

REGINA TIE KAWAI SHIKISHIMA

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E SALINIDADE NA
CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO
PERACÉTICO EM ÁGUA SALINA

SÃO CAETANO DO SUL

2009

REGINA TIE KAWAI SHIKISHIMA

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E SALINIDADE NA
CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO
PERACÉTICO EM ÁGUA SALINA

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk

SÃO CAETANO DO SUL

2009

REGINA TIE KAWAI SHIKISHIMA

INFLUÊNCIA DO pH, TEMPERATURA E SALINIDADE NA
CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÁCIDO
PERACÉTICO EM ÁGUA SALINA

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Sanificação industrial

Orientador: Prof. Dr. Leo Kunigk

São Caetano do Sul, 17 de dezembro de 2009.

Shikishima, Regina Tie Kawai

Influência do pH, temperatura e salinidade na cinética de decomposição de soluções de ácido peracético em água salina / Regina Tie Kawai Shikishima.—São Caetano do Sul, SP : CEUN-EEM, 2009.

59 p.

Dissertação de Mestrado — Programa de Pós-graduação.
Linha de Pesquisa: Análise e Otimização de Processos Industriais
— Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, SP, 2009.

Orientador: Leo Kunigk

1. pH – Cinética de decomposição 2. Temperatura – Cinética de decomposição 3. Salinidade – Cinética de decomposição 4. Concentração – Efeito 5. Soluções de ácido peracético – PERACLEAN® Ocean I. Instituto Mauá de Tecnologia. Centro Universitário. Escola de Engenharia Mauá. II. Título.

Ao meu marido, à minha mãe, ao meu sogro e à minha sogra, ao meu irmão e à minha cunhada, às minhas irmãs e aos meus cunhados, aos meus sobrinhos e sobrinhas, aos meus amigos, pelo incentivo, apoio e compreensão durante a fase de elaboração, na qual não me foi possível lhes dedicar a merecida atenção.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leo Kunigk, pela orientação e apoio incondicional à realização deste trabalho.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia, pela estrutura e recursos fornecidos.

Aos professores do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, Profa. Dra. Antonia Miwa Iguti, Prof. Dr. José Luiz Fejfar e Prof. Luiz José Mesquita, pelo incentivo, comentários e sugestões.

Ao professor do Centro Universitário da FEI, Prof. Dr. Milton Caetano Ferreroni, pelos conhecimentos adquiridos na área de físico-química.

À professora do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, Profa. Dra. Rosane Gonçalves Ito, pela coleta da água salina, comentários e sugestões.

Aos funcionários do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, em especial à Inês Aparecida Santana e Maria Margareth Marques, pela ajuda prestada durante a execução deste trabalho.

Aos alunos do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, William Bergamin Ribeiro e Carolina Battistini, sem os quais não seria possível a conclusão deste trabalho, pois sua dedicação e participação ativa na fase experimental foram de suma importância.

À empresa Evonik Degussa, pelo fornecimento da solução de ácido peracético utilizado neste trabalho, e aos colaboradores Dr. Bernd Hopf e Dr. Hans Ulrich Süss, pelos comentários e sugestões.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência do pH, temperatura, salinidade e o efeito da concentração e agente quelante na cinética de decomposição de soluções de ácido peracético (PAA) em água salina. Utilizaram-se concentrações de 15,0, 22,5, 30,0, 37,5 e 45,0 mg/L de PAA a partir de uma solução diluída de PERACLEAN[®] Ocean, que consiste em uma solução em equilíbrio de ácido acético (AA), peróxido de hidrogênio (PH), PAA e água. A água salina utilizada nos ensaios foi coletada no estuário de Cananéia, cuja salinidade era igual a $23,701 \times 10^{-3}$ no momento em que foi coletada. Os valores de pH iniciais estudados foram de 7,0, 8,0, 8,5 e 9,0. O pH inicial da água salina foi ajustada através da adição de H_2SO_4 0,05 M e NaOH 0,1 M. Para estudar a cinética de decomposição do PAA utilizaram-se as temperaturas de 10,0, 20,0, 30,0 e 40,0 °C, mantidas constantes por banhos termostáticos, e salinidades de 5,00, 10,00, 20,00 e $23,69 \times 10^{-3}$. Utilizou-se água destilada para obtenção das salinidades de 5,00, 10,00 e $20,00 \times 10^{-3}$, a partir da água coletada com salinidade de $23,69 \times 10^{-3}$, no momento em que os ensaios foram realizados. Nas condições estudadas, para os parâmetros escolhidos, a decomposição do PAA em meio salino obedece uma cinética de primeira ordem. As constantes de velocidade da decomposição do PAA aumentam com o aumento da temperatura, do pH e da salinidade. Para as temperaturas escolhidas, a variação da constante de velocidade com a temperatura obedece a lei de Arrhenius, com energia de ativação de 10,76 kcal/mol. Para os pH estudados, a concentração de PH diminui com o tempo, indicando que a decomposição do PAA não ocorre devido à sua hidrólise em AA e PH. O agente quelante DTPA não é indicado para complexar metais de transição em meio reacional com PAA devido à reação entre os mesmos.

Palavras-chave: Ácido Peracético. Cinética. Decomposição. Água salina.

ABSTRACT

The influence of pH, temperature, salinity and concentration and chelating agent effect in the decomposition kinetics of peracetic acid (PAA) solution in salt water was studied. It was used concentrations of 15.0, 22.5, 30.0, 37.5 and 45.0 mg/L of PAA from a diluted PERACLEAN[®] Ocean solution, which consists in an equilibrium solution of acetic acid (AA), hydrogen peroxide (PH), PAA and water. The salt water used in the tests was collected at Cananéia estuary, and had a salinity of 23.701×10^{-3} at the moment it was collected. The chosen pH values were 7.0, 8.0, 8.5 and 9.0. The salt water pH was adjusted through H_2SO_4 0.05 M and NaOH 0.1 M addition, without keeping the pH constant along PAA decomposition reaction. The chosen temperatures were 10.0, 20.0, 30.0 and 40.0 °C, which was kept constant with thermostatic baths. The chosen salinities were 5.00, 10.00, 20.00 and 23.69×10^{-3} . It was used distilled water to obtain salinities of 5, 10 e 20×10^{-3} from collected salt water with salinity of 23.69×10^{-3} when the tests were performed. In the studied conditions, for the chosen parameters, PAA decomposition in saline medium follows a first order kinetics. PAA decomposition rate constants increase with the increase of the temperature, pH and salinity. For the chosen temperatures, the rate constant variation with temperature follows Arrhenius law, with activation energy of 10.76 kcal/mol. At the studied pH, PH concentration decreases with time, which means that PAA decomposition do not occur due to its hydrolysis in AA and PH. The chelating agent DTPA is not indicated to complex transition metals in presence of PAA due to the reaction between them.

Key-words: Peracetic Acid. Kinetics. Decomposition. Salt Water.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS.....	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	INFLUÊNCIA DO pH NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO.....	5
3.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO.....	13
3.3	INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO.....	17
3.4	INFLUÊNCIA DO AGENTE QUELANTE DTPA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO.....	20
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1	MATERIAIS.....	22
4.2	EQUIPAMENTOS.....	24
4.3	MÉTODOS.....	25
4.3.1	Determinação de ácido peracético e peróxido de hidrogênio na solução de PERACLEAN® Ocean.....	25
4.3.2	Determinação de ácido peracético em baixas concentrações.....	25
4.3.3	Determinação de peróxido de hidrogênio em baixas concentrações.....	26
4.3.4	Determinação da salinidade.....	27
4.3.5	Determinação do pH.....	28
4.3.6	Determinação de cálcio em água salina.....	28
4.3.7	Ensaio para avaliar a influência do pH, temperatura, salinidade, agente quelante e concentrações de ácido peracético.....	29
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
5.1	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO.....	32
5.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO.....	38

5.3	INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	40
5.4	INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	42
5.5	INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	43
5.5.1	Água salina natural	43
5.5.2	Água salina sintética.....	45
5.6	INFLUÊNCIA DO pH-METRO E TAMPÕES UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO	46
5.7	INFLUÊNCIA DE AGENTE QUELANTE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO	47
5.7.1	Água salina natural	48
5.7.2	Água deionizada	50
5.8	INFLUÊNCIA DE AGENTE QUELANTE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	52
5.8.1	Água salina natural	52
5.8.2	Água deionizada	53
6.	CONCLUSÕES	55
7.	REFERÊNCIAS	57

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 25° C.....	6
FIGURA 2 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 30° C.....	8
FIGURA 3 – k_{obs} EM FUNÇÃO DE $2M/(1+M)^2$ A 40 °C, pH = 5,5 – 9,0.....	11
FIGURA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE O PREVISTO E O EXPERIMENTAL PARA RELAÇÃO k_{obs} E pH A 40°C.....	11
FIGURA 5 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO TÊXTIL, EM pH INICIAL DE 7,1	14
FIGURA 6 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE.....	15
FIGURA 7 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO POR HIDRÓLISE DO ÍON ÁCIDO PERACÉTICO (a) E DA MOLÉCULA DE ÁCIDO PERACÉTICO (b) EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE	15
FIGURA 8 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS COM ÁGUA DESTILADA.....	16
FIGURA 9 – DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS COM ÁGUA DESTILADA	17
FIGURA 10 – MAPA COM LOCAL DE COLETA DA ÁGUA SALINA	23
FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO POR ESPECTROFOTOMETRIA	26
FIGURA 12 – CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA	27
FIGURA 13 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 40 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	32
FIGURA 14 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 30°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	33

FIGURA 15 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 20°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	34
FIGURA 16 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 10°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	35
FIGURA 17 – GRÁFICO DE k_{obs} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO PERACÉTICO	37
FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	39
FIGURA 19 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	40
FIGURA 20 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	41
FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	42
FIGURA 22 – INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 PARA AS CONCENTRAÇÕES DE PAA DE 5,00, 10,00 e 20,00 mg/L e pH INICIAL DE 7,85 PARA A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO DE 23,69 mg/L, À TEMPERATURA DE 40 °C	44
FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	45
FIGURA 24 – REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	46
FIGURA 25 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	48
FIGURA 26 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	49

FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}	50
FIGURA 28 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}	51
FIGURA 29 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	52
FIGURA 30 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}	53

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CONSTANTES DE VELOCIDADES DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 30°C, EM FUNÇÃO DO pH	8
TABELA 2 – CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS EM FUNÇÃO DO pH A 40°C	9
TABELA 3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, EM pH INICAL DE 7,1	13
TABELA 4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO ESPONTÂNEA DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	14
TABELA 5 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO POR HIDRÓLISE DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	15
TABELA 6 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	16
TABELA 7 – DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM ÁGUA A 20°C.....	18
TABELA 8 – RESUMO DOS RESULTADOS NA TAXA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....	19
TABELA 9 – SOLUÇÕES PADRÃO DE pH da NBS	28
TABELA 10 – TESTES REALIZADOS VARIANDO-SE A SALINIDADE, TEMPERATURA E pH	31
TABELA 11 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 40 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	33
TABELA 12 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 30°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	34

TABELA 13 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 20 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	35
TABELA 14 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 10 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}	36
TABELA 15 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 17 PARA AS TEMPERATURAS ESTUDADAS	36
TABELA 16 – PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO k_{obs}	38
TABELA 17 – TEMPO (MIN) PARA QUE A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO ATINJA VALORES ENTRE 1,3 E 1,7 mg/L A DIFERENTES TEMPERATURAS (10 A 40 °C).....	38
TABELA 18 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	39
TABELA 19 – CONSTANTES DE VELOCIDADES DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3} , EM FUNÇÃO DO pH INICIAL.	41
TABELA 20 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS (a) E TEMPO DE MEIA-VIDA (b)	44
TABELA 21 – PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO k_{obs}	44
TABELA 22 – k_{obs} PARA AS MESMAS CONDIÇÕES UTILIZANDO-SE pH-METROS E TAMPÕES DIFERENTES	47
TABELA 23 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}	49

TABELA 24 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}	51
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA.....	Ácido Acético
ATS.....	Testes Padronizados com Artêmia
DTMPA.....	Ácido Dietileno Triamino Pentametileno Fosfônico
DTPA.....	Ácido Dietileno Triamino Pentaacético
EDTA.....	Ácido Etileno Diamino Tetraacético
EPA.....	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
IMO.....	Organização Marítima Internacional
PAA.....	Ácido Peracético
PH.....	Peróxido de Hidrogênio
MEPC.....	Comitê de Proteção do Ambiente Marinho
NBS.....	Agência Nacional de Padrões
NIOZ.....	Instituto Real Holandês para a Pesquisa do Mar
SEDNA.....	Desativação Segura e Efetiva de Espécies Invasoras Não-Indígenas

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%$	porcentagem
A	fator pré-exponencial
E_a	energia de ativação
g/L	gramas por litro
h^{-1}	por hora
$L/mol.s$	litros por mol por segundo
k	constante de velocidade
K_a	constante de ionização do ácido
k_{obs}	constante de velocidade observada
k_w	constante de ionização da água
$kcal/mol$	kilocalorias por mol
mg/L	miliagramas por litro
M	mols por litro
min^{-1}	por minuto
μm	micrômetro
pK_a	potencial de dissociação de um ácido
PSU.....	Unidade Prática de Salinidade

1. INTRODUÇÃO

A água de lastro, utilizada em navios como contra-peso para dar estabilidade às embarcações, quando descarregada nos portos de destino pode transferir organismos aquáticos nocivos e patogênicos ao ecossistema local, como vírus, bactérias, algas, larvas, ou ovas de peixes, podendo assim causar alterações ao meio ambiente e a diversas atividades econômicas locais.

Dependendo da sua carga, os navios necessitam bombear grandes quantidades de água de lastro para seus tanques internos. Atualmente os navios de carga utilizam 5.000 a 100.000 toneladas cúbicas de água de lastro, que são posteriormente descartadas nos portos de destino. Este processo transporta não somente microorganismos, mas também peixes, mexilhões e caranguejos de um lugar para outro, onde eles invadem então o ecossistema local. O tratamento da água de lastro deve prevenir este problema.

De acordo com o Programa Global de Gerenciamento de Água de Lastro – GloBallast Programme, pesquisas têm sido realizadas para combater a invasão destes organismos, e assim produtos e tecnologias têm sido desenvolvidos e testados em todo o mundo, podendo-se citar:

- Tratamentos mecânicos como filtração e separação;
- Tratamentos físicos como esterilização com ozônio, luz ultravioleta, correntes elétricas e tratamento térmico;
- Tratamentos químicos como adição de biocidas à água de lastro para matar os organismos;
- Várias combinações dos tratamentos acima citados.

Dentre os biocidas em estudo, destaca-se o PERACLEAN[®] Ocean, formulação especial de peróxido de hidrogênio (PH) e ácido peracético (PAA), totalmente biodegradável, cujas principais características, que favorecem sua utilização, são as seguintes: possui excelentes propriedades fungicidas e biocidas mesmo em baixas concentrações de 50 – 100 mg/L; é um produto ambientalmente favorável, pois sua formulação é livre de cloro; e os produtos de sua decomposição são somente ácido acético (AA) e água.

Encontra-se disponível no Ballast Water Treatment R & D Directory, testes de aplicação de PERACLEAN® Ocean em água de lastro em escala de laboratório e a bordo de navios. Os resultados dos testes em escala de laboratório mostraram eficiência de 100% na mortalidade de diferentes espécies com taxas de dosagens iguais ou inferiores a 400 mg/L de produto. Testes a bordo de um navio nos Estados Unidos, em 2001, com soluções de PERACLEAN® Ocean com concentração de PAA de 200 mg/L provocaram uma redução de 99-100% na população total de zooplâncton e fitoplâncton e uma redução de 3 ciclos logaritmos na população de bactérias. Adicionalmente, foram realizadas em Hamburgo, na Alemanha, testes com separação física e desinfecção química. Os resultados mostraram que a combinação de separação por gravidade e filtração (50 µm) com uma dosagem de 150 mg/L de PERACLEAN® Ocean provocaram redução superior a 98% sobre os organismos testados (testes padronizados com Artêmia (ATS) e populações de plâncton).

De acordo com a empresa Evonik Degussa, em abril de 2006 foram realizados testes a bordo de um navio no Canadá com o objetivo de estudar a eficácia do PERACLEAN® Ocean e a toxicidade residual em temperaturas extremamente baixas e a influência de sedimentos e ferrugem na degradação do produto. Os resultados mostraram alta eficácia, mesmo em temperatura de 0° C. A degradação das substâncias ativas do produto foi acelerada pelos sedimentos e ferrugem.

A Organização Marítima Internacional (International Maritime Organization – IMO) concedeu durante a 57ª reunião do Comitê de Proteção do Ambiente Marinho (57th Marine Environment Protection Committee/MEPC), realizada em Londres entre os dias 31 de março e 4 de abril, a “Aprovação Final” para o sistema de tratamento de água de lastro SEDNA® (Safe Effective Deactivation of Non-Indigenous Aliens) que consiste na separação de sólidos e sedimentos com diâmetro superior a 50 µm utilizando-se hidrociclones e filtros, seguido da aplicação de PERACLEAN® Ocean (MEPC 57/2/5, 2007).

O PERACLEAN[®] Ocean também está em processo de registro na Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US Environmental Protection Agency – EPA).

Diante do exposto, podemos afirmar que atualmente existem diversos estudos referentes à eficiência de desinfecção do PERACLEAN[®] Ocean, no entanto existe somente um estudo (LAFONTAINE; DESPATIE; WILEY, 2008) referente à sua cinética de decomposição. Portanto, um melhor entendimento do mecanismo e da cinética de decomposição do PAA, ativo das soluções de PERACLEAN[®] Ocean, quando influenciado pelo pH, temperatura e salinidade, é de suma importância para o conhecimento e aplicação do produto.

2. OBJETIVOS

Avaliar a influência do pH, temperatura, salinidade e agente quelante na cinética de decomposição do ácido peracético em soluções de PERACLEAN[®] Ocean.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INFLUÊNCIA DO pH NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

A decomposição de soluções de PAA pode envolver três reações competitivas descritas abaixo (YUAN; NI; VAN HEININGEN, 1997):

1. Decomposição espontânea:



2. Decomposição por hidrólise:



3. Decomposição catalisada por metal de transição:



Na decomposição espontânea (equação (1)), o PAA decompõe-se em AA e oxigênio (O_2). Na decomposição por hidrólise (equação (2)), o PAA decompõe-se em AA e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e na decomposição catalisada por metal de transição (equação (3)), o PAA decompõe-se em AA, O_2 e outros produtos.

Koubek et al (1963) estudaram a decomposição espontânea do PAA na faixa de pH entre 5,0 e 10,0, utilizando como tampões carbonato, fosfato e borato, e $10^{-3} M$ de ácido etileno diamino tetraacético (EDTA) como agente quelante para evitar a decomposição catalisada por metal de

transição (equação (3)). Eles encontraram que a dependência da cinética em relação à concentração total de PAA é de segunda ordem. A taxa de reação a 25°C atinge um valor máximo de $2,7 \times 10^{-3}$ L/mol.s em pH 8,2, que é o pK_a do PAA, e diminui com o aumento do pH. A lei de velocidade observada para um dado valor fixo de pH foi expressa segundo a equação (4), onde k_{obs} é uma constante de velocidade de pseudo-segunda ordem dependente do pH. A Figura 1 mostra o log da constante de velocidade de segunda ordem observada versus pH para a decomposição espontânea do PAA (KOUBEK, 1964).

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{dt} = k_{obs} [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]^2 \quad (4)$$

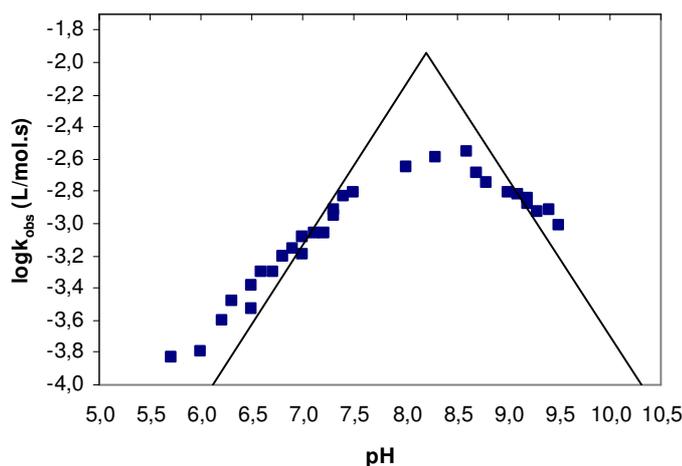


FIGURA 1 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 25° C

FONTE: Adaptada de Koubek, 1964

Koubek et al (1963) reportaram que o comportamento cinético sugere que a taxa determinante do estado de transição é composto de uma molécula da espécie não dissociada $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ e de uma molécula na sua forma ionizada, CH_3CO_3^- . O mecanismo proposto para decomposição do PAA envolve um ataque nucleofílico de um ânion perácido em uma molécula do perácido. Também reportaram que na ausência do agente quelante EDTA a decomposição do PAA tornava-se essencialmente de primeira ordem.

Koubek (1964, apud RUBER e CATES, 1988) reportou que a hidrólise do PAA (equação (2)) pode ocorrer sob condições alcalinas, neutras ou ácidas, mas que a cinética e o mecanismo diferem. A hidrólise ácida ocorre pelo ataque nucleofílico da água na molécula de perácido protonada, segundo a expressão (5), onde $k = 0,96 \times 10^{-4} \text{ L/mol.s}$ a $24,8^\circ\text{C}$. A energia de ativação para hidrólise ácida é de $16,8 \text{ kcal/mol}$.

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (5)$$

A hidrólise neutra ocorre em todos os valores de pH e acontece através do ataque nucleofílico da água no centro carbonílico da molécula de perácido neutra. Sua cinética obedece a expressão de taxa representada pela expressão (6), onde $k = 5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a $24,8^\circ\text{C}$.

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] \quad (6)$$

A hidrólise alcalina ocorre pelo deslocamento nucleofílico do ^-OOH pelo ^-OH no carbono carbonílico. Koubek não estudou a cinética desta reação, mas ele reportou que ela procede em uma taxa rápida que é dependente da concentração da base.

Rucker e Cates (1988) estudaram o efeito do pH na decomposição do PAA em uma solução para branqueamento de fibras de algodão em temperatura de 30°C . Variaram o pH de 5,34 a 8,90 mantendo-o constante através de tampão (borato). Observou-se que na presença de borato a decomposição ocorre principalmente por hidrólise, particularmente acima de pH 7,0. A hidrólise é favorecida devido ao fato do borato reagir rapidamente com o PH formando perboratos. A cinética é de primeira ordem com constantes de velocidades crescentes com o aumento do pH, segundo a Tabela 1 e a Figura 2.

TABELA 1 – CONSTANTES DE VELOCIDADES DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 30°C, EM FUNÇÃO DO pH

pH	$k_{obs} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
5,34	0,921
5,96	1,57
7,00	2,89
8,15	8,48
8,25	8,76
8,90	15,5

FONTE: Rucker; Cates, 1988, p. 151

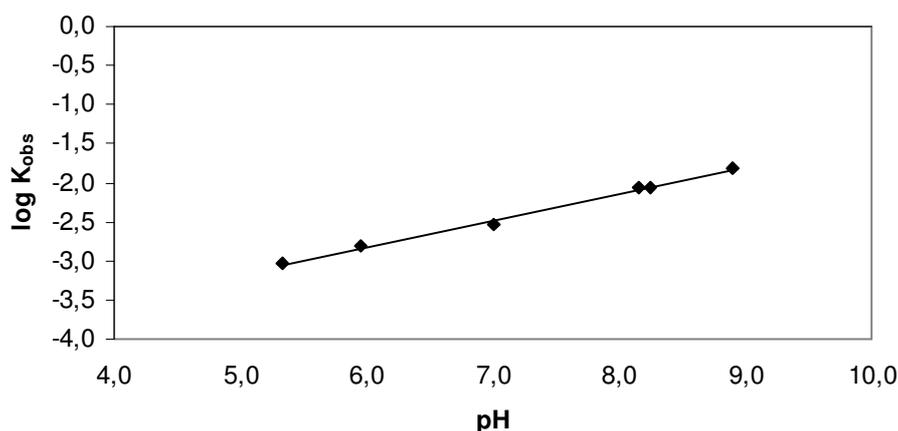


FIGURA 2 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 30° C

FONTE: Adaptada de Rucker; Cates, 1988, p. 151

Yuan, Ni e van Heiningen (1997) investigaram a cinética de decomposição do PAA em uma solução típica para branqueamento de celulose. Variou-se o pH de 5,5 a 9,0 para investigar a decomposição espontânea (equação (1)) e variou-se o pH de 10,5 a 12,0 para investigar a decomposição por hidrólise (equação (2)). O pH manteve-se constante através da adição de hidróxido de sódio. Para evitar a decomposição catalisada por metal de transição (equação (3)), adicionou-se 0,5 g/L de ácido dietileno triamino pentaacético (DTPA) para valores de pH inferiores a 7,5 e 0,5 g/L de ácido dietileno triamino pentametileno fosfônico (DTMPA) para valores de pH superiores a 7,5. Yuan, Ni e van Heiningen (1997) reportaram que para pH na

faixa de 5,5 a 7,5 tanto o DTPA quanto o DTMPA são agentes quelantes efetivos, no entanto para faixa de pH de 7,5 a 9,0, somente o DTMPA é um estabilizante eficiente.

No estudo da decomposição espontânea, o aumento da concentração de PH foi utilizado para quantificar a hidrólise do PAA e conseqüentemente verificar até qual pH ocorreria decomposição espontânea. Eles encontraram que em pH 8,2, a concentração de PH era cerca de 9% maior que a concentração inicial após 2 h a 40 °C. Eles concluíram, portanto, que a hidrólise do PAA era insignificante na faixa de pH de 5,5 a 8,2 uma vez que a concentração de PH manteve-se praticamente constante. Em pH 9,0 a 40 °C, cerca de 15% do PAA era decomposto devido a sua hidrólise após 2 h, indicando que a decomposição espontânea ainda é dominante nestas condições. A cinética encontrada foi de segunda ordem em relação à concentração total de PAA, com as constantes de velocidade apresentados na Tabela 2.

TABELA 2 – CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS EM FUNÇÃO DO pH A 40°C

pH	$k_{obs} \times 10^4$ (L/mol.s)
5,50	0,71
6,00	1,91
6,25	3,01
6,50	6,77
6,75	8,78
7,00	12,23
7,25	26,71
7,50	43,10
7,75	55,29
8,20	73,60
8,50	65,60
9,00	36,50

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

A cinética de segunda ordem em relação à concentração total de PAA para a decomposição espontânea na faixa entre pH 5,5 e 9,0, quando corrigida a decomposição por hidrólise, foi descrita como:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t}{dt} = k_{obs} [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t^2 \quad (7)$$

onde a concentração total de PAA é a soma do PAA dissociado e não dissociado:

$$[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t = [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}] + [\text{CH}_3\text{CO}_3^-] \quad (8)$$

A dissociação do PAA é controlada pelo equilíbrio:



Fazendo-se um rearranjo da constante de equilíbrio obteve-se:

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]}{[\text{CH}_3\text{CO}_3^-]} = M = \text{constante} \quad (10)$$

que assumiu-se como uma constante M para pH e temperaturas fixas.

Realizando um tratamento matemático utilizando-se as Equações (7), (8) e (10), Yuan, Ni e van Heiningen (1997) definiram que o k_{obs} está relacionado com a constante de velocidade da decomposição espontânea k , como:

$$k_{obs} = \frac{2M}{(1+M)^2} k \quad (11)$$

onde M é a razão entre a concentração de próton $[H^+]$ e a constante de dissociação K_a . Quando o pH está em 8,2, que corresponde ao pka do PAA, M torna-se 1. A constante de velocidade da decomposição do PAA, k , pode ser obtida do gráfico k_{obs} em função de $2M/(1+M)^2$, pois k é o coeficiente angular da reta obtida. A Figura 3 mostra o resultado a 40 °C. A Figura 4 mostra a comparação entre os resultados experimentais e os calculados através da equação (11).

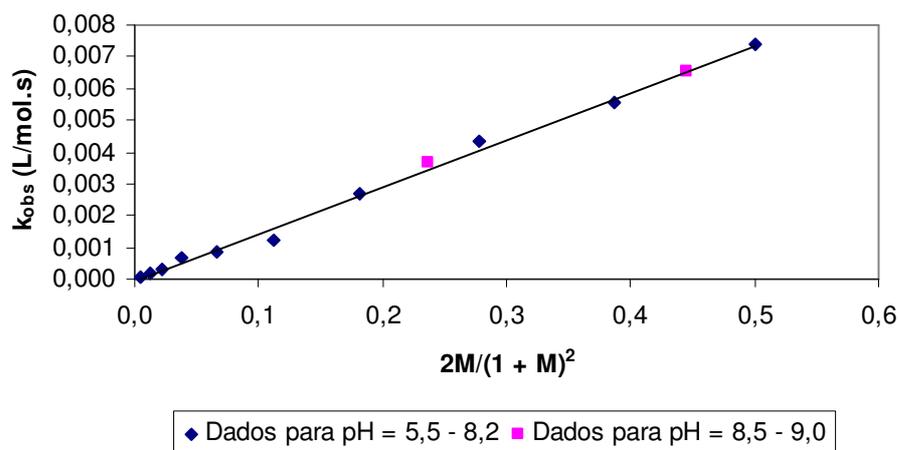


FIGURA 3 – k_{obs} EM FUNÇÃO DE $2M/(1+M)^2$ A 40 °C, pH = 5,5 – 9,0

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

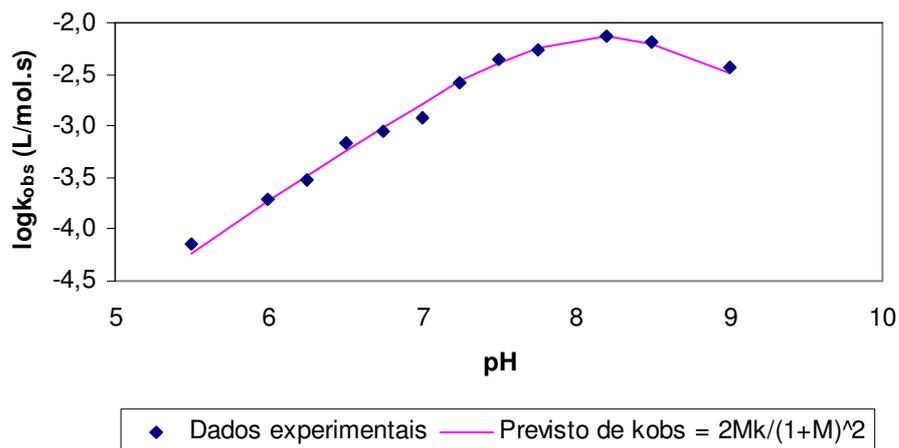


FIGURA 4 – COMPARAÇÃO ENTRE O PREVISTO E O EXPERIMENTAL PARA RELAÇÃO k_{obs} E pH A 40°C

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

Na investigação da decomposição por hidrólise, Yuan, Ni e van Heiningen (1997) realizaram os ensaios a 40°C e adicionaram 0,5 g/L de DTMPA para evitar decomposição catalisada por metal de transição, segundo equação (3). Em pH 10,5 e 12,0, a decomposição espontânea é insignificante pois a hidrólise é a única reação que ocorre uma vez que o consumo de PAA pode ser quase que totalmente mensurado pelo aumento da concentração de PH. A decomposição do PAA por hidrólise é de primeira-ordem referente à concentração total de PAA $[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t$, e pode ser descrita como:

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t}{dt} = k_{obs} [\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}]_t \quad (12)$$

onde a concentração total de PAA é a soma das concentrações do PAA não dissociado e dissociado, segundo equação (8).

Realizando um tratamento matemático utilizando-se as Equações (8), (10) e (12), Yuan, Ni e van Heiningen (1997) definiram que o k_{obs} está relacionado com a constante de velocidade da decomposição por hidrólise k_1 e k_2 , como:

$$\frac{k_{obs}(K_a + [\text{H}^+])}{K_w} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} k_1 + k_2 \quad (13)$$

onde k_1 é a constante de velocidade da decomposição por hidrólise do íons PAA e k_2 é a constante de velocidade da decomposição por hidrólise do PAA. K_a é a constante de ionização do ácido e K_w é a constante de ionização da água. As constantes de velocidade k_1 e k_2 podem ser obtidas através do gráfico $k_{obs}(K_a + [\text{H}^+])/K_w$ em função de $K_a/[\text{H}^+]$.

3.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

Koubek et al (1963) encontraram uma energia de ativação (E_a) de 30 kcal/mol para as temperaturas de 25, 35 e 44,8 °C, cinética de segunda ordem.

Rucker e Cates (1988) observaram que a decomposição do PAA obedecia a uma cinética de primeira ordem quando este composto era utilizado em soluções de branqueamento têxtil não tamponadas (pH inicial de 7,1) em temperaturas de 20, 30, 40 e 50,0 °C (Tabela 3). A energia de ativação obtida a partir do gráfico de Arrhenius (Figura 5) é de 23,8 kcal/mol.

TABELA 3 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, EM pH INICIAL DE 7,1

Temperatura (°C)	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)
20	0,762
30	2,46
40	8,06
50	27,2

FONTE: Rucker; Cates, 1988

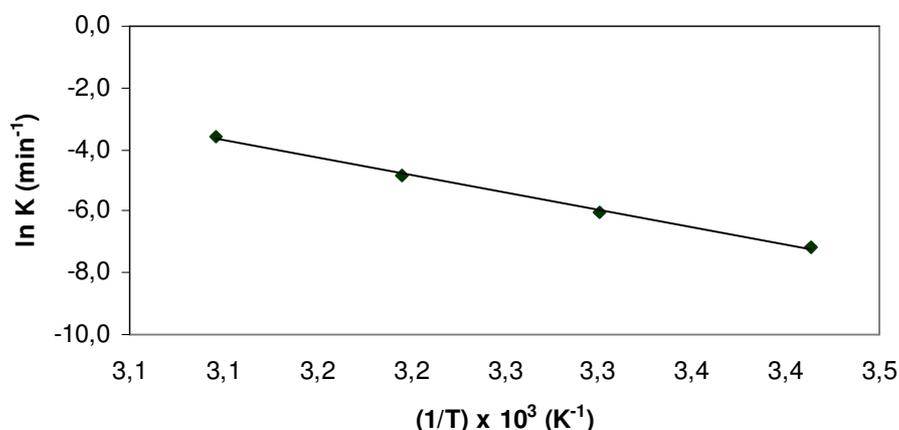


FIGURA 5 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO TÊXTIL, EM pH INICIAL DE 7,1

FONTE: Adaptado de Rucker; Cates, 1988

Yuan, Ni e van Heiningen (1997) encontraram uma energia de ativação de 22,53 kcal/mol para decomposição espontânea (Tabela 4 e Figura 6) variando-se a temperatura de 25 a 60 °C, e energias de ativação de 14,88 kcal/mol para decomposição por hidrólise do íon PAA e 11,73 kcal/mol para decomposição por hidrólise da molécula PAA (Tabela 5 e Figura 7) variando-se a temperatura de 40 a 60 °C, em pH de 10,5, 11,0, 11,5 e 12,0, e adição de 0,5 g/L de DTPMA.

TABELA 4 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO ESPONTÂNEA DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Temperatura (°C)	$k_{obs} \times 10^3 \text{ (L/mol.s)}$
25	2,63
35	10,36
40	14,84
60	148,60

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

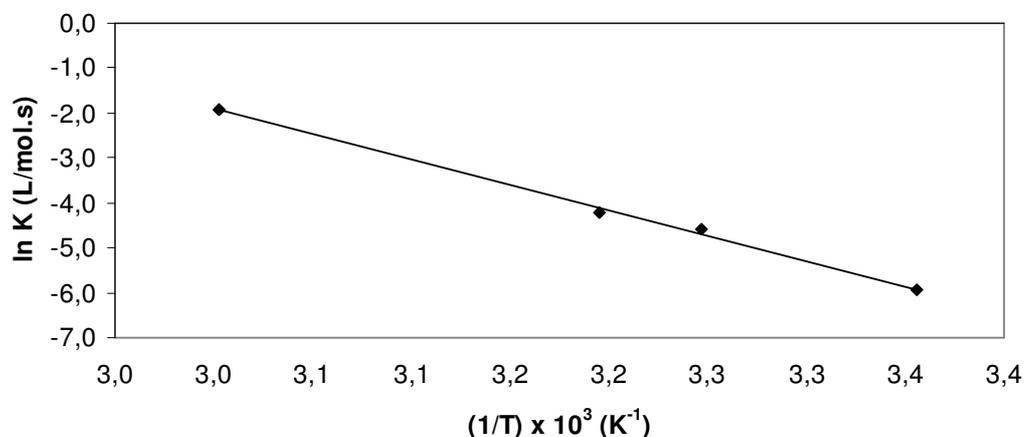


FIGURA 6 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

TABELA 5 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO POR HIDRÓLISE DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Temperatura (°C)	(a) k_1 (L/mol.s)	(b) k_2 (L/mol.s)
40	0,00934	7,38
50	0,0206	14,47
60	0,0393	22,87

FONTE: Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

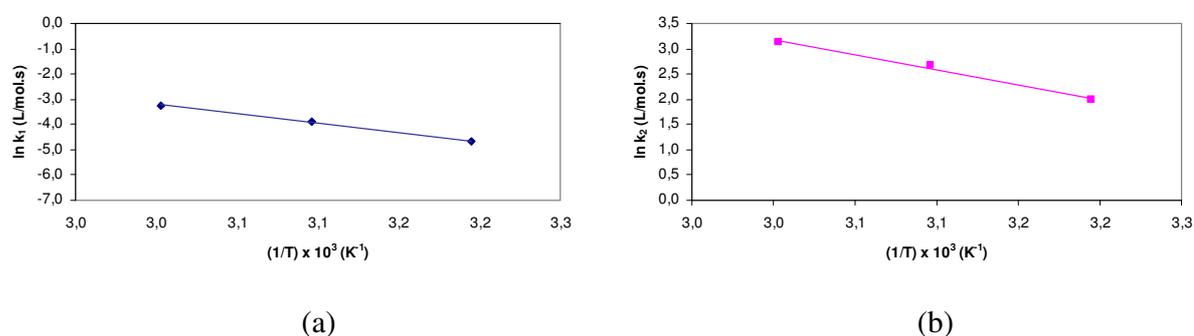


FIGURA 7 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO POR HIDRÓLISE DO ÍON ÁCIDO PERACÉTICO (a) E DA MOLÉCULA DE ÁCIDO PERACÉTICO (b) EM UMA SOLUÇÃO DE BRANQUEAMENTO DE CELULOSE

FONTE: Adaptado de Yuan; Ni; van Heiningen, 1997

Kunigk et al (2001) estudaram a decomposição de soluções de PAA diluída com água destilada para concentrações próximas a 250 mg/L em temperaturas de 25, 35, 40 e 45°C. A cinética é de primeira ordem e a energia de ativação encontrada a partir da lei de Arrhenius é de 15,81 kcal/mol (Tabela 6 e Figura 8). A concentração de PH manteve-se constante para a temperatura de 25 °C e para as temperaturas de 35, 40 e 45 °C ocorreram aumentos de 3,3, 5,6 e 6,4%, respectivamente (Figura 9). Os autores concluíram, portanto, que a hidrólise do PAA é insignificante na faixa de temperatura de 25 a 45 °C, sendo a decomposição essencialmente espontânea.

TABELA 6 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO ESPONTÂNEA DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Temperatura (°C)	k_{obs} (h ⁻¹)
25	1,71
35	3,73
40	5,38
45	9,64

FONTE: Kunigk et al, 2001

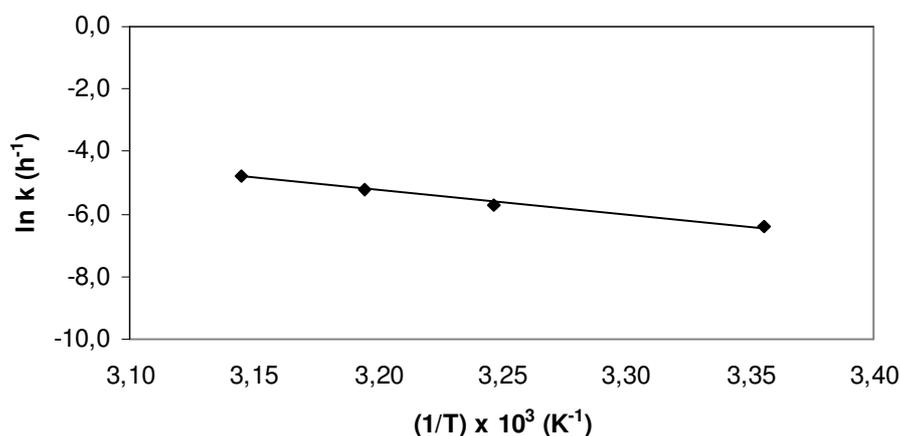


FIGURA 8 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS COM ÁGUA DESTILADA

FONTE: Adaptado de Kunigk et al, 2001

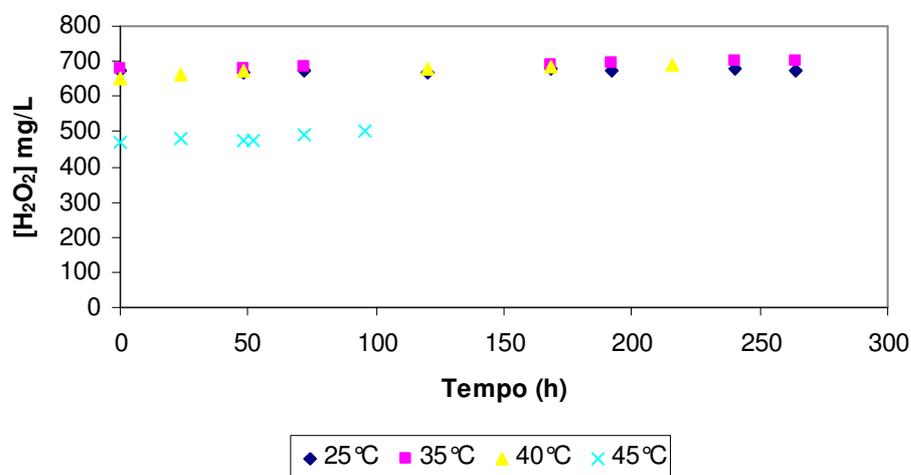


FIGURA 9 – DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM SOLUÇÕES DILUÍDAS COM ÁGUA DESTILADA

FONTE: Gomes et al, 1999.

Zhao et al (2007) estudaram a síntese e hidrólise do PAA e concluíram que ambos os processos são catalisados por ácidos. A síntese do PAA é de primeira ordem em relação à concentração de AA, PH e concentração de H^+ . Similarmente, a hidrólise do PAA em meio ácido é de primeira ordem em relação à concentração de PAA, água e concentração de H^+ . As energias de ativação intrínsecas encontradas da síntese e hidrólise do PAA a partir do gráfico de Arrhenius foram de 13,8 e 14,4 kcal/mol, respectivamente.

3.3 INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

A influência do tipo de água e do pH na degradação do PAA foi estudada por Teral e Ramon (1995, apud ECETOC, 2001, p. 30), cujo resultado pode ser observado na Tabela 7. Os dados mostram uma degradação de 98% e 95% em água do mar após um dia, para concentrações iniciais de 20 e 10 mg PAA/L, respectivamente.

TABELA 7 – DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM ÁGUA A 20°C

Tipo de água	pH	Concentração nominal (mg/L)	Concentração medida (mg/L)			
			Dia 0	Dia 1	Dia 2	Dia 4
Água desmineralizada	5	20	19,1	16,7	16,0	13,7
Água potável	6	20	18,8	1,0	0,0	NM
Água do mar	7	20	18,5	0,5	0,0	NM
Água desmineralizada	5	10	12,0	8,3	7,9	6,4
Água potável	6	10	10,3	0,5	0,0	NM
Água do mar	7	10	12,1	0,5	0,0	NM

FONTE: Teral; Ramon (1995, apud ECETOC 2001)

NOTA: NM - Não Mencionado

Por sua vez Kuhn (2000, apud ECETOC, 2001, p. 30) estudou a degradação de PAA em água do mar sintética utilizando solução de PAA com uma concentração inicial de 52,5 mg PAA/L. O tempo de meia vida foi de 2 minutos a 3,3% e 2% de salinidade. Dobrando-se a concentração, ou seja, utilizando-se 105 mg PAA/L, o tempo de meia-vida a 3,3% e 2% de salinidade foram de 7 e 22 minutos, respectivamente.

Ensaio realizados no Instituto Real Holandês para a Pesquisa do Mar (The Royal Netherlands Institute for Sea Research – NIOZ) demonstraram que para concentração de 22,5 mg/L de PAA em água com salinidade média de 21,7 PSU¹, temperatura de 16 a 18°C, o tempo de meia vida foi de aproximadamente 4,5 h; e para água com salinidade média de 33,4 PSU, temperatura de 18 a 21°C, o tempo de meia vida foi de 3,5 h. Para a concentração de 21,5 mg/L de PH em água com salinidade média de 21,7 PSU, temperatura de 16 a 18°C, o tempo de meia vida para o PH foi de aproximadamente 24 h; e para água com salinidade média de 33,4 PSU, temperatura de 18 a 21°C, o tempo de meia vida para o PH foi de 19,5 h (MEPC 57/2/5).

Lafontaine, Despatie e Wiley (2008) estudaram a taxa de degradação do PERACLEAN[®] Ocean em água doce e água salina, com e sem sedimentos, com temperaturas variando entre 6,3 a 7,0 ° C. O pH médio da água tratada sem sedimentos ($5,7 \pm 0,11$) era menor que o nível de pH na presença de sedimentos ($6,15 \pm 0,16$). Os resultados (Tabela 8) mostram que a taxa de

degradação é maior para água salina quando comparado com água doce, e a presença de sedimentos acelera a taxa de degradação, em ambos os casos. Os autores reportaram que o efeito da salinidade foi mais pronunciado para água com salinidade de 0 – 7 PSU, sugerindo que a taxa de decaimento do tratamento pode variar com maior rapidez em águas salobras. Ainda de acordo com os experimentos dos autores, para águas com salinidade maiores que 7 PSU (14,0, 21,1 e 27,0 PSU), independente da presença de sedimentos, a taxa de decaimento do PAA e PH foram similares.

TABELA 8 – RESUMO DOS RESULTADOS NA TAXA DE DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Tipo de água	Temp. (° C)	Sólidos suspensos totais (mg/L)	Sedimentos	Concentração inicial de PAA (em mg/L)	Tempo de meia-vida (h)	Tempo (h) para chegar em 0,5 mg/L	% de perda de PAA no 5° dia (%)	Fonte
Água doce	1	1,5-1,7	Não	15 (100) ^a	98	194	55-62	Lafontaine et al. (2008)
Água doce	1	1,5-1,7	Não	30 (200) ^a	110	224	52-55	Lafontaine et al. (2008)
Água doce	1	1,5-1,7	Não	45 (300) ^a	110	226	46-50	Lafontaine et al. (2008)
Água doce	6-7	n.d. (~ 2)	Não	22,5 (150) ^a	> 170	454 ^a	25	Lafontaine et al. (2008)
Água doce	6-7	n.d.	Sim	22,5 (150) ^a	1	> 400 ^a	92,5	Lafontaine et al. (2008)
Água doce		n.d.	Não	100		504	67	Chalkley (1991) citado em ECETOC (2001)
Água desmineralizada		0	Não	100			10	Chalkley (1991) citado em ECETOC (2001)
Água destilada	25	0	Não	95	432		13,5	Pierre et al. (2000) citado em ECETOC (2001)
Água salina > 7 PSU	6-7	n.d. (~ 2)	Não	22,5 (150) ^a	10	> 400	91	Lafontaine et al. (2008)
Água salina > 7 PSU	6-7	n.d.	Sim	22,5 (150) ^a	1	55-80	> 99	Lafontaine et al. (2008)
Água salina > 15 PSU	8	4,8-6	Não	22,5 (150) ^a	2	~ 20	> 99	Veldhuis et al. (2006)
Água salina sintética 32 PSU	1	0	Não	15-60 (100-400) ^a	< 2	48	> 99	Lafontaine et al. (2008)
Água salina sintética 33 PSU	n.d	0	Não	105	0,11		> 99	Kuhn (2000) citado em ECETOC (2001)
Água salina sintética 20 PSU	n.d	0	Não	105	0,33		> 99	Kuhn (2000) citado em ECETOC (2001)

FONTE: Adaptado de Lafontaine; Despatie; Wiley, 2008.

NOTA: valores ^a em parênteses indicam a concentração inicial correspondente do tratamento com PERACLEAN[®] Ocean.

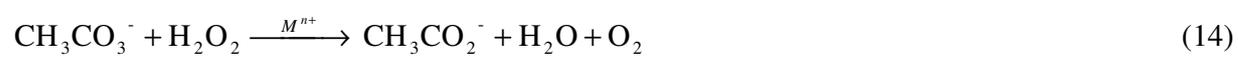
¹ Salinidade prática é uma propriedade adimensional (g/g). No entanto alguns autores ainda utilizam a unidade PSU ao invés da expressão $S \times 10^3 = 35$ ou $S = 35 \times 10^{-3}$ para água do mar com salinidade de 35, por exemplo.

3.4 INFLUÊNCIA DO AGENTE QUELANTE DTPA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

Koubek et al (1963) reportaram que a adição de 0,4 g/L de EDTA suprimiu a decomposição de PAA catalisada por metais de transição na faixa de pH entre 5,0 e 10,0, utilizando como tampões carbonato, fosfato e borato.

McDonough (1972, apud YUAN; NI; VAN HEININGEN, 1997) reportaram que o DTPA é oxidado pelo ácido peracético com uma estequiometria de 3 moles de ácido peracético para cada mol de DTPA.

Yuan, Ni e van Heiningen (1997) propuseram que o aumento da taxa de consumo do PAA no pH estudado de 9,5 com a adição de DTPA, quando comparado com a amostra em branco, sem DTPA, deve-se ao efeito catalítico de íons de metais de transição não serem completamente eliminados na presença de DTPA, ocorrendo, portanto, decomposição do PAA catalisado por metal de transição (equação (3)). Estudaram ainda a influência da adição de 0,5 g/L de DTPA e 0,5 g/L de DTMPA na taxa de consumo de PAA em pH 8,2 e 9,5 em temperatura de 40 °C. Os resultados com DTPA mostraram que tanto o PAA quanto o PH são muito mais estáveis em pH 8,2 que em pH 9,5. Reportaram que este fato deve-se a pH maiores favorecerem tanto a decomposição catalisada por metal de transição quanto a decomposição por reações entre perácidos e PH catalisadas por íons de metais de transição, segundo equação (14). Reportaram também ser possível que a oxidação do DTPA pelo ácido peracético em pH 8,2 não ser tão pronunciada quanto em pH 9,5, resultando em maiores quantidades de DTPA disponíveis para inibir a decomposição catalisada por metal de transição. Os resultados com DTMPA mostraram que a taxa de decomposição do PAA é reduzida, e a concentração de PH aumenta em 9% após 2 h para pH 8,2 e em 27% para pH 9,5, confirmando o fato de que a decomposição por hidrólise (equação (2)) é mais pronunciada em pH maiores. Os autores realizaram ensaios comparando-se os resultados com uma concentração de DTMPA de 2,0 g/L com os resultados obtidos com concentração de DTMPA de 0,5 g/L e confirmaram que a concentração de DTMPA não afeta a taxa de reação.



4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

A solução de PERACLEAN[®] Ocean é composta por 15% de PAA, 14,3% de peróxido de hidrogênio, 26,5% de ácido acético e concentrações de estabilizantes inferiores a 1%. O pH a 23°C é de 0,39 e a densidade relativa a 20°C é igual a 1,122 g/mL (MEPC 57/2/5).

Dosagens de 100, 150, 200, 250 e 300 mg/L de PERACLEAN[®] Ocean correspondem a dosagens de 15,0, 22,5, 30,0, 37,5 e 45,0 mg/L de PAA, respectivamente.

A água salina foi coletada pelo Instituto Oceanográfico no estuário de Cananéia. Dados da água coletada:

- Data da coleta: 25/10/07
- Local da coleta: Latitude: 25°.00.706' S ; longitude 47°.55.516' W.
- Salinidade: $23,701 \times 10^{-3}$ (determinada com salinômetro)
- Temperatura: 23,7°C
- pH: 7,74

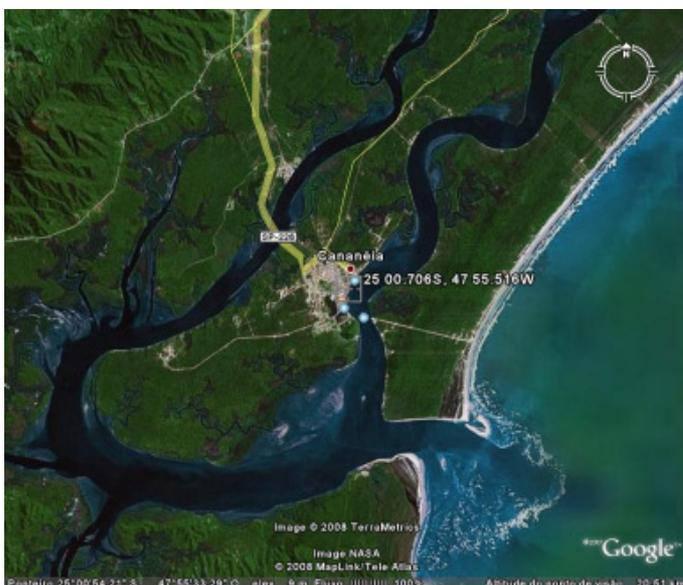


FIGURA 10 – MAPA COM LOCAL DE COLETA DA ÁGUA SALINA

Reagentes:

- PERACLEAN[®] Ocean da empresa Evonik Degussa, unidade da Alemanha
- Indicador de peróxido de hidrogênio contendo sais de titânio, da empresa Ecoper
- 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfonato (ABTS) da empresa Sigma Aldrich Corporation
- Sulfato de cério ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$) 0,1 M
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2,5 M e 0,05 M
- Indicador Ferroin
- Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,1 M
- Iodeto de potássio (KI) 20%
- Amido 1% (estabilizado com ácido salicílico)
- Cromato de potássio (K_2CrO_4) 8%
- Nitrato de prata (AgNO_3) 60 g/L
- Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N
- Solução padrão de cálcio 0,008 M
- EDTA 0,01 M
- DTPA 0,01 M

- Solução de tampão bórax 0,05 M
- Indicador murexida
- Tampões pH 4,01 e 6,86 a 25°C, da empresa Quimis
- Tampões pH 4,0 e 7,0 a 25°C, da empresa Labsynth

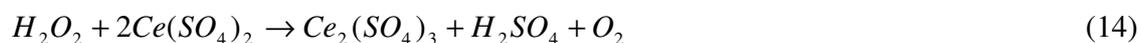
4.2 EQUIPAMENTOS

- Balança analítica, modelo AY 220, marca Shimadzu
- Banhos termostáticos, modelos TE – 057 e TE – 184, marca Tecnal
- Bomba de vácuo
- Espectrofotômetro, modelo Sctronic[®] 20 Geneysis[™], marca Thermo Scientific
- Filtro de fibra de vidro, modelo CF/F 47 mm, marca Whatman
- Frascos de vidro de Boro-silicato de 9 litros
- Micropipeta, modelo Transferpette 100 – 1000 µL, marca Brand
- Micropipeta, modelo Calibra[®] 822 10 – 100 µL, marca Socorex
- pH-metro digital microprocessado, modelo B 474, marca Micronal
- pH-metro microprocessado, modelo Q-400MT, marca Quimis
- Ultra-som UltraSonic Cleaner, modelo USC-2850, marca Unique
- Refrigerador
- Termômetro
- Timer
- Vidraria comum de laboratório

4.3 MÉTODOS

4.3.1 Determinação de ácido peracético e peróxido de hidrogênio na solução de PERACLEAN® Ocean

A concentração de PH e PAA na solução de PERACLEAN® Ocean foi determinada por cerimetria. O teor de PH foi determinado por titulação oxi-redução com sulfato de cério, de acordo com a equação (14), utilizando-se a ferroína como indicador. Após a viragem da cor de salmão para azul claro, caracterizando o ponto final desta titulação, adicionou-se iodeto de potássio à solução, em excesso. Utilizou-se uma solução padrão de tiosulfato de sódio para titular o iodo liberado, como mostra a equação (16). Após a adição de solução de amido e viragem da cor de púrpura para salmão, caracterizando o ponto final desta titulação, calculou-se o teor de PAA (GREENSPAN; MACKELLAR, 1948; EVONIK, PA-84, 2003).



4.3.2 Determinação de ácido peracético em baixas concentrações

Após adição de PERACLEAN® Ocean na água salina, a concentração de PAA foi determinada utilizando-se o substrato 2,2'-azino-bis-(3-etilbenzotiazolina)-6-sulfonato (ABTS) da empresa Sigma Aldrich Corporation. Este método é utilizado para determinação de baixas concentrações de PAA (1 a 10 mg/L). O ABTS muda de incolor para o radical catiônico de coloração verde

intensa quando oxidado pelo PAA. A estrutura do espectro de absorção permite diferentes comprimentos de ondas. Para este método foi selecionado o comprimento de onda de 405 nm (PINKERNELL; LÜKE; KARST, 1997; EVONIK, BAA036, 2005).

Para obtenção da curva de calibração de absorbância em função da concentração de PAA, realizaram-se os ensaios em duplicata. Utilizou-se a média dos resultados para construção da curva, apresentada na Figura 11.

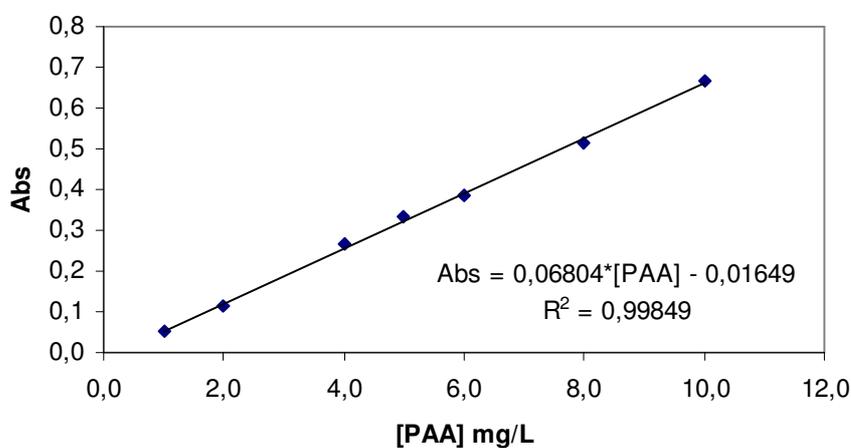


FIGURA 11 – CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO POR ESPECTROFOTOMETRIA

4.3.3 Determinação de peróxido de hidrogênio em baixas concentrações

Após adição de PERACLEAN[®] Ocean na água salina, a concentração de PH foi determinada utilizando-se o reagente oxalato de titânio da empresa Ecoper Química Ltda. Este método é utilizado para determinação de baixas concentrações de PH (0,5 a 60 mg/L) e se baseia na reação de uma amostra contendo concentrações residuais de PH que reage com o indicador produzindo um complexo amarelado. A amostra foi analisada pelo emprego de espectrofotômetro em 385 nm (EVONIK, BAA035, 2005).

Para obtenção da curva de calibração de absorvância em função da concentração de PH, realizou-se os ensaios em triplicata. Utilizou-se a média dos resultados para construção da curva, apresentada na Figura 12.

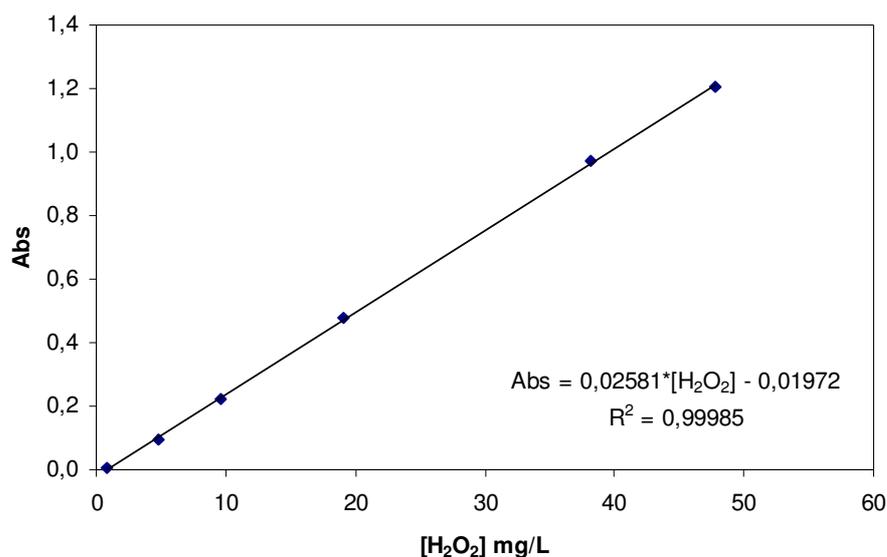


FIGURA 12 – CURVA DE CALIBRAÇÃO UTILIZADA PARA DETERMINAR A CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA

4.3.4 Determinação da salinidade

Após coleta da água salina, filtrou-se a mesma com filtros de fibra de vidro de 47 mm, utilizando-se bomba a vácuo. Armazenou-se a água salina filtrada em vidros de boro-silicato, hermeticamente fechados em temperatura ambiente (adaptado de GRASSHOFF; EHRHARDT; KREMLING, 1999).

A salinidade foi determinada pelo método Mohr-Knudsen. Essa metodologia determina indiretamente a salinidade, ou seja, os íons cloreto, iodeto e brometo presentes na água salina são precipitados com solução de nitrato de prata, utilizando-se como indicador uma solução de cromato de potássio (GRASSHOFF, 1976).

4.3.5 Determinação do pH

Grasshoff, Ehrhardt e Kremling (1983) reportaram que a 25 °C a diferença é mínima entre os valores de pH da água pura no ponto neutro (pH = 7,0) e do pH da água com salinidade 35×10^{-3} no ponto neutro (pH = 7,004). A principal diferença está nos valores dos coeficientes de atividade do hidrogênio e dos íons hidroxila, que são menores na água do mar. A Agência Nacional de Padrões (National Bureau of Standards – NBS) dos Estados Unidos compilou uma lista de soluções padrões confiáveis. Alguns deles, que são mais apropriados para faixa de pH necessária para análises de água salina e determinação da alcalinidade, juntamente com sua dependência em relação à temperatura, são listadas na Tabela 9.

TABELA 9 – SOLUÇÕES PADRÃO DE pH da NBS

°C	0,05 mol.kg ⁻¹	0,025 mol.kg ⁻¹ KH ₂ PO ₄	0,008695 mol.kg ⁻¹ KH ₂ PO ₄
	KH-ftalato	0,025 mol.kg ⁻¹ Na ₂ HPO ₄	0,03043 mol.kg ⁻¹ Na ₂ HPO ₄
5	3,999	6,951	7,500
10	3,998	6,923	7,472
15	3,999	6,900	7,448
20	4,002	6,881	7,429
25	4,008	6,865	7,413
30	4,015	6,853	7,400

FONTE: Grasshoff; Ehrhardt; Kremling, 1983.

4.3.6 Determinação de cálcio em água salina

A concentração de cálcio na água salina foi determinada utilizando-se o agente quelante DTPA, utilizando-se como indicador a murexida (purpurato de amônio) e solução tampão bórax para manter o pH alcalino. A murexida tem coloração azul violeta em solução alcalina, mas torna-se rosa em presença de íons Ca⁺². O ponto final é dado pela restauração da coloração azul violeta (adaptado de GRASSHOFF; EHRHARDT; KREMLING, 1983).

4.3.7 Ensaios para avaliar a influência do pH, temperatura, salinidade, agente quelante e concentrações de ácido peracético

4.3.7.1 Ajuste do pH

Para se obter o pH desejado, adicionou-se H_2SO_4 0,05 M ou NaOH 0,1 M para obter valores iniciais de pH de 7,0 , 8,0 , 8,5 e 9,0.

4.3.7.2 Ajuste da temperatura

Para se obter a temperatura desejada, ajustou-se o banho termostático para temperatura desejada de 10, 20, 30 ou 40 °C.

4.3.7.3 Ajuste da salinidade

Para se obter a salinidade de 5, 10 ou 20×10^{-3} , adicionou-se água destilada à água salina natural coletada no estuário de Cananéia e determinou-se sua salinidade pelo método descrito no item 4.3.4.

Para se obter a salinidade de 20×10^{-3} com o sal sintético Instant Ocean[®], dissolveu-se o sal em água destilada, ajustou-se e determinou-se sua salinidade pelo método descrito no item 4.3.4.

4.3.7.4 Ajuste da concentração de ácido peracético

Dilui-se a solução de PERACLEAN[®] Ocean com água destilada segundo relação 1:1, armazenou-se a solução diluída em temperatura ambiente e titulou-se a solução segundo item 4.3.1 após duas semanas ou três semanas, que é o tempo necessário para que a solução atinja novamente o equilíbrio.

Após o equilíbrio ser atingido, preservou-se a solução diluída em refrigerador e uma hora antes do início dos ensaios, retirou-se a solução para que a mesma atingisse a temperatura ambiente. Titulou-se uma vez por semana a solução diluída segundo metodologia descrita em 4.3.1. Verificou-se a concentração de PAA na solução diluída e ajustou-se a quantidade a ser adicionada de PAA na água salina.

4.3.7.5 Ajuste da concentração de DTPA

Para se obter as concentrações de DTPA de 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 e 5,0 g/L, pesou-se a quantidade referente para alíquotas de 100 mL com salinidade e pH pré-determinados, em erlenmeyers de 125 mL, e dissolveu-se o agente quelante utilizando-se um ultra-som.

4.3.7.6 Ensaios de decomposição do ácido peracético

Preparou-se água com salinidade e pH pré-determinados segundo Tabela 9. Colocou-se alíquotas de 100 mL em erlenmeyers de 125 mL, colocando-os em banho termostático em temperatura pré-determinada. Adicionou-se a esse erlenmeyer uma quantidade de PERACLEAN[®] Ocean suficiente para obter uma concentração de PAA de 15 mg/L, 22,5 mg/L, 30 mg/L, 37,5 mg/L ou 45 mg/L de PAA da solução de PERACLEAN[®] Ocean. Analisou-se a concentração de PAA

segundo metodologia descrita no item 4.3.2 até que a concentração chegasse a valores próximos a 1,0 mg/L. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4.3.7.7 Ensaio de decomposição do peróxido de hidrogênio

Preparou-se água com salinidade e pH pré-determinados segundo Tabela 10. Colocou-se alíquotas de 100 mL em erlenmeyers de 125 mL, colocando-os em banho termostático em temperatura pré-determinada. Adicionou-se a esse erlenmeyer uma quantidade de PERACLEAN[®] Ocean suficiente para obter uma concentração de PAA de 22,5 mg/L de PAA da solução de PERACLEAN[®] Ocean. Analisou-se a concentração de PH, segundo metodologia descrita no item 4.3.3 para o mesmo intervalo de tempo que durou os ensaios do item 4.3.7.6 para as mesmas condições. Os ensaios foram realizados em duplicata.

TABELA 10 – TESTES REALIZADOS VARIANDO-SE A SALINIDADE, TEMPERATURA E pH

Salin. S x 10 ³	Temp. °C	pH	Salin. S x 10 ³	Temp. °C	pH	Salin. S x 10 ³	Temp. °C	pH
						20	10	8,0
						20	20	8,0
						20	30	8,0
						20	40	7,0
5	40	8,0	10	40	8,0	20	40	8,0
						20	40	8,5
						20	40	9,0

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO

O efeito da concentração de PAA na cinética de decomposição para concentrações iniciais próximas a 15,0, 22,5, 30,0, 37,5 e 45,0 mg/L e concentrações finais entre 1,2 e 1,7 mg/L podem ser observados na Figura 13 e na Tabela 11. Nos ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} , pH 8,0 e temperatura de 40 °C. Os valores calculados foram obtidos a partir dos valores experimentais, via ajuste de curva com polinômio de quarto grau (equação (17)) pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o software Excel.

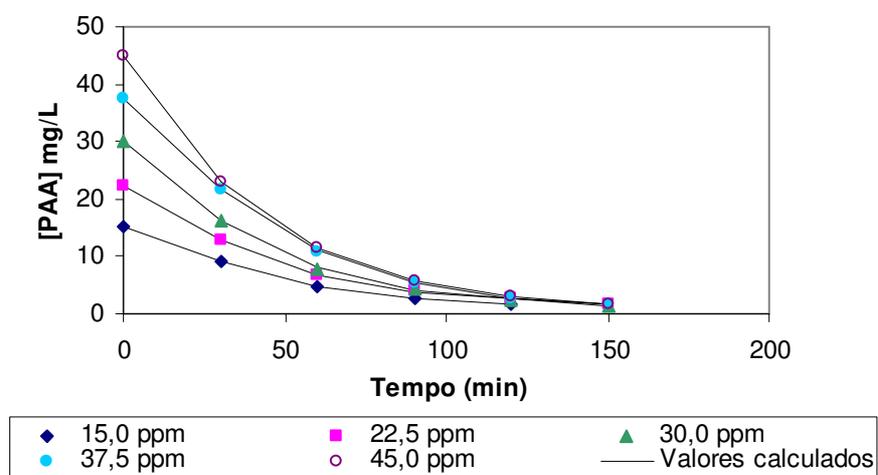


FIGURA 13 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 40 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

TABELA 11 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 40 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

[PAA] mg/L	$k_{obs} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
15,0	18,93	0,99701
22,5	17,21	0,99241
30,0	20,27	0,99606
37,5	21,54	0,99843
45,0	22,13	0,99939

O efeito da concentração de PAA na cinética de decomposição para concentrações iniciais próximas a 15,0, 22,5, 30,0, 37,5 e 45,0 mg/L e concentrações finais entre 1,3 e 1,7 mg/L podem ser observados na Figura 14 e Tabela 12. Nos ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} , pH 8,0 e temperatura de 30 °C.

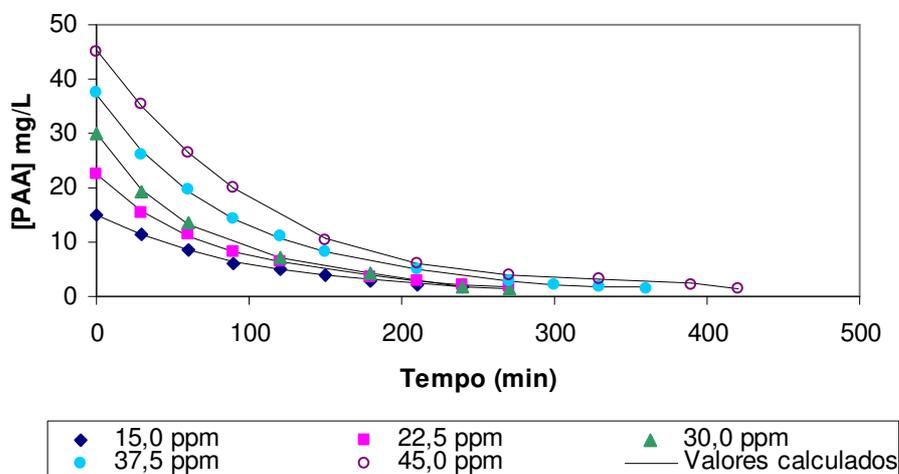


FIGURA 14 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 30°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

TABELA 12 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 30°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

[PAA] mg/L	$k_{obs} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
15,0	8,93	0,99787
22,5	9,40	0,99713
30,0	11,27	0,99745
37,5	8,86	0,99625
45,0	7,80	0,99861

O efeito da concentração de PAA na cinética de decomposição para concentrações iniciais próximas a 15,0, 22,5, 30,0, e 45,0 mg/L e concentrações finais entre 1,3 e 1,6 mg/L podem ser observados na Figura 15 e Tabela 13. Nestes ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} , pH 8,0 e temperatura de 20 °C.

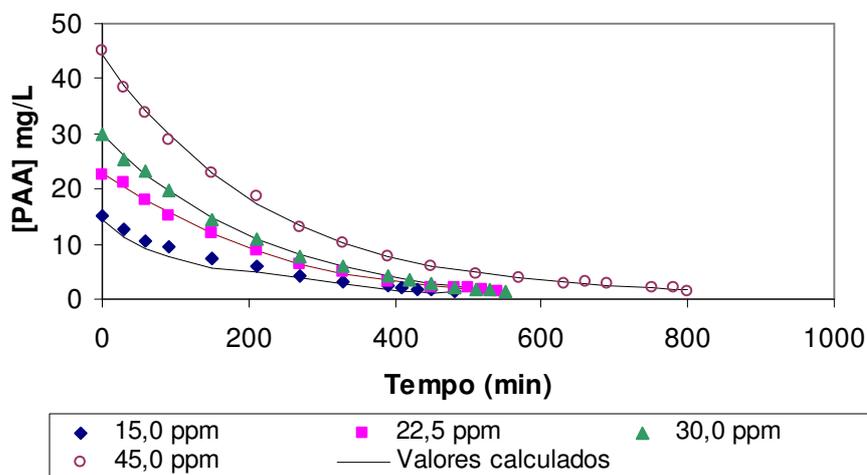


FIGURA 15 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 20°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

TABELA 13 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 20 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

[PAA] mg/L	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
15,0	4,77	0,99773
22,5	5,13	0,99639
30,0	5,47	0,99280
45,0	4,08	0,99510

O efeito da concentração na cinética de decomposição do PAA para concentrações iniciais próximas a 22,5 e 30,0 mg/L e concentrações finais entre 1,6 e 1,7 mg/L podem ser observados na Figura 16 e Tabela 14. Nestes ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} , pH 8,0 e temperatura de 10 °C.

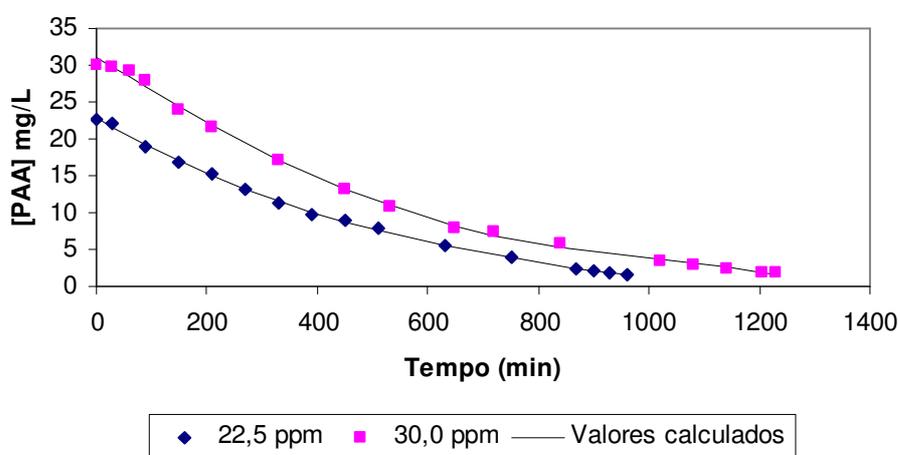


FIGURA 16 – DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 10°C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

TABELA 14 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES A 10 °C, pH 8,0 E SALINIDADE 20×10^{-3}

[PAA] mg/L	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
22,5	2,74	0,99147
30,0	2,31	0,99322

Utilizou-se um polinômio de 4º grau, segundo equação (17), com os parâmetros da Tabela 15 obtidos pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se o software Excel para obtenção dos valores calculados mostrados nas Figuras 13, 14, 15 e 16, que se ajustam bem aos valores experimentais.

$$y = a.x^4 + b.x^3 + c.x^2 + d.x + e \quad (17)$$

sendo :

$$y = [\text{PAA}] \text{ mg/L}$$

$$x = \text{tempo (min)}$$

TABELA 15 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO 17 PARA AS TEMPERATURAS ESTUDADAS

Temperatura (°C)	Concentração inicial PAA desejada (mg/L)	Concentração inicial PAA no ensaio (mg/L)	Parâmetros					Coeficiente de determinação R ²
			a	b	c	d	e	
40	15,0	15,1	-1,50E-07	3,42E-05	-1,34E-03	-1,85E-01	15,1	1,0000
	22,5	22,4	-4,09E-08	4,40E-06	1,88E-03	-3,81E-01	22,5	0,9999
	30,0	29,9	-2,40E-08	-3,20E-06	3,46E-03	-5,56E-01	29,9	0,9999
	37,5	37,6	-3,66E-08	2,01E-06	3,12E-03	-6,29E-01	37,6	0,9999
	45,0	45,0	7,90E-08	-4,24E-05	9,13E-03	-9,72E-01	45,0	1,0000
30	15,0	15,1	1,11E-09	-1,54E-06	6,80E-04	-1,46E-01	15,1	0,9989
	22,5	22,6	8,33E-09	-6,17E-06	1,79E-03	-2,75E-01	22,4	0,9991
	30,0	30,1	1,57E-08	-1,15E-05	3,16E-03	-4,31E-01	30,0	0,9996
	37,5	37,5	5,74E-09	-5,64E-06	2,14E-03	-4,07E-01	37,2	0,9993
	45,0	45,0	2,43E-10	-1,37E-06	1,18E-03	-3,76E-01	45,2	0,9998
20	15,0	15,0	1,32E-09	-1,50E-06	6,11E-04	-1,21E-01	14,6	1,0000
	22,5	22,5	-6,56E-11	8,98E-09	1,04E-04	-8,83E-02	22,9	0,9983
	30,0	30,0	1,35E-10	-3,01E-07	2,79E-04	-1,36E-01	29,8	0,9993
	45,0	45,1	1,26E-10	-3,36E-07	3,60E-04	-1,90E-01	44,2	0,9990
10	22,5	22,6	5,53E-13	-1,21E-08	3,42E-05	-4,44E-02	22,9	0,9990
	30,0	30,0	-1,94E-11	4,12E-08	-5,35E-06	-4,36E-02	31,0	0,9982

As constantes de velocidade observadas não variam uniformemente para as diversas concentrações estudadas em diferentes temperaturas. Para temperatura de 40 °C, k_{obs} cresce com o aumento da concentração de PAA para concentrações acima de 30,0 mg/L. Para temperatura de 30 °C, k_{obs} decresce com o aumento da concentração de PAA para concentrações acima de 30 mg/L, conforme pode ser observado na Figura 17.

Para o ajuste das curvas utilizou-se a função PROJ.LIN do Excel, e os parâmetros de regressão e os coeficientes de determinação são mostrados na Tabela 16. A partir de uma análise de variância entre as regressões lineares obtidas a partir dos dados experimentais ilustrados na Figura 17, não se pode afirmar, $p = 0,05$, que as regressões que representam as temperaturas 20 e 30 °C não sejam coincidentes entre si mas existe diferença significativa entre essas duas temperaturas e 40 °C, ou seja, elas não são coincidentes entre si ($30 \neq 40$ e $20 \neq 40$ mas $20 = 30$). Adicionalmente para as temperaturas de 20 e 30°C a variação da concentração não afeta a constante de velocidade, pois as regressões lineares são paralelas ao eixo das abscissas. Entretanto, para 40 °C a concentração de PAA afeta a constante de velocidade. A Tabela 16 mostra que o coeficiente de correlação para as temperaturas de 20 e 30°C são menores que 0,60, indicando correlação moderada entre a concentração de PAA e estas temperaturas e correlação de 0,85 para temperatura de 40 °C, indicando forte correlação entre a concentração de PAA e esta temperatura.

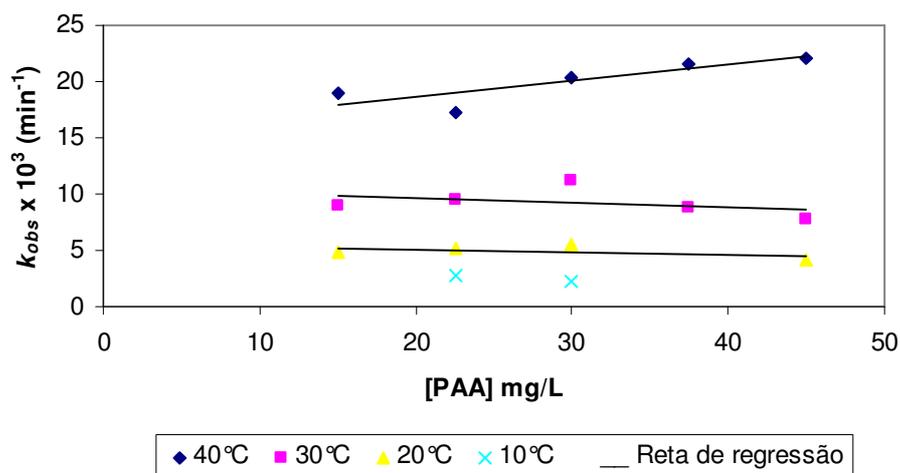


FIGURA 17 – GRÁFICO DE k_{obs} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DE ÁCIDO PERACÉTICO

TABELA 16 – PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO k_{obs}

Temperatura °C	Parâmetros		Coeficiente de determinação R ²
	a	b	
40	0,1431	15,7240	0,7237
30	-0,0373	10,3720	0,1214
20	-0,0251	5,5686	0,2922

Em relação ao tempo para decompor o PAA, quanto maior a temperatura, mais rapidamente ocorre a decomposição do PAA, conforme mostrado na Tabela 17.

TABELA 17 – TEMPO (MIN) PARA QUE A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO ATINJA VALORES ENTRE 1,3 E 1,7 mg/L A DIFERENTES TEMPERATURAS (10 A 40 °C)

Temperatura (°C)	40	30	20	10
[PAA] mg/L	Tempo (min)			
15,0	120	240	480	
22,5	150	270	540	960
30,0	150	270	550	1230
37,5	150	360		
45,0	150	420	800	

5.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

A influência da temperatura na cinética de decomposição do PAA para concentração inicial próxima a 22,5 mg/L e concentração final próxima a 1,6 mg/L pode ser observada na Figura 18. Nos ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} e pH inicial de 8,0.

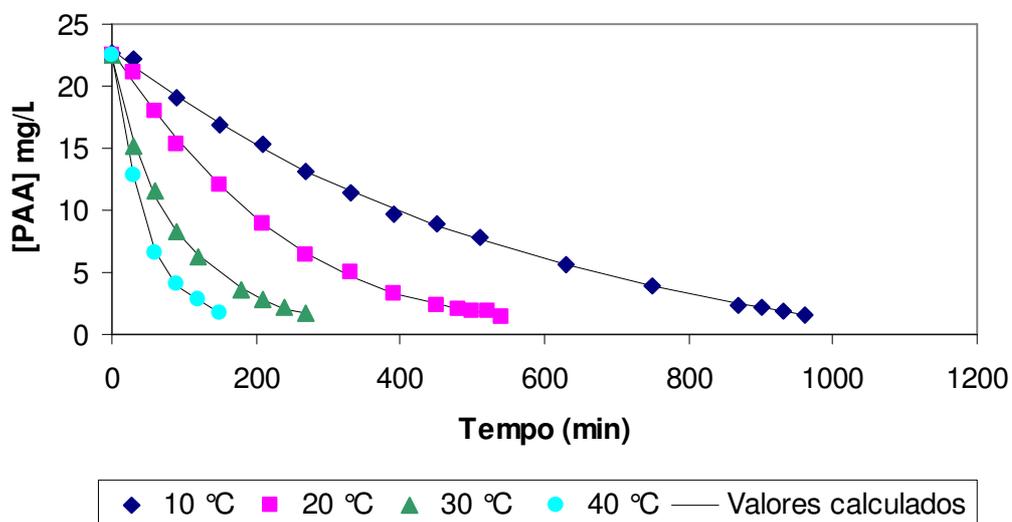


FIGURA 18 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A cinética é de primeira ordem e a energia de ativação e fator pré-exponencial (A) obtidas do gráfico de Arrhenius (Figura 19) são de 10,76 kcal/mol e $5,56 \times 10^5$ (min^{-1}), respectivamente. As constantes de velocidade observadas são mostradas na Tabela 18.

TABELA 18 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

Temperatura (°C)	$k_{obs} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2
10	2,74	0,99147
20	5,13	0,99639
30	9,40	0,99713
40	17,21	0,99241

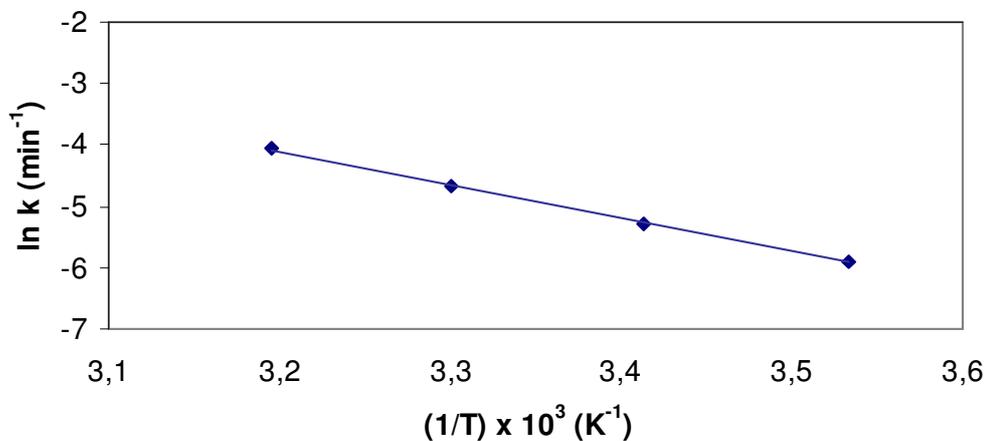


FIGURA 19 – GRÁFICO DE ARRHENIUS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

Rucker e Cates (1988), Kunigk et al (2001) e Zhao et al (2007) também encontraram cinética de primeira ordem para decomposição do PAA, com energias de ativação de 23,8 kcal/mol, 15,8 kcal/mol e 14,4 kcal/mol, respectivamente.

5.3 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

A influência do pH inicial na cinética de decomposição do PAA para concentração inicial próxima a 22,5 mg/L e concentração final próxima a 1,0 mg/L pode ser observada na Tabela 19 e na Figura 20. Nos ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} e temperatura de 40 °C.

TABELA 19 – CONSTANTES DE VELOCIDADES DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3} , EM FUNÇÃO DO pH INICIAL.

pH inicial	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
7,0	21,40	0,99695
8,0	22,79	0,99726
8,5	23,88	0,99753
9,0	24,50	0,99694

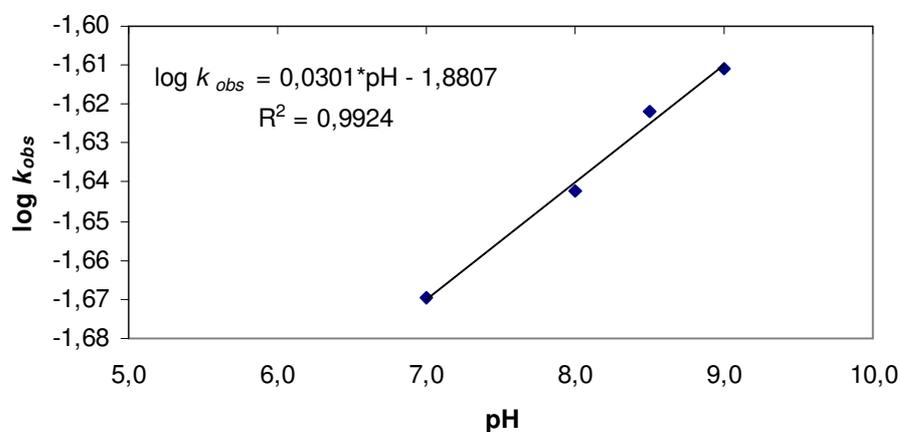


FIGURA 20 – EFEITO DO pH NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A cinética é de primeira ordem com constantes de velocidades crescentes com o aumento do pH, para todos os pHs estudados. O k_{obs} não atinge um valor máximo para o pKa do PAA (pH de 8,2), conforme reportado por Koubek et al (1963) e Yuan, Ni e van Heiningen (1997). Os resultados aproximam-se mais dos resultados obtidos por Rucker e Cates (1988), que utilizaram temperatura de 30°C e mantiveram o pH da solução constante através da adição de tampões. Os resultados obtidos apresentam constantes de decomposição maiores devido à temperatura maior de 40 °C utilizada nos ensaios.

5.4 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Rucker e Cates (1988) reportaram que a decomposição do PAA ocorreu devido à hidrólise do PAA em AA e PH e devido à catálise por trisquelatos de cátions de metais de transição com bipyridina. Nos estudos de Zhao et al (2007) a decomposição do PAA em meio ácido ocorre por hidrólise. Portanto analisou-se a variação da concentração de PH com o tempo para verificar se a decomposição do PAA em meio salino deve-se também a hidrólise do mesmo (equação (2)).

A influência do pH inicial na decomposição do PH para concentração inicial próxima a 80,0 mg/L pode ser observada na Figura 21. Nos ensaios utilizou-se salinidade de 20×10^{-3} e temperatura de 40 °C.

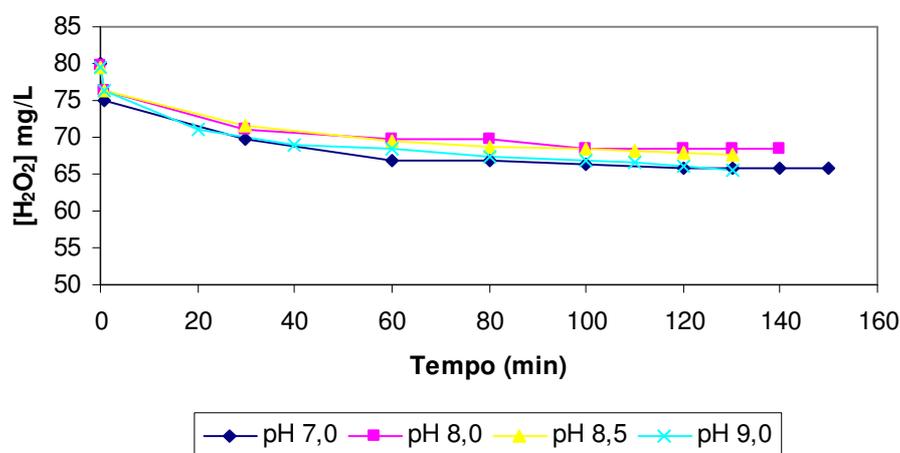


FIGURA 21 – INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO A 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A Figura 21 mostra que a concentração do PH diminui com o tempo, não ocorrendo, portanto, decomposição do PAA por hidrólise.

A variação do pH inicial não alterou significativamente a variação da concentração de PH, com redução de 17,8, 14,4, 14,9 e 17,5 % para os pHs iniciais de 7,0, 8,0, 8,5 e 9,0, respectivamente, mantendo-se a concentração final de PH entre 65 e 69 mg/L.

5.5 INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

5.5.1 Água salina natural

A influência da salinidade na cinética de decomposição do PAA para as concentração iniciais próximas a 15,0 22,5, 30,0, 37,5 e 45,0 mg/L e concentração final entre 1,0 - 1,7 mg/L podem ser observadas na Figura 22. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0 e temperatura de 40 °C para salinidades de 5, 10 e 20 x 10⁻³ e pH inicial de 7,85 e temperatura de 40 °C para salinidade de 23,69 x 10⁻³. As constantes de velocidade e o tempo de meia-vida são mostrados na Tabela 20.

Para o ajuste das curvas utilizou-se a função PROJ.LIN do Excel, e os parâmetros de regressão e os coeficientes de determinação são mostrados na Tabela 21. A partir de uma análise de variância entre as regressões lineares obtidas a partir dos dados experimentais ilustrados na Figura 22, para as salinidades de 5, 10 e 20 x 10⁻³ a variação da concentração afeta a constante de velocidade, pois as regressões lineares não são paralelas ao eixo das abscissas. Entretanto, para salinidade de 23,69 x 10⁻³ a variação da concentração não afeta a constante de velocidade, pois a regressão linear é paralela ao eixo da abscissa. A Tabela 21 mostra que o coeficiente de correlação para as temperaturas salinidades de 5, 10 e 20 x 10⁻³ são maiores que 0,70, indicando forte correlação positiva entre a concentração de PAA e estas salinidades e correlação de 0,4 para salinidade de 23,69 x 10⁻³, indicando correlação moderada entre concentração de PAA e esta salinidade.

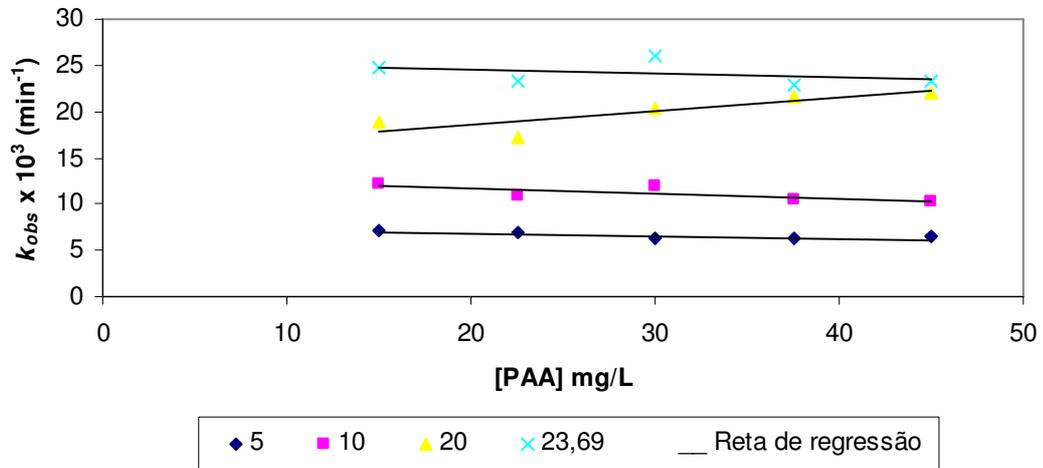


FIGURA 22 – INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0 PARA AS CONCENTRAÇÕES DE PAA DE 5,00, 10,00 e 20,00 mg/L e pH INICIAL DE 7,85 PARA A CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO DE 23,69 mg/L, À TEMPERATURA DE 40 °C

TABELA 20 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS (a) E TEMPO DE MEIA-VIDA (b)

(a) $k_{obs} \times 10^3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$					(b) $t_{1/2} \text{ (min)}$				
[PAA]	Salinidade ($S \times 10^3$)				[PAA]	Salinidade ($S \times 10^3$)			
mg/L	5,00	10,00	20,00	23,69	mg/L	5,00	10,00	20,00	23,69
15,0	7,19	12,12	18,93	24,70	15,0	96	57	37	28
22,5	6,82	10,98	17,21	23,38	22,5	102	63	40	30
30,0	6,24	11,90	20,27	26,10	30,0	111	58	34	27
37,5	6,23	10,47	21,54	22,82	37,5	111	66	32	30
45,0	6,47	10,29	22,13	23,34	45,0	107	67	31	30

TABELA 21 – PARÂMETROS DA REGRESSÃO LINEAR E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO k_{obs}

Salinidade $S \times 10^3$	Parâmetros		Coeficiente de determinação R^2
	a	b	
5,0	-0,0271	7,4020	0,6065
10,0	-0,0556	12,8200	0,6360
20,0	0,1431	15,7240	0,7237
23,7	-0,0437	25,3800	0,1518

Os resultados mostram que a cinética é de primeira ordem e que quanto maior a salinidade, maiores são as constantes de velocidade (k_{obs}). Os resultados estão em acordo com os resultados encontrados por Kuhn (2000, apud ECETOC, 2001), ou seja, quanto maior a salinidade, menor o tempo de meia-vida.

5.5.2 Água salina sintética

A influência da salinidade, utilizando-se sal marinho sintético Instant Ocean[®], na cinética de decomposição do PAA para concentração inicial próxima a 22,5 mg/L e concentração final próxima a 1,0 mg/L pode ser observada na Figura 23. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0, temperatura de 40 °C e salinidade de 20×10^{-3} .

Pode-se observar também na Figura 23 a influência da salinidade, utilizando-se sal marinho sintético Instant Ocean[®], na cinética de decomposição do peróxido de hidrogênio, H₂O₂, para concentração inicial próxima a 80 mg/L e concentração final próxima a 64 mg/L. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0, temperatura de 40 °C e salinidade de 20×10^{-3} .

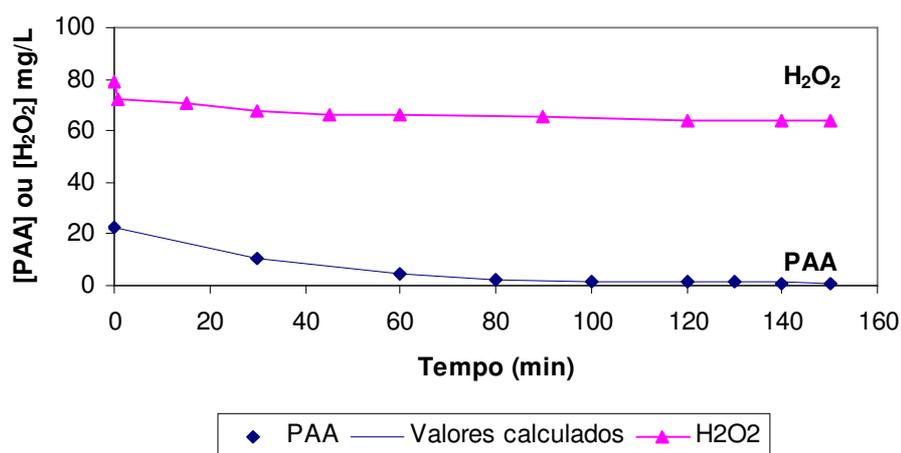


FIGURA 23 – INFLUÊNCIA DA SALINIDADE NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A curva de decomposição do PAA em água salina sintética é similar à curva de decomposição do PAA em água salina natural, resultando em um polinômio de 4º grau de acordo com a equação (18) e sua linearização obedece a uma cinética de primeira ordem (Figura 24).

$$y = 1,68E - 08.x^4 - 1,66E - 05.x^3 + 4,62E - 03.x^2 - 5,21E - 01.x + 22,5 \quad (18)$$

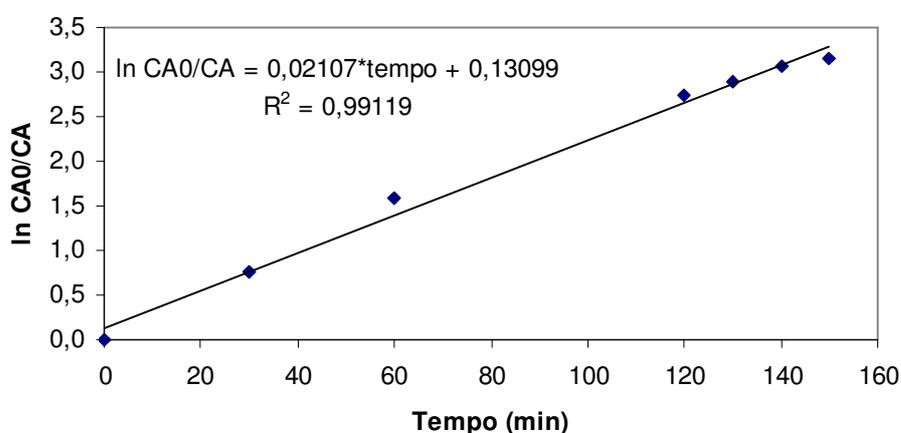


FIGURA 24 – REAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 40 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A curva de decomposição do PH em água salina sintética também é similar à curva de decomposição do PH em água salina natural, resultando em diminuição da concentração com o tempo, não ocorrendo portanto decomposição do PAA por hidrólise.

5.6 INFLUÊNCIA DO pH-METRO E TAMPÕES UTILIZADOS NA CALIBRAÇÃO

Para estudo do efeito da concentração (item 5.3), da influência da temperatura (item 5.4) e da influência da salinidade (item 5.7.1) na cinética de decomposição do PAA utilizou-se pH-metro da Micronal com tampões de pH 4,0 e 7,0 a 25°C para calibração do mesmo.

Para estudo do efeito do pH (item 5.5 e item 5.6) na cinética de decomposição do PAA e do PH utilizou-se pH-metro da Quimis com tampões de 4,01 e 6,86 a 25°C para calibração do mesmo.

Verificou-se uma diferença nos resultados da k_{obs} para concentração de PAA de 22,5 mg/L em salinidade 20×10^{-3} e temperatura de 40°C utilizando-se pH-metro da Micronal para ajuste do pH inicial para 8,0 (Condição 1, k_{obs} 17,21 min^{-1}) e para as mesmas condições utilizando-se pH-metro da Quimis para ajuste do pH inicial para 8,0 (Condição 3, k_{obs} 22,79 min^{-1}). Para a água salina sintética, o k_{obs} de 21,07 min^{-1} para as mesmas condições de salinidade, pH inicial e temperatura das Condições 1 e 3 (Tabela 22), está mais próximo da Condição 3, devido provavelmente à utilização do mesmo pH-metro.

TABELA 22 – k_{obs} PARA AS MESMAS CONDIÇÕES UTILIZANDO-SE pH-METROS E TAMPÕES DIFERENTES

Condição	pH-metro	Tampões	água salina	k_{obs} (min^{-1})	R^2
1	Micronal	4,0 e 7,0	natural	17,21	0,99241
2	Quimis	4,01 e 6,86	sintética	21,07	0,99119
3	Quimis	4,01 e 6,86	natural	22,79	0,99726

O pH da água salina natural determinada com pH-metro da Micronal (calibrada com tampões de 4,0 e 7,0 a 25°C) é de 7,86 e quando determinada com pH-metro da Quimis (calibrada com tampões de 4,01 e 6,86 a 25°C) é de 7,78, sendo esta última mais próxima ao pH da água salina natural quando coletada, de 7,74.

5.7 INFLUÊNCIA DE AGENTE QUELANTE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO

Koubek et al (1963) e Yuan, Ni e van Heiningen (1997) utilizaram agentes quelantes em seus ensaios para evitar a decomposição catalisada por metal de transição (equação (3)) e encontraram cinética de segunda ordem em relação à concentração total de PAA. Utilizou-se, portanto, o

agente quelante DTPA em ensaios com água salina natural para verificar a influência do agente quelante na cinética de decomposição e verificar a ocorrência de decomposição por hidrólise.

Primeiramente determinou-se a concentração de cálcio em água com salinidade de 20×10^{-3} e o valor encontrado foi de 0,22 g/kg. Portanto, para esta água salina, a quantidade de DTPA necessária para complexar o cálcio é de 2,2 g/L.

5.7.1 Água salina natural

A influência do agente quelante DTPA na cinética de decomposição do PAA para concentração inicial próxima a 22,5 mg/L e concentração final próxima a 1,0 mg/L pode ser observada na Figura 25. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0, temperatura de 30 °C e salinidade de 20×10^{-3} . As constantes de velocidade são mostradas na Tabela 23.

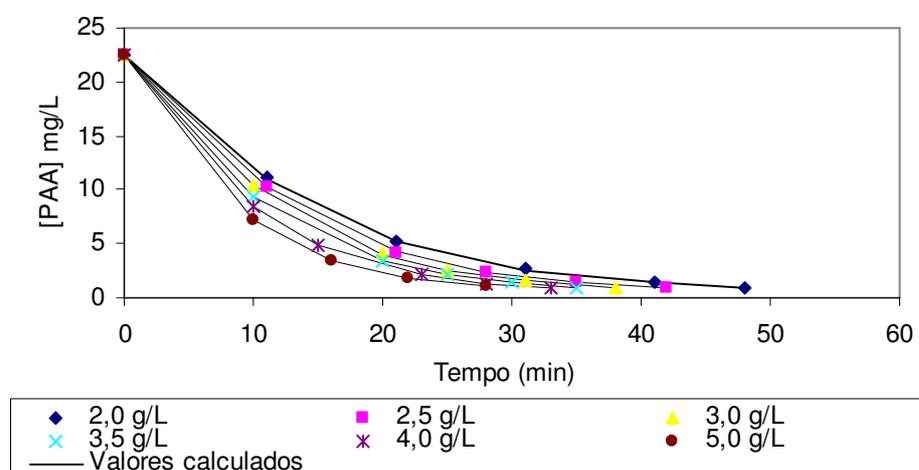


FIGURA 25 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

TABELA 23 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

DTPA (g/L)	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
2,0	66,60	0,99758
2,5	77,47	0,99668
3,0	85,08	0,99723
3,5	91,84	0,99831
4,0	99,55	0,99802
5,0	112,31	0,99795

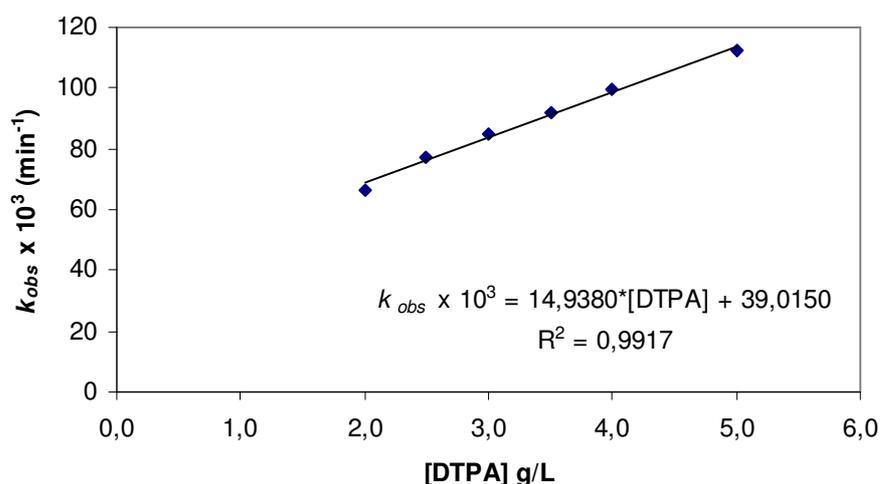


FIGURA 26 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A cinética é de primeira ordem com constantes de velocidades crescentes com o aumento da concentração de DTPA.

A Tabela 23 e a Figura 26 mostram que a adição do agente quelante DTPA em meio salino aumenta a constante de velocidade (k_{obs}), indicando a ocorrência de reação entre o agente quelante e o PAA. Para verificar este fato, realizaram-se ensaios em branco, utilizando-se água deionizada.

5.7.2 Água deionizada

Realizaram-se ensaios com água deionizada adicionando-se PAA e DTPA em pH 8,0 e temperatura de 30 °C para verificar a ocorrência de reação entre as duas substâncias. A influência do agente quelante DTPA na cinética de decomposição do PAA para concentração inicial próxima a 22,5 mg/L e concentração final próxima a 1,0 mg/L pode ser observada na Figura 27. As constantes de velocidade são mostradas na Tabela 24.

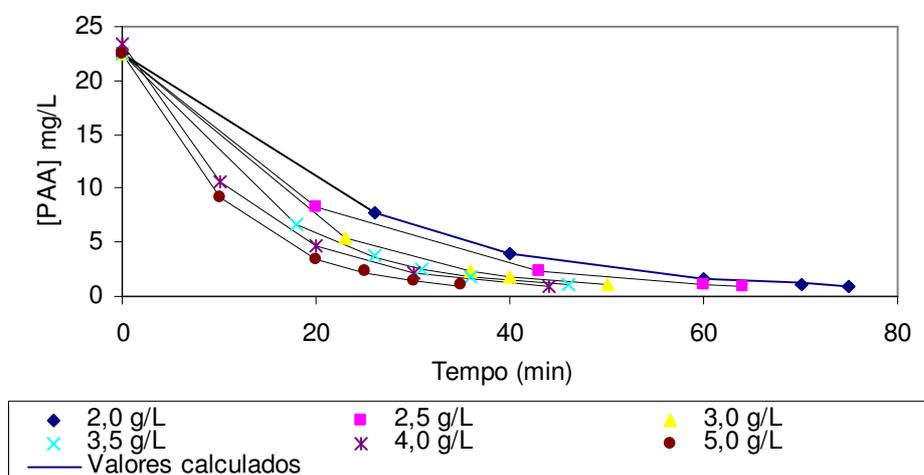


FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}

TABELA 24 – CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}

DTPA (g/L)	$k_{obs} \times 10^3$ (min ⁻¹)	R ²
2,0	42,37	0,99862
2,5	50,02	0,99878
3,0	61,31	0,99936
3,5	68,49	0,99864
4,0	75,20	0,99644
5,0	90,33	0,99899

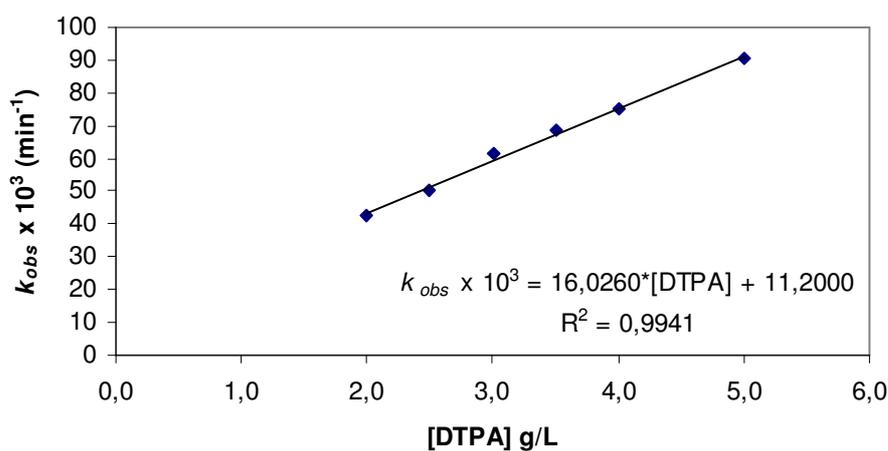


FIGURA 28 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO PERACÉTICO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}

A Tabela 24 e a Figura 28 mostram que a adição do agente quelante DTPA em água deionizada aumenta a constante de velocidade (k_{obs}), confirmando a ocorrência de reação entre o agente quelante e o PAA, conforme proposto por McDonough (1972, apud YUAN; NI; VAN HEININGEN, 1997).

5.8 INFLUÊNCIA DE AGENTE QUELANTE NA CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Analisou-se a influência do agente quelante DTPA na variação da concentração de PH com o tempo para verificar se a decomposição do PAA deve-se também a hidrólise do mesmo (equação (2)).

5.8.1 Água salina natural

A influência do agente quelante DPTA na cinética de decomposição do PH para concentração inicial entre 72 a 74 mg/L e concentração final entre 71 a 74 mg/L pode ser observada na Figura 29. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0, temperatura de 30 °C e salinidade de 20×10^{-3} . Nos ensaios utilizou-se o mesmo tempo de reação encontrados para decomposição do PAA para concentração final próxima a 1,0 mg/L.

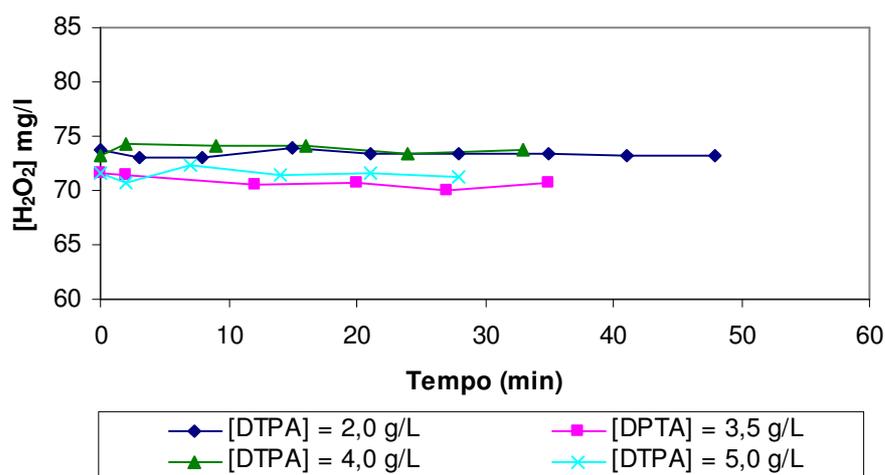


FIGURA 29 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 20×10^{-3}

A Figura 29 mostra que a concentração do PH mantém-se constante com o tempo, não ocorrendo, portanto, decomposição do PAA por hidrólise.

A variação da concentração de DTPA não alterou significativamente a concentração de PH, com variação máxima de 1,1, 2,2, 1,5 e 1,2 % para as concentrações de DTPA DE 2,0, 3,5, 4,0 e 5,0 g/L, respectivamente, mantendo-se a concentração final de PH entre 71 e 74 mg/L.

5.8.2 Água deionizada

A influência do agente quelante DPTA na cinética de decomposição do PH para concentração inicial próxima a 65 mg/L e concentração final entre 64 a 65 mg/L pode ser observada na Figura 30. Nos ensaios utilizou-se pH inicial de 8,0, temperatura de 30 °C e salinidade de 0×10^{-3} . Nos ensaios utilizou-se o mesmo tempo de reação encontrados para decomposição do PAA para concentração final próxima a 1,0 mg/L.

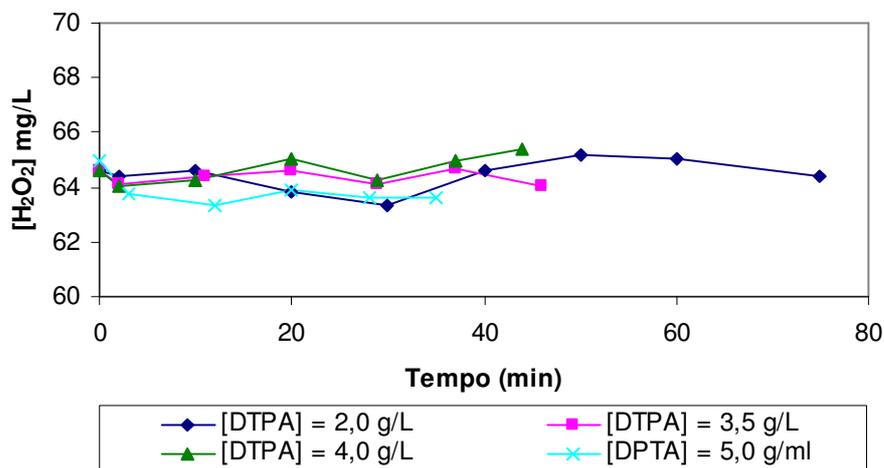


FIGURA 30 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DTPA NA TAXA DE DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM pH INICIAL DE 8,0, TEMPERATURA DE 30 °C E SALINIDADE DE 0×10^{-3}

A Figura 30 mostra que a concentração do PH mantém-se constante com o tempo, não ocorrendo, portanto, decomposição do PAA por hidrólise.

A variação da concentração de DTPA não alterou significativamente a concentração de PH, com variação máxima de 2,0, 0,9, 1,1 e 2,5 % para as concentrações de DTPA DE 2,0, 3,5, 4,0 e 5,0 g/L, respectivamente, mantendo-se a concentração final de PH entre 64 e 65 mg/L.

6. CONCLUSÕES

A cinética de decomposição do ácido peracético em meio salino nas temperaturas estudadas é de primeira ordem e segue a lei de Arrhenius, com energia de ativação de 10,76 kcal/mol.

A cinética de decomposição do ácido peracético em meio salino nos pH estudados é de primeira ordem com constantes de velocidades crescentes com o aumento do pH. A decomposição do ácido peracético não ocorre por hidrólise, devendo ocorrer, portanto, devido à decomposição espontânea e/ou decomposição catalisada por traços de metais de transição presentes na água salina.

Quanto maior a concentração de ácido peracético em meio salino, menor é o tempo de decomposição para temperaturas de 10, 20 e 30 °C. No entanto, para temperatura de 40 °C, o tempo de decomposição manteve-se constante para as concentrações de 22,5 a 45,0 mg/L..

Através da análise de variância entre as regressões lineares obtidas a partir dos dados experimentais de variação da concentração de ácido peracético em meio salino em função da temperatura, conclui-se que para as temperaturas de 20 e 30 °C as curvas são coincidentes entre si. Adicionalmente para estas temperaturas a variação da concentração não afeta a constante de velocidade, pois as regressões lineares são paralelas ao eixo das abscissas.

Através da análise de variância entre as regressões lineares obtidas a partir dos dados experimentais de variação da concentração de ácido peracético em função da salinidade, conclui-se que para as salinidades de 5, 10 e 20 x 10⁻³ a variação da concentração afeta a constante de velocidade, pois as regressões lineares não são paralelas ao eixo das abscissas. Entretanto, para salinidade de 23,69 x 10⁻³, a variação da concentração não afeta a constante de velocidade, pois a regressão linear é paralela ao eixo da abscissa.

Quanto maior a salinidade, maior a velocidade de decomposição do ácido peracético e, portanto, menor o tempo de meia-vida.

O ácido peracético reage com o agente quelante DTPA nas condições estudadas, não sendo possível, portanto, garantir a não ocorrência de decomposição do ácido peracético catalisada por traços de metal de transição presentes na água salina. No pH inicial estudado de 8,0, temperatura de 30°C e variando-se a concentração do agente quelante DTPA, a concentração de peróxido de hidrogênio mantém-se praticamente constante, não ocorrendo, portanto, decomposição por hidrólise.

A utilização de diferentes tampões para calibrar o pH-metro interfere na determinação do pH da água salina, sendo os tampões com pHs de 4,01 e 6,86 os mais adequados para os ensaios realizados.

7. REFERÊNCIAS

DEGUSSA. **Ballast Water Treatment**. Disponível em: < http://www.peroxygen-chemicals.com/content/ballast_water_treatment.htm>. Acesso em: 27 ago. 2007.

EVONIK. **PA-84**: Determination of hydrogen peroxide and peracetic acid in peracetic acid solutions. Alemanha, 2003.

_____. **BAA035**: Analytical methods to photometrical determination of hydrogen peroxide with titanium oxalate reagent, Alemanha, 2005.

_____. **BAA036**: Photometric regulation of Peracetic Acid with the ABBOTT method, Alemanha, 2005.

EUROPEAN CENTRE FOR ECOTOXICOLOGY AND TOXICOLOGY OF CHEMICALS – ECETOC. **Peracetic Acid (Cas No. 79-21-0) and its Equilibrium Solutions**. JACC No.40. Brussels: ECETOC, 2001. p. 30.

GLOBAL BALLAST WATER MANAGEMENT PROGRAMME. Treatment Technology. Disponível em: <http://globallast.imo.org/index.asp?page=ballastw_treatm.htm&menu=true>. Acesso em: 27 ago. 2007.

_____. **Ballast Water Treatment R & D Directory**. 2. ed. London: International Maritime Organization, 2004. 130 p. Disponível em: <<http://globallast.imo.org/RandD%20Directory%20November%202004.pdf>>. Acesso em: 27 ago. 2007.

GOMES, DANIELA ROSA, FABIANA FORTE, KEITI PEREIRA VIDAL, LUCIANE FRANQUELIN GOMES, PAULA FUSHIMI DE SOUSA. **Influência da temperatura na cinética de decomposição de soluções de ácido peracético**. São Caetano do Sul, SP: CEUN-EEM, 1999. Trabalho de conclusão de curso Orientador: KUNIGK, Leo.

GRASSHOFF, K; **Methods of seawater analysis**. Weinheim: Verlag Chemie, 1976, 317 p.

GRASSHOFF, K; EHRHARDT, M.; KREMLING, K **Methods of seawater analysis**. Weinheim: Verlag Chemie, 1983, 419 p.

GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M.; KREMLING, K., **Methods of seawater analysis**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 600 p.

GREENSPAN, F. P.; MACKELLAR, D. G. Analysis of Aliphatic Per Acids. **Analytical Chemistry**, v. 20, n. 11, p. 1061 – 1063, nov. 1948.

LAFONTAINE, Y; DESPATIE, S-P; WILEY C., Effectiveness and potential toxicological impact of the PERACLEAN[®] Ocean ballast water treatment technology.. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 71, n. 2, p. 355 – 369, fev. 2008.

KOUBEK, E.; HAGGETT, M. L.; BATTAGLIA, C. J.; IBNE-RASA, K. M.; PYUN, H. Y.; EDWARDS, J. O. Kinetics and mechanism of the spontaneous decomposition of some peroxyacids, hydrogen peroxide and *t*-Butyl hydroperoxide. **Journal of the American Chemical Society**, Providence, v. 85, n. 15, p. 2263 – 2268, mar. 1963.

KOUBEK, E. II. The kinetics and mechanism of the decomposition of aliphatic peroxyacids in aqueous solution. Nova York: Brown University, 1964. 145 p.

KUNIGK, L.; GOMES, D. R.; FORTE, F.; VIDAL, K. P.; GOMES, L. F.; SOUSA, P. F. The Influence of Temperature on the Decomposition Kinetics of Peracetic Acid in Solutions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 18, n. 2, p. 217 - 220, jun. 2001.

MARINE ENVIRONMENTAL PROTECTION COMMITTEE. **MEPC 57/2/5**: Application for Final Approval of a ballast water management system using Active Substances. Alemanha, 2007.

PINKERNELL, U.; LÜKE, H.-J. KARST U. Selective Photometric Determination of Peroxycarboxylic Acids in the Presence of Hydrogen Peroxide. **Analyst**, Londres, v. 122, p. 567–571, jun. 1997.

RUCKER, J. W.; CATES, D. M. 2,2'- Bipyridine catalyzed bleaching of cotton fibers with peracetic acid, Part I: Kinetics and mechanism of peracetic acid decomposition in the bleach solutions. **Textile Research Journal**, North Carolina, v. 58, p. 148 – 160, mar. 1988.

YUAN, Z.; NI, Y.; VAN HEININGEN, A. R. P. Kinetics of peracetic acid decomposition, Part I: Spontaneous decomposition at typical pulp bleaching conditions; Part II: pH effect and alkaline hydrolysis. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Fredericton, v. 75, p. 37 – 47, fev. 1997.

ZHAO, X.; ZHANG, T.; ZHOU, Y.; LIU, D., Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Beijing, v. 271, p. 246-252, jun. 2007.