

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

IQUFU – INSTITUTO DE QUÍMICA

SISBI/UFU



1000218899

MON

54

F825 i

TES/mem

“Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados na indústria têxtil com o ozônio gerado eletroquimicamente”

Débora Vilela Franco

Aluna

Professor Julien Françoise Coleta Boodts

Orientador

Meus agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer ao Professor Julien François Coleta Boodts pela sua orientação e por ter depositado sua confiança em mim.

Ao meu noivo Leonardo Moraes da Silva pelo apoio científico e humano dado no decorrer deste projeto, por sua dedicação, companheirismo e pela paciência. E agradeço de coração, pois sem seu apoio tenho certeza que não conseguiria ter realizado este valioso trabalho.

A meus pais Tarcísio Barbosa Franco e a Vera Lúcia Maria Vilela Franco que sempre estiveram do meu lado e me deram todo apoio necessário.

Aos Profs. Luis Antônio de Faria, Yaico D. Tanimoto de Albuquerque, Antônio Eduardo da Hora Machado, Reinaldo Ruggiero, Luiz Alfredo Pavanin e Welington de Oliveira-Cruz pela concessão de equipamentos necessários a realização deste trabalho.

A amiga e colaboradora Juliane Forti pelas medidas de COT e de CLAE executados no DEQUI da FFCLRP/USP.

Aos meus grandes amigos: Lucas Franco, Thiago Padovani, Mario Henrique P. Santana, Daniel Tizo, José Gonçalves Jr., Wagner Santos, André Marques e Fernando Henrique Cristovan, que de alguma maneira contribuíram com a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos, técnicos e professores do IQUFU, em especial aos técnicos de laboratório Ildo Borges e Eduardo Buiate e as secretárias Izabel, Marilda e Ângela.

À CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado.

“Dedico esta Dissertação aos meus pais Tarcísio Barbosa Franco e Vera Lúcia Maria Vilela Franco, aos meus irmãos Fábio Vilela Franco e Alexandre Vilela Franco, ao meu noivo Leonardo M. da Silva e a todos que contribuíram para a sua realização”.

“Dedico esta Dissertação aos meus pais Tarcísio Barbosa Franco e Vera Lúcia Maria Vilela Franco, aos meus irmãos Fábio Vilela Franco e Alexandre Vilela Franco, ao meu noivo Leonardo M. da Silva e a todos que contribuíram para a sua realização”.

IV.5.4. DEPENDÊNCIA DO OZÔNIO RESIDUAL COM O TEMPO DE OZONIZAÇÃO.....	94
V.6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	96
VI.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
ANEXO I – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	106

RESUMO

A oxidação de efluentes sintéticos contendo os corantes reativos amarelo 143 (RY 143) ou azul 264 (RB 264) empregados na indústria têxtil foi conduzido via reação direta (ozônio molecular), indireta (radical hidroxila) e mista ($O_3/HO^\bullet$) manipulando-se o pH do meio reacional. Em todos os casos empregou-se como fonte geradora de ozônio um reator eletroquímico desenvolvido no grupo de eletrocatalise heterogênea. A caracterização dos efluentes ozonizados foi efetuada monitorando-se a descoloração, a remoção da matéria orgânica em solução e os sub-produtos formados em função do tempo de reação. O estudo de descoloração foi conduzido espectrofotometricamente monitorando-se a absorbância no comprimento de onda máximo, $\lambda_{m\acute{a}x}$, de cada corante, enquanto que a remoção da matéria orgânica foi acompanhada medindo-se o teor do carbono orgânico total (COT) e a demanda química de oxigênio (DQO). Os resultados experimentais mostram que os tempos de descoloração são dependentes do pH e da natureza química do corante. Os dados do COT e da DQO mostraram que a degradação/mineralização parcial dos efluentes sintéticos é dependente do pH , porém pouco afetada pela natureza química do corante. A oxidação indireta com $HO^\bullet$ em meio básico é o processo mais eficiente tanto para a remoção da cor bem como para a degradação dos corantes. O estudo de CLAE revelou como produto principal da ozonização do RY 143 e RB 264 os ânions oxalato e formiato. O estudo cinético de descoloração mostrou para a maioria das condições experimentais investigadas a presença de dois segmentos lineares no modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Para interpretação destes complexos resultados foi proposto um modelo cinético que permitiu analisar os diferentes comportamentos observados nas diversas condições experimentais investigadas. A partir dos valores das constantes de velocidade em função do pH estimou-se a contribuição dos processos de oxidação por via direta e indireta.

ABSTRACT

The direct (ozone), indirect (hydroxyl radical) and mixed ($O_3/HO^\bullet$) oxidation of synthetic effluents containing reactive yellow 143 (RY 143) or reactive blue 264 (RB 264), both dyes widely used in the textile industry, were investigated by changing the pH and the dye concentration of the solution. The concentration in the gaseous phases ($O_2 + O_3$) of the electrochemically generated ozone in the reactor previously developed by the heterogeneous electrocatalysis research group, was maintained constant during all the experiments. The degradation of dyes was monitored as function of ozonation time by UV/Vis spectroscopy, total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD). Additionally, organic and inorganic anions were qualitatively analyzed by HPLC. Spectrophotometric results support decolorization process depends on pH solution and chemical nature of dyes. TOC and COD data, support the degradation process depends on pH being, however, little affected by the chemical nature of dyes. Indirect oxidation by $HO^\bullet$ ($pH = 12$) is the more efficient process to remove the color and total carbon from the effluent. HPLC results reveal oxalate and formate as the main degradation products during ozonation. Decoloration kinetic data reveal most kinetic curves present two linear segments following the pseudo-first order model with respect to ozone or hydroxyl radical. A reaction model was proposed to explain the decoloration kinetics. The analysis of the pseudo-first order kinetic constants, as function of pH and reaction time, permitted to evaluate the contribution of the direct and indirect oxidation process during the ozonation process.

LEGENDA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura molecular representativa do grupamento cromóforo de um azocorante.....	2
Figura 1.2 - Esquema da interação de um corante reativo do tipo vinil sulfonado com a fibra têxtil.....	3
Figura 1.3 - Esquema de uma estação de tratamento de efluentes têxtil utilizando lodo ativado.....	5
Figura 1.4 - Reações iniciadas pelo radical hidroxila.....	9
Figura 1.5 - Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea (A): espécie receptora, (D): espécie doadora.....	13
Figura 1.6 - Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.....	16
Figura 2.1 - Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.....	20
Figura 2.2 - Esquema representativo do mecanismo de ozonização de um composto M qualquer.....	22
Figura 2.3 - Mecanismo de Criegee para a adição do tipo ciclo dipolar do ozônio em ligações insaturadas.....	22
Figura 2.4 - Mecanismo para a decomposição do intermediário ozonídeo em solventes próticos.....	23
Figura 2.5 - Esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos.....	24
Figura 2.6 - Diagrama representativo da ozonização de compostos aromáticos elaborado por Langlais <i>et al.</i> [89].....	25
Figura 2.7 - Ciclo reacional representativo da reação de decomposição do ozônio em água.....	27

Figura 2.8 - Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.....	28
Figura 4.1 - Ozonizador eletroquímico protótipo #1.....	40
Figura 4.2 - Esquema representativo do conjunto experimental utilizado para a geração e análise quantitativa do ozônio produzido no protótipo #1.....	42
Figura 4.3 - Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo #1.....	43
Figura 4.4 - Bomba peristáltica MATERFLEX modelo 7818-21.....	43
Figura 4.5 - Conjunto experimental empregado na geração de ozônio via tecnologia eletroquímica.....	44
Figura 4.6 - O conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total.....	47
Figura 4.7 - Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.....	49
Figura 5.1 - Espectros de absorção em função da concentração do corante. (A) RY 143; (B) RB 264.....	53
Figura 5.2 - Dependência da absorbância, $Abs.$ em λ_{max} com a concentração do corante, $[C]$	54
Figura 5.3 - Aliquotas dos corantes RY 143 (esquerda) e RB 264 (direita) para diferentes tempos de ozonização. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	56
Figura 5.4 - Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorbância do corante RY 143. (A) $pH = 2$; (B) $pH = 12$. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	57
Figura 5.5 - Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorbância do corante RB 264. (A) $pH = 2$; (B) $pH = 12$. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	58
Figura 5.6 - Dependência da absorbância no λ_{max} com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	60

Figura 5.7 - Variação da DQO com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $DQO_0 = 263 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RY 143 (A) e $DQO_0 = 240 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RB 264 (B) $T = 25^\circ\text{C}$	63
Figura 5.8 - Variação do COT com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $COT_0 = 98 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RY 143 (A) e $COT_0 = 92 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RB 264 (B). $T = 25^\circ\text{C}$	64
Figura 5.9 - Variação da razão DQO/COT com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$	67
Figura 5.10 - Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t . $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$	69
Figura 5.11 - Evolução do percentual dos principais ânions identificado pela análise de CLAE com o tempo de ozonização. Corante RY 143: (■) Oxalato, (▲) Formiato. Corante RB 264: (●) Oxalato, (▼) Formiato.....	71
Figura 5.12 - Modelo do duplo filme proposto para a interface bolha/solução.....	72
Figura 5.13 - Variação da absorbância com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $pH = 12$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$	77
Figura 5.14 - Gráficos representativos do estudo cinético de descoloração. (A) RY 143, $[C]_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH = 2$. (B) RB 264, $[C]_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH = 2$. (C) RY 143, $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, $pH = 7$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$	80
Figura 5.15 - Variação das constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs-1} e k_{obs-2} , em função da concentração do corante RY 143 e do pH.....	82
Figura 5.16 - Dependência das constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs-1} e k_{obs-2} , em função concentração do corante RB 264 em diferentes valores do pH.....	84
Figura 5.17 - Influência do pH as constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs-1} e k_{obs-2} , para os corantes RY 143 e RB 264. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$	86
Figura 5.18 - Esquema representativo da reação de descoloração/degradação das amostras dos corantes durante a ozonização.....	87

Figura 5.19 - Influência da concentração e da natureza do corante sobre o parâmetro R_k . (A) RY 143; (B) RB 264. Tempo de reação: (●) curto; (○) longo.....93

Figura 5.20 - Dependência da eficiência de consumo do O_3 , η , com o tempo de ozonização, t (A) RY 143. $pH = 12$. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$95

LEGENDA DAS TABELAS

Tabela 1.1 - Exemplo do limite de absorção para descarte de efluentes da indústria têxtil.....	4
Tabela 1.2 - Potenciais de oxidação de alguns oxidantes.....	8
Tabela 1.3 - Principais processos oxidativos avançados utilizados para o tratamento de efluentes.....	9
Tabela 1.4 - Constante da velocidade de reação do ozônio e o radical hidroxila com vários compostos orgânicos [69, 77].....	17
Tabela 2.1 - Propriedades físicas do ozônio.....	20
Tabela 2.3 - Atividade desinfetante de 99% a 5 °C.....	36
Tabela 2.4 - Ozonização de compostos inorgânicos.....	37
Tabela 4.1 - Característica dos dois corantes azo estudados neste trabalho	45
Tabela 5.1 - Dependência do tempo de descoloração, t_d , com o pH e C.....	78
Tabela 5.2 - Dependência do k_{obs} , com a concentração do RY 143 e o pH.....	83
Tabela 5.3 - Efeito da concentração do corante e do pH nas constantes de velocidades para o corante RB 264.....	84
Tabela 5.4 - Dependência do k_{obs} com o pH das amostras do RY 143 e o RB 164.....	87

ABREVIACÕES

RY 143	Reactive yellow 143 (C.I.)
RB 264	Reactive blue 264 (C.I.)
C.I.	Color Index
COT	Carbono Orgânico Total
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
UV	Ultra Violeta
Vis	Visível
POA	Processo Oxidativo Avançado
RFO	Reação de Formação de Ozônio
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
RDH	Reação de Desprendimento de Hidrogênio
ERH	Eletrodo Reversível de Hidrogênio
ACGIH	The American Conference of Governmental Industrial Hygienists
VLT	Valores Limites de Tolerância
MON	Matéria Orgânica Natural
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
ZR	Zona Reacional
FG	Fase Gasosa
FL	Fase Líquida

SIMBOLOGIA

Φ	Eficiência de corrente
l	Caminho óptico da cubeta
V	Fluxo volumétrico de gás
λ	Comprimento de onda
j_{RFO}	Corrente parcial para RFO
ν_{RFO}	Concentração do ozônio em g h^{-1}
z	Número de elétrons
F	Constante de Faraday
Abs	Absorbância
ϵ	Absortividade molar
T	Temperatura
θ e β	Cobertura Superficiais
t	Tempo de reação
t_d	Tempo de descoloração
E^0	Potencial padrão de redução
ν_d	Velocidade de decomposição do ozônio em fase aquosa
k	Constante de velocidade de descoloração
k_{obs}	Constante de pseudo-primeira ordem
$k_{\text{obs-I}}$	Constante de pseudo-primeira ordem para tempos curtos
$k_{\text{obs-II}}$	Constante de pseudo primeira ordem para tempos longos
e^{-1}	Elétron energizado pertinente ao arco elétrico
η	Eficiência do consumo de ozônio
A_{EE}	Absorbância no estado estacionário do ozônio
A_t	Absorbância instantânea do ozônio
γ	Razão entre DQO e DBO
C	Molécula do corante
ΣX	Somatório das estruturas cromóforas secundárias
R_k	Razão entre constantes de velocidade do O_3 e do $\text{HO}^\bullet$

1.1. Introdução

Após a revolução industrial no início do século XIX iniciou-se o uso intensivo e indiscriminado dos recursos naturais com o objetivo de se obter energia e insumos para as diferentes atividades industriais [1]. O impacto tecnológico observado no último século, combinado a ausência de uma política de proteção ambiental eficiente, fez com que os avanços científicos alcançados freqüentemente resultassem em danos ao meio ambiente. Dentre os diversos danos causados, vale a pena salientar a poluição do ar (proveniente da queima de combustível fóssil) e da água por diferentes tipos de rejeitos urbanos e industriais. Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos, principalmente devido ao exacerbado crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais altamente poluidoras, como é o caso da indústria papelreira e da indústria têxtil, que muitas vezes dispõe seus rejeitos diretamente nos canais fluviais naturais causando um enorme impacto ambiental [2]. Considerando o papel fundamental da água no mundo, o tratamento dos efluentes contaminados até um grau de pureza que obedeça a legislação ambiental é uma medida urgente a ser tomada pela sociedade contemporânea.

1.1.1. Corantes e a poluição do meio ambiente

A importância dos corantes para a civilização contemporânea é inquestionável [3]. Diferentes tipos de corantes sintéticos são amplamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica, fotográfica, etc. Dados estatísticos referentes às últimas décadas mostram que aproximadamente 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são usados industrialmente, representando um consumo mundial anual de 7×10^5 toneladas [4, 5]. Deste total aproximadamente 26.500 toneladas são consumidos no Brasil [6].

No caso específico da indústria têxtil, do ponto de vista químico a molécula do corante utilizada no tingimento da fibra do tecido pode ser dividida em duas partes principais: (i) o grupo cromóforo (o qual é responsável pela coloração); (ii) a estrutura responsável pela fixação à fibra (a qual age ancorando a molécula à microestrutura da fibra).

Diversos grupos cromóforos podem estar presentes na estrutura de um corante, valendo a pena destacar a família dos azocorantes (Figura 1.1). Estes corantes são caracterizados pela presença na sua estrutura de um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Os azocorantes são extensivamente utilizados no tingimento de fibras representando cerca de 60% da demanda mundial [7]. A outra parte da molécula do corante

ligada ao grupo cromóforo é responsável pela sua fixação à fibra, à qual pode se dar por interações iônicas, de van der Waals, de hidrogênio ou por interação covalente. Neste contexto, as classes de corantes são classificadas segundo sua fixação como ácido, direto, azóico, dispersivos, pré-metalizados, de enxofre e reativos. O corante reativo é o mais utilizado devido a sua maior capacidade de fixação decorrente do estabelecimento de ligação covalente com a fibra do tecido[8].

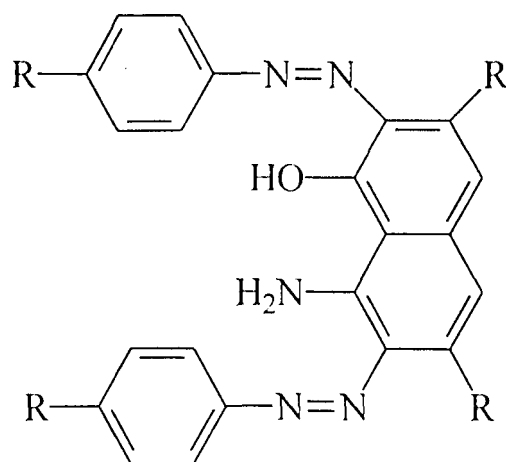


Figura 1.1. Estrutura molecular representativa do grupamento cromóforo de um azocorante.

A denominação reativo é oriunda da capacidade do corante de formar ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas; com os grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, e com grupos amino das poliamidas proporcionando boas características de tingimento como a estabilidade química a descoloração [8,9]. Um exemplo de tingimento com corante contendo sulfatoetilsulfona, cuja fixação à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfona, é mostrado na Fig. 1.2.

Devido aos corantes possuírem uma elevada absorvidade molar ($\epsilon > 20.000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$), estes são detectáveis a olho nu mesmo em concentrações de aproximadamente 1 mg dm^{-3} [6]. No caso dos corantes reativos a concentração detectada é ainda menor, em torno de $5 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ [11].

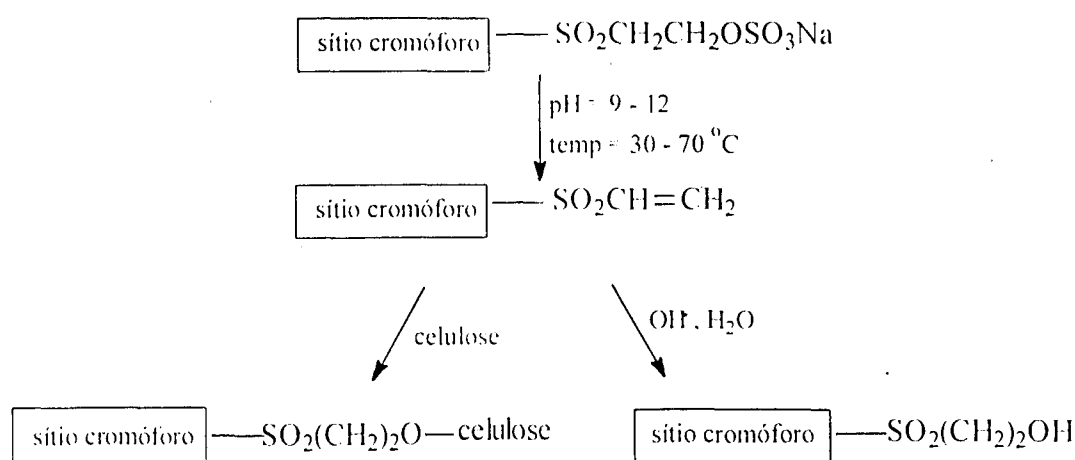


Figura 1.2. Esquema da interação de um corante reativo do tipo vinil sulfonado com a fibra têxtil [10].

As fibras usadas na indústria têxtil podem ser divididas em dois grandes grupos: (i) natural e a (ii) sintética. As fibras naturais mais utilizadas são: lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, acetato de celulose, poliamida, poliéster e acrílico [6,12]. O processo de coloração dessas fibras é composto de duas etapas principais: (i) o material é imerso em um banho de coloração aquecido (até $\sim 70^\circ\text{C}$); (ii) o excesso de corante é removido através do uso de agentes redutores. Cada uma destas etapas é seguida por uma lavagem copiosa com água, efetuada em batelada, resultando assim em um efluente aquoso com um elevado nível de contaminação [13]. Estes efluentes são gerados nos vários estágios de coloração e lavagem e diferem em carga de poluição e em temperatura. Os principais constituintes dos efluentes são: moléculas de corantes hidrolisadas, agentes dispersantes (surfactantes), sais e compostos orgânicos. Esses efluentes são caracterizados por uma alta coloração, elevado valor de demanda química de oxigênio (DQO) e grande variação do pH, o qual pode variar de 2 a 12 [12-15]. Comparando os efluentes da indústria têxtil com outros, nota-se que a principal diferença é a sua coloração, uma vez que esta provoca uma poluição visual e também diminui a penetração da luz afetando a fotossíntese das plantas aquáticas. Portanto é preciso que estes contaminantes, conjuntamente com os outros, sejam removidos da água antes de sua descarga nos rios [16].

A indústria têxtil está enfrentando regulamentações governamentais mais severas para a descarga de seus efluentes. No entanto, essas regulamentações mudam de país para país [17]. Um exemplo específico de regulamentação para descarga de efluente é mostrado na Tabela 1.1 [17] (antes da medida da absorbância, o efluente é filtrado através de um papel de

filtro com poros de 0,45 μm e analisado por espectrofotometria UV-vis usando célula de caminho óptico de 1 cm).

Tabela 1.1. Exemplo do limite de absorção para descarte de efluentes da indústria têxtil [17].

Comprimento de onda/nm	400	450	500	550	700
Absorbância	0,115	0,085	0,065	0,055	0,0013

A gravidade do problema enfrentada por uma indústria têxtil é facilmente compreendida sabendo-se que o processo de coloração de 25 toneladas de fibra requer duas toneladas de corantes. Para esse consumo diário, o volume do efluente gerado é cerca de 850 m^3 com uma concentração de corante de 1,5 g dm^{-3} , o qual dever ser reduzido a 1,5 mg dm^{-3} antes da descarga [17].

Entretanto, em muitos países (principalmente os países subdesenvolvidos e os em via de desenvolvimento) os níveis de coloração não têm sido regulamentados, devido à crença de que compostos que contêm grupos cromóforos não apresentam um impacto ambiental apreciável [18]. No entanto, estudos mostraram que os corantes provocam interferência nos processos fotoquímicos naturais dos leitos dos rios e em lagoas, provocando alterações significativas na biota aquática residentes nas imediações da descarga [19]. Além deste aspecto, os azocorantes e seus subprodutos podem ser agentes cancerígenos e/ou mutagênicos [20,21].

Devido às diversas implicações ambientais, tecnologias alternativas coadjuvantes ao processo convencional de tratamento deste tipo de efluente têm sido desenvolvidas, visando aumentar a eficiência de degradação da carga de poluição, minimizando assim a emissão de poluentes ao meio ambiente. Dentre essas tecnologias, a biodegradação, que é baseada na utilização de fungos e bactérias capazes de degradar o efluente têxtil e os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais baseiam-se no uso do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na oxidação de poluentes, são tecnologias relevantes [16,22,23].

1.1.2. Processos utilizados no tratamento de efluentes da indústria têxtil

1.1.2.1. Processo convencional baseado no tratamento biológico

O processo biológico utilizado com maior frequência é o sistema de lodo ativado (Figura 1.3), principalmente em função da sua relativa facilidade de implementação em grande escala. Este processo consiste na agitação do efluente na presença de microorganismos e ar durante o tempo necessário para metabolizar e flocular grande parte da matéria orgânica [24]. O processo apresenta o inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente, variação de pH, além de produzir um grande volume de lodo, o qual continua sendo um problema sem solução [2]. Este processo também mostra-se deficiente para a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos.

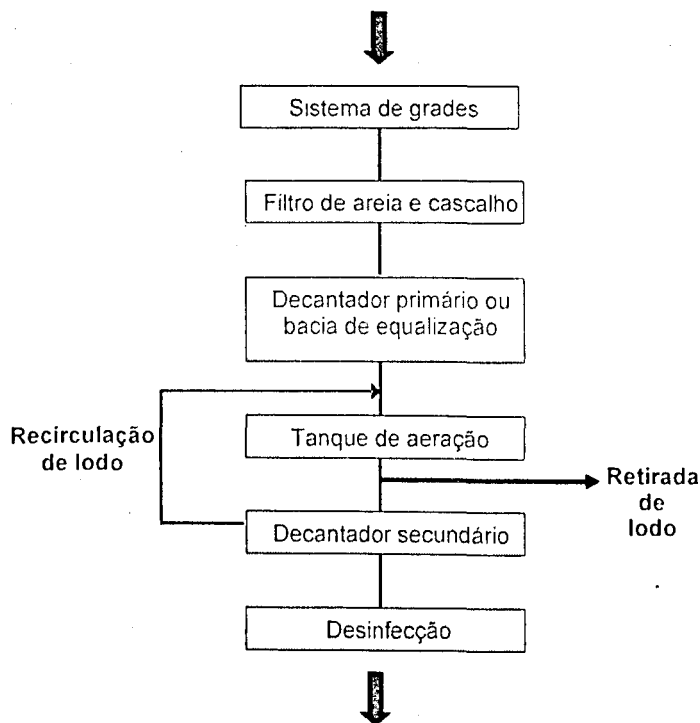


Figura 1.3. Esquema de uma estação de tratamento de efluentes têxtil utilizando lodo ativado.

1.1.2.2. Processo convencional baseado na adsorção por carvão ativado

A adsorção por carvão ativado é um processo de tratamento de efluentes usado para a remoção de compostos orgânicos refratários ou recalcitrantes (neste contexto, são aqueles compostos resistentes ao tratamento biológico), ou de concentrações residuais de compostos inorgânicos tais como nitratos, nitritos, sulfetos e metais pesados. Neste método de separação o contaminante é transferido da fase aquosa para a superfície do carvão ativado onde é

acumulado, para posterior extração ou destruição. De um modo geral, a adsorção em carvão ativado é amplamente usada no controle da cor e odor de efluentes e para a remoção de compostos orgânicos e de compostos tóxicos [25].

Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior quando comparado ao tratamento biológico. Contudo, em função da superfície do carvão possuir uma tendência em absorver preferencialmente compostos apolares, a adsorção de corantes com caráter catiônico ainda é uma limitação deste processo [26].

Por serem relativamente baratos (principalmente o biológico) esses dois processos são os mais utilizados pela indústria têxtil. No entanto, nenhum destes é realmente satisfatório para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil. Embora a carga de poluição dos resíduos possa ser reduzida, a disposição final das fases sólidas, tanto no lodo como no carvão ativado, continuam sendo um problema. Em função destes inconvenientes existe uma forte tendência na utilização de processos químicos capazes de degradar as espécies contaminantes [2].

1.1.3. Processos não convencionais alternativos aos processos clássicos de tratamento do efluente da indústria têxtil

1.1.3.1. Biodegradação

A maior motivação dos pesquisadores envolvidos em estudos de biodegradação é a procura de microorganismos versáteis capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes a um baixo custo operacional [27,28]. Na prática, isso é muito difícil devido à diversidade, concentração e composição química de cada efluente.

Recentemente pesquisadores demonstraram que o versátil fungo *Phanerochaete chrysosporium*, possui a capacidade de mineralizar, além da lignina, e de degradar parcialmente ou totalmente uma variedade de poluentes resistentes a degradação [27,28]. O sistema lignolítico deste fungo é composto principalmente pelas enzimas ligninase e manganês peroxidase, as quais são produzidas em meios contendo fontes limitadas de carbono e nitrogênio. Estas enzimas têm a capacidade de despolimerizar a lignina e uma grande variedade de outros compostos. No caso particular dos efluentes têxteis, alguns estudos exploraram sua capacidade de degradar e mineralizar corantes [4, 29, 30] demonstrando que o *P. chrysosporium* é capaz de mineralizar alguns azocorantes, sendo a capacidade de descoloração diretamente relacionada com a natureza dos grupos substituintes dos anéis

aromáticos do efluente. Kirby *et al.* [29] estudaram a capacidade de descoloração por este fungo e observaram uma descoloração total após sete dias de tratamento. Couto *et al.* [30] também observaram uma excelente eficiência no tratamento de uma amostra contendo o corante poli-R-478 com o fungo *P. chrysosporium* alcançando descoloração superior a 95%.

A utilização de bactérias como a *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp* tem sido investigada para a degradação de corantes [31-36]. Estes microorganismos são particularmente úteis para a degradação de azocorantes, pois eles possuem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo devido a ação efetiva da enzima azoredutase.

1.1.3.2. Oxidação química

A oxidação química é um processo bastante efetivo para a remoção de contaminantes orgânicos de efluentes aquosos [37]. A oxidação química promove a degradação parcial do contaminante ou a sua mineralização resultando na formação de compostos mais simples (CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc) naturais ao ciclo biológico. Os processos de oxidação química podem ser divididos em duas classes: (i) Tratamentos químicos clássicos e (ii) Processos oxidativos avançados (POAs).

1.1.3.2.1 Tratamentos químicos clássicos

Os tratamentos químicos clássicos consistem na adição ao efluente de um agente oxidante forte. A Tabela 1.2 mostra os potenciais de oxidação de agentes oxidantes fortes de interesse [57].

Tabela 1.2. Potenciais de oxidação de alguns oxidantes¹.

Espécie	E^0 , V
Flúor (F_2)	3,06
Radical hidroxila ($HO^\bullet$)	2,80
Oxigênio atômico ($O^\bullet$)	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Radical hidroperoxila ($HO_2^\bullet$)	1,70
Permanganato (MnO_4^-)	1,68
Dióxido de cloro (ClO_2)	1,57
Ozônio (O_3)	1,51
Ácido hipocloroso ($HClO$)	1,49
Cloro (Cl_2)	1,36
Bromo (Br_2)	1,09
Iodo (I_2)	0,54

¹ Os potenciais são referidos ao eletrodo normal de hidrogênio.

Dentre os agentes oxidantes citados na Tabela 1.2, vale a pena ressaltar as seguintes espécies químicas [37]:

Cloro: É um reagente relativamente barato que possui a vantagem de ser pouco seletivo. Normalmente, grandes quantidades de cloro são requeridas no processo sendo que em alguns casos ocorre a formação de compostos cancerígenos, como é o caso dos organoclorados:

Permanganato de potássio: Este oxidante encontra aplicações em uma ampla faixa de pH. Possui a desvantagem de ser caro e de difícil manuseio além de resultar na presença de óxido de manganês no efluente tratado, dependendo da etapa do tratamento em que é utilizado:

Peróxido de hidrogênio: Este reagente é multifuncional e pode ser usado em diversos processos oxidativos, atuando diretamente como agente oxidante ou como catalisador na formação de espécies com um maior potencial de oxidação:

Oxigênio: Este é um gás com potencial de oxidação moderado que requer grandes custos na instalação do processo, porém apresenta um baixo custo de manutenção, tornando esta tecnologia bastante atrativa em certas aplicações:

Ozônio: Este é um oxidante com baixo tempo de meia vida que apresenta a vantagem de ser um oxidante limpo. Como o peróxido de hidrogênio e o oxigênio, o ozônio, não introduz no meio reacional espécies que ocasionam a formação de produtos nocivos.

Estudos comparativos de diversos oxidantes fortes mostram que contrariamente ao permanganato e ao cloro e seus derivados, a oxidação de compostos orgânicos com ozônio não leva a formação de subprodutos tóxicos sendo que, dependendo da concentração utilizada

do ozônio, na maioria dos casos os produtos obtidos da ozonólise são de reduzida toxicidade [1.38].

1.1.3.2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados têm sido uma alternativa de grande interesse para o tratamento de matrizes contaminadas com compostos orgânicos. Estes processos são mais intensivamente utilizados para o tratamento de efluentes em fase aquosa e gasosa e, mais recentemente, têm sido aplicados para matrizes sólidas, como solos e sedimentos. Os POAs são definidos como sendo processos que envolvem a geração de radicais altamente oxidantes e não seletivos, como o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), a pressão e temperatura ambiente, em quantidade suficiente para a purificação da matriz contaminada [39].

O radical $\text{HO}^\bullet$ é uma espécie extraordinariamente reativa capaz de oxidar a grande maioria das moléculas orgânicas, causando sua mineralização ou degradação parcial. O radical $\text{HO}^\bullet$ é caracterizado por sua baixa seletividade durante o ataque eletrofílico. Compostos orgânicos mais simples, como ácido acético, maleico e oxálico, acetona ou derivados simples de cloro como clorofórmio ou tetracloreto são os compostos que apresentam uma maior resistência ao ataque eletrofílico do radical hidroxila [40].

Dependendo da natureza química da espécie orgânica, são possíveis três tipos de ataque inicial: (i) Abstração de hidrogênio no caso de alcanos e álcoois; (ii) adição eletrofílica no caso de sistemas orgânicos com duplas ou triplas ligações e (iii) reação de transferência de elétrons, que é favorecida no caso de compostos halogenados ou com moléculas que apresentam grupamentos volumosos (impedimento estérico) (Figura 1.4).

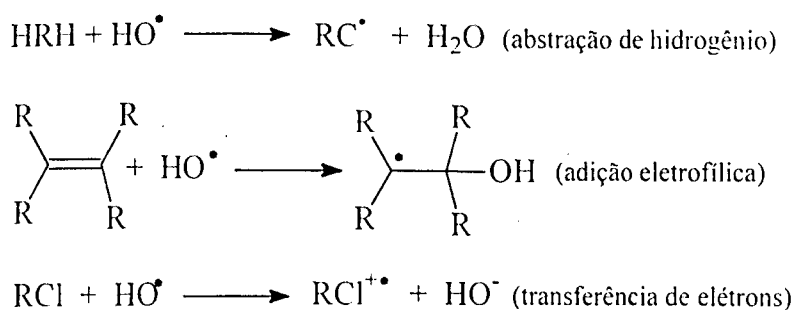


Figura 1.4. Reações iniciadas pelo radical hidroxila.

A versatilidade dos POAs é evidenciada pelo fato que estes processos oferecem diferentes caminhos para a produção do radical hidroxila, permitindo a escolha da melhor estratégia para o tratamento do efluente alvo. Os principais POAs são mostrados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3. Principais processos oxidativos avançados utilizados para o tratamento de efluentes.

Homogêneo		Heterogêneo	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /UV	Eletro-fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺		
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV			

Os processos mostrados na Tabela 1.3 são os mais efetivos para a remoção da cor e diminuição da matéria orgânica dos efluentes da indústria têxtil [2,13,16, 22, 41-44].

1.1.3.2.2.1 Processo H₂O₂/UV

O mecanismo mais aceito da fotólise do H₂O₂ é a clivagem homolítica por absorção da luz UV formando dois radicais HO[•] [45]:



A velocidade da fotólise do H₂O₂ em meio aquoso depende do pH sendo mais eficiente em condições alcalinas [46].

O peróxido de hidrogênio também pode se decompor por uma reação paralela:



A ocorrência de recombinação que resulta no consumo do radical HO[•] também deve ser levada em consideração [47]:



Quando um excesso de H_2O_2 é usado, radicais hidroxila produzirão radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\bullet}$) (ver eq. 1.4) que são menos reativos e, portanto menos efetivos na degradação de compostos orgânicos [47].



O uso de peróxido de hidrogênio como oxidante apresenta muitas vantagens se comparado a outros métodos químicos e fotoquímicos de tratamento de água: (i) viabilidade comercial; (ii) razoável estabilidade térmica; (iii) elevada solubilidade em água; (iv) ausência de problemas relacionados com a velocidade de transferência de massa para a fase aquosa associado com reagentes gasosos; (v) formação de dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido fotolisada; (vi) reduzido investimento de capital que associado a outros fatores resulta numa relação custo-benefício favorável.

Existe, entretanto, fatores que diminuem a eficiência do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. De fato, a velocidade de oxidação química dos contaminantes pode ser limitada pela velocidade de formação do radical hidroxila e pela absorção de radiação de 254 nm pelo H_2O_2 . Compostos orgânicos que absorvem na faixa de comprimento de onda de 254 nm podem atuar como filtros reduzindo a formação de radicais [48].

Outro aspecto a ser levado em consideração, o qual é inerente a todo POA, é o efeito indesejado dos agentes captadores de radicais, que compreendem qualquer íon presente em solução (p. ex., Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , HSO_4^- , etc.). Um exemplo típico é o caso dos íons bicarbonatos e carbonatos (eqs. 1.5 e 1.6), os quais agem consumindo o radical hidroxila formando a espécie $\text{CO}_3^{\bullet-}$.



Embora o ânion radical carbonato seja um oxidante, seu potencial de oxidação é inferior ao do radical hidroxila, reduzindo assim a eficiência do processo oxidativo [48].

Vários estudos têm sido conduzidos utilizando a combinação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ no tratamento de efluentes da indústria têxtil [23, 49,50]. Kurbus *et al.* [49] investigaram a influência da

concentração do H_2O_2 , da intensidade da radiação da luz UV, da concentração do corante e do tempo de descoloração sobre os parâmetros de relevância ambiental - absorvância (Abs), carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). Estes autores [49] observaram que a principal influência sobre estes parâmetros é a intensidade da luz ultravioleta. Este resultado é explicado considerando-se que quanto maior a energia da radiação UV, maior será a formação do radical hidroxila em decorrência da degradação mais efetiva do H_2O_2 . Shu *et al.* [23] estudaram a cinética de degradação dos corantes ácidos amarelo 23 e vermelho 1 utilizando H_2O_2 e UV-vis separadamente, e compararam os resultados com o processo combinado, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Estes autores concluíram que o processo combinado é o mais eficiente devido a formação do radical hidroxila que ocorre na degradação do H_2O_2 com a luz UV. Além destes estudos, diversos trabalhos mostram que o pH do efluente, a concentração inicial do corante e do H_2O_2 influenciam significativamente a velocidade de degradação de corantes [23, 49, 50].

1.1.3.2.2.2. Reações com o Reagente de Fenton

Estudos realizados por Fenton no final do século XIX demonstraram que soluções de peróxido de hidrogênio contendo sais de ferro eram capazes de oxidar os ácidos tartárico, málico e outros compostos orgânicos [51]. Posteriormente, concluiu-se que o radical hidroxila, formado no curso da reação, era a espécie responsável pelo efeito observado por Fenton [52-55] e que $\text{HO}^\bullet$ podia reagir por duas vias: (i) a oxidação do Fe (II) e (ii) o ataque à matéria orgânica.

A reação de oxidação de compostos orgânicos com o reagente de Fenton procede da seguinte forma [52-55]:



Para que o processo descrito acima seja eficiente o pH deve ser mantido em valores inferiores a três para impedir que o ferro precipite na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. O Fe^{3+} forma durante o processo um complexo com o peróxido de hidrogênio, $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ (ver eq. 1.10), o qual se decompõe regenerando o Fe^{2+} com a concomitante produção de um radical hidroperoxila (eq.

1.11). O Fe^{+3} tende também a reagir com o radical hidroperoxila (ver eq. 1.13), o que também resulta na regeneração de Fe^{2+} . Portanto, a reação é autocatalítica e pode ser representada pelas seguintes etapas [53-57]:



Esse processo mostra-se potencialmente útil para destruir contaminantes, já que é muito eficiente para a geração de radicais hidroxila. No entanto, um excesso de íons Fe^{2+} pode interferir na geração dos radicais (ver eq 1.8) [57,58].

O reagente de Fenton pode ser usado com grande sucesso na destruição e descoloração de efluentes têxteis e tem sido bastante estudado [13, 59, 60]. Verificou-se que o reagente de Fenton aumentará a velocidade de oxidação da matéria orgânica presente nos efluentes de cinco a nove vezes quando comparado ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ [61]. Szpyrkowicz *et al.* [13], estudaram a degradação de corantes dispersos com o reagente de Fenton e concluíram que os melhores resultados são obtidos nas seguintes condições: pH = 3; concentração de peróxido de hidrogênio e do sulfato ferroso de 600 e 550 mg dm^{-3} , respectivamente.

1.1.3.2.2.3. Fotocatálise heterogênea

A degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea assim como os princípios que fundamentam este processo são bem documentados na literatura [43, 52, 62, 63].

A Figura 1.5 mostra uma representação esquemática do mecanismo da fotocatalise heterogênea [2]. Conforme pode ser observado, quando um semiconductor (p. ex. o TiO_2), é exposto a luz ($\lambda_{\text{exc}} \leq \lambda_{\text{gap}}$), este é promovido a um estado eletronicamente excitado caracterizado pela geração de um par elétron-lacuna (e^- , h^+).

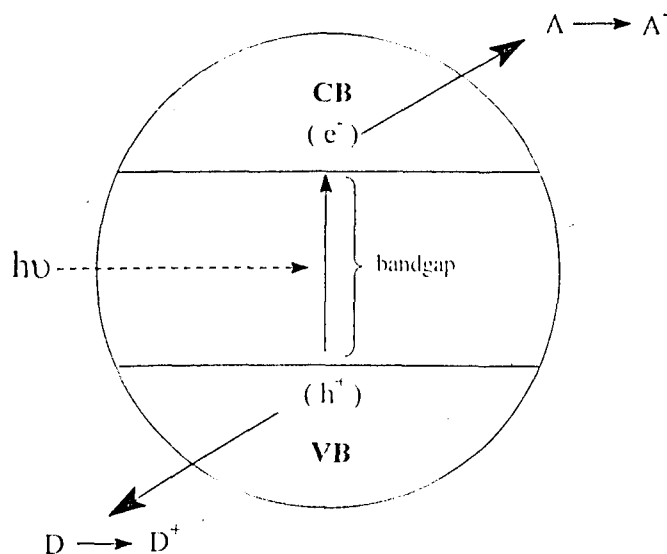
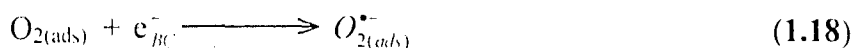
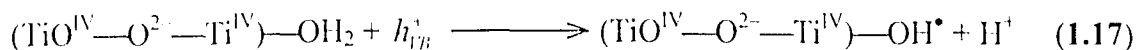
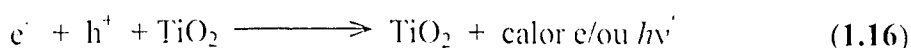
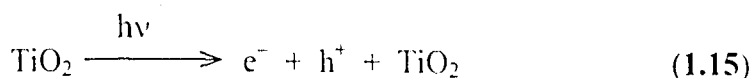


Figura 1.5. Representação esquemática dos princípios da fotocatalise heterogênea (A): espécie receptora, (D): espécie doadora. CB: banda de condução; VB: banda de valência;

Para que haja um equilíbrio eletrostático no semicondutor, após a excitação, diferentes reações podem ocorrer na superfície do semicondutor particulado. Como um exemplo, tem-se o mecanismo de ação do TiO_2 na geração de espécies radiculares em decorrência da absorção de radiação eletromagnética, o qual pode ser representado pelas equações 1.15 a 1.18.



O mecanismo apresentado acima mostra que a absorção de radiação eletromagnética pelo TiO_2 pode resultar na formação do par elétron-buraco (eq. 1.15), cuja vida média é da ordem de nanossegundos. Neste intervalo de tempo o par elétron-buraco migra para a superfície do semicondutor, onde poderá reagir com as espécies adsorvidas (eq 1.17 e 1.18) [63]. De acordo com a eq. 1.17 o radical hidroxila gerado pela reação da lacuna faz com que moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas. Finalmente, os pares elétron-buraco que não alcançam a superfície do semicondutor sofrem recombinação dissipando assim a energia armazenada (eq. 1.16).

Aplicações da fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes têxteis e na oxidação de corantes puros foram discutidas na literatura [64-68].

Embora a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea permita uma rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. As mais importantes limitações são [2, 57]: (i) Necessidade de fontes artificiais de radiação. Esta é uma limitação inerente a todas as tecnologias que fazem o uso da irradiação UV; (ii) Baixa eficiência de absorção de luz UV devido a penetração ineficiente da radiação no meio reacional e no fotocatalisador, principalmente em meios onde o composto alvo absorve na mesma faixa que o fotocatalisador; (iii) Dificuldades no manuseio durante a separação do fotocatalisador que é aplicado na forma de suspensões finas; (iv) Dificuldades na implementação em grande escala de sistemas em fluxo contínuo.

Muitos estudos estão sendo realizados por diferentes grupos de pesquisa para aprimorar a fotocatalise heterogênea. Dentre as várias contribuições recentes vale a pena mencionar [2,57]: (i) Desenvolvimento de fotocatalisadores dopados com metais ou com semicondutor (p. ex. CdS) apresentando maior eficiência; (ii) Implementação de sistemas que operem com fotocatalisadores imobilizados; (iii) Utilização de fotocatalisadores passíveis de ativação por luz solar ou de sistemas modificados por agentes sensibilizadores (p. ex. corantes).

1.1.3.2.3. POAs baseados no ozônio

O ozônio é um poderoso agente oxidante, o qual é capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos [69]. Entre os agentes oxidantes mais comuns, ele é somente superado em termos do potencial de oxidação pelo flúor e o radical hidroxila. Desde o começo do século passado, o ozônio é conhecido pelo seu grande poder desinfetante, entretanto, foi somente durante as duas últimas décadas que esta espécie química tem sido empregada mais freqüentemente no tratamento de efluentes [69]. No processo de ozonização a oxidação de compostos orgânicos dissolvidos em água pode ser considerada um POA. De fato, radicais hidroxila são gerados a partir da decomposição do ozônio na presença do íon hidroxila e/ou iniciado pela presença de traços de outras substâncias, como cátions de metais de transição [70]. Estudos mostram que o aumento do pH do meio reacional aumenta a velocidade de decomposição do ozônio [69,71]. Por exemplo, em $\text{pH} \geq 10$, o tempo de meia-vida do ozônio pode ser inferior a um minuto, enquanto em água pura pode chegar a 90 minutos [71].

A Figura 1.6 mostra um esquema dos mecanismos de ação do ozônio com um composto qualquer “M”. De acordo com a Figura 1.6 os dois caminhos preferenciais do

processo de ozonização são [69]: (i) o caminho direto através da reação com o ozônio molecular e (ii) o caminho radicalar através da reação entre o radical hidroxila gerado pela decomposição do ozônio (ver Figura 1.6).

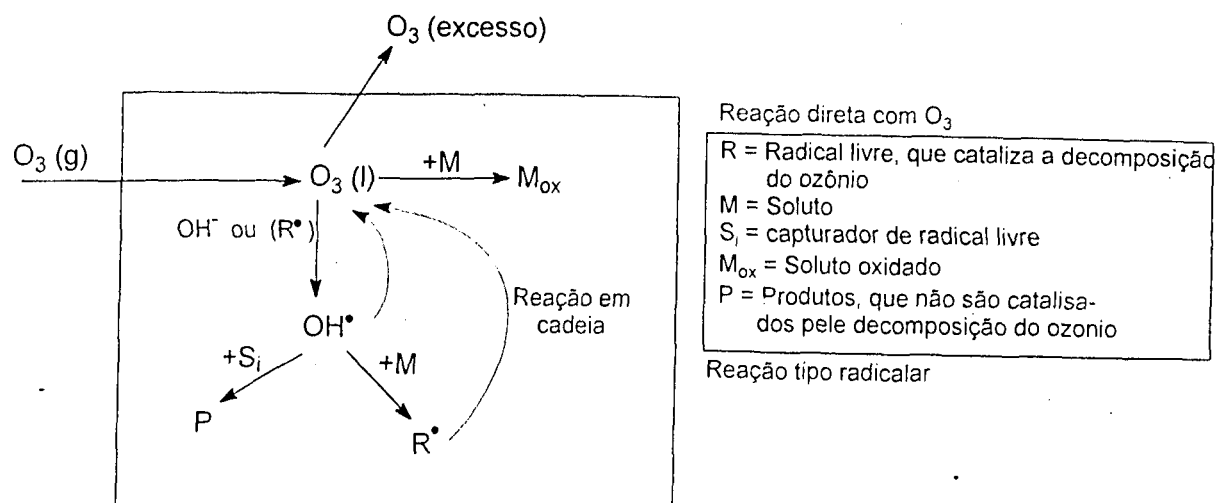


Figura 1.6. Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.

A escolha dos caminhos mostrados na Fig. 1.6 dependerá da natureza química do composto, do pH do meio e da concentração do ozônio dissolvida na água [72]. Assim, o ozônio molecular pode reagir diretamente com os poluentes dissolvidos através de um ataque eletrofílico na parte da molécula com maior densidade eletrônica. Este mecanismo é bastante efetivo para compostos fenólicos e tiocompostos [73]. A reação direta com a molécula de ozônio normalmente ocorre via ataque aos centros nucleofílicos ou às duplas ligações. Nestes casos, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos são normalmente obtidos a partir da quebra das duplas ligações; amidas a partir de nitrilas, óxidos de aminas a partir de aminas etc [73]. O mecanismo radicalar é menos efetivo em moléculas como hidrocarbonetos alifáticos, ácidos carboxílicos, benzenos e clorobenzenos [74]. Normalmente, em condições ácidas ($pH < 4$) o caminho direto é o principal mecanismo, enquanto que em valores elevados de pH (≥ 10) o caminho radicalar é o mecanismo principal. Em $pH \cong 7$ ambos os caminhos, direto e indireto, podem ser importantes [75]. No entanto, dependendo do tipo do contaminante presente, mesmo em $pH = 2$, a oxidação via processo radicalar pode ocorrer [76], ou seja, ambos caminhos devem sempre ser considerados no desenvolvimento de um processo de tratamento de efluentes.

A eficiência da ozonização na degradação de diferentes compostos é mostrado na Tabela 1.3 em termos das constantes de velocidade de reação do ozônio, k_{O_3} , e do radical hidroxila, $k_{OH\cdot}$.

Tabela 1.3. Constante de velocidade da reação do ozônio e o radical hidroxila com vários compostos orgânicos [69, 77].

Composto orgânico	$k_{O_3} / M^{-1} s^{-1}$	$10^{-9} k_{OH\cdot} / M^{-1} s^{-1}$
Benzeno	2	7.8
Tolueno	14	7.8
Clorobenzeno	0.75	4.0
Tricloroetileno	17	4.0
Tetracloroetileno	<0.1	1.7
<i>n</i> -Butanol	0.6	4.6
<i>t</i> -Butanol	0.03	0.4

Os dados da Tabela 1.3 mostram que a velocidade de reação dos compostos com o radical hidroxila é da ordem de 10^6 a 10^9 vezes maior do que com a molécula de ozônio (caminho direto). Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos com o ozônio foram relatados por Hoigné e Bader [69,78].

Vários estudos demonstraram a eficiência de ozonização na remoção da cor de efluentes da indústria têxtil [2, 42, 64, 79-81]. Lin e Liu [79] investigaram a descoloração de efluentes têxteis para em função de diferentes concentrações de ozônio e diferentes tempos de reação, t , e observaram uma descoloração completa do efluente para $t \leq 10$ minutos. Estudos da oxidação de vários tipos de corantes comprovaram uma elevada eficiência para a remoção da cor e do carbono orgânico total, COT, com o processo de ozonização [2, 64, 80].

A eficiência do tratamento de efluentes com ozônio pode ser melhorada pela adição de peróxido de hidrogênio ao meio reacional e/ou pelo uso de radiação UV [13, 22, 23, 45, 49]. A melhoria da eficiência do processo pela adição de peróxido de hidrogênio e/ou pelo uso de UV é atribuída a uma maior produção do radical hidroxila [82, 83]. Shishida *et al.* [83] observaram que a adição de H_2O_2 também melhora a eficiência da remoção de COT. Contudo em determinadas condições (por exemplo, se estiver em grande excesso), o H_2O_2 pode agir como um capturador do radical hidroxila, como mostram as seguintes reações [22]:



onde $\text{HO}_2^\bullet$ é o radical hidroperoxila. Este radical tem poder de oxidação menor do que o radical hidroxila afetando negativamente a eficiência global do sistema [22]. Assim, para a aplicação dessa técnica, é necessário que o H_2O_2 seja injetado no sistema em pequenas quantidades (denominado multi-estágios) evitando dessa forma uma concentração excessiva de H_2O_2 [22].

1.1.3.3. Combinação dos Processos Biológico, físico e químico

Na maioria dos casos a solução para o tratamento de um efluente é o uso de uma combinação de processos visando otimizar o parâmetro custo/benefício. Nesta abordagem, a combinação das tecnologias tenta evitar as deficiências apresentadas pelos processos individuais.

Atualmente dispõe-se de uma ampla gama de processos para o tratamento de efluentes, os quais podem ser classificados em físicos, químicos e biológicos [2, 84]. O tipo de combinação escolhido vai depender muito das metas a serem atingidas ao final do tratamento (p. ex. valores de DQO e COT).

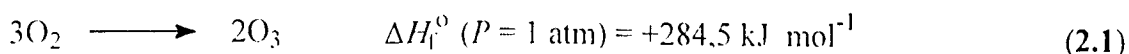
Para o caso particular do tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se bastante adequada devido à resistência de vários corantes à degradação pelos processos convencionais. A combinação de diversos POAs empregando-se o peróxido de hidrogênio, ozônio, luz ultravioleta e a fotocatalise heterogênea são alternativas promissoras no que diz respeito à redução da carga de poluentes de efluentes aquosos [85-87].

O tratamento de efluentes da indústria têxtil aponta para o uso combinado dos POAs juntamente com o tratamento biológico e com outros processos físicos ou físico-químicos, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica [7, 44, 59].

1.2. Ozônio

O ozônio foi identificado (descoberto) em 1840 pelo químico alemão C. F. Schönbein (1799-1868) durante experimentos de eletrólise da água a partir de soluções ácidas [88]. Nestes estudos constatou-se que, paralelamente a reação de desprendimento de oxigênio, ocorria a formação de um segundo produto gasoso desconhecido com odor pungente o qual Schönbein denominou de ozônio, palavra que deriva do grego “ozein” que significa cheiro. Este acontecimento ocorreu cerca de vinte anos antes que o ozônio fosse identificado como um alótropo triatômico do oxigênio. Em 1856 Thomas Andrews mostrou que o ozônio era constituído por átomos de oxigênio e em 1863 Soret mostrou que três volumes de oxigênio (O_2) produziam dois volumes de ozônio (O_3) [89].

Do ponto de vista termodinâmico, a formação do ozônio a partir da molécula do oxigênio é um processo endotérmico não espontâneo, descrito pela seguinte reação (2.1):



Devido a maior estabilidade do oxigênio, a molécula do ozônio sofre um processo de dissociação espontânea com o tempo resultando novamente na formação do oxigênio [89].

O ozônio é um agente oxidante forte ($E^\circ = 1,51 \text{ V}$), capaz de participar de muitas reações químicas envolvendo diferentes tipos de compostos [90, 91]. Por isso, o ozônio tem sido usado em diferentes aplicações: (i) desinfecção de água potável; (ii) controle do odor; (iii) tratamento de esgoto e efluentes de diversos processos industriais; (iv) agente branqueador (alvejante); (v) conservante de alimentos; (vi) síntese orgânica; (vii) tratamentos terapêuticos (ozonioterapia); (viii) produção de prata de alta pureza, etc.

1.2.1. Propriedades físicas do ozônio

O ozônio é um gás incolor com odor irritante, que é detectável pelo olfato humano em baixas concentrações (0,02 a 0,05 ppm). Devido a sua alta reatividade e instabilidade, o ozônio não pode ser estocado e nem transportado, requerendo, portanto que seja gerado no local de sua aplicação, ou seja, “in situ”. Dependendo de sua concentração na fase gasosa ($>30\% \text{ m/m}$) e da pressão ($\gg 1 \text{ atm}$) o ozônio é explosivo. Na estratosfera da Terra o ozônio mantém um equilíbrio natural com o oxigênio, o qual é sustentado pela absorção de radiação

eletromagnética na região do ultravioleta (UV). Em decorrência disso a sua concentração na região da estratosfera é da ordem de aproximadamente 7 ppm [91]. O papel desempenhado pelo ozônio nesta região da atmosfera terrestre é primordial à vida no planeta, já que atua protegendo a superfície terrestre da irradiação UV filtrando os comprimentos de onda nocivos à vida animal e vegetal (290 a 320 nm) [91].

A molécula de ozônio pode ser representada pelas seguintes estruturas de ressonância [92]:

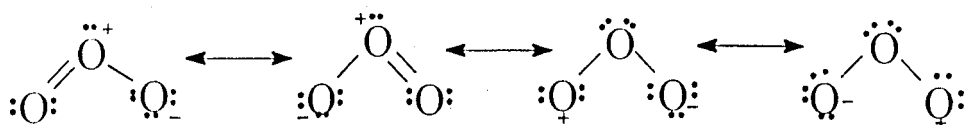


Figura 2.1. Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.

A Figura 2.1 mostra que a molécula de ozônio é caracterizada pela presença de um átomo de oxigênio deficiente em elétrons. Em decorrência dessa deficiência eletrônica, a molécula do ozônio possui um forte caráter eletrofílico o que permite a sua reação com diferentes compostos.

O ozônio é um gás pouco solúvel em meio aquoso quando comparado com outros fortes oxidantes gasosos como o cloro. O gás cloro é cerca de 12 vezes mais solúvel em água do que o ozônio, o qual possui uma solubilidade 14 vezes maior do que do oxigênio [93]. A determinação da solubilidade do ozônio pelo método de extrapolação ($[\text{O}_3] \rightarrow 100\%$), a 20 °C, mostrou uma solubilidade da ordem de 570 mg dm^{-3} [93].

A Tabela 2.1 mostra as propriedades físicas do ozônio [91].

Tabela 2.1. Propriedades físicas do ozônio.

Propriedades Físicas	Valores
Peso molecular	48,0 g mol ⁻¹
Ponto de ebulição	-111,9 °C
Ponto de fusão	-192,7 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	5,53 MPa
Densidade gasosa (0 °C, 101 kPa)	2,114 kg m ⁻³
Densidade líquida (-112 °C)	1358 kg m ⁻³
Tensão superficial (-183 °C)	3,84 x 10 ⁻¹² N mm ⁻¹
Viscosidade, líquida (-183 °C)	1,57 x 10 ⁻³ Pa s
Capacidade calorífica, líquido (-183 a -145 °C)	1884 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Capacidade calorífica, gás (25 °C)	818 J kg ⁻¹ K ⁻¹
Capacidade de vaporização	15,2 kJ mol ⁻¹

1.2.2. A química do ozônio

A química do ozônio é governada pela sua forte natureza eletrofílica. A Tabela 1.2 (ver pág. 8) mostra os potenciais de oxidação para o ozônio e de outros agentes oxidantes fortes de interesse [57].

A Tabela 1.2 revela que o ozônio é a espécie gasosa com o segundo maior potencial de oxidação. A termodinâmica prevê dois valores para o potencial de oxidação, devido a possível influência do O₂ dissolvido no meio sobre o estado padrão de formação da molécula de O₃ (ver pág. 31).

De acordo com Hoigné e Bader [94-96], as reações de ozonólise com um composto alvo qualquer (M) podem proceder seguindo duas vias principais: (i) através da reação direta do composto M com a molécula de ozônio; (ii) através da reação indireta que ocorre via espécies radicalares que são formadas a partir da decomposição do ozônio em água (p. ex. HO₂[•], HO[•], etc).

Um esquema representativo dos processos (i) e (ii) é mostrado na Figura 2.2 [89]:

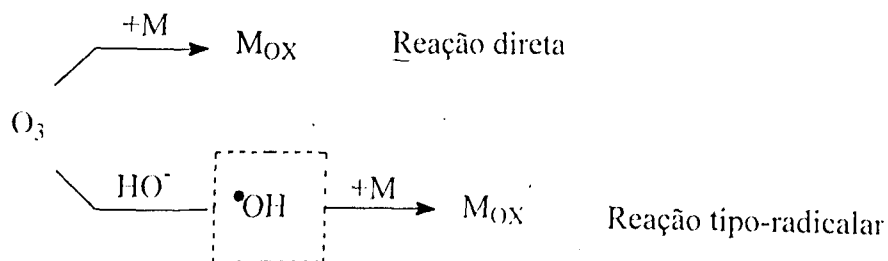


Figura 2.2. Esquema representativo do mecanismo de ozonização de um composto M qualquer.

A Figura 2.2 mostra que ambos processo (i) e (ii) tendem a aumentar a sua velocidade com o aumento da concentração do O_3 dissolvido. No caso (ii) este processo é dependente da velocidade de decomposição do O_3 em fase aquosa, processo este catalisado pela presença do ânion OH^- , ou seja, o pH da solução.

1.2.2.1. Reatividade do ozônio molecular – reação direta

De acordo com as estruturas de ressonância da molécula do ozônio (ver Fig. 2.1) o ozônio pode atuar basicamente de três formas: (i) como um dipolo (mecanismo de Criegee), (ii) como um agente eletrofílico; (iii) como um agente nucleofílico.

(i) *Mecanismo de Criegee*: O mecanismo mostrado na Fig. 2.3 é conhecido como mecanismo de Criegee e representa a reação de adição do tipo ciclo polar 1-3 em ligações insaturadas formando uma espécie de ozonídeo primário (I).

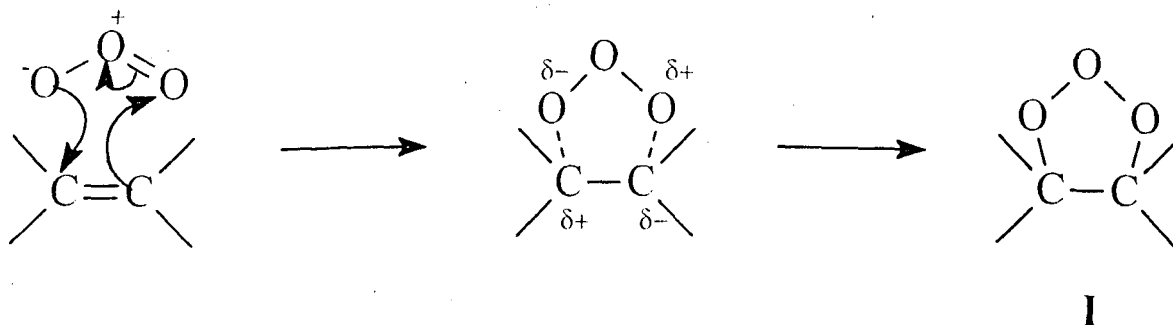


Figura 2.3. Mecanismo de Criegee para a adição do tipo ciclo dipolar do ozônio em ligações insaturadas.

Conforme mostra a Fig. 2.4, em solventes próticos como a água, este ozonídeo primário decompõe-se formando um composto com grupo carbonila (aldeído ou cetona) e um intermediário do tipo zwitterion (II). O intermediário (II) rapidamente rearranja-se num outro

intermediário do tipo hidroxi-hidroperóxido (III) que, em geral, resulta na formação de um composto contendo um grupo carbonila e em peróxido de hidrogênio.

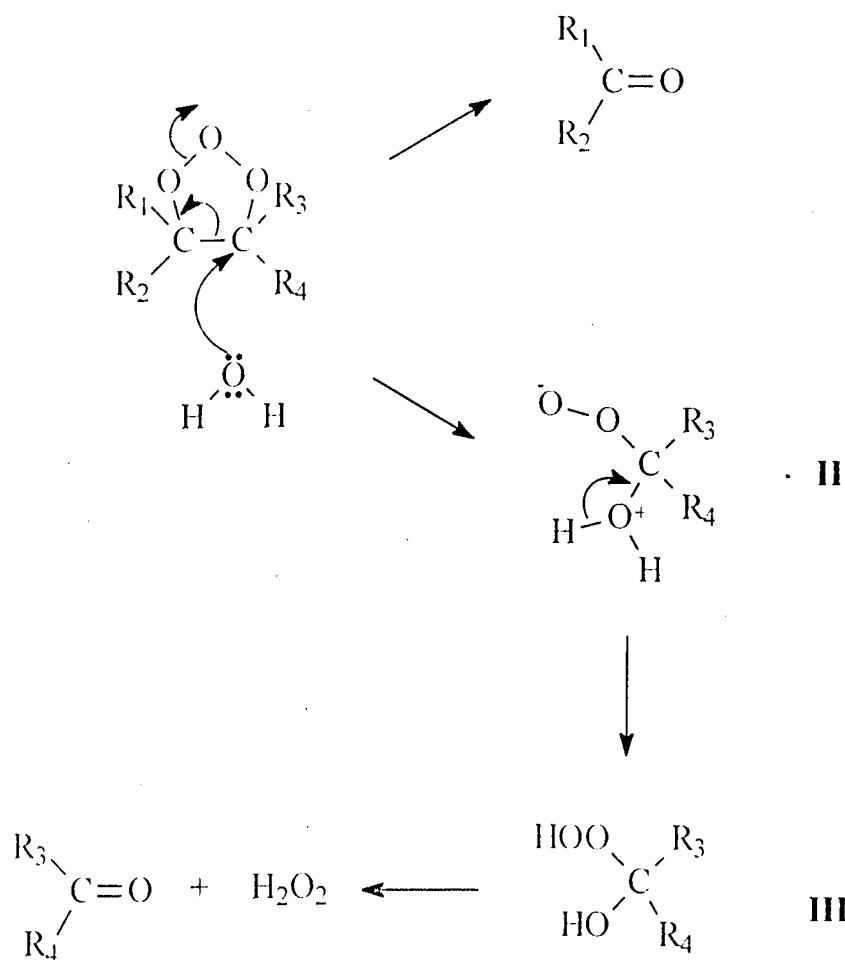


Figura 2.4. Mecanismo para a decomposição do intermediário ozonídeo em solventes próticos.

(ii) *Reação eletrofílica:* As reações eletrofílicas do O₃ com compostos orgânicos são restritas a sítios moleculares com grande densidade eletrônica e, em particular, para certos compostos aromáticos [89]. Portanto, compostos aromáticos substituídos com grupos ativantes (D) com elevada atividade eletrônica (p. ex. -OH, -NH₂ e similares) apresentando alta densidade eletrônica localizada nos carbonos das posições “orto” e “para”, tendem a reagir fortemente com a molécula de O₃ nestas orientações preferenciais. Contrariamente, compostos aromáticos substituídos com grupos desativantes (retiradores de densidade eletrônica, p. ex. -COOH, -NO₂) normalmente tendem a reagir lentamente com O₃. A Fig. 2.5 mostra um esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos.

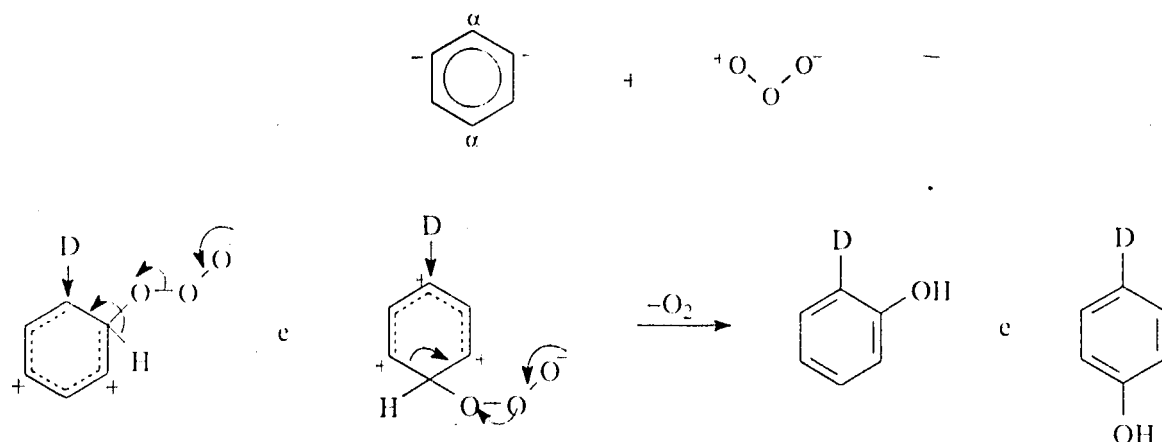


Figura 2.5. Esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos.

(iii) *Reação nucleofílica*: Outra situação a ser considerada é o caso da reação do tipo nucleofílica [89], a qual ocorre mais frequentemente nos sítios moleculares com baixa densidade eletrônica de compostos orgânicos aromáticos possuidores de grupos retiradores de elétrons.

Em suma, as reações de compostos orgânicos com ozônio molecular seguem rotas preferenciais e, portanto, são extremamente seletivas e restritas principalmente a compostos aromáticos insaturados e alifáticos [97]. De todas as reações citadas anteriormente, as reações eletrofílicas são as mais eficientes devido a forte natureza eletrofílica apresentada pela molécula do ozônio. A Figura 2.6 mostra um diagrama elaborado por Langlais *et al.* [89] representativo da ozonização de compostos aromáticos que resume os possíveis caminhos reacionais (I, II e III).

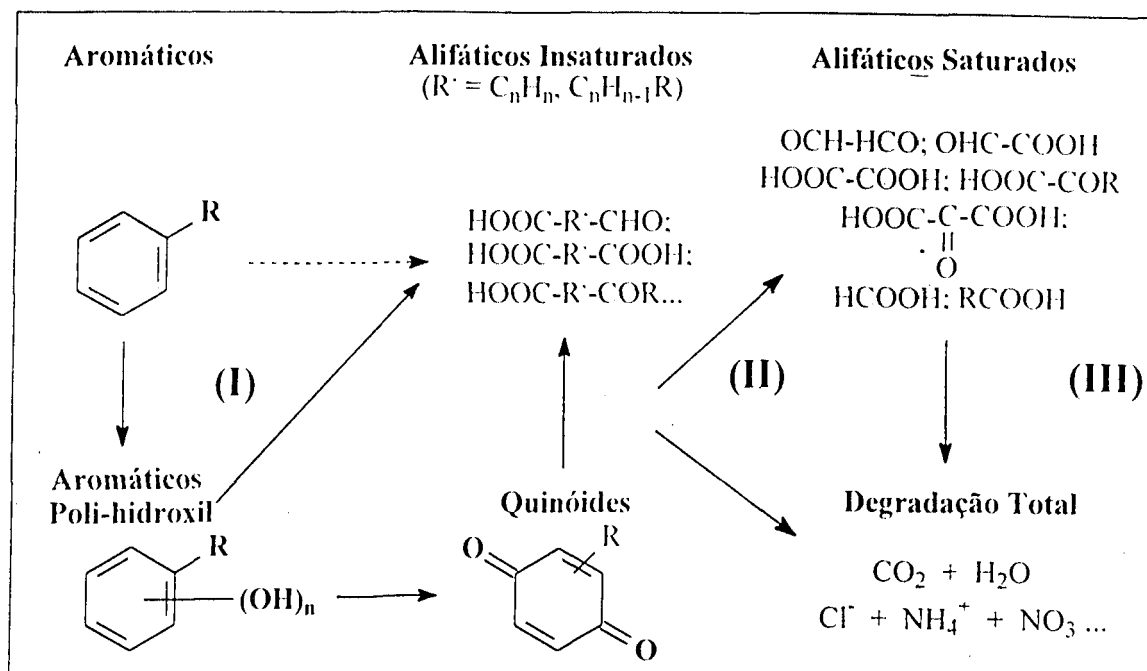


Figura 2.6. Diagrama representativo da ozonização de compostos aromáticos elaborado por Langlais *et al.* [89].

1.2.2.2. Decomposição do ozônio em fase aquosa

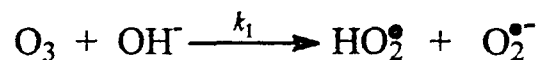
A estabilidade do ozônio dissolvido em água é fortemente dependente dos seguintes fatores: (i) pH; (ii) luz ultravioleta; (iii) concentração do ozônio e (iv) concentração de captadores de radicais ("scavengers") [89]. Na ausência de radiação UV e de captadores de radicais, a velocidade de decomposição do ozônio em fase aquosa, v_d , é dada pela seguinte expressão [98]:

$$v_d = \frac{d[O_3]}{dt} = -k[O_3][HO^-] \quad (2.2)$$

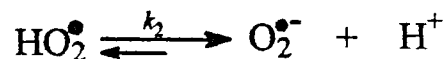
onde k é a constante de velocidade da reação global de segunda ordem; $[O_3]$ é a concentração do ozônio dissolvido em água e $[OH^-]$ é a concentração dos ânions hidroxila.

Uma análise da eq. 2.2 mostra que a velocidade de decomposição do O_3 dissolvido em água é de primeira ordem para o O_3 e para o íon OH^- sendo, portanto fortemente afetada pela concentração destas espécies.

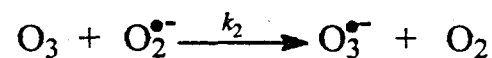
A decomposição do ozônio em fase aquosa [98.99] é bastante complexa, e ocorre via um processo em cadeia que pode ser representado pelas seguintes reações:



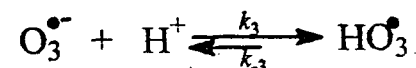
$$k_1 = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{HO}_2^\bullet: \text{radical hidroperóxido}) \quad (2.3)$$



$$k_2(\text{ct ionização}) = 10^{-4,8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{O}_2^{\bullet-}: \text{íon radical superóxido}) \quad (2.4)$$



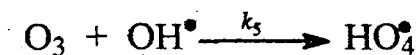
$$k_2 = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (\text{O}_3^{\bullet-}: \text{íon radical ozonídeo}) \quad (2.5)$$



$$k_3 = 5,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}; k_{-3} = 2,3 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}; pK_a = 6,2 \quad (2.6)$$



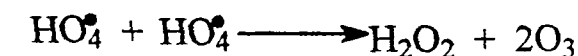
$$k_4 = 1,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.7)$$



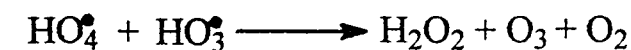
$$k_5 = 2,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.8)$$



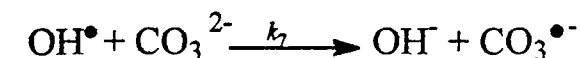
$$k_6 = 2,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.9)$$



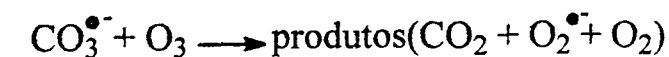
$$(2.10)$$



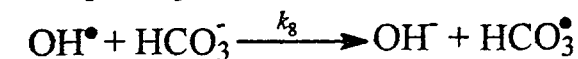
$$(2.11)$$



$$k_7 = 4,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.12)$$



$$(2.13)$$



$$k_8 = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (2.14)$$

No mecanismo de decomposição do ozônio apresentado acima, os processos elementares 2.3 e 2.4 são representativos das etapas iniciais denominadas de “propagação”, enquanto que as etapas posteriores são representativas dos processos denominados de “quebra” (2.5 a 2.9) e as reações em cadeia (2.10 a 2.14). O processo de decomposição do ozônio em fase aquosa apresentado acima pode ser alternativamente representado pelo seguinte ciclo de reação [89]:

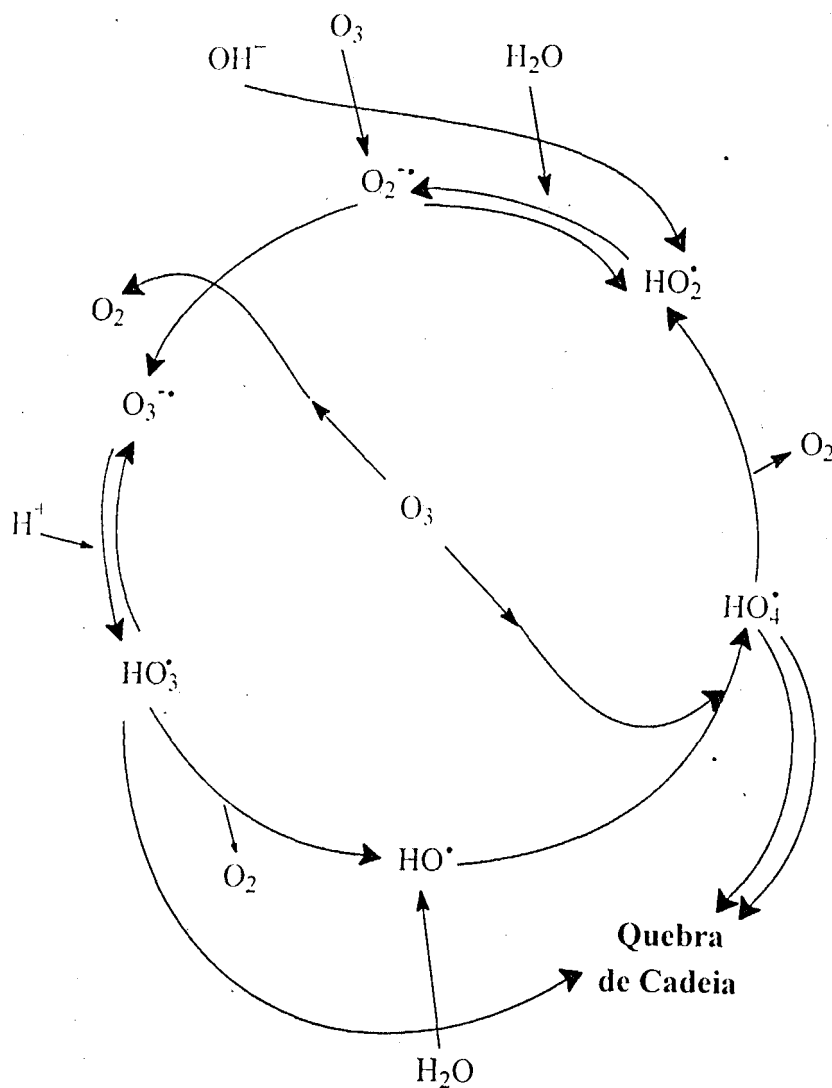


Figura 2.7. Ciclo reacional representativo da reação de decomposição do ozônio em água [89].

A Figura 2.7 evidencia que as espécies que desempenham um papel fundamental na decomposição do O_3 são: (i) o radical livre que controla a velocidade do processo ($HO_2^{\bullet}$), ou seja, etapa determinante da velocidade (ver etapa 2.4); (ii) o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que dá início ao processo de reação de ozônio via radicalar.

1.2.3. Tecnologias utilizadas para a geração de ozônio

1.2.3.1. A produção de ozônio pelo processo corona

O processo corona, desenvolvido por von Siemens [100] é baseado na produção de O_3 a partir da passagem de um arco elétrico em ambiente gasoso contendo O_2 . É a tecnologia mais difundida para a produção de ozônio em pequena, média e grande escala [101,102].

A Figura 2.8 mostra um esquema do princípio de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona [101].

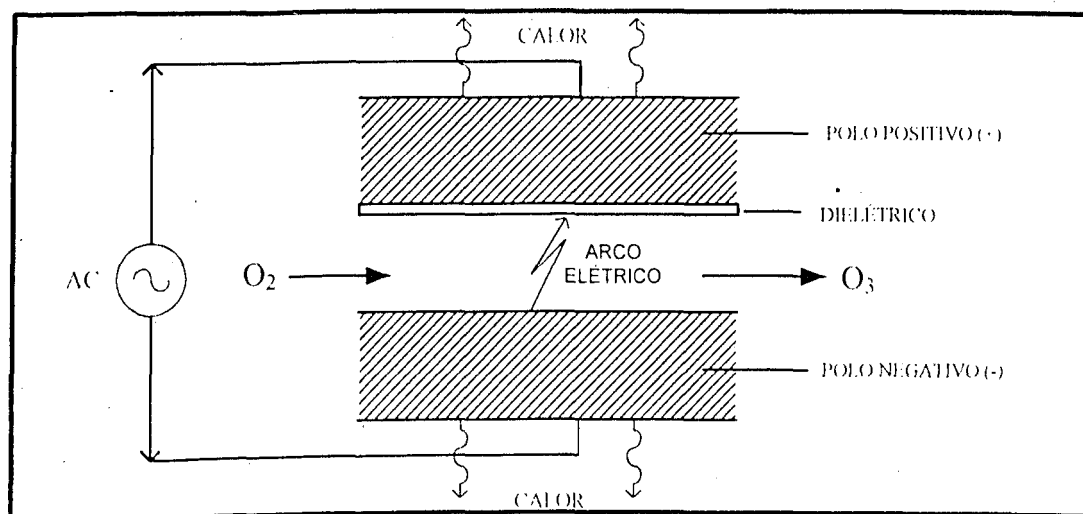


Figura 2.8. Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona [101].

Como mostra a Figura 2.8 o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. Neste tipo de configuração a aplicação de uma elevada diferença de potencial alternada provoca a passagem de elétrons (arco elétrico) entre os dois pólos (eletrodos) da corona, cuja energia é parcialmente absorvida pelas moléculas de oxigênio podendo assim resultar na formação do ozônio, sendo que o restante da energia é dissipada na forma de calor (efeito Joule).

A produção de ozônio no processo corona pode ser representada pelo seguinte mecanismo [103]:

Mecanismo da formação de ozônio no processo corona



onde M representa uma molécula de um gás inerte (p. ex. N_2) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O_3 imediatamente após sua formação.

De acordo com o mecanismo acima, a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e) do arco elétrico colidem com a molécula de oxigênio dissociando-a. Na etapa seguinte, o ozônio é formado à partir de uma colisão de terceira ordem, onde a espécie inerte M absorve o excesso de energia adquirido no choque, estabilizando assim a molécula de ozônio recém formada. Estudos [104-106] comprovaram a importância da espécie inerte M na formação do ozônio. Verificou-se um aumento de 5% na eficiência da produção de ozônio com a adição de 5 a 8% (V/V) de nitrogênio ao oxigênio puro.

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio ocorre a reação de decomposição do O_3 , a qual é representada pelo seguinte mecanismo [103]:

Mecanismo da decomposição do ozônio no processo corona



Os mecanismos apresentados acima mostram claramente que a eficiência da reação de formação de ozônio é a resultante da competição entre os processos de formação e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Os parâmetros controladores da eficiência de formação do ozônio são: (i) temperatura do gás de entrada; (ii) conteúdo de oxigênio (ar ou oxigênio puro); (iii) presença de contaminantes na fase gasosa; (iv) potência elétrica da corona e (v) o fluxo do gás de alimentação [101, 102].

O processo corona intrinsecamente é pouco eficiente para a produção de O_3 fazendo que a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresentem valores de eficiência inferiores a 10% [101,102]. No entanto, em virtude da durabilidade, custo deste tipo de equipamento e do consumo de energia elétrica relativamente baixo ($\leq 14 \text{ W h}^{-1} \text{ g}$) esta tecnologia é bastante difundida e empregada em diferentes aplicações [102].

1.2.3.2. A produção de ozônio pelo processo fotoquímico

Quando irradiado por UV a molécula de oxigênio absorve radiação eletromagnética podendo sofrer uma dissociação. Os átomos de oxigênio produzidos podem reagir com uma molécula de oxigênio vizinha resultando na formação de ozônio. O processo fotoquímico pode ser representado pelo seguinte mecanismo [107]:

Mecanismo da formação do ozônio no processo fotoquímico



onde $h\nu$ é a energia do fóton.

No processo fotoquímico ocorre também o fenômeno de recombinação observado no processo corona, ou seja, uma decomposição parcial do ozônio formado que neste caso é o resultado da absorção de luz UV pela molécula de O_3 [107, 108]. Da mesma forma que no processo corona, a presença de um gás inerte (M) aumenta a eficiência do processo de formação de ozônio. Este comportamento é decorrente de uma colisão de terceira ordem a qual é idêntica a etapa II do mecanismo proposto para a produção de ozônio no processo corona (ver item 1.2.3.1).

A eficiência da formação fotoquímica de ozônio no comprimento de onda de 185 nm empregando-se uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (1 atm), a uma pressão de oxigênio no interior do reator fotoquímico de 0.25 atm, varia com a natureza do gás inerte empregado (e.g. CO_2 , N_2 , Ar), apresentando valores no intervalo de 0.5 a 1.0 % [102, 109]. Nestas condições, estimativas da potência específica consumida pela reação de formação de ozônio são da ordem de $1.39 \text{ kW} \cdot \text{h g}^{-1}$, valor este bastante superior ao de 6 a $14 \text{ W} \cdot \text{h g}^{-1}$ da tecnologia corona.

Todavia, embora seja um processo que exija uma grande demanda de energia, a tecnologia fotoquímica encontra aplicações em escala laboratorial com o propósito de eliminar odores, efetuar assepsia e síntese orgânica. O maior atrativo desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reproduzível da velocidade da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada [102].

1.2.3.3. A produção de ozônio por eletrólise de soluções aquosas

Conforme pode ser constatado nos itens 1.2.3.1 e 1.2.3.2 o emprego das tecnologias corona e fotoquímica de produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa. Este fato representa uma limitação ao uso do ozônio em processos oxidativos que apresentam cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos tipos de pesticidas e corantes presentes em efluentes urbanos e industriais [110, 111].

A baixa eficiência apresentada por estas tecnologias se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV ou

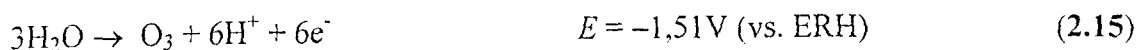
arco elétrico) também causam a degradação da molécula de ozônio recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea, ou seja, tanto os reagentes quanto os produtos estão expostos à mesma fonte de energia que promove a reação na fase gasosa. Uma forma de contornar este inconveniente seria elevar a eficiência do processo de formação de ozônio, adotando uma tecnologia onde a geração de radicais $O^{\bullet}$, necessários a formação de ozônio, ocorresse em uma interface sólido/líquida possuidora de uma elevada área ativa. Nestas condições, uma vez formada as moléculas de ozônio na interface, estas podem difundir para o seio (*bulk*) da fase líquida, evitando assim que a fonte de energia responsável pela sua formação cause a sua decomposição em moléculas de oxigênio [112].

Em princípio, o processo eletroquímico apresenta uma grande potencialidade como uma tecnologia alternativa que permite a obtenção de uma elevada concentração de ozônio na fase gasosa [112]. Isto se deve ao fato de que é possível empregar condições experimentais que resultem em uma elevada concentração de radicais $O^{\bullet}$ na interface eletrodo/solução favorecendo a formação de ozônio [113, 114]. De fato, várias investigações eletroquímicas da reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródicos, e eletrólitos de suporte [113-115], têm relatado valores para a eficiência da corrente da *RFO*, Φ_{RFO} , no intervalo de 3 a 40 %. O fato desta tecnologia permitir a obtenção de elevadas concentrações de ozônio na fase gasosa aumenta de forma considerável as possibilidades de aplicação do ozônio em diversos processos oxidativos. Este fato tem estimulado nos últimos anos um grande interesse por parte da comunidade científica no sentido de buscar um aprimoramento da tecnologia eletroquímica [102, 113, 114, 116, 117].

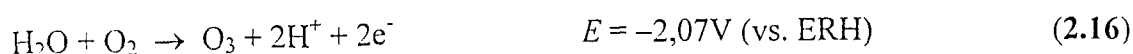
Por exigir uma maior demanda de energia do que o processo corona, uma análise de custos efetuada por Foller e Goodwin na década de 80 [118] concluiu que a tecnologia eletroquímica de geração de ozônio só teria vantagens econômicas sobre a tecnologia corona para uma demanda de ozônio superior a $6,8 \text{ kg dia}^{-1}$. Entretanto, o desenvolvimento alcançado nos últimos anos na tecnologia de construção de reatores eletroquímicos de geração de ozônio [116], aliado as necessidades da sociedade moderna, onde rígidas leis ambientais estão sendo postas em vigor, a fim de estimular a redução da emissão de poluentes e a limpeza do meio ambiente, tem mudado este ponto de vista unilateral onde o aspecto econômico é considerado um fator limitante e decisivo na implantação de novas tecnologias que possam melhorar a qualidade do meio ambiente [102].

1.2.3.3.1. Fundamentos da produção eletroquímica de ozônio

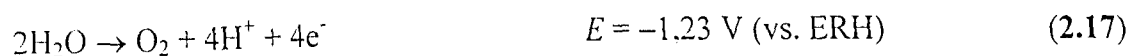
Durante a eletrólise da água, em elevadas densidades de corrente, o ozônio pode ser formado no compartimento anódico da cela eletroquímica de acordo com a seguinte semi-reação [111]:



No entanto, do ponto de vista termodinâmico uma outra possibilidade de formação do ozônio é representada pela seguinte semi-reação [111]:



Entretanto, do ponto de vista experimental somente o processo descrito pela eq. 2.15 tem sido considerado para a *RFO* em meio aquoso [113, 115, 119-121]. Experimentalmente a *RFO* é sempre acompanhada pela reação de desprendimento de oxigênio, *RDO*, a qual é o processo eletródico mais favorável do ponto de vista termodinâmico [114]. Do ponto de vista termodinâmico a *RDO* é representada pela seguinte semi-reação anódica [111]:



Comparando-se as eqs. 2.17 e 2.15 constata-se uma diferença de 0,28 V nos potenciais, o que do ponto de vista termodinâmico explica o desfavorecimento da *RFO* frente a *RDO*. De fato, em eletrodos que apresentam uma boa atividade eletrocatalítica para a *RDO* (p. ex. $\text{Ti}/(\text{IrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$, $\text{Ti}/(\text{IrO}_2 + \text{NbO}_5)$) a *RFO* só é observada em elevados valores de sobrepotencial do eletrodo ($\eta > 3,0\text{ V}$), sendo que para valores inferiores do sobrepotencial somente a *RDO* é verificado [113].

Diferentes mecanismos foram propostos para a *RFO* em eletrodos inertes (p. ex. $\beta\text{-PbO}_2$) [121-124]. No entanto, somente o mecanismo proposto recentemente por Da Silva *et al.* [113,114] é que permite avaliar o desempenho do material eletródico para a *RFO*, Φ_{RFO} , em função da concentração superficial (θ e β) dos intermediários de reação tanto em eletrodos inertes como ativos (p. ex. RuO_2 , IrO_2). De acordo com o mecanismo proposto por estes autores [113, 114] o desfavorecimento cinético da *RFO* frente ao processo da *RDO* pode ser compreendido em termos de uma baixa concentração superficial do intermediário (O^*

associada a uma baixa cobertura por bolhas de O_2 . Uma melhor compreensão das conclusões relatadas por esses autores pode ser obtida analisando-se o mecanismo abaixo [113, 114]:

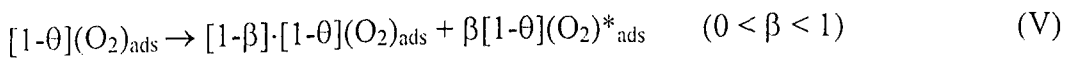
Mecanismo de Da Silva *et al.* para a *RDO/RFO* em eletrodos inertes

Etapas eletroquímicas: Controle cinético

b/mV ($\alpha = 0,5$; $T = 25^\circ C$)



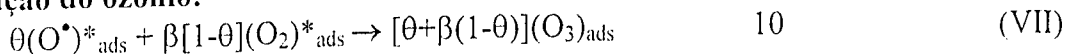
Etapas químicas: Controle da eficiência



Evolução do oxigênio:



Formação do ozônio:



“ θ ” e “ β ” são as coberturas parciais descrevendo a competição entre os processos da *RDO* e da *RFO* enquanto que “*” representa a cobertura superficial responsável pela formação do O_3 . A edv é a etapa determinante da velocidade.

O mecanismo acima mostra que o desfavorecimento cinético da *RFO* frente a *RDO* é proveniente do fato da formação do O_2 ser uma etapa anterior e necessária à formação do O_3 , demonstrando assim, que a parte do oxigênio produzido, que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (ver etapa V), torna-se um dos intermediários ao processo da *RFO*. Em decorrência disso, a eficiência da corrente para a *RFO* é função da concentração superficial das espécies oxigenadas adsorvidas no eletrodo ($O_{2(ads)}$ e $O^\bullet_{(ads)}$). Para maiores detalhes ver os artigos [113, 114].

Há três exigências básicas associadas a *RFO* [111, 113-115, 119, 120]: (i) o material eletródico deve apresentar boa condutividade e um elevado sobrepotencial para o processo da *RDO*; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem apresentar processos eletródicos que competem com as *RDO/RFO* e a reação de

desprendimento de hidrogênio. *RDH*, respectivamente, e (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo, o material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado, ou deve apresentar uma cinética extremamente lenta de corrosão eletroquímica.

As exigências acima limitam consideravelmente a escolha do material eletródico para o anodo e do eletrólito à serem empregados na *RFO*. Dados da literatura [110, 113, 115] mostram que a maioria das investigações da *RFO* empregam como material eletródico a platina, o carbono vítreo, diamante dopado com boro, dióxido de chumbo ou uma mistura de dióxido de chumbo com Ebonex (Ebonex é um material disponível comercialmente constituído de óxidos de titânio não estequiométrico, TiO_x), e como eletrólito soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico ou fosfórico.

1.2.4. Toxicidade do ozônio e saúde ocupacional

Visto que os órgãos de saneamento e de inspeção sanitária do Brasil, e de diversos outros países não possuem uma política bem estabelecida com relação às normas de toxicidade e de saúde ocupacional relacionadas a espécie química ozônio, expõe-se neste item algumas das ressalvas feitas por órgãos governamentais dos EUA.

“The American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)”, uma organização governamental dos EUA, propõe valores limites de tolerância (VLT) para a exposição ao ozônio de 0.1 mg dm^{-3} para oito horas normais de trabalho ou 40 horas de trabalho semanal, e uma exposição máxima de 0.3 mg dm^{-3} para exposições ao ozônio durante no máximo 15 minutos [125].

Um fator atenuante no que diz respeito à inalação de gás ozônio é o fato de que o odor em concentrações limiares para ozônio de 0.02 a 0.04 mg m^{-3} , está abaixo de seu VLT aceitável. Deste modo, o ozônio é geralmente detectado pelo operador antes de serem alcançados níveis de concentração perigosa. Mesmo assim, de acordo com as normas impostas pela ACGIH, a empresa que utiliza o ozônio é obrigada a fazer monitoramento contínuo dos níveis de ozônio no ar.

Estudos investigando os efeitos decorrentes de longas exposições de trabalhadores ao ozônio têm reportado os seguintes sintomas [126]: dores de cabeça, náuseas e tosse, constrição do peito e congestão no pulmão. Estudos mostram que pessoas que vivem em comunidades com altos níveis de ozônio apresentam uma notável diminuição na função pulmonar depois de 5 anos, quando comparado com pessoas que vivem em comunidade com baixos níveis de exposição. Os resultados destes estudos indicam que a exposição ao ozônio

por longos períodos pode resultar em um enfraquecimento da função pulmonar e causar mudanças estruturais nos pulmões [127]. Estudos baseados em animais também evidenciam que exposições ao ozônio podem aumentar a susceptibilidade a infecções no sistema respiratório [126, 127].

Apesar dos danos causados ao sistema respiratório, não existem informações comprobatórias na literatura em relação a carcinogenicidade do ozônio em seres humanos e em animais devido a longas exposições. Portanto a ACGIH tem classificado o ozônio como sendo um composto químico do tipo A4, não carcinogênico para seres humanos. Uma linha completa de tratamentos medicinais envolvendo o uso do ozônio em condições especiais, denominado de ozonioterapia, está sendo bastante difundida para o combate de doenças como o câncer de pele [90, 128].

1.2.5. Ozônio no tratamento de água e efluentes

No caso específico do tratamento de água potável e de efluentes, as principais áreas em que o ozônio é utilizado são: (i) desinfecção; (ii) oxidação de compostos inorgânicos e (iii) oxidação de compostos orgânicos, onde inclui-se processos envolvendo a remoção da cor, da matéria orgânica total e controle de odor.

1.2.5.1. Desinfecção – Aplicação do O_3 na destruição de microorganismos patológicos

O emprego do ozônio no tratamento de água iniciou-se a cerca de um século atrás com a finalidade de desinfetar água contaminada com organismos patogênicos [129]. O ozônio é um forte agente bactericida que pode ser utilizado em concentrações inferiores a 0,01 ppm [129]. Na maioria dos casos, o ozônio é um agente desinfetante mais efetivo do que o cloro e seus derivados (p. ex. ClO_2 , OCl^-). Visto que o processo de desinfecção de meios contendo bactérias é baseado na ruptura (destruição) da parede da membrana celular através da difusão do agente oxidante [76, 129], a velocidade de desinfecção é depende dos seguintes fatores: (i) tipo de organismo patogênico; (ii) concentração do ozônio dissolvido na água; (iii) temperatura; (iv) pH e (v) turbidez (número de partículas em suspensão). A influência desses fatores sobre o processo de desinfecção pode ser descrita pela lei de Chick-Watson (ver eq. 2.18), a qual representa a dependência do efeito desinfetante (redução do número de espécies patogênicas) com o tipo de agente patológico, natureza química e concentração do agente desinfetante e o tempo de exposição.

$$N = N_0 \exp(-kt)$$

(2.18)

onde k é a constante relacionada ao poder desinfetante do oxidante e N_0 é o numero inicial de espécies patogênicas.

Uma análise da eq. 2.18 mostra que o perfil do decaimento da população dos agentes patogênicos em um tempo de exposição t é dependente da natureza química do agente oxidante. Normalmente, a concentração do desinfetante (c) multiplicada pelo tempo de exposição (t), denominado de valor $c-t$ (expresso em unidades de $\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) é utilizada como parâmetro indicativo da desinfecção efetiva para um dado microorganismo. A Tabela 2.3 compara a atividade desinfetante do cloro, do dióxido de cloro e do ozônio para diferentes microorganismos patogênicos.

Tabela 2.3. Atividade desinfetante de 99% a 5 °C [76].

Microorganismo Patogênico	[Cl ₂], ppm	[ClO ₂], ppm	[O ₃], ppm
<i>E. coli</i>	0,05	0,5	0,02
<i>Pólio</i>	2,00	5,0	0,20
<i>Ramtavírus</i>	0,04	1,5	0,01

A Tabela 2.3 mostra claramente que o ozônio é um agente desinfetante muito mais eficiente do que o Cl₂ e o ClO₂. Apesar do processo de ozonização apresentar custos maiores quando comparado aos outros processos, ele pode ser empregado como alternativa nas aplicações onde normalmente emprega-se o cloro ou seus derivados.

1.2.5.2. Ozonização de compostos inorgânicos

O ozônio pode ser empregado em diversas aplicações para a remoção de compostos inorgânicos presentes em efluentes aquosos. A Tabela 2.4 mostra exemplos de ozonização de diferentes compostos inorgânicos, assinalando os aspectos positivos e negativos de cada aplicação [89, 130].

Tabela 2.4. Ozonização de compostos inorgânicos.

Composto	Produto	Velocidade de oxidação	Observações
Fe^{2+}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Rápido	Requer filtração do sólido; Aplicação na indústria de bebida.
Mn^{2+}	$\text{MnO}(\text{OH})_2$	Rápido	Requer filtração de sólido; Aplicação na indústria de bebida
	MnO_4^-	Rápido	
NO_2^-	NO_3^-	Rápido	Nitrito é um composto tóxico.
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	NO_3^-	Lento em $\text{pH} < 9$ Moderado em $\text{pH} > 9$	Nada relevante
CN^-	$\text{CO}_2, \text{NO}_3^-$	Rápido	Aplicação em efluentes
$\text{H}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$	SO_4^{2-}	Rápido	Nada relevante
As-III	As-V	Rápido	Pré-oxidação para subsequente remoção do As
Br^-	$\text{HOBr} / \text{OBr}^-$ BrO_3^-	Moderado	Possível bromação de compostos orgânicos; bromato como sub-produto tóxico.
HOCl/OCl^-	ClO_3^-	Lento	Perda do cloro livre
Cloroaminas bromoaminas		Moderado	Perda do cloro combinado
ClO_2	ClO_3^-	Rápido	Perda do dióxido de cloro livre
ClO_2^-	ClO_3^-	Rápido	
H_2O_2	$\text{HO}^\bullet$	Moderado	Base do processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (POA)

1.2.5.3. Ozonização de compostos orgânicos

O processo de ozonização, visando degradar compostos orgânicos, pode ser utilizado basicamente nos seguintes casos: (i) tratamento de água para o consumo humano; (ii) tratamento de efluentes industriais contaminados por compostos orgânicos.

No caso do tratamento de água para torná-la potável, o processo de ozonização pode possuir diferentes finalidades. Na maioria dos casos, fontes naturais de água doce contêm uma quantidade de matéria orgânica natural dissolvida (MON) [131] cuja concentração varia de 0,2 a 10 mg dm^{-3} . No caso específico da eliminação da MON as principais finalidades do processo de ozonização são: (i) remoção da coloração natural da água doce proveniente da presença de ácidos húmicos e fúlvicos, os quais possuem ligações conjugadas; (ii) Aumento da degradabilidade da matéria orgânica em casos onde o uso do tratamento biológico não é totalmente satisfatório.

O ozônio também pode ser utilizado na degradação de matéria orgânica proveniente de esgotos domésticos e efluentes industriais. Os principais poluentes associados a estes tipos de efluentes são os compostos denominados de orgânicos refratários provenientes de

diferentes fontes de contaminação [76]: (i) compostos poli-aromáticos coloridos provenientes do efluente da indústria têxtil que freqüentemente incorporam consideráveis quantidades de cátions metálicos (p. ex. Cu, Ni, Zn, Cr); (ii) substâncias tóxicas ou biocidas (p. ex. pesticidas) presentes nos efluentes das indústrias química e farmacêutica; (iii) surfactantes provenientes dos rejeitos das indústrias têxtil, cosmética e farmacêutica e (iv) subprodutos presentes nos efluentes da indústria papelreira oriundos do processo de branqueamento da polpa de celulose que resultam numa enorme carga de poluição para o meio ambiente. Nestes casos, o processo de ozonização possui as seguintes funções: (i) transformação dos compostos com elevado poder de toxicidade em substâncias orgânicas mais simples com baixo teor de contaminação (combustão parcial) ou em compostos simples (mineralização); (ii) oxidação parcial de espécies resistentes (refratárias) ao tratamento biológico, com a finalidade de facilitar a subsequente etapa de biodegradação.

II.3. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a investigação da eficiência do ozônio gerado eletroquimicamente, na oxidação direta (reação com a molécula de ozônio) e na oxidação indireta (reação com o radical hidroxila gerado a partir do ozônio) de corantes de amplo uso na indústria têxtil. Os corantes reativos amarelo 143 e azul 264 foram empregados como modelos para investigar a degradação oxidativa.

III.4. Procedimento Experimental

III.4.1. Ozonizador eletroquímico

O ozônio empregado no estudo de degradação dos corantes foi obtido empregando-se um reator eletroquímico protótipo #1 desenvolvido recentemente pelo grupo de eletrocatalise heterogênea. O ozonizador opera em valores de corrente de até 80 Ampères e, dependendo da temperatura, da natureza química do eletrólito e da corrente aplicada, pode produzir até 4 gramas de ozônio por hora de eletrólise a uma potência específica de 60 Wh g^{-1} [112, 132, 133]. O eletrólito empregado neste estudo foi o H_2SO_4 3.0 mol dm^{-3} (Merck) contendo o aditivo KPF_6 0.03 mol dm^{-3} (Fluka).

A Figura 4.1 mostra o ozonizador montado destacando as conexões elétricas, hidráulicas e o amperímetro/voltímetro da FLUKE modelo 337 usado na medição da corrente elétrica aplicada ao reator.

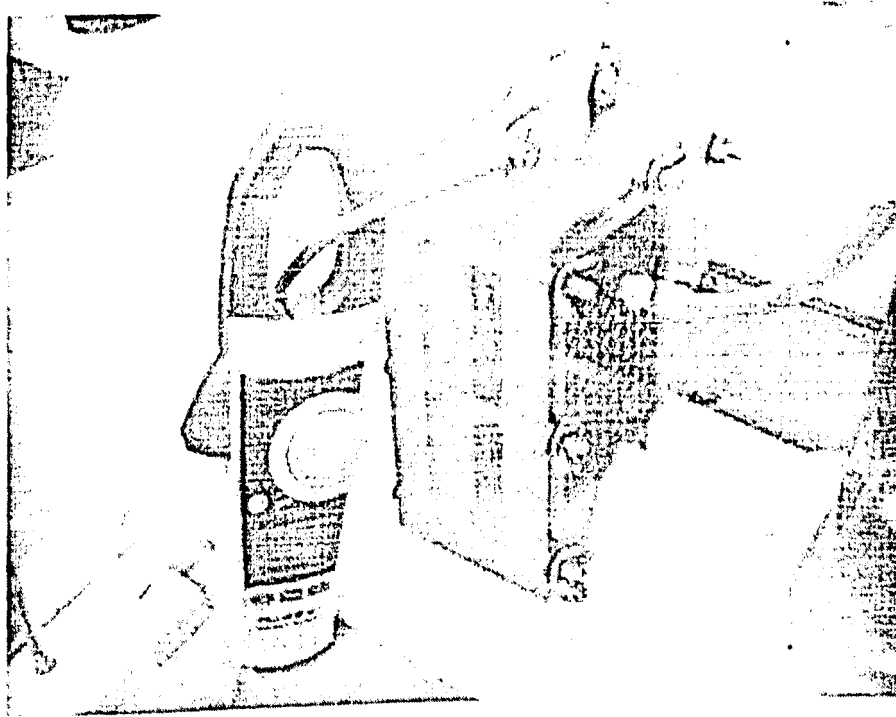


Figura 4.1. Ozonizador eletroquímico.

III.4.1.1. Determinação da concentração do ozônio na fase gasosa

A determinação em fluxo da concentração do ozônio na fase gasosa foi efetuada nas CNTP, através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta em 254 nm, onde o valor da absorvidade molar do O_3 é de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ [134]. A leitura da absorbância

foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro HACH modelo D4000 empregando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ($l = 0,63$ cm) [112]. O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o N_2 ultra puro (>99,99% - White Martins).

A mistura gasosa O_2/O_3 gerada no compartimento anódico do reator, juntamente com o eletrólito, foram transportados por bombeamento até o reservatório do eletrólito onde o gás (O_2/O_3) se separou espontaneamente do líquido por diferença de pressão. A mistura O_2/O_3 é transportada por arraste com N_2 ultra puro até o espectrofotômetro.

Para a quantificação do ozônio na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, j_{RFO} , utilizando-se a seguinte equação:

$$j_{RFO} (A) = \frac{Abs \cdot V \cdot z \cdot F}{\epsilon \cdot l} \quad (4.1)$$

onde Abs é a absorbância em 254 nm; V é o fluxo volumétrico dos gases (O_2/O_3) ($dm^3 s^{-1}$); z é o número de elétrons ($6e^-$); F é a constante de Faraday ($96485 C mol^{-1}$); ϵ é a absortividade molar do ozônio em 254 nm ($3024 cm^{-1} mol^{-1} dm^3$); l é o caminho ótico da cubeta (0.63 cm).

A partir dos valores de j_{RFO} calculou-se a dosagem do ozônio ($g h^{-1}$) empregando-se a seguinte relação:

$$O_{RFO} (g h^{-1}) = 3600 (j_{RFO} M) / zF = 0.298 j_{RFO} \quad (4.2)$$

O valor da corrente aplicada ao reator (20A) e a temperatura do eletrólito ($10 ^\circ C$) foram otimizados de modo a obter uma concentração adequada de ozônio na fase gasosa ($0.35 g h^{-1}$) que resultasse numa perda mínimo do ozônio para o meio ambiente.

A Figura 4.2 mostra o esquema representativo do conjunto experimental utilizado para a geração e análise quantitativa do ozônio produzido no reator.

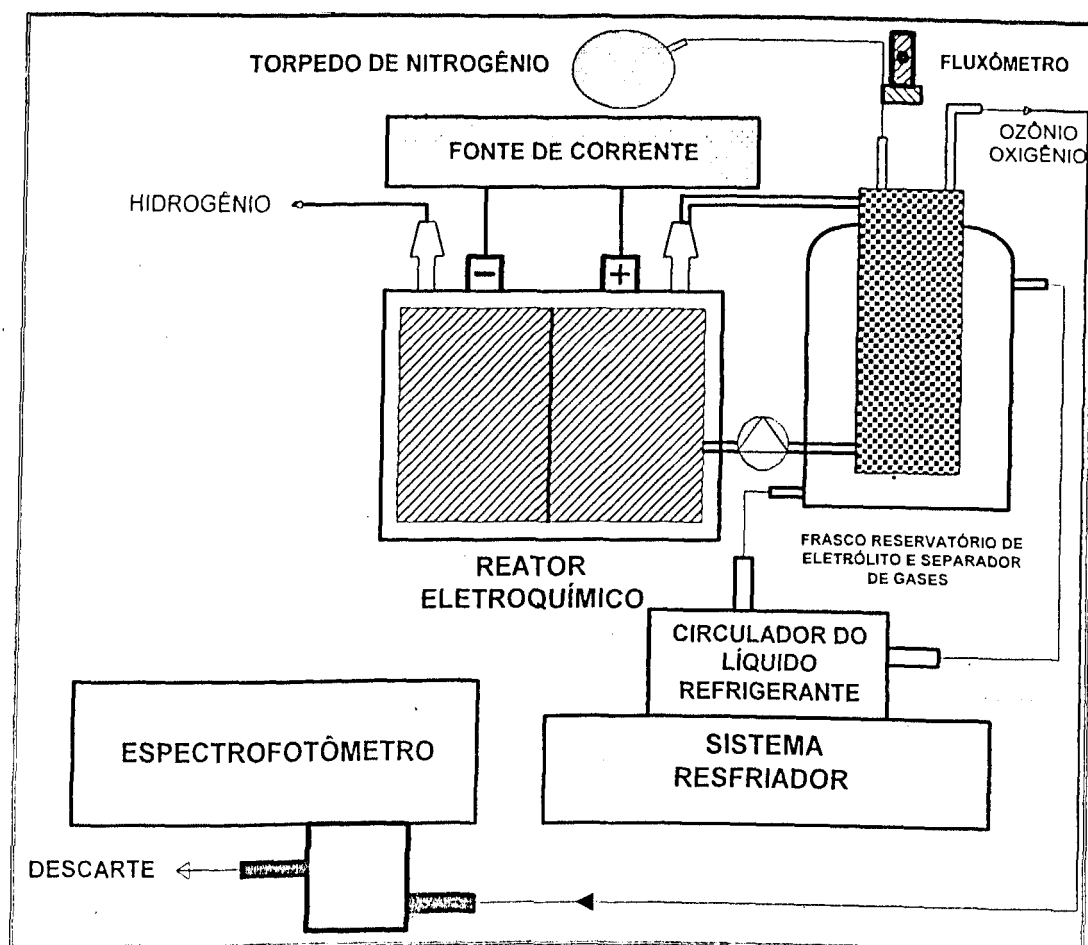


Figura 4.2. Esquema representativo do conjunto experimental utilizado para a geração e análise quantitativa do ozônio produzido no reator eletroquímico.

III.4.1.2. Equipamentos empregados na operação do gerador de ozônio

III.4.1.2.1. Fonte de corrente contínua

O controle galvanostático da corrente aplicada ao reator foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (80A/12V) especialmente projetada para este fim (ver Fig. 4.3). O valor da corrente aplicada ao reator foi medido com um amperímetro digital da FLUKE modelo 337, enquanto que o potencial do reator foi medido com um multímetro digital da Tektronix modelo DMM 137.

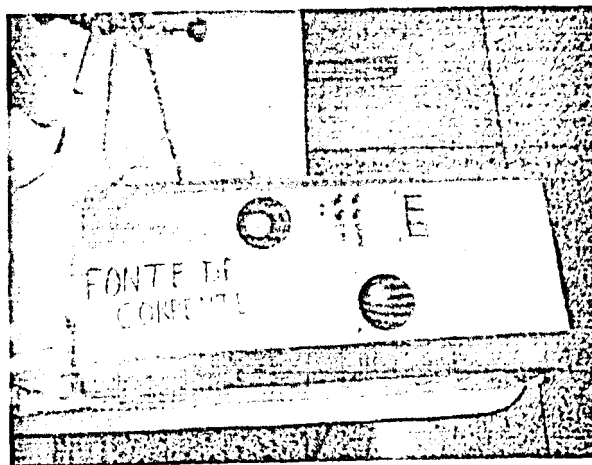


Figura 4.3. Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada na geração eletroquímica de ozônio.

III.4.1.2.2. Fluxômetro

A medida do fluxo volumétrico dos gases ($O_2 + O_3$), $\dot{V}$, transportados do frasco separador de gases até o espectrofotômetro por arraste com N_2 ultra-puro (>99.99% - White Martins) foi efetuada com o auxílio de um fluxômetro da Brooks previamente calibrado.

III.4.1.2.3. Bomba peristáltica

A Figura 4.4 mostra a bomba peristáltica MASTERFLEX da Cole-Parmer modelo 7018-21 empregada na circulação do eletrólito, visando o controle da temperatura e a separação da mistura gasosa ($O_2 + O_3$) do eletrólito saturado com gás..

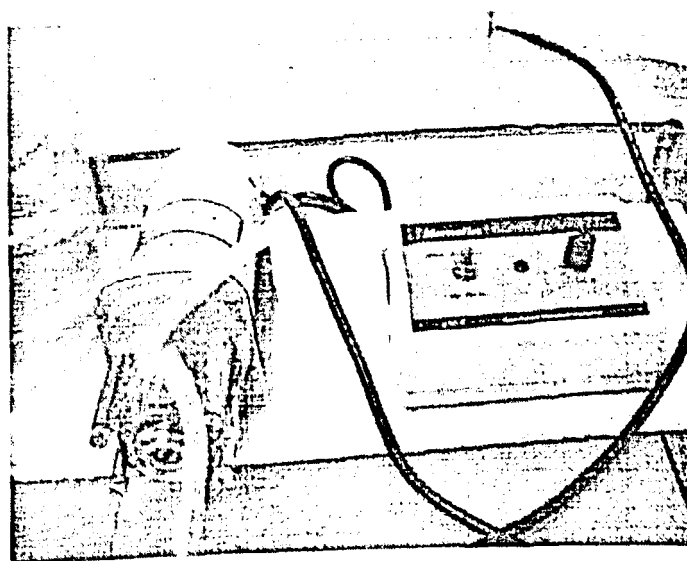


Figura 4.4. Bomba peristáltica MATERFLEX modelo 7818-21.

III.4.1.2.4. Sistema de refrigeração

A temperatura do eletrólito foi controlada com um sistema de refrigeração de alta precisão (± 0.1 °C) da FTS modelo FC55A01, acoplado a um sistema circulador de líquido refrigerante da Cole-Parmer modelo Polystat. Como líquido refrigerante foi utilizada uma mistura água-etanol 1:1 (V/V). A temperatura do eletrólito na superfície do ânodo foi monitorada com um termômetro digital de alta precisão da FLUKE modelo 61.

A Figura 4.5 mostra fotos em diferentes perspectivas do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio.

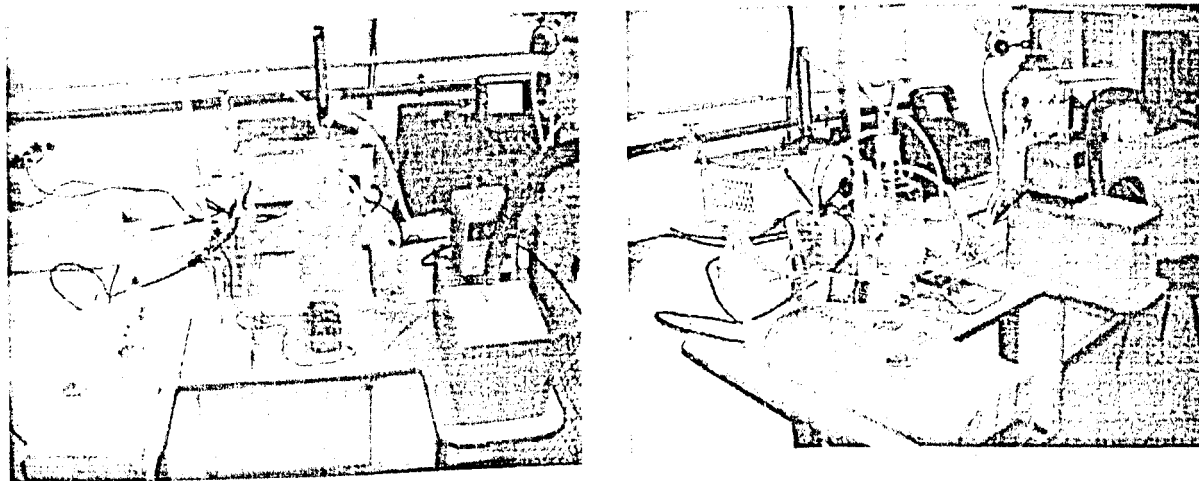


Figura 4.5. Conjunto experimental empregado na geração de ozônio via tecnologia eletroquímica.

III.4.2. Materiais e procedimentos

III.4.2.1. Corantes

Os corantes AMARELO REATIVO 143 (C.I. Reactive Yellow 123 – RY 123) e AZUL REATIVO 264 (C.I. Reactive Blue 264 – RB 264) foram gentilmente cedidos pela indústria têxtil CERMATEX Ltda. localizada na cidade de Americana, SP. A Tabela 4.1 mostra as propriedades físico-químicas dos corantes reativos usados no presente estudo.

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas dos corantes reativos usados no presente estudo.

Nome comercial	Reativo C.I.	Nome do corante	Grupo cromóforo	Quantidade de grupos azo	λ_{max} (nm)	Solubilidade em água (g L ⁻¹)	Grau de pureza (%)
CIBACRON AMARELO F-4G	Amarelo 123	Sódio 2-[[5-aminocarbonil]-1-etil-2-hidroxi-4-metilpiridil]azo]-4-[[4-[2-clorosulfonil]amino]-6-flúor-1,3,5-triazinil]amino] benzenosulfonato	Azo	1	421	100 (a 60 °C)	75-80
CIBACRON MARINHO LS-G HC	Azul 264	Sódio 4-amino-6-[[5[[4-[[8-amino-1-hidroxi-3,6-disulfo-7-[[4-[2(sulfoxi)etil]sulfonil]fenil]azo]-2-naftil]azo]benzoil]amino]-2-sulfonil]azo]-5-hidroxi-3-[[4-[[2-(sulfooxi)etil]sulfonil]azo]-2,7-naftalenodissulfonato	Azo	4	619	80 (a 30 °C)	70-80

III.4.2.2. Preparação das amostras

Os efluentes sintéticos foram preparados dissolvendo-se diferentes quantidades do corante de pureza comercial em água deionizada (18.2 MΩ cm), cobrindo o intervalo de concentração de 100 a 300 mg dm⁻³. O pH dos efluentes foram ajustados em 2, 7 e 12, utilizando o H₂SO₄ e NaOH 0.1 mol dm⁻³ [135].

III.4.2.3. Construção da curva de calibração

Curvas de calibração dos corantes RY 143 e RB 264 foram levantadas a partir dos espectros de absorbância em função da sua concentração. Os espectros na região do UV-vis foram registrados a partir de soluções do corante cobrindo o intervalo de concentração de 1 a 70 mg dm⁻³. A partir dos valores de absorbância máxima na região do visível localizados em 421 e 619 nm para o RY 143 e RB 264, respectivamente, construiu-se as curvas de calibração *Abs vs. concentração*. A partir do coeficiente angular da curva de calibração calculou-se o valor do coeficiente aparente de absortividade dos corantes, ϵ , e o intervalo de concentração onde a lei de Lambert-Beer é obedecida (região linear da curva de calibração).

III.4.2.4. Estudo da descoloração e da remoção do carbono orgânico

O conjunto experimental utilizado nos estudos de descoloração e redução do carbono orgânico é mostrado na Figura 4.6. A mistura de O₂/O₃ (cuja proporção em uma dada temperatura é dependente da corrente aplicada ao reator) foi borbulhada através de uma placa de vidro sinterizada (porosidade: 30%; espessura: 3 mm; diâmetro: 30 mm da marca Schott) no frasco reator com capacidade de 200 mL.

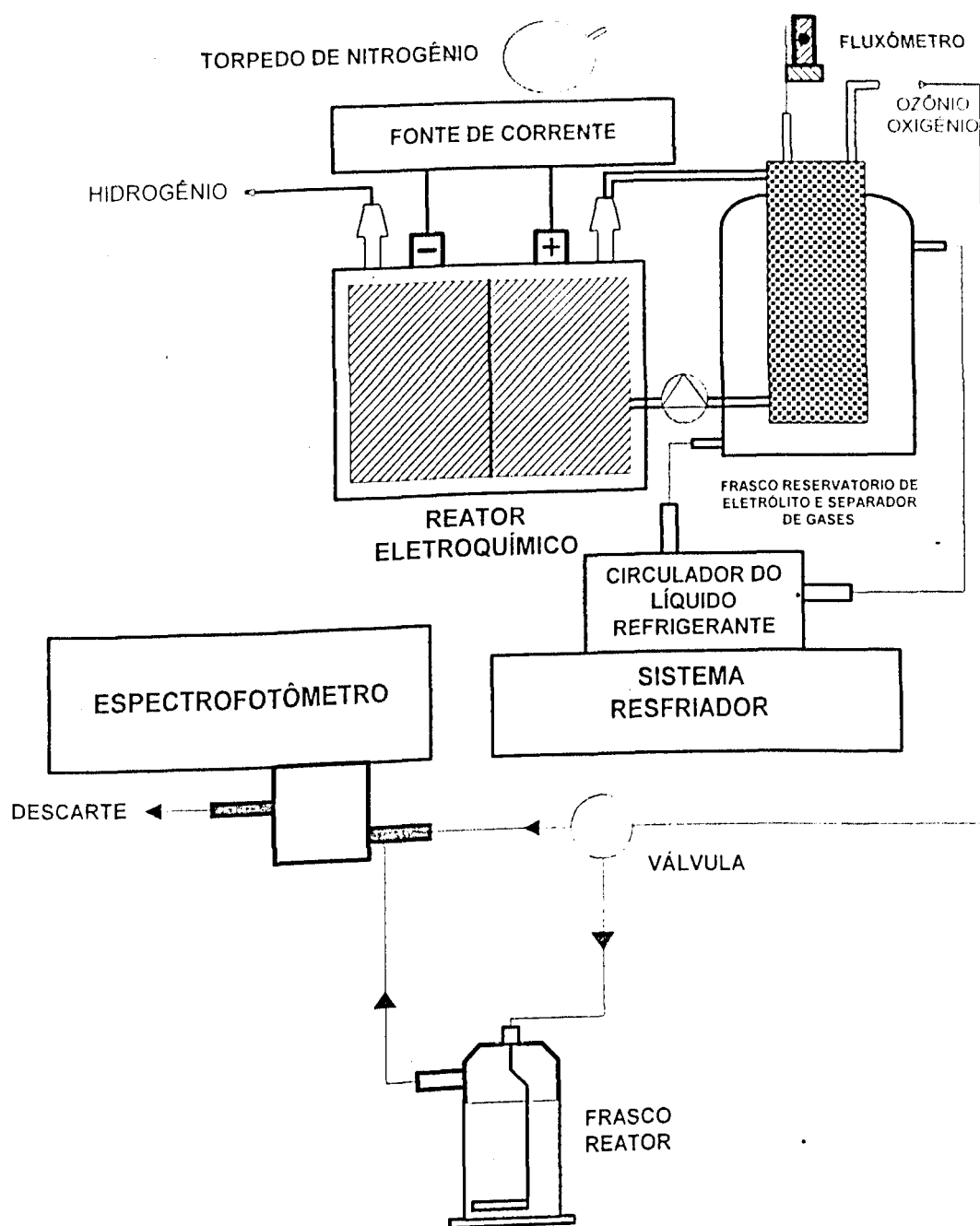


Figura 4.6. O conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total.

O estudo da descoloração e da remoção do carbono foi executado ozonizando-se alíquotas de 50 mL que eram renovadas em tempos pré-estabelecidos, cobrindo o intervalo de tempo de 2 a 60 minutos. Para cada uma das alíquotas ozonizadas determinou-se a absorvância no comprimento de onda máximo, o carbono orgânico total (COT), a demanda química de oxigênio (DQO) e os íons orgânicos e inorgânicos em solução e mediu-se o pH. A concentração das alíquotas dos corantes foi de 300 mg dm^{-3} . Estes estudos foram executados

para diferentes valores de pH do meio reacional. Em todos os experimentos a temperatura do frasco reacional foi mantida nas CNTP.

III.4.2.5. Medidas do ozônio residual

A concentração do ozônio que não reagiu com os corantes foi determinada em função do tempo de reação analisando-se espectrofotometricamente os gases na saída do Frasco Reator. A partir da razão das absorbâncias nos estados estacionários, A_{II} ($t = 0$), e instantâneo, A_I ($t > 0$), determinou-se a eficiência de aproveitamento do ozônio em função do tempo de reação.

III.4.2.6. Estudo cinético de descoloração dos efluentes sintéticos

O estudo cinético de descoloração foi conduzido empregando-se um Frasco Reacional com capacidade de 750 mL especialmente projetado para permitir um controle das variáveis experimentais. A Figura 4.7 mostra o conjunto experimental utilizado. O conjunto experimental permite um controle eficiente da distribuição das bolhas de gás ($O_2 + O_3$) em solução e minimiza possíveis erros associados à diluição da mistura reacional devido à retirada sucessiva de alíquotas ozonizadas para a análise espectrofotométrica. O uso de uma seringa dispersora contendo NaOH permitiu o controle do pH da mistura reacional. A mistura reacional foi agitada magneticamente visando um melhor aproveitamento do ozônio disperso na forma de microbolhas.

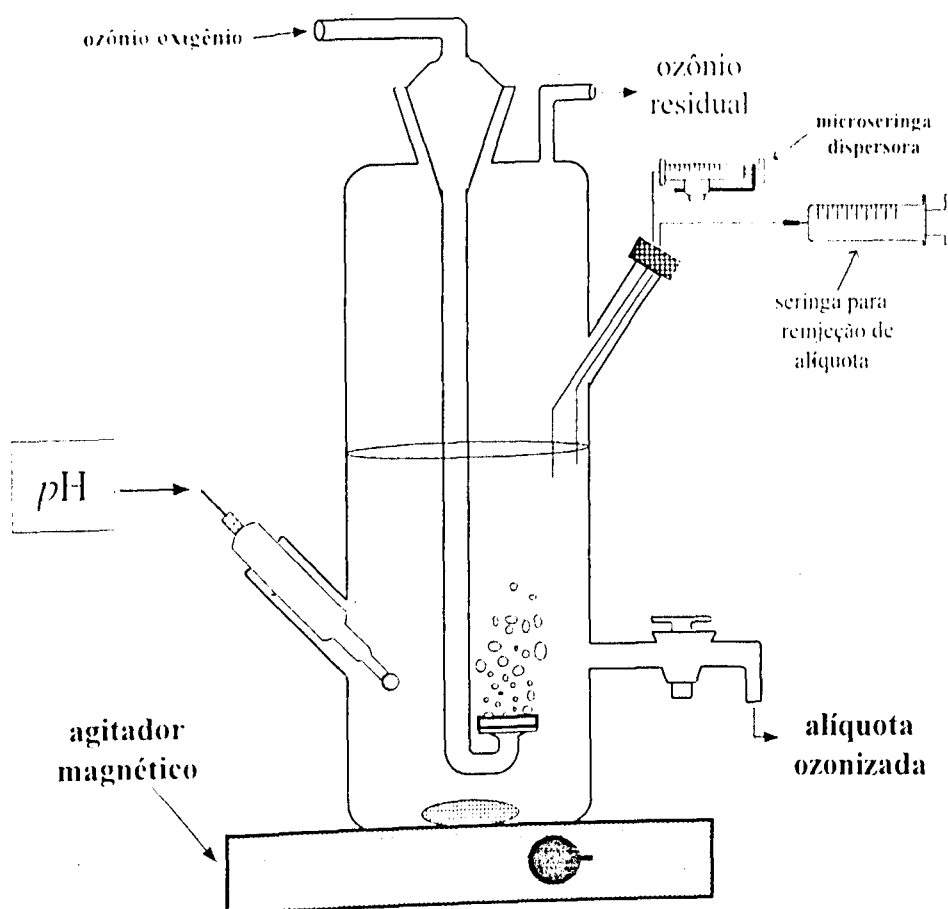


Figura 4.7. Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.

Amostras de 500 mL da solução do corante foram ozonizadas continuamente e a concentração do corante monitorada espectrofotometricamente em função do tempo de reação. Para tal, alíquotas de 3.0 mL foram retiradas periodicamente e após leitura da absorbância reinjetadas imediatamente no Frasco Reacional. Este procedimento visa eliminar o efeito de redução de volume da amostra ozonizada decorrente das consecutivas extrações de alíquotas para análise. Para o caso particular do estudo em meio neutro, o pH do meio reacional foi mantido constante em 7.0 ± 0.5 durante a ozonização através de injeções de $300 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^{-3}$ de base ($\text{NaOH } 4.0 \text{ mol dm}^{-3}$) utilizando-se uma microseringa da Hamilton.

III.4.3. Equipamentos e metodologias empregados na caracterização físico-química das amostras ozonizadas

III.4.3.1. Medida do pH

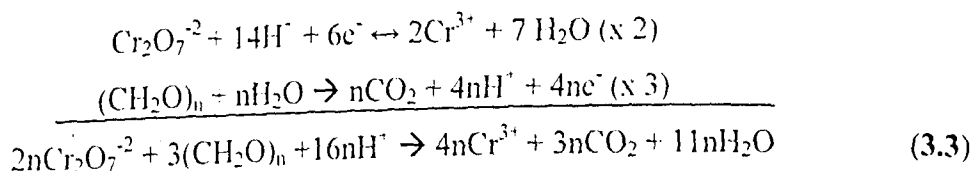
As medidas do pH foram executadas com um pH-metro da Analion modelo PM-608 munido de um eletrodo de pH combinado previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 9,0.

III.4.3.2. Estudo espectrofotométrico

A descoloração das amostras ozonizadas foi investigada registrando-se a absorbância no λ_{max} do corante em função do tempo de reação. No registro dos espectros de UV/vis foi utilizado um espectrofotômetro da Hewlett-Packard modelo 8453 munido de cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.

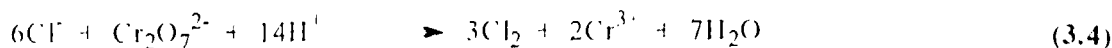
III.4.3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura [136]. A análise consistiu na digestão (150 °C por 2 h) num tubo de vidro hermeticamente fechado de um volume conhecido da amostra na presença de um excesso de dicromato de potássio e de ácido (H_2SO_4). Neste procedimento a matéria orgânica, representada por $(\text{CH}_2\text{O})_n$, é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo) ao cátion Cr^{3+} (verde) de acordo com as seguintes reações de oxi-redução:



O sulfato de prata (Ag_2SO_4) é utilizado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. Após a oxidação da matéria orgânica determinou-se por titulação volumétrica o dicromato residual.

A seguinte reação mostra que a presença de íons cloreto na amostra é uma possível fonte de erro na determinação da DQO:



Deste modo, a interferência causada por este íon é eliminada adicionando-se sulfato de mercúrio (HgSO_4) na solução, o qual atua combinando-se com o íon cloreto formando o complexo solúvel HgCl_4^{2-} [137].

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções: (i) *solução digestora*; (ii) *solução catalisadora*; (iii) *solução titulante*; (iv) *Solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP)* e (v) *Solução de indicador ferroína*, cujo procedimento de preparação é descrito a seguir:

(i) A solução digestora [dicromato de potássio ($0,042 \text{ mol dm}^{-3}$) e sulfato de mercúrio (II) ($0,11 \text{ mol.dm}^{-3}$)] foi preparada dissolvendo-se exatamente 6,13g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (qualidade padrão primário, previamente seco a 105°C por 2 horas), em aproximadamente 240 mL de água destilada. Adiciona-se 16,6g de HgSO_4 e, em seguida, lentamente, 83,6 mL de H_2SO_4 concentrado. O volume da solução é completado para 500 mL.

(ii) A solução catalisadora é preparada dissolvendo-se 22 g de Ag_2SO_4 em 596 mL de H_2SO_4 concentrado. A dissolução completa foi observada após 48 h.

(iii) A solução titulante padrão de sulfato ferroso amoniacal $0,042 \text{ mol dm}^{-3}$ é preparada dissolvendo-se 98 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Em seguida, adiciona-se 20 mL de H_2SO_4 concentrado. Após o resfriamento da solução o volume é completado a 1000 mL.

(iv) A solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) foi preparada dissolvendo-se 0,425 g de ftalato ácido de potássio de qualidade padrão primário, previamente seco a 120°C por 2 horas em água destilada. Completou-se o volume para 1000 mL;

(v) A solução de indicador ferroína foi preparada dissolvendo-se 1,485 g de 1,10-fenantrolina-monohidratada ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) juntamente com 0,695 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e completando-se o volume a 100 mL.

A mistura reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra são misturadas em tubos padrão de 10 mL da HACH. A sequência da mistura das soluções segue a seguinte ordem: (1) 1,5 mL da solução digestora; (2) 2,5 mL da amostra ozonizada e (3) 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida, os tubos são hermeticamente fechados e homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a 150°C por 2 horas. Após o resfriamento, até a temperatura ambiente, as soluções são tituladas volumetricamente com solução de sulfato

ferroso amoniacal $0,042 \text{ mol dm}^{-3}$, recentemente preparada, usando ferroína como indicador [solução (v)].

Anterior às análises de DQO, o procedimento experimental é feito com volume conhecido da solução de ftalato ácido de potássio (iv) para certificar-se de que o mesmo leve ao valor correto da DQO.

III.4.3.4. Carbono Orgânico Total (COT)

Para determinar a quantidade de carbono orgânico total (COT) das amostras ozonizadas, a molécula orgânica precisa ser quebrada em unidades de carbono simples e então convertida a CO_2 que pode então ser medidas quantitativamente. O método COT utiliza calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidantes químicos, ou a combinação desses oxidantes para converter todo o carbono orgânico a dióxido de carbono (CO_2).

O COT das amostras ozonizadas foi determinado em função do tempo de ozonização empregando-se um analisador de COT da Shimadzu modelo 5000A.

III.4.3.5. Análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE

As amostras ozonizadas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, CLAE, visando monitorar a natureza dos produtos formados durante o processo de ozonização e a eficiência de degradação. Neste estudo efetuou-se a injeção de alíquotas de $50 \mu\text{dm}^3$ num cromatógrafo da Shimadzu em duas diferentes abordagens experimentais:

(i) Para identificar os possíveis produtos formados utilizou-se uma coluna PRP – X300 da Hamilton. Como eluente foi utilizado uma solução de ácido sulfúrico de concentração 20 mmol dm^{-3} a um fluxo de $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ com um sistema de detecção on-line com UV ($\lambda = 210 \text{ nm}$);

(ii) Para monitorar a degradação dos corantes utilizou-se uma coluna de fase reversa da Shimadzu modelo CLC – ODS (M) (C-18). Como eluente foi utilizada uma solução e 70% do tampão fosfato ($\text{pH} = 6,8$) + 30% de acetonitrila a um fluxo de $0,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ com sistema de detecção on-line com UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$).

IV.5. Resultados e discussão

IV.5.1. Comportamento espectrofotométrico dos corantes em fase aquosa

O comportamento espectrofotométrico dos corantes em fase aquosa foi investigado registrando-se espectros de absorção em função da concentração do corante. A Figura 5.1 mostra os espectros obtidos no pH original (sem ajuste) em função da concentração dos corantes RY 143 e RB 254.

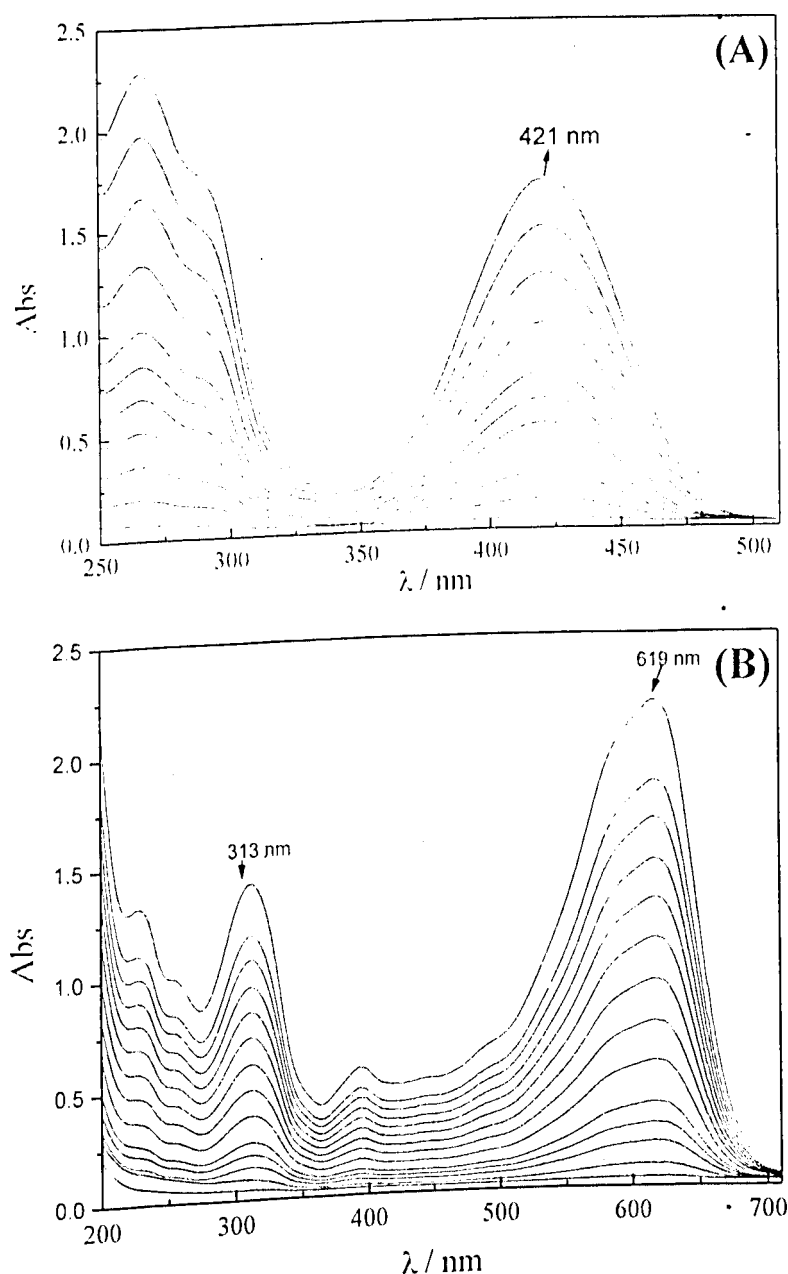


Figura 5.1. Espectros de absorção em função da concentração do corante. (A) RY 143, faixa de concentração: 1-70 mg dm^{-3} ; (B) RB 264, faixa de concentração: 1-60 mg dm^{-3} .

A partir dos valores da absorvância máxima na região do visível localizadas em $\lambda_{\max}$ de 421 e 619 nm para os corantes RY 143 e RB 264, respectivamente, construiu-se as curvas de calibração Absorvância em função da concentração, Abs vs. [C] (ver Fig. 5.2).

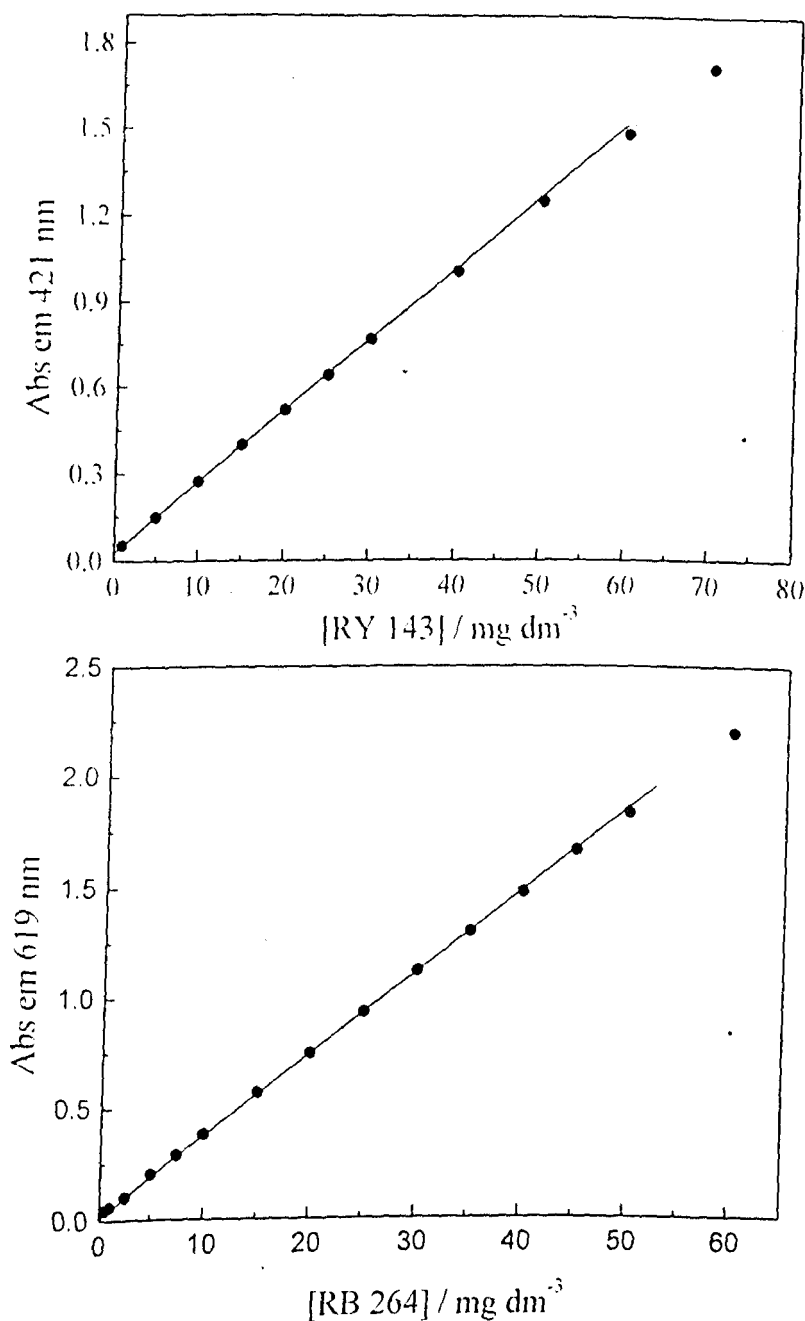


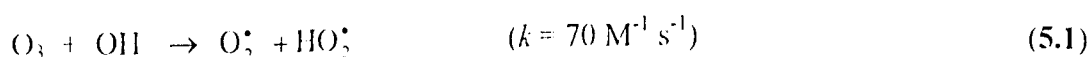
Figura 5.2. Dependência da absorvância, Abs, no $\lambda_{\max}$ com a concentração do corante, [C].

A partir dos coeficientes angulares no domínio linear das curvas Abs vs. [C], calculou-se os valores de 0.025 e 0.037 cm⁻¹ mg⁻¹ dm³ para a absorvidade máxima aparente, ϵ , dos corantes RY 143 e RB 264, respectivamente.

IV.5.2. Estudo de descoloração e da degradação dos corantes nas amostras sintéticas

No primeiro conjunto de experimentos estudou-se o efeito da ozonização na descoloração e na degradabilidade das soluções sintéticas. Neste estudo, avaliou-se principalmente a influência do pH, tanto para a descoloração quanto para a degradabilidade dos corantes RY 143 e RB 264 durante o processo de ozonização.

Como já foi discutido na introdução, o pH é uma das mais importantes variáveis no processo de ozonização devido à ação catalítica dos íons hidroxila na decomposição do ozônio [70]:



Vários estudos [42, 43, 71, 72, 138-142] mostram que a caracterização de efluentes contendo corantes pode ser efetuada baseada na análise da cor (coloração) e do carbono orgânico e inorgânico em solução. Considerando-se que a matriz de um efluente têxtil é bastante complexa contendo diversos compostos orgânicos e inorgânicos os estudos fundamentais da descoloração e remoção do carbono são efetuados seguindo diferentes abordagens experimentais, as quais normalmente baseia-se em efluentes sintéticos contendo apenas o corante têxtil puro ou com grau de pureza conhecido.

Os processos de degradação direto e indireto dos corantes com ozônio eletrogerado foram investigados estudando-se a remoção da cor (descoloração) e a redução do carbono orgânico em diferentes valores de pH através das análises de espectrofotometria, da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

IV.5.2.1. Estudo de descoloração

A Figura 5.3 apresenta fotografias de tubos de ensaio contendo amostras dos corantes RY 143 e RB 264, mostrando a variação da cor em função do tempo de ozonização.

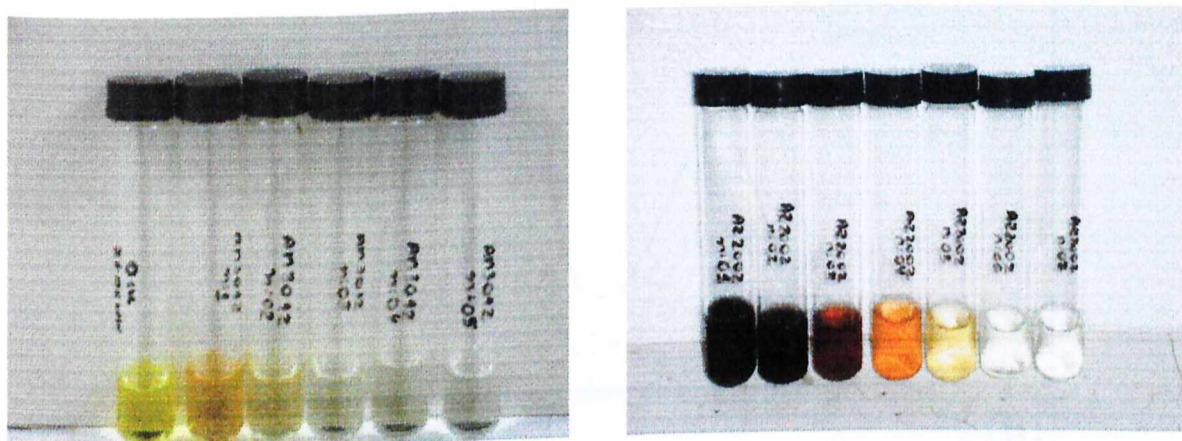


Figura 5.3. Aliquotas dos corantes RY 143 (esquerda) e RB 264 (direita) para diferentes tempos de ozonização. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25^\circ \text{C}$

Como mostra a Fig. 5.3, a ozonização é bastante eficiente no processo de remoção da cor das amostras.

As Figs. 5.4 e 5.5 mostram a influência do tempo de ozonização sobre os espectros de absorção dos corantes para diferentes valores do pH.

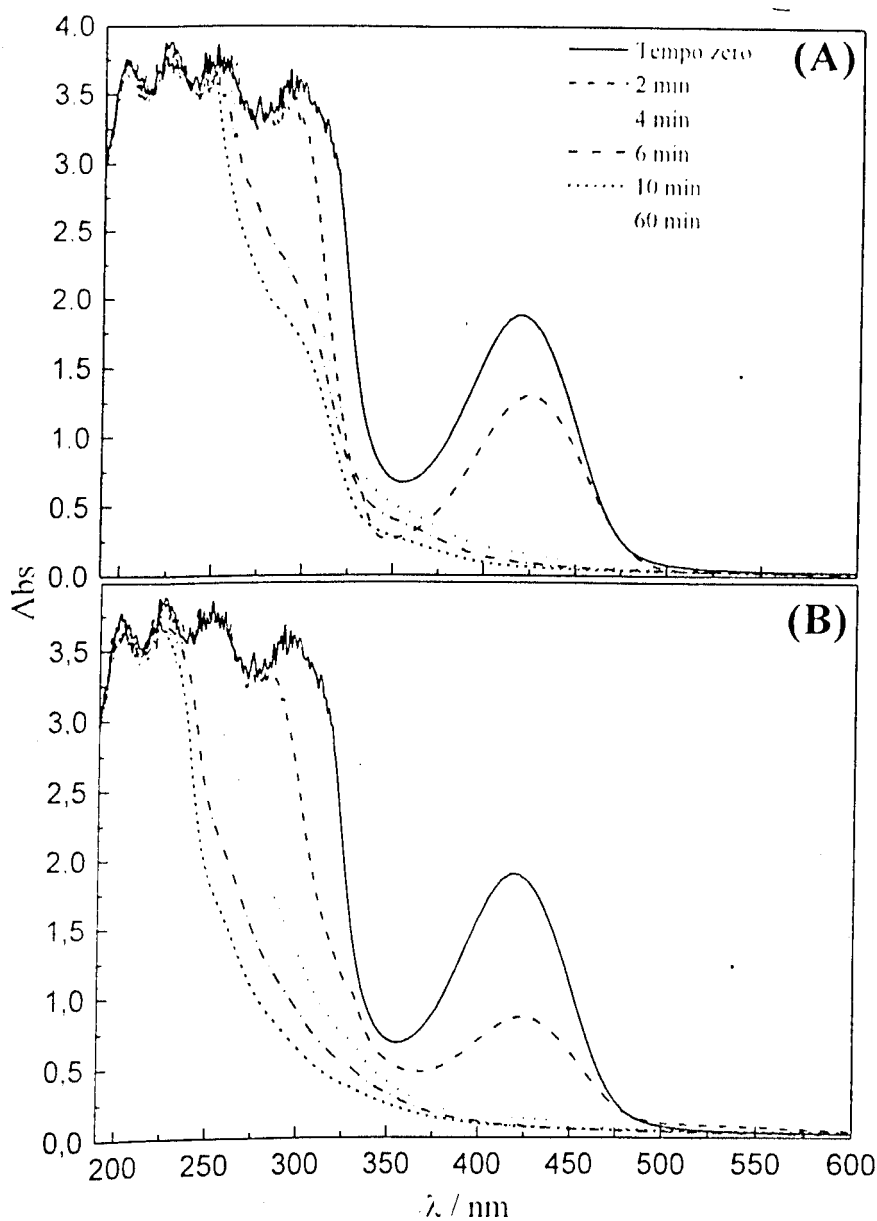


Figura 5.4. Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do corante RY 143.
(A) pH = 2; (B) pH = 12. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

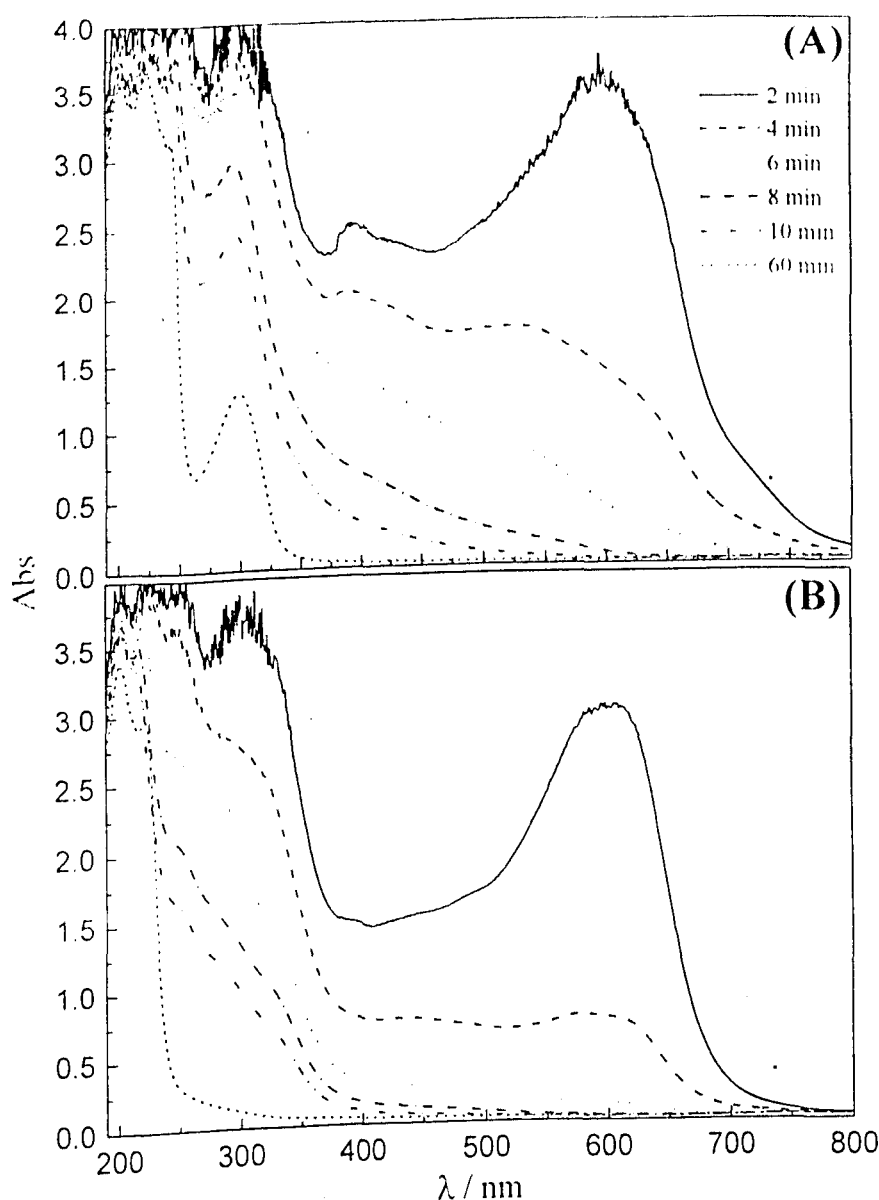


Figura 5.5. Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do corante RB 264. (A) pH = 2; (B) pH = 12. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

O estudo espectrofotométrico de descoloração das amostras ozonizadas (ver Figs. 5.4 e 5.5) em função do pH permite as seguintes observações: (i) ocorre uma redução de intensidade nas bandas de máxima absorção com o aumento no tempo de ozonização; (ii) o perfil do espectro de absorção muda significativamente à medida que o tempo de ozonização aumenta; (iii) o pH não afeta significativamente o espectro de absorção dos corantes na região de λ_{max} ; (iv) o espectro de absorção do RB 264 sofre intensas modificações mesmo em baixos tempos de ozonização ($t \leq 10 \text{ min}$); (v) a redução de intensidade na banda de absorção no $\lambda =$

300 nm com o aumento no tempo de ozonização tanto para o corante RY 143 como para o RB 264 é mais gradual que em λ_{max} da região do visível, sendo que esta diminuição é mais intensa para o meio básico.

A análise da Fig. 5.5A revela que o desaparecimento da banda de absorção localizada em 619 nm para o corante RB 264, com o processo de ozonização conduzido em meio ácido, é acompanhado por um aumento relativo da intensidade da banda presente no intervalo do comprimento de onda de 400 a 550 nm referente às cores intermediárias localizadas entre o vermelho intenso e o amarelo claro. O fato de haver uma forte redução nos valores da absorbância medida no λ_{max} com o tempo de ozonização indica que os centros cromóforos presentes na molécula dos corantes sofrem um intenso ataque eletrofílico pelos agentes oxidantes (O_3 e/ou $\text{HO}^\bullet$). Esta conclusão está de acordo à literatura [89] onde é proposto que o centro cromóforo, por possuir uma elevada densidade eletrônica localizada nas ligações azo, é facilmente atacado por espécies eletrofílicas fortes presentes na fase aquosa.

A Figura 5.6 apresenta perfis do decaimento da absorbância normalizada (Abs/Abs_0) em função do tempo de ozonização, t , obtidos para a mesma concentração inicial dos corantes para diferentes valores do pH. A Figura 5.6 mostra que para os dois corantes a velocidade de descoloração das amostras ozonizadas é bastante acentuada no início da reação. Após um tempo de ozonização, t_d , de 25 min (RY 143) e de 12,5 min (RB 264) observou-se uma de descoloração superior a 99%. Esta forte remoção da coloração é concordante com a literatura [42-44, 71, 80, 140-142] e mostra que o processo de ozonização apresenta uma grande potencialidade como tecnologia coadjuvante ao tratamento convencional de efluentes têxtil baseado no processo biológico [139, 140, 143-145]. A Fig. 5.6 também mostra que a descoloração das amostras ozonizadas é pouco influenciada pelo pH e é dependente da natureza química do corante.

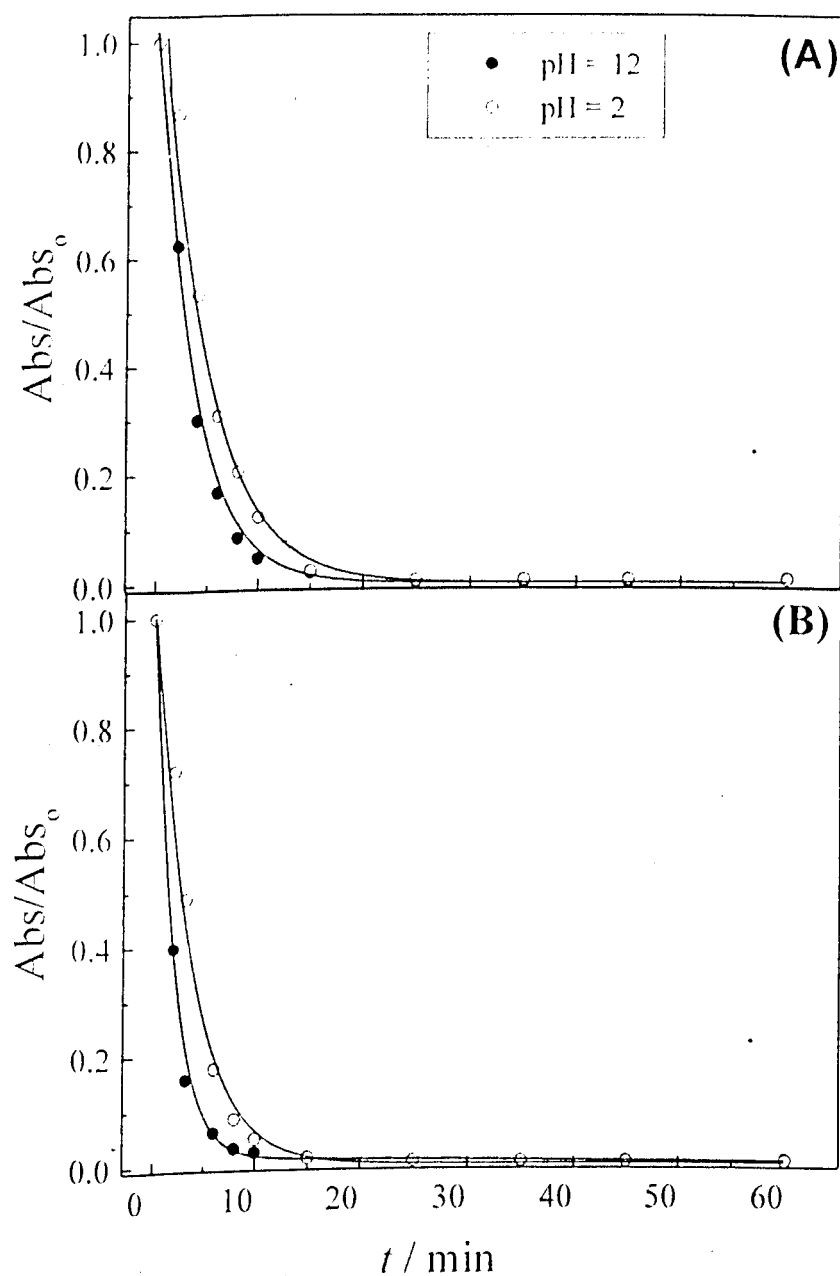


Figura 5.6. Dependência da absorvância no λ_{max} com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$.

A baixa influência do pH sobre a descoloração das amostras ozonizadas está associada ao fato da molécula de corante ser facilmente atacada tanto pela reação direta com a molécula de ozônio como pela reação indireta com o radical hidroxila [71]. No entanto, a comparação dos resultados do estudo de descoloração apresentado neste tópico e os dados do estudo cinético de descoloração (ver discussão no item 5.3.1) revela que a influência do pH sobre o

processo de remoção da cor das amostras ozonizadas torna-se mais pronunciada a medida que a razão (massa do corante/massa de O_3) aumenta.

A análise dos dados deste estudo revela que em pH básico a descoloração das amostras é ligeiramente mais rápida do que em pH ácido. Estes resultados estão de acordo com diversos estudos que demonstram que o aumento do pH acelera a velocidade da reação de decomposição do ozônio dissolvido na fase aquosa em radicais possuidores de um elevado potencial de oxidação (p. ex. $HO^\bullet$) [146, 147]. Pode-se inferir com base nestes resultados que a reação indireta da molécula do corante com as espécies radicalares são menos seletivas, caracterizando assim a ocorrência de ataques simultâneos em diferentes regiões da molécula que conseqüentemente resultam numa diminuição dos valores do tempo de descoloração, t_d , para uma dada concentração do O_3 .

A dependência do tempo de descoloração total com a natureza química do corante (t_d = 12,5 min para RY 143 e t_d = 25 min para RB 254) pode ser compreendida baseado no efeito ressonante associado aos grupos cromóforos da molécula. Assim, a quantidade e o posicionamento das ligações duplas conjugadas influencia fortemente a densidade eletrônica, favorecendo assim o ataque eletrofílico das espécies oxidantes a molécula do corante [71, 80, 140, 143]. Do ponto de vista químico o RB 264 é um corante do tipo tetra-azo enquanto que o RY 143 é do tipo mono-azo. A diferença observada nos valores do t_d em função da natureza química dos corantes pode ser atribuída principalmente ao número de centros cromóforos presente em cada estrutura molecular, ou seja, ao número de grupos do tipo azo, já que ambos os corantes são do tipo reativo e conseqüentemente possuem basicamente os mesmos grupos substituintes doadores e retiradores de elétrons.

Estudos executados por Hsu *et al.* [71] também relatam que a degradação de diferentes corantes é pouco influenciada pelo pH da solução, sendo que a remoção da cor nestes casos é de 90% para tempos de ozonização inferiores a 15 min. Diversos estudos [71, 80, 140, 143] relacionando a influência da estrutura do corante com a cinética de descoloração mostram que a diferença no tempo de descoloração é função do número de grupos cromóforos e de grupos de ancoragem (responsáveis pela fixação) presentes na estrutura do corante.

IV.5.2.2. Investigação da degradação dos corantes através dos parâmetros DQO e COT

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro usado para avaliar a quantidade de oxigênio necessária à oxidação por um oxidante forte da matéria orgânica e inorgânica numa determinada amostra [57]. Deste modo, os valores da DQO podem ser associados ao grau de degradação do composto orgânico a partir da determinação da DQO em vários tempos durante o processo de ozonização.

Outro parâmetro bastante empregado na caracterização de efluentes baseia-se na determinação do carbono orgânico total (COT) em solução, o qual mede a quantidade de dióxido de carbono produzida via mineralização da amostra [57].

As medidas de DQO e COT são complementares e fornecem diferentes informações a respeito do sistema investigado. Enquanto que a variação de DQO com o tempo de ozonização visa estimar a suscetibilidade da matéria orgânica a oxidação química, os ensaios de COT fornecem informações referentes à concentração remanescente da matéria orgânica. Estudos mostram que o parâmetro COT é a maneira mais eficiente e viável de calcular a quantidade de matéria orgânica na amostra [57]. No entanto, o conhecimento das frações do COT susceptíveis a oxidação química ou biológica deve ser adquirido a partir do parâmetro DQO e da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), respectivamente.

As Figuras 5.7 e 5.8 mostram a variação normalizada da DQO DQO/DQO_0 e do COT COT/COT_0 em função do tempo de ozonização, t , para uma mesma concentração inicial dos corantes RY 143 e RB 264 e diferentes valores do pH. A análise destas Figuras mostra que a remoção da DQO é mais pronunciada do que a redução do COT para todos os casos investigados.

A Fig. 5.7 mostra uma remoção da DQO de 81 e 78%, em $pH = 12$, e de 35% e 50%, em $pH = 2$, respectivamente, para os corantes RY 143 e RB 264 após 60 min de ozonização. A Fig. 5.8 mostra uma redução do COT de 71,8 e 63,8%, em $pH = 12$, e de 14,7 e 37,9%, em $pH = 2$, respectivamente, para os corantes RY 143 e RB 264 após 60 min de ozonização.

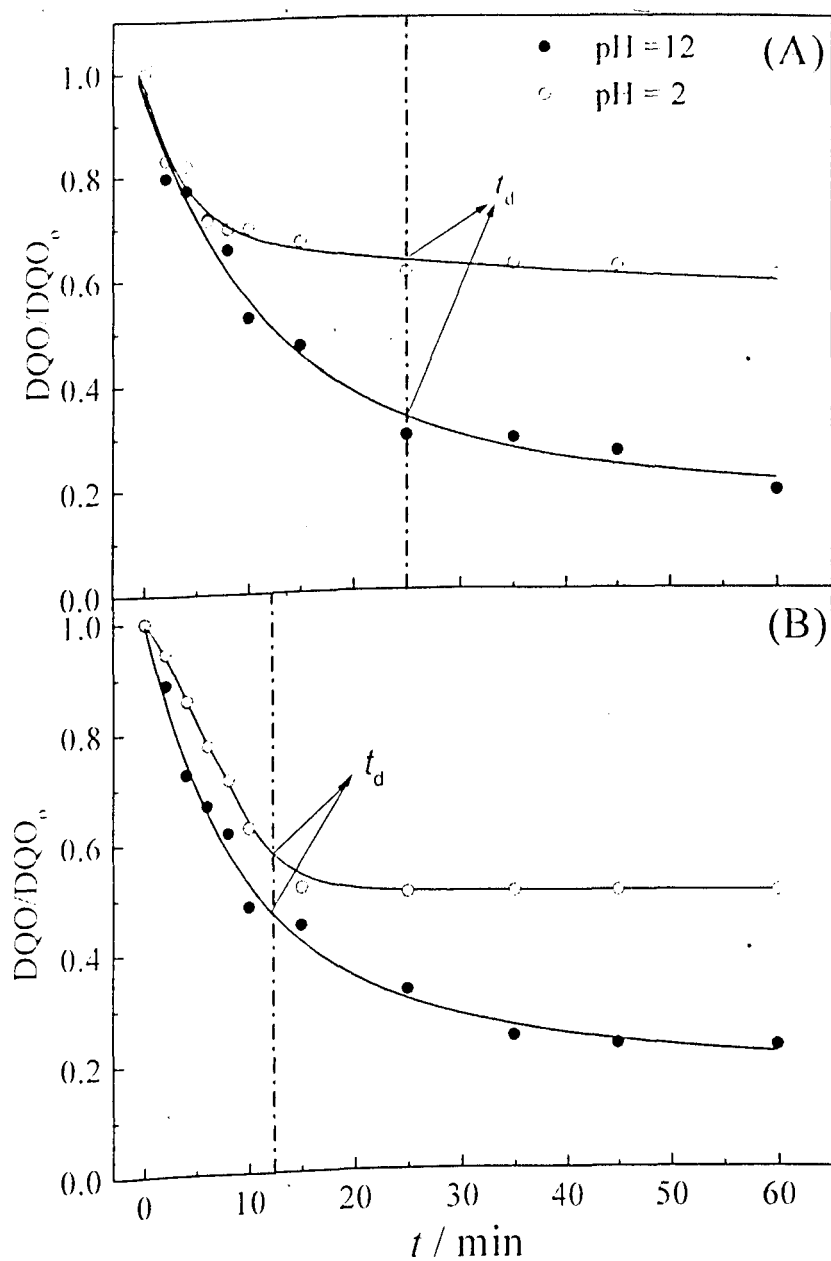


Figura 5.7. Variação da DQO com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $DQO_0 = 263 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RY 143 (A) e $DQO_0 = 240 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RB 264 (B) $T = 25^\circ \text{C}$.

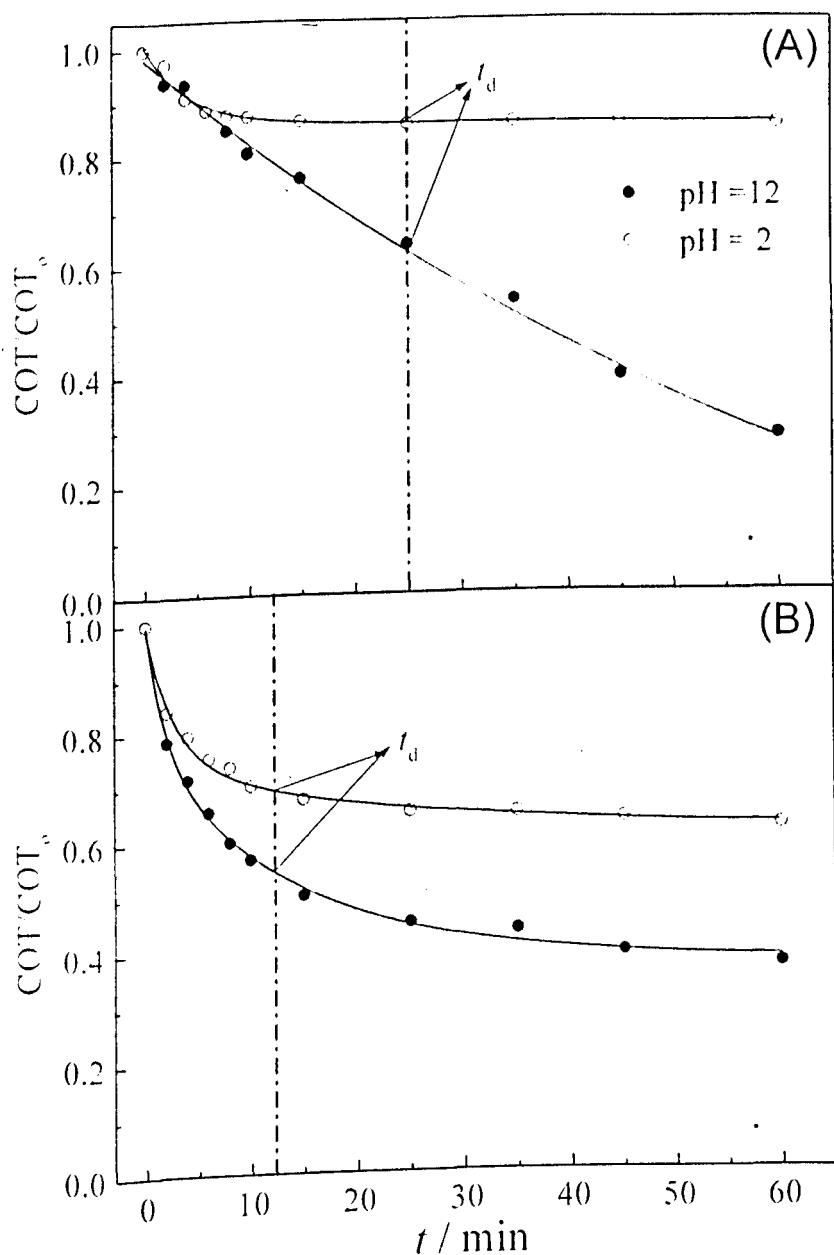


Figura 5.8. Variação do COT com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0.35 \text{ g h}^{-1}$. $COT_0 = 98 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RY 143 (A) e $COT_0 = 92 \text{ mg dm}^{-3}$ para o RB 264 (B). $T = 25^\circ\text{C}$.

A análise das Figs. 5.7 e 5.8 revela que em pH básico a remoção tanto da DQO quanto de COT é mais pronunciada do que em pH ácido. A comparação dos resultados dos estudos de descoloração (ver item 5.2.1) com a remoção da DQO e do COT revela que há uma grande diferença no comportamento destes parâmetros no que diz respeito à influência do pH da solução. A diferença observada nestes estudos pode ser atribuída ao fato de que em meio ácido há um predomínio da reação direta do O_3 com a molécula de corante, a qual é um

processo seletivo que resulta preferencialmente no ataque aos centros cromóforos. Já em pH básico há um predomínio da reação indireta dos radicais formados a partir do O_3 com a molécula de corante. Este é um processo não seletivo que leva a um ataque simultâneo às diferentes regiões (grupos ou ligações) da molécula do corante e aos subprodutos da oxidação. Esses resultados estão em concordância com os resultados apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, onde verifica-se que o meio básico é mais eficiente na redução da intensidade das bandas de absorção na região do UV, as quais podem ser atribuídas aos subprodutos formados durante a ozonização já que estes são desprovidos de coloração.

Um resultado importante é que em meio ácido e menos acentuado em meio básico, os valores do COT e da DQO tendem a um valor quase estacionário (patamar) em tempos de reação superiores ao tempo de descoloração, t_d , ou seja, onde há a completa remoção da cor. Uma exceção a este comportamento é o RY 143 em meio alcalino. Este comportamento sugere que o processo de oxidação direta é eficiente somente para a descoloração do efluente, já que os valores da DQO e do COT permanecem altos para tempos de reação superiores a t_d . Contrariamente a este caso, em elevados valores do pH a descoloração das amostras é acompanhada por uma concomitante redução nos valores da DQO e do COT, sendo que para t_d os valores destes parâmetros apresentam uma redução com o aumento no tempo de ozonização.

Portanto, os resultados desta investigação permitem concluir que a oxidação direta com a molécula de ozônio atua oxidando somente os centros cromóforos da molécula, já a oxidação indireta via radical hidroxila atua oxidando tanto os centros cromóforos da molécula dos corantes como também seus fragmentos provenientes das sucessivas etapas de oxidação resultando numa grande redução nos valores do COT e da DQO.

Os resultados dos nossos estudos da DQO e do COT estão em boa concordância com a literatura. Por exemplo, Koch *et al.* [42] constataram a remoção de 50% na DQO e de 30% no COT através da ozonização de amostras de efluentes têxteis hidrolisados. Diferentes autores [148-150] também observaram valores semelhantes no tratamento com ozônio de diferentes corantes do tipo ácido e reativo. Um estudo avaliando a influência da concentração do corante sobre a redução da DQO e do COT foi efetuado por Orguz *et al.* [138]. Estes autores verificaram que, independentemente da concentração dos corantes, a oxidação via processo direto resulta em valores máximos da remoção da DQO e do COT de 50 e 40%, respectivamente.

Um estudo comparativo da oxidação de corantes por diferentes POAs foi conduzido por Szpyrkowicz *et al.* [13]. Neste estudo foi constatado que o processo Fenton é o mais

eficaz para a remoção da DQO, sendo que sob condições experimentais otimizadas constatou-se uma redução de ~ 97% para uma amostra com valor inicial da DQO de 1425 mg dm⁻³. Estes autores atribuíram esta eficiente remoção da DQO ao efeito combinado dos processos de oxidação e de coagulação provocado pelos íons Fe²⁺/Fe⁺³.

Alaton *et al.* [141] investigaram o uso de diferentes processos geradores do radical hidroxila na descoloração e remoção da DQO de efluentes contendo corantes do tipo reativo. Nesse estudo foi observada uma remoção da DQO de 40.5% utilizando H₂O₂/UV-C e de 10.6% para a fotocatalise heterogênea na região do UV-A empregando-se o TiO₂.

De acordo com a literatura [151] a razão entre os valores da DQO e do COT, $\gamma = \text{DQO/COT}$, pode ser utilizada como um parâmetro representativo do processo de degradação. O parâmetro γ fornece informações a respeito do quanto a substância química dissolvida pode tornar-se mais facilmente oxidável, sendo que baixos valores de γ são característicos de um aumento na susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica. Por exemplo, compostos do tipo alceno apresentam valores de γ no intervalo de 4.0 e 5.3, enquanto que compostos mais susceptíveis à oxidação (p. ex. ácido oxálico) apresentam um valor de γ normalmente ao redor de 0.6 [151].

A Fig. 5.9 mostra a variação de γ em função do tempo de ozonização, t , e do pH para a mesma concentração inicial dos corantes RY 143 e RB 264. A Figura 5.9 mostra um visível decaimento de γ com o tempo de ozonização, principalmente em elevados valores do pH. Este comportamento indica que após 60 min de ozonização os subprodutos da oxidação são mais susceptíveis a posterior oxidação do que a molécula do corante.

Estes resultados são promissores já que os valores de γ são baixos, ou seja, o processo de ozonização pode resultar num considerável aumento da susceptibilidade de oxidação da matéria orgânica no efluente têxtil, tornando assim possível um uso eficiente do processo biológico após o pré-tratamento com ozônio.

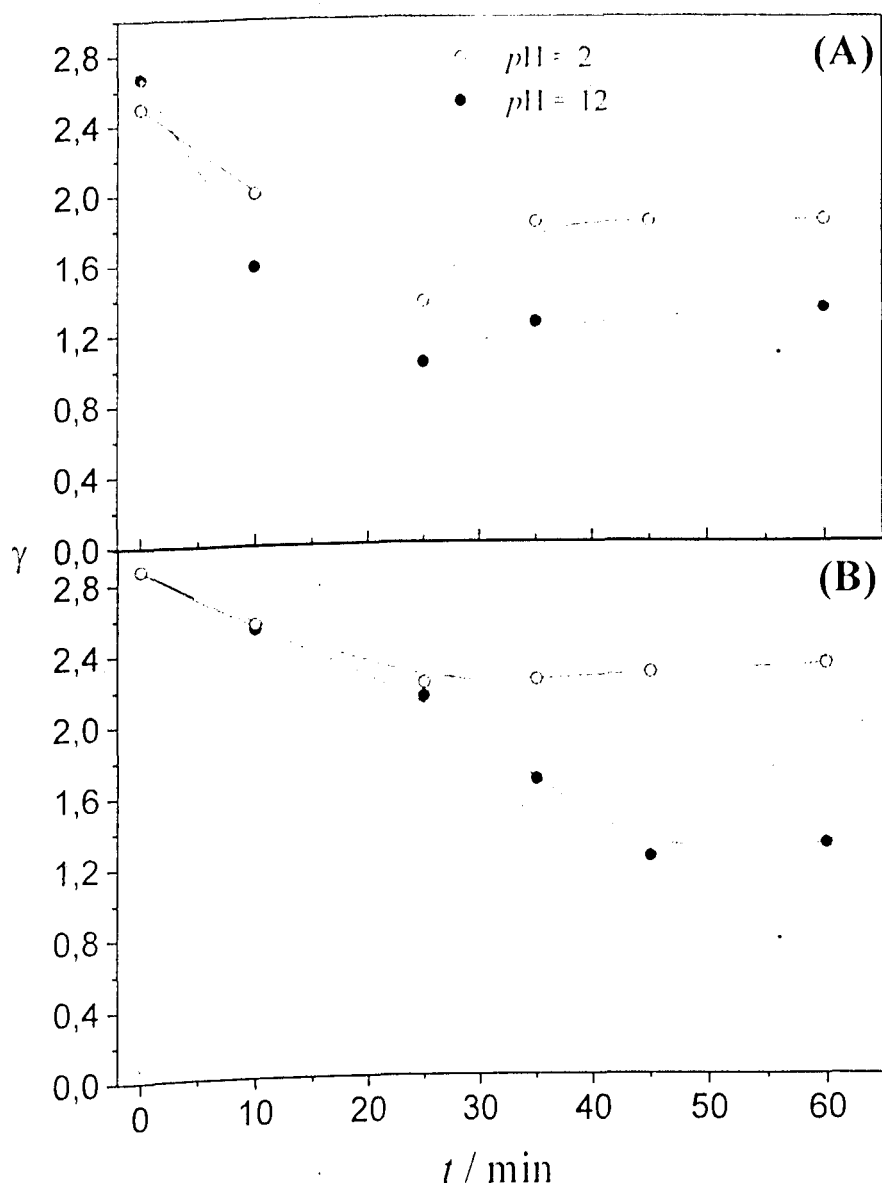


Figura 5.9. Variação da razão DQO/COT com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$.

IV.5.2.3. Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização

Vários estudos [42, 81, 84, 152] mostram que a degradação de diversos tipos de corantes é normalmente acompanhada por uma variação do pH do meio reacional. De acordo com a literatura [42], esta variação com o tempo de ozonização é decorrente da formação de ácidos orgânicos e inorgânicos oriundos da oxidação parcial da molécula do corante e do consumo do íon OH^- durante o processo de decomposição do O_3 em fase aquosa [152]. A

Figura 5.10 mostra a variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t , para os diferentes corantes investigados.

Como mostra a Figura 5.10, uma variação significativa do pH é observada no domínio alcalino (de pH de 12 a 9 para o RY 143 e de 12 a 10 para o RB 264 após 60 minutos de ozonização), sendo que em meio ácido apenas uma mudança menor nos valores do pH é observada. De acordo com Zhang *et al.* [81] a redução do pH a valores inferiores a 7, normalmente observada durante ozonizações prolongadas em meios neutros ou alcalinos, é um importante fator que dificulta a oxidação completa do corante a CO_2 e que resulta na formação de ácido carboxílico. Além disso, o meio básico auxilia na decomposição do ozônio ($E^\circ = 1.51 \text{ V}$) em espécies radiculares com potencial de oxidação bastante elevado, como é o caso do radical hidroxila ($E^\circ = 2.80 \text{ V}$).

A variação do pH com o tempo de ozonização observado está de acordo com os resultados obtidos nos estudos da DQO e do COT, quando verificou-se uma redução maior destes parâmetros em meio básico, ou seja, uma mineralização parcial mais efetiva quando comparado ao meio ácido.

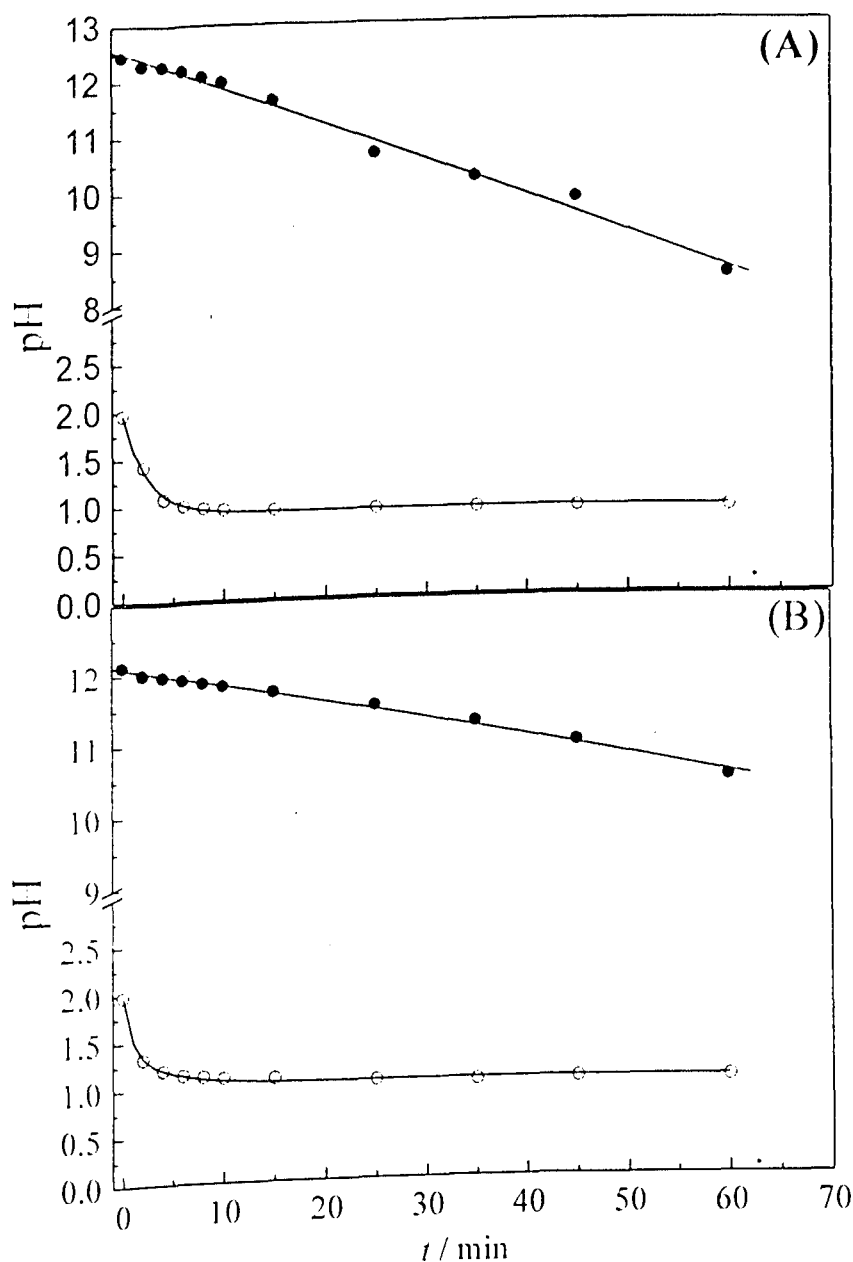


Figura 5.10. Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t . $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. (A) RY 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$.

Os resultados deste estudo estão de acordo com a literatura [42], onde foi constatado, a partir da ozonização de soluções do corante RY 84 em meio básico, uma remoção do COT de 50% acompanhada por uma redução do pH de 6,1 para 3,2 após 90 minutos de ozonização. Sarasa *et al.* [84] estudando a combinação do ozônio com a coagulação química, também observaram uma redução do pH de 12 para 10 após ozonização de amostras de efluentes da indústria têxtil. Chen *et al.* [152] otimizando as condições de ozonização do alaranjado de

metila relatam para condições ótimas da concentração de O_3 uma redução do pH de 12 para 10. De acordo com estes autores, essa variação do pH pode ser atribuída principalmente a formação do radical hidroxila que envolve o consumo dos íons OH^- .

IV.5.2.4. Estudo por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) dos produtos formados durante a ozonização dos corantes

Para obter informações detalhadas sobre os processos reacionais durante a ozonização, analisou-se por CLAE alíquotas retiradas do Frasco Reator após diferentes tempos de ozonização. O estudo de CLAE revelou a formação de cinco produtos, dentre os quais foram identificados os ânions oxalato e formiato. A Figura 5.11 mostra os percentuais dos principais ânions produzidos durante a ozonólise. A integração dos picos cromatográficos revelou um aumento linear da concentração dos produtos formados com o tempo de ozonização (ver Fig. 5.11). Os percentuais de degradação calculados a partir do estudo de CLAE foram de 91 e 86% para os corantes RY 143 e RB 264, respectivamente, em pH básico.

Comparando-se os perfis da Fig. 5.11 com os dados dos estudos de COT e DQO constata-se que o intervalo de ozonização onde a formação dos produtos identificados é mais acentuada é praticamente o mesmo onde ocorre uma maior remoção do COT em solução. Além disso, os percentuais de degradação obtidos para os corantes estão em boa concordância com aqueles obtidos através das medidas da DQO.

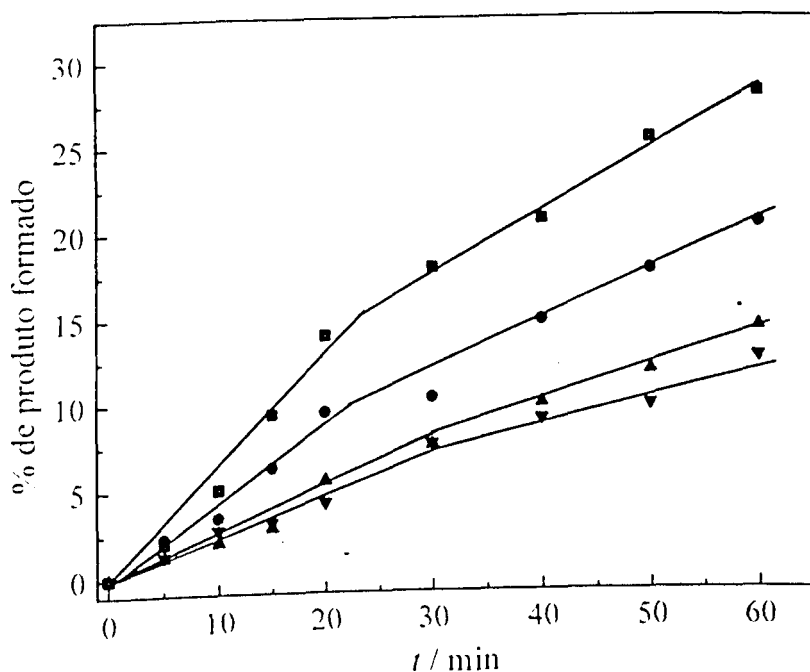


Figura 5.11. Evolução do percentual dos principais ânions identificado pela análise de CLAE com o tempo de ozonização. Corante RY 143: (■) Oxalato, (▲) Formiato. Corante RB 264: (●) Oxalato, (▼) Formiato.

Os autores Koch *et al.* [42] também observaram um aumento quase linear da concentração dos produtos da degradação (sulfato, nitrato, formiato e oxalato) do corante RY 84 com ozônio ($[O_3] = 18.5 \text{ mg dm}^{-3}$; $t = 60 \text{ min}$). De acordo com os autores, a oxidação e quebra dos grupamentos azo e amino com o ozônio resulta na formação de nitrato, enquanto que a oxidação e quebra dos grupamentos de ácido sulfônico dão origem à formação de sulfato. Zhang *et al.* [81] efetuaram um estudo detalhado dos produtos formados após oxidação do corante RR 120 com ozônio. Estes autores observaram um aumento quase linear da concentração dos ânions sulfato, nitrato, formiato e oxalato com o tempo de ozonização.

Embora ainda não tenha sido avaliada a toxicidade dos produtos formados durante a ozonização do RY 143 e RB 264, de acordo com Baban *et al.* [44] o uso de ozônio como agente oxidante coadjuvante ao tratamento biológico convencional, auxilia não só a obtenção de uma rápida e eficiente descoloração do efluente da indústria têxtil, como também numa elevada redução da toxicidade dos subprodutos formados.

IV.5.3. Aspectos teóricos relacionados à cinética de degradação de compostos orgânicos com ozônio

A concentração do ozônio no meio reacional é dependente dos seguintes fatores [16]: (i) velocidade da transferência de massa do ozônio presente na fase gasosa (O_2+O_3) para a fase aquosa contendo o composto orgânico dissolvido e (ii) pH do meio reacional. A supersaturação do O_3 no Frasco Reacional não é significativa em sistemas onde a reação é mantida em regime aberto [16]. Nestes casos, a velocidade do processo de dissolução do O_3 na fase aquosa é proporcional ao fluxo da mistura gasosa introduzida no Frasco Reator, já que a constante de velocidade da transferência de massa tende a aumentar com a elevação do fluxo gasoso. Outro aspecto importante no processo de ozonização é o fato do pH da solução alterar a composição química do meio reacional em decorrência da decomposição do O_3 dissolvido em espécies radiculares altamente reativas (e.g. $HO^\bullet$) [16]. Para uma massa constante de ozônio presente na fase gasosa a velocidade da reação de ozonização do corante é dependente da eficiência da dispersão das bolhas no Frasco Reacional e da velocidade da reação de decomposição do O_3 em espécies radiculares.

O processo de ozonização de compostos orgânicos pode ser representado pelo modelo do duplo-filme [101], o qual pode ser representado pelo seguinte esquema:

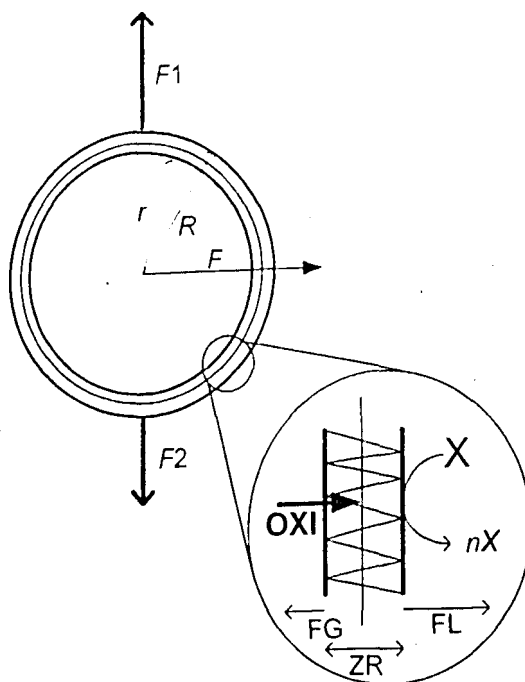


Figura 5.12. Modelo do duplo filme proposto para a interface bolha/solução.

De acordo com o modelo mostrado na Fig. 5.12 a velocidade da reação de ozonização aumenta consideravelmente com a redução do raio da bolha em decorrência de um grande aumento na área da zona reacional (ZR) estabelecida na interface bolha/líquido, a qual é dada pela somatória da área superficial das bolhas dispersas em solução. A decomposição de um composto X em frações nX é dependente da velocidade de transporte do agente oxidante OXI da fase gasosa (FG) através da interface gás/líquido. Obviamente a velocidade de transporte é um fator limitante da velocidade de interação entre a espécie X presente na fase líquida (FL) e o OXI. No modelo mostrado na Fig. 5.12 F_1 (empuxo) e F_2 (força peso da coluna de líquido sobre a bolha) originam, num instante t qualquer, o gradiente de força controlador da velocidade de escape da bolha da fase líquida, $v(t) \propto dF_1/dF_2$. F é a força resultante oriunda das forças convectivas responsável pela difusão radial da microbolha.

A cinética de descoloração de efluentes contendo corantes com o ozônio freqüentemente segue o modelo de pseudo-primeira ordem com respeito à concentração do corante [16, 71, 80, 153]. Experimentalmente, a condição de pseudo-primeira ordem pode ser obtida através da adição de uma concentração constante do ozônio ao meio reacional. A cinética da reação de ozonização de um corante pode ser determinada em condições de saturação da concentração do ozônio, $[O_3]_s$ [13, 16]. Neste caso, o processo de transferência de massa do O_3 da fase gasosa para a fase líquida pode ser desconsiderado já que neste caso a velocidade de consumo do O_3 dissolvido é controlada somente pela velocidade da reação química localizada na zona reacional (ver Fig. 5.12). Assim, considerando-se que, dependendo do pH, a oxidação do corante na fase aquosa é devido a oxidação pelas espécies O_3 e $HO^\bullet$, a velocidade de consumo do corante é descrita pela seguinte expressão cinética [16, 153]:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{O_3}[C][O_3] + k_{OH}[C][HO^\bullet] \quad (5.2)$$

onde $[C]$ é a concentração do corante em solução, $[O_3]$ e $[OH^\bullet]$ são as concentrações do ozônio e do radical hidroxila, e k_{O_3} e k_{OH} são as respectivas constantes cinéticas de segunda ordem.

Em condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, onde as concentrações do O_3 e do $HO^\bullet$ são constantes em função do tempo, a eq. 5.2 se reduz a seguinte expressão cinética:

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{\text{obs}}[C] \quad (5.3)$$

onde $k_{\text{obs}} = k_{\text{(O}_3\text{)}}[O_3] + k_{\text{(OH}\cdot\text{)}}[HO^\bullet]$ é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

De acordo com a eq. 5.3 k_{obs} é, portanto a velocidade de degradação do corante é proporcional às concentrações do O_3 e do $HO^\bullet$. Isto permite concluir que complicações cinéticas podem ocorrer devido a competição entre os processos de oxidação direta (ozônio molecular) e indireta (radical hidroxila), em virtude de variações do pH da solução, da concentração do corante e da concentração de O_3 .

Considerando-se que num dado intervalo de reação, k_{obs} é independente do tempo de reação tem-se que:

$$\int_0^t \frac{d[C]}{[C]} = -k_{\text{obs}} \int dt \quad (5.4)$$

Resolvendo-se a eq. 5.4 com respeito as variáveis C e t obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (5.5)$$

Considerando-se que $[C]$ é descrita pela absorbância o modelo de pseudo-primeira ordem pode ser verificado experimentalmente de acordo com a seguinte relação linear:

$$\ln\left(\frac{Abs}{Abs_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (5.6)$$

onde Abs_0 e Abs são as absorbâncias nos instantes $t = 0$ e t , respectivamente; k_{obs} é a constante da velocidade de descoloração de pseudo-primeira ordem e t é o tempo de ozonização da amostra.

IV.5.3.1. Investigação da cinética de descoloração dos corantes com ozônio eletrogerado

Diversos valores para as constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , podem ser encontrados na literatura [16, 43, 81, 139, 140, 142] sugerindo uma forte dependência da cinética de descoloração com as condições experimentais de ozonização. Baseado nos dados da literatura, a cinética de descoloração de um efluente com ozônio é afetado pelos seguintes fatores [16, 43, 81, 139, 140, 142]: (i) natureza química e concentração do corante; (ii) pH do meio reacional; (iii) concentração do O_3 na fase gasosa em contato com a solução e (iv) geometria do sistema difusor de gás (borbulhador) o qual controla o tamanho médio das microbolhas de $O_2 + O_3$, e, portanto, a velocidade da transferência de massa do ozônio para a fase líquida.

Uma revisão dos dados da literatura [16, 43, 71, 81, 139, 140, 142] revela que para a maioria das investigações os dados experimentais, ajustados ao modelo linear de pseudo-primeira ordem, apresentaram um baixo fator de correlação. Este fato torna difícil a comparação entre os estudos cinéticos publicados em função de fatores como: (i) concentração do O_3 e do corante; (ii) natureza química do corante; (iii) pH do meio reacional.

Os estudos relatados nesta dissertação revelaram que a baixa correlação associada ao ajuste do modelo de primeira ordem aos dados experimentais pode ser originada pelos seguintes fatores experimentais: (i) concentração relativa entre os reagentes ($[O_3]/[C]$); (ii) temperatura e pH do meio reacional e (iii) eficiência do sistema difusor que controla a homogeneidade de dispersão da mistura gasosa ($O_2 + O_3$) em solução. O estudo de ozonização, efetuado em diferentes condições experimentais, sugeriu que os fatores mencionados acima podem causar uma dependência dos valores de k_{obs} com o tempo de reação. Além disso, na maioria dos estudos relatados na literatura [16, 43, 81, 139, 140, 142] os resultados experimentais não foram corrigidos para o efeito de redução do volume da mistura reacional ocasionada pela remoção sucessiva de aliquotas para a leitura da absorbância. Este conjunto de fatores pode fazer com que para os inúmeros casos estudados a descoloração dos efluentes têxteis tenha sido pouco significativos do ponto de vista cinético.

Face ao exposto acima, um estudo minucioso de descoloração de um corante deve ser conduzido em condições bem definidas adotando-se uma abordagem experimental que permita uma análise quantitativa com exatidão analítica. Portanto, o procedimento de reinjeção da amostra deve ser o mais rápido possível, visando assim uma considerável redução nos erros aleatórios associados às sucessivas retirada das amostras no Frasco Reacional. Para as condições experimentais empregadas neste estudo (ver Fig. 4.7) o tempo

necessário para a leitura da absorbância e a reinjeção da alíquota foi curto ($t \cong 12$ s), o qual combinado com a baixa razão (volume da alíquota/volume total da solução ozonizada) ($V_a/V_t \cong 0,006$), permite concluir que o efeito da diluição é desprezível.

O conjunto experimental apresentado na Fig. 4.7 minimiza consideravelmente possíveis erros associados à aquisição dos dados experimentais, permitindo assim investigar com grande exatidão a influência sobre a cinética de descoloração de diferentes variáveis como: o pH, a natureza química do corante, a sua concentração. Neste caso, o fluxo de microbolhas, oriundo da passagem do gás através dos microporos da placa de vidro sinterizado, foi mantido sob moderada agitação com a finalidade de aumentar o tempo médio de residência das bolhas na solução.

A Figura 5.13 mostra perfis do decaimento da absorbância normalizada, Abs/Abs_0 , com o tempo de ozonização, t , para diferentes concentrações iniciais dos corantes RY 143 e RB 264. A análise da Figura 5.13 mostra que a velocidade de remoção da cor, monitorada no domínio linear da curva analítica (ver Fig. 5.2), é fortemente dependente da concentração e da natureza química do corante, resultando numa considerável diferença nos valores dos tempos de descoloração, t_d .

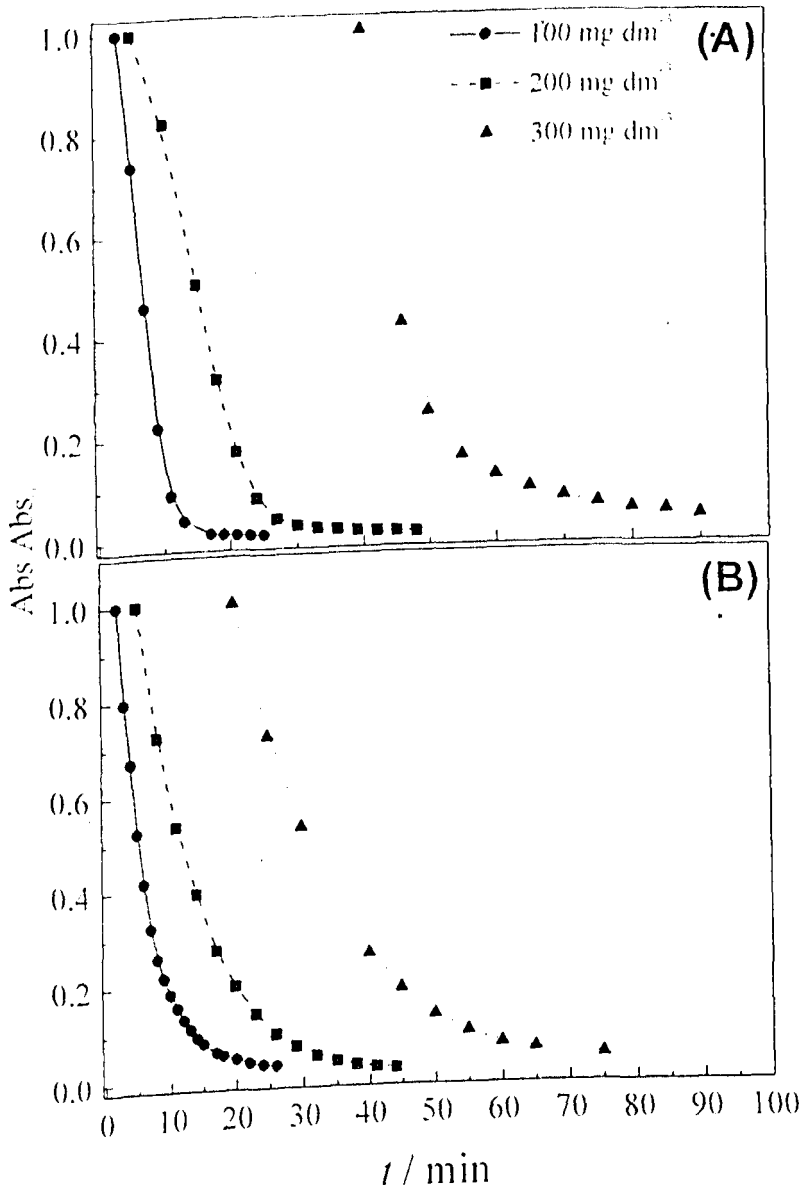


Figura 5.13. Variação da absorvância com o tempo de ozonização. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. pH = 12. (A) RV 143; (B) RB 264. $T = 25^\circ\text{C}$.

A Tabela 5.1 reúne os valores de t_d em função das diferentes condições experimentais investigadas. Neste estudo a descoloração completa da amostra ozonizada foi considerada o tempo necessário para o valor da absorvância em λ_{max} torna-se $\leq 0,01$.

Tabela 5.1. Dependência do tempo de descoloração, t_d , com o pH e C.

Corante	RY 143			RB 264		
	t_d/min			t_d/min		
	$\text{pH}=2$	$\text{pH}=7$	$\text{pH}=12$	$\text{pH}=2$	$\text{pH}=7$	$\text{pH}=12$
$[C]_0/\text{mg dm}^{-3}$						
100	30	–	25	15	–	11
200	60	–	50	35	–	32
300	100	90	80	80	65	60

A partir dos dados reunidos na Tabela 5.1 constata-se que o tempo de descoloração total das amostras é dependente do pH, da natureza química e da concentração inicial do corante, sendo que os valores de t_d referentes as altas concentrações de corante são bastante superiores aos valores obtidos em baixas concentrações.

Os dados da Tabela 5.1 mostram que em meio básico os valores de t_d são inferiores aqueles obtidos em meio ácido, sendo este comportamento mais acentuado com o aumento da concentração do corante. Os valores de t_d para o corante RB 264, tanto em meio básico quanto em ácido, são sempre menores para o corante RY 143 indicando assim uma influência da natureza química do corante sobre o processo de descoloração. O estudo de descoloração em pH neutro apresenta valores intermediários de t_d revelando um comportamento intermediário entre o meio ácido e básico. O fato dos valores de t_d aumentarem com a concentração dos corantes, em meio básico e ácido, pode ser atribuído à redução na razão $[C]_0/[O_3]$ já que a concentração do ozônio foi mantida constante.

O aumento não-linear de t_d com a razão $[C]_0/[O_3]$, mais acentuado para o caso do RB 264, pode ser atribuído a natureza da reação não homogênea localizada na interface gás/líquido [101]. Neste contexto, tem-se de acordo com o modelo do duplo-filme, que a complexidade da reação de oxidação na ZR (ver Fig. 5.12) torna-se dependente não somente da concentração do corante e do O_3 dissolvido no seio (“bulk”) da solução, mas também das atividades das espécies na interface gás/líquido que dependem do número de espécies presentes nesta região (número de espécies do corante + subprodutos).

A remoção da cor das amostras ozonizadas pode ser atribuída tanto a reação direta com a molécula de ozônio quanto ao radical hidroxila [71,140], sendo que o aumento da concentração do radical $HO^\bullet$ como consequência do aumento do pH do meio reacional acelera o processo de descoloração. Assim, as oxidações indiretas menos seletivas via espécies radicalares causa uma remoção mais efetiva da coloração devido a um intenso ataque eletrofílico aos grupos cromóforos possuidores de elevada densidade eletrônica.

A Figura 5.14 mostra gráficos representativos do estudo cinético de descoloração e os dados experimentais tratados segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Os dados experimentais de $\ln(Abs/Abs_0)$ vs. t apresentam uma excelente linearidade em todo o domínio de tempo investigado. A Figura 5.14 também mostra que o valor de k_{obs} é dependente do tempo de ozonização. A análise do modelo de pseudo-primeira ordem descrito teoricamente pelas eqs. 5.2 e 5.3 (ver pgs. 73 e 74) sugere que este comportamento pode ser causado por fatores como: (i) mudança da natureza química da zona reacional implícita na constante cinética da reação que de acordo com a teoria das colisões proposta por Maxwell e Boltzman é dependente da temperatura, simetria de contato entre as espécies e geometria da ZR); (ii) do pH do meio reacional que afeta a competição entre as distintas constantes aparentes da reação e (iii) mudança da concentração inicial do corante que influencia os valores dos diferentes k_{obs} considerados no modelo.

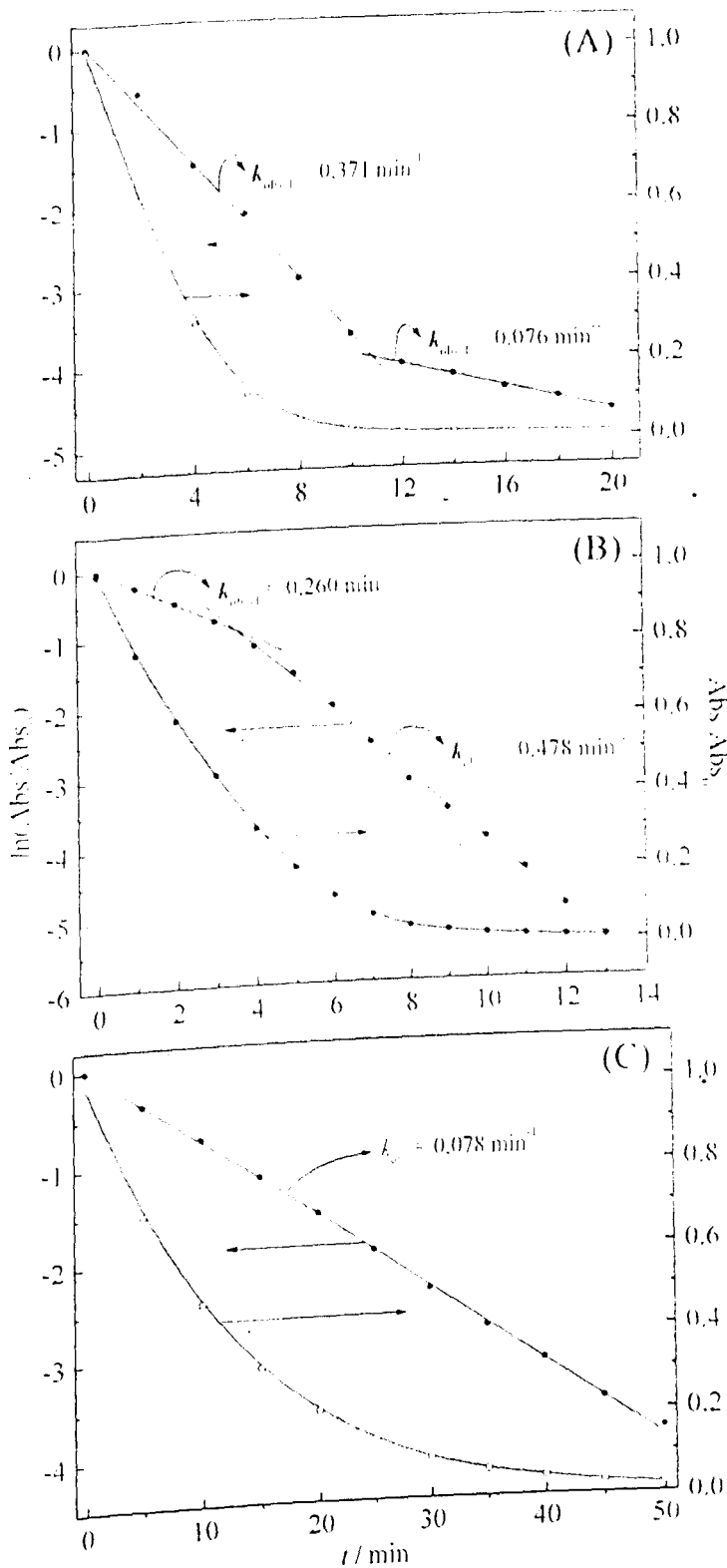


Figura 5.14. Gráficos representativos do estudo cinético de descoloração. (A) RY 143, $[C]_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, pH = 2. (B) RB 264, $[C]_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, pH = 2. (C) RY 143, $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, pH = 7. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25^\circ\text{C}$.

Diferentemente dos estudos relatados na literatura [16, 43, 81, 139, 140, 142], onde o desvio da linearidade seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem e/ou a baixa correlação dos dados experimentais é normalmente atribuído a um desvio experimental, a análise da Figura 5.14 mostra uma excelente linearidade dos segmentos gráficos $\ln(Abs/Abs_0)$ vs. t sugerindo uma dependência do k_{obs} com o tempo de reação. Este comportamento sugere que a cinética de descoloração na maioria dos casos investigados é dependente do tempo de ozonização fornecendo indícios de que o processo de fragmentação das diferentes partes da molécula do corante contribui de forma significativa no processo de descoloração.

Visando um aprofundamento do estudo cinético de descoloração, investigou-se a ozonização das amostras de corantes em função de sua concentração e do pH. A Figura 5.15 e a Tabela 5.2 mostram a variação das constantes de pseudo-primeira ordem, k_{obs-1} e k_{obs-2} , em função da concentração do corante RY 143 para os dois valores do pH. Os resultados mostram que, tanto a concentração do corante como o pH influenciam os valores das constantes k_{obs-1} e k_{obs-2} . Também se observa que, independentemente do pH do meio reacional, os valores de k_{obs-1} (Fig. 5.15A) são significativamente superiores aos valores de k_{obs-2} (Fig. 5.15B). Vale a pena destacar que o processo de descoloração é mais acentuado em pH ácido, e que os valores do k_{obs} diminuem com a concentração do corante. De acordo com a Fig. 5.15 e a Tabela 5.2 as constantes de pseudo-primeira ordem referentes aos tempos maiores da reação (k_{obs-2}), mostram uma cinética de descoloração mais rápida do que em pH básico. Um destaque na Tabela 5.2 é o fato de haver uma redução menos acentuada nos valores de k_{obs-2} , nos diferentes valores de pH, com a concentração dos corantes.

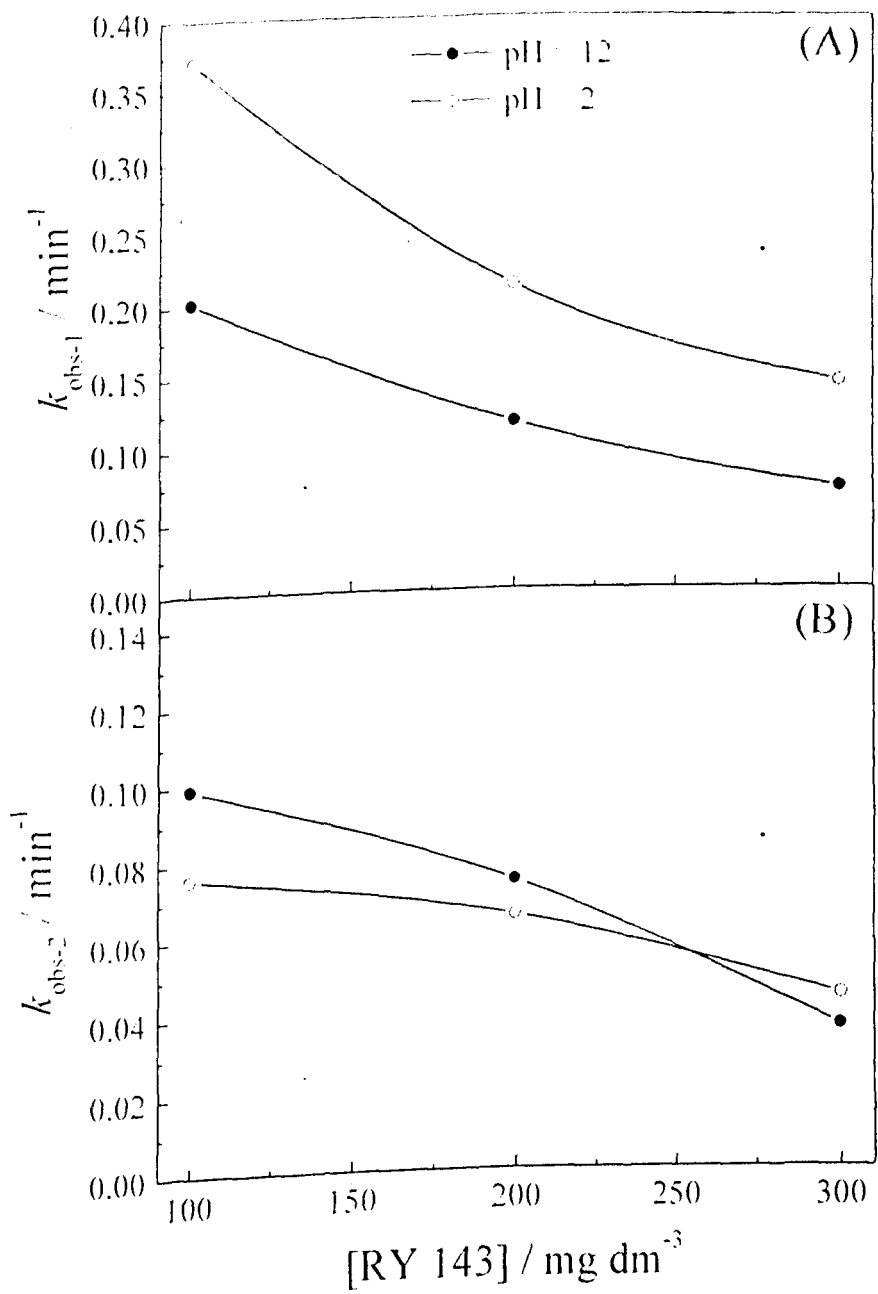


Figura 5.15. Variação das constantes de pseudo-primeira ordem, $k_{\text{obs-1}}$ e $k_{\text{obs-2}}$, em função da concentração do corante RY 143 e do pH.

Tabela 5.2. Dependência do k_{obs} com a concentração do RY 143 e o pH.

$[C]_0 / \text{mg dm}^{-3}$	pH = 2		pH = 12	
	$k_{obs,1} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs,2} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs,1} / \text{min}^{-1}$	$k_{obs,2} / \text{min}^{-1}$
100	0,371	0,076	0,202	0,099
200	0,211	0,065	0,115	0,074
300	0,142	0,044	0,069	0,036

A Figura 5.16 e a Tabela 5.3 mostram a dependência de $k_{obs,1}$ e $k_{obs,2}$ com a concentração do corante RB 264 e o pH. Os resultados mostram que, tanto a concentração do corante como o pH influenciam os valores das constantes $k_{obs,1}$ e $k_{obs,2}$. Também se observa que, independentemente do pH do meio reacional, os valores de $k_{obs,2}$ (Fig. 5.16A) são significativamente superiores aos valores de $k_{obs,1}$ (Fig. 5.16B). Vale a pena destacar que o processo de descoloração é mais acentuado em pH básico, e que os valores do k_{obs} diminuem com a concentração do corante. De acordo com a Fig. 5.16 e a Tabela 5.3 as constantes de pseudo-primeira ordem referentes aos tempos maiores da reação ($k_{obs,2}$) mostram uma cinética de descoloração mais rápida em pH básico do que em pH ácido. Um destaque na Tabela 5.3 é o fato de haver uma redução menos acentuada nos valores do $k_{obs,1}$, nos diferentes valores do pH, com a concentração dos corantes.

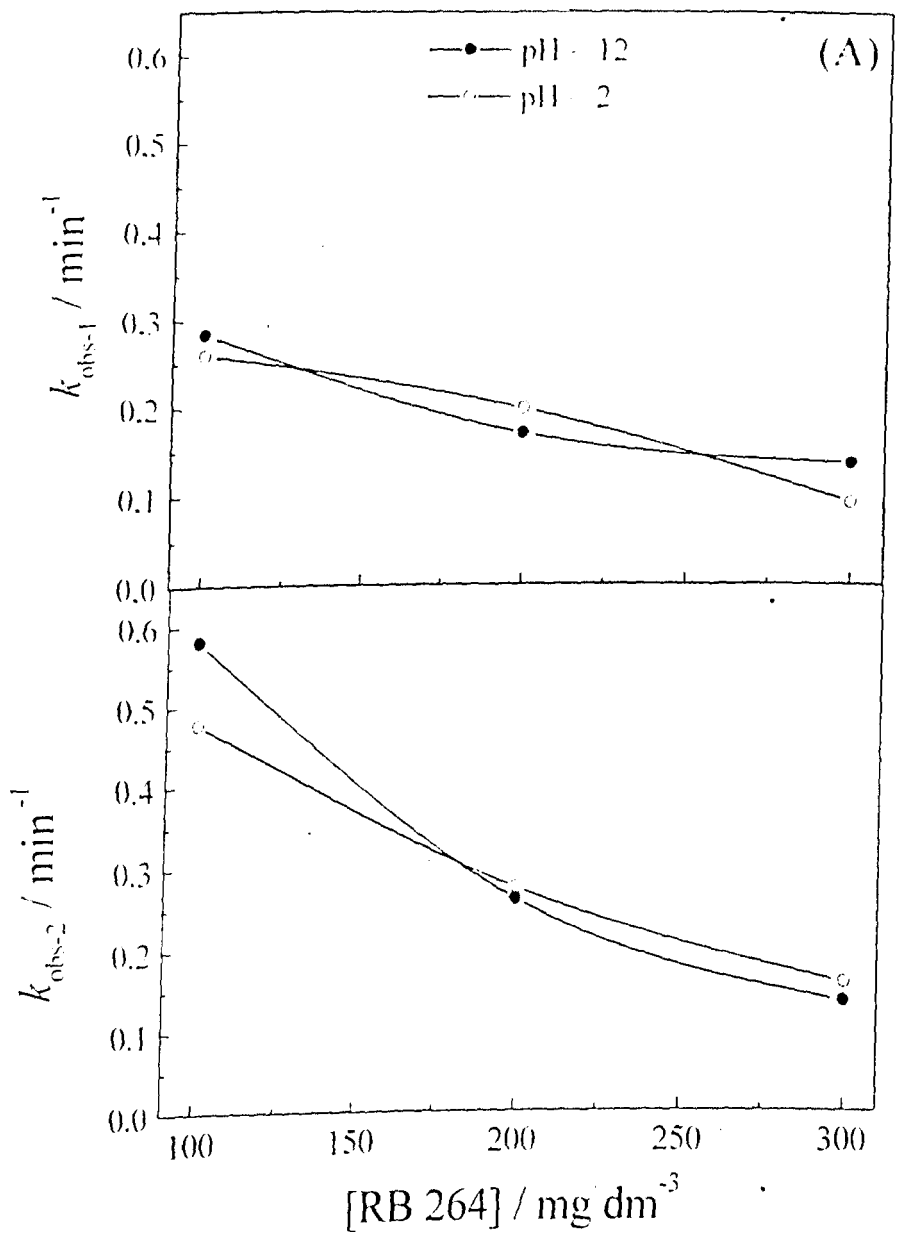


Figura 5.16. Dependência das constantes de pseudo-primeira ordem, $k_{\text{obs-1}}$ e $k_{\text{obs-2}}$, em função concentração do corante RB 264 em diferentes valores do pH.

Tabela 5.3. Efeito da concentração do corante e do pH nas constantes de velocidades para o corante RB 264.

pH	pH = 2		pH = 12	
	$[C]_0/\text{mg dm}^{-3}$	$k_{\text{obs-1}}/\text{min}^{-1}$	$k_{\text{obs-2}}/\text{min}^{-1}$	$k_{\text{obs-1}}/\text{min}^{-1}$
100	0.260	0.478	0.284	0.581
200	0.198	0.275	0.170	0.261
300	0.092	0.159	0.136	0.136

Com o objetivo de investigar a cinética de descoloração em valores de pH mais ameno, onde a oxidação por via direta e indireta podem ocorrer simultaneamente de forma significativa, efetuou-se um estudo do pH, o qual foi mantido constante em $7 \pm 0,5$ durante toda investigação. A Figura 5.17 e a Tabela 5.4 mostram a influência do pH sobre os valores das constantes de pseudo-primeira ordem, $k_{obs,1}$ e $k_{obs,2}$, para os corantes RY 143 e RB 264.

A análise dos valores de k_{obs} revela que o pH influencia de forma mais significativa os valores de $k_{obs,1}$, sendo que para ambos corantes a cinética de descoloração é mais acentuada em valores de pH ácido e básico, respectivamente, ou seja ocorre uma inverão. Já no caso dos valores de $k_{obs,2}$ a cinética de descoloração é pouco influenciada pela variação do pH, sendo que o RB 264 apresenta valores do $k_{obs,2}$ superiores ao do RY 143. Vale a pena mencionar que os valores do $k_{obs,2}$ para os diferentes corantes são ligeiramente superiores em meio aproximadamente neutro.

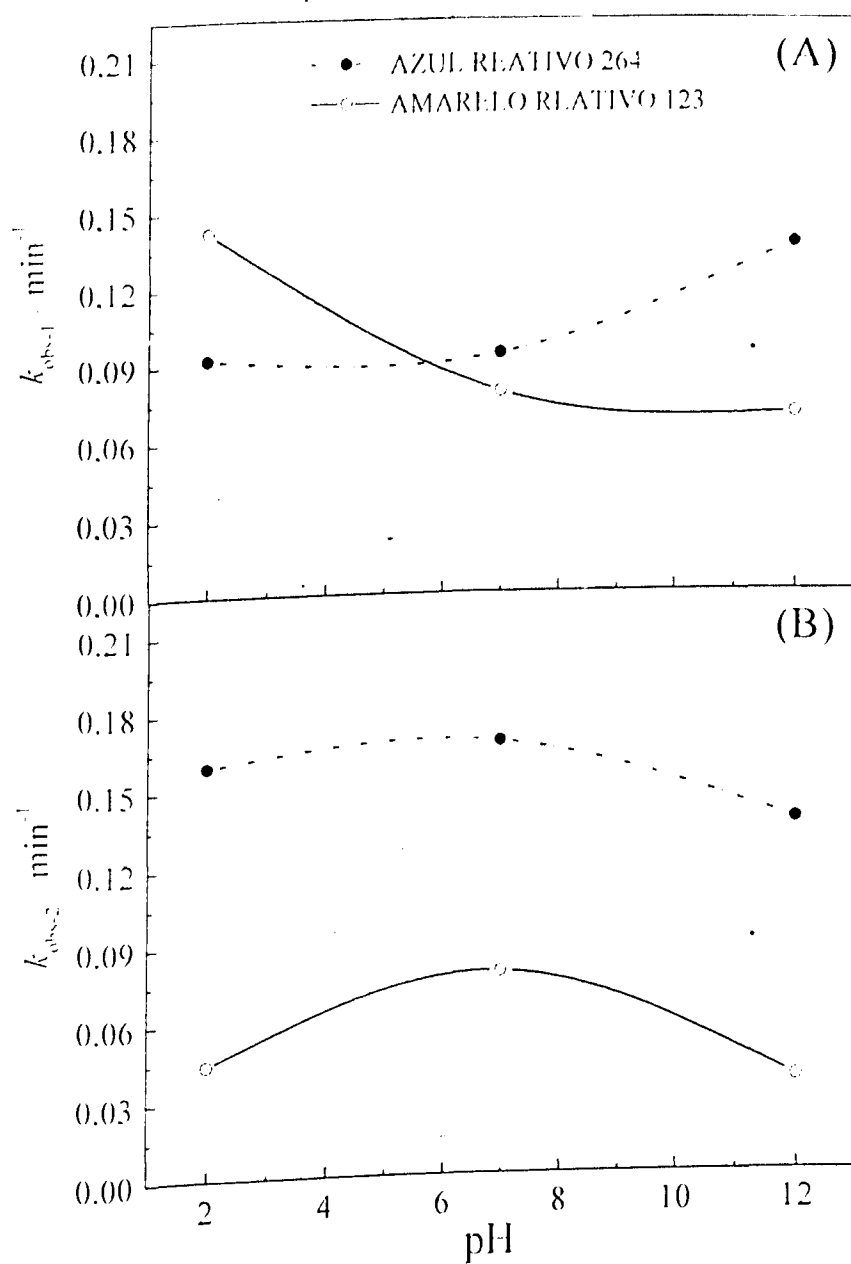


Figura 5.17. Influência do pH nas constantes de pseudo-primeira ordem, $k_{obs,1}$ e $k_{obs,2}$, para os corantes RY 143 e RB 264. $[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$. $[O_3] = 0,35 \text{ g h}^{-1}$. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 5.4. Dependência do k_{obs} com o pH das amostras do RY 143 e o RB 164.

$[C]_0 = 300 \text{ mg dm}^{-3}$	RY 143		RB 264		
	pH	$k_{\text{obs},1} / \text{min}^{-1}$	$k_{\text{obs},2} / \text{min}^{-1}$	$k_{\text{obs},1} / \text{min}^{-1}$	$k_{\text{obs},2} / \text{min}^{-1}$
2	0,142	0,044	0,092	0,159	
7	0,078	-	0,093	0,167	
12	0,069	0,036	0,136	0,136	

IV.5.3.2. Mecanismo da reação de descoloração das amostras ozonizadas

Face ao complexo comportamento apresentado pelo k_{ob} (ver Figs. 5.15-5.17) propõe-se o seguinte esquema para a reação de descoloração dos corantes:

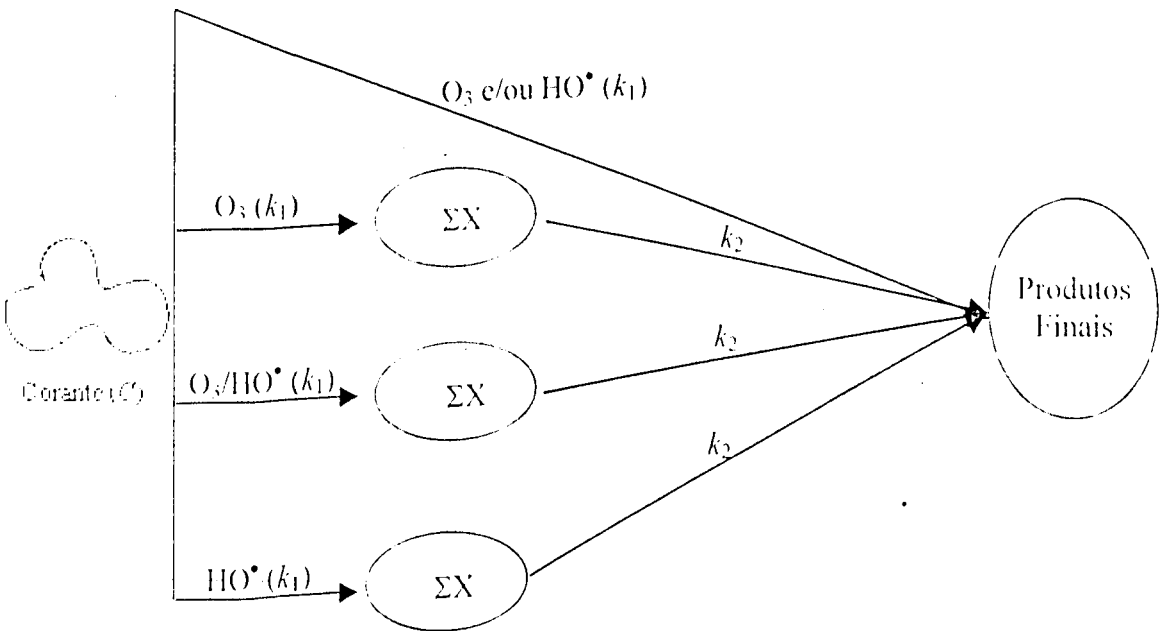


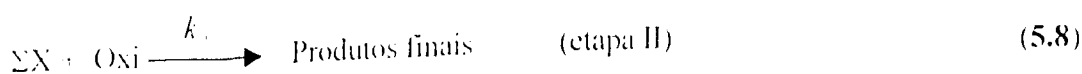
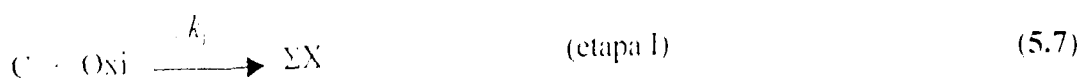
Figura 5.18. Esquema representativo da reação de descoloração/degradação das amostras dos corantes durante a ozonização.

No esquema proposto acima assume-se que a molécula do corante possui uma estrutura definida priori ao processo de ozonização, a qual muda para um conjunto de estruturas secundárias, ΣX , representativas das diferentes espécies com caráter cromóforo formadas a partir dos primeiros estágios da degradação da molécula do corante. Após sucessivas reações com as possíveis espécies oxidantes (O_3 e/ou $HO^\bullet$), a degradação das espécies representadas por ΣX resulta na formação dos produtos finais.

De acordo com o esquema de reação da Fig. 5.18 a dependência do k_{obs} com o tempo de reação resulta na formação da espécie ΣX , a qual apresenta uma cinética de reação com o

agente oxidante bastante diferente da molécula original. Portanto, em casos onde o perfil cinético é caracterizado por um único segmento linear, ou seja, onde há somente um k_{obs} , o processo relevante do ponto de vista cinético é o da fragmentação sucessiva da molécula do corante, sendo que possíveis modificações na sua estrutura não são acompanhadas por variações mensuráveis na cinética de descoloração.

Face ao exposto propõe-se a seguinte reação para descrever o processo de descoloração do efluente sintético com as diferentes espécies oxidantes envolvidas no processo de ozonização:



onde C é a molécula do corante inicial, ΣX são sub-produtos e Oxi é a espécie oxidante.

De acordo com o mecanismo, se a etapa (I) é a etapa determinante da velocidade, edv, durante toda reação tem-se:

$$v = \frac{dC}{dt} = k_1 [Oxi][C] = k_{obs-I} [C] \quad (5.9)$$

neste caso o comportamento cinético é caracterizado pela presença de um único segmento linear no perfil cinético de pseudo-primeira ordem com relação ao oxidante.

Para o caso mais complexo observado experimentalmente, onde o gráfico de pseudo-primeira ordem é caracterizado por uma mudança de inclinação pode-se propor que a etapa II torne-se a edv a partir de um tempo de reação t o qual é particular para cada caso investigado. Neste caso tem-se que:

$$v = \frac{d\Sigma X}{dt} = k_2 [Oxi][\Sigma X] = k_{obs-II} [\Sigma X] \quad (5.10)$$

A equação 5.10 descreve o segundo segmento linear do perfil cinético de pseudo-primeira ordem após o intervalo de reação t referente à oxidação inicial da espécie C (etapa I).

Nestes casos o modelo de pseudo-primeira ordem com relação ao agente oxidante pode ser representado pelas seguintes equações:

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = -k_{\text{obs}, I} t \quad (5.11)$$

$$\ln \left(\frac{\sum X}{\sum X_0} \right) = -k_{\text{obs}, II} t \quad (5.12)$$

O fato de haver uma mudança nos espectros de UV-vis com o tempo de reação implica que as espécies C e ΣX são entidades quimicamente diferentes. No entanto, visto que estas espécies possuem um máximo da absorção em comprimentos de onda próximos (ver Fig. 5.4 e 5.5; pgs. 57 e 58) a leitura da absorbância em um comprimento de onda fixo pode ser empregada para representar a cinética de descoloração em relação aos produtos C e ΣX .

Faça ao exposto, a análise dos valores de k_{obs} pode ser efetuada de acordo com os seguintes casos limites:

(i) $[O_3] \gg [HO^\bullet]$: em pH ácido a espécie oxidante dominante em solução é o ozônio molecular. Neste caso limite a oxidação direta, mais seletiva, é considerada predominante frente a oxidação indireta via espécies radicalares.

Portanto, neste caso a oxidação da molécula de corante, C, pelo ozônio pode ser representada pelas seguintes reações:



o qual prevê um k_{obs} dado por $k_2[O_3]$.

(ii) $[HO^\bullet]/[O_3] > 0$: em pH neutro ambos ozônio molecular e o radical hidroxila contribuem para o processo de descoloração (ver eq. 5.2). Portanto, neste caso a reação entre a molécula de corante, C, e as espécies oxidantes em solução pode ser representada pelas seguintes reações:



o qual prevê um k_{obs} dado por $k_2'[O_3][HO^\bullet]$.

(iii) $[O_3] \ll [HO^\bullet]$: em pH básico o radical hidroxila é o agente oxidante predominante. Assim, neste caso, a reação entre a molécula de corante, C , e o $HO^\bullet$ pode ser representada pelas seguintes reações:



o qual prevê um k_{obs} dado por $k_2'[HO^\bullet]$.

Nos diversos casos limites apresentados acima a natureza dos produtos finais é dependente do tempo de ozonização, sendo que para tempos longos de reação estes produtos são desprovidos totalmente de centros cromóforos, resultando assim na descoloração completa da amostra ozonizada.

O modelo teórico apresentado neste estudo é representativo dos diversos casos observados experimentalmente (ver Tabelas de 5.2-5.4). O comportamento apresentado pelo k_{obs} experimental em função do tempo de reação revela uma forte dependência da etapa determinante da velocidade de descoloração com o pH e a concentração do corante.

Conforme já mencionado, o fato de haver dois segmentos lineares no perfil cinético dos corantes investigados em diferentes pH's apoia os casos onde a etapa de oxidação de ΣX é relevante do ponto de vista cinético. Uma exceção a este comportamento são os casos envolvendo os corantes RB 264, em pH = 12 e RY 143, em pH = 7, ambos em $[C] = 300 \text{ mg dm}^{-3}$, onde uma única linearidade é observada. Portanto, para os casos onde $k_{\text{obs},1} > k_{\text{obs},2}$ o ataque preferencial aos centros cromóforos, que constitui a etapa inicial da reação [71, 140], é maior para tempos curtos da reação, sendo que em tempos de ozonização superiores a redução

na inclinação da reta caracteriza a oxidação de ΣX com O_3 e/ou $HO^\bullet$ como sendo a etapa cinética controladora do processo de remoção da cor. Concordantemente, para os casos onde $k_{obs-1} < k_{obs-2}$ o ataque aos centros cromóforos apresenta uma cinética mais lenta do que a oxidação de ΣX . Para o caso menos comum, onde se observa somente um k_{obs} durante toda a extensão da reação, de acordo com o modelo de reação proposto a cinética de descoloração é influenciada somente pela etapa de oxidação primária da molécula de corante e a formação de ΣX não possui relevância frente à reação de descoloração. Nestes casos, o ataque inicial aos centros cromóforos da molécula de corante domina o processo de remoção da cor durante todo o tempo de reação.

IV.5.3.3. Caracterização dos processos oxidativos elementares envolvidos na reação de ozonização

A discriminação do tipo de processo elementar ocorrendo durante a oxidação das amostras pode ser determinada experimentalmente, permitindo verificar a predominância da reação direta ou indireta. Entretanto, estudos mostram que a quantificação do radical hidroxila em solução é uma difícil tarefa experimental devido a sua elevadíssima reatividade com todas as espécies em fase aquosa resultando numa concentração estacionária muito baixa ($< 10^{-12}$ mol dm⁻³) [153]. Os problemas relacionados a este tipo de quantificação foram recentemente discutidos por von Gunten [153].

Faça a estas considerações, no presente trabalho, a discriminação entre os processos direto e indireto foi feita assumindo-se que em meio ácido e básico as espécies oxidantes em concentração apreciável são o O_3 e $HO^\bullet$, respectivamente. Assim, a quantificação da reação de descoloração, devido aos processos direto e indireto, pode ser efetuada a partir da análise do parâmetro, R_k , o qual é definido pela seguinte razão:

$$R_k = \frac{k_{obs}^{HO^\bullet}}{k_{obs}^{O_3}} \quad (5.19)$$

A partir da eq. 5.19 pode se distinguir os seguintes casos limites: (i) $R_k < 1$: reação de oxidação via processo indireto; (ii) $R_k = 1$: reação de oxidação via processo direto e (iii) $R_k \gg 1$: reação de oxidação via processo indireto.

1. ambos processos, indireto e direto, são importantes. A Figura 5.19 mostra a dependência de R_k com a concentração dos corantes RY 143 e RB 264.

A análise dos dados da Fig. 5.19 mostra que os valores de R_k , calculados para os diferentes domínios da reação (k_{obs-1} e k_{obs-2}), permanecem no intervalo de $\sim 0,4$ a $1,5$. Estes resultados revelam que a influência da concentração do corante sobre o processo de descoloração abrange todo os casos limites mencionados acima. Comparando-se os valores de R_k com os valores de t_d (ver discussão item 5.2.1) constata-se que os valores de $R_k > 1$ são característicos de uma descoloração mais acentuada em decorrência da predominância da oxidação da molécula do corante via reação indireta com o radical hidroxila.

Outro aspecto relacionado ao processo de descoloração refere-se à influência do tempo de reação sobre os valores de R_k . A Figura 5.19A mostra que o corante RY 143 exibe uma independência do R_k com a concentração no estágio inicial do processo de descoloração, onde ocorre o predomínio da reação de oxidação via processo direto. A Figura 5.19B mostra que o corante RB 264 exibe um comportamento diferente, sendo que o valor de R_k é mínimo em valores intermediários da concentração deste corante. A análise dos dados experimentais para os tempos de reação mais longos mostra, para ambos os corantes, um decréscimo linear dos valores de R_k com o aumento da concentração indicando assim uma mudança gradual de comportamento, sendo a cinética de descoloração via processo indireto gradativamente substituída pelo processo oxidativo via ozônio.

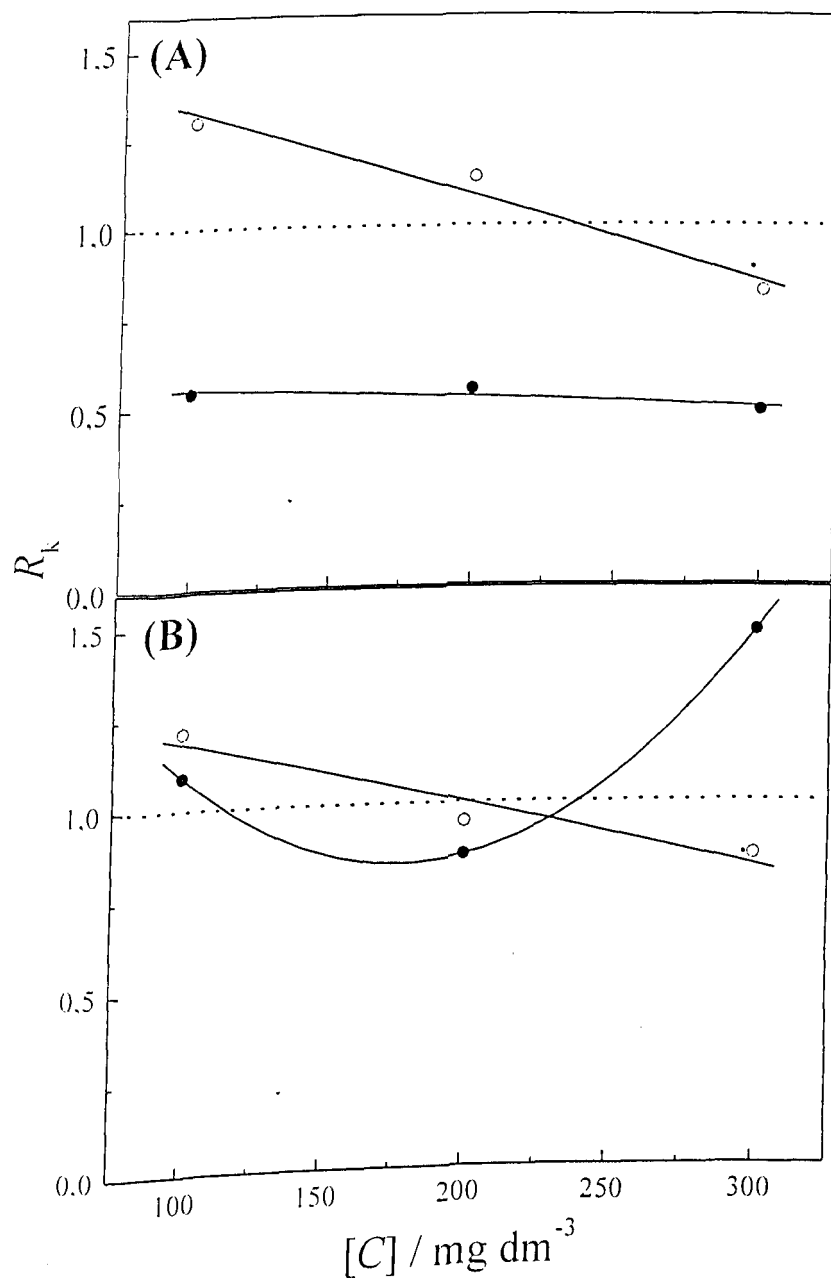


Figura 5.19. Influência da concentração e da natureza do corante sobre o parâmetro R_k . (A) RY 143; (B) RB 264. Tempo de reação: (•) curto; (o) longo.

IV.5.4. Dependência do ozônio residual com o tempo de ozonização

Um dos principais problemas relacionado ao uso do ozônio no tratamento de efluentes aquosos está associado à perda parcial de ozônio para a atmosfera [16, 42, 80, 81]. Diversos tratamentos, usando diferentes sistemas dispersores, têm sido investigados para contornar este inconveniente que eleva o custo do tratamento do efluente. Dentre as diversas contribuições da literatura vale a pena destacar o sistema dispersor de gases, com elevada eficiência para o transporte de massa da fase gasosa para a fase aquosa proposto por Yung-Chien Hsu *et al.* [71], o qual apresenta um aproveitamento do ozônio de até 90%.

Nesta dissertação o ozônio residual foi monitorado em função do tempo de reação através da análise espectrofotométrica dos gases provenientes do Frasco Reacional (ver Fig. 4.7). Na maioria dos estudos, constatou-se que o aproveitamento do ozônio é máximo somente para curtos tempos de reação devido ao decréscimo exponencial da captura do ozônio acompanhar a velocidade de descoloração e de remoção do COT. A Figura 5.20 mostra um perfil representativo da dependência da eficiência de consumo do O_3 , η , com o tempo de ozonização, t . Os valores de η foram calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{A_{FE} - A_t}{A_{FE}} \quad (5.20)$$

onde A_{FE} e A_t são a absorbância do ozônio no estado estacionário e instantâneo, respectivamente, medidas em $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$.

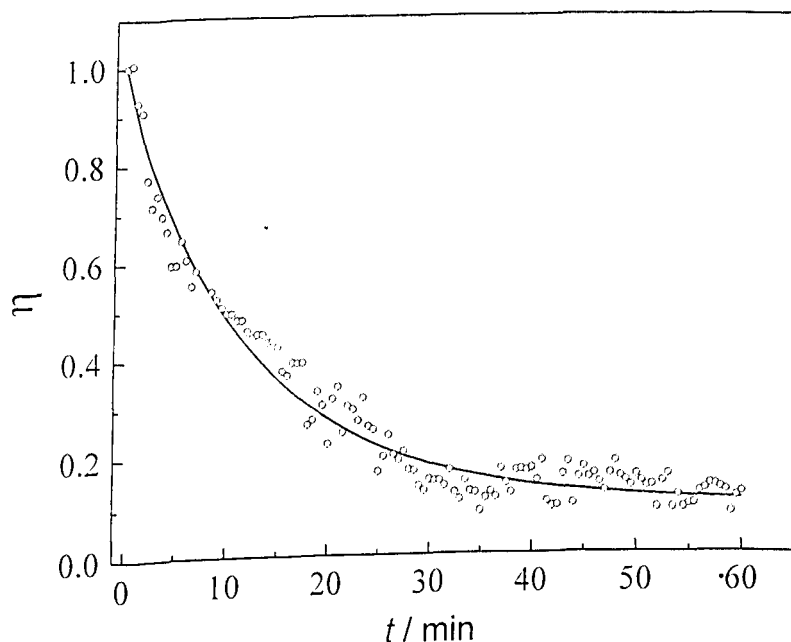


Figura 5.20. Perfil representativo da dependência da eficiência de consumo do O_3 , η , com o tempo de ozonização, t .

Vale a pena mencionar que o tempo para a saturação da solução com ozônio no Frasco Reacional é de ~ 15 s. Portanto, para tempos superiores a 15 s os valores de η correspondem à quantidade do O_3 verdadeiro capturado pela solução, ou seja, da parcela de ozônio consumida durante a oxidação do corante.

De acordo com a literatura [16, 42, 80, 81] o parâmetro η , ou seja, o grau de aproveitamento do ozônio introduzido na fase aquosa, é dependente dos seguintes fatores: (i) tempo médio de residência das bolhas na fase líquida; (ii) diâmetro médio das bolhas de gás (O_2/O_3) formadas no sistema difusor; (iii) concentração do ozônio na fase gasosa.

Do ponto de vista experimental, o valor de η para um mesmo sistema difusor, pode ser otimizado manipulando-se os fatores (i) e (ii), ou seja, aumentando a altura da coluna do líquido no Frasco Reator e introduzindo convecção no sistema reacional. O uso de sistemas de tratamento que permitem uma elevação do percurso do fluxo gasoso no tanque reacional também contribui para um aumento significativo nos valores de η . A otimização do sistema difusor de gás tem elevado consideravelmente o grau de aproveitamento do ozônio em tanques de tratamento possuidores de diferentes geométricas [42].

V.6. Conclusão e perspectivas

A revisão bibliográfica, juntamente com os resultados dos estudos de descoloração e degradação de efluentes sintéticos contendo os corantes RY 143 e RB.264 mostram que a ozonização é uma tecnologia com elevado potencial para a descoloração e o aumento da biodegradabilidade dos efluentes da indústria têxtil.

Os resultados experimentais do estudo de descoloração por oxidação direta (O_3) e indireta ($HO^\bullet$) revelaram que a remoção da cor dos efluentes sintéticos é pouco influenciada pelo pH, sendo, no entanto dependente da natureza química do corante. Este comportamento é explicado baseado na capacidade destas espécies oxidantes destruir preferencialmente os centros cromóforos dos corantes reativos. Observou-se que a oxidação indireta é ligeiramente mais eficiente para a descoloração das amostras devido ao alto potencial de oxidação do radical hidroxila e consequentemente o ataque efetivo aos centros cromóforos da molécula dos corantes investigados. As diferenças no tempo de descoloração em função da natureza do corante foi atribuída à influência da estrutura dos corantes. O RB 264 que apresenta um maior número de centros cromóforos na molécula, permitindo um ataque mais eficiente a estes centros nucleofílicos, apresentando uma rápida destruição do sistema conjugado resultando numa rápida remoção da cor do efluente.

O estudo da remoção da DQO e do COT em função do tempo de ozonização mostrou que o meio básico propicia condições mais favoráveis para a degradação da molécula dos corantes. Este resultado é atribuído ao elevado potencial de oxidação do radical hidroxila, causando um ataque menos seletivo, oxidando simultaneamente tanto o corante como os subprodutos da fragmentação primária da molécula. Tal resultado é consistente com a remoção da matéria orgânica em solução ser pouco influenciada pela natureza química do corante. Em condições ótimas da ozonização os valores máximos da redução da DQO e do COT nas amostras ozonizadas são de 81 e 71%, respectivamente.

A análise do parâmetro $\gamma (= DQO/COT)$ em função do tempo de ozonização e da natureza do corante sugere uma maior degradabilidade do efluente sintético à degradação biológica em pH básico.

A análise do pH das amostras ozonizadas com o tempo de reação mostrou que a decomposição do ozônio em fase aquosa, associado a natureza química dos subprodutos da reação, resulta numa redução do pH em todo os casos investigados.

A análise por CLAE das amostras com o tempo de ozonização revelou a formação de cinco produtos, dentre os quais foram identificados como produto principal os ânions oxalato e formiato juntamente com traços de sulfato.

O estudo da descoloração dos corantes conduzido em diferentes condições experimentais revelou nos processos direto, indireto e misto uma cinética de descoloração de pseudo-primeira ordem. Além disso, foi detectado na maioria dos casos uma dependência da cinética de descoloração com o tempo de ozonização, comportamento caracterizado pela presença de dois segmentos lineares na curva cinética. Para compreensão deste complexo comportamento foi proposto um mecanismo de reação onde é considerada a formação de subprodutos, ΣX , que precedem a etapa final da fragmentação continuada da molécula orgânica em solução. Nos diversos casos limites analisados, a luz do modelo proposto, a natureza dos produtos finais é dependente do tempo de ozonização. Assim, para tempos longos da reação os produtos da degradação são desprovidos totalmente de centros cromóforos resultando assim na descoloração completa do efluente sintético.

O estudo do parâmetro $R_k [= k_{obs}^{HO\cdot} / k_{obs}^{O_3}]$ sugere que o processo de oxidação através do radical hidroxila predomina em tempos longos de ozonização, enquanto que o processo de oxidação direta como o ozônio predomina em tempos curtos.

A degradação dos efluentes sintéticos, empregando-se o ozônio como agente oxidante primário, indica que essa tecnologia é bastante promissora como coadjuvante ao processo biológico para o tratamento de efluentes da indústria têxtil. A ozonização na forma de POA mostrou-se muito eficiente para a produção do radical hidroxila, flexibilizando consideravelmente o uso do ozônio tanto para a remoção da cor do efluente como para a diminuição da carga de matéria orgânica em solução (mineralização parcial).

A investigação do uso do ozônio gerado eletroquimicamente, no tratamento de efluentes sintéticos da indústria têxtil, mostrou que a tecnologia eletroquímica é bastante promissora devido a eficiente descoloração/degradação propiciada por essa tecnologia, justificando o maior custo associado a demanda de energia elétrica.

Em virtude dos resultados promissores obtidos neste trabalho considera-se como estudo futuro a degradação de amostras reais da indústria têxtil. Neste contexto, um aspecto importante a ser levado em consideração será a otimização da concentração de ozônio e o tempo de reação para que haja uma redução na concentração das espécies recalcitrantes de modo a elevar a susceptibilidade à degradação via processo biológico.

VI.7. Referências bibliográficas

1. Pure and Applied Chemistry, *Special Topic Issue in Eletrochemistry and Interfacial Chemistry for the Environment* **2001**, 73, 1819-2065.
2. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 78.
3. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 8 (third ed.). Ed John Wiley & Sons 1990.
4. Spadaro, J. T.; Gold, M. H.; Renganathan, V.; *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, 58, 2397.
5. Nigam, P.; Banat, I. M.; Singh, D.; Marchant, R.; *Process. Bioch.* **1996**, 31, 435.
6. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B.; *Quím. Nova* **2000**, 23, 71.
7. Vandevivere, P. V.; Bianch, R.; Verstraete, W.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, 72, 289.
8. Mangold, J.; *Calquim.* **1995**, 34.
9. Alcantara, M. R.; Daltin, D.; *Quím. Nova* **1996**, 19, 320.
10. Weber, E. J.; Stichney, V. C.; *Wat. Res.* **1993**, 27, 63.
11. Pierce, J.; *Towards Cleaner Environ.* **1994**, 110, 131.
12. Lin, S. H. E.; Lin, C. M.; *Wat. Res.* **1993**, 27, 1743.
13. Szpyrkowicz, L.; Juzzolino, C.; Kaul, S. N.; *Wat. Res.* **2001**, 35, 2129.
14. Szpyrkowicz, L.; Grandi, F.; *Toxicol. Environ. Chem.*; **1996**, 56, 23.
15. Naumezyk, J.; Szpyrkowicz, L.; Grandi, F. Z.; *Water Sci. Tech.* **1996**, 11, 17.
16. Chu, W.; Ma, C-W; *Wat. Res.* **2000**, 34, 3153.
17. Lorimer, J. P.; Mason, T. J.; Plates, M.; Phull, S. S.; Walton, D. J.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1957.
18. Hodgson, A.; Sheldon, J.B.; Alan, J. H.; Stevenson, B.; *Environ. Conf.* **1997**, 1, 307.
19. Kirby, N.; Marchant, R.; Mc Mullan, G.; *Fems Microbiol. Lett.* **2000**, 188, 93.
20. Chung, K-T; Cerniglia, C.E.; *Mut. Res.* **1992**, 277, 201.
21. Brown, M. A.; Devito, S.C.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol* **1993**, 23, 249.
22. Kosaka, K.; Yamada, H.; Shishida, K.; Echigo, S.; Minear, R.A.; Tsuno, H.; Matsui, S.; *Wat. Res.* **2001**, 35, 3587.
23. Shu, H-Y; Huang, C-R; Chang, M-C; *Chemosphere* **1994**, 29, 2597.
24. Bitton, G.; *Wastewater Microbiology*, Ed Willey-Liss, New York, 1994.

25. Lin, S.H.; Lai, C.L.; *Wat. Res.* **2000**, *34*, 763.
26. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N.; *Wat. Res.* **2000**, *34*, 927.
27. Barr, D. P.; Aust, S.D.; *Environ Sci. Technol.* **1994**, *28*, 79.
28. Manimekalai, R.; Swaminathan, T.; *Bioprocess. Eng.* **2000**, *22*, 29.
29. Kirby, N.; Mullan, G. Mc; Marchant, R.; *Biotech. Lett.* **1995**, *17*, 761.
30. Couto, S. R.; Rivela, I.; Munoz, M. R.; Sanroman, A.; *Biores. Technol.* **2000**, *74*, 159.
31. Hu, T. L.; *Wat. Sci. Technol.* **1998**, *38*, 299.
32. Russ, R.; Rau, J.; Stolz, A.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, *66*, 1429.
33. Coughlin, M. F.; Kinkle, B. K.; Bishop, P. L.; *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *23*, 341.
34. Machuca, A.; Aoyama, H.; Duran, N.; *Biochem. Res. Com.* **1999**, *256*, 20.
35. Goodell, B.; Jellison, J.; Daniel, G.; Paszanski, A.; Fekete, F.; Krishnamurthy, S.; Jun, L.; Xu, G.; *J. Biotechnol.* **1997**, *53*, 133.
36. Durán, N.; Machuca, A.; *Holz als roh und werstoff* **1995**, *53*, 346.
37. Chamarro, E.; Marco, A.; Prado, J.; Esplugas, S.; Química & Sociedade, ½, Sociedade Chilena De Química, 1996, 28-32.
38. Konsowa, A. H.; *Desalination*, **2003**, *158*, 233.
39. Glaze, W. H.; Kang, J. W.; Chapin, D. H.; *Ozone Sci. & Eng.* 1987, *9*, 335.
40. Bigda, R.J.; *Chem. Eng. Progr.* **1995**, *91*, 62.
41. Hachem, C.; Bocquillon, F.; Zahraa, O.; Bouchy, M.; *Dyes and Pigments* **2001**, *49*, 117.
42. Koch, M.; Yediler, A.; Lienert, D.; Insel, G.; Kettrup, A.; *Chemosphere* **2002**, *46*, 109.
43. Kusvuran, E.; Gulnaz, O.; Irmak, S.; Atatur, O. M.; Yavuz, H. I.; Erbatur, O.; *J. Hazardous Materials B* **2004**, *109*, 85.
44. Baban, A.; Yediler, A.; Lienert, O.; Kemerdere, N.; Kettrup, A.; *Dyes and Pigments*, **2003**, *58*, 93.
45. Rathi, A. Rajor, H. K., Sharma, R.K.; *Journal of Hazardous Materials B* **2003**, *102*, 231.
46. Nicole, I.; De Laat, J.; Dore, M.; Duguet, J. P.; Bonnel, C.; *Wat. Res.* **1990**, *24*, 157.
47. Chen, R.; Pignatello, J. J.; *Sci. Tech.* **1997**, *31*, 2399.
48. Braun, A. M.; Viriot, M. L.; André, J. C.; Braun, A. M.; *Ind. Photochem.*; Eds. Cpie-Ensic; Nancy, France: 1990, A, 413.
49. Kurbus, T., Slokar Y. M.; Le Merechal, A. M.; Voncina, D.B.; *Dyes and Pigments* **2003**, *58*, 171.

50. Shu, H. Y.: *The Kinetic Study of the Azo Dyes Photolytic Ozonation and Photolitic Hydrogen Peroxide Oxidation*, Tese de Doutorado, New Jersey Institute of Technology, 1990.
51. Fenton, H. J. H.; *J. Chem. Soc.* **1894**, 65, 899.
52. Hoffmann, M.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
53. Sarria, V.; Kenfack, S.; Guillod, O.; Pulgarin, C.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem.*; **2003**, 159, 89.
54. Torrades, F.; Pérez, M.; Mansilla, H. D.; Peral, J.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem.* **2003**, 53, 1211.
55. Goi, A.; Trapido, M.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem.* **2002**, 46, 913.
56. Pérez, M.; Torrades, F.; García Hortal, J. A.; Domenech, X.; Peral, J.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem.* **1997**, 109, 281.
57. Eliminación de Contaminantes por Foto Catálisis Heterogénea, Cooperación Iberoamericana, **1995**. Monografía CYTED. Disponível no site: www.cytcd.org. Acessado em Janeiro de 2005.
58. Peyton, G. R.; Glaze, W. H.; *Environ. Sci. Tech.* **1988**, 22, 761.
59. Lin, S. H.; Peng, C.F.; *Wat. Res.* **1996**, 30, 587.
60. Kou, W.G.; *Wat. Res.* **1992**, 26, 881.
61. Ghaly, Y. M.; Hartel, G.; Mayer, R.; Haseneder, R.; *Waste Manage.* **2001**, 21, 41.
62. Legrini, A.; Oliveros, E. Braun, A.M.; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
63. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J.T.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
64. Peralta-Zamora, P.; Kunz, A.; Moraes, S.G.; Pelegrini, R.; Moleiro, P.C.; Reyes, J.; Durán, N.; *Chemosphere* **1999**, 38, 835.
65. Vinodgopal, K.; Wynkoop, D. E.; Kamat, P.V.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 1660.
66. Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanaga, T.; *Wat. Res.* **2000**, 34, 327.
67. Poullos, I.; Actopoulou, I.; *Environ. Technol.* **1999**, 20, 479.
68. Wang, Y. Z.; *Wat. Res.* **2000**, 34, 990.
69. Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **1983**, 17, 173.
70. Staehelin, S.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 1209.
71. Hsu, Y-C; Chen, J-T; Yang, H-C, Chen, J-H.; *AIChE J.*, **2001**, 47, 169.
72. Beltrán, F.J.; González, M. And Álvarez, P., *Ingeniería Química* **1997**, 331, 161.
73. Bailey, P.S.; *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, Ann Arbor Science Publishers, Michigan, 1972.

74. Hoigné, J.; Bader, H.; *Ozone Sci. & Eng.* **1979**, *1*, 73.
 75. Staehelin, S.; Hoigné, J.; *Vom Wasser*, **1983**, *61*, 337.
 76. Gottschalk, C.; Libra, J.A. And Saupe, A.; *Ozonation of Water and Wastewater. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*, Wiley-Vch, Weinheim, Germany, 2000.
 77. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A. And Marotta, R.; *Catalysis Today* **1999**, *53*, 51.
 78. Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **1983**, *17*, 185.
 79. Lin, S. H.; Liu, W. Y.; *Environ. Technol.* **1994**, *15*, 299.
 80. Shu, H.; Huang, C.; *Chemosphere* **1995**, *31*, 3813.
 81. Zhang, F.; Yediler, A.; Liang, X.; Kettrup, A.; *Dyes and Pigments*, **2004**, *60*, 1.
 82. Gulyas, H., Von Bismarck, R. E Hemmerling, L.; *Water Sci. Technol.* **1995**, *32*, 127.
 83. Shishida, K., Haruki, H., Kamio, K., Yamada, H., Kosaka, K. E Matsui, S.; *J. Jpn Soc. Waste Manage. Experts* **1999**, *10*, 247.
 84. Sarasa, J.; Roche, M. P.; Ormad, M. P.; Gimeno, E.; Puig, A.; Ovelheiro, J. L.; *Wat. Res.* **1998**, *32*, 2721.
 85. Arslan, L.; Balcioglu, I. A.; Tuhkanen, T.; *Environ. Technol.* **1999**, *20*, 921.
 86. Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A.; *J. of Photochem. of Photob. A: Chem* **2000**, *130*, 35
 87. De Moraes, S. G.; Freire, R. S.; Duran, N.; *Chemosphere* **2000**, *40*, 369.
 88. Schönbein, C. F.; *Comptes Rendus Hebd. Séances Acad. Sci.* **1840**, *10*, 706.
 89. Langlais, B.; Reckhow, D.A.; Brink, D. R.; *Ozone in Water Treatment. Application and Engineering*, Lewis Publishers, Chelsea: Michigan, 1991.
 90. Yao, C. C. D.; Haag, W. R.; *Wat. Res.* **1991**, *25*, 761.
 91. Ullmann's: *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a Ed., Vch Verlagsgesellschaft (Germany), 1991, 415-419.
 92. Bailey, P. S.; *Ozonation in Organic Chemistry*, Academic Press: New York, 1978, Vol. 1, p. 8.
 93. Kinman, R.N.; *Crit. Rev. Environ. Contr.* **1975**, *5*, 141.
 94. Hoigné, J.; Bader, H.; *Ozonation of Water: Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes*, Proc. 3rd Ioa Congress, Paris, France, 1977.
 95. Hoigné, J.; Bader, H.; *Rate Constants for Reactions of Ozone with Organic Pollutants and Ammonia in Water*, Ioa Symp., Toronto, Canada, 1977.
 96. Hoigné, J.; Bader, H.; *Prog. Wat. Technol.* **1978**, *10*, 657.
 97. Rice, R.G.; *Ozone Sci. & Eng.*, **1997**, *18*, 477.
-

98. Staehelin, S.; Hoigné, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 676.
99. Tomiyasu, H.; Fukutomi, H.; Gordon, G.; *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2962.
100. Von Siemens, W.; *Poggendorff's Ann.* **1857**, 102, 120.
101. Carlins, J. J.; Clark, R. G. Em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A., Eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, Vol. 1, p. 41-75.
102. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 880
103. Bensen, S. W. Em *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, P. 405
104. Popovich, M. P.; Zhitnev, Y. N.; Filippov, Y. V.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1971**, 45, 2.
105. Cromwell, W. E.; Manley, T. C. Em *Ozone Chemistry and Technology*, Advances in Chemistry Series. No.21, American Chemical Society: Washington, 1959, p. 304.
106. Rosen, H. M.; Em *Ozone in Water and Wastewater Treatment*, Ann Arbor Science: Michigan, 1972. p. 101.
107. Groth, W.; *Z. Phys. Chem* **1937**, 37, 307.
108. Wulf, O. R.; Melvin, E. H.; *Phys. Rev.* **1931**, 38, 330.
109. Duron, B. Em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A., Eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, Vol. 1, p. 77
110. Tatapudi, P.; Fenton, J. M. Em *Environmental Oriented Electrochemistry*; Sequeira, C. A. C., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1994, p. 103.
111. Foller, P. C. Em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A. N., Eds.; Ann Arbor Science: Michigan, 1982, Vol. 1, p. 85.
112. Da Silva, L. M.; Em *Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados*; Tese de Doutorado, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, 2004.
113. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1871.
114. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, 48, 699.
115. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 506.
116. Foller, P. C.; Kelsall, G. H.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, 23, 996
117. Da Silva, L. M.; Franco, D.V.; Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3977
118. Foller, P. C.; Goodwin, M. L.; *Chem. Eng. Progress* **1985**, 81, 49.
119. Stucki, S.; Theis, G.; Kötzt, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 367.
120. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötzt, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, 17, 773.

121. Babak, A. A.; Amadelli, R.; De Battisti, A.; Fateev, V. N.; *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1597.
122. Wabner, D. W.; Grambow, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 95.
123. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 259.
124. Chernik, A. A.; Drozdovich, V. B.; Zharskii, I. M.; *Russ. J. Electrochem.* **1997**, 33, 264.
125. Alternative Disinfectants and Oxidants, Environment Protection Agency (EPA), 1999. Disponível no site: www.epa.gov/safewater/mdbp/Alternative_Disinfectant_Guidance.pdf, acessado em Setembro de 2004.
126. Hughes, D.; *The Toxicity of Ozone. Occupational Hygiene Monograph*, no. 3. Science Reviews Ltd., 1979.
127. Lipman, M. Ozone. En: *Environmental and Occupational Diseases*. 2nd Edition. Edited By W.N. Rom. Little, Brown And Company, 1992. p. 489-501.
128. Gecities site, www.geocities.com/ojoronon/OZ.HTM, acessado em Setembro de 2004.
129. Mark, H.F.; Othmer, D.F.; Overberger, C.G. And Seaburg, G.T.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4ª Ed., Wiley-Interscience Publication, New York (USA), 1992.
130. Hoigné, J.; Bader, H.; Haag, W.R.; Staehelin, J.; *Wat. Res.* **1985**, 19, 173.
131. Camel, V.; Bermond, A.; *Wat. Res.* **1998**, 32, 3208.
132. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; Boodts, J. F. C.; “Caracterização Eletroquímica de um Reator para a Geração de Ozônio”. XVI Congresso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, San José, Costa Rica, Livro de Resumos, 11-13/02/2004.
133. Da Silva L. M., Franco D. V., Jardim, W. F.; J. F. C. Boodts, “Development of an electrochemical reactor for ozone production from electrolysis of acid solutions using two-dimensional electrodes”, em preparação.
134. Leitzke, O.; *Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase*, in Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, **1977**, p. 164.
135. Hewes, C. G.; Davison, R. R.; *AIChE J.* **1971**, 17, 141.
136. Silva, O. S. A. da. *Análises Físico-Químicas para Estações de Tratamento de Esgotos*. São Paulo: ABES; CETESB, 1977
137. Ramalho, R.S.; *Tratamiento de aguas residuales*, Ed. Reverté, S.A., Barcelona (Espanha), 1991.
138. Orguz, E.; Keskinler, B.; Celik, Z.; *Dyes and Pigments* **2005**, 64, 101
139. Seleuk, H.; *Dyes and Pigments* **2005**, 64, 217.
140. Arslan-Alaton, I.; *Chemosphere* **2003**, 51, 825.
141. Alaton, I. A.; Balcioglu, I.A.; Bahnemann, D. W.; *Wat. Res.* **2002**, 36, 1143.
142. Arslan, I.; Balcioglu, I. A.; *Desalination* **2000**, 130, 61.

143. Tzitzzi, M.; Vayenas, D.V.; Lyberatos, G.; *Wat. Sci. Tech* **1994**, 29, 151.
 144. Liakou, S.; Pavlou, S.; Lyberatos, G.; *Wat. Sci Tech* **1997**, 35, 279.
 145. Sotelo, J. L.; Benitez, F. J.; Beltran-Heredia, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 39.
 146. Hoigné, J.; Bader, H.; *Wat. Res.* **1976**, 10, 377.
 147. Gurol, M. O.; Singer, P.C.; *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 377.
 148. Lopez, A.; Ricco, G.; Mascolo, G.; Tiravanti, G.; Pinto, A. C.; Passino, R.; *Wat. Sci. Tech* **1998**, 38, 239.
 149. Koyunchu, I.; Afsar, H.; *J. Environ. Sci. Health A* **1996**, 31, 1035.
 150. Perkins, W. S.; Edward, L.S.; Smith, M.C.; *Textile Chem Col. Am. Dyest. Rep.* **2001**, 3, 39.
 151. Marco, A.; Esplugas, S.; Saum, G.; *Wat. Sci. Tech* **1997**, 35, 321.
 152. Chen, L. C.; *Wat. Res.* **2000**, 34, 974.
 153. von Gunten, U.; *Wat. Res.* **2003**, 37, 1443.
-

Anexo I – Resultados Experimentais

Tabela 1: Parâmetros investigados na descoloração e degradação dos corantes em pH = 2.
Corante RY 143.

t / min	A ₄₂₁	A/A ₀	DQO	DQO/DQO ₀	COT	COT/COT ₀	γ	PH
0	-	-	263,2	1	105,3	1	2.50	2
2	1,97	1	203,3	0,83	102,2	0,97	2.50	0,61
4	1,73	0,88	223,3	0,82	95,47	0,91	2,33	0,9
6	0,19	0,10	183,4	0,71	93,02	0,89	1,97	0,78
8	0,087	0,04	183,4	0,70	92,03	0,88	1,99	0,94
10	0,061	0,03	183,4	0,70	91,68	0,87	1,99	0,98
15	0,034	0,02	183,4	0,67	91,22	0,86	1,99	0,94
25	0,016	0,008	123,6	0,61	90,44	0,86	1,37	0,94
35	0,013	0,007	123,6	0,61	90,10	0,86	1,37	0,93
45	0,010	0,005	123,6	0,61	89,95	0,86	1,37	0,94
60	0,008	0,004	123,6	0,61	89,50	0,85	1,38	0,94

Tabela 2: Parâmetros investigados na descoloração e degradação dos corantes em pH = 12.
Corante RY 143.

t / min	A ₄₂₁	A/A ₀	DQO	DQO/DQO ₀	COT	COT/COT ₀	γ	PH
0	-	-	263,2	1	105,3	1	2,50	12,45
2	1,09	1	183,4	0,70	94,95	0,94	1,93	12,29
4	0,43	0,40	203,3	0,77	92,16	0,93	2,21	12,28
6	0,17	0,16	203,3	0,77	87,36	0,89	2,33	12,20
8	0,086	0,079	183,4	0,70	82,09	0,85	2,23	12,09
10	0,065	0,060	123,6	0,47	78,23	0,81	1,58	11,98
15	0,037	0,034	123,6	0,47	72,96	0,76	1,69	11,63
25	0,016	0,015	63,8	0,24	62,58	0,63	1,01	10,65
35	0,012	0,011	63,8	0,24	61,01	0,53	1,04	10,20
45	0,013	0,011	83,7	0,32	33,87	0,39	-	9,8
60	0,013	0,011	43,85	0,18	27,72	0,28	-	8,43

Tabela 3: Parâmetros investigados na descoloração e degradação dos corantes em pH = 2.

Corante RB 264.

t / min	A ₆₁₉	A/A ₀	DQO	DQO/DQO ₀	COT	COT/COT ₀	γ	pH
0	-	-	240	1	78.25	1	3,07	2
2	-	-	240	1	67.49	0,86	3.55	1,23
4	1,933	1,000	210	0,88	66.37	0,85	3.16	1,16
6	0,625	0,320	200	0,83	64.18	0,82	3.11	1,14
8	0,076	0,039	180	0,75	61.43	0,78	2.93	1,12
10	0,012	0,006	150	0,63	58.54	0,75	2.56	1,10
15	0,001	0,000	120	0,50	55.15	0,70	2.31	1,08
25	0,001	0,000	120	0,50	54.21	0,69	2.26	1,03
35	0,001	0,000	120	0,50	53.87	0,69	2.22	1,01
45	0,001	0,000	120	0,50	52.95	0,68	2.21	1,02
60	0,001	0,000	120	0,50	51.84	0,66	2.17	1,02

Tabela 4: Parâmetros investigados na descoloração e degradação dos corantes em pH = 12.

Corante RB 264.

t / min	A ₆₁₉	A/A ₀	DQO	DQO/DQO ₀	COT	COT/COT ₀	γ	pH
0	-	-	240	1	78,25	1	3,07	12,12
2	2,826	1,00	180	0,75	65,58	0,84	2,74	12,01
4	0,789	0,300	120	0,05	59,69	0,76	2,01	11,97
6	0,110	0,004	100	0,42	54,66	0,70	1,82	11,92
8	0,015	0,005	80	0,33	50,01	0,64	1,60	11,87
10	0,007	0,002	70	0,29	47,36	0,60	1,47	11,82
15	0,003	0,001	40	0,17	41,77	0,53	0,95	11,71
25	0,003	0,001	40	0,17	37,45	0,48	1,07	11,48
35	0,001	0,000	40	0,17	36,11	0,46	1,01	11,22
45	0,001	0,000	40	0,17	32,68	0,42	1,01	10,93
60	0,001	0,000	40	0,17	30,81	0,40	1,01	10,42