhanças da interface gás-líquido existe um filme líquido (para sistema onde o gás é pouco solúvel no líquido) onde reside a resistência global à transferência de massa. A espessura total do filme é composta da espessura do filme referentes a absorção física e a absorção com reação química.

Para uma coluna de borbulhamento, assumindo-se que não haja resistência na fase gasosa como no caso da transferência do ozônio para água, a resistência a transferência de massa só existirá no lado líquido perto da interface. O processo de absorção pode ser descrito por um balanço de massa sobre a fase líquida (Dispersão axial) (CHARPENTIER, 1982), ou seja:

$$D_l \frac{d^2 G_a \beta V dx}{dx^2} - q_l dC_a + Ek_L a (C_a^* - C_a) V dx - \beta r_a V dx = 0 \quad (1.11)$$

em que:

q_l :	Vazão do líquido
β :	Fração de líquido na dispersão gasosa;
$C_a; C_a^*$	Concentração do gás no seio da fase líquida e de equilíbrio com o gás;
$K_L a$	Coefficiente volumétrico de transferência do lado líquido;
D_l :	Coefficiente de dispersão na fase líquida;
E :	Fator de aceleração da absorção devido a reação química;
R_a :	Taxa de reação química

Como pode ser apreciado na Equação (1.11), o processo de absorção com reação química está fortemente conectado com: 1.) A hidrodinâmica do escoamento bi-fásico, o que está caracterizado por β e D_l , 2.) Termodinâmica Química, caracterizado pela solubilidade do ozônio, Difusividade do soluto; 3.) Cinética física da transferência de massa, caracterizado por $K_L a$ e 4.) Cinética química, caracterizado pela taxa da reação e ordem da reação.

De acordo com CHARPENTIER (1982), a escolha do reator é ditada pela competição entre a cinética física e química no âmbito da transferência de massa entre gás e líquido. Sendo a absorção acompanhada por uma reação química irreversível no líquido, a cinética que rege este processo leva regime químico ou difusivo dependendo do processo de absorção ser limitado pela reação química ou pela transferência de massa. Esta dependência pode ser expressa pelo chamado “Número de Hatta (**Ha**)”. Este número define ambos o tipo de reação e o regime cinético. Este número define se a reação ocorre no filme líquido próximo a interface, no seio da fase líquida ou em ambos, a ver:

Tabela 1.1: Característica de processo (Charpentier , 1982).

Número de Hatta	Características dos processos de absorção com reação química.
Ha >> 3:	1.) Regime: Difusivo; 2.) Reação ocorre dentro do filme líquido próximo da interface – não se encontra gás dissolvido no seio do líquido 3.) Tipo de Reação: Instantânea ou rápida. e 4.) Reação é controlada pela área interfacial, logo reatores que criem alta área interfacial é adequado;
Ha << 0,3:	1.) Regime: Cinético; 2.) Reação ocorre no seio da fase líquida – encontra-se gás no seio da fase líquida – concentração no seio da fase líquida mantêm-se próxima da saturação; 3.) Tipo de Reação: Lenta; e 4.) Reação não é controlada pela área interfacial, é necessário alta retenção líquida;
0,3 < Ha < 3:	1.) Regime: Intermediário; 2.) Reação ocorre em ambos: no seio da fase líquida e na filme líquido próximo a interface; 3.) Tipo de Reação: Moderada, 4.) Processo necessita tanto de uma área interfacial alta como também alto valor para a retenção líquida.

Numero de Hatta indica a importância relativa da reação química comparada com a transferência de massa e permite-nos definir exatamente o regime cinético de absorção (CHARPTENTIER, 1981), para o caso de um processo de ozonização direta, temos que o Número de Hatta pode ser obtido através de:

$$Ha = \frac{(k_2 D_{O_3} [M])^{1/2}}{k_L} \quad (1.12)$$

O fator de reação, que representa o aumento na taxa de absorção do gás sobre a absorção sem reação química devido a presença de reação química, é ser medido dentro do intervalo de tempo em que a estequiometria da reação é constante. No caso de um processo de ozonização é representado por:

$$E_s = \frac{\Delta(M_{O_3}/t)}{K_L a [O_3^*] V} \quad (1.13)$$

Em que: 1) $K_L a [O_3^*] V$ representa taxa de transferência de ozônio para solução (sem reação química); 2) Concentração de saturação do ozônio em água (O_3^*) é obtido na literatura disponível.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido ($K_L a$) é obtido através de um balanço de massa no sistema sem poluente (ROTH e SULLIVAN, 1981; CROUE *et al.*, 1989), ou seja:

$$K_L a ([O_3^*] - [O_3]) = \frac{d[O_3]}{dt} + r_{O_3} \quad (1.14)$$

Os processos degradativos que envolvem ozônio são processos heterogêneos com relação ao número de fases presentes no sistema, ou seja, ozônio é introduzido no sistema através da fase gasosa, sendo necessária ocorrer sua dissolução para que reaja na fase líquida com os poluentes. Quando dissolvido em água, o ozônio tende a se decompor, contudo, estudos cinéticos dessa decomposição mostram que a ordem da reação, com respeito à concentração do ozônio dissolvido varia entre um e dois, e que essa reação é lenta, de forma que não se considerara o fator de aceleração pela reação na absorção do ozônio (YUE, 1993).

A velocidade de decomposição do ozônio em água é aumentada pelo aumento do pH, e os produtos dessa decomposição (radicais livres, dentre eles o radical hidroxila) são oxidantes mais potentes que o próprio ozônio, ou seja, em condições que favoreça a decomposição do ozônio em água também irá favorecer a oxidação de orgânicos (YUE, 1993).

Como a maior dificuldade deste processo é a transferência de massa do ozônio gasoso para a solução foram desenvolvidos estudos de propriedades físico-químicas do sistema ozônio e água. MATROZOV (1976), que obteve uma expressão para a difusividade molecular do ozônio em água:

$$D_{O_3, \text{água}} = (4,27 \pm 0,04) \times 10^{-15} T / \mu \quad (1.15)$$

Em que T é a temperatura em Kelvin, μ é a viscosidade em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A Equação (1.15) é válida para uma faixa de temperatura entre 18 a 30,4 °C (com valor a 25°C de $1,47 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), e obedecendo a teoria da difusividade de

Stokes-Einsten, pois as concentrações do componente era muito baixa, aproximando da idealidade.

Dados sobre a concentração de equilíbrio para o sistema ozônio em água, são questionados criticamente por ROTH e SULLIVAN (1981), que afirmam os valores publicados tratam-se da concentração de estado estacionário para uma determinada condição de operação. Baseiam-se em DANCKWERTS (1970) e através da aplicação de um balanço de massa ao sistema ozônio água (reator em regime semi-batelada com mistura perfeita) conseguem determinar uma expressão ($H = 3,84 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0,035} \exp(-2428/T)$) para a determinação da constante de Henry em função da temperatura e do pH, (com as respectivas faixas de temperatura e pH: 3,5 °C - 60 °C, 0,65 - 10,2).

Por outro lado SOTELO *et al.* (1989), com base nos resultados de ROTH e SULLIVAN (1981), realizaram um estudo mais abrangente e sugeriram expressões para a constante de Henry em função do pH, temperatura, força iônica (com as respectivas faixas de temperatura, pH e força iônica: 0 °C - 20 °C, 2 - 8,5, 10^{-3} M - 5×10^{-1} M) e tipo de sal utilizado para controle do pH e força iônica (fosfato de sódio, carbonato de sódio, sulfato de sódio, cloreto de sódio), utilizando um balanço de massa ao sistema ozônio água (reator em regime semi-batelada com mistura perfeita).

Vários estudos foram desenvolvidos sobre o mecanismo de decomposição de ozônio em água, sendo os mais usados na literatura o de WEISS (1935) e o de STAEHELIN e HOIGNÉ (1982), ou seja:

a) Mecanismo de WEISS (1935);



b) Mecanismo de STAEHELIN e HOIGNÉ (1982);



STAEHELIN e HOIGNÉ (1982) propuseram mecanismo de decomposição de ozônio em água, iniciadas por íons OH^- . Variou-se o pH de 8 a 10, raptores de radicais OH^\bullet entre 10^{-4} M a 10^{-2} M, concentração inicial de ozônio de $0,3 \mu\text{M}$ a $50 \mu\text{M}$ e temperatura de 20°C . Os resultados mostraram que o tempo de meia vida era menor para um pH maior e crescia quando a concentração de raptores aumentava. Com isso encontrou-se uma taxa de decomposição de pseudoprimeira ordem para pH constante e na faixa trabalhada. Neste mesmo trabalho foi estudada a decomposição iniciada por peróxido de hidrogênio, onde se verificou que a reação do ozônio diretamente com peróxido de hidrogênio é muito lenta, mas a reação com o íon HO_2^- , produzido pela ionização do H_2O_2 em água, é bem rápida. Entretanto, a concentração deste íon mostrou-se diminuir com pH baixo. Este estudo foi estendido por STAEHELIN e HOIGNÉ (1985), onde foi utilizado variação de promotores e inibidores orgânicos de reação em cadeia de radicais, com faixa de pH entre 3,5 a 8,2, temperatura de 20°C , observando mesmo comportamento de pseudoprimeira ordem.

SOTELO *et al.* (1987) realizaram um estudo da decomposição do ozônio em água, sugerindo uma expressão para taxa de reação e energia de ativação, utilizando uma faixa de temperatura de 10°C a 40°C e uma de pH de 2,5 a 9. Entretanto, o mecanismo da reação usado foi o proposto por Weiss em 1935.

PRAT *et al.* (1990) estudaram a descolorização da água de branqueamento de indústria de papel através dos processos O_3 e O_3/UV ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$). O sistema operou

com a solução em reciclo através de um tanque e do reator. O aumento pH (faixa de 2,18-11,15) teve um efeito positivo na conversão final do processo de O₃, entretanto o seu comportamento não foi estudado para processo O₃/UV. Na análise da concentração de ozônio dissolvido (5,4 ppm - 32,4 ppm) observou-se que as conversões dos processos estudadas aumentavam com o seu crescimento. A evolução do TOC não foi avaliada neste trabalho. Não houve diferença na descolorização entre as técnicas O₃ e O₃/UV para este caso, onde todas as corridas foram realizadas a 20 °C.

STOCKINGER *et al.* (1996) utilizaram a técnica de ozonização para degradar o *n-methylmorpholine-n-oxide*, em um reator semibatelada a temperatura de 21 °C. O efeito do aumento do pH (faixa de 4-8,5) foi observado ser positivo no consumo do composto orgânico e do TOC. Após 46 horas de reação com pH 8,5 alcançou-se nível de TOC não detectável.

BELTRÁN *et al.* 1. (1998) realizaram uma pesquisa sobre a degradação de compostos nitroaromáticos (nitrobenzeno e 2,6-dinitrotolueno) utilizando a técnica de ozonização, em um reator operando da forma semibatelada. Foram estudados os efeitos provocados pelo aumento da alimentação de O₃ gasoso (faixa de 3x10⁻⁵ mol.min⁻¹ - 7x10⁻⁴ mol.min⁻¹) e temperatura (faixa de 2 °C - 30 °C) e constatou-se um favorecimento na conversão dos dois compostos. A elevação da concentração inicial dos compostos orgânicos (faixa de 5x10⁻⁶ M - 8x10⁻⁵ M) e dos raptores de radicais (10⁻⁴ M - 10⁻¹ M) desfavoreceu a conversão para os dois compostos. No aumento do pH 2 para 9 houve um melhoramento na conversão dos dois compostos, mas no aumento do pH 9 para 12 teve um crescimento na conversão do 2,6-dinitrotolueno e uma diminuição da conversão do nitrobenzeno.

BELTRÁN *et al.* 2. (1998) utilizaram o PAO O₃/UV para degradar compostos nitroaromáticos (nitrobenzeno e 2,6-dinitrotolueno), em um reator operando de forma semibatelada com uma lâmpada no centro. Estudaram o efeito do aumento da alimentação de ozônio gasoso e concluíram melhorar a conversão. No aumento do pH 2 para 7 houve um efeito positivo, mas no aumento do pH 7 para 12 teve uma inibição da oxidação. A elevação da concentração inicial dos raptores de radicais (10⁻³ M-5x10⁻² M) desfavoreceu a conversão.

1.4. Degradação do Herbicida Atrazina

A atrazina (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-1,3,5 triazine) é um herbicida do grupo das triazinas, com massa molecular de $215,68 \text{ g.mol}^{-1}$, possui solubilidade em água de 33 ppm à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ponto de fusão de $171\text{-}174 \text{ }^\circ\text{C}$, massa específica de $1,187 \text{ g/cm}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e sua fórmula estrutural esta descrita na Figura 1.4.

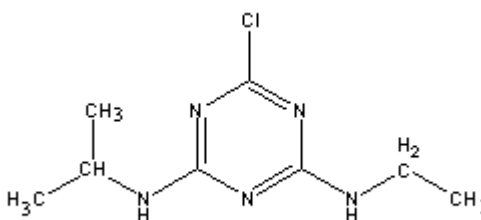


Figura 1.4: Fórmula estrutural da atrazina.

O herbicida atrazina em contato com seres humanos pode causar câncer e efeitos mutagênicos. A EPA (*Environmental Protection Agency*) estipulou um limite de concentração 3 ppb de atrazina em águas de mananciais.

A atrazina é uma substância de difícil biodegradação (MASTEN e DAVIES, 1994), e por esse motivo, há uma necessidade de utilização de processos oxidativos mais eficientes, como por exemplo, aqueles onde haja produção de radicais hidroxilas.

Na década passada, sugeriram alguns estudos de degradação da atrazina em determinados processos oxidativos, como: fotólise direta (BELTRÁN *et al.*, 1993; ARÁNTGUI *et al.*, 1995) utilizando reator tipo tanque com fonte ultravioleta no centro e fotorreator anular; ozonização direta (ADAMS E RANDTKE, 1992; ACERO *et al.*, 2000; NÉLIEU *et al.*, 2000; BELTRÁN *et al.* 1994 I) utilizando absorvedores tipo tanque com injeção por difusor de bolhas e coluna de absorção tipo pool; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (BELTRÁN *et al.*, 1993; ARÁNTGUI *et al.*, 1995) utilizando reator tipo tanque com fonte ultravioleta no centro e fotorreator anular; O_3/UV (BELTRÁN *et al.* (1994 II;) utilizando reator tipo tanque com fonte ultravioleta no centro; trabalharam direcionando mecanismos cinéticos.

Na degradação da atrazina via processos que envolvam radicais hidroxilas e ozônio direto há formação dos principais sub-produtos i.e: Deetilatrizona (DEA), Deisopropilatrizona (DIA), Deetildeisopropilatrizona (DEDIA), 4-acetamido-2-chloro-

6-isopropilamino-s-triazina (CDIT), 4-acetamido-2-chloro-6-etilamino-s-triazina (CDET), 4-acetamido-6-amino-2-chloro-s-triazina (CDAT), 2-chloro-4-etilimino-6-isopropilamido-s-triazina (ATRA-imina) e 6-amino-2-chloro-4-etilimino-s-triazina (DIA-imina) (ACERO *et al.*, 2000; NÉLIEU *et al.*, 2000). (De acordo com BELTRÁN *et al.* (2000) os sub-produtos DEA, DIA e DEDIA absorvem radiação ultravioleta.) A Figura 1.5 apresenta esquema dos produtos derivados da degradação da atrazina via ozônio e radicais.

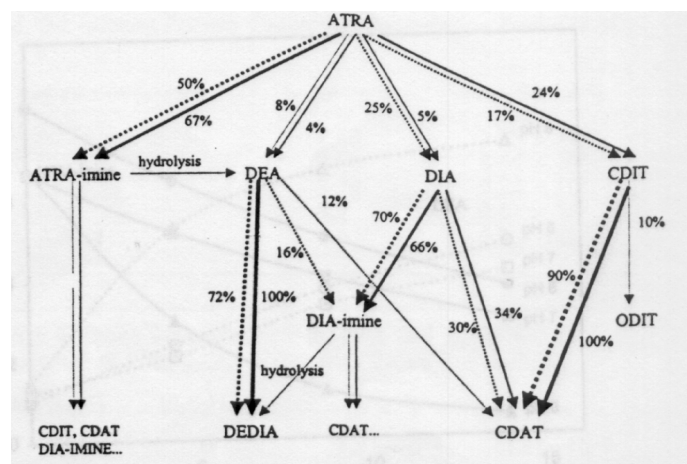


Figura 1.5: Degradação da atrazina e formação de produtos de degradação por ozônio (—) e radicais hidroxilas (...).

ADAMS e RANDTKE (1992) estudaram o processo de degradação da atrazina via O₃ utilizando uma coluna de borbulhamento, fluxo contracorrente, com reciclo e em regime contínuo. Estudaram a variação da temperatura (15 °C, 20 °C e 25 °C) e pH (5, 7 e 9), com objetivo de analisar as substâncias intermediárias obtidas por esse tipo de degradação, partindo de concentrações iniciais na ordem de 10 µg/l. Chegou-se a conclusão de que dentro da variedade de condições utilizadas, a deetilatraxina ocorreu em concentrações significantes, em relação a atrazina, também outros produtos intermediários foram identificados como a deisopropilatraxina, 2-cloro-4,6-diamino-s-triazina, 2-amino-hidroxi-6-isopropilamino-s-triazina, deisopropilatraxina amida entre outros.

BELTRÁN *et al.* (1993) realizaram estudo da degradação da atrazina por UV e H₂O₂/UV, onde se usou um reator tipo tanque operado em regime batelada, perfeitamente agitado, contendo lâmpada UV imersa em seu centro. Verificaram o efeito da variação das concentrações iniciais de atrazina e de peróxido. Concluíram que:

a) Processo UV: A conversão obtida foi de 90%, em relação a atrazina, para 22 minutos de corrida, para a maior concentração utilizada, usando o processo de fotólise direta; b) b) Processo H₂O₂/UV : A conversão obtida foi de 90% para 7 minutos de corrida. Realizaram um estudo sobre a variação da concentração de peróxido de hidrogênio e constataram que na concentração de 0,01 M o rendimento da reação era máximo, para a concentração de atrazina de $4,8 \times 10^{-5}$ M.

BELTRÁN *et al.* (1994 I) realizaram estudo da degradação da atrazina via ozonização direta (reator tanque semi-batelada, mistura perfeita), com uma corrente contínua de gás ozônio. Estudaram onde a influência de algumas variáveis, como pH, temperatura e raptores de radicais. Como resultado do estudo do pH obtiveram a um pH 12, uma conversão de 90%, em 3 minutos, a um pH 7, 90% em 15 minutos e a um pH 2, 80%, em 25 minutos. O efeito da temperatura (3 °C -20 °C) foi verificado positivamente para a reação. O aumento da concentração de raptores de radicais (0 M - 5×10^{-2} M) foi verificado negativamente para reação.

BELTRÁN *et al.*(1994 II) desenvolveram trabalho visando degradar a atrazina via UV/O₃. Estudaram o efeito da temperatura, da concentração de raptores de radicais e do pH. O efeito da temperatura (3 °C -20 °C) foi positivo para a reação. O aumento da concentração de raptores (0 - 0,075 M) de radicais foi negativo para a reação. O efeito do pH (2, 7 e 12) foi estudado com relação ao regime de absorção do ozônio, através do número de Hatta. Encontraram o valor do número de Hatta menor que 0,3 para pH 2 e 7, com uma pequena diferença entre eles. Para o pH 12 encontraram em alguns casos valores bem maiores que 0,3, e muito maior do que os valores encontrados com os outros pHs. De acordo com CHARPENTIER (1982) o processo de degradação da atrazina via ozônio/UV mostra a necessidade de se utilizar equipamento com alta área interfacial e retenção líquida, regime de reação intermediária. (Para processo de degradação da atrazina via ozônio direto, o número de Hatta variou com o pH: a) $Ha < 0,3$ (pH 2-7); b) $0,3 < Ha < 3$ (pH 12) (BELTRÁN *et al.*, 1994 I). O que leva a necessidade de uso de reatores que requerem alta retenção líquida (caso a) e reatores que requerem alta área interfacial e alta retenção líquida (caso b) (CHARPENTIER, 1982).

Compararam a eficiência de degradação da atrazina via O₃/UV com fotólise direta, ozonização direta e H₂O₂/UV (BELTRÁN *et al.*, 1993; BELTRÁN *et al.*, 1994

D). Foi verificado que a atrazina pode ser degradada por um sistema de ozônio/UV, à 254 nm, com 90% de conversão, em 4 minutos, a fotólise com H₂O₂ em 7 minutos, a ozonização direta em 15 minutos e fotólise direta em 22 minutos, para um mesmo pH. Este estudo foi realizado com um reator semibatelada, variando temperatura, pressão parcial do ozônio e pH.

Na pesquisa de ARÁNTEGUI *et al.* (1995) sugeriram uma cinética de degradação da atrazina por UV e por H₂O₂/UV, variando o pH de 4,8 a 9,0, concentrações iniciais do herbicida 10,8 ppm -19,9 ppm, concentrações iniciais de peróxido menores que 0,2 M e utilizando uma lâmpada com 125 W e comprimento de onda de 240-540 nm. Os resultados mostraram que com a fotólise direta obteve-se uma conversão de 90 % em 9 min para pH 7,0 e concentração inicial de atrazina de 16,1 ppm, e com H₂O₂/UV em 40 min, para pH 9,0 e concentração inicial de atrazina de 19,9 ppm.

BELTRÁN *et al.* (2000) realizaram as modelagens dos processos de ozonização direta, O₃/H₂O₂ e O₃/UV, em solução contendo atrazina em contactor gás-líquido em sistema com fluxo contínuo. Utilizou-se de águas de reservatório naturais, com pH inicial de 7,9 e 8,1, temperatura a 20 °C e considerou os principais intermediários produzidos por tais processos no mecanismo cinético e no balanço de massa: deetilatraxina, desisopropilatraxina e deetildeisopropilatraxina. Indicou-se um balanço de massa para o ozônio na fase líquida e na fase gasosa, para as outras espécies químicas na fase líquida, e no caso da radiação UV aplicada adicionou-se a contribuição para a taxa de decomposição via fotólise. Os modelos cinéticos confirmaram que a oxidação avançada da atrazina é devido as reações de radicais, principalmente os radicais hidroxilas, e que o mais eficiente sistema estudado foi o O₃/UV.

1.5. Modelagem do Fotorreator

Como neste estudo será direcionado para processos fotoativados, há a necessidade de explanar-se um pouco sobre a modelagem de um fotorreator, para fins de possível projeto.

A análise e a modelagem de um reator fotorreator, da mesma forma para os reatores convencionais, é estabelecida através dos princípios básicos da termodinâmica e dos fenômenos de transportes (momento, massa e energia). Devido as características

intrínsecas das reações fotoquímicas, torna-se muito freqüente descrever-se o balanço de energia apenas pelo balanço de energia radiante. Entretanto, no caso de reação fotoquímica altamente exotérmica faz-se necessário balanço completo de energia (ALFANO *et al.*, 1986).

Na análise e modelagem de fotorreatores, ao expressar a taxa de reação, torna-se necessário levar em conta as etapas que não são fotoativadas (etapas escuras) e aquelas fotoativadas. A metodologia para as etapas escuras é a mesma para os reatores convencionais. No caso das reações fotoativadas, tem-se que considerar o parâmetro LVRPA (*Local Volumetric Rate of Photon Absorption*), uma vez que a taxa de reação das etapas fotoativas, depende intrinsecamente do LVRPA. E por sua vez, o parâmetro LVRPA (e^a) é uma função da distribuição espacial da energia radiante dentro do espaço reacional do reator, da concentração da espécie que absorve luz e de parâmetros físico-químicos. O parâmetro LVRPA é o parâmetro fundamental para a análise e o projeto de fotorreatores. A Figura 1.6 mostra a dependência global do parâmetro LVRPA com o campo de energia radiante e as propriedades relacionadas com a conservação da massa no sistema.

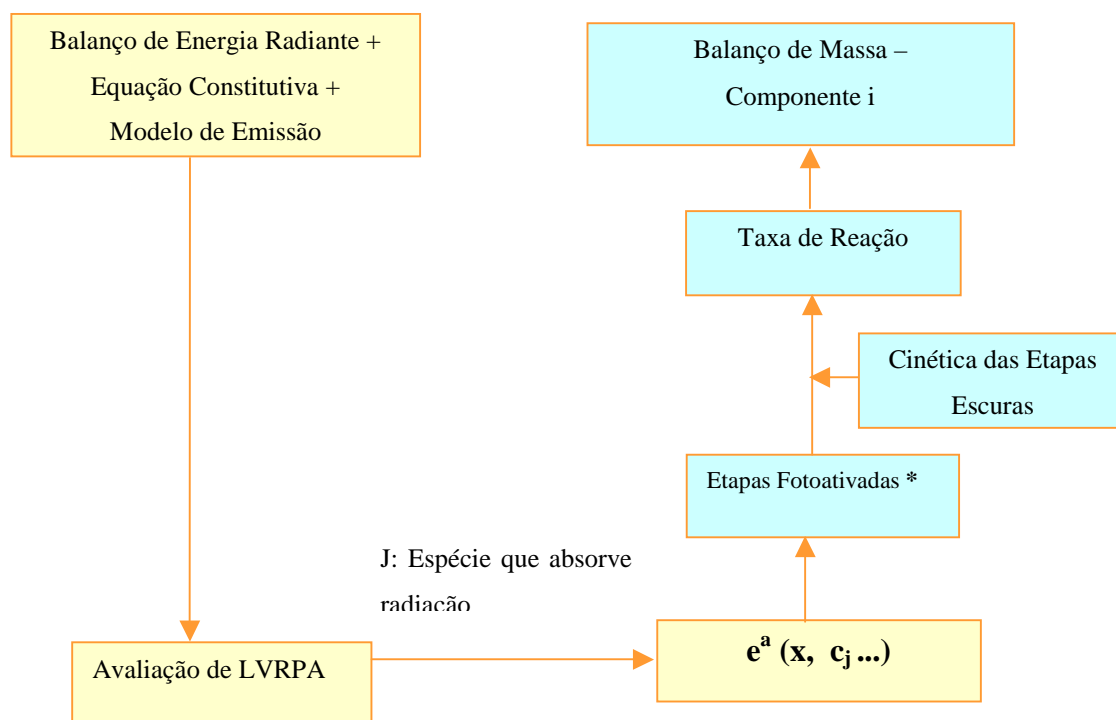


Figura 1.6: Relação entre o Campo de Radiação e a Reação Foto-química (CASSANO *et al.*, 1995).

As principais causas da não-uniformidade no campo de energia radiante e do LVRPA, em um fotorreator homogêneo, são: 1) Atenuação da radiação através da absorção da energia radiante pelas espécies fotoativadas (reagentes e/ou produtos); 2.) Características físico e geométricas do sistema (fonte de radiação-reator).

As metodologias existentes para a modelagem do campo de radiação em um fotorreator partem de um dos seguintes modelos:

1. **MODELOS DE INCIDÊNCIA:** Aqueles que geram um modelo matemático que assume a existência de uma distribuição de energia radiante nas vicissitudes do reator. O fator determinante para estes modelos é a energia radiante na parede do reator, sendo determinada experimentalmente;
2. **MODELOS DE EMISSÃO:** Aqueles que propõem um modelo de emissão para a fonte de energia radiante e que através deste o algoritmo de incidência é obtido. (Fornecem a condição de contorno para energia radiante dentro do reator.)

A principal diferença entre as duas metodologias acima está na dependência espacial proposta para distribuição de energia radiante. Os modelos de incidência visualizam a energia sendo propagada em planos normais ao eixo do reator. Não identificam a dependência com o eixo coordenado. Os modelos de emissão por sua vez, incorporam uma terceira dimensão.

Os tipos de modelos de emissão que existem são:

1. **MODELO LSPP** (*Line Source with Parallel Plane Emission*) : Considera a lâmpada como uma fonte linear que emite radiação em planos paralelos aos seu axis;
2. **MODELO LSSE** (*Line Source with Spherical Emission*): Considera a emissão esférica de cada elemento pontual que compõe a fonte linear;
3. **MODELO ESVE** (*Extense Sourcen with Volumetric Emission*) : modelo da fonte extensa, introduz o raio da lâmpada como parâmetro de projeto (Lâmpada é considerada como um cilindro perfeito).

Os modelos de incidência não podem ser utilizados sem uma abordagem experimental sistemática (não importa a precisão do modelo). Precisam de um ou dois parâmetros experimentais de ajuste que dependem do tamanho do fotorreator. Desta forma se a meta final é promover uma metodologia para um projeto de um fotorreator comercial, esta metodologia deve ser evitada (ALFANO *et al.*, 1986). Deve-se utilizar métodos que incorporem a o campo de radiação na modelagem.

1.5.1 MODELO LSPP

Este modelo tem uma abordagem muito ideal, assume a lâmpada como segmento de reta, onde cada ponto emite radiação em planos perpendiculares ao eixo da lâmpada (Figura 1.7).

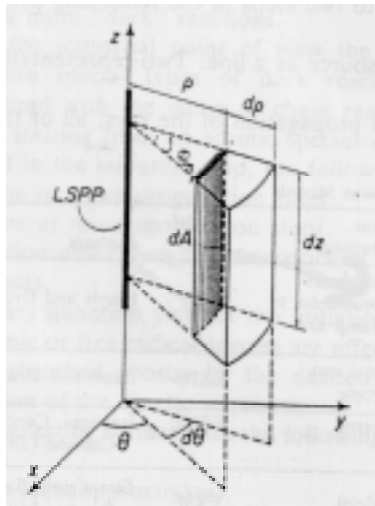


Figura 1.7: Representação geométrica do modelo LSPP.

A intensidade específica de radiação deve ser escrita como:

$$I'_v = \frac{dP_v}{dz d\theta dv} \quad (1.27)$$

em que:

P_λ : Energia por unidade de tempo;

I'_λ : Energia por unidade tempo, unidade de ângulo plano e unidade de comprimento;

ν : Frequência;

1.5.2 MODELO LSSE

Este modelo assume que a lâmpada é um segmento de reta, onde cada ponto emite radiação em todas as direções e isotropicamente (Figura 1.8), i.e., a fonte é

constituída de um número finito de segmentos (fonte pontual), estas contribuições são somadas para calcular a distribuição de energia radiante no reator.

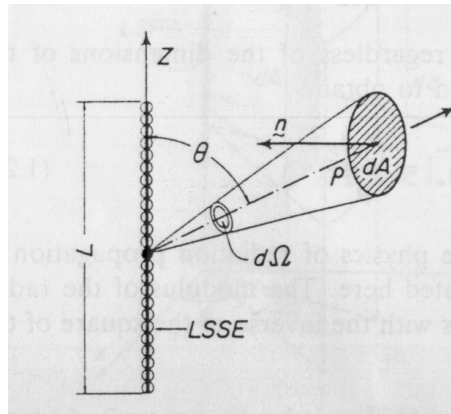


Figura 1.8: Representação geométrica do modelo LSPP.

Para este modelo a intensidade específica pode ser escrita como:

$$I_v^* = \frac{dP_v}{dz d\Omega dv} \quad (1.28)$$

em que:

P_λ : Energia por unidade de tempo;

I_λ^* : Energia por unidade tempo, unidade de ângulo sólido e unidade de comprimento;

ν : Frequência;

1.5.3 MODELO ESVE

Este modelo considera a lâmpada como um cilindro sólido, em que volume é a fonte de irradiação.(Figura 1.9).

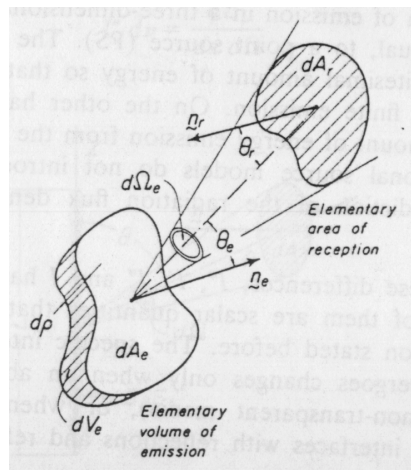


Figura 1.9: Geometria do modelo ESVE.

A definição de intensidade de radiação específica para o modelo ESVE é dada por:

$$dI_v = \frac{dP_v r^2}{dA_e \cos \theta_e dA_r \cos \theta_r} \quad (1.29)$$

em que:

- P_λ : Energia por unidade de tempo;
- I_λ^* : Energia por unidade tempo, unidade de ângulo sólido e unidade de comprimento;
- ν : Frequência;
- r : Distância entre a fonte e a área de absorção;
- A_e : Área normal da fonte de emissão;
- A_r : Área normal da superfície de absorção.

2. Equipamentos e Métodos

2.1 Introdução

Este trabalho de pesquisa realizado teve como finalidade formar um mestre e atender ao convênio científico bi-lateral, que existe entre o Departamento de Engenharia Química da UFPE (DEQ da UFPE.) (Recife, Brasil) & o "*Labortário de Engenaria de las Reaciones y Reactores do Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química*" – INTEC (Santa Fe, Argentina). Desta forma, foi desenvolvido em duas partes (ver itens 2.2.1 e 2.2.2; Figuras 2.1 e 2.2), i.e.:

Parte I: Estudo da degradação global da atrazina via H_2O_2/UV (UFPE, Recife-PE.)

Parte II: Estudos preliminares sobre a degradação da atrazina via O_3/UV (INTEC – Santa Fé, Argentina);

Dois sistemas experimentais foram montados para atender a este trabalho, estando os dois descritos no Item 2.2.

2.2 Equipamento

2.2.1 Sistema H_2O_2/UV

O equipamento utilizado, para estudo da degradação da atrazina via fotodecomposição e via H_2O_2/UV , consistiu de um fotorreator tipo anular acoplado em série a um tanque de reciclo e a um condensador do tipo bola. O sistema foi operado com a fase líquida circulando em circuito fechado (Figura 2.1). Este sistema foi denominado neste trabalho de Sistema Experimental 1.

O fotorreator foi projetado no sentido de eliminar efeito de bordas com relação a absorção de radiação ultravioleta, isto é, conservando as proporções adequadas entre o comprimento do reator e a altura útil da fonte de radiação ultravioleta (lâmpada germicida de marca Philips, Modelo TUV 30). Foi construído em vidro de quartzo (tubo interno) e vidro Pyrex (tubo externo). O tanque de reciclo utilizado foi construído em vidro Pyrex. As tubulações (diâmetro $\frac{3}{4}$ de polegada) e conexões ("T", joelhos e juntas esféricas) foram todos de vidro Pyrex. A Tabela 2.1 apresenta dados geométricos do sistema, assim como da fonte de radiação ultravioleta utilizada.

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo regular para que fossem avaliados os seguintes parâmetros: a) Parâmetros óticos (coeficiente de absorção); b) concentração de atrazina; c) Concentração de peróxido de hidrogênio dissolvido na amostra e d) pH.

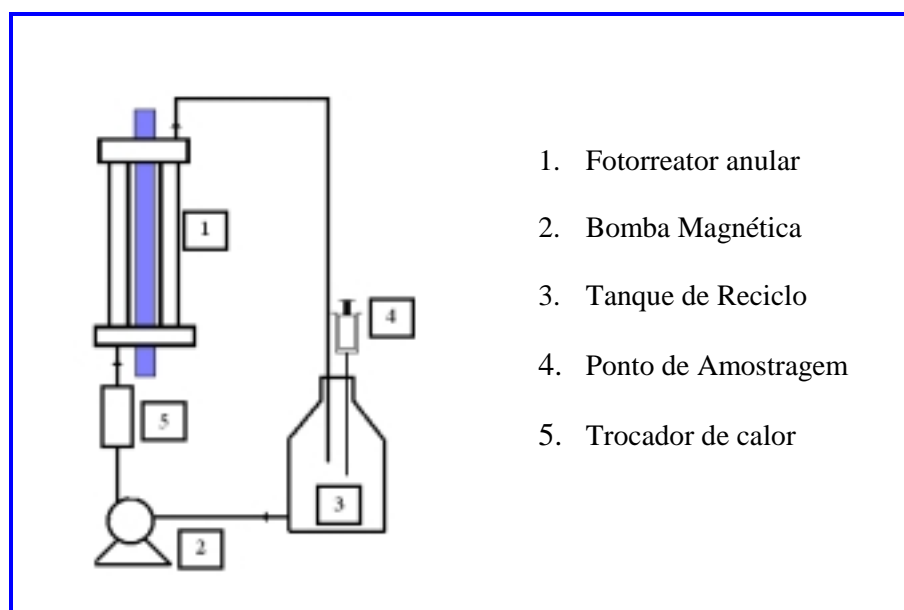


Figura 2.1: Esquema diagramático do sistema experimental para os processos de fotodecomposição e H_2O_2/UV , Sistema Experimental 1 (Recife – Brasil)

Tabela 2.1. Dados geométricos do fotorreator e da fonte de radiação ultravioleta (Recife-Brasil.)

ITEM	PARÂMETRO	VALOR
Fotorreator Anular (Tubo Externo: Pyrex®) (Tubo Interno: Quartzo (Suprasil®)	Comprimento Irradiado	48,00 cm
	Diâmetro Externo	6,00 cm
	Diâmetro Interno	4,45 cm
	Volume Irradiado	610,00 cm ³
Lâmpada Ultravioleta (Philips TUV 30)	Potência Nominal	30,00 W
	Potência a $\lambda = 253,7$ nm	9,00 W
	Comprimento Nominal	89,50cm
	Diâmetro	2,60 cm
Tanque de Reciclo (Vidro Pirex)	Volume	8.000,00 cm ³
	Volume total	8.000,00 cm ³

Ensaio foram realizados com solução aquosa de atrazina com pH inicial 6,0 e concentrações iniciais de atrazina: a) $7,75 \times 10^{-5}$ M, $5,50 \times 10^{-5}$ M, $2,21 \times 10^{-5}$ M e $1,48 \times 10^{-5}$ M (fotodecomposição) e b) $2,39 \times 10^{-5}$ M, $2,25 \times 10^{-5}$ M e $1,71 \times 10^{-5}$ M (H_2O_2 -UV). As concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e razão entre as concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio e atrazina ($r = C_p^0 / C_{atz}^0$), foram: ($1,38 \times 10^{-2}$ M, $7,78 \times 10^{-3}$ M e $3,68 \times 10^{-3}$ M) e (578,40; 346,50; 215,10 e 321,80), respectivamente (H_2O_2 /UV). A Solução de atrazina foi preparada utilizando-se água destilada. Nesta parte do trabalho, utilizou-se atrazina fornecida pela Syngenta-Norvatis (98% de pureza) e peróxido hidrogênio Nuclear P.A.(32-36,5%).

A temperatura do sistema foi mantida a $26^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ por um sistema de troca de calor (tipo condensador tipo bola), resfriado com água oriunda do sistema de abastecimento urbano à temperatura ambiente. A pressão do sistema foi mantida a 1 atm. A solução de atrazina circulou no sistema a uma vazão de $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2.2 Sistema O_3 /UV

O equipamento utilizado para estudo preliminar da degradação da atrazina por fotodecomposição, ozônio e O_3 /UV, consistiu de um sistema que envolveu uma coluna de borbulhamento co-corrente, descendente com fluxo tangencial e um fotorreator anular, com a fase líquida em circuito fechado. Estes equipamentos foram acoplados em série com o gerador de ozônio marca Fisher, Modelo 500 (Figura 2.2). Este sistema foi denominado neste trabalho de Sistema Experimental 2.

O fotorreator foi construído em vidro quartzo (tubo interno) e vidro Pyrex (tubo externo). O absorvedor foi construído em acrílico transparente para que se pudesse visualizar a dispersão gasosa. A Tabela 2.2 apresenta dados geométricos do sistema, assim como, da fonte de radiação ultravioleta utilizada (Lâmpada Germecida Philips – modelo TUV30). A placa de orifício, utilizada para introduzir as fases líquida e gasosa na coluna de borbulhamento através de um jato bifásico (líquido/gás), foi construída em teflon, tendo o orifício central de 7mm. As tubulações e conexões usadas foram de teflon.

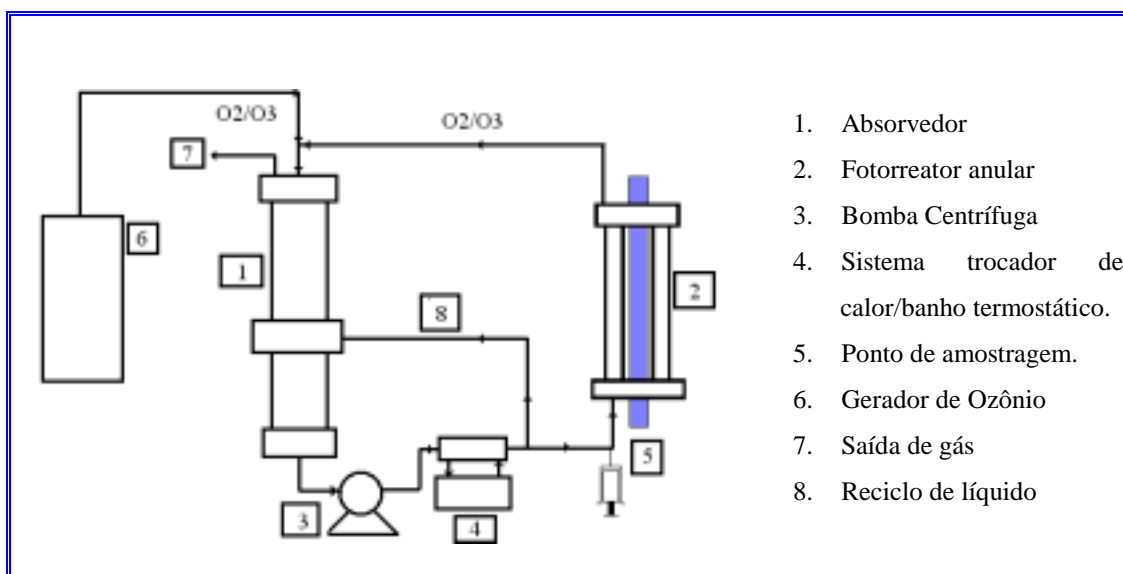


Figura 2.2: Esquema diagramático do sistema experimental para os processos de oxidação: Fotodecomposição, O_3 e O_3/UV (Sistema Experimental 2) (Santa Fé, Argentina)

Tabela 2.2: Dados Geométricos dos fotorreator, fonte de radiação ultravioleta e absorvedor

ITEM	PARÂMETRO	VALOR
Fotorreator Anular (Tubo Externo: Pyrex®) (Tubo Interno: Suprasil® Quartz)	Comprimento Irradiado	48,00 cm
	Diâmetro Externo	6,00 cm
	Diâmetro Interno	4,45 cm
	Volume Irradiado	624,00 cm ³
Lâmpada Ultravioleta (Philips TUV 30)	Potência Nominal	30,00 W
	Potência a $\lambda = 253,7$ nm	9,00 W
	Comprimento Nominal	89,50cm
	Diâmetro	2,60 cm
Absorvedor de Ozônio (Acrílico Transparente)	Diâmetro	5,00 cm
	Comprimento	80,00 cm
	Volume	1.570,00 cm ³
Volume Total:		2.440,00 cm ³

Estudos foram realizados com solução aquosa de atrazina, pH inicial 6, com as seguintes concentrações iniciais: a) $2,06 \times 10^{-5}$ M e $5,95 \times 10^{-5}$ M (fotodecomposição) b) $2,10 \times 10^{-5}$ M, $4,77 \times 10^{-5}$ M e $6,31 \times 10^{-5}$ M (ozonização direta); c) $3,70 \times 10^{-5}$ M e $5,69 \times 10^{-5}$ M (O_3/UV). A solução de atrazina foi preparada utilizando-se água destilada. A pressão parcial do ozônio, na corrente de alimentação do absorvedor, foi 0,054 atm. Utilizou-se atrazina fornecida pela "Chem Service" (98% de pureza) e oxigênio ultra-puro fornecido pela "Air-liquid". A vazão de saída e reciclo na coluna de borbulhamento são $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e $4,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. A vazão de alimentação no fotorreator: $1,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A temperatura do sistema foi controlada em 25°C por um banho termostático. A pressão do sistema foi mantida à 1 atm.

As amostras foram coletadas em intervalos de tempo regular para que fossem avaliados os seguintes parâmetros: a) Parâmetros óticos (coeficiente de absorção); b) concentração de atrazina; c) Concentração de ozônio dissolvido na amostra; d) Concentração de ozônio na fase gasosa que deixa a coluna de absorção, e) pH.

2.3 Metodologia

2.3.1 Metodologia Geral

Nos processos de Oxidação Avançada O_3/UV e H_2O_2/UV , dependendo da estrutura química do contaminante estudado, o sistema reacional poderá apresentar sinergia entre os mecanismos possíveis de degradação, i.e., além de ser degradada via ação de radicais livres, formados durante a fotólise direta do ozônio ou do peróxido de oxigênio, a atrazina, também poderá ser degradada via: ação da radiação ultravioleta (Processo H_2O_2/UV) e ação da radiação ultravioleta e ozônio molecular (Processo O_3/UV).

Com base nos possíveis mecanismos que a atrazina poderia sofrer quando degradada via os PAOs H_2O_2/UV e O_3/UV , foi tomada a precaução de, para uma dada condição operacional, investigar se há sinergia entre os mecanismos possíveis de degradação da atrazina nos processos H_2O_2/UV e O_3/UV . Este procedimento levou ao estudo da degradação da atrazina via processos de fotodecomposição e ozonização direta. A comparação entre a eficiência de tais processos, relatou sobre a importância de cada mecanismo de degradação da atrazina com relação à contribuição para a sua

degradação global, em termos de contribuição ao valor da taxa global de degradação e conversão da atrazina para uma dada condição operacional.

O processo de degradação da atrazina foi focado do ponto de vista da cinética global, onde não se investigou a formação sub-produtos nem a natureza de degradação que eles sofriam. Modelagem e desenvolvimento do processo de degradação da atrazina via oxidação através da fotodecomposição, da ozonização e dos PAOs $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV , foram realizados. A modelagem dos processos teve como base os primeiros princípios, ou seja, os princípios da conservação da matéria e de energia. A modelagem cinética desenvolvida resultou de aplicação de: a) Aproximação estado estacionário Microscópico (mssa) as altamente reativas, ou seja, os radicais livres e b) Balanço de Massa para as espécies estáveis (poluente e oxidantes). Os modelos foram ajustados aos dados experimentais de acordo com rotina de estimação de parâmetros via minimização de função (Figura 2.3). A rotina utilizada foi Levenberg-Marquardt (EDGAR e HIMMELBLAU, 1989), programada em linguagem Fortran. Os parâmetros estimados foram: a) Coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado líquido ($K_L a$); b) Constantes cinéticas, c) Rendimento quântico. Os modelos desenvolvidos neste trabalho são apresentados no Capítulo 3 e discutidos no Capítulo 4.

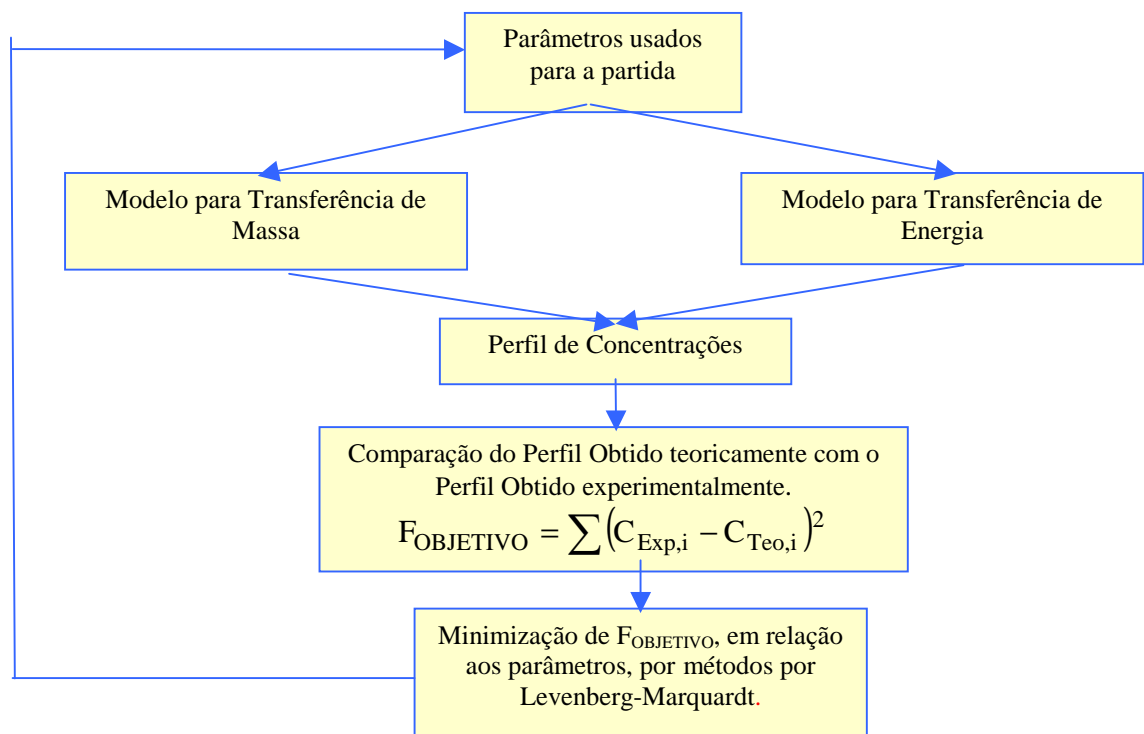


Figura 2.3: Fluxograma elaborado para rotina de obtenção de parâmetros cinéticos e de transferência de massa via técnica de otimização

É importante salientar que durante o desenvolvimento experimental dos processos que envolviam ozônio e H_2O_2 , tomou-se a precaução de verificar-se se a atrazina era oxidada pelo: a) Oxigênio molecular – corrida experimental foi feita usando oxigênio puro em lugar da mistura gasosa O_3-O_2 e sem radiação ultravioleta ou b) Peróxido de hidrogênio - corrida experimental foi realizada em presença do peróxido de hidrogênio mas sem radiação ultravioleta.

2.3.2. Metodologia Experimental

2.3.2.1 Processo H_2O_2/UV

O trabalho realizado no Departamento de Engenharia Química da UFPE (DEQ da UFPE.) (Recife, Brasil), consistiu no estudo da degradação da atrazina por três processos de oxidação, i.e.: a) Fotodecomposição ($\lambda = 253,70$ nm), e b) H_2O_2/UV . Acompanhou-se: a) Evolução temporal da concentração da atrazina na solução, b) Coeficiente de absorção, c) Concentração de H_2O_2 (para o caso do processo H_2O_2/UV) e d) pH. Variou-se a intensidade de energia radiante que chega no fotorreator, através de uma placa perfurada, para o primeiro processo.

Na pesquisa da degradação da atrazina por fotodecomposição ($\lambda = 253,70$ nm) e H_2O_2/UV monitorou-se, em cada amostra, os seguintes parâmetros:

- a) Concentração de Peróxido de Hidrogênio: Medidas foram efetuadas através do método espectrofotométrico, descrito em ALLEN (1952) (para o caso de sistema H_2O_2/UV);
- b) Concentração de Atrazina: Determinada por cromatografia em fase líquida com detector UV CG (modelo 435-B) utilizando um comprimento de onda de 222 nm, Coluna Nucleosil C8 5 μ , vazão de 1mL.min⁻¹ e fase móvel composta de uma solução aquosa de acetonitrila (Vetec) a 40% em volume;

- c) Parâmetro Ótico: (Coeficiente de Absorção): A absorvância do meio reativo foi medida em um espectrofotômetro UV-VIS, marca Spectronic modelo Genesys 2PC, a 253,7 nm;
- d) Medida de pH: Efetuada por meio de pHmetro Schott (modelo Handylab).

É sabido que, para uma determinada condição operacional, a taxa de reação e a conversão de uma reação fotoquímica dependem da intensidade de radiação disponível. Conseqüentemente, com o objetivo de verificar-se o efeito da intensidade de radiação ultravioleta que chega ao fotorreator, sobre a taxa de reação e conversão da atrazina, a fonte de radiação ultravioleta foi envolvida, externamente em todo seu comprimento útil, por uma placa de latão perfurada (furos homogeneamente distribuídos em passo triangular – diâmetro 1,20 mm e passo de 1,85 mm). De acordo como MARTÍN (1994), a intensidade de radiação que incidia no fotorreator era proporcional a fração de área perfurada na placa, Fr_A (Equação 2.1, Figura 2.4). Para o sistema estudado, esta fração teve o valor de 38%.

$$Fr_A = \frac{\pi d^2}{4p^2 \text{sen } 60^\circ} \quad (2.1)$$

em que:

- Fr_A : Fração da área perfurada;
- d : Diâmetro do furo;
- p : Distância de centro-a-centro entre dois furos (passo).

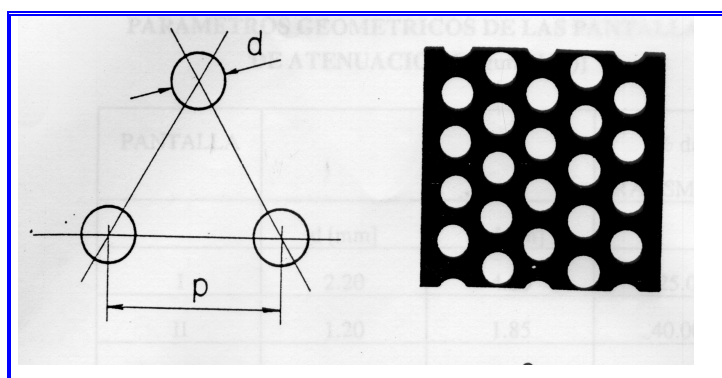


Figura 2.4: Esquema da distribuição de furos da tela usada para atenuar intensidade de radiação na entrada do fotorreator em 38% (MARTÍN, 1994).

2.3.2.1 Processos Envolvendo Ozônio

Este trabalho foi realizado no *Labortário de Engenharia de las Reaciones y Reactores* do *Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química – INTEC* (Santa Fé, Argentina). Consistiu no estudo da degradação da atrazina via três processos de oxidação, ou seja: a) Fotodegradação ($\lambda = 253,70$ nm); b) Ozonização direta e c) PAO O₃/UV. Acompanhou-se: a) Evolução temporal da concentração da atrazina na solução, b) Coeficiente de absorção da mistura reacional, c) Concentração do ozônio dissolvido (Casos que envolvem ozônio), d) pH. e) Pressão parcial do ozônio (entrada da coluna de borbulhamento).

Nos estudos preliminares realizados no INTEC (Santa Fe, Argentina), sobre a degradação da atrazina via fotodecomposição ($\lambda = 253,70$ nm), ozônio e O₃/UV, as amostras coletadas, foram divididas em duas partes (5 mL e 15 mL), sendo cada parte submetida a uma das seguintes análises:

- a) Concentração de Ozônio Dissolvido em Água: (Primeira parte da amostra). O método colorimétrico do índigo (EATON *et al.*, 1995) foi utilizado. Esta dosagem era feita de imediato devido a tendência da amostra sofrer degaseamento (perda de ozônio dissolvido devido a sua dessorção), o que iria trazer erros às medidas. Foi utilizado nestas medidas espectrofotômetro UV-Vis Cary, modelo 17 D (processos que envolviam ozônio);
- b) Concentração de Atrazina: (Segunda parte da amostra retirada). Desta parte da amostra, retirou-se 9,5 mL e somou-se 2 mL de solução de sulfito de sódio 0,080 M, que atuou como "agente congelador da reação química entre o ozônio molecular e a atrazina," pois, verificou-se que, o ozônio seguia reagindo dentro do frasco de amostra. (O sulfito de sódio foi usado como redutor do ozônio). Partindo dessa nova solução a concentração da atrazina foi determinada através de cromatografia em fase líquida, usando cromatógrafo HEWLETT PACKARD (Série 1050), com detector UV a 230 nm, Coluna Spherisorb 5 μ , comprimento 250 mm e diâmetro 4,6 mm, vazão de 1mL.min⁻¹ e fase móvel composta de uma solução aquosa de acetonitrila (Merk) a 40% em volume;

-
- c) Parâmetro Ótico: (Coeficiente de absorção) A análise foi realizada com amostra utilizada para avaliar-se a concentração de atrazina, contendo sulfato de sódio, logo se caracterizou o coeficiente de absorção ótica da mistura reacional. Utilizou-se para tal um espectrofotômetro UV-VIS Cary (modelo 17 D) (comprimento de onda de 253,7 nm) para medir a absorbância global da amostra (Processos O₃/UV e fotodecomposição);
- d) Medição do pH: Realizada através do papel indicador universal.

Tomou-se a precaução de, antes de iniciar as corridas de degradação da atrazina via ozônio e ozônio/UV, avaliar-se a concentração do ozônio presente na corrente de gás (mistura de ozônio e oxigênio molecular) que deixava o gerador de ozônio, para a condição operacional, através da pressão parcial do ozônio no gás que alimentava a coluna de borbulhamento. O método iodométrico foi utilizado para tal. A mistura gasosa era forçada a passar através de duas “armadilhas”, que continham uma solução de 110 ml iodeto de potássio a 20% em meio ácido em série, para que todo ozônio reagisse e depois fosse quantificado pelo método. Nestas análises, o ozônio foi considerado como gás ideal.

3. Modelos

A análise de fotorreatores, como para os reatores convencionais, é estabelecida através dos princípios básicos da termodinâmica e dos fenômenos de transportes (momento, massa e energia). No caso de fotorreatores, faz-se necessário a inclusão de balanço de fótons (energia radiante) nesta análise (CASSANO *et al.*, 1995).

Um processo fotoquímico inicia-se com a absorção de um fóton por uma molécula da espécie que forma um estado excitado. Outras rotas reativas, no entanto, podem ser seguidas. Consequentemente, as reações em processo fotoquímico, geralmente, ocorrem em cadeia que se compõe: em etapas “iluminadas” (etapa de inicialização e outras) e etapas escuras. Na análise de fotorreatores, as taxas destas reações são tratadas de forma peculiar a cada etapa da reação em cadeia, i.e.:

- a) Etapas escuras: Mesma metodologia utilizada para reatores convencionais, ou seja: a taxa de reação é representada por: $R_i = k f(C_i)$;
- b) Etapas iluminadas: Há de se considerar o parâmetro LVRPA – "*Local Volumetric Rate of Photon Absorption*", " e^a " - na expressão fenomenológica para a taxa de reação, ou seja: $R_{j,\lambda} = k e_\lambda^a f(C_j)$.

O parâmetro LVRPA (e_λ^a) é definido como sendo a quantidade de fótons (em unidades de energia para a um dado intervalo de frequência) que são absorvidos por unidade de tempo e unidade de volume. Trata-se uma função da distribuição espacial da energia radiante, representada pela Intensidade Específica Espectral (I_γ), dentro do espaço reacional do reator, da concentração da espécie que absorve luz ("j") e de parâmetros físico-químicos.

Tendo-se em mente o exposto acima, este capítulo foi escrito visando apresentar o desenvolvimento dos modelos utilizados para representar os campos de energia radiante e concentração em processos de degradação da atrazina via UV, H₂O₂-UV e O₃-UV, desenvolvidos em sistemas apresentados no capítulo 2 deste trabalho (sistemas experimentais 1 e 2). Neste capítulo também serão encontrados modelos para o processo de degradação da atrazina via O₃ e do processo de dissolução do ozônio em água.

A metodologia seguida neste trabalho consistiu em desenvolver modelos gerais para os processos realizados nos sistemas experimentais 1 e 2, embasados nos princípios da conservação de energia (Balanço de Fótons) e da matéria, e em seguida, particularizá-los para cada processo investigado.

3.1 Modelagem do Campo de Radiação (Sistema Homogêneo) Usando Modelos de Emissão

Considere um fotorreator anular onde se desenvolve um processo fotoquímico (Figura 3.2). A energia radiante chega a cada ponto do espaço reacional (espaço anular) a partir da lâmpada UV que emite em todas as direções.

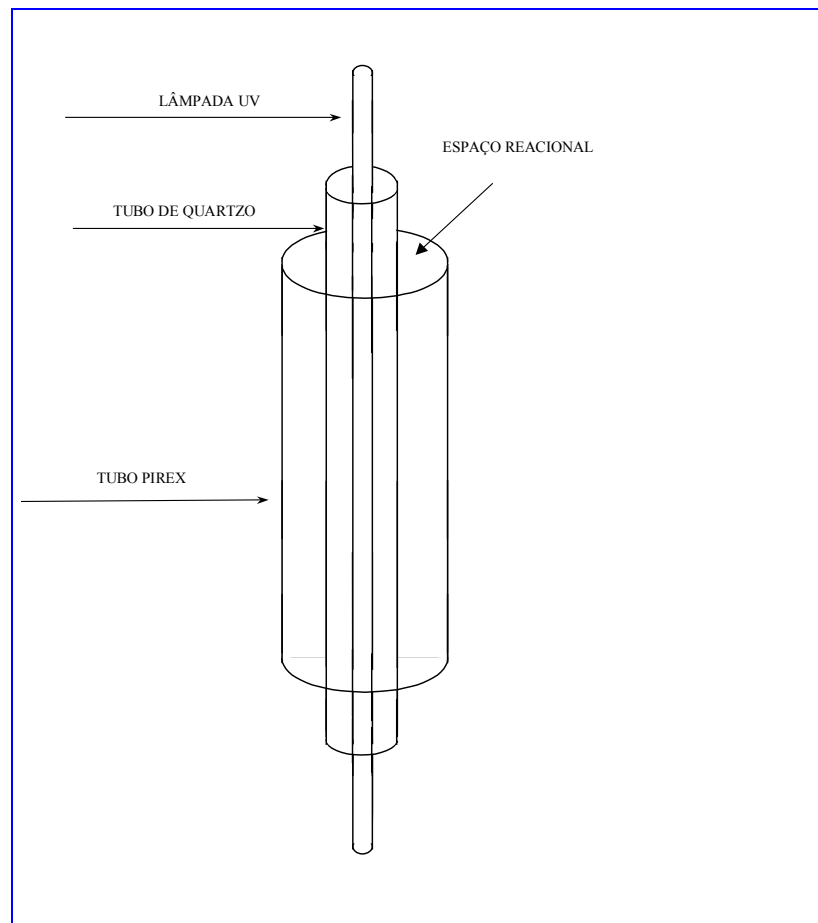


Figura 3.1: Fotorreator Anular

O sistema reacional em fotorreator anular (meio homogêneo) pode ser dividido em duas seções:

- a) Região da lâmpada (só ocorre emissão de energia radiante);
- b) Espaço reacional (fotorreação e absorção de energia radiante).

Do ponto de vista macroscópico, a propagação dos fótons em um meio pode ser representada por feixes de raios com uma certa energia. Estes raios podem ser especificados através da propriedade fundamental chamada de Intensidade Específica de Radiação Espectral - $I_{\nu, \Omega}$, que é definida como “energia por unidade de tempo, unidade de área e unidade de ângulo sólido formado na direção de propagação do raio”.

A “Intensidade Específica de Radiação” - $I_{\lambda, \Omega}$ - dependente das coordenadas espaciais e do tempo, i.e.:

$$I_{\nu, \Omega}(\underline{s}, t) = I_{\nu}(\underline{x}, \theta, \phi, t) \quad (3.1)$$

na qual:

ν : Frequência da radiação

Ω : Vetor unitário que caracteriza a reta que forma o “ângulo sólido” θ com a normal “n”

$\underline{x}, \theta, \phi$: Coordenadas espacial cilíndricas;

t: tempo

Considerando-se os fenômenos relacionados com absorção, emissão e espalhamento (*scattering*) de radiação, que podem ocorrer em um meio qualquer onde a radiação propaga-se, o princípio da conservação de fótons em um sistema, é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de fótons}(\Omega, \nu) \\ \text{que entram em VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de fótons}(\Omega, \nu) \\ \text{que saem em VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{de fótons em VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de produção} \\ \text{de fótons em VC} \end{array} \right\} \quad (3.2)$$

De acordo com OZISIK (1973), a equação toma a seguinte forma:

$$\frac{1}{C} \frac{\partial I_{\Omega, \nu}}{\partial t} + \nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \Omega) = -W_{\Omega, \nu}^a + W_{\Omega, \nu}^{Sc-e} + W_{\Omega, \nu}^e - W_{\Omega, \nu}^{Sc-s} \quad (3.3)$$

em que os termos $W_{\Omega, \nu}^a$, $W_{\Omega, \nu}^e$, $W_{\Omega, \nu}^{Sc-e}$ e $W_{\Omega, \nu}^{Sc-s}$ representam, respectivamente, as contribuições por absorção, emissão e espalhamento da luz no espaço reacional.

A equação 3.3 é geral. Para ser particularizada para os sistemas que foram utilizados, os seguintes pontos devem ser levados em consideração:

- Sistema homogêneo (só uma fase existe no fotoreator): emissão e espalhamento da radiação não existem no espaço reacional;
- Devido ao valor da velocidade da luz, C , fator $1/C$ é muito pequeno, logo o primeiro membro da Equação 3.3 tende a zero.

Logo, para um processo fotoquímico com meio homogêneo, a equação geral de conservação de fótons é dada por:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \Omega) = -W_{\Omega, \nu}^a \quad (3.4)$$

A Equação 3.4 é forma tri-dimensional da ‘Equação de Lambert’. (Se o coeficiente de absorção (k_ν) for linear em respeito a concentração das espécies, este pode ser escrito em termo das concentrações e absortividades molares, o que leva a conhecida equação de Lambert-Beer).

O fenômeno de absorção de radiação em um meio, possui a seguinte equação constitutiva:

$$W_{\Omega, \nu}^a = k_\nu(\underline{s}, t) I_\nu(\underline{s}, \Omega, t) \quad (3.5)$$

em que:

$k_\nu(\underline{s}, t)$: Coeficiente de absorção linear (representa a fração de radiação incidente que a matéria absorve ao longo de uma direção de um raio).

\underline{s} : coordenada espacial

Substituindo-se a Equação 3.5 na Equação 3.4, tem-se:

$$\nabla \cdot (I_{\Omega, \nu} \Omega) = -k_{\nu}(\underline{s}, t) I_{\nu}(\underline{s}, \Omega, t) \quad (3.6)$$

Diferenciando-se e integrando-se a Equação 3.6, tem-se:

$$I_{\nu}(\underline{s}, \Omega, t) = C \exp \left[- \int_{S=S_R}^S k_{\nu}(\underline{s}, t) ds \right] \quad (3.7)$$

A constante integração “C” da Equação 3.7, pode-se ser obtida, aplicando-se a condição de contorno (Equação 3.8) a Equação 3.7, ou seja:

A condição de contorno para Equação 3.7 no ponto de entrada de luz (tubo de quartzo no caso do fotorreator anular), é dada por:

$$s = s_r \quad \rightarrow \quad I_{\nu}(S = S_r, \Omega, t) = I_{\nu}^o(\Omega, t) = I_{\nu}^o(\theta, \phi, t) \quad (3.8)$$

em que: s_r : Ponto de entrada de radiação no espaço-reacional do fororreator (parede do tubo de quartzo).

$$C = I_{\nu}^* \quad (3.9)$$

Substituindo-se a Equação 3.9 na Equação 3.7, vem:

$$I_{\nu}(\underline{s}, \Omega, t) = I_{\nu}^* \exp \left[- \int_{S=S_R}^S k_{\nu}(\underline{s}, t) ds \right] \quad (3.10)$$

A equação para o perfil do campo de radiação no fotorreator é dada por:

$$I_{\nu}(x, \theta, \phi, t) = I_{\nu}^o(\theta, \phi, t) \exp \left[- \int_{S=S_r(\theta, \phi)}^{s=s(x, \theta, \phi)} K_{\nu}(S, t) dS \right] \quad (3.11)$$

Ao resolver-se a equação 3.10, tem-se o “campo de radiação” no fotorreator. Para tal, deve-se, antes, ter informações para o valor de $I_v^o(\theta, \phi, t)$. Pode-se, agora, obter-se expressão para o parâmetro LVRPA - e_γ^a - que gerou toda a necessidade de se modelar o campo de radiação em um fotorreator. O parâmetro LVRPA é definido por:

$$e_\gamma^a(\underline{x}, t) = \kappa_\nu(\underline{x}, t) G_\nu(\underline{x}, t) \quad (3.12)$$

sendo:

$G_\nu(\underline{x}, t)$: Radiação incidente espectral (Energia por unidade de tempo e unidade de área tomada em todas as direções)

Matematicamente, o parâmetro $G_\nu(\underline{x}, t)$ é definido como:

$$G_\nu(\underline{x}, t) = \int_{\Omega} I_\nu d\Omega \quad (3.13)$$

O ângulo sólido pode ser definido por:

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi \quad (3.14)$$

Substituindo-se a Equação 3.14 na Equação 3.13, tem-se que:

$$G_\nu(\underline{x}, t) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_\nu \text{sen } \theta d\phi d\theta \quad (3.15)$$

Substituindo-se a Equação 3.15 na Equação 3.12, ou seja:

$$e_\gamma^a(\underline{x}, t) = \kappa_\nu(\underline{x}, t) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \int_{\phi_1}^{\phi_2} I_\nu \text{sen } \theta d\phi d\theta \quad (3.16)$$

Sendo I_ν definido pela Equação 3.10. Substituindo-se esta equação na Equação 3.16, tem-se:

$$e_v^a(\underline{x}, t) = \kappa_v(\underline{x}, t) \int_{\phi_1}^{\phi_2} d\phi \int_{\theta_1}^{\theta_2} I_v^* \exp \left[- \int_{s=sr}^{s=s(x, \theta, \phi)} k_v(s, t) ds \right] \sin \theta d\theta \quad (3.17)$$

O valor para I_v^* (energia que é transferida da parede do tubo de quartzo para o meio reacional) é obtida por um modelo de emissão. Neste trabalho utilizou-se o modelo LSSE ("*Lamp Spherical Source Emission*") para lâmpadas tubulares. Funcionalmente, tem-se que:

$$I_v^*(\theta, \phi, t) = f[\text{Carcterísticas da lâmpada; Geomeria do Sistema}] \quad (3.18)$$

Como dito anteriormente, um modelo para emissão da lâmpada proverá a condição de contorno na entrada do reator. Com lâmpadas a emissão de radiação é um processo que ocorre em estado estacionário.

O Modelo LSSE considera a lâmpada ultravioleta como uma fonte linear onde cada um de seus pontos, emite radiação em todas as direções isotropicamente. Para este modelo, a Intensidade Especifica de Radiação pode ser definida como:

$$I_v^* = \frac{dP_v}{d\Omega d\lambda} \quad (3.19)$$

em que:

P : Potência da lâmpada.

Considerando uma lâmpada como um seguimento de reta, então, cada ponto desse segmento emite radiação em todas as direções. Assim, o modelo assume uma sucessão de pontos:

$$I_\lambda^* = \frac{dP_\lambda}{dz d\Omega d\lambda} \quad (3.20)$$

A radiação incidente, por definição é dada como:

$$G_\lambda = \frac{dP}{dA \cos \theta_n d\lambda} \quad (3.21)$$

Substituindo a Equação 3.20 na equação 3.21, vem:

$$G_\lambda = \frac{I_\lambda^* dz d\Omega}{dA \cos\theta_n} \quad (3.22)$$

O ângulo sólido é definido da seguinte forma:

$$d\Omega = \frac{dA \cos\theta_n}{\rho^2} \quad (3.23)$$

Desta forma, a radiação incidente em um ponto é dada por:

$$G_\lambda = \frac{I_\lambda^* dz}{\rho^2} \quad (3.24)$$

Substituindo as Equações 3.11 e 3.24 na Equação 3.12, vem:

$$e_\lambda^a(\underline{x}, t) = I_{\lambda,0} \kappa_\lambda(\underline{x}, t) \int_0^{L_L} \exp\left[-\int_{S_R}^S \kappa_\lambda(\bar{s}, t) d\bar{s}\right] \frac{dz}{\rho^2} \quad (3.25)$$

onde: L_L : comprimento útil da lâmpada.

Por uma análise geométrica, é possível verificar-se que:

$$\frac{dz}{\rho^2} = \frac{d\theta}{r}$$

Desta forma, a Equação 3.25, pode ser reescrita como:

$$e_\lambda^a(\underline{x}, t) = I_{\lambda,0} \kappa_\lambda(\underline{x}, t) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \exp\left[-\int_{S_R}^S \kappa_\lambda(\bar{s}, t) d\bar{s}\right] \frac{d\theta}{r} \quad (3.26)$$

em que:

$$\theta_1 = \arctan\left(\frac{r}{L_R - z}\right) \quad \text{e} \quad \theta_2 = \arctan\left(\frac{r}{-z}\right)$$

Um ângulo sólido pode ser definido também como:

$$d\Omega = \text{sen } \theta d\theta d\phi \quad (3.27)$$

Para se encontrar a expressão para condição de contorno é necessário tomar-se a emissão pontual e encontrar a intensidade emitida para todas as direções e para todos os pontos do segmento de reta que é considerado a lâmpada, ou seja:

$$I_{\lambda,0} = \frac{\int_0^{P_{\lambda,L}} dP}{\int_0^{L_L} dz \times 2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} \text{sen } \theta d\theta d\phi} = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \quad (3.28)$$

Observar-se na Equação 3.28 dois coeficientes de absorção, i.e.:

- a) Coeficiente de Absorção Linear (encontrado fora da exponencial) $k_{\lambda}(x, t)$;
- b) b) Coeficiente de Absorção Exponencial (encontrado dentro termo exponencial) $k_{\lambda}(s, t)$.

Há particularidades sobre estes coeficientes:

- a) Coeficiente de absorção linear apenas inclui aquelas espécies que participam explicitamente da taxa de iniciação (não inclui os termos para inertes e/ou produtos de reação);
- b) Coeficiente de absorção exponencial, entretanto, inclui todos os tipos de espécies que absorvem a radiação.

Substituindo a Equação 3.28 na equação 3.26, obtém-se a expressão para o LVRPA para um fotorreator de geometria anular (em função da potência da lâmpada e do comprimento do reator), i.e.:

$$e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) = \frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \exp\left[-\int_{s_R}^s \kappa_{\lambda}(s, t) ds\right] \frac{d\theta}{r} \quad (3.29)$$

Para LVRPA médio volumétrico (VRPA) tem-se a seguinte expressão:

$$\langle e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) \rangle = \text{VRPA} = \frac{\iiint e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) r dr d\alpha dr}{\iiint r dr d\alpha dr} \quad (3.30)$$

em que α é o coordenada angular do cilindro.

Substituindo a Equação (3.29) na (3.30) pode-se obter a seguinte expressão:

$$\langle e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) \rangle = \frac{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi R_2} \int_0^{R_1} \left[\frac{P_{\lambda, L}}{4\pi L_L} \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \exp\left[-\int_{s_R}^s \kappa_{\lambda}(s, t) ds\right] \frac{d\theta}{r} \right] r dr d\alpha dz}{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi R_2} \int_0^{R_1} r dr d\alpha dz} \quad (3.31)$$

em que:

L_R : comprimento do fotorreator;

R_1 e R_2 : raios interno e externo do fotorreator.

Indubitavelmente é necessária a resolução de todas as integrais da Equação 3.31 para obtenção de uma expressão para VRPA. A Equação 3.31 é complexa por se tratar de uma Equação Integro-difencial, logo tonar-se necessária que sua resolução seja feita numericamente. Utilizou-se Método de Runge-Kutta neste trabalho para resolvê-la.

3.2 Modelagem do Processo de Transferência de Massa

Neste trabalho o herbicida atrazina foi degradado por quatro tipos de processos, sendo três deles desenvolvidos em sistema montado no INTEC para estudos envolvendo ozônio, e dois deles desenvolvidos no sistema montado na UFPE para estudos envolvendo peróxido de oxigênio, ou seja:

- a) Sistema Experimental 1 (UFPE): Processos UV e H_2O_2/UV ;
- b) Sistema Experimental 2 (INTEC): Processos UV, O_3 e O_3/UV ;

Como os sistemas experimentais utilizados para desenvolver os processos estudados foram diferentes, há necessidade de desenvolver-se os modelos gerais para perfil concentração de atrazina em cada sistema.

3.2.1 Processos UV e H₂O₂/UV

3.2.1.1 Modelo Geral para Perfil de Concentração de uma Espécie "i" Desenvolvido no Sistema Experimental 1

De acordo com BIRD *et al.* (1960), o princípio da conservação da matéria pode ser expresso através de:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{que entra em VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{que sai do VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acumulação} \\ \text{de massa em VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de produção / consumo de} \\ \text{massa por reação homogênea} \\ \text{em VC} \end{array} \right\} \quad (3.32)$$

A aplicação da Equação 3.32 a um volume de controle infinitesimal, leva a equação geral da transferência de matéria para uma determinada espécie "i", isto é:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = R_{Hom,i} \quad (3.32a)$$

em que:

- C_i: Concentração da espécie "i";
- N_i: Fluxo (difusivo e convectivo) da espécie "i";
- R_{Hom,i}: Taxa de reação homogênea da espécie "i".

O sistema utilizado trabalhou sob condições operacionais que permitem considerar o fotorreator como diferencial. Conseqüentemente, o $\underline{\nabla} \cdot \underline{N}_i = 0$, o que leva a Equação 3.32a a tomar a seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_{Hom,i} \quad (3.33)$$

Como deseja-se valores globais para a concentração da espécie "i", integra-se a Equação 3.33, visualizando-se o sistema como formado pelo fotorreator, que possui

volume V_R , e um tanque, que possui volume $V_T - V_R$. Considerou-se, também, que reações químicas só ocorrem no fotorreator (por fotólise da atrazina e por ataque de radical – tempo de meia-vida muito pequeno – para o caso do processo H_2O_2 -UV). Estas considerações levam a:

$$\int_{V_R} \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} dV + \int_{V_T - V_R} \frac{\partial C_i(t)}{\partial t} dV = \int_{V_R} R_{Hom,i} dV \quad (3.34)$$

Levando-se em consideração que o volume total do sistema (V_T) e o volume do fotorreator (V_R), são constantes e aplicando-se o teorema dos transportes e a transformada de Green à Equação 3.34, temos:

$$V_R \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_R} + (V_T - V_R) \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_T - V_R} = V_R \langle R_{Hom,i} \rangle_{V_R} \quad (3.35)$$

em que os termos entre parêntese são valores médios volumétricos. Dividindo a Equação 3.35 por V_T e reorganizando-se os termos, tem-se:

$$\frac{V_R}{V_T} \frac{\partial}{\partial t} [\langle C_i(t) \rangle_{V_R} - \langle C_i(t) \rangle_{V_T - V_R}] + \frac{\partial}{\partial t} \langle C_i(t) \rangle_{V_T - V_R} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Hom,i} \rangle_{V_R} \quad (3.36)$$

O primeiro termo da Equação 3.36 fornece a diferença entre as concentrações de entrada e a saída do reator, dessa forma, se a razão V_R/V_T é pequena e a conversão por passo é diferencial, este termo pode ser desprezado em comparação com o segundo termo. Como o sistema experimental foi operado em condições que permitem a consideração de reator diferencial, as mudanças da concentração da espécie "i" em ($V_T - V_R$) são consideradas iguais às mudanças de concentração no tanque. Sob a luz destas considerações tem-se que a Equação 3.36 é simplificada em:

$$\left. \frac{dC_i(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle R_{Hom,i,\lambda}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.37)$$

sendo:

Condição inicial: $C_i(t=0) = C_{i,0}$;

Taxa de reação é função da posição (\underline{x}), devido à distribuição de luz dentro do espaço reacional;

"i": espécie material (atrazina e peróxido de hidrogênio);

V_T : volume total do sistema (tanque, canaletas, bomba e reator);

V_R : volume do fotorreator;

λ : comprimento de onda em que se desenvolveu o processo.

3.2.1.2 Modelos Específicos para os Processos de Degradação da Atrazina Desenvolvidos no Sistema Experimental 1

As equações de modelos específicos para o perfil de concentração da atrazina nos processos desenvolvidos no sistema experimental 1, i.e., degradação via UV e degradação via H_2O_2/UV , são obtidos da equação de modelo geral desenvolvida no item 3.2.1.1, i.e., Equação 3.37, levando-se em consideração que a diferença particular entre os dois processos está nos seguintes fatos:

- a) Processo UV: somente a atrazina é fotolizada;
- b) Processo H_2O_2/UV : peróxido de hidrogênio é fotolizado. Atrazina é degradada via fotólise e ação de radicais formados durante a fotólise do peróxido de hidrogênio.

Estas particularidades dos dois processos, e proposições de mecanismos cinéticos para a seqüência reacional, levam a equações de modelos específicos, que estão apresentadas nos itens 3.2.1.2.1 e 3.2.1.2.2, ou seja:

3.2.1.2.1 Degradação da Atrazina via UV

Experimentalmente, observou-se que a atrazina é degradada pela radiação UV, de acordo com o seguinte modelo simplificado:



A equação diferencial para o perfil dinâmico de concentração da atrazina para processo UV, é obtida aplicando-se a equação de modelo geral desenvolvida para o sistema experimental 1, Equação 3.37, a esta espécie, ou seja:

$$\left. \frac{dC_{\text{atz, UV}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathfrak{R}_{\text{atz, UV}}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.39)$$

Na qual a taxa de reação de degradação da atrazina via fotólise, não levando em consideração os produtos formados, $\mathfrak{R}_{\text{atz, UV}}$, é obtida através do seguinte modelo:

$$\mathfrak{R}_{\text{atz, UV}} = \Phi_{\text{atz, UV}} \times C_{\text{atz}}^m \times (e_{\text{atz}}^a)^n \quad (3.40)$$

em que:

- $\Phi_{\text{atz, UV}}$: Rendimento quântico;
- C_{atz} : Concentração de atrazina;
- e_{atz}^a : Energia radiante absorvida
- n, m : Constantes

Substituindo-se a Equação 3.40 na Equação 3.39, tem-se a equação de modelo específico para o perfil dinâmico de concentração da atrazina no processo UV, i.e.:

$$\left. \frac{dC_{\text{atz, UV}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \Phi_{\text{atz, UV}} \times C_{\text{atz}}^m \times (e_{\text{atz}}^a)^n(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.41)$$

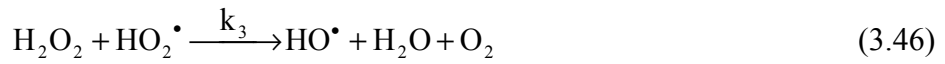
3.2.1.2.2 Degradação da Atrazina via H_2O_2/UV

No PAO H_2O_2/UV o peróxido é fotolizado gerando radicais que atacará e degradará a atrazina. O balanço de massa aplicado sobre as espécies atrazina e peróxido, obtido através da aplicação da Equação 3.39 a estas espécies, é necessário para fornecer os perfis dinâmicos da concentração de atrazina e de peróxido no tanque, ou seja:

$$\text{Atrazina: } \left. \frac{dC_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathfrak{R}_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.42)$$

$$\text{Peróxido: } \left. \frac{dC_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(t)}{dt} \right|_{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathfrak{R}_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.43)$$

Os modelos para as taxas $\mathfrak{R}_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}$ e $\mathfrak{R}_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}$, são obtidos pela modelagem cinética, que utiliza como base mecanismo de reação proposto para o sistema, Equações 3.44 a 3.54, e aplicação balanço de matéria e condição de estado pseudo-estacionário as espécies instáveis (Ver Apêndice E), ou seja:



$$\mathfrak{R}_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) = -\phi_{\text{atz}} e_{\text{atz}}^a(\underline{x}, t) - k_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}} C_{\text{atz}} [e_{\text{P}}^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.53)$$

$$\mathfrak{R}_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) = -k_{\text{P1}} e_{\text{P}}^a(\underline{x}, t) - k_{\text{P2}} C_{\text{P}} [e_{\text{P}}^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.54)$$

em que:

$k_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}$, k_{p1} e k_{p2} são as constantes cinéticas encontradas através do mecanismo cinético.

A Tabela 3.1 apresenta as equações de modelo-específico para o perfil dinâmico de concentração de atrazina e peróxido de hidrogênio, para efeito de melhor visualização do sistema de equações diferenciais formado:

Tabela 3.1: Equação de Modelo específico para perfil dinâmico de concentração da atrazina e do peróxido de hidrogênio em processo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ quando desenvolvido no Sistema Experimental 1.

Espécie "i"	Equação
Atrazina	$\left. \frac{dC_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(t)}{dt} \right _{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathfrak{R}_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.42)$
	$\mathfrak{R}_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) = -\phi_{\text{atz}} e_{\text{atz}}^a(\underline{x}, t) - k_{\text{atz, H}_2\text{O}_2\text{-UV}} C_{\text{atz}} [e_P^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.53)$
Peróxido de Hidrogênio	$\left. \frac{dC_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(t)}{dt} \right _{\text{Tanque}} = \frac{V_R}{V_T} \langle \mathfrak{R}_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) \rangle_{V_R} \quad (3.43)$
	$\mathfrak{R}_{\text{P, H}_2\text{O}_2\text{-UV}}(\underline{x}, t) = -k_{p1} e_P^a(\underline{x}, t) - k_{p2} C_P [e_P^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.54)$

3.2.2 Processos O_3 e $\text{O}_3\text{-UV}$

3.2.2.1 Modelo Geral para Perfil de Concentração de uma Espécie "i" : Sistema Experimental 2 (Processos UV, O_3 e $\text{O}_3\text{-UV}$)

O Sistema Experimental 2 é mostrado na Figura 2.2. O absorvedor foi projetado para ter as bolhas da mistura gasosa $\text{O}_3\text{-O}_2$, suspensas na parte superior do equipamento. O gás ozônio é pouco solúvel e decompõe-se lentamente em água – a reação ocorre no seio da fase líquida (comprovado experimentalmente – havia ozônio dissolvido nas amostras). Consequentemente, o gás é absorvido na parte superior do equipamento e

decompõe-se em todo volume do sistema experimental, i.e., as partes superior e inferior do absorvedor, bomba, tubulação e fotorreator. Há, então, diferentes zonas e mecanismos de transferência de massa no sistema: parte superior do absorvedor com transferência de massa gás-líquido com reação química simultânea, parte inferior e restante do sistema com transferência de massa com reação química em sistema líquido. Para sistema O₃-UV, a situação é ainda mais complexa, pois a reação de decomposição do ozônio possui taxas diferentes na parte inferior do absorvedor e no fotorreator uma vez que esta reação é catalisada pela radiação UV. A tomada de amostra só foi feita no tanque. Levando estes pontos em consideração, subdividiu-se o sistema experimental geral em diversas “células unitárias de transferência de massa” - CUTM (Figura 3.2) (DUNN *et al.*, 1992).

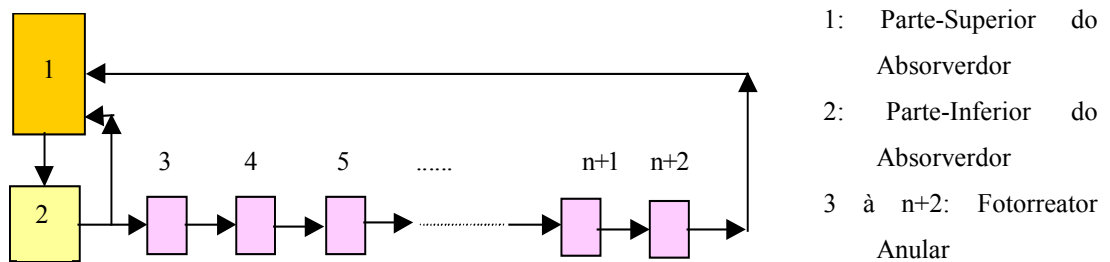


Figura 3.2: Esquema da divisão do equipamento em "Células Unitárias de Transferência de Massa".

Para se avaliar o perfil dinâmico de concentração de uma espécie *i* no sistema, há de se aplicar balanços de matéria em cada CUTM em que foram divididos os absorvedor reator (CUTM-1 e CUTM-2) e fotorreator (CUTM-3 a CUTM-(n+2)), ou seja:

a) Célula 1 de Transferência de Massa (Parte superior do Absorvedor) – CUTM-1: Nesta célula ocorre absorção gasosa com reação química simultânea

Para sistemas bifásicos, no caso deste trabalho, sistema gás-líquido, a equação geral da transferência de matéria (fase líquida) é dada por:

$$V_L \frac{\partial C_i^{u=1}}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i^{u=1} V_{i,L}) = (\nabla \cdot J_{i,L}) V_d + R_{Hom,i}^{u=1} V_d \quad (3.55)$$

em que:

$C_{i,L}$: Concentração do componente “i” na fase líquida;

$J_{i,L}$: Fluxo (difusivo) do componente “i”;

$R_{Hom,i}$: Taxa de reação homogênea do componente “i”.

V_d : Volume da dispersão gás-líquido

V_L : Volume da fase líquida na parte útil do absorvedor/reator gás-líquido

$V_{i,L}$: Velocidade do componente “i” na fase líquida

O termo difusivo - $\nabla \cdot J_{i,L}$ - representa o transporte de ozônio através da interface para a fase líquida (*Jump Balance*). Conseqüentemente, pode ser expresso em termos do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado líquido - $K_L a$, ou seja:

$$\nabla \cdot J_{i,L} = K_L a (C_i^* - C_i^{u=1}) \quad (3.56)$$

Levando em consideração as características dos fluxos difusivo e convectivo no processo, tem-se que a equação geral da transferência de massa - Equação 3.55- para o sistema bifásico desenvolvido na parte superior do absorvedor reator, é dada por:

$$V_L \frac{\partial C_i^{u=1}}{\partial t} = -\nabla \cdot (C_i^{u=1} V_{i,L}) + k_L a (C_i^* - C_i^{u=1}) V_d + R_{Hom,i}^{u=1} V_d \quad (3.57)$$

A Equação 3.57 pode ser integrada sobre o volume para fornecer valores médios para a concentração da espécie i na CUTM-1 em dado tempo, ou seja:

$$\frac{dC_i^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_L} (C_{i,E} - C_{i,S}) + K_L a (C_i^* - C_i^{U=1}) + R_{hom,i} \quad (3.58)$$

em que:

Q: Vazão volumétrica do líquido

$C_{i,E}$ e $C_{i,S}$: Concentrações das correntes que entram e saem de CUTM-1, respectivamente

Observando-se a Figura 3.2, vê-se que a CUTM-1 é alimentada pela corrente que deixa a CUTM-(n-2), assim como por parte da corrente que deixa a CUTM-2 (reciclo). Desta forma, a equação geral para dar o perfil dinâmico da concentração de uma espécie i em CUTM-1 (parte superior do absorvedor reator), Equação 3.58, toma a seguinte forma:

$$\frac{dC_i^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_i^{u=n+2} + RrC_i^{u=2} - C_i^{u=1}) + K_L a (C_i^* - C_i^{u=1}) + R_{Hom,i}^{u=1} \quad (3.59)$$

em que:

Rr: Fração da vazão que retorna para o absorvedor através do reciclo

b) Célula 2 de Transferência de Massa (Parte inferior do Absorvedor) – CUTM-2: Esta célula pode ser vista como um reator onde se processa reações homogêneas.

De acordo com BIRD *et al.* (1960) a equação geral da transferência de matéria para um componente i em uma solução, é dada por:

$$\underbrace{\frac{\partial C_i^n}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} + \underbrace{\nabla \cdot \mathbf{N}_i^n}_{\text{Fluxos Convectivos e Difusivos}} = \underbrace{R_{Hom,i}^n}_{\text{Reações Homogêneas}} \quad (3.60)$$

em que:

- C_i : Concentração do componente i ;
- N_i : Fluxo (difusivo e convectivo) do componente i ;
- $R_{Hom,i}$: Taxa de reação homogênea do componente i .
- N Unidade onde está ocorrendo o processo.

Devido às condições operacionais pode-se considerar esta célula de transferência de massa como possuindo mistura-perfeita, logo não existindo fluxo difuso. A Equação 3.60 para a CUTM-2 toma a seguinte forma:

$$\frac{dC_i^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_i^{u=1} - C_i^{u=2}) + R_{Hom, i}^{u=2} \quad (3.61)$$

c) Células 3 a (n+2) de Transferência de Massa (Fotorreator) – CUTM-3 a CUTM-(n+2): Estas células são unidades em que o fotorreator foi subdividido, nelas ocorrem as reações homogêneas concernentes ao ozônio dissolvido e à atrazina.

A equação do modelo geral para o perfil dinâmico da concentração de uma espécie *i* em cada CUTM em que foi subdividido o fotorreator, i.e., CUTM-3 a CUTM-(n+2), é obtido através da aplicação da Equação 3.60. a cada uma destas células, ou seja:

$$\frac{dC_i^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_i^{u=n-1} - C_i^{u=n}) + R_{Hom, i}^{u=n} \quad (3.62)$$

Sendo: $n = 3, 4, 5 \dots (n+2)$

V_F : Volume do fotorreator;

N : Número de CUTM em que se dividiu o fotorreator.

O perfil dinâmico global de concentração de uma espécie “*i*”, é obtido quando se resolve o sistema de equações formado por (n+2) equações diferenciais – Equações 3.59, 3.61 e 3.62 – oriundas da aplicação do princípio da conservação da matéria à cada CUTM idealizada. Este sistema de equações deve ser resolvido numericamente através do método Runge-Kutta. Agrupando-se as equações na Tabela 3.2 para melhor visualização do conjunto, tem-se:

Tabela 3.2: Equações de Modelo Geral para processos envolvendo ozônio quando realizados no sistema experimental 2

CUTM	Equação
1	$\frac{dC_i^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_i^{u=n+2} + RrC_i^{u=2} - C_i^{u=1}) + K_L a (C_i^* - C_i^{u=1}) + R_{Hom, i}^{u=1} \quad (3.59)$
2	$\frac{dC_i^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_i^{u=1} - C_i^{u=2}) + R_{Hom, i}^{u=2} \quad (3.61)$
3 à (n+2)	$\frac{dC_i^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_i^{u=n-1} - C_i^{u=n}) + R_{Hom, i}^{u=n} ; \quad n= 3,4,5...(n+2) \quad (3.62)$

3.2.2.2 Modelos Específicos para os Processos de Degradação da Atrazina Desenvolvidos no Sistema Experimental 2

No sistema experimental 2 foram estudados os seguintes processos:

- Ozonização da Água (dissolução do ozônio em água pura);
- Degradação da Atrazina via O₃ (Ozonização Direta da Atrazina);
- Degradação da Atrazina via O₃-UV (Ozonização fotolítica da Atrazina).

As equações de modelos específicos são desenvolvidas a seguir para cada processo acima citado, i.e.:

3.2.2.2.1 Ozonização da Água

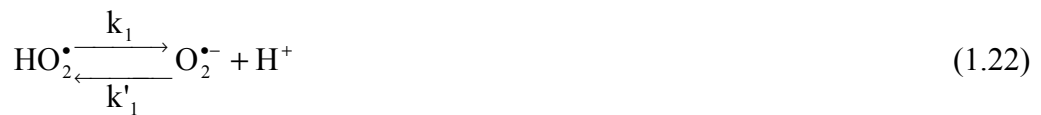
A equação de modelo específico para o perfil dinâmico da concentração do ozônio, dissolvido em água, é obtida adequando-se às Equações de modelo geral para o perfil de concentração de uma espécie *i* no sistema experimental 2 – Equação 3.59, 3.61 e 3.62). Há de levar em conta que o ozônio é um gás instável quando dissolvido em

água, sofrendo reação de decomposição, catalisada pelo íon hidroxila, gerando radicais hidroxilas. Esta reação é lenta e ocorre no seio da fase líquida. As equações de modelo para este processo são dadas por:

Tabela 3.3: Equações de modelo para o processo de absorção do O₃ em água.

Célula	Equação
CUTM-1	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1}((1-Rr)C_{O_3-H_2O}^{u=2} + RrC_{O_3-H_2O}^{u=2} - C_{O_3-H_2O}^{u=1}) + K_L a(C_{O_3}^* - C_{O_3-H_2O}^{u=1}) + R_{O_3-H_2O}^{u=1} \quad (3.63)$
CUTM-2	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2}(C_{O_3-H_2O}^{u=1} - C_{O_3-H_2O}^{u=2}) + R_{O_3-H_2O}^{u=2} \quad (3.64)$
CUTM-3 à CUTM- (n+2)	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n}(C_{O_3-H_2O}^{u=n-1} - C_{O_3-H_2O}^{u=n}) + R_{O_3-H_2O}^{u=n} ; n= 3,4,5...(n+2) \quad (3.65)$

O modelo para taxa de decomposição do ozônio - $R_{O_3-H_2O}^u$ - foi obtido através da modelagem cinética seguindo mecanismo cinético proposto por STAEHELIN e HOIGNÉ (1982) (Apêndice F), ou seja:



A expressão obtida via modelagem cinética desenvolvida no Apêndice F, é a seguinte:

$$\mathfrak{R}_{O_3,ag} = -k_{O_3,ag} C_{O_3} \quad (3.66)$$

3.2.2.2 Ozonização Direta da Atrazina

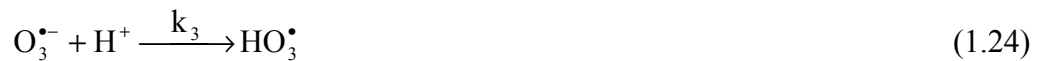
Neste processo há a degradação da atrazina via ataque direto do ozônio molecular e via ataque do radical hidroxila gerado nos sistemas via reação de decomposição do ozônio (descrita no item 3.2.2.2.1). Estas reações ocorrem em todo o sistema experimental. Logo, o balanço de massa – Equações 3.58 a 3.61 - é aplicado sobre as espécies atrazina e ozônio. Tabela 3.3 resume o sistema de equações gerado para cada espécie.

Tabela 3.3': Equação de modelo para o processo degradação da atrazina via O₃

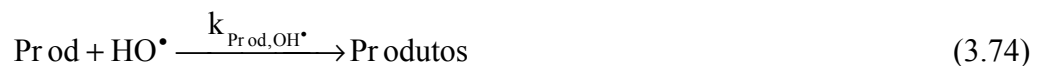
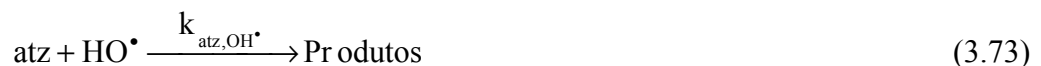
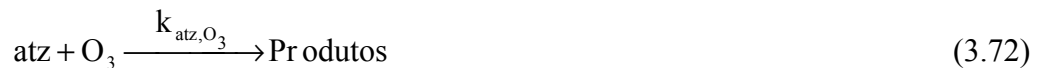
Espécie	CUTM	Equação
Atrazina	1	$\frac{dC_{atr}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{atz}^{u=n+2} + RrC_{atz}^{u=2} - C_{atz}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{atz}^{u=1} \quad (3.66)$
	2	$\frac{dC_{atz}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{atz}^{u=1} - C_{atz}^{u=2}) + R_{atz}^{u=2} \quad (3.67)$
	3 a (n+2)	$\frac{dC_{atz}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{atz}^{u=n-1} - C_{atz}^{u=n}) + R_{atz}^{u=n}; n=3,4,5 \dots (n+2) \quad (3.68)$
Ozônio	1	$\frac{dC_{O_3}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{O_3}^{u=n+2} + RrC_{O_3}^{u=2} - C_{O_3}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{O_3}^{u=1} \quad (3.69)$
	2	$\frac{dC_{O_3}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{O_3}^{u=1} - C_{O_3}^{u=2}) + R_{O_3}^{u=2} \quad (3.70)$
	3 a (n+2)	$\frac{dC_{O_3}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{O_3}^{u=n-1} - C_{O_3}^{u=n}) + R_{O_3}^{u=n}; n=3,4,5 \dots (n+2) \quad (3.71)$

Os modelos para as taxas de reação concernentes à degradação da atrazina e decomposição do ozônio neste processo - R_{atz}^u e $R_{O_3}^u$ - são obtidas através da modelagem cinética, seguindo mecanismo para a reação de decomposição do ozônio proposto por STAEHELIN e HOIGNÉ (1982) – Equações 1.21 a 1.26, acrescentando-se as etapas onde a atrazina é degradada pelo ataque do ozônio direto e do radical hidroxila. Este mecanismo reação global foi proposto por (BELTRÁN *et al.*, 1994.b), ou seja:

Decomposição do Ozônio:



Degradação da Atrazina:



Tomando como base neste mecanismo – Equações (1.21) a (1.26) e as Equações (3.72) e (3.74) – a modelagem cinética do processo (Apêndice G) leva a:

$$\mathfrak{R}_{\text{atz},\text{O}_3} = -k_{\text{atz},\text{O}_3} C_{\text{atz}} C_{\text{O}_3} - \frac{2k_6 k_{\text{atz},\text{HO}} \cdot C_{\text{atz}} C_{\text{O}_3}}{k_{\text{atz},\text{OH}} \cdot C_{\text{atz}} + k_{\text{Prod},\text{OH}} \cdot C_{\text{Prod}}} \quad (3.75)$$

$$\mathfrak{R}_{\text{O}_3,\text{atz}} = -k_{\text{atz},\text{O}_3} C_{\text{atz}} C_{\text{O}_3} - 3k_6 C_{\text{O}_3} - \frac{4k_6 k_5 C_{\text{O}_3}^2}{k_{\text{atz},\text{OH}} \cdot C_{\text{atz}} + k_{\text{Prod},\text{OH}} \cdot C_{\text{Prod}}} \quad (3.76)$$

3.2.2.2.3 Ozonização Fotolítica da Atrazina

Neste processo há reações de fotólise do ozônio e da degradação da atrazina via: a) radiação UV, b) ataque direto do ozônio molecular e c) ataque do radical hidroxila gerado nos sistema via reação de decomposição do ozônio. As reações fotoquímicas – fotólise do ozônio e da atrazina – ocorrem apenas no fotorreator, obviamente, enquanto que a reação da atrazina via ataque direto do ozônio ocorre em todo volume do sistema experimental 2. Desta forma, ao propor modelo para o processo de degradação da atrazina via O₃-UV, levou-se em consideração:

- a) Nas CUTM-1 e CUTM-2 ocorrem apenas reação-escuras, i.e., a degradação da atrazina via ataque direto do ozônio molecular;
- b) Nas CUTM 3 a (n+2) ocorrem reações fotoquímicas assim como reações escuras.

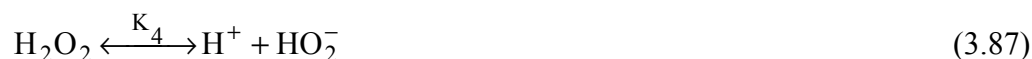
Levando-se em consideração o complexo processo reativo desenvolvido no sistema experimental 2 quando se degrada a atrazina via O₃-UV, um balanço de matéria é aplicada a cada CUTM, conforme Equações 3.58 a 3.61, a fim de obter-se informações sobre a concentração da atrazina, ozônio e peróxido hidrogênio (formado na etapa que compõe o mecanismo de foto-decomposição do ozônio – Equação 3.85 – e que participa no consumo e geração de radicais hidroxilas). Estas equações de modelo estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 : Equações de modelo para o processo de degradação da atrazina via O₃-UV

CUTM	Equação
1	$\frac{dC_{atr}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{atz}^{u=n+2} + RrC_{atz}^{u=2} - C_{atz}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{atz-AB}^{u=1} \quad (3.77)$
	$\frac{dC_{O_3}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{O_3}^{u=n+2} + RrC_{O_3}^{u=2} - C_{O_3}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{O_3-AB}^{u=1} \quad (3.78)$
	$\frac{dC_{atz}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{atz}^{u=1} - C_{atz}^{u=2}) + R_{atz-AB}^{u=2} \quad (3.79)$
2	$\frac{dC_{O_3}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{O_3}^{u=1} - C_{O_3}^{u=2}) + R_{O_3-AB}^{u=2} \quad (3.80)$
	$\frac{dC_{atz}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{atz}^{u=n-1} - C_{atz}^{u=n}) + R_{atz-Foto}^{u=n} \quad (3.81)$
3 a (n+2)	$\frac{dC_{O_3}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{O_3}^{u=n-1} - C_{O_3}^{u=n}) + R_{O_3-Foto}^{u=n} \quad (3.82)$
	$\frac{dC_P^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_P^{u=n-1} - C_P^{u=n}) + R_{P-Foto}^{u=n} \quad (3.83)$

As taxas das reações que ocorrem no absorvedor ($R_{i-AB}^{u=n}$) e no fotorreator ($R_{i-Foto}^{u=m}$), são obtidas através de modelagem cinética seguindo os mecanismos de decomposição do ozônio, de foto-decomposição do ozônio (PEYTON e GLAZE, 1988), respectivamente, agregados a etapas que representam as rotas que atrazina segue em cada célula do sistema experimental 2, ou seja: rota UV, rota O₃, rota radical. Seguem abaixo o mecanismo proposto neste trabalho para a degradação da atrazina via O₃-UV, e os modelos obtidos para as taxas de reação (Ver Apêndice H).

Geração de radicais hidroxilas em PAO O₃-UV (Mecanismo de Peyton e Glaze):



Degradação da Atrazina de acordo com as possíveis rotas



Tabela 3.5: Modelos obtidos para as taxas das reações que ocorrem nas CUTMs do sistema experimental 2

CUTM / n	Modelo para a Taxa de Reação	
	$R_{O_3-AB}^{u=n} = -k_{14} C_{atz} C_{O_3}$	(3.99)
1 e 2	$R_{atz-AB}^{u=n} = -k_{14} C_{atz} C_{O_3}$	(3.100)
	$R_{atz-Foto}^{u=n} = -\phi_{atz} e_{atz}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{atz,O_3-UV} C_{atz} \sqrt{e_p^a}$	(3.101)
3 a (n+2)	$R_{O_3-Foto}^{u=n} = -\phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a} - k_{PO2} C_{O_3} \sqrt{e_p^a}$	(3.102)
	$R_{p-Foto}^{u=n} = \phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a}$	(3.103)

Tabela 3.6: Equações de modelo para o processo de degradação da atrazina via O₃-UV

CUTM	Equação	
	$\frac{dC_{atz}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{atz}^{u=n+2} + RrC_{atz}^{u=2} - C_{atz}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{atz}^{u=1}$	(3.104)
1	$\frac{dC_{O_3}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{O_3}^{u=n+2} + RrC_{O_3}^{u=2} - C_{O_3}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{O_3}^{u=1}$	(3.105)
	$\frac{dC_{atz}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{atz}^{u=1} - C_{atz}^{u=2}) + R_{atz}^{u=2}$	(3.106)
2	$\frac{dC_{O_3}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{O_3}^{u=1} - C_{O_3}^{u=2}) + R_{O_3}^{u=2}$	(3.107)
	$\frac{dC_{atz}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{atz}^{u=n-1} - C_{atz}^{u=n}) + R_{atz}^{u=n}$	(3.108)
3 a (n+2)	$\frac{dC_{O_3}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{O_3}^{u=n-1} - C_{O_3}^{u=n}) + R_{O_3}^{u=n}$	(3.109)
	$\frac{dC_P^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_P^{u=n-1} - C_P^{u=n}) + R_P^{u=n}$	(3.110)

4. Resultados e Discussão

O objetivo principal deste capítulo é apresentar os resultados obtidos durante os estudos sobre a degradação da atrazina via processos avançados de oxidação O_3/UV e H_2O_2/UV . Este capítulo, todavia, também apresenta resultados obtidos sobre a degradação da atrazina via fotólise direta e ozonização direta. O motivo para tal reside no fato de que a atrazina sofre fotólise durante os processos O_3/UV e H_2O_2/UV e também é degradada pelo ozônio molecular no processo O_3/UV , ou seja, foi verificada sinergia entre as possíveis rotas de degradação da atrazina (UV, ozônio molecular e radical hidroxila).

Os processos serão tratados em paralelo. O capítulo consta dos seguintes tópicos:

- a) Modelagem do campo de radiação (fotorreator); campo de concentração (fotorreator e coluna de borbulhamento) e cinética dos processos UV, H_2O_2 -UV, Ozonização direta, O_3 -UV;
- b) Obtenção dos parâmetros cinéticos dos vários processos de degradação da atrazina estudados;
- c) Comparação de eficiência dos processos estudados.

4.1 Apresentação dos Dados Experimentais

4.1.1 Sinergia de Mecanismos de Degradação nos PAOs H_2O_2 -UV e O_3 -UV

Dependendo da estrutura do(s) poluente(s) orgânico(s) presente(s) em águas oriundas da indústria, a radiação UV assim como os oxidantes, ozônio e peróxido de hidrogênio podem, nos processos de oxidação avançada O_3 -UV e H_2O_2 -UV, também oxidar este(s) poluente(s) além do mecanismo principal de oxidação nestes PAOs, que é a oxidação do(s) poluente(s) via radical hidroxila formado pela fotólise dos oxidantes formados (sinergia de mecanismos de degradação). Estas rotas alternativas oxidação de um poluente nos processos H_2O_2 -UV e O_3 -UV, quando existem, contribuem para o

processo global de sua degradação, aumentando significativamente, ou não, a taxa global de oxidação do poluente e a eficiência do processo. Dependendo da extensão da contribuição de cada possível rota alternativa de degradação (UV, ataque do H₂O₂ para processo H₂O₂-UV; UV, ataque do ozônio molecular para processo O₃-UV), há de se considerar a etapa referente a estas rotas no mecanismo proposto para cada reação de degradação do poluente em cada um dos PAOs mencionados.

Com base nos fatos supracitados, corridas experimentais preliminares foram realizadas, sem fins quantitativos (apenas observou-se o tempo que a conversão da atrazina alcançava 90% nos processos abaixo descritos), objetivando-se obter informações sobre a capacidade oxidativa do herbicida atrazina em sistemas que operavam das seguintes formas:

- a) Sem oxidantes, i.e.: com apenas incidência de radiação ultravioleta ($\lambda = 253,70$ nm) (Fotólise direta);
- b) Oxidantes apenas (Sistema H₂O₂ e Sistema O₃ – ozonização direta);
- c) PAOs H₂O₂-UV e O₃-UV.

Estes experimentos preliminares trouxeram à tona que a atrazina é degradada via radiação UV ($\lambda = 253,70$ nm), pelo ataque do ozônio molecular, porém não o sendo pelo ataque de peróxido de hidrogênio. O tempo de processo necessário para se obter conversão de 90% da atrazina foram: a) Fotólise Direta: 30 min (sistema experimental 2) e 100 min (sistema experimental 1), b) Ozonização Direta: 10 min.

Com relação à degradação da atrazina processos H₂O₂-UV e O₃-UV, que para condições experimentais testadas, o processo O₃-UV apresentou tempo de degradação de 4,50 min para que conversão deste herbicida atingisse o percentual de 90%, enquanto que no processo H₂O₂-UV, este tempo foi de 12,50 min.

Comparando-se os tempos de degradação para um valor da conversão, que fornece informação sobre a velocidade que cada processo apresenta ao degradar tal

herbicida ($\frac{t_{O_3-UV}^{90\%}}{t_{UV}^{90\%}} = 0,075$; $\frac{t_{O_3-UV}^{90\%}}{t_{O_3}^{90\%}} = 0,45$ e $\frac{t_{H_2O_2-UV}^{90\%}}{t_{UV}^{90\%}} = 0,21$), concluiu-se que, nos

PAOS O₃-UV e H₂O₂-UV, há sinergia de mecanismos de degradação da atrazina. Conseqüentemente, todas as rotas deveriam ser consideradas como etapas dos mecanismos de reação propostos para degradação da atrazina via H₂O₂-UV e O₃-UV.

Diante dos resultados obtidos sobre sinergia de mecanismos de degradação existente nos processos H_2O_2 -UV e O_3 -UV quando a atrazina é oxidada, foi estudada neste trabalho, também, a degradação da atrazina pelos processos oxidativos fotólise direta; ozonização direta.

4.1.2 Degradação da Atrazina via Fotólise Direta

Os estudos sobre a degradação da atrazina via fotólise direta, realizou-se utilizando-se lâmpada germicida tubular – Phillips TUV 30 - que emitia radiação ultravioleta, com comprimento de onda de 253,70 nm. Este processo foi desenvolvido em dois sistemas operacionais distintos, ou seja: a) Sistema Experimental 1 (Figura 2.1): b) Sistema Experimental 2 (Figura 2.2). Avaliou-se a evolução temporal da concentração de atrazina nos sistemas, assim como a do coeficiente de absorção da mistura reacional. As condições operacionais foram: a) Sistema experimental 1: Concentrações iniciais de atrazina: $7,75 \times 10^{-5}$ M, $5,50 \times 10^{-5}$ M e $2,21 \times 10^{-5}$ M; Temperatura: $26^{\circ}C \pm 1$; Pressão: 1 atm; Vazão da solução de atrazina: $5,80 \times 10^{-5} m^3L^{-1}$; b) Sistema experimental 2: Concentrações iniciais de atrazina: $5,95 \times 10^{-5}$ M e $2,06 \times 10^{-5}$ M; Temperatura: $25^{\circ}C \pm 1$; Pressão: 1 atm; Vazão da solução de atrazina (fotorreator): $1,60 \times 10^{-4} m^3L^{-1}$. Conversão de 90% foi alcançada nos seguintes tempo de processos: 100 min (sistema experimental 1) e 30 min (sistema experimental 2). Os dados experimentais estão dispostos nas Tabelas A1 e Figura 4.1.

Dados experimentais sobre a evolução temporal da concentração da atrazina no sistema, assim como a do coeficiente de absorção da mistura reacional, também foram obtidos para a condição operacional em que a intensidade de radiação que entrava no espaço reacional do fotorreator (condição de contorno da equação de energia radiante) através da parede do tubo quartzo, foi diminuída ou atenuada em 38% do valor da original, através do acoplamento de uma grade de latão à parede externa do tubo de quartzo. O valor da concentração inicial da atrazina para esta corrida foi de $1,48 \times 10^{-5}$ M. A conversão de 27% foi alcançada em 30 min de processo. Dados experimentais estão dispostos na Tabela A.1 e Figura 4.1.

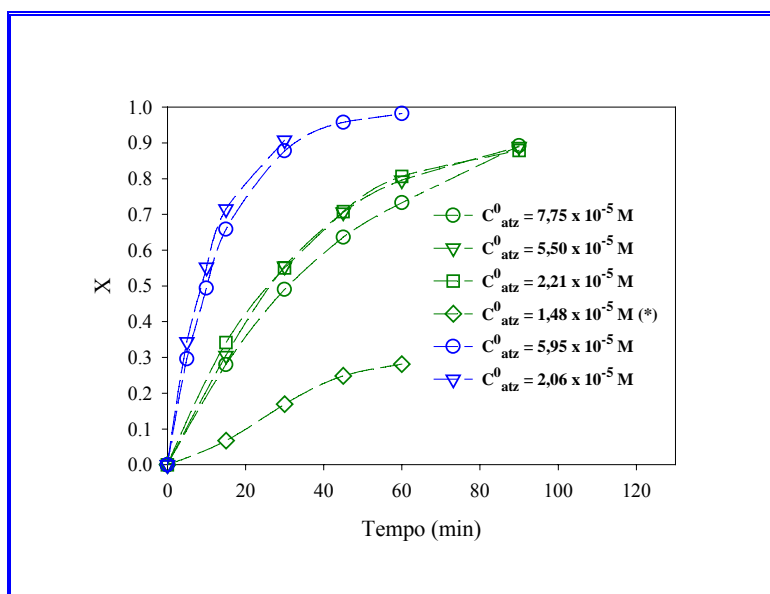


Figura 4.1: Conversão da atrazina no processo de fotólise direta ($\lambda = 253,70$ nm) versus tempo. — Sistema experimental 2, Santa Fé, Ar; — Sistema experimental 1, Recife, Br; (*) Com 38% de atenuação da radiação incidente

Como pode ser visto na Figura 4.1, a variação da conversão com o tempo pode ser considerada levemente dependente da concentração inicial da atrazina em ambos os sistemas experimentais para a faixa de concentração estudada. Todavia, nas condições testadas, o valor encontrado para a conversão da atrazina em um dado intervalo de tempo no sistema experimental 1, foi distinto e superior aquele encontrado para o sistema experimental 2, chegando a apresentar uma discrepância de 60% nos 10 primeiros minutos de processo. A causa para este comportamento pode ser atribuída ao efeito da velocidade com que a solução de atrazina circula no fotorreator nos dois sistemas sobre o processo de transferência de massa nos fotorreatores. Implicitamente, o efeito da velocidade de circulação da atrazina sobre a conversão, está relacionado com o efeito do tempo de residência da fase líquida contendo a atrazina, que absorve radiação e se fotolisa, sobre aquele parâmetro. Menor tempo de residência da solução no fotorreator, significa maior nível de turbulência no espaço reacional, consequentemente maior renovação de superfície de transferência de matéria e o processo de transferência de matéria com taxa maior.

A Figura 4.1 também elucidada o efeito da intensidade de radiação incidente sobre a conversão da atrazina para sistema experimental 1. Pode-se observar na Figura 4.1 que

a intensidade de radiação fortemente afeta a conversão da atrazina, i.e., a condição operacional que apresenta 0% de atenuação da intensidade de radiação incidente que chega à parede do tubo de quartzo (entrada de luz para espaço reacional), apresenta valores de conversão da atrazina superiores àqueles obtidos para a condição operacional que apresenta 38% de atenuação da intensidade de radiação incidente - para tempo de 60 min de processo, observou-se que aquela apresentou 80% de conversão, enquanto que esta apresentou 27%. Este efeito já era esperado uma vez que as taxa da etapa ativada pela radiação, é proporcional a energia absorvida (e_{λ}^a), sendo esta última dependente da intensidade de radiação incidente (ver Capítulo 3). A extensão do efeito observado, porém, reside na estrutura da atrazina, que é um composto orgânico aromático nitro-clorado. LEGRINI *et al.* (1993) afirmam que resultados de literatura demonstram que radiações com comprimento de onda a 253,70 nm não são muito efetivas para degradar (fotolisar) orgânicos em água; que compostos orgânicos nitroaromáticos são mais difíceis de sofrerem fotólise que os clorados, que por sua vez, também são difíceis de serem fotolisados.

4.1.3 Processos que Envolvem Ozônio

Os processos oxidativos que envolvem ozônio, no caso deste trabalho, as ozonizações direta e fotolítica da atrazina são complexas, possuem a taxa de reação dependente da concentração de ozônio dissolvido no líquido. O ozônio é um gás pouco solúvel em água e se decompõe na fase aquosa gerando radicais hidroxila (A extensão da reação de decomposição do ozônio em água depende do pH do meio aquoso).

Os processos de absorção que lidam com gases solúveis na fase líquida são limitados pela transferência de massa gás-líquido, ou seja, dependem do coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido ($K_L a$) (TREYBAL, 1986). Em outras palavras, necessitam que o contato entre as fases gasosa e líquida seja hidrodinamicamente eficiente (LEVIC, 1960). Se um sistema que envolve um gás pouco solúvel opera otimizado no âmbito do contato entre as fases, a concentração deste gás dissolvida no líquido, tende à concentração de equilíbrio (saturação) para uma dada temperatura, pressão e pH.

DANCKWERTS (1970), no entanto, chama atenção para o fato de que um gás que se decompõe ao dissolver-se em fase líquida, nunca saturará o líquido, apresentará, sim, concentrações de estado estacionário cujo valor, como é de conhecimento geral, sempre poderá ser maximizado através de manipulação da hidrodinâmica da dispersão gás-líquido.

O ozônio além de ser um gás que se decompõe ao dissolver-se em água e em soluções aquosas, também é pouco solúvel nestes líquidos, isto implica que a complexidade dos processos oxidativos que envolvem ozônio, inicia-se com o simples fato do ozônio precisar ser dissolvido na solução aquosa e ter taxa de reação dependente da concentração do ozônio dissolvido. Em um processo de ozonização fotolítica, a rota principal de degradação do poluente orgânico, é aquela em que este composto é atacado pelo radical hidroxila. A concentração deste radical na solução aquosa afeta diretamente a taxa de decomposição do poluente. Estas taxas dependem também da concentração do radical hidroxila. Desta forma, para a uma dada condição de operação, quanto mais próxima estiver a concentração ozônio de estado estacionário da do equilíbrio, mais eficiente será o processo.

Tendo em mente o exposto acima e objetivando desenvolver processos oxidativos que envolvem ozônio tendo o processo de transferência de ozônio otimizado, neste trabalho, utilizou-se um absorvedor de primeira linha em termos de eficiência de contato entre as fases gás-líquida (SARMENTO, 1995). Este absorvedor foi pioneiramente utilizado neste trabalho para o caso do processo de dissolução de ozônio. (Sua maneira de operação está sendo adaptada para este processo). Desta forma, antes de serem apresentados os dados obtidos para os processos de ozonização direta e fotolítica (O_3 -UV) da atrazina, apresentar-se estudos preliminares realizados sobre o processo de ozonização da água.

4.1.3.1 Estudos Preliminares sobre o Processo de Transferência de Ozônio em Água

As Tabelas B.1 e a Figura 4.2 apresentam dados experimentais para o processo de absorção do ozônio em água e comportamento evolutivo da concentração de ozônio dissolvido neste líquido. Este processo foi realizado a 1 atm de pressão, 25°C. O pH da água foi 6,0. Os valores de vazão de alimentação do absorvedor e de reciclo foram 1,60

$\times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente. A velocidade entrada do jato bifásico (água e mistura gasosa de O_3 e O_2), foi de $6,40 \text{ m.s}^{-1}$. Como a mistura dos gases oxigênio e ozônio que alimenta o absorvedor, é produzida em *in situ*, trabalhou-se com duas misturas distintas, i.e., Mistura 1 e Mistura 2. A pressão parcial do ozônio nestas mistura era respectivamente, $0,054 \text{ atm}$ e $0,073 \text{ atm}$.

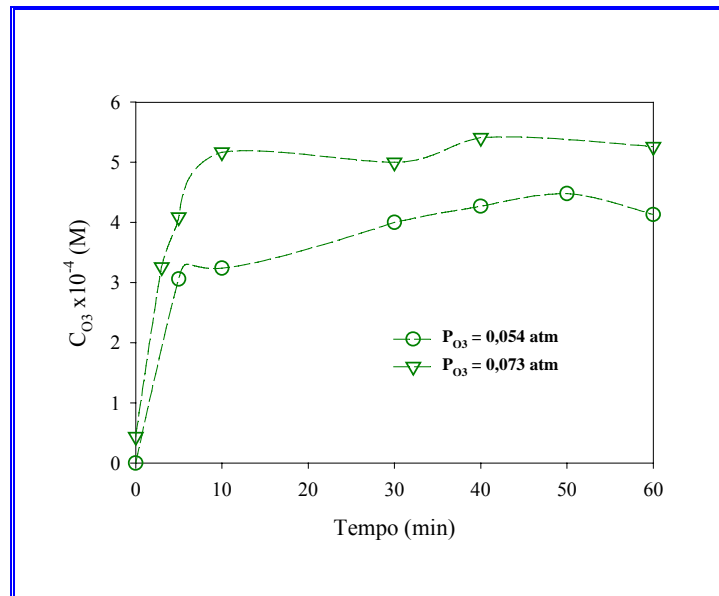


Figura 4.2: Evolução temporal da concentração do ozônio dissolvido em água ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 6$, Vazões de água: Alimentação: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $V_o = 6,40 \text{ m.s}^{-1}$)

Como pode ser observado na Figura 4.2, o valor da concentração de ozônio dissolvido em água aumenta até os 10 min do processo, em seguida flutua em torno de um valor médio para cada condição de alimentação da mistura gasosa, i.e.: $4,00 \times 10^{-4}$ (Mistura 1) e $5,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Mistura 2). Estes valores representam as concentrações de estado estacionário (ROTH E SULLIVAN, 1980) para cada condição operacional estudada. Quando comparadas com a concentração de equilíbrio do ozônio em água, nestas condições, $5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Mistura 1) e $6,80 \times 10^{-4} \text{ M}$ (Mistura 2), chega-se a conclusão que aquelas concentrações aproximaram-se 80% e 79% da valor daquelas de equilíbrio, respectivamente.

4.1.3.2 Degradação da Atrazina via Ozonização Direta

As Tabelas B.4 e B.5 e a Figura 4.3 apresentam dados experimentais para o processo de degradação da atrazina via ozonização direta e comportamento evolutivo da concentração de atrazina. Este processo foi realizado a 1 atm de pressão, 25°C. O pH da água foi 6,0. Os valores das vazões de alimentação do absorvedor e de reciclo foram $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. A velocidade entrada do jato bifásico (água e mistura gasosa de O_3 e O_2), foi de $6,40 \text{ ms}^{-1}$. A mistura gasosa que alimentava o absorvedor possuía o ozônio com pressão parcial de 0,054 atm. Acompanhou-se a evolução temporal da conversão de atrazina no sistema para soluções de atrazina com distintas concentrações iniciais, ou seja: $2,10 \times 10^{-5} \text{ M}$, $4,77 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $6,31 \times 10^{-5} \text{ M}$.

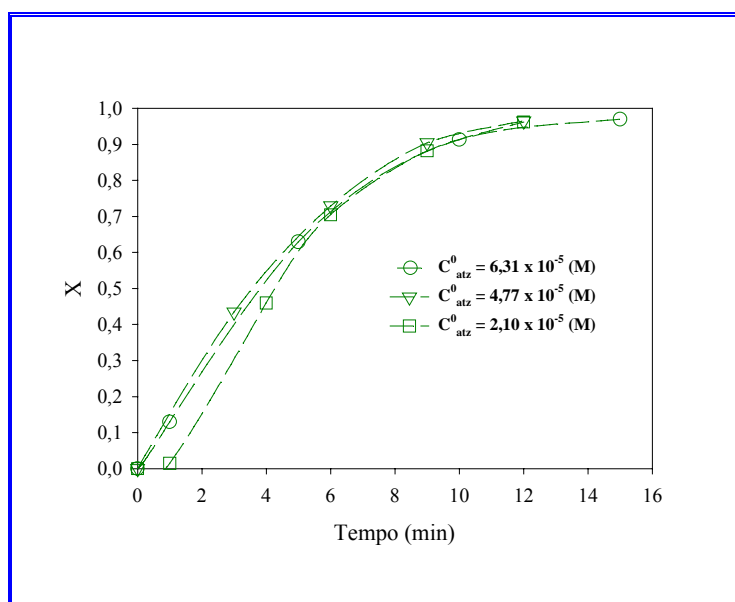


Figura 4.3: Evolução temporal da conversão da atrazina no processo de ozonização direta ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 6$, Vazões de água: Alimentação: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $V_0 = 6,40 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)

De acordo com os resultados apresentados pela Figura 4.3 mostram que a atrazina é degradada pelo ataque do ozônio molecular em solução aquosa com pH 6,0. Ao observar-se também a Figura 4.3, conclui-se que o valor da conversão da atrazina via ozonização direta é levemente afetado pela variação da concentração inicial de atrazina no sistema, principalmente após os 5 primeiros minutos de processo, quando o valor da conversão cai na faixa de 60%-90%.

Está bem claro na literatura que os pesticidas que formam o grupo das “s-triazinas” são degradadas pelo ozônio molecular lentamente devido a estrutura deste anel. CAMEL E BERMOND (1998) afirmam que a atrazina não é degradada pelo ataque do ozônio molecular em solução aquosa com pH 1, devido, provavelmente ao nível de protonização do anel s-triazina. Por outro lado, BENITEZ *et al.*(1995) argumentam que a reatividade da atrazina aumenta com a elevação do pH do meio aquoso. O ozônio dissolvido tem sua reação decomposição em água, gerando radicais hidroxila, catalisada pelo ion OH^- . Desta forma, conclui-se que a degradação de 63% da atrazina no tempo de 5 min observada neste trabalho, foi devido a um ação sinérgica do ataque ozônio molecular e do radical hidroxila formado no processo pela decomposição do ozônio, sendo este o maior responsável pelo rápido processo de ozonização da atrazina.

4.1.3.3 Degradação da Atrazina via O_3 -UV

Nesta etapa foi estudada a degradação da atrazina via processo O_3 /UV. As Tabelas C.1 e C.2 e a Figura 4.6 apresentam dados experimentais para o processo de degradação da atrazina via ozonização fotolítica (O_3 -UV), o comportamento evolutivo da concentração de atrazina. Este processo foi realizado com radiação ultravioleta a $\lambda = 253,70$ nm, 1 atm de pressão, 25°C . O pH da água foi 6,0. Os valores das vazões da entrada do absorvedor, do fotorreator e do reciclo foram $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente. A velocidade entrada do jato bifásico (água e mistura gasosa de O_3 e O_2), foi de $6,40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A mistura gasosa que alimentava o absorvedor possuía ozônio com pressão parcial de 0,054 atm. Acompanhou-se a evolução temporal da conversão de atrazina no sistema para soluções de atrazina com distintas concentrações iniciais, ou seja, $3,70 \times 10^{-5}$ e $5,69 \times 10^{-5}$ M. A Figura 4.4 leva a conclusão de que o processo de degradação atrazina em sistema O_3 -UV a pH 6, é muito rápido, uma vez que a conversão do herbicida neste sistema, atinge valor na faixa de 94,4 a 95,6% nos 5 primeiros minutos do processo. Para a faixa de concentração inicial testada, conclui-se também que a conversão de atrazina no sistema pode ser considerada como independente daquele parâmetro.

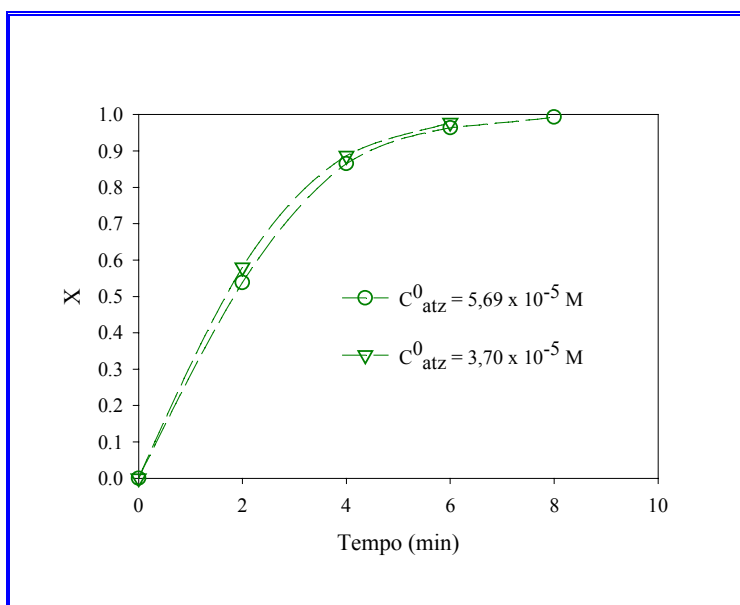


Figura 4.4: Evolução temporal da conversão da atrazina no processo de ozonização fotolítica ($\lambda = 253,70 \text{ nm}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 6$, Vazões de água: Absorvedor e fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo = $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $V_0 = 6,40 \text{ m.s}^{-1}$)

A possível explicação para a alta eficiência no processo de degradação de atrazina está relacionado com a reação de decomposição do ozônio ser catalisada pela radiação ultravioleta, que leva a presença muito maior de radicais hidroxila no meio aquoso do que no processo de ozonização direta deste herbicida. Não se pode deixar de considerar também que a taxa global de degradação também terá inerentemente as contribuições das rotas sinérgicas de degradação UV e ataque direto do ozônio.

4.1.4 Degradação da Atrazina via H_2O_2 -UV

As Tabelas D1 e D3 e a Figura 4.5 apresentam dados experimentais para o processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV (253,7 nm) e o comportamento evolutivo da concentração de atrazina, distintas razões da concentração inicial de H_2O_2 pela concentração inicial de atrazina, ($r = C_p^0 / C_{atz}^0$). Os valores de “r” e das concentrações iniciais do herbicida foram: (215,1, 346,5 e 578,4) e ($1,709 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2,245 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $2,394 \times 10^{-5} \text{ M}$), respectivamente. O processo de degradação foi desenvolvido a um pH inicial, temperatura e pressão de 6,5, 26°C e 1 atm,

respectivamente. Os valores das vazões de alimentação do absorvedor, fotorreator e de reciclo foram $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ e $4 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, respectivamente. A Figura 4.5 leva à conclusão que o processo de degradação da atrazina em sistema H_2O_2 -UV a pH 6,5, é rápido, uma vez que a conversão do herbicida neste sistema, atinge valor na faixa de 58-62% nos 5 primeiros minutos do processo. Para a faixa de concentração inicial testada, conclui-se também que a conversão de atrazina no sistema pode ser considerada como independente da razão “r” e da concentração inicial.

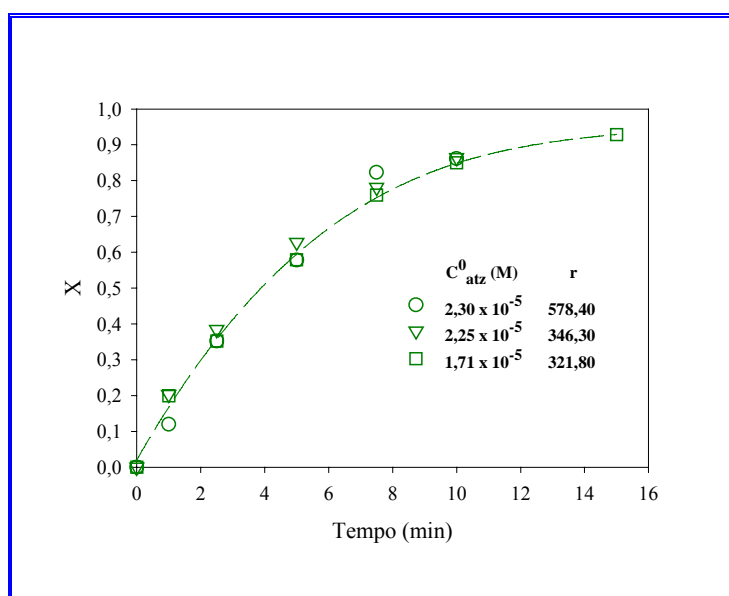


Figura 4.5: Evolução temporal da conversão da atrazina no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a 253,70 nm ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 6,5$, Vazão de água: fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam o efeito de “r” (razão entre a concentração inicial de peróxido de hidrogênio e a concentração inicial de atrazina) sobre a eficiência do processo de degradação do herbicida, representada pela conversão a 5 min de reação e pela taxa de reação, também a 5 min.

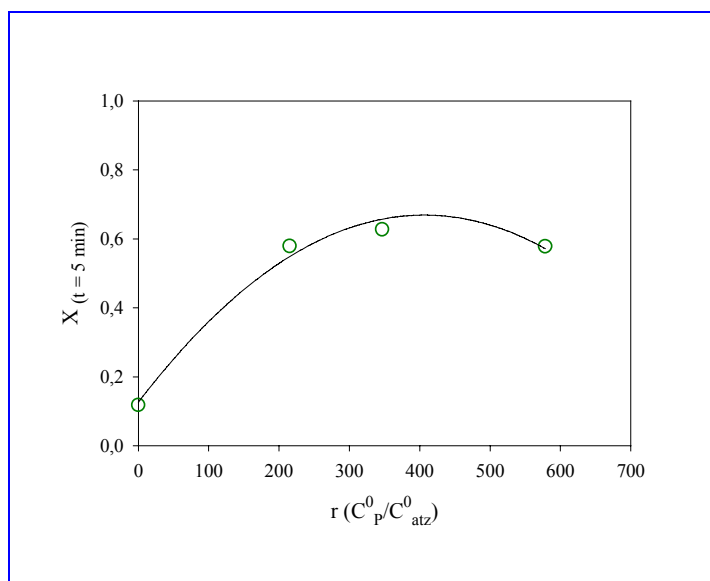


Figura 4.6: Efeito da razão “ r ” na conversão da atrazina no processo H_2O_2 -UV a 253,70 nm ($T= 25^\circ C$, $P = 1 \text{ atm}$, $pH= 6,5$, Vazão de água: fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

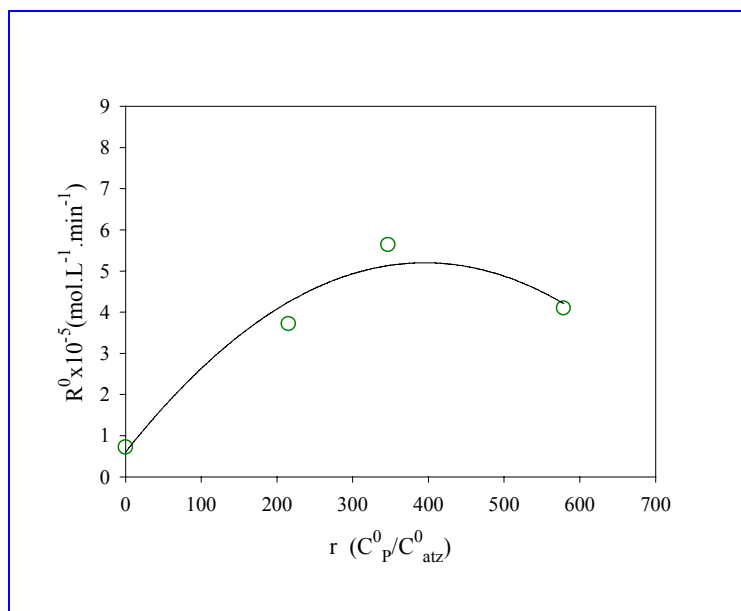


Figura 4.7: Efeito da razão r na taxa inicial de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,70 nm ($T= 25^\circ C$, $P= 1 \text{ atm}$, $pH= 6,5$, Vazão de água: fotorreator: $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

Como pode ser observado nestas figuras, há um valor de “ r ” para qual onde a conversão e a taxa inicial de reação degradação da atrazina são máximas. Este efeito

pode possivelmente ser justificado favorecimento da reação de decomposição através do ataque do peróxido, e também pela etapa do mecanismo da reação de fotólise do peróxido, em que há consumo e produção de peróxido (Equações 3.43 a 3.47). Este efeito foi também constatado por STEFAN *et al.* (1996) e BELTRÁN *et al.* (1993).

4.2 Estudo Cinético

Neste trabalho a degradação do herbicida atrazina via PAOs O₃-UV e H₂O₂-UV, foi abordada através da ótica da engenharia das fotorreações e dos fotorreatores. Esta abordagem leva à elucidação da cinética de reação e à obtenção de parâmetros cinéticos, i.e.: constantes de reação e rendimento quântico. A taxa das reações fotoquímicas está intrinsecamente interligada com o parâmetro LVRPA (ou em termos integrais, VRPA) e com a concentração da espécie que degrada (CASSANO *et al.*, 1995). Conseqüentemente, a elucidação da cinética em um processo fotoquímico é um processo complexo que envolve os seguintes estudos teóricos:

- a) Proposição de mecanismo cinético;
- b) Obtenção de modelo para a taxa de reação dos contaminante, sub-produto, e oxidante, se for o caso;
- c) Obtenção de modelo para distribuição de energia radiante em um fotorreator (VRPA);
- d) Obtenção de modelo para a distribuição de concentração do contaminante, sub-produtos e oxidante, quando for o caso.

Com o objetivo de elucidar a cinética da reação de degradação da atrazina via PAOs O₃-UV e H₂O₂-UV, são dispostos a seguir os modelos cinéticos obtidos (ver Apêndices E, F, G e H), modelos desenvolvidos para o parâmetro VRPA e para distribuição da concentração das espécies envolvidas.

Como observou-se experimentalmente que nas condições estudadas, existe sinergia de possíveis mecanismos de degradação da atrazina, também foram investigados processos de degradação deste herbicida via UV e ozonização direta.

Também apresentar-se-á estudo sobre o processo de absorção de ozônio em água pura (Ozonização da água).

4.2.1 Degradação da Atrazina via Fotólise Direta

4.2.1.1 Modelo Cinético

O modelo cinético que foi proposto neste trabalho para a fotólise da atrazina, é descrito pela Equação 3.39, ou seja:



De acordo com CASSANO *et al.* (1995), taxa de uma reação fotoquímica sempre pode ser expressa, fenomenologicamente, como uma função da concentração da espécie, a energia absorvida e o rendimento quântico da espécie. Desta forma o modelo proposto neste trabalho para a reação de fotólise da atrazina é dado por:

$$R_{\text{atz,UV}}(\underline{x}, t) = -\Phi_{\text{atz}} [e_{\text{atz}}^a(\underline{x}, t)]^n [C_{\text{atz}}(t)]^m \quad (3.41)$$

Os termos “n”, “m” e ϕ_{atz} (rendimento quântico) da Equação 3.41, são os parâmetros cinéticos que, com a ajuda de dados experimentais obteve-se neste trabalho.

4.2.1.2 Modelo para Distribuição de Energia Radiante

O modelo parâmetro VRPA em fotorreator anular utilizado, está desenvolvido no item 3.1 deste trabalho, é representado pela Equação 3.3.1, i.e.:

$$\langle e_{\lambda}^a(\underline{x}, t) \rangle = \frac{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi R_2} \int_0^{R_1} \left[\frac{P_{\lambda,L}}{4\pi L_L} \kappa_{\lambda}(\underline{x}, t) \int_{\theta_1}^{\theta_2} \exp\left[-\int_{-s_R}^s \kappa_{\lambda}(s, t) ds\right] \frac{d\theta}{r} \right] r dr d\alpha dz}{\int_0^{L_R} \int_0^{2\pi R_2} \int_0^{R_1} r dr d\alpha dz} \quad (3.3.1)$$

Os parâmetros “ κ_λ ” são coeficiente de absorção molares distintos, ou seja: a) O parâmetro “ κ_λ ” dentro da exponencial, é chamado de coeficiente de absorção exponencial, representa o somatório de todos os componentes da mistura reacional que absorvem radiação, b) O parâmetro “ κ_λ ” fora exponencial é conhecido como coeficiente de absorção linear, refere-se ao composto que fotodegradada, no caso deste trabalho, a atrazina.

A Equação 3.3.1 requer um modelo empírico para o coeficiente de absorção exponencial ou da mistura reacional. A degradação da atrazina UV, assim, como aquelas por H_2O_2 -UV e O_3 -UV, gera sub-produtos que absorvem radiação ultravioleta (ADAMS e RANDTKE, 1992; ACERO *et al.*, 2000; BELTRÁN *et al.*, 1996; ARÁNTGUI *et al.*, 1995). CABRERA, M. I. *et al.*, 1997, propuseram que este coeficiente fosse determinado para a mistura reacional (global) ao longo do processo. Desta forma, obter-se-á uma correlação empírica que fornecerá a evolução temporal do coeficiente de absorção da mistura reacional no sistema. Esta metodologia foi empregada neste trabalho.

A Tabela A.2 e a Figura 4.8 apresentam os dados experimentais para a absorbância da mistura reacional (K_T) e o seu comportamento dinâmico ao longo do processo, para a condição operacional de temperatura $T=25^\circ\text{C}$, vazão $Q=5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, pressão $P = 1 \text{ atm}$. Neste processo sofrem fotólise a própria atrazina e alguns sub-produtos formados ao longo do tempo. O coeficiente de absorção molar da atrazina a $\lambda = 253,70$ possui o valor $\alpha_{\text{atz},253,7} = 5527 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

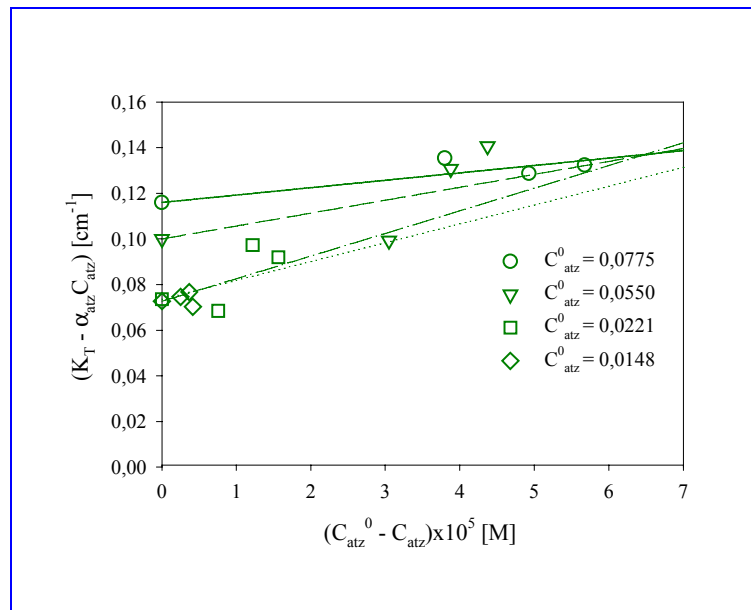


Figura 4.8: Coeficiente de absorção da mistura reacional formada no processo de fotólise de atrazina, a 253,7 nm (Sistema experimental 1, $T = 26 \pm 1^\circ\text{C}$, $Q = 5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$. [*] com atenuação da intensidade de luz de 38 %.

Com base na Figura 4.8 propõem-se a seguinte correlação empírica:

$$K_{T,\lambda}(t) = \alpha_{atz,\lambda} C_{atz}(t) + (C_{atz}^0 - C_{atz}(t)) \times (a_\lambda C_{atz}^0 + b_\lambda) + c_\lambda C_{atz}^0 + d_\lambda \quad (4.1)$$

Aplicando-se uma simples regressão linear nos dados experimentais, obteve-se os seguintes valores para os coeficientes “ a_λ ”, “ b_λ ”, “ c_λ ” e “ d_λ ”: $9,95 \times 10^6 \text{ M}^{-2}.\text{cm}^{-1}$, $1098,2 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $721,75 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ e $0,06 \text{ cm}^{-1}$. A Figura 4.9 apresenta relação entre os valores empíricos e os obtidos através do modelo para o coeficiente de absorção da mistura reacional no processo de degradação da atrazina via UV, ou seja:

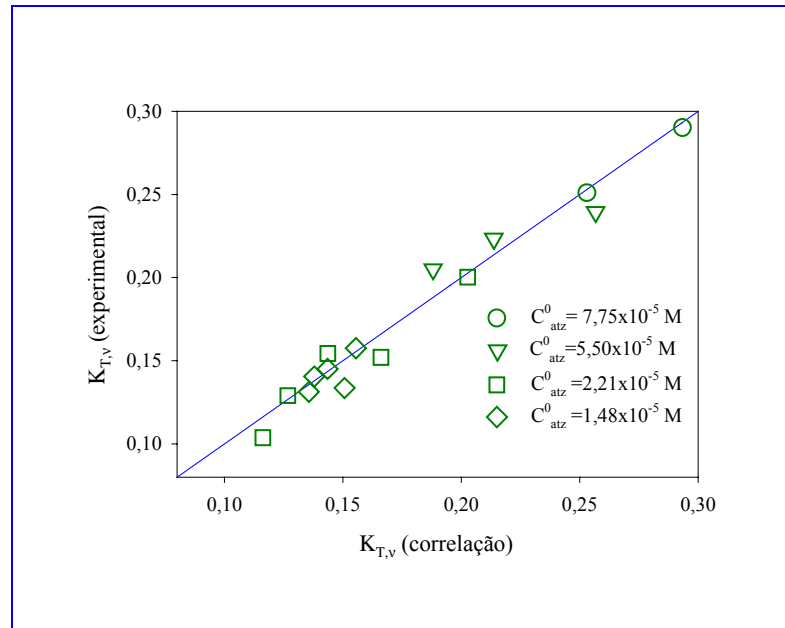


Figura 4.9: Relação entre o coeficiente de absorção experimental e o predito pela correlação empírica obtida para a fotólise da atrazina a 253,70 nm em um fotorreator anular (Sistema Experimental 1, $T = 26 \pm 1$ °C, $Q = 5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. [*] com atenuação da intensidade de luz de 38 %.)

4.2.1.3 Modelo para Distribuição de Concentração

A aplicação do princípio de conservação da matéria sobre a espécie atrazina para o processo estudado, levando em conta o modelo cinético proposto para a taxa de degradação deste herbicida, leva à equação de modelo para o perfil dinâmico da atrazina no sistema montado, ou seja:

$$\left. \frac{dC_{\text{Atz}}(t)}{dt} \right|_V = -\frac{V_R}{V_T} \phi C_{\text{ATZ}}^m \left\langle (e^{a_{i,v}}(\underline{x}, t))^n \right\rangle_{V_R} \quad (3.42)$$

Substituindo-se as Equações 3.31 e 4.2 na Equação 3.42, tem-se a expressão geral do modelo para perfil dinâmico da concentração da atrazina. Esta equação é de carácter integro-diferencial, portanto, requer solução numérica associada com método de minimização de função e dados experimentais. O Método de Runge-Kutta de quarta ordem, para solução da equação diferencial, e Lenvenberg-Marquardt, para minimização de função, foram utilizados para tal. Este procedimento produziu um

modelo para o perfil dinâmico de concentração atrazina ajustados aos dados experimentais (Figura 4.10) assim como valores para os parâmetros cinéticos envolvidos neste processo i.e.: “n”, “m” e “ ϕ_λ ”. Estes perfis de concentração ajustados a dados experimentais assim como os valores estimados para os parâmetros cinéticos, serão apresentados no item 4.2.1.4. Os desvios dos valores experimentais daqueles preditos pelo modelo caíram na faixa de 0,3% a 30 % Estes desvios ocorreram devido a formulação cinética simplificada usada.

4.2.1.4 Estimativa dos Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos foram estimados conforme mencionado no item 4.2.1.3 utilizando dados obtidos no Sistema Experimental 2 colhidos nas seguintes condições: T = 25 °C, vazão = $1,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, P = 1 atm. Também foram incluídos dados referentes a condição operacional com 38% de atenuação da intensidade de radiação. Para a faixa de concentração inicial da atrazina usada ao longo deste estudo, os valores estimados para os parâmetros “n”, “m” e o rendimento quântico (ϕ_λ), demonstraram que estes são independentes da concentração inicial da atrazina. Os valores estimados para estes parâmetros foram: n = 1, m = 0 e $\phi_\lambda = 6,310 \times 10^{-2} \text{ mol.einstein}^{-1}$. BELTRÁN *et al.* (1993), encontrou valor para o rendimento quântico da atrazina de $0,05 \text{ mol.einstein}^{-1}$. A discrepância entre o valor encontrado neste trabalho para o rendimento quântico e naquele encontrado por BELTRÁN *et al.* (1993), pode residir no fato de que, estes pesquisadores determinaram o rendimento quântico uma mistura de fenol e atrazina. Também utilizaram modelo de incidência para o campo de radiação.

Diante dos valores estimados, neste trabalho, para os parâmetros em questão, tem-se que a expressão proposta para a taxa de degradação da atrazina via fotólise direta a 253,70 nm (Equação 3.41), toma o seguinte aspecto:

$$R_{\text{atz,UV}}(\underline{x}, t) = -0,0631 \left[e_{\text{atz}}^a(\underline{x}, t) \right] \quad (4.2)$$

A Equação 4.3 indica que a 253,70 nm, e para faixa de concentração explorada, o rendimento quântico global é de 6,31%, o que significa um valor extremamente baixo. Este valor extremamente baixo sugere que possivelmente, a molécula ativada de

atrazina sofre desativação energética ou então há processo de recombinação (CASSANO *et al.*, 1995). A Equação 4.3 também indica o efeito da concentração da atrazina sobre a taxa da reação de degradação da atrazina é dado apenas pela dependência do parâmetro LVRPA com aquela concentração. É importante, porém, enfatizar que não se pode clamar cinética de “zero ordem” com respeito a concentração de atrazina pois tanto o LVRPA (Equação 3.31), como os coeficientes de absorção molar para atrazina e o da mistura reacional (Equação 4.1), são dependentes desta concentração.

Com os valores estimados para os parâmetros cinéticos, foram gerados dados para o perfil dinâmico da concentração de atrazina para os sistemas experimentais 1 e 2. Em seguida estes dados foram confrontados com os obtidos experimentalmente (Figuras 4.10 e 4.11).

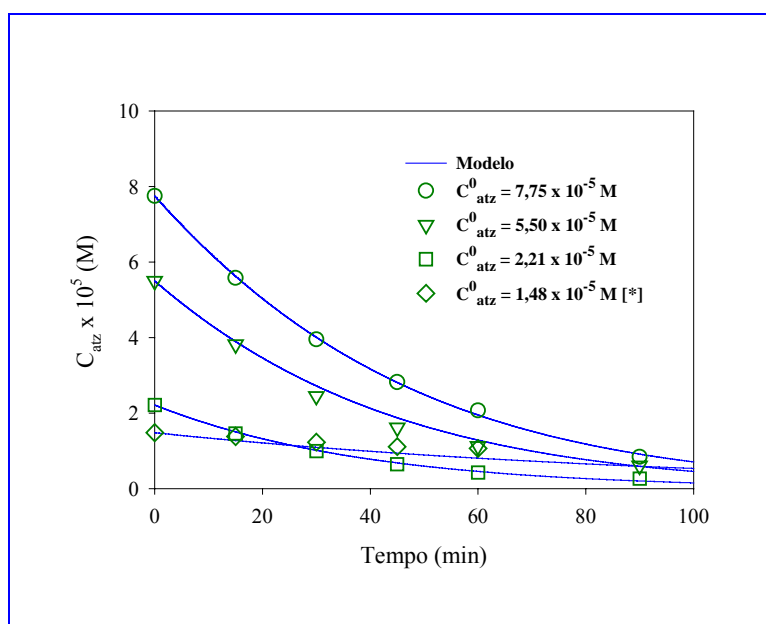


Figura 4.10: Degradação da Atrazina via Fotólise Direta a $\lambda = 253,7$ nm: Evolução temporal da concentração da atrazina (Sistema Experimental 1, $T = 26 \pm 1$ °C, vazão = $5,83 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, $P = 1$ atm. [*] 38% de atenuação da intensidade de radiação)

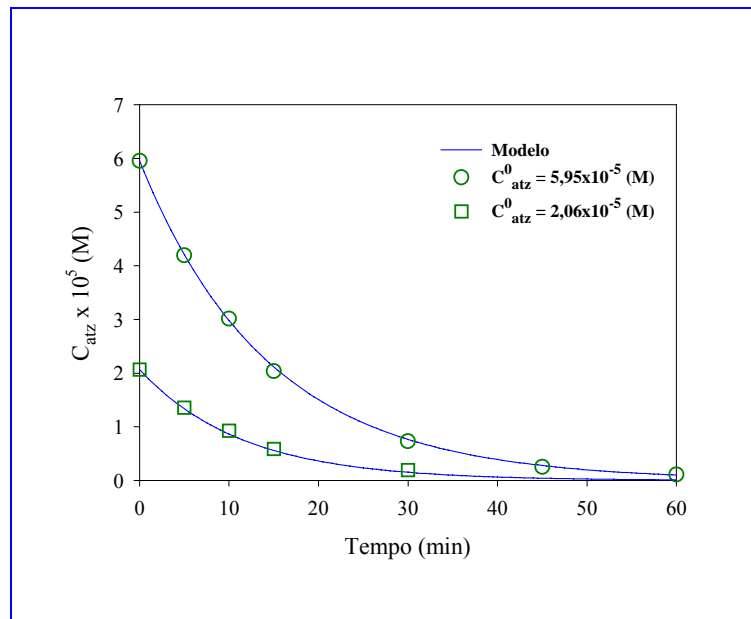


Figura 4.11: Degradação da atrazina via Fotólise direta a $\lambda = 253,7$ nm: Evolução temporal da concentração da atrazina, (Sistema Experimental 2, $T = 25$ °C, vazão = $1,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $P = 1$ atm.)

Os resultados mostrados pela Figura 4.10 mostram que os desvios entre os dados obtidos pela otimização do processo e o experimental, são pequenos (na faixa de 0,3% a 30 %), sugerindo que esta cinética simplificada representa bem o processo de fotólise da atrazina a 253,7 nm. Todavia, os resultados trazidos a luz com a Figura 4.11, relatam que os parâmetros que foram estimados são intrínsecos, uma vez que o uso deles, em outras condições hidrodinâmica (vazão de circulação: $1,6 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), reproduziu com acuidade (desvio na faixa de 0,3% a 20%) os dados experimental encontrados para a fotólise da atrazina a 253,70 nm no sistema experimental 1.

Com base nestes resultados conclui-se que a cinética simplificada para fotólise da atrazina a 253,70 nm, representa bem o processo. Conseqüentemente, pode ser utilizada para fins de projeto de fotorreatores.

4.2.2 Degradação da Atrazina via H₂O₂-UV

4.2.2.1 Modelo Cinético

O modelo cinético que foi proposto neste trabalho para a degradação da atrazina via H₂O₂-UV, é dado pelas Equações 3.45 a 3.53. A modelagem cinética do mecanismo proposto, produz as expressões para a taxa de degradação da atrazina e do peróxido de hidrogênio (Equações 3.54 e 3.55), ou seja:

$$R_{atz,P}(\underline{x}, t) = -\phi_{atz} e_{atz}^a(\underline{x}, t) - k_{atz,P} C_{atz} [e_P^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.54)$$

$$R_{P,UV}(\underline{x}, t) = -k_{P1} e_P^a(\underline{x}, t) - k_{P2} C_P [e_P^a(\underline{x}, t)]^{1/2} \quad (3.55)$$

4.2.2.2 Modelo para Distribuição de Energia Radiante

O modelo que foi utilizado para calcular o parâmetro VRPA (fotorreator anular) neste trabalho para o processo de degradação da atrazina via H₂O₂-UV, está desenvolvido no item 3.1 deste trabalho, é representado pela Equação 3.3.1.

Como visto no item 4.2.1.1, a resolução da equação 3.3.1 requer informações sobre o coeficiente de absorção molar exponencial da mistura reacional formada ao longo do tempo no processo de degradação da atrazina via H₂O₂-UV. A metodologia empregada para a obtenção destas informações é a mesma que utilizada no item 4.2.1.1 deste trabalho, ou seja:

A Tabela D.2 e a Figura 4.12 apresentam os dados experimentais para a absorbância da mistura reacional (K_T) e o seu comportamento dinâmico ao longo do processo, para a condição operacional de temperatura $T = 26 \pm 1$ °C, vazão $Q = 5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, pressão $P = 1$ atm. Os coeficientes de absorção molar a $\lambda = 253,70$ da atrazina e do peróxido possuem os respectivos valores $\alpha_{atz,253,7} = 5527 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\alpha_{P,253,7} = 36,8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Como não se investigou a formação de sub-produtos neste produtos, mediu-se o coeficiente global da mistura reacional.

Dados experimentais (Figura 4.12) sugerem uma correlação de forma linear deste coeficiente com a concentração da atrazina, ou seja:

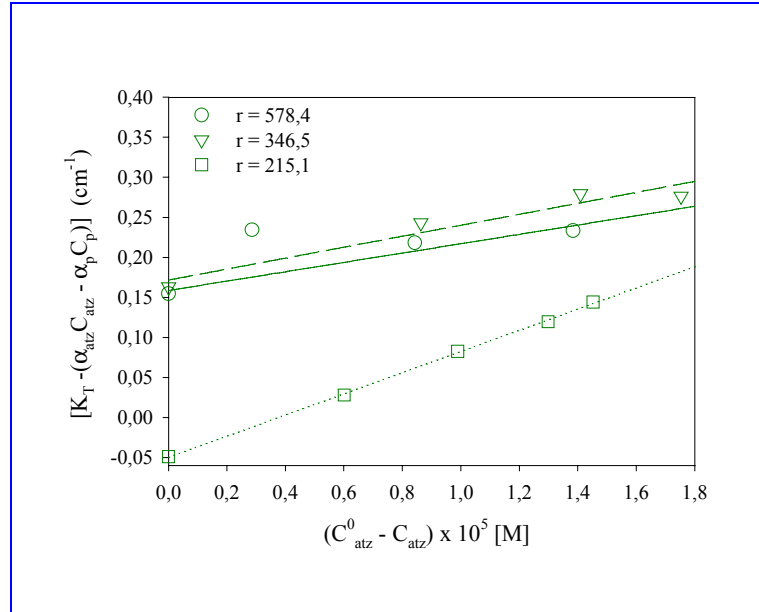


Figura 4.12.: $[K_{T,\lambda}(t) - \alpha_{atz,\lambda} C_{atz}(t)]$ para o processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a $\lambda = 253,7$ nm versus $[C_{atz}^0 - C_{atz}(t)]$ (Sistema experimental 1, $T = 26 \pm 1$ °C, $Q = 5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

A Figura 4.12 sugere a proposição da seguinte correlação empírica:

$$K_{T,\lambda}(t) = \alpha_{atz,\lambda} C_{atz}(t) + \alpha_{P,\lambda} C_P(t) + (C_{atz}^0 - C_{atz}(t)) \times (a_\lambda C_{atz}^0 + b_\lambda) + c_\lambda C_{atz}^0 + d_\lambda C_P^0 + e_\lambda C_P^0 / C_{atz}^0 + f_\lambda \quad 4.3$$

Aplicando-se uma simples regressão linear nos dados experimentais, obteve-se os seguintes valores para os coeficientes “ a_λ ”, “ b_λ ”, “ c_λ ” e “ d_λ ”, “ e_λ ”, “ f_λ ”: $-1,16 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$, $32853 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $-135122,70 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1261,55 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $3,22 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ e $4,55 \text{ cm}^{-1}$, para $\lambda = 253,7$ nm., respectivamente. A Figura 4.13 apresenta relação entre os valores empíricos e os obtidos através do modelo para o coeficiente de absorção da mistura reacional no processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV, ou seja:

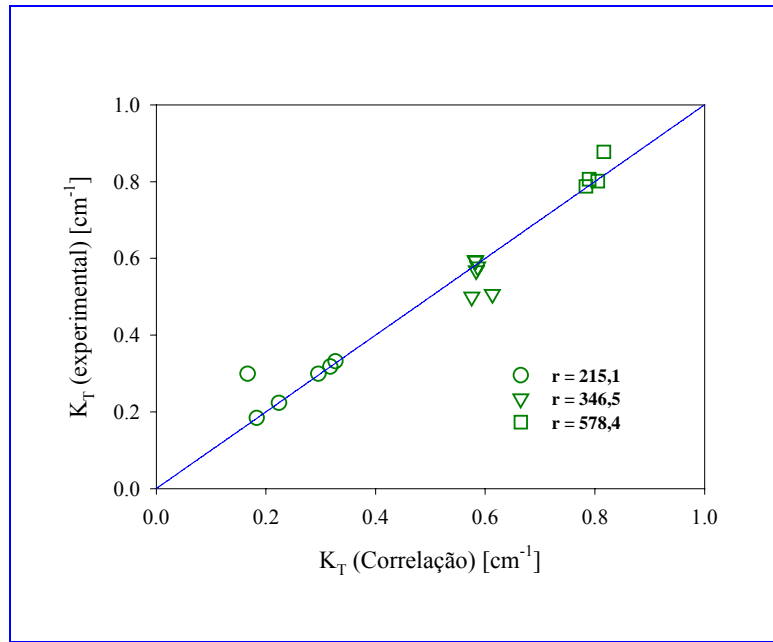


Figura 4.13: Relação entre o coeficiente de absorção experimental e o predito pela correlação para a degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,70 nm ($T = 26 \pm 1$ °C, $Q = 5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

Os desvios que encontrados entre os valores de K_T preditos e os obtidos experimentalmente, estão na em torno de 10 %.

4.2.2.3 Modelo para Distribuição de Concentração

A aplicação do princípio de conservação da matéria sobre as espécies atrazina e peróxido para o processo estudado, levando em conta modelo cinético proposto para a taxa de degradação deste herbicida e do peróxido (Equações 3.54 e 3.55), leva ao sistema equações de modelo para o perfil dinâmico das espécies atrazina e peróxido de hidrogênio no processo estudado (Equações 4.4 e 4.5), ou seja:

$$\frac{dC_{\text{atz}}}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \left[\phi_{\text{atz}} \langle e_{\text{atz}}^a(\underline{x}, t) \rangle_{V_T} + k_{\text{atz}} C_{\text{atz}} \langle (e_P^a(\underline{x}, t))^{1/2} \rangle_{V_T} \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = -\frac{V_R}{V_T} \left[k_{P1} \langle e_P^a(\underline{x}, t) \rangle_{V_T} + k_{P2} C_P \langle (e_P^a(\underline{x}, t))^{1/2} \rangle_{V_T} \right] \quad (4.5)$$

As Equações 4.4 e 4.5 são de caracter integro-diferencial, portanto, requerem solução numérica, associada com método de minimização de função e dados experimentais. Como no item 4.2.1.3, os métodos de Runge-Kutta de quarta ordem, para solução da equação diferencial, e Lenvenberg-Marquardt, para minimização de função, foram utilizados para tal. Este procedimento produziu modelos para o perfil dinâmico de concentração atrazina e do peróxido de hidrogênio ajustados aos dados experimentais assim como valores para os parâmetros cinéticos envolvidos neste processo i.e.: “ ϕ_{atz} ”, “ k_{atz} ”, “ k_{p1} ” e “ k_{p2} ”. Estes perfis de concentração ajustados a dados experimentais assim como os valores estimados para os parâmetros cinéticos, serão apresentados no item 4.2.2.4. Os desvios dos valores experimentais daqueles preditos pelo modelo caíram na faixa de 1% a 40 %.

4.2.2.4 Estimativa dos Parâmetros Cinéticos

Os parâmetros cinéticos “ ϕ_{atz} ”, “ k_{atz} ”, “ k_{p1} ” e “ k_{p2} ” para a degradação da atrazina via PAO H_2O_2 -UV a 253,70 nm, foram estimados conforme metodologia citada no item 4.2.4.4. utilizando dados obtidos no Sistema Experimental 1, nas seguintes condições: $T = 26 \pm ^\circ C$, vazão = $5,83 \times 10^{-5} m^3 s^{-1}$, $P = 1 atm$. Para a faixa de concentração inicial da atrazina usada ao longo deste estudo, os valores estimados para os parâmetros cinéticos inerentes a este processo, demonstraram que estes são independentes desta concentração. Os valores estimados foram os seguintes:

$$\begin{aligned}\phi_{atz} &= 6,31 \times 10^{-2} \text{ mol.einstein}^{-1}; \\ k_{atz} &= 6,84 \times 10^{-1} (m^3 \cdot \text{einstein}^{-1} \cdot s^{-1})^{0,5}; \\ k_{p1} &= 0; \\ k_{p2} &= 3,10 \times 10^{-2} (m^3 \cdot \text{einstein}^{-1} \cdot s^{-1})^{0,5}\end{aligned}$$

Diante dos valores estimados neste trabalho para as constantes cinéticas k_{p1} e k_{p2} , neste trabalho, leva a conclusão que a representação cinética para a taxa de consumo de peróxido de hidrogênio para a degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,60 nm, reduz-se a:

$$R_{p,253,70} = - \left[0,031 C_P \left\langle \left(e_P^a(\underline{x}, t) \right)^{1/2} \right\rangle_{V_T} \right] \quad (4.6)$$

ALFANO *et al.* (2001) afirmam que em um sistema em que a taxa de reação do peróxido de hidrogênio é diretamente proporcional a concentração do peróxido do hidrogênio e a raiz quadrada do parâmetro LVRPA, a reação do peróxido hidrogênio assume o caso limite de apresentar baixa taxa de absorção de fótons. O que é o caso para a degradação da atrazina via H_2O_2 -UV nas condições testadas neste trabalho.

Com os valores estimados para os parâmetros cinéticos, foram preditos dados para o perfil dinâmico da concentração de atrazina e do peróxido de hidrogênio nas condições operacionais testadas (Tabelas D.4 e D.5). Estes dados foram confrontados com os obtidos experimentalmente (Figuras 4.14 e 4.15). Os desvios observados entre os valores destes dos dois conjuntos de dados (experimentais e preditos via simulação de processo), ficaram na faixa de 1% a 40% (Tabelas D.6 e D.7).

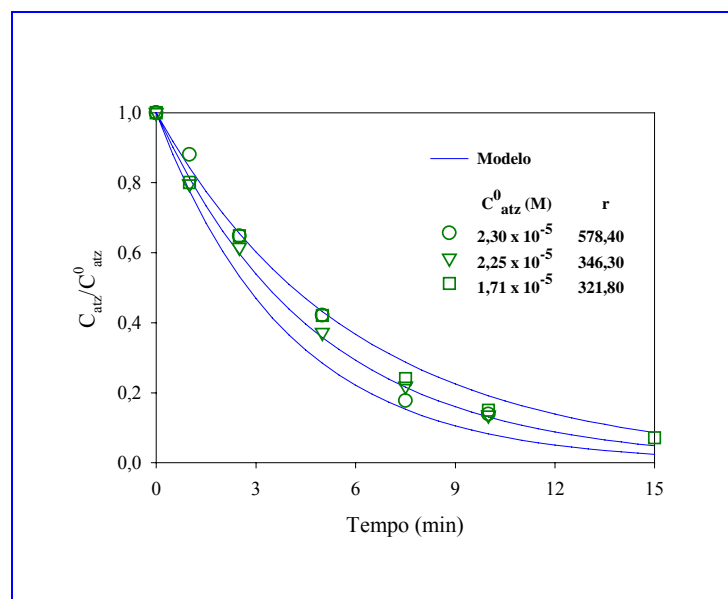


Figura 4.14: Evolução temporal da concentração de atrazina no processo H_2O_2 /UV a 253,70 nm ($T = 26 \pm 1$ °C, $P = 1$ atm e Vazão no fotoreator = $5,83 \times 10^{-5} m^3.s^{-1}$)

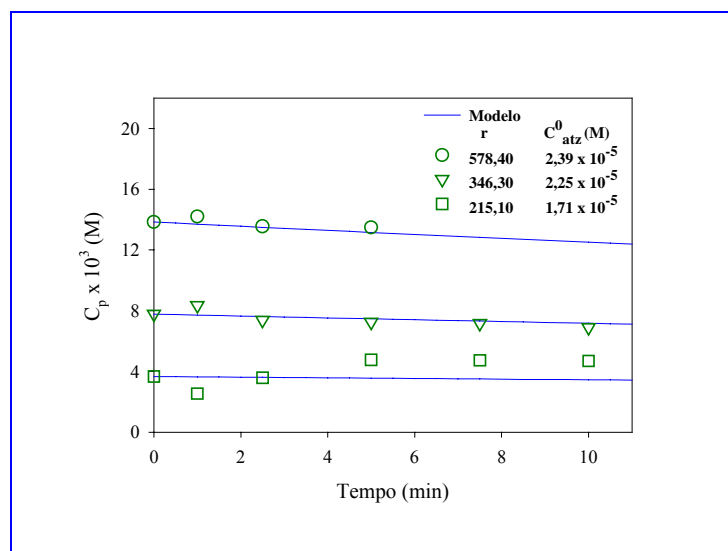


Figura 4.15: Evolução temporal da concentração de peróxido de hidrogênio no processo H_2O_2/UV a 253,70 nm ($T = 26 \pm 1$ °C, $P = 1$ atm e vazão no fotorreator = $5,83 \times 10^{-5} m^3 \cdot s^{-1}$)

Os resultados mostrados pelas Figuras 4.14 e 4.15 mostram que os desvios entre os dados obtidos pela simulação de processo e o experimental, estão na faixa de 1% a 40%, sugerindo que esta cinética simplificada representa razoavelmente o processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV a 253,7 nm. O comportamento da concentração do peróxido de hidrogênio, que permanece praticamente constante durante o tempo de reação, é perfeitamente explicável quando se considera o mecanismo de fotodegradação para o peróxido (Equações 3.45 a 3.40). O peróxido sofre fotólise (Equação 3.45) produzindo radicais hidroxila que reage com os compostos orgânicos. Ao mesmo tempo, o peróxido é regenerado no sistema (Equações 3.48 e 3.49).

4.2.3 Transferência de Ozônio em Água

A dissolução do ozônio em água pura não se trata de um processo fotoquímico. Está sendo estudada neste trabalho para fins de obtenção de informação sobre a eficiência do absorvedor, operado de maneira distinta daquela de sua concepção. A dissolução do ozônio em água, trata-se de um processo de absorção acompanhada da reação de decomposição deste gás, que é instável na água uma vez que é catalisado

pelos íons OH⁻. Meio com pH a taxa de decomposição do ozônio é infinitamente pequena, porém esta taxa se torna considerável em pH básico, gerando o PAO ozonização a altos pH. No caso deste trabalho, o processo de dissolução do ozônio em água, foi desenvolvido a pH inicial de 6,0, significando que a taxa de decomposição deste gás no sistema é considerável.

Por se tratar de um processo apenas químico, i.e., não envolvendo absorção de luz, o a dissolução do ozônio obtenção dos dados cinéticos e de transferência de massa (K_{La}) para processo requer apenas a proposição de um modelo cinético para a taxa de reação de decomposição do ozônio com base em mecanismo de decomposição, neste trabalho, o de Weiss, que em concomitância com um balanço de massa no sistema total (absorvedor e fotorreator). O que se trata da metodologia usual para processos de absorção com reação química ativada por rota térmica.

4.2.3.1 Modelo Cinético

Modelo cinético para a taxa de decomposição do ozônio em água (Equação 3.67) utilizado neste trabalho, adveio da modelagem cinética com base em mecanismo proposto por STAEHELIN e HOIGNE (1982) (Equações 1.21 a 1.26), ou seja:

$$R_{O_3,ag} = -k_{O_3,ag} C_{O_3} \quad (3.67)$$

4.2.3.2 Modelo para Distribuição de Concentração & Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa

A aplicação do princípio de conservação da matéria sobre o ozônio (fase líquida), expresso pelo sistema de equações do modelo para os processos que envolvem ozônio desenvolvidos no sistema experimental 2 (Equações 3.60 a 3.63), levando em conta o modelo cinético proposto para a taxa de decomposição do ozônio em água (Equação 3.67), produz sistema equações modelo de específico para o perfil dinâmico da concentração de ozônio dissolvido no líquido para uma dada condição operacional (Equações 3.64 a 3.66), ou seja:

Tabela 4.1: Sistema de equações modelo específico para a concentração dinâmica do ozônio dissolvido na água no sistema experimental 2

Célula	Equação do Modelo para cada CUTM do Sistema experimental 2
CUTM-1	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{O_3-H_2O}^{u=2} + RrC_{O_3-H_2O}^{u=2} - C_{O_3-H_2O}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3-H_2O}^{u=1}) - k_{O_3,ag} C_{O_3}^{u=1} \quad (3.64)$
CUTM-2	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{O_3-H_2O}^{u=1} - C_{O_3-H_2O}^{u=2}) - k_{O_3,ag} C_{O_3}^{u=2} \quad (3.65)$
CUTM-3 à CUTM- (n+2)	$\frac{dC_{O_3-H_2O}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{O_3-H_2O}^{u=n-1} - C_{O_3-H_2O}^{u=n}) - k_{O_3,ag} C_{O_3}^{u=n} ; n= 3,4,5...(n+2) \quad (3.66)$

As Equações 3.64 a 3.66, mostram que além dos parâmetros operacionais, a concentração do ozônio dissolvido na água ao longo do tempo de processo, depende da constante da reação de decomposição (k_{O_3}) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado líquido ($K_L a$). Estes dois parâmetros devem ser estimados através da solução numérica, associada com método de minimização de função e dados experimentais. Como no item 4.2.1.3, os métodos de Runge-Kutta de quarta ordem, para solução da equação diferencial, e Lenvenberg-Marquardt, para minimização de função, foram utilizados para tal.

Utilizando os dados experimentais da Tabela C.1, o modelo desenvolvido para o processo – Equação (3.64) à (3.66), $n=15$ – e o método de minimização de funções de Levenberg e Marquardt, estimou-se a constante cinética da reação de decomposição do ozônio em água e o coeficiente $K_L a$, ou seja:

$$k_{O_3} = 1,23 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$K_L a = 9,61 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

O valor obtido para a constante de decomposição do ozônio em água diferiu enormemente daquele obtido para esta através da extrapolação dos dados de STAEHELIN e HOIGNE (1982) a pH 6,0, ou seja, $2,10 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Entretanto, o valor encontrado para k_{O_3} concordou o valor obtido por SULLIVAN e ROTH (1980) ($1,22 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) e apresentou estar 8% acima daquele obtido por GRASSO *et al.* (1989) ($1,13 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

O valor obtido neste trabalho para o coeficiente global de transferência de massa (lado líquido), $K_L a$ apresentado pela dispersão gasosa desenvolvida no absorvedor, ficou bem abaixo daquele obtido para o gás oxigênio quando absorvedor é operado respeitando-se o princípio original de sua concepção, ou seja, $0,25 \text{ s}^{-1}$ (SARMENTO, 1995). Ambos os gases são pouco solúveis em água. O ozônio além de ser menos solúvel, apresenta instabilidade que está relacionada com o pH da água. O absorvedor foi operado com fase gasosa aberta para atmosfera. Estes fatores devem ser as possíveis causas para a redução tão drástica do valor de $K_L a$ para o absorvedor na maneira de operação testada neste trabalho.

O perfil dinâmico de concentração do ozônio para as condições operacionais testadas ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $P_{O_3} = 0,054$ e $0,074 \text{ atm}$), gerado através de dados obtidos via simulação de processo (Tabela B1), é apresentado na Figura 4.13. Este perfil é comparado com aquele obtido experimentalmente. Como pode ser observado na Figura 4.16, os dados experimentais ajustam-se bem ao modelo desenvolvido. O desvio máximo encontrado foi de 14%. A Figura 4.16 também apresenta informações sobre a concentração de saturação de ozônio em água ($C_{O_3}^*$) para as pressões parciais de ozônio na mistura gasosa de 0,054 e 0,074 atm. Esta concentração foi obtida através da Lei de Henry uma vez que o ozônio é um gás pouco solúvel em água. A constante de Henry foi calculada através de correlação empírica (função da concentração do íon OH^- e do inverso da temperatura) obtida por ROTH E SULLIVAN (1981).

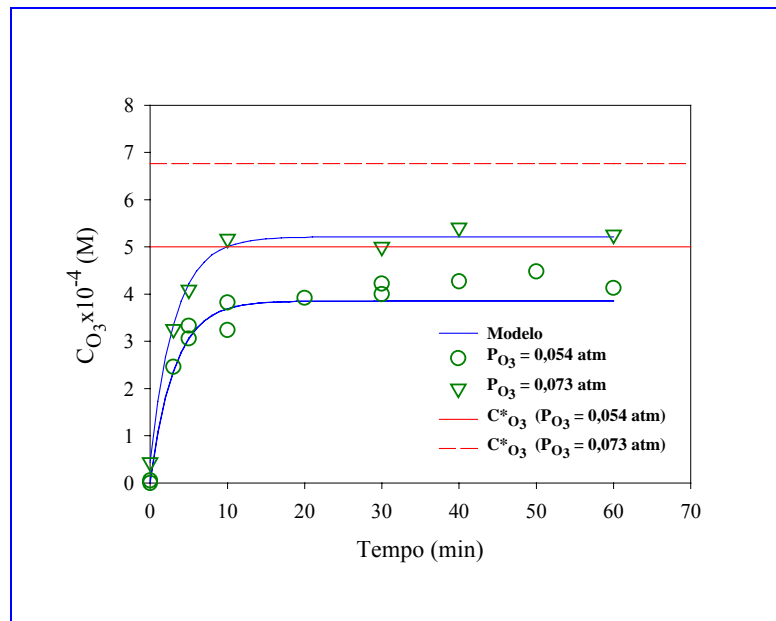


Figura 4.16: Evolução temporal da concentração de ozônio em água pura no Sistema experimental 2 ($T = 25$ °C, $P = 1$ atm, $pH = 6,0$, Vazão no Absorvedor: $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$)

Como pode ser observado na Figura 4.16 o processo de transferência de ozônio para fase líquida entra em regime estacionário aproximadamente após os 10 primeiros minutos de processo. A concentração de máxima de ozônio atingida para cada condição experimental, concentração de estado estacionário, diferem entre si, e estão 20% abaixo do valor correspondente para as concentrações de saturação. Este comportamento já era esperado devido ao fato que as misturas gasosas (ozônio-oxigênio) que alimentava o absorvedor possuíam composições diferentes (Pressão parciais de ozônio distintas). Apresentar valor abaixo daquele apresentado pela saturação do ozônio em água, também uma vez que o ozônio é um gás instável em água. De acordo com DANCKWERTS (1970), é filosoficamente impossível o líquido saturar-se com gases instáveis em líquidos, como no caso do ozônio em água, atinge, sim a uma concentração de estado estacionário. Esta concentração de estado estacionário torna-se mais próxima da concentração de saturação prevista teoricamente pela lei de Henry, quanto mais eficiente for o contato físico, representado pelo número de Damkohler ($Da = \frac{k_{O_3}}{kla}$, para reações de primeira ordem) ou seja, quanto menor este número, mais próxima do saturação é a concentração de estado estacionário, mais eficiente é o equipamento. No caso do equipamento testado neste trabalho, nas condições testadas, o

valor do número de Damkohler foi de 0,13. Nestas condições obteve-se 80% de aproximação ao equilíbrio termodinâmico.

4.2.4 Degradação da Atrazina via Ozonização Direta

O processo de degradação da atrazina via ozonização direta não se trata de um processo fotoquímico mas sim químico. Conseqüentemente, será tratado dentro da ótica da engenharia das reações e dos reatores (químicos).

4.2.4.1 Modelo Cinético

A degradação da atrazina via ozonização direta é um processo complexo onde ocorre a reação de degradação do atrazina concomitantemente com aquela de decomposição do ozônio dissolvido devido a sua instabilidade, em meio aquoso, frente ao íon OH^- . Devido a esta reação de decomposição do ozônio dissolvido no meio aquoso, a atrazina sofre degradação via dois processos, i.e.: via ataque direto do ozônio molecular e via ataque do radical OH^\bullet gerado no meio aquoso devido a decomposição do ozônio (Sinergia de mecanismos de degradação). A taxa da reação de decomposição do ozônio é dependente do pH. Para pH ácidos (1-2), a taxa é muito pequena, logo a sinergia entre os mecanismos é muito pequena também, podendo a rota de ataque via radical OH^\bullet ser negligenciada na proposição do mecanismo de reação. De acordo com Grasso et al (1981), em meios aquosos com pH neutro (6-7), a taxa da reação de decomposição possui valor considerável, conseqüentemente, a concentração de radicais OH^\bullet no meio também é considerável. A sinergia entre mecanismo deve, neste caso, ser levada em conta uma vez que um bom percentual na conversão da atrazina neste sistema, será devido a esta rota de degradação. Com base nestes fatos, o mecanismo de reação proposto para degradação atrazina via ozonização direta é dado pela seqüência de reações dada pelas Equações 1.21 a 1.26. Os modelos obtidos para a taxa da reação de degradação da atrazina e a taxa da reação de decomposição do ozônio (Apêndice G), são dados pelas seguintes equações:

$$R_{atz,O_3} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - \frac{2k_6 k_{atz,HO} \cdot C_{atz} C_{O_3}}{k_{atz,OH} \cdot C_{atz} + k_{Prod,OH} \cdot C_{Prod}} \quad (3.77)$$

$$R_{O_3,atz} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - 3k_6 C_{O_3} - \frac{4k_6 k_5 C_{O_3}^2}{k_{atz,OH} \cdot C_{atz} + k_{Prod,OH} \cdot C_{Prod}} \quad (3.78)$$

4.2.4.2 Modelo para Distribuição de Concentração & Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa

A aplicação do princípio de conservação da matéria sobre o ozônio (fase líquida), expresso pelo sistema de equações modelo para os processos que envolvem ozônio desenvolvidos no sistema experimental 2 (Equações 3.60 a 3.63), produz sistema equações modelo de específico para o perfil dinâmico da concentração de ozônio dissolvido no líquido para uma dada condição operacional (Equações 3.68 a 3.73), ou seja:

Tabela 4.2: Sistema de equações modelo específico para a concentração dinâmica do ozônio dissolvido em solução aquosa de atrazina (Ozonização Direta da Atrazina)

Espécie	CUTM	Equação
Atrazina	1	$\frac{dC_{atr}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{atz}^{u=n+2} + RrC_{atz}^{u=2} - C_{atz}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{atz}^{u=1}$ (3.68)
	2	$\frac{dC_{atz}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{atz}^{u=1} - C_{atz}^{u=2}) + R_{atz}^{u=2}$ (3.69)
	3 a (n+2)	$\frac{dC_{atz}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{atz}^{u=n-1} - C_{atz}^{u=n}) + R_{atz}^{u=n}; n= 3,4,5 \dots (n+2)$ (3.70)
Ozônio	1	$\frac{dC_{O_3}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{O_3}^{u=n+2} + RrC_{O_3}^{u=2} - C_{O_3}^{u=1}) + K_L a (C_{O_3}^* - C_{O_3}^{u=1}) + R_{O_3}^{u=1}$ (3.71)
	2	$\frac{dC_{O_3}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{O_3}^{u=1} - C_{O_3}^{u=2}) + R_{O_3}^{u=2}$ (3.72)
	3 a (n+2)	$\frac{dC_{O_3}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{O_3}^{u=n-1} - C_{O_3}^{u=n}) + R_{O_3}^{u=n}; n=3,4,5 \dots (n+2)$ (3.73)

A taxa das reações de degradação da atrazina e de decomposição do ozônio são dadas pelos modelos representados pelas Equações 3.77 e 3.78, respectivamente.

As Equações 3.68 a 3.73, mostram que além dos parâmetros operacionais, as concentrações do ozônio dissolvido na água e da atrazina ao longo do tempo de processo, dependem das respectivas constantes cinéticas ($k_{\text{Atz},\text{O}_3}$, $k_{\text{Atz},\text{OH}\cdot}$, $k_{\text{prod},\text{HO}\cdot}$, k_5 e k_6) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado líquido ($K_{\text{L}a}$). Estes parâmetros foram estimados através da solução numérica, associada com método de minimização de função e dados experimentais. Como no item 4.2.1.3, os métodos de Runge-Kutta de Quarta-ordem, para solução da equação diferencial, e Lenvenberg-Marquardt, para minimização de função (otimização), foram utilizados para tal. Os valores estimados para as constantes cinéticas e o $K_{\text{L}a}$, foram:

$$\begin{aligned}k_{\text{atz},\text{O}_3} &= 12,936 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\k_{\text{atz},\text{OH}\cdot} &= 5,155 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\k_{\text{Prod},\text{OH}\cdot} &= 3,231 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \\k_5 &= 0; \\k_6 &= 2,530 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}; \\K_{\text{L}a} &= 1,012 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

O valor da constante da reação de degradação da atrazina via ataque direto do ozônio molecular ($k_{\text{atz},\text{O}_3}$), a 25°C e pH 6, também foi encontrado por XIONG e GRAHAM (1992). A literatura, porém, apresenta valores distintos para a constante $k_{\text{Atz},\text{OH}\cdot}$, ou seja, $3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (ACERO *et al.*, 2000) e $1,8 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (BELTRAN *et al.*, 1993^a). A discrepância entre o valor encontrado neste trabalho e os apresentados pela literatura, está no fato de, neste trabalho, esta constante representar um produto de constantes, enquanto que naqueles, trata-se de uma constante individual obtida pelo isolamento da rota degradação da atrazina via radicais hidroxilas em pH 9, onde todo ozônio é praticamente decomposto nestes radicais e a reação da atrazina com o ozônio molecular é muito lenta.

De acordo com YAO E HAAG,1991 o ozônio em um processo de ozoninação comporta-se como uma espécie eletrofílica. Logo, somente compostos com taxa de reação maior que $10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ reagirão significativamente com o ozônio molecular, i.e., apresentando o processo conversão de atrazina maior que 10%. (9Reações devidas ao ataque do ozônio molecular, só ultrapassam aquelas causadas pelo ataque do radical

hidroxila, quando a constante da reação entre o composto e ozônio direto for maior que $100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, isto devido a concentração deste radical na água.). O valor encontrado para a constante $k_{\text{Atz},\text{O}_3}$ foi de $12,90 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sugere que no processo de ozonização direta da atrazina a pH 6, é predominante a rota reacional via radical hidroxila. Provável razão para que o tempo para que a conversão da atrazina 90%, neste processo, tenha sido 12 minutos.

Os perfis dinâmicos de concentração da atrazina e do ozônio para as condições operacionais testadas ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $P_{\text{O}_3} = 0.054 \text{ atm}$, $C_{\text{Atz}}^0 = 1,71 \times 10^{-5} \text{ M}$, $2,25 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $2,30 \times 10^{-5} \text{ M}$), gerados através de dados obtidos via simulação de processo (Tabelas B.6 e B7), são apresentados nas Figuras 4.17 e 4.18. Estes perfis são comparados com aqueles obtidos experimentalmente. Como pode ser observado nas Figuras 4.17 e 4.18, os modelos desenvolvidos ajustam-se bem aos dados experimentais. Os desvios caíram na faixa de 1% a 36% (Tabelas B.8 e B.9).

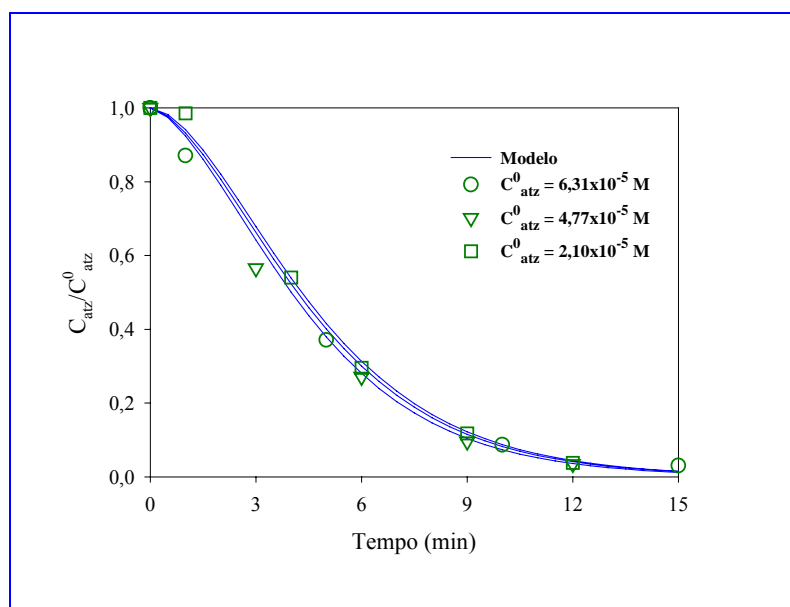


Figura 4.17: Evolução temporal da atrazina no processo de ozonização direta ($T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$ $\text{pH} = 6$)

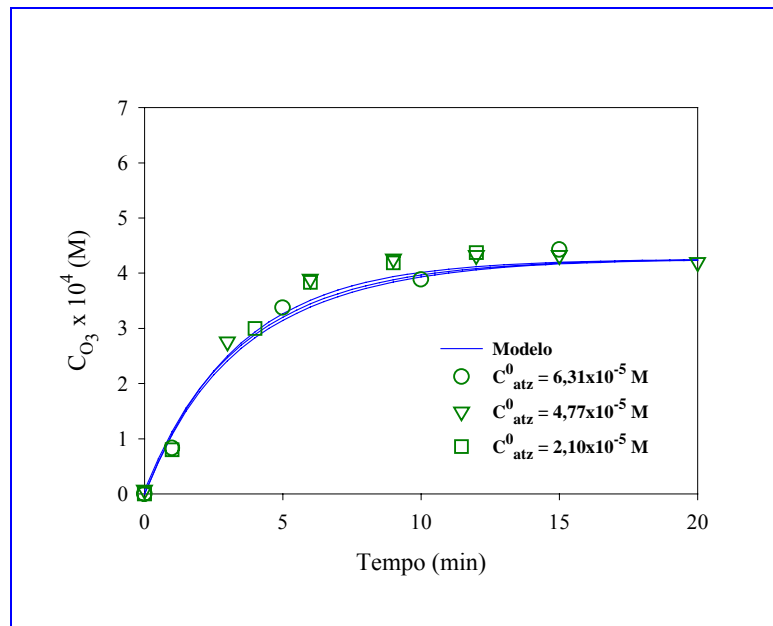


Figura 4.18: Evolução temporal da concentração de ozônio no processo de ozonização direta da atrazina ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1\text{atm}$, $P_{O_3} = 0,054\text{atm}$ $\text{pH} = 6$; $C_{O_3}^* = 5 \times 10^{-4}\text{M}$)

A Figura 4.18 mostra que a concentração de estado estacionário ($4,2 \times 10^{-4}\text{M}$) foi atingida após 12 minutos de processo, tempo este em que a conversão da atrazina atingiu 90%. Observa-se também que neste processo o valor da concentração de estado estacionário é 84% daquele para a saturação do ozônio nas condições operacionais testadas. Para o caso da dissolução do ozônio, esta concentração foi também alcançada em 10 minutos de processo e o valor desta significava 74% daquela para saturação da água pelo ozônio. Esta discrepância entre estes valores está no fato que no sistema Atrazina- O_3 , a força motriz para a transferência de massa é maior que aquela no sistema O_3 - H_2O , devido ao fato de haver consumo do ozônio pela atrazina. Vale salientar que o fato de haver sido encontrado ozônio dissolvido nas amostras da solução, em concentração tão próxima do equilíbrio, indica que regime da reação de degradação da atrazina via ozonização direta, independentemente de ser via ataque do ozônio ou via radical hidroxila, é lento. Esta conclusão também pode ser obtida ao avaliar-se a extensão do aumento do valor de K_{La} , para uma dada condição experimental, no sistema Atrazina- O_3 , i.e., O valor encontrado para o coeficiente volumétrico de transferência de massa lado líquido (K_{La}) para o processo em questão foi maior que aquele encontrado para o processo de dissolução do ozônio em água nas mesmas condições operacionais.

O valor para a razão entre os coeficientes em questão ($\frac{K_{La} \text{ Atz-O}_3}{K_{La} \text{ O}_3\text{-H}_2\text{O}} = 1,12$), indica que a

reação da atrazina com o ozônio é lenta, uma vez que não implica em grandes aumentos na força motriz para transferência de massa gás-líquido, conseqüentemente no valor deste coeficiente no processo atrazina-O₃.

4.2.5 Degradação da Atrazina via Ozonização Fotolítica (O₃-UV)

4.2.5.1 Modelo Cinético

O processo de degradação da atrazina via PAO O₃-UV é complexo. Reações de degradação da atrazina podem ocorrer via três rotas reacionais: a) fotólise da atrazina, b) via ataque do ozônio molecular e c) via ataque do radical hidroxila (rota principal). Neste processo a reação de decomposição do ozônio é catalisada pela radiação ultravioleta.

Deve-se enfatizar que neste trabalho, a degradação da atrazina via PAO O₃-UV foi realizada em um equipamento de *design* complexo (sistema experimental 2), onde o ozônio era absorvido em um contator gás-líquido que possuía duas zonas distintas de transferência de massa com reação química simultânea – parte superior (CUTM-1) e parte inferior (CUTM-2). Na CUTM-1 o processo de transferência de massa consistia de absorção gasosa com reação química. Na CUTM-2, no entanto, devido ausência das bolhas, a transferência de massa era um simples processo reativo que ocorria na fase líquida. O absorvedor era acoplado em série com o fotorreator onde o ozônio era fotolisado produzindo radicais hidroxilas. Este fotorreator foi dividido em 15 células unitárias de transferência de massa, e o processo de transferência de massa, tratava-se de um complexo sistema reativo que ocorria na fase líquida. Devido a estas características do processo de transferência de massa no sistema experimental 2, tem-se que: a) CUTM-1: ozônio é decomposto via catalise dos ions OH⁻; atrazina é degradada via ataque direto do ozônio; b) CUTM-2: ozônio é decomposto via catalise dos ions OH⁻; atrazina é degradada via ataque direto do ozônio; c) CUTM 3 a (n+2): ozônio é decomposto devido a reação de fotólise, atrazina é decomposto via três rotas (UV, ataque do ozônio molecular, ataque dos radicais hidroxila); radical hidroxila também é formado devido a decomposição do peróxido de hidrogênio formado no processo.

Levando em consideração as características do sistema experimental 2, modelos a taxa da reação degradação da atrazina e a taxa da reação de decomposição do ozônio, com base na modelagem cinética do processo (Equações 3.86-3.100), foram propostos, ou seja:

Tabela 4.3: Modelos para as taxas das reações que ocorrem nas CUTMs do sistema experimental 2

CUTM / n	Modelo para a Taxa de Reação	
1 e 2	$R_{O_3-AB}^{u=n} = -k_{14} C_{atz} C_{O_3}$	(3.101)
	$R_{atz-AB}^{u=n} = -k_{14} C_{atz} C_{O_3}$	(3.102)
3 a (n+2)	$R_{atz-Foto}^{u=n} = -\phi_{atz} e_{atz}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{atz,O_3-UV} C_{atz} \sqrt{e_p^a}$	(3.103)
	$R_{O_3-Foto}^{u=n} = -\phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a} - k_{PO2} C_{O_3} \sqrt{e_p^a}$	(3.104)
	$R_{p-Foto}^{u=n} = \phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a}$	(3.105)

4.2.5.2 Modelo para Distribuição de Energia Radiante

Neste trabalho, o modelo que foi utilizado para calcular o parâmetro VRPA (fotorreator anular) para o processo de degradação da atrazina via PAO O₃-UV, está desenvolvido no item 3.1 deste trabalho, é representado pela Equação 3.3.1.

Como visto no item 4.2.1.1, a resolução da equação 3.3.1 requer informações sobre o coeficiente de absorção molar exponencial da mistura reacional formada ao longo do tempo no processo de degradação da atrazina via H₂O₂-UV. A metodologia empregada para a obtenção destas informações é a mesma que utilizada no item 4.2.1.1 deste trabalho.

A resolução da Equação 3.3.1 requer informações sobre o coeficiente de absorção molar da mistura reacional (K_T). Durante o trabalho experimental, constatou-se que se deveria utilizar uma substância de caráter redutor, no caso, o sulfito de sódio, no frasco coletor de amostra, pois a atrazina reagia com o ozônio molecular contido na

amostra, o que levava a erros consideráveis na medida da concentração de atrazina. A quantificação do coeficiente de absorção molar da mistura reacional (atrazina, produtos e sulfito), foi mascarado pela presença do sulfito, que absorve radiação ultravioleta no comprimento de onda 253,70 nm. Um aproximação aceitável é utilizar-se a contribuição dos coeficientes de absorção molares da atrazina, ozônio e peróxido de hidrogênio formado, i.e.: $\alpha_{\text{atz}, 253,7} = 5527 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\alpha_{\text{P}, 253,7} = 36,8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e $\alpha_{\text{O}_3, 253,7} = 7600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.2.5.3 Modelo para Distribuição de Concentração & Estimativa dos Parâmetros Cinéticos e de Transferência de Massa

A aplicação do princípio de conservação da matéria sobre o ozônio (fase líquida), expresso pelo sistema de equações do modelo para os processos que envolvem ozônio desenvolvidos no sistema experimental 2 (Equações 3.60 a 3.63), produz sistema equações do modelo específico para o perfil dinâmico da concentração de ozônio dissolvido no líquido para uma dada condição operacional (Equações 3.79 a 3.85), ou seja:

Tabela 4.4: Sistema de equações modelo específico para a concentração dinâmica dos ozônio dissolvido na água, atrazina e peróxido de hidrogênio (PAO O₃-UV)

CUTM/n	Equação
1	$\frac{dC_{\text{atz}}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{\text{atz}}^{u=n+2} + RrC_{\text{atz}}^{u=2} - C_{\text{atz}}^{u=1}) + K_L a (C_{\text{O}_3}^* - C_{\text{O}_3}^{u=1}) + R_{\text{atz-AB}}^{u=1} \quad (3.79)$
	$\frac{dC_{\text{O}_3}^{u=1}}{dt} = \frac{Q}{V_1} ((1-Rr)C_{\text{O}_3}^{u=n+2} + RrC_{\text{O}_3}^{u=2} - C_{\text{O}_3}^{u=1}) + K_L a (C_{\text{O}_3}^* - C_{\text{O}_3}^{u=1}) + R_{\text{O}_3-AB}^{u=1} \quad (3.80)$
	$\frac{dC_{\text{atz}}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{\text{atz}}^{u=1} - C_{\text{atz}}^{u=2}) + R_{\text{atz-AB}}^{u=2} \quad (3.81)$
2	$\frac{dC_{\text{O}_3}^{u=2}}{dt} = \frac{Q}{V_2} (C_{\text{O}_3}^{u=1} - C_{\text{O}_3}^{u=2}) + R_{\text{O}_3-AB}^{u=2} \quad (3.82)$
	$\frac{dC_{\text{atz}}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{\text{atz}}^{u=n-1} - C_{\text{atz}}^{u=n}) + R_{\text{atz-Foto}}^{u=n} \quad (3.83)$
3 a (n+2)	$\frac{dC_{\text{O}_3}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{\text{O}_3}^{u=n-1} - C_{\text{O}_3}^{u=n}) + R_{\text{O}_3-Foto}^{u=n} \quad (3.84)$
	$\frac{dC_{\text{P}}^{u=n}}{dt} = \frac{(1-Rr)Q}{V_F/n} (C_{\text{P}}^{u=n-1} - C_{\text{P}}^{u=n}) + R_{\text{P-Foto}}^{u=n} \quad (3.85)$

As taxas das reações de degradação da atrazina, de decomposição do ozônio e do peróxido de hidrogênio são dadas pelos modelos representados pelas Equações 3.101 a 3.105, respectivamente.

As Equações 3.79-3.85 e 3.101-3.105, mostram que além dos parâmetros operacionais, as concentrações do ozônio dissolvido na água, da atrazina ao longo do tempo de processo, depende da constante das respectivas constantes cinéticas (k_{atz, O_3} , $k_{atz, OH}$) e do coeficiente volumétrico de transferência de massa do lado líquido ($K_L a$). Estes parâmetros foram, juntamente com as constantes relativas a reação de fotólise do peróxido de hidrogênio, k_{PO1} e k_{PO2} , foram estimados através da solução numérica do sistema de equação do modelo (Equações 3.79 a 3.85), associada com método de minimização de função e dados experimentais. Como no item 4.2.1.3, os métodos de Runge-Kutta de quarta ordem, para solução da equação diferencial, e Lenvenberg-Marquardt, para minimização de função, foram utilizados para tal. Os valores estimados para as constantes cinéticas e o $K_L a$, foram:

$$k_{atz, OH^\circ} = 5,936 \text{ (m}^3 \cdot \text{einstein}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2};$$

$$k_{PO1} = 16,276 \text{ (m}^3 \cdot \text{einstein}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})^{1/2};$$

$$k_{PO2} = 0$$

$$K_L a = 1,967 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

O rendimento quântico da atrazina foi encontrado anteriormente no processo de degradação da atrazina pela radiação ultravioleta ($\phi_{atz} = 6,312 \times 10^{-2} \text{ mol.einstein}^{-1}$), bem como a constante de reação direta do ozônio com a atrazina que foi encontrada no estudo da degradação da atrazina por ozonização direta ($k_{atz, O_3} = 12,936 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Mas o valor utilizado, nesta modelagem, para o rendimento quântico da reação de fotólise do ozônio foi $\phi_{O_3} = 0,62 \text{ mol.einstein}^{-1}$ encontrado por TAUBE (1957).

Os perfis dinâmicos de concentração da atrazina e do ozônio no processo PAO O3-UV a 253,70 nm, para as condições operacionais testadas ($P = 1 \text{ atm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$, $C_{Atz}^o = 5,69 \times 10^{-5} \text{ M}$, $3,70 \times 10^{-5} \text{ M}$), gerados através de dados obtidos via simulação de processo (Tabelas C.3 e C.4), são apresentados nas Figuras 4.19 e 4.20. Estes perfis são comparados com aqueles obtidos experimentalmente. Como pode ser observado nas Figuras 4.19 e 4.20, os modelos desenvolvidos ajustam-

se bem aos dados experimentais. Os desvios caíram na faixa de 2% - 24% (Tabela C.5 e C.6).

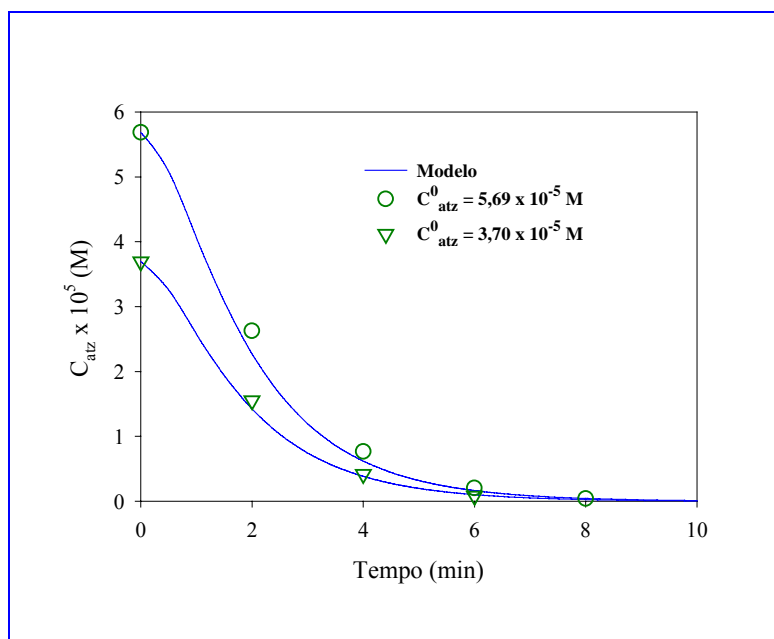


Figura 4.19: Evolução temporal da concentração de atrazina para o processo de degradação da atrazina via PAO O_3 /UV a 253,70 nm ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ atm, $P_{O_3} = 0,054$ atm, $\text{pH} = 6$, $C_{O_3}^* = 5 \times 10^{-4}$ M)

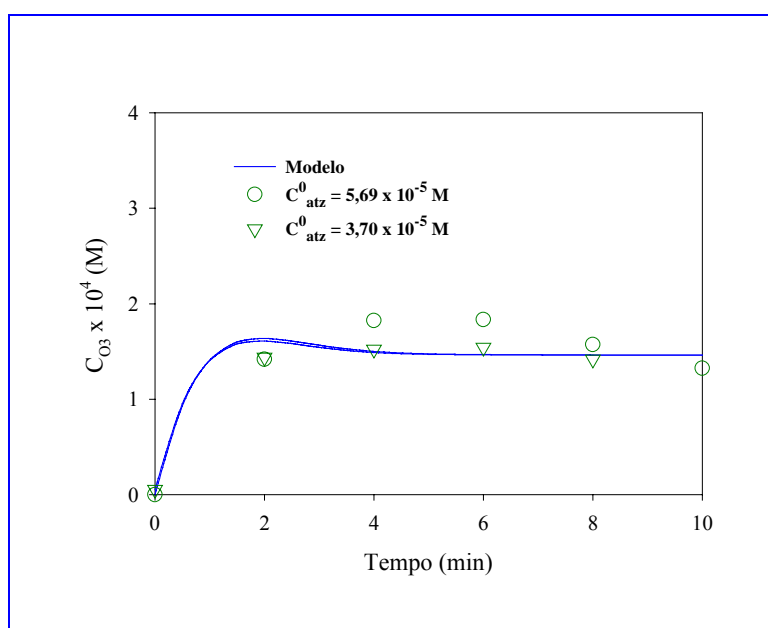


Figura 4.20: Evolução temporal da concentração de ozônio dissolvido para o processo de degradação da atrazina via PAO O_3 /UV a 253,70 nm ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ atm, $P_{O_3} = 0,054$ atm, $\text{pH} = 6$, $C_{O_3}^* = 5 \times 10^{-4}$ M)

O perfil dinâmico da concentração de ozônio dissolvido apresentado neste processo, trata-se de um perfil típico de sistemas reacionais gás-líquido onde há competição entre reações. Como é amplamente conhecido, o gás ozônio é instável em água, o que o leva sofrer reação de decomposição. Esta reação de decomposição gera radicais hidroxila que reage não seletivamente com compostos orgânicos presentes no meio aquoso. A atrazina é degradada via radicais hidroxila e também via ataque do ozônio molecular. Em um PAO O₃-UV, a reação de decomposição de ozônio, produzindo radicais hidroxila, é catalisada pela radiação ultravioleta, aumentando-se a conversão do ozônio quando comparado com processo de ozonização direta quando processada na mesma condição operacional. A atrazina é degradada neste processo e esta reação de degradação compete com a reação de fotólise do ozônio. Pode-se observar esta competição claramente ao compararmos as informações apresentadas pelas Figuras 4.19 e 4.20, ou seja, a Figura 4.19 mostra que a concentração de atrazina cai vertiginosamente na fase líquida ao longo do tempo de processo. No intervalo de tempo de 8 minutos, a concentração de atrazina na amostra, tendia a zero. A partir deste ponto só a reação de fotólise do ozônio existia no processo (que consumisse ozônio molecular).

Observando-se a Figura 4.20, pode-se notar que a concentração de ozônio dissolvido passa por um máximo em 4 minutos de processo, ligeiramente decrescendo após este intervalo, e estabilizando depois de 8 minutos de processo (concentração de estado estacionário), $1,40 \times 10^{-4}$ M. A conversão da atrazina atingida em 4 minutos de processo, é de 85%. A medida que a atrazina se converte, a espécie que mais absorve luz é ozônio, logo predominando a reação de fotólise desta espécie e o alcance de condições estacionária após 8 minutos de processo.

A Figura 4.20 mostra, também, que neste processo o valor da concentração de estado estacionário é 28% daquele encontrado para a saturação do ozônio nas condições operacionais testadas. Para o caso da dissolução do ozônio em água, esta concentração foi também alcançada em 10 minutos de processo e o valor desta significava 74% daquela encontrada para a saturação da água pelo ozônio. Esta discrepância entre estes valores está no fato que no sistema Atrazina-O₃, a força motriz para a transferência de massa é maior que aquela no sistema O₃-H₂O, devido ao fato de haver consumo do ozônio pela atrazina e pela reação de fotólise do ozônio. Vale salientar que o fato de haver sido encontrado ozônio dissolvido nas amostras da solução o que indica que as

reações que envolvem ozônio ocorrem no seio da fase líquida, o que característico de processo de absorção gasosa com reação química simultânea em regime lento. Esta conclusão também pode ser obtida ao avaliar-se a extensão do aumento do valor de $K_{L,a}$, para uma dada condição experimental, no sistema Atrazina- O_3 , i.e., o valor encontrado para o coeficiente volumétrico de transferência de massa lado líquido ($K_{L,a}$) para o processo em questão foi maior que aquele encontrado para o processo de dissolução do ozônio em água nas mesmas condições operacionais. O valor para a razão entre os coeficientes em questão ($\frac{K_{L,a_{atz,O_3-UV}}}{K_{L,a_{O_3-H_2O}}}=2,05$), indica que a reação da atrazina com o

ozônio é lenta, uma vez que não implica em grandes aumentos na força motriz para transferência de massa gás-líquido, conseqüentemente no valor deste coeficiente no processo atrazina- O_3 . Apesar dessas indicações, o regime de absorção de ozônio em processo de degradação da atrazina O_3 e PAO O_3 -UV, deve ser investigado.

As Figuras 4.20 e 4.21 comparam a variação das concentrações de ozônio e peróxido de hidrogênio com o tempo. Vale salientar que o peróxido de hidrogênio é formado durante a reação de fotólise do ozônio (PEYTON E GALZE, 1988). Neste trabalho, porém, as informações sobre o perfil dinâmico do peróxido de hidrogênio são advindas, apenas, da simulação de processos devido ao fato de não haver sido esta espécie química monitorizada no processo.

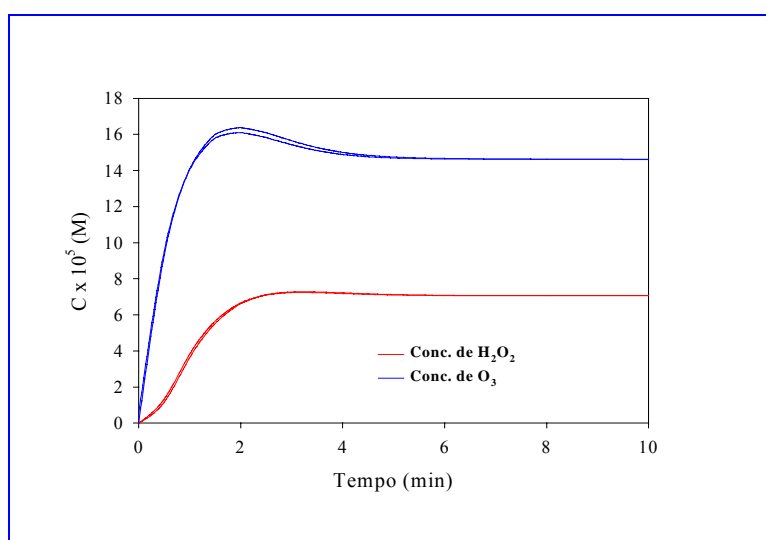


Figura 4.21: Evolução temporal das concentrações de ozônio dissolvido e peróxido de hidrogênio para o processo de degradação da atrazina via PAO O_3 -UV a 253,70 nm ($T=25^\circ C$, $P=1$ atm, $P_{O_3}=0,054$ atm, $pH=6$, $C_{O_3}^*=5 \times 10^{-4}$ M)

4.3 Comparação de Eficiência de Processos de Degradação da Atrazina

Neste trabalho, estudou-se a degradação do herbicida atrazina via processos oxidativos, que não se baseiam na oxidação dos compostos via o radical hidroxila, i.e.: UV e ozonização direta, e Processos Avançados de Oxidação, em que a via principal de oxidação é o radical hidroxila, i.e.: H₂O₂-UV a 253,70 nm e O₃-UV. A Tabela 4.5 e a Figura 4.22 comparam eficiência de processo de degradação da atrazina via conversão da atrazina em tempo de processo de 5 minutos e variação da concentração normalizada da atrazina na solução ao longo do tempo de processo, respectivamente.

Tabela 4.5: Comparação entre as eficiências dos processo estudados para degradar a atrazina estudados ((T= 25 °C, P= 1 atm, PO₃ = 0,054 atm, pH = 6, λ = 253,70 nm)

PROCESSO	$C_{Atz}^{t=0} \times 10^5$ (M)	X_{Atz}^{5min} (%)
UV (Sistema experimental 1)	2,21	9,90
	5,50	10,70
	7,75	11,20
	1,48*	4,90
UV (Sistema experimental 2)	2,06	31,00
	5,95	29,00
PAO H ₂ O ₂ -UV	1,71 (r = 215,10)	57,90
	2,39 (r = 578,40)	57,80
	2,25 (r = 346,50)	62,80
O ₃	2,10	57,00
	4,77	65,00
	6,31	63,00
PAO O ₃ -UV	3,70	96,00
	5,70	94,00

*Condição com 38% de intensidade da radiação ultravioleta que entrada do espaço reacional do fotorreator

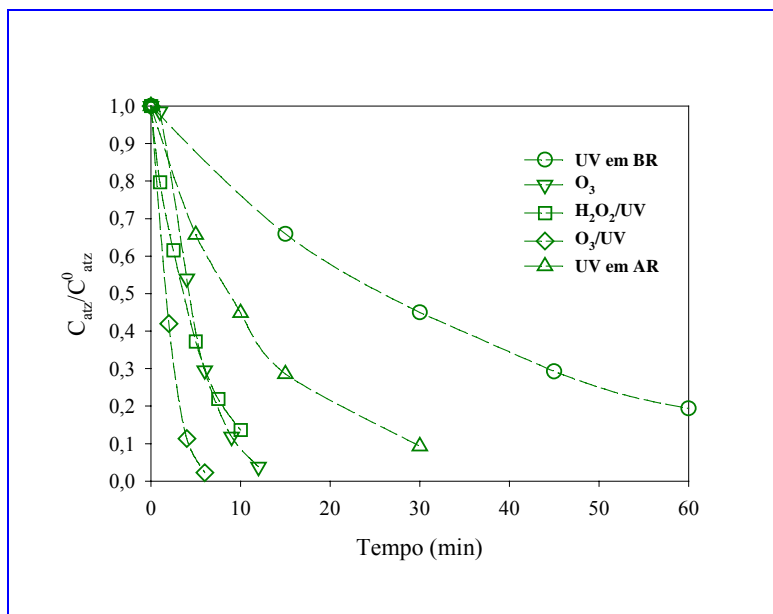


Figura 4.22: Evolução temporal da concentração de atrazina em vários processos de degradação ($T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$, $P_{\text{O}_3} = 0,054 \text{ atm}$, $\text{pH} = 6$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Nas condições operacionais testadas, observou-se que os processos de degradação do herbicida atrazina, PAO O_3 -UV apresentou maior eficiência do que o PAO H_2O_2 -UV a $253,70 \text{ nm}$ UV e ozonização direta. A razão para este acontecimento, consiste no fato que radical hidroxila gerado via fotólise do ozônio e H_2O_2 (PAO O_3 -UV) ser altamente reativo e não-seletivo, além do mais a atrazina degrada-se via fotólise e via ataque do ozônio direto. Estas vias de degradação que a atrazina sofre contribuem para a aumentar a taxa de reação global da reação de degradação da atrazina via PAO O_3 -UV.

A Figura 4.22 e a Tabela 4.5 mostram também que a degradação da atrazina via fotólise direta a $253,70 \text{ nm}$ é o menos eficiente dos estudados neste trabalho. Traz a luz também que a eficiência neste processo pode ser aumentada por via hidrodinâmica, uma vez que as condições hidrodinâmicas nos sistemas experimentais 1 e 2 foram distintas (sistema experimental 1 teve velocidade de circulação maior). A possível razão para a baixa eficiência no processo de fotólise da atrazina, está no fato da radiação ultravioleta a $253,70 \text{ nm}$ sozinha não é efetiva para remover orgânico de águas (LEGRINI *et al.* 1993).

De acordo com a Figura 4.22 e a Tabela 4.5, os processos de degradação da atrazina via ozonização direta e H_2O_2 -UV, apresentaram eficiência de processo na ordem de

semelhança. A razão para tal fato, provavelmente está no fato que no processo de degradação da atrazina via ozonização direta, há a predominância do mecanismos de degradação via rota radical hidroxila formada no processo natural da decomposição do ozônio em meio aquoso, para pH 6, esta reação possui extensão considerável.

Com estudo tem-se um indicativo sobre a eficiência física dos processos degradação da atrazina. Embora o processo O₃-UV apresente maior eficiência que H₂O₂-UV, a sua escolha como processo degradativo em uma unidade de tratamento, deve ser questionada, pois há fatores de ordem econômica envolvidos – processo com ozônio requer geração deste gás *in situ* assim como absorção eficiente deste gás. Estes processos são extremamente caros. Custo de uma unidade de tratamento via ozônio e ozônio-UV está nos custos de implantação e manutenção desta unidade. O fator predominante para a escolha do processo adequado deve levar em consideração estes fatos assim como o ponto mineralização do componente orgânico. A literatura indica que no caso da degradação da atrazina via H₂O₂-UV e O₃-UV, ambos levam aos mesmo produtos finais de degradação (DAVID e HAAG, 1991).

Conclusões

Neste trabalho foi estudada a degradação do herbicida atrazina em uma solução aquosa via PAOs Ozônio-UV e H_2O_2 -UV assim como via fotólise direta a 253,70 nm e ozonização direta, objetivando-se: a) Desenvolver e modelar a cinética das reações de oxidação, b) Avaliar-se a contribuição sinérgica de cada mecanismos de oxidação na degradação global da atrazina para os PAOs estudados e c) Indicar qual processo é mais eficiente. Para tal, foram realizados estudos em dois tipos de sistemas:

- Processos UV, O_3 e O_3 /UV (INTEC., Santa Fe, Argentina);
- Processos UV e H_2O_2 /UV (UFPE., Recife, Brasil)

Os estudos realizados sobre a degradação da atrazina via Processos estudados, levaram as seguintes conclusões:

1. Os Processos Avançados de Oxidação Ozônio-UV e H_2O_2 -UV podem ser usados eficientemente para degradar atrazina que é um composto bio-refratário;
2. Há considerável sinergia entre as possíveis rotas de oxidação - As moléculas da atrazina não são apenas oxidada via ataque do radicais hidroxilas (principal rota de oxidação) formados durante a reação de fotólise do ozônio e do peróxido de hidrogênio, mas também via duas outras rotas secundárias, i.e.: fotólise direta a 253,70 nm (PAOs Ozônio-UV e H_2O_2 -UV) e ataque direto do ozônio molecular (PAO Ozônio-UV);
3. A degradação global da atrazina nestes processos, é um resultado das contribuições individuais de cada rota de oxidação deste herbicida, sendo as rotas fotólise a 253,70 nm e ataque do radical hidroxilas, aquelas que apresentam a menor e a maior contribuição face a degradação global;
4. Para o processo de degradação da atrazina via H_2O_2 -UV foi constatado que o fator mais importante na taxa de degradação foi a formação de radicais hidroxilas, entretanto, para que haja um melhor aproveitamento da energia radiante para a formação do radical hidroxila, deve-se dosar uma quantidade ótima de H_2O_2 , de forma que não haja competição entre o H_2O_2 e a atrazina;

5. Devido a sinergia observada entre os possíveis mecanismos de degradação da atrazina, estudou-se também a degradação deste herbicida via fotólise direta a 273,70 nm e ozonização direta, conclui-se, com base na comparação entre as conversões da atrazina alcançadas nos cinco primeiros minutos de cada processo estudado, que:
6. Nas distintas condições operacionais estudadas, o PAO Ozônio-UV apresentou ser mais eficiente que o PAO H₂O₂-UV para degradar a atrazina;
7. processo fotólise direta da atrazina a 253,70 nm é o menos eficiente de todos os processos estudados, e uma atenuação de 38% no valor da "radiação incidente na entrada do fotorreator" na entrada do fotorreator, leva a uma redução de 49% na eficiência de processo;
8. Os estudos realizados a diferentes condições hidrodinâmicas (distintas velocidades de circulação), evidenciaram que a eficiência do processo de degradação da atrazina via fotólise direta a 253,70nm, é uma função direta da velocidade de circulação;
9. processo de ozonização direta da atrazina apresentou-se rápido, mostrando que a rota de degradação via radical hidroxila predomina sobre a aquela referente a degradação via ataque do ozônio molecular, que é uma reação lenta, devido a quantidade de radicais presentes no meio aquoso no pH 6;
10. Os processos ozonização direta da atrazina e H₂O₂-UV possuem eficiência de ordens semelhantes nas condições operacionais testadas. Tendo sido estes processos realizados a diferentes velocidades de circulação, não ficou claro, se a razão para o observado ser devido apenas à contribuição da rota de degradação via ataque do radical hidroxila, que já é considerável a pH 6 no processo de ozonização direta, ou se houve influência direta, e significativa, dos processos terem sido operados a distintas condições hidrodinâmicas;
11. Nos processos de fotólise direta a 253,70 nm, H₂O₂-UV e Ozônio-UV há formação de subprodutos que, como a atrazine, sofrem fotólise (competem com a atrazina em termos de absorção de luz) uma vez que ao analisar-se os dados referentes ao coeficiente de absorção da mistura reagente ao longo do tempo de processo, observou-se variação considerável deste coeficiente;
12. Confirmada que a reação de decomposição de ozônio em água pura é pseudo-primeira ordem em relação a concentração do ozônio dissolvido. Trata-se de uma

reação lenta. O modelo desenvolvido para o processo, ajustou-se bem aos dados experimentais;

13. Operar a coluna de absorção com fase gasosa aberta diminuiu a eficiência de absorção do ozônio em água, já que forneceu Kla na ordem de 10^{-3} (ordem original: 10^{-1}), mesmo diante disto, o valor da concentração de ozônio de estado-estacionário encontrado foi 26% menor que a de equilíbrio; O impacto da presença atrazina no processo de absorção do ozônio pela água, foi discreto tanto no processo de ozonização direta como naquele de ozonização fototólítica;
14. Modelos desenvolvidos para todos os processos estudados ajustam-se bem aos dados experimentais;
15. A taxa da reação "global" de degradação da atrazina para os processos Fototólise direta a 253,70 é uma função direta do parâmetro LVRPA ("Local Volumetric Rate of Photon Absorption");
16. A taxa de reação "global" de degradação da atrazina via processo de oxidação avançada H_2O_2 -UV é composta por uma parte referente a fotólise do oxidante (H_2O_2) e da atrazina, sendo estas diretamente proporcional a LVRPA e a $(LVRPA)^{0,5}$, respectivamente.
17. processo H_2O_2 -UV possui baixa taxa de absorção de fótons pois a taxa de fotólise do H_2O_2 é diretamente proporcional a $(LVRPA)^{0,5}$;
18. A taxa de degradação "global" da atrazina via Processo de Oxidação Avançada Ozônio-UV pode ser representada por:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_{\text{Reações Escuras}} + \mathfrak{R}_{\text{Reações Iluminadas}}$$

Sendo a parte referente as reações iluminadas função direta da raiz quadrada do parâmetro LVRPA.

Sugestões

Neste trabalho observou-se o papel importante desempenhado pelos processos avançados de oxidação O_3 -UV e H_2O_2 -UV no tratamento de águas contendo o herbicida atrazina, que possui como característica ser um composto pouco biodegradável. A utilização de técnicas envolvendo fotorreatores é um outro fator importante, sendo uma área que vem despontando na engenharia química, e este trabalho deu alguma contribuição nesse sentido.

Alguns passos posteriores podem ser dados com o objetivo de cobrir todo o leque de situações, para a avaliação de cada processo estudado:

- Verificar quais os principais subprodutos formados na degradação da atrazina via UV, O_3 , H_2O_2 /UV e O_3 /UV. Proposição de modelo cinético robusto, baseado nos principais subprodutos e no carbono orgânico total;
- Estudo do comportamento dos processos, em um mesmo equipamento, para comprovar experimentalmente, qual seria o processo mais eficiente na degradação do composto atrazina e seus subprodutos e na eliminação do carbono orgânico total (TOC);
- A utilização de lâmpadas com a relação potência por comprimento maior, nos processos estudados;
- Para a modelagem do campo de radiação, utilizar o modelo ESVE, devido a ter melhor desempenho do que o LSSE;
- No processo H_2O_2 /UV, variar a magnitude da concentração inicial da atrazina, com o objetivo de verificar a razão, concentração inicial de H_2O_2 por concentração inicial da atrazina, ótima, assim como variar a intensidade de radiação incidente;
- No processo O_3 /UV, utilizar um equipamento de transferência de massa mais eficiente, como o utilizado por SARMENTO (1995). Utilizar várias pressões parciais de ozônio na alimentação do sistema e estudar a fotodecomposição do ozônio em água pura;
- Medir o consumo de ozônio na fase gasosa através armadilhas contendo solução iodométrica.
- Verificar a influência do números de Reynolds e Schmidt para cada processo;

- Estudar de forma sistemática e aprofunda a transferência de ozônio tanto para o processo com radiação como sem, para sistema O_3-H_2O e O_3 -Atrazina- H_2O (forma homogênea de operação), obtendo informações sobre a influência de parâmetros diâmetro das bolhas, retenção gasosa, área interfacial, pH sobre a eficiência de processo.
- Operar os processos em regime contínuo.

Apêndice A – Fotólise Direta da Atrazina

A1: Dados Experimentais

Tabela A.1: Concentração de atrazina versus tempo (Sistema Experimental 1, Recife, Br). (pH = 6; T = 26° C ± 1 °C; P=1 atm, Vazão de circulação: $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Tempo (min)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (Corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (Corrida 2)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (Corrida 3)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (Corrida 4)*
0	7,746	5,497	2,213	1,481
15	5,577	3,819	1,458	1,381
30	3,949	2,449	0,995	1,230
45	2,819	1,618	0,647	1,113
60	2,071	1,123	0,429	1,065
90	0,840	0,610	0,268	0,838

* Dados obtidos com intensidade de radiação atenuada em 38%

Tabela A.2: Absorbância da mistura reacional pelo tempo para atrazina (Sistema Experimental 1, Recife, Br). (pH = 6; T = 26° C ± 1 °C; P= 1 atm, Vazão de circulação: $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Tempo (min)	Absorbância. (cm^{-1}) (Corrida 1)	Absorbância (cm^{-1}) (Corrida 2)	Absorbância (cm^{-1}) (Corrida 3)	Absorbância. (cm^{-1}) (Corrida 4)*
0	0,243	0,180	0,087	0,068
15	0,200	0,130	0,066	0,058
30	0,157	0,104	0,067	0,063
45	0,126	0,097	0,056	0,061
60	0,109	0,089	0,045	0,057

• Dados obtidos com intensidade de radiação atenuada em 38%

A2: Dados provenientes da modelagem e da otimização de processo

Tabela A.3: Concentração de atrazina versus tempo (Sistema Experimental 1, Recife, Br). (pH = 6; T = 26 °C ± 1 °C; P=1 atm, Vazão de circulação: $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Tempo (min)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (Corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (Corrida 2)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (Corrida 3)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (Corrida 4)*
0	7,746	5,497	2,213	1,481
15	5,622	3,895	1,505	1,274
30	4,006	2,720	1,016	1,095
45	2,812	1,878	0,682	0,940
60	1,950	1,285	0,456	0,807
90	0,915	0,592	0,203	0,593

* Dados obtidos com intensidade de radiação atenuada em 38%

Tabela A.4: Desvio percentual entre os dados obtidos via modelagem-otimização de processo e dados experimentais (Sistema Experimental 1, Recife, Br). (pH = 6; T = 26 °C ± 1 °C; P=1 atm, Vazão de circulação: $5,83 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Tempo (min)	Desvio (%) (Corrida 1)	Desvio (%) (Corrida 2)	Desvio (%) (Corrida 3)	Desvio (%) (Corrida 4)*
0	—	—	—	—
15	0,809	1,995	3,210	7,763
30	1,449	11,062	2,080	10,992
45	0,255	16,038	5,425	15,526
60	5,838	14,408	6,387	24,235
90	8,941	3,022	24,248	29,210

* Dados obtidos com intensidade de radiação atenuada em 38%

Tabela A.5: Dados experimentais e provenientes da simulação de processo relativos a degradação da atrazina via fotólise direta (Sistema Experimental 2, Santa Fé – Ar) e desvio percentual (pH=6, T= 25° C, P=1atm, Vazão no fotorreator= $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\lambda = 253,70 \text{ nm}$)

Tempo (min)	Dados Experimentais		Dados Simulados		Desvios %	
	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 2)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 2)	(corrida 1)	(corrida 2)
0	5,953	2,065	5,953	2,065	—	—
5	4,193	1,355	4,206	1,336	0,310	1,402
10	3,014	0,926	2,981	0,865	1,095	6,587
15	2,035	0,589	2,118	0,560	4,079	4,924
30	0,730	0,192	0,766	0,153	4,932	20,313
45	0,254	—	0,279	0,042	9,843	—
60	0,108	—	0,101	0,011	6,481	—

Apêndice B – Absorção do Ozônio em Água e Ozonização Direta da Atrazina

B.1: Absorção do Ozônio em Água

B.1.1: Dados Experimentais

Tabela B.1: Concentração de ozônio versus tempo – O₃-H₂O (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: 2,00 x 10⁻⁴ m³s⁻¹, Reciclo: 4,00 x 10⁻⁴ m³s⁻¹ b) Fotorreator = 1,60 x 10⁻⁴m³s⁻¹

Tempo (min)	C _{O₃} x 10 ⁴ (M) (P _{O₃} = 0,054 atm)	C _{O₃} x 10 ⁴ (M) (P _{O₃} = 0,073 atm)	C _{O₃} x 10 ⁴ (M) (P _{O₃} = 0,054 atm)
0	0	0	0
3	—	3,260	2,460
5	3,060	4,090	3,330
10	3,240	5,170	3,820
20	—	—	3,920
30	4,000	5,000	4,220
40	4,270	5,410	—
50	4,480	—	—
60	4,130	5,260	—

B.1.2: Dados provenientes de modelagem e da otimização de processo

Tabela B.2: Concentração de ozônio versus tempo (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,073 \text{ atm}$)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$)
0	0	0	0
3	2,365	3,366	2,365
5	3,065	4,233	3,065
10	3,689	5,005	3,689
20	3,840	5,192	3,840
30	3,846	5,200	3,846
40	3,846	5,200	3,846
50	3,846	5,200	3,846
60	3,846	5,200	3,846

Tabela B.3: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo. (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,073 \text{ atm}$)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) ($P_{O_3} = 0,054 \text{ atm}$)
0	—	—	—
3	—	3,252	3,862
5	0,163	3,496	7,958
10	13,858	3,191	3,429
20	—	—	2,041
30	3,850	4,000	8,863
40	9,930	3,882	—
50	14,152	—	—
60	6,877	1,141	—

B.2: Ozonização Direta da Atrazina

B.2.1: Dados Experimentais

Tabela B.4: Concentração de atrazina versus tempo. (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (corrida 2)	$C_{\text{atz}} \times 10^5(\text{M})$ (corrida 3)
0	6,313	4,771	2,103
1	5,494	—	2,072
3	—	2,697	—
4	—	—	1,136
5	2,340	—	—
6	—	1,293	0,621
9	—	0,457	0,248
10	0,548	—	—
12	—	0,167	0,079
15	0,191	—	—

Tabela B.5: Concentração de ozônio versus tempo. (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{O_3} \times 10^4 (M)$ (corrida 1)	$C_{O_3} \times 10^4 (M)$ (corrida 2)	$C_{O_3} \times 10^4 (M)$ (corrida 3)
0	0	0	0
1	0,833	—	0,802
3	—	2,760	—
4	—	—	3,000
5	3,375	—	—
6	—	3,896	3,833
9	—	4,260	4,188
10	3,885	—	—
12	—	4,323	4,375
15	4,427	4,323	—
	—	4,198	—

B.2.2 Dados provenientes das modelagem e otimização de processo

Tabela B.6: Concentração de atrazina versus tempo. (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 1)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 2)	$C_{\text{atz}} \times 10^5 (\text{M})$ (corrida 3)
0	6,313	4,771	2,103
1	5,940	4,446	1,942
3	4,280	3,159	1,350
4	3,401	2,493	1,053
5	2,623	1,911	0,797
6	1,977	1,431	0,590
9	0,772	0,550	0,219
10	0,553	0,392	0,154
12	0,278	0,196	0,076
15	0,096	0,067	0,025

Tabela B.7: Concentração de ozônio versus tempo. (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Tempo (min)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) (corrida 1)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) (corrida 2)	$C_{O_3} \times 10^4$ (M) (corrida 3)
0	0	0	0
1	1,075	1,134	1,092
3	2,416	2,473	2,499
4	2,831	2,890	2,938
5	3,145	3,204	3,265
6	3,386	3,443	3,509
9	3,839	3,880	3,935
10	3,931	3,966	4,014
12	4,060	4,085	4,118
15	4,166	4,179	4,197
	4,232	4,235	4,241

Tabela B.8: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo - concentração de atrazina- (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	Desvio (%) (corrida 1)	Desvio (%) (corrida 2)	Desvio (%) (corrida 3)
0	—	—	—
1	8,118	—	6,274
3	—	17,130	—
4	—	—	7,306
5	12,094	—	—
6	—	10,673	4,992
9	—	20,350	11,694
10	0,912	—	—
12	—	17,365	3,797
15	49,738	—	—

Tabela B.9: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo - concentração de ozônio - (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	Desvio (%) (corrida 1)	Desvio (%) (corrida 2)	Desvio (%) (corrida 3)
0	—	—	—
1	29,052	—	36,160
3	—	10,399	—
4	—	—	2,067
5	6,815	—	—
6	—	11,627	8,453
9	—	8,920	6,041
10	1,184	—	—
12	—	5,505	5,874
15	5,896	3,331	—

Apêndice C - Degradação da Atrazina via Processo O₃/UV

C.1: Dados Experimentais

Tabela C.1: Concentração de atrazina versus tempo (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (Corrida 1)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (Corrida 2)
0	5,687	3,695
2	2,627	1,552
4	0,767	0,418
6	0,207	0,083
8	0,042	—

Tabela C.2: Concentração de ozônio versus tempo (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	C _{O₃} x 10 ⁴ (M) (Corrida 1)	C _{O₃} x 10 ⁴ (M) (Corrida 2)
0	0	0
2	1,417	1,438
4	1,823	1,521
6	1,833	1,542
8	1,573	1,417
10	1,323	—

C.2: Dados provenientes das modelagem e otimização de processo

Tabela C.3: Concentração de atrazina versus tempo. ((pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	$C_{\text{atz}} \times 10^5$ (M)	$C_{\text{atz}} \times 10^5$ (M)
0	5,687	3,695
2	2,273	1,424
4	0,619	0,385
6	0,165	0,103
8	0,044	0,027

Tabela C.4: Concentração de ozônio versus tempo (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$)

Tempo (min)	$C_{\text{O}_3} \times 10^4$ (M) $C_{\text{atz}}^0 = 5,69 \times 10^{-5} \text{ M}$	$C_{\text{O}_3} \times 10^4$ (M) $C_{\text{atz}}^0 = 3,70 \times 10^{-5} \text{ M}$
0	0	0
2	1,638	1,610
4	1,501	1,489
6	1,467	1,464
8	1,463	1,462
10	1,462	1,462

Tabela C.5: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo -concentração de atrazina- (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	Desvio (%)	
	$C^0_{\text{atz}} = 5,69 \times 10^{-5} \text{ M}$	$C^0_{\text{atz}} = 3,70 \times 10^{-5} \text{ M}$
0	—	—
2	13,475	8,247
4	19,296	7,895
6	20,290	24,096
8	4,762	—

Tabela C.6: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo - concentração de ozônio - (pH= 6; T = 25° C; Vazões de líquido a) Absorvedor: Saída: $2,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$, Reciclo: $4,00 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ b) Fotorreator = $1,60 \times 10^{-4} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$

Tempo (min)	Desvio (%)	
	$C^0_{\text{atz}} = 5,69 \times 10^{-5} \text{ M}$	$C^0_{\text{atz}} = 3,70 \times 10^{-5} \text{ M}$
0	—	—
2	15,596	11,961
4	17,663	2,104
6	19,967	5,058
8	6,993	3,176
10	10,506	—

Apêndice D - Degradação da Atrazina via H₂O₂-UV

D.1: Dados Experimentais

Tabela D.1: Concentração de atrazina versus tempo. (pH = 6,5 T= 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no Fotorreator = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 578,40)*	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 346,50)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 215,10)
0	2,394	2,245	1,709
1	2,108	1,789	1,368
2,5	1,551	1,382	1,107
5	1,010	0,836	0,720
7,5	0,425	0,492	0,410
10	0,333	0,306	0,257
15			0,123

Tabela D.2: Absorbância da mistura reacional versus tempo para diversas concentrações de atrazina. (pH = 6,5; T= 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no Fotorreator = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	Absorbância. (cm ⁻¹) (r = 578,40)*	Absorbância (cm ⁻¹) (r = 346,50)	Absorbância (cm ⁻¹) (r = 215,10)
0	0,801	0,578	0,184
1	0,877	0,507	0,299
2,5	0,806	0,594	0,223
5	0,788	0,594	0,299
7,5	0,824	0,569	0,318
10	0,774	0,500	0,332
15	0,813	0,583	0,177

Tabela D.3: Concentração de peróxido de hidrogênio versus tempo. (pH = 6,5; T= 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no Fotorreator = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	C _p x 10 ³ (M) (r = 578,40)	C _p x 10 ³ (M) (r = 346,50)	C _p x 10 ³ (M) (r = 215,10)
0	13,848	7,780	3,676
1	14,196	8,364	2,548
2,5	13,564	7,388	3,584
5	13,492	7,252	4,768
7,5	—	7,180	4,744
10	—	6,900	4,696
15	—	—	—

D.2:Dados provenientes da modelagem e da otimização de processo

Tabela D.4: Concentração de atrazina versus tempo.(pH = 6,5; 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no Fotorreator = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 578,40)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 346,50)	C _{atz} x 10 ⁵ (M) (r = 215,10)
0	2,394	2,245	1,709
1	1,859	1,825	1,441
2,5	1,273	1,340	1,119
5	0,681	0,804	0,739
7,5	0,366	0,485	0,491
10	0,197	0,294	0,327
15	0,059	0,109	0,148

Tabela D.5: Concentração de peróxido de hidrogênio versus tempo. (pH = 6,5; 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no Fotorreator = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	C _p x 10 ³ (M) (r = 578,40)	C _p x 10 ³ (M) (r = 346,50)	C _p x 10 ³ (M) (r = 215,10)
0	13,848	7,780	3,676
1	13,707	7,717	3,653
2,5	13,498	7,623	3,619
5	13,159	7,471	3,563
7,5	12,832	7,324	3,509
10	12,515	7,181	3,457
15	11,914	6,906	3,356

Tabela D.6: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo - concentração de atrazina - (pH = 6,5; T= 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no FR* = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	Desvio (%) (r = 578,40)	Desvio (%) (r = 346,50)	Desvio (%) (r = 215,10)
0	—	—	—
1	11,812	2,012	5,336
2,5	17,924	3,039	1,084
5	32,574	3,828	2,639
7,5	13,882	1,423	19,756
10	40,841	3,922	27,237
15	—	—	20,325

Tabela D.7: Desvio percentual entre os dados experimentais e aqueles obtidos via simulação de processo - concentração de peróxido de hidrogênio- (pH = 6,5; T= 26 °C ± 1 °C; P = 1 atm; Vazão no FR* = 5,83 x 10⁻⁵ m³s⁻¹; λ = 253,70 nm)

Tempo (min)	Desvio (%) (r = 578,40)	Desvio (%) (r = 346,50)	Desvio (%) (r = 215,10)
0	—	—	—
1	3,445	7,736	43,367
2,5	0,487	3,180	0,9766
5	2,468	3,020	25,273
7,5	—	2,006	26,033
10	—	4,072	26,384
15	—	—	—

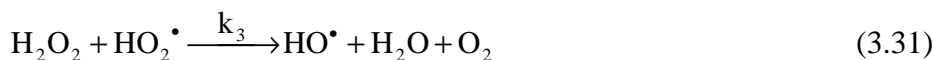
Apêndice E - Modelagem Cinética da Reação de Degradação da Atrazina via H₂O₂-UV

O mecanismo cinético proposto neste trabalho para a degradação da atrazina via H₂O₂-UV, tem como base a formação de radicais livres com base no mecanismo de Lea (1949) proposto para foto-decomposição do peróxido de hidrogênio, é expresso pelas equações 3.29 a 3.37, ou seja:

a) Etapa de Inicialização:



b) Etapas de Propagação:



c) Reações de Degradação da Atrazina:



Aplicando-se um balanço de matéria sobre cada espécie, pode-se expressar as taxas de variação da concentração dos compostos presentes com tempo, através das seguintes equações:

$$R_p = -\phi_P e_P^a - k_2 C_P C_{OH^\bullet} - k_3 C_P C_{HO_2^\bullet} + k_4 C_{OH^\bullet}^2 + k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 \quad (E.1)$$

$$R_{OH^\bullet} = 2\phi_P e_P^a - k_2 C_P C_{OH^\bullet} + k_3 C_P C_{HO_2^\bullet} - 2k_4 C_{OH^\bullet}^2 - k_6 C_{OH^\bullet} C_{HO_2^\bullet} \quad (E.2)$$

$$R_{HO_2^\bullet} = k_2 C_P C_{OH^\bullet} - k_3 C_P C_{HO_2^\bullet} - 2k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 - k_6 C_{OH^\bullet} C_{HO_2^\bullet} \quad (E.3)$$

As reações de terminação radical-radical são desprezíveis com relação as reações de propagação. Dessa forma, aplicando a condição do estado pseudo- estacionário às espécies instáveis, tem-se:

$$C_{HO_2^\bullet} = \frac{k_2}{k_3} C_{OH^\bullet} \quad (E.4)$$

Somando as Equações (E.2) e (E.3):

$$\phi_P e_P^a = k_4 C_{OH^\bullet}^2 + k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 + k_6 C_{OH^\bullet} C_{HO_2^\bullet} \quad (E.5)$$

Substituindo Equação (E.4) em (E.5), tem-se:

$$C_{OH^\bullet} = \left[\frac{\phi_P e_P^a}{k_4 + k_5 \left(\frac{k_2}{k_3} \right)^2 + k_6 \frac{k_2}{k_3}} \right]^{1/2} \quad (E.6)$$

Substituindo a Equação (E.6) em (E.4), tem-se:

$$C_{HO_2^\bullet} = \frac{k_2}{k_3} \frac{k_3 \phi_P^{1/2} (e_P^a)^{1/2}}{\left(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3 \right)^{1/2}} = \frac{k_2 \phi_P^{1/2} (e_P^a)^{1/2}}{\left(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3 \right)^{1/2}} \quad (E.7)$$

Substituindo as Equações (E.6) e (E.7) em (E.1), tem-se:

$$R_p = -\phi_p e_p^a - k_2 C_p \frac{k_3 \phi_p^{1/2} (e_p^a)^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} - k_3 C_p \frac{k_2 \phi_p^{1/2} (e_p^a)^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} + k_4 C_{OH^\bullet}^2 + k_5 C_{HO_2^\bullet}^2 \quad (E.8)$$

Substituindo a Equação (E.5) em (E.8), tem-se:

$$R_p = -k_6 C_{HO^\bullet} C_{HO_2^\bullet} - \frac{2k_2 k_3 \phi_p^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} C_p (e_p^a)^{1/2} \quad (E.9)$$

ou seja:

$$R_p = -\left(\frac{k_2 k_3 k_6 \phi_p}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)} \right) (e_p^a) - \frac{2k_2 k_3 \phi_p^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} C_p (e_p^a)^{1/2} \quad (E.10)$$

onde:

$$k_{p1} = \frac{k_2 k_3 k_6 \phi_p}{k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3} \quad (E.11)$$

$$k_{p2} = \frac{2k_2 k_3 \phi_p^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} \quad (E.12)$$

Desta forma, a Equação (E.10) toma a seguinte forma:

$$R_p = -k_{p1} (e_p^a) - k_{p2} C_p (e_p^a)^{1/2} \quad (E.13)$$

Considerando a taxa de reação da atrazina somente com os radicais, tem-se:

$$R_{atz,P} = -k_7 C_{atz} C_{OH^\bullet} - k_8 C_{atz} C_{HO_2^\bullet} \quad (E.14)$$

Substituindo as Equações (E.6) e (E.7) em (E.14), tem-se:

$$R_{atz,P} = -\frac{(k_7 k_3 + k_8 k_2) \phi_p^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} C_{atz} (e_p^a)^{1/2} \quad (E.15)$$

onde:

$$k_{\text{atz,p}} = \frac{(k_7 k_3 + k_8 k_2) \phi_P^{1/2}}{(k_4 k_3^2 + k_5 k_2^2 + k_6 k_2 k_3)^{1/2}} \quad (\text{E.16})$$

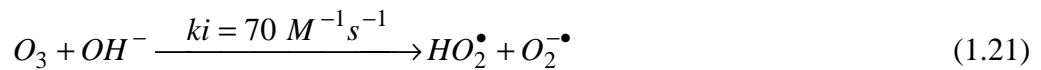
ou seja:

$$R_{\text{atz,P}} = k_{\text{atz,P}} C_{\text{atz}} (e_P^a)^{1/2} \quad (\text{E.17})$$

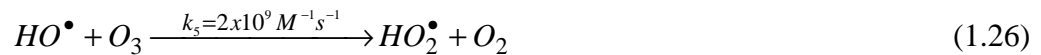
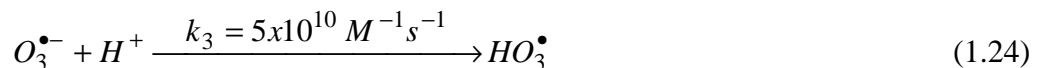
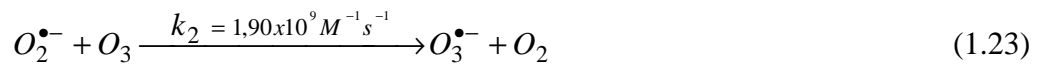
Apêndice F - Modelagem Cinética da Reação de Decomposição do Ozônio em Água

Neste trabalho optou-se pelo o mecanismo proposto por Staehelin e Hoigné (1982) para representar a cinética da reação de decomposição do ozônio em água, ou seja:

a) Etapa de Iniciação:



b) Etapas de Propagação:



Aplicando-se um balanço de matéria sobre cada espécie, pode-se expressar as taxas de variação da concentração dos compostos presentes com tempo, através das seguintes equações:

a) Balanço sobre a espécie estável (Ozônio):

$$O_3: \quad R_{O_3} = -(k_1 C_{OH^-} + k_2 C_{O_2^{\bullet-}} + k_5 C_{HO^\bullet}) C_{O_3} \quad (F.1)$$

b) Balanço sobre os radicais livres formados no processo:

$$O_2^{\bullet-}: \quad R_{O_2^{\bullet-}} = k_1 C_{OH^-} C_{O_3} + k_1 C_{HO_2^\bullet} - k_1' C_{O_2^{\bullet-}} C_{H^+} - k_2 C_{O_2^{\bullet-}} C_{O_3} \quad (F.2)$$

$$HO_2^\bullet: \quad R_{HO_2^\bullet} = k_1 C_{OH^-} C_{O_3} - k_1 C_{HO_2^\bullet} + k_1' C_{O_2^{\bullet-}} C_{H^+} + k_5 C_{HO^\bullet} C_{O_3} \quad (F.3)$$

$$O_3^{\bullet-}: \quad R_{O_3^{\bullet-}} = k_2 C_{O_2^{\bullet-}} C_{O_3} - k_3 C_{O_3^{\bullet-}} C_{H^+} \quad (F.4)$$

$$HO_3^{\bullet-}: \quad R_{HO_3^{\bullet-}} = k_3 C_{O_3^{\bullet-}} C_{H^+} - k_4 C_{HO_3^{\bullet-}} \quad (F.5)$$

$$HO^\bullet: \quad R_{HO^\bullet} = k_4 C_{HO_3^{\bullet-}} - k_5 C_{HO^\bullet} C_{O_3} \quad (F.6)$$

A equação F1 mostra que a taxa de decomposição de ozônio é função da concentrações do ozônio e dos radicais $O_2^{\bullet-}$ e HO^\bullet . As concentrações dos radicais mencionados podem ser avaliadas através da aplicação da condição de estado pseudo-estacionário as espécies instáveis, ou seja:

$$C_{O_2^{\bullet-}} = \frac{k_1 C_{OH^-} C_{O_3} + k_1 C_{HO_2^\bullet}}{k_1' C_{H^+} + k_2 C_{O_3}} \quad (F.7)$$

$$C_{HO_2^\bullet} = \frac{k_1 C_{OH^-} C_{O_3} + k_1' C_{O_2^{\bullet-}} C_{H^+} + k_5 C_{HO^\bullet} C_{O_3}}{k_1} \quad (F.8)$$

$$C_{O_3^{\bullet-}} = \frac{k_2 C_{O_2^{\bullet-}} C_{O_3}}{k_3 C_{H^+}} \quad (F.9)$$

$$C_{HO_3^{\bullet-}} = \frac{k_3 C_{O_3^{\bullet-}} C_{H^+}}{k_4} \quad (F.10)$$

$$C_{HO\cdot} = \frac{k_4 C_{HO_3^{\cdot-}}}{k_5 C_{O_3}} \quad (F.11)$$

Substituindo a Equação (F.8) em (F.7):

$$C_{O_3^{\cdot-}} = \frac{2k_1 C_{OH^-} + k_5 C_{HO\cdot}}{k_2} \quad (F.12)$$

Substituindo a Equação (F.12) em (F.1), obtêm-se:

$$R_{O_3} = -(k_1 C_{OH^-} + 2k_1 C_{OH^-} + k_5 C_{HO\cdot} + k_5 C_{HO\cdot}) C_{O_3} \quad (F.13)$$

$$R_{O_3} = -(3k_1 C_{OH^-} + 2k_5 C_{HO\cdot}) C_{O_3} \quad (F.14)$$

Como $k_1 \ll k_5$, tem-se:

$$R_{O_3} = -3k_1 C_{OH^-} C_{O_3} \quad (F.15)$$

ou seja, considerando o pH constante:

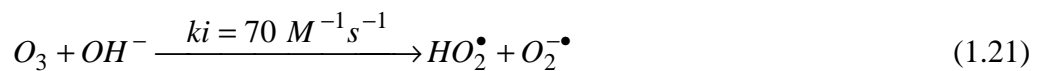
$$R_{O_3} = -k_{O_3,ag} C_{O_3} \quad (F.16)$$

Apêndice G - Modelagem Cinética da Degradação da Atrazina via Ozonização Direta

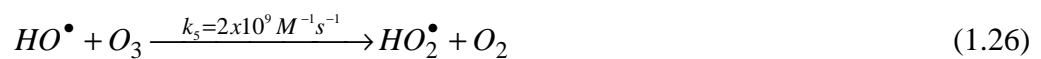
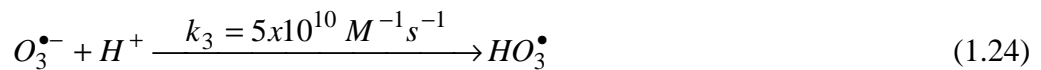
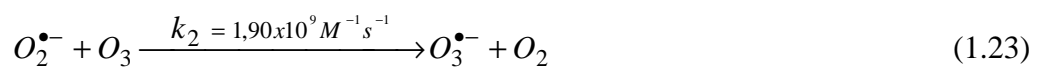
a) Reações de decomposição da atrazina pelo ozônio e pelo radical OH^\bullet



b) Etapa de Iniciação:



c) Étapas de Propagação:



Aplicando-se um balanço de matéria sobre cada espécie, pode-se expressar as taxas de variação da concentração dos compostos presentes com tempo, através das seguintes equações:

$$R_{atz,O_3} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - k_{atz,HO\cdot} C_{atz} C_{HO\cdot} \quad (G.1)$$

$$R_{O_3,atz} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - k_i C_{OH^-} C_{O_3} - k_2 C_{O_2^{\cdot-}} C_{O_3} - k_5 C_{HO\cdot} C_{O_3} \quad (G.2)$$

$$R_{O_2^{\cdot-}} = k_i C_{OH^-} C_{O_3} + k_1 C_{HO_2^{\cdot}} - k_1' C_{O_2^{\cdot-}} C_{H^+} - k_2 C_{O_2^{\cdot-}} C_{O_3} \quad (G.3)$$

$$R_{HO_2^{\cdot}} = k_1 C_{OH^-} C_{O_3} - k_1 C_{HO_2^{\cdot}} + k_1' C_{O_2^{\cdot-}} C_{H^+} + k_5 C_{HO\cdot} C_{O_3} \quad (G.4)$$

$$R_{O_3^{\cdot-}} = k_2 C_{O_2^{\cdot-}} C_{O_3} - k_3 C_{O_3^{\cdot-}} C_{H^+} \quad (G.5)$$

$$R_{HO_3^{\cdot}} = k_3 C_{O_3^{\cdot-}} C_{H^+} - k_4 C_{HO_3^{\cdot}} \quad (G.6)$$

$$R_{HO\cdot} = k_4 C_{HO_3^{\cdot}} - k_5 C_{HO\cdot} C_{O_3} - k_{atz,HO\cdot} C_{atz} C_{HO\cdot} - k_{Prod,OH\cdot} C_{Prod} C_{OH\cdot} \quad (G.7)$$

Aplicando a condição de estado pseudo-estacionário para as espécies instáveis, obtém-se:

$$C_{O_2^{\cdot-}} = \frac{2k_i C_{OH^-} + k_5 C_{HO\cdot}}{k_2} \quad (G.8)$$

$$C_{HO\cdot} = \frac{2k_i C_{OH^-} C_{O_3}}{k_{atz,OH\cdot} C_{atz} + k_{Prod,OH\cdot} C_{Prod}} \quad (G.9)$$

Substituindo a Equação (G.9) em (G.1) encontra-se a seguinte expressão para a taxa da atrazina:

$$R_{atz,O_3} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - k_{atz,HO\cdot} C_{atz} \frac{2k_i C_{OH^-} C_{O_3}}{k_{atz,OH\cdot} C_{atz} + k_{Prod,OH\cdot} C_{Prod}} \quad (G.10)$$

ou seja, para o pH constante:

$$R_{atz,O_3} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - \frac{2k_6 k_{atz,HO\cdot} C_{atz} C_{O_3}}{k_{atz,OH\cdot} C_{atz} + k_{Prod,OH\cdot} C_{Prod}} \quad (G.11)$$

Substituindo as Equações (G.8) e (G.9) em (G.2):

$$R_{O_3,atz} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - 3k_i C_{OH^-} C_{O_3} - \frac{4k_i k_5 C_{OH^-} C_{O_3}^2}{k_{atz,OH^\bullet} C_{atz} + k_{Prod,OH^\bullet} C_{Prod}} \quad (G.12)$$

ou seja, para pH constante:

$$R_{O_3,atz} = -k_{atz,O_3} C_{atz} C_{O_3} - 3k_6 C_{O_3} - \frac{4k_6 k_5 C_{O_3}^2}{k_{atz,OH^\bullet} C_{atz} + k_{Prod,OH^\bullet} C_{Prod}} \quad (G.13)$$

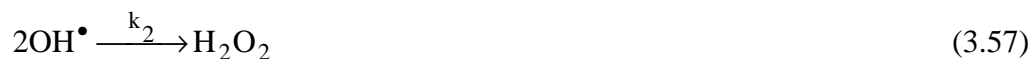
Apêndice H - Modelagem Cinética da Reação de Degradação da Atrazina via Ozônio-UV

O mecanismo cinético, proposto neste trabalho, para a degradação da atrazina via Ozônio-UV, tem como base a formação de radicais livres com base no mecanismo proposto por PEYTON e GLAZE (1988) – Equações 3.56 a 3.70 (as etapas descritas pelas equações 3.59-3.60, foram excluídas por ter sido o processo de degradação realizado em pH não-alcálico (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1982)), ou seja:

a) Etapas de Inicialização:



b) Etapas de Propagação:



c) Reações de Degradação da Atrazina



Aplicando-se um balanço de matéria sobre cada espécie, pode-se expressar as taxas de variação da concentração dos compostos presentes com tempo, através das seguintes equações:

$$R_{\text{atz},\text{O}_3\text{-UV}} = -\phi_{\text{atz}} e_{\text{atz}}^a - k_{14} C_{\text{atz}} C_{\text{O}_3} - k_{15} C_{\text{atz}} C_{\text{HO}^\bullet} \quad (H.1)$$

$$R_{\text{O}_3,\text{O}_3\text{-UV}} = -\phi_{\text{O}_3} e_{\text{O}_3}^a - k_{14} C_{\text{atz}} C_{\text{O}_3} - k_7 C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{O}_3} - k_{11} C_{\text{HO}^\bullet} C_{\text{O}_3} \quad (H.2)$$

$$R_{\text{p},\text{O}_3\text{-UV}} = \phi_{\text{O}_3} e_{\text{O}_3}^a + k_2 C_{\text{OH}^\bullet}^2 - \phi_{\text{p}} e_{\text{p}}^a - k_{10} C_{\text{p}} C_{\text{OH}^\bullet} + k_{12} C_{\text{HO}_2^\bullet}^2 \quad (H.3)$$

$$R_{\text{O}_2^\bullet} = k_6 C_{\text{HO}_2^\bullet} - k_6' C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{H}^+} - k_7 C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{O}_3} \quad (H.4)$$

$$R_{\text{HO}_2^\bullet} = -k_6 C_{\text{HO}_2^\bullet} + k_6' C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{H}^+} + k_{10} C_{\text{p}} C_{\text{OH}^\bullet} + k_{11} C_{\text{HO}^\bullet} C_{\text{O}_3} - 2k_{12} C_{\text{HO}_2^\bullet}^2 \quad (H.5)$$

$$R_{\text{O}_3^\bullet} = k_7 C_{\text{O}_2^\bullet} C_{\text{O}_3} - k_8 C_{\text{O}_3^\bullet} C_{\text{H}^+} \quad (H.6)$$

$$R_{\text{HO}_3^\bullet} = k_8 C_{\text{O}_3^\bullet} C_{\text{H}^+} - k_9 C_{\text{HO}_3^\bullet} \quad (H.7)$$

$$R_{\text{HO}^\bullet} = k_9 C_{\text{HO}_3^\bullet} - k_{11} C_{\text{HO}^\bullet} C_{\text{O}_3} - k_{10} C_{\text{p}} C_{\text{OH}^\bullet} - 2k_2 C_{\text{OH}^\bullet}^2 + 2\phi_{\text{p}} e_{\text{p}}^a \quad (H.8)$$

Aplicando a condição de estado pseudo-estacionário para as espécies instáveis - Equações (H.4) a (H.8) – e desprezando a reação radical-radical da Equação (H.5) :

$$0 = -k_6 C_{HO_2^\bullet} + k_6' C_{O_2^\bullet} C_{H^+} + k_{10} C_p C_{OH^\bullet} + k_{11} C_{HO^\bullet} C_{O_3} \quad (H.9)$$

Somando as Equações (H.9) e (H.4):

$$0 = -k_7 C_{O_2^\bullet} C_{O_3} + k_{10} C_p C_{OH^\bullet} + k_{11} C_{HO^\bullet} C_{O_3} \quad (H.10)$$

Somando as Equações (H.6) e (H.7):

$$0 = k_7 C_{O_2^\bullet} C_{O_3} - k_9 C_{HO_3^\bullet} \quad (H.11)$$

Substituindo a Equação (H.5) em (H.3), e depois a Equação (H.9) para substituir a concentração do radical HO_2^\bullet , encontra-se a seguinte expressão para a taxa do peróxido de hidrogênio:

$$R_{p,O_3-UV} = \phi_{O_3} e_{O_3}^a + k_2 C_{OH^\bullet}^2 - \phi_p e_p^a - k_{10} C_p C_{OH^\bullet} \quad (H.12)$$

Somando as Equações (H.10) e (H.11) e substituindo na Equação (H.8):

$$C_{OH^\bullet} = \frac{\sqrt{\phi_p e_p^a}}{\sqrt{k_2}} \quad (H.13)$$

Substituindo a Equação (H.10) em (H.2):

$$R_{O_3,O_3-UV} = -\phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{10} C_p C_{OH^\bullet} - 2k_{11} C_{HO^\bullet} C_{O_3} \quad (H.14)$$

Substituindo a Equação (H.13) nas Equações (H.1), (H.12) e (H.14), tem-se:

$$R_{atz,O_3-UV} = -\phi_{atz} e_{atz}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{15} C_{atz} \frac{\sqrt{\phi_p e_p^a}}{\sqrt{k_2}} \quad (H.15)$$

$$R_{p,O_3-UV} = \phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{10} C_p \frac{\sqrt{\phi_p e_p^a}}{\sqrt{k_2}} \quad (H.16)$$

$$R_{O_3,O_3-UV} = -\phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{10} C_p \frac{\sqrt{\phi_p e_p^a}}{\sqrt{k_2}} - 2k_{11} C_{O_3} \frac{\sqrt{\phi_p e_p^a}}{\sqrt{k_2}} \quad (H.17)$$

ou seja,

$$\mathfrak{R}_{atz,O_3-UV} = -\phi_{atz} e_{atz}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{atz,O_3-UV} C_{atz} \sqrt{e_p^a} \quad (H.18)$$

$$\mathfrak{R}_{p,O_3-UV} = \phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a} \quad (H.19)$$

$$\mathfrak{R}_{O_3,O_3-UV} = -\phi_{O_3} e_{O_3}^a - k_{14} C_{atz} C_{O_3} - k_{PO1} C_p \sqrt{e_p^a} - k_{PO2} C_{O_3} \sqrt{e_p^a} \quad (H.20)$$

Referências Bibliográficas

- [1] ACERO, J.L., STEMMLER, K., VON GUNTEN, U. – Degradation Kinetics of Atrazine and Its Degradation Products with Ozone and OH Radicals: A Predictive Tool for Drinking Water Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(4), 591-597, 2000;
- [2] ADAMS, C. D., RANDTKE, S. J. – Ozonation Byproducts of Atrazine in Synthetic and Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(11), 2218-2227, 1992;
- [3] ALFANO, O.M, ROMERO, R.L., CASSANO, A.E. – Radiation Field Modelling in Photoreactors – I. Homogeneous Media, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 421-444, 1986;
- [4] ALFANO, O.M., BRANDI, R.J., CASSANO, A.E. – Degradation Kinetics of 2,4-D in Water Employing Hydrogen Peroxide and UV Radiation, *Chem. Eng. J.*, **82**, 209-218, 2001;
- [5] ALFANO, O.M., MARTÍNEZ, M.J., BRANDI, R.J., CASSANO, A.E. – Effects of the H₂O₂ Concentration and Spectral Distribution of the UV Lamp Output Power on the Photooxidation of a Water Pollutant, *Wat. Sci. Tech.: Water Supply*, **1**(2), 73-82, 2001;
- [6] ALLEN, A.O., HOCHANADEL, C.J., GHORMLEY, J.A., DAVIS, T.W. –, *Phys, Chem.* **56**, 575-586, 1952;
- [7] ARÁNTEGUI, J., PRADO, J., CHAMARRO, E., ESPLUGAS, S. – Kinetics of the UV degradation of Atrazine in Aqueous Solution in the Presence of Hydrogen Peroxide, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **88**, 65-74, 1995;
- [8] BELHATECHE, D. H – Choose Appropriate Wastewater Treatment Technologies, *Chem, Eng. Prog.* , 32 – 50, 1995;
- [9] BELTRÁN, F.J., ENCINAR, J.M, ALONSO, M.A. – Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 1. Single Ozonation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 25-31, 1998;
- [10] BELTRÁN, F.J., ENCINAR, J.M, ALONSO, M.A. – Nitroaromatic Hydrocarbon Ozonation in Water. 2. Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 32-40, 1998;
- [11] BELTRÁN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., ACEDO, B. – Advanced Oxidation of Atrazine in Water – I. Ozonation, *Wat. Res.*, **28**(10), 2153-2164, 1994;
- [12] BELTRÁN, F.J., GARCÍA-ARAYA, J.F., ACEDO, B. – Advanced Oxidation of Atrazine in Water – II. Ozonation Combined with Ultraviolet Radiation,

- Wat. Res.*, **28**(10), 2165-2174, 1994;
- [13] BELTRÁN, F.J., GONZÁLEZ, M., ACEDO, B., RIVAS, F.J. – Kinetic Modelling of Aqueous Atrazine Ozonation Processes in a Continuous Flow Bubble Contactor, *J. Haz. Mat.*, **B80**, 189-206, 2000;
- [14] BELTRÁN, F.J., GONZÁLEZ, M., RIVAS, F.J., ALVAREZ, P. – Aqueous UV Radiation and UV/H₂O₂ Oxidation of Atrazine First Degradation Products: Deethylatrazine and Deisopropylatrazine, *Env. Toxicol. Chem.*, **15**(6), 868-872, 1996;
- [15] BELTRÁN, F.J., OVEJERO, G., ACEDO, B. – Oxidation of Atrazine in Water by Ultraviolet Radiation Combined with Hydrogen Peroxide, *Wat. Res.*, **27**(6), 1013-1021, 1993;
- [16] BENITEZ, F.J., BELTRAN-HEREDIA, J., ACERO, J.L., GONZALEZ, T. – Degradation of Protocatechuic Acid by Two Advanced Oxidation Processes: Ozone/UV Radiation and H₂O₂/UV Radiation, *Wat. Res.*, **30**(7), 1597-1604, 1996;
- [17] BHATTACHARJEE, S., SHAH, Y.T. – Mechanisms for Advanced Photooxidation of Aqueous Organic Waste Compounds, *Rev. Chem. Eng.*, **14**(1), 1-45, 1998;
- [18] BIRD, R.B, STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N. – Transport Phenomena, John Wiley and Sons, New York, 1960;
- [19] CABRERA, M.I., MARTÍN, C.A., ALFANO, O.M., CASSANO, A.I. – Photochemical Decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) in Aqueous Solution. I. Kinetic Study, *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), , 31-39, 1997;
- [20] CASSANO, A.E., MARTÍN, C.A., BRANDI, R. J., ALFANO, O.M. – *Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications*, **34**(7), 2155-2201, 1995;
- [21] Charpentier, J.C. - "What is New in Absorption with Chemical Reaction", *Trans. IchemE.*, **60**, 131, 1982;
- [22] DAINTON, F.S., ROWBOTTOM, J. – The Primary Radical Yield in Water. A Comparison of the Photolysis and Radiolysis of Solutions of Hydrogen Peroxide, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1160-1173, 1953;
- [23] DANCKWERTS, P.V. – Gas-Liquid Reactions, 1^a ed., McGraw-Hill, 1979;
- [24] Dunn, I.J., Heinzle, E., Ingham, J. Prenosil, J.E., "Biological reaction engineering, VCH, 1992;
- [25] EATON, A.D., CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E. – Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 4-137 – 4-139, 19th Ed., American Public Health Association, Washington DC, 1995;

-
- [26] FRISCHHERZ, H., OLLRAM, F., SCHOLLER, F., SCHMIDT, E. – *Water Supply*, **4**, 167-171, 1986;
- [27] GULYAS, H. – Processes for the Removal of Recalcitrant Organics from Industrial Wastewaters, *Wat. Sci. Technol*, **36**(2-3), 9-16, 1997;
- [28] Karrier, N.J., Ryhiner, G. & Heinzle, A., 1997, “Applicability Test for Combined Biological-Chemical Treatment of Wastewater Containing Biorefractory Compounds”, *Wat. Res.*, **31** (5), 1013;
- [29] LEA, D.E. – The Termination Reaction in the Photolysis of Hydrogen Peroxide in Dilute Aqueous Solutions, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 81-85, 1949;
- [30] LEGRINI, O., OLIVEROS, E., BRAUN, A.M. – Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, **93**(2), 671-698, 1993;
- [31] LEVIC, V.G.- *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall;
- [32] MARTÍN, C.A., ALFANO, O.M., CASSANO, A.E. – Decolorization of Water for Domestic Supply Employing UV Radiation and Hydrogen Peroxide, *Catalysis Today*, **60**, 119-127, 2000;
- [33] MASTEN, S.J., DAVIES, S.H.R. – The Use of Ozonation to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* **28**(4), 180A-185A, 1994;
- [34] MATROZOV, V.I., KASHTANOV, S.A., STEPANOV, A.M., TREGUBOV, B.A. – Experimental Determination of the Coefficient of Molecular Diffusion of Ozone in Water, *J. Appl. Chem. USSR*, **49**(5), 1111-1114, 1976;
- [35] MUROV, S.L. - *Handbook of Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1973
- [36] NICOLE, I., DE LAAT, J., DORE, M., DUGUET, J.P., SUTY, H. – *Environ. Technol.*, **12**, 21-31, 1991;
- [37] PRAT, C., VICENTE, M., ESPLUGAS, S. – Ozone and Ozone/UV Decolorization of Bleaching Water of the Paper Industry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 349-355, 1990;
- [38] ROTH, J.A., SULLIVAN, D.E. – Solubility of Ozone in Water, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 137-140, 1981;
- [39] SARMENTO, S. M., "A systematic investigation of the hydrodynamic and mass transfer characteristics of the co-current downflow contactor operating in a fixed-bed mode", PhD Theses, Birmingham University, Birmingham, UK., 1995;
- [40] SCHOLLER, F., OLLRAM, F. – *Water Supply*, SS19-11 – SS19-13, 1989;

-
- [41] SOTELO, J.L., BELTRÁN, F.J., BENITEZ, F.J., BELTRÁN-HEREDIA, J. – Henry's Law Constant for the Ozone-Water System, *Wat. Res.*, **23**(10), 1239-1246, 1989;
- [42] STAEHELIN, J. HOIGNÉ, J. – Decomposition of Ozone in Water in Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions, *Env. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213, 1985;
- [43] STAEHELIN, J. HOIGNÉ, J. – Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Env. Sci. Technol.*, **16**, 676-681, 1982;
- [44] STEFAN, M.I., – Kinetics and Mechanism of the Degradation and Mineralization of Acetone in Dilute Aqueous Solution Sensitized by the UV Photolysis of Hydrogen Peroxide, *Env. Sci. Technol.*, **30**, 2382-2390, 1996;
- [45] STOCKINGER, H., KUT, O.M., HEINZLE, E. – Ozonation of Wastewater Containing N-methylmorpholine-N-oxide, *Wat. Res.*, **30**(8), 1745-1748, 1996;
- [46] TREYBAL, R.E., - Mass Transfer Operation, 2^a ed., McGraw-Hill, 1986;
- [47] WEIR, B.A., SUNDSTROM, D.W., KLEI, H.E. – *Waste Hazard. Mater.*, **4**(2), 165-176, 1987;
- [48] WEISS, J. – The Free Radical Mechanism in the Reactions of Hydrogen Peroxide, in: FRANKENBURG, W.G., KONAREWSKY, V.I., RIDEAL, E.K. (Eds.), *Advanced Catalysis*, **4**, 343-365, Academic Press, New York, 1952;
- [49] WEISS, J. – *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 668, 1935;
- [50] YOCHIMSEN, Y.C., SCHENK, H., YEKEL, M.R. & HEGEMAN, N.W., 1997, “Combined Oxidative and Biological Treatment for Separated Streams of Tannery Wastewater”, *Wat. Scji. Tech.*, **36**(2-3), 209;
- [51] YUE, P.L. – Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation, *Chem. Eng. Sci.*, **48** (1), 1-11,1993
- [52] ZARZYCKI, R., CHACUK, A – Absorption: Fundamentals & Applications, Pergamon Press, Oxford, 1993;