



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

“Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético
(2,4-D) com Ozônio eletrogerado”

Fernando Delalíbera de Castro

**Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós Graduação do
Instituto de Química da Universidade
Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Química, área
de concentração em Físico-química.**

UBERLÂNDIA – MG
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA
IQUFU – INSTITUTO DE QUÍMICA

“Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético
(2,4-D) com ozônio eletrogerado”

Fernando Delalíbera de Castro
Aluno

Professor Dr. Luiz Antônio de Faria
Orientador

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU - MG, Brasil

C355d Castro, Fernando Delalibera de, 1970-
Degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio
Eletrogerado [manuscrito] / Fernando Delalibera de Castro. – 2010.
80 f.

Orientador: Luiz Antonio de Faria.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Ozônio – Teses. 2. Ozonização – Teses. I. Faria, Luiz Antonio de.
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título

CDU: 546.214



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
Programa de Pós Graduação em Química – MESTRADO
E-mail: epgquimica@ufu.br - Fone: 3239-4385

ALUNO(A): FERNANDO DELALIBERA DE CASTRO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 86334

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

“Degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio eletrogerado”

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE FARIA

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 204 do Bloco 50, no Campus Santa Mônica, no dia 8 de abril de 2010, às 13:30 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Faria

(IQUFU)

Profª Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade

(FFCLRP-USP)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

(IQUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 8 de abril de 2010.

DEDICO...

... a minha família, em especial a minha esposa
Kayla Leite e minha filha Fernanda Delalíbera
pelo apoio, compreensão e estímulo constante
nessa longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e finalização deste trabalho.

Meu especial agradecimento a todas as pessoas que colaboraram como sujeitos da pesquisa.

A Deus
pela saúde e perseverança.

A
esposa Kayla e filha Fernanda
pelo constante incentivo, paciência e compreensão da importância deste trabalho.

Aos meus pais
pela força, apoio e estímulo.

Aos companheiros e companheiras do laboratório
pela prontidão, pelo incentivo e apoio.

Agradeço ao professor e orientador Luiz Antônio de Faria, pelo acompanhamento, revisão e críticas que propiciaram maior aprofundamento nas difíceis questões da pesquisa.

“Nenhuma atividade no bem é insignificante...
As mais altas árvores são oriundas de minúsculas sementes.
A repercussão do bem é inimaginável...
Para servir a Deus, ninguém necessita sair do seu próprio lugar ou reivindicar condições diferentes daquelas que possui.”

“Os Espíritos Amigos sempre mostram disposição de nos auxiliar, mais é preciso que, pelo menos lhes ofereçamos uma base...
Muitos ficam na expectativa do socorro do Alto, mas não querem nada com o esforço de renovação; querem que os espíritos se intrometam na sua vida e resolvam seus problemas...
Ora, nem Jesus Cristo, quando veio na Terra, se propôs resolver o problema particular de alguém...
Ele se limitou a nos ensinar o caminho, que necessitamos palmilhar por nós mesmos.”

“Sem Deus no coração, as futuras gerações colocarão em risco a Vida no planeta. Por maior que seja o avanço tecnológico da Humanidade, impossível que o homem viva em paz sem que a idéia de Deus o inspire em suas decisões.”

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar...
As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.”

Emmanuel sempre nos ensinou que: “... se as críticas dirigidas a você são verdadeiras, não reclame; se não são, não ligue para elas...”
“... quando você não tiver uma palavra que auxilie, procure não abrir a boca...”

“Abençoemos aqueles que se preocupam conosco, que nos amam, que nos atendam as necessidades...
Valorizemos o amigo que nos socorre que se interessa por nós, que nos escreve, que nos telefona para saber como estamos indo...
A amizade é uma dádiva de Deus...
Mais tarde, haveremos de sentir falta daqueles que não nos deixam experimentar solidão.”

“Fico triste quando alguém me ofende, mas, com certeza, eu ficaria mais triste se fosse o ofensor...
“Magoar alguém é terrível...”

Textos do livro: “O Evangelho de Chico Xavier

RESUMO

Ozônio gerado eletroquimicamente foi aplicado na degradação do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), em solução ácida e alcalina. As degradações foram realizadas utilizando-se um reator coluna de bolhas sob condições de semi-batelada. A oxidação do 2,4-D foi estudada utilizando-se diferentes abordagens experimentais de modo a obter o maior número possível de informações sobre o processo oxidativo (degradação e mineralização parcial) a partir de diferentes pontos de vista. Mudanças estruturais do 2,4-D durante a ozonização foram quantificadas monitorando-se o decréscimo da absorbância integrada (190-310 nm). A conversão do 2,4-D através da ozonização em subprodutos e/ou substâncias minerais foi quantificada através de cromatografia gasosa (CG) e Carbono Orgânico Total (COT). Medidas de COT e Demanda Química de Oxigênio (DQO) revelaram que somente uma pequena quantidade de 2,4-D foi mineralizada durante a ozonização. Também foi verificado que as ozonizações do 2,4-D efetuadas em condições alcalinas resultam numa remoção e/ou degradação mais rápida, em relação às efetuadas em condições ácidas. Foi utilizado o modelo cinético de pseudoprimeira ordem para determinar as diferentes constantes de velocidade obtidos na degradação do 2,4-D. A susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica, medida através da razão DQO/COT, revelou que a ozonização tanto em condição ácida e alcalina pode levar a redução na natureza recalcitrante da matéria orgânica degradada em comparação com o composto parental 2,4-D.

Palavras-chaves: Ozônio, 2,4-D, eletrogerado, degradação, mineralização.

ABSTRACT

Electrochemically generated ozone was applied on degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), in acid and alkaline solutions, under semi-batch condition using a column bubble reactor. Oxidation of 2,4-D was studied using different experimental approaches in order to assess the oxidative process (degradation and partial mineralization) from different points of view. Structural changes of 2,4-D during ozonation were quantified monitoring the decrease of the integrated absorbance (190-310 nm) while its conversion in ozonation by-products and/or mineral substances was quantified using the Gas Chromatography (GC) and Total Organic Carbon (TOC) techniques. Measurements of TOC and Chemical Oxygen Demand (COD) revealed that only a small amount of 2,4-D was mineralized during ozonation. Also verified is that alkaline conditions resulted in a more rapid removal and/or degradation of 2,4-D. Pseudo-first order kinetics was used in order to determine the different rate constants obtained for degradation of 2,4-D. Oxidation susceptibility of the organic matter measured through the COD/TOC ratio revealed that ozonation (acid and alkaline conditions) can lead to a reduction in the recalcitrance nature of the degraded organic matter in comparison with the parental compound (2,4-D).

Key-words: Ozone, 2,4-D, electrogered, degradation , mineralization,

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético.....	3
Figura 2: Formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de O_3	7
Figura 3: Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.....	9
Figura 4: Esquema representativo do mecanismo de ozonização de um composto M qualquer, adaptado de Langlais <i>et al.</i> , (1991).....	10
Figura 5: Mecanismo de Criegee para a adição do tipo ciclo dipolar do ozônio em ligações insaturadas	11
Figura 6: Mecanismo para a decomposição do intermediário ozonídeo em solventes próticos	11
Figura 7: Esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos.....	12
Figura 8: Diagrama representativo da ozonização de compostos aromáticos adaptado de Langlais <i>et al.</i> , (1991).....	13
Figura 9: Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.....	17
Figura 10: Corte esquemático de reator de <i>EPS</i> ($PbO_2/Nafion^{\text{®}}$) extraído Stucki <i>et al.</i> , (1985).....	22
Figura 11: Ozonizador eletroquímico protótipo N ^o 1.	24
Figura 12: Suporte de titânio jateado e perfurado empregado no protótipo N ^o 1 sem $\beta-PbO_2$	25
Figura 13: Suporte de titânio perfurado e eletrodeposição empregado no reator protótipo N ^o 1.....	26
Figura 14: Configuração final do reator eletroquímico gerador de O_3 protótipo N ^o 1, extraída de DA SILVA <i>et al.</i> (2004).....	27
Figura 15: Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo N ^o 1.....	28
Figura 16: Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3	29

Figura 17: Aparato experimental utilizado no estudo de degradação do carbono orgânico total.....	32
Figura 18: Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.....	33
Figura 19: Micrografias dos filmes de β -PbO ₂	38
Figura 20: EDX do filme de β -PbO ₂	39
Figura 21: Espectro de absorção UV de soluções de 2,4-D em função da concentração: 1, 10, 20, 30 e 50 mg dm ⁻³ pH 4.....	44
Figura 22: Relação da Absorbância vs. Concentração em: (A) $\lambda = 229$ nm ; (B) $\lambda = 280$ nm. Coeficientes de Correlação: (A) 0,99531; (B) 0,99411. pH = 4.....	45
Figura 23: Evolução dos espectros UV durante as ozonizações efetuadas em condições (A) ácida (pH 4) e (B) alcalina (pH 12). $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³ . $v_{EOP} = 1.10$ g h ⁻¹	46
Figura 24: Perfil cinético de pseudo-primeira ordem obtido da remoção da absorbância integrada. $v_{EOP} = 1.10$ g h ⁻¹ . $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³ . Condições: (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12....	49
Figura 25: Cromatograma representativo do 2,4-D dissolvido em metanol seco. $[2,4-D] = 50$ mg dm ⁻³ . Volume injetado = 2 microlitros (μ L).....	50
Figura 26: Perfil cinético de pseudo-primeira ordem obtido para a remoção do 2,4-D. $v_{EOP} = 1.10$ g h ⁻¹ . $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³ . Condições: (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12.....	52
Figura 27: Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de COT . $v_{POE} = 1.10$ g h ⁻¹ . $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³ . $[COT]_0 = 200$ mg dm ⁻³ . Condições (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12.....	54
Figura 28: Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de DQO. $v_{PEO} = 1.10$ g h ⁻¹ . $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³ . $[COD]_0 = 212$ mg dm ⁻³ . Condições: (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12.....	55
Figura 29: Evolução da viabilidade de oxidação da matéria orgânica ($\gamma = DQO/COT$) com o tempo de ozonização e o pH. $v_{PEO} = 1.10$ g h ⁻¹ . $[D]_0 = 50$ mg dm ⁻³	58
Figura 30: Variação do pH durante a degradação do 2,4-D.(A) = pH 4 ou natural; (B) = pH 12. $[O_3]_A = 0,92$ g h ⁻¹ ; $[O_3]_B = 0,61$ g h ⁻¹ . $(\Phi_{RFO})_A = 13,38$ % ; $(\Phi_{RFO})_B = 11,39$ %. T = 25° C.....	59

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela I – Propriedades físicas e químicas do ácido diclorofenoxiacético.....	2
Tabela II – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.....	6
Tabela III – Métodos para geração de radicais HO [•]	6
Tabela IV - Porcentagens atômica nominal e experimental obtidas através das análises EDX.	40
Tabela V - Dados extraídos para cálculo da eficiência de corrente (Φ_{RFO}): 1, 2, 3 ,4 referem-se ao número da degradação.....	42
Tabela VI - Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (ν_{RFO})	43
Tabela VII – Evolução da área cromatográfica em função do tempo de ozonização e do pH.....	51
Tabela VIII – Eficiência de degradação obtida através de diferentes métodos de monitoramento.....	56
Tabela IX – Influência do pH sobre o parâmetro R_k	61

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
I.1 – Aspectos Gerais	1
I.2 – Ácido Diclorofenóxiacético	2
I.3 – Processos Oxidativos Avançados	5
I.3.1 – Ozônio	6
I.3.2 – Ozônio: reações	9
I.3.2.1 – Reação direta do ozônio molecular	10
I.3.2.2 – Reação indireta do ozônio em fase gasosa	13
I.4 – Métodos de produção de O ₃	15
I.4.1 – Método Fotoquímico	15
I.4.2 – Processo Corona	16
I.4.3 – Método Eletroquímico	18
I.4.3.1 – Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos	19
I.4.3.2 – Reatores eletroquímicos de ozônio	21
II – OBJETIVOS	23
III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
III.1 – Reator Eletroquímico de Ozônio	23
III.1.1 – Preparação dos Eletrodos	24
III.2 – Equipamentos utilizados na operação do reator de Ozônio	28
III.3 – Determinação de Ozônio em fase gasosa	30
III.4 – Eletrólito utilizado na geração de Ozônio	31
III.5 – Ácido Diclorofenóxiacético empregado na degradação	31
III.6 – Aparelhagem utilizada na degradação do 2,4-D	32
III.6.1 – Estudo cinético da ozonização do 2,4- D	33
III.6.2 – Medidas do Ozônio residual	34
III.6.3 – Medida do pH	34
III.6.4 – Estudo Espectrofotométrico	34
III.6.5 – Estudos Cromatográficos	34
III.6.6 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	35

III.6.7 – Carbono Orgânico Total (COT).....	36
III.7 – Caracterização <i>ex situ</i> por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
III.8 – Caracterização <i>ex situ</i> por Difração Atômica de Raio-X (EDX).....	37
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
IV.1 – Caracterização do eletrodo de β -PbO ₂	37
IV.1.1 – Análise por MEV.....	38
IV.1.2 – Caracterização <i>ex situ</i> através de Difração Eletrônica de Raio-X (EDX).....	39
IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente.....	40
IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa.....	42
IV.4 – Estudo da degradação do Ácido Diclorofenoxiacético, 2,4-D.....	43
IV.4.1 – Estudo espectrofotométricos do 2,4-D – curva de calibração.....	43
IV.4.2 – Avaliação dos espectros UV durante as ozonizações do 2,4-D em soluções pH 4 e pH 12.....	45
IV.5 – Remoção do 2,4-D durante a ozonização sob condições de semi-batelada vista por cromatografia gasosa.....	50
IV.6 – Mineralização parcial durante a ozonização do 2,4-D.....	53
IV.7 – Medidas de DQO.....	55
IV.8 – Susceptibilidade da oxidação da matéria orgânica durante a ozonização.....	56
IV.9 – Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização.....	58
IV.10 – Caracterização dos processos oxidativos elementares envolvidos na reação de ozonização.....	60
V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	61
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Aspectos Gerais

A poluição de águas naturais, do ar e do solo aliada ao impacto tecnológico verificado desde a revolução industrial, combinado a ineficaz proteção ambiental, juntamente com a ausência de uma política de prevenção eficiente, fez com que os avanços científicos freqüentemente alcançados resultassem em danos irremediáveis ao meio ambiente. Neste contexto, a contaminação edáfica¹ têm sido um dos grandes problemas socioambientais. Aliado a isso, a economia de água vem ganhando especial atenção, haja visto, por exemplo, que o volume produzido de água potável pela Companhia de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP), tem-se estagnado em torno de 2,8 bilhões m³/ano, um fato preocupante visto que a demanda de água, a qual não para de crescer, já iguala-se à capacidade hídrica dos mananciais (SABESP, 2008).

A degradação do ambiente por pesticidas é um problema ambiental complexo, heterogêneo e difuso. As principais fontes poluidoras são efluentes industriais (agroindústrias e indústrias de pesticidas), bem como a agropecuária extensiva e intensiva. Estes poluentes devem ser removidos tanto para proteção dos mananciais hídricos, quanto para alcançar padrões de potabilidade da água como também a descontaminação da matéria orgânica no solo – fonte primária nutricional dos vegetais. As metodologias utilizadas no tratamento destes efluentes dependem do nível de concentração e podem ser as mais variadas possíveis.

Dentre os processos convencionais de tratamento, destacam-se: os físicos: coagulação, adsorção, flotação e sedimentação; os biológicos: oxidação da matéria orgânica por microorganismos; os químicos: uso de oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro, dióxido de cloro, entre outros); os baseados na combinação de processos físicos e químicos tais como: extração por solvente, adsorção por carbono ou então pelos processos oxidativos avançados, conhecidos como POAs, p.ex., O₃/UV, O₃/UV/H₂O₂, etc (CHU e MA, 2000; KUNZ *et al.*, 2002; KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; FORGACS *et al.*, 2004; DA SILVA *et al.*, 2009).

A aplicação destas tecnologias avançadas pode permitir a redução na complexidade da matéria orgânica, minimizando assim, seu efeito deletério no ambiente (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; DA SILVA *et al.*, 2009). Uma revisão sobre tecnologias avançadas para o

¹ Do solo, da água e do ar.

tratamento de águas e efluentes envolvendo a aplicação de diferentes sistemas POAs, foi recentemente apresentado por Da Silva (DA SILVA *et al.*, 2009).

I.2 – Ácido Diclorofenoxiacético

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético vulgarmente conhecido como 2,4-D (Patente PI0013646-8); é um dos herbicidas mais comuns e antigos do mundo. Desenvolvido na década de 40, verificou-se que esse organoclorado tinha potencial para afetar os processos de crescimento em plantas de um modo semelhante aos reguladores de crescimento naturais, razão pela qual o produto foi descrito depois como “hormonal”. Após o final da década de 40, vários grupos continuaram a pesquisar o produto e determinaram seu uso como herbicida (GREENE e POHANISH, 2005). A tabela I cita as principais propriedades físicas e químicas do 2,4-D.

Tabela I - Propriedades físicas e químicas do ácido diclorofenoxiacético.

Massa Molar (g mol ⁻¹)	221,03744
Fórmula Molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Solubilidade em água à 25° C (mg L ⁻¹)	900
Solubilidade em metanol 19,7 a 20,3°C (g L ⁻¹)	392,8
Volume Molar (cm ³)	148,4
Ponto de Fusão (°C)	162,8
Ponto de Ebulição(°C)	345,6
Cor	Branco
Textura	Cristalina
Refratividade Molar (cm ³)	48,91
Área Superficial polar (Å)	35,53
Densidade Absoluta(g cm ⁻³)	1.488
Pressão de Vapor (mmHg a 25° C)	2,31.10 ⁻⁵
pKa	2,8
CAS	94-75-7

A Figura 1 esboça a fórmula estrutural plana ou fórmula de Couper do 2,4-D.

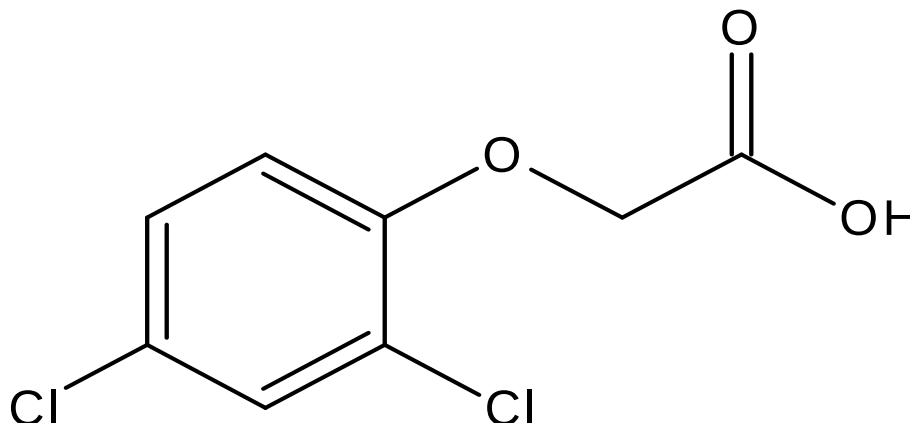


Figura 1: Fórmula estrutural plana do Ácido Diclorofenoxiacético.

O 2,4-D é classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida hormonal de toxicidade I (extremamente tóxico). Semelhante classificação é dada pela Organização Mundial de Saúde (WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO) e pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (UNITED STATES-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US-EPA). É comercializado em formulações de sais, amina e éster, sendo de ação pós-emergente. Embora o herbicida tenha sido sintetizado em 1942 e já comercializado na década de 40, existem, ainda hoje, lacunas de informações relativas aos efeitos à saúde humana e riscos ao ambiente. Por ser altamente seletivo e sistêmico, o 2,4-D é transportado pela seiva bruta, sendo acumulado nos tecidos em crescimento das raízes, agindo por inibição do crescimento de ervas (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2002).

Atualmente, o 2,4-D e outros produtos fenoxiacéticos estão sendo usados mundialmente como ferramenta básica na agricultura moderna. Devido as suas vantagens como herbicida seletivo de folha larga, seu baixo custo e ultimamente com a adoção do desenvolvimento da prática do plantio direto (que iniciou o conceito de agricultura ambientalmente sustentável), tem se tornado uma ferramenta quase insubstituível para controle de plantas daninhas. Esse grupo de herbicida ácido é o mais utilizado nos: Estados Unidos, Europa e antiga União Soviética. O trigo produzido nos Estados Unidos utiliza praticamente só o 2,4-D e há previsão de que o consumo global deverá crescer na próxima década. Nos Estados Unidos, onde o 2,4-D é o terceiro produto fitossanitário mais utilizado,

mais de 31.000 toneladas são usadas anualmente. No reino Unido, é um dos seis mais consumidos (GREENE e POHANISH, 2005).

Desde a guerra do Vietnã, quando foi usado pela força aérea norte-americana como agente desfolhante, junto com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) e o pentaclorofenol (PCF), formando o “agente laranja”; esse herbicida também vem substituindo a capina manual e mecânica, diminuindo a mão-de-obra e resultando no aumento da produtividade agrícola (AMARANTE JÚNIOR *et al.*, 2003).

A Lei Federal nº 518 de 2.003, estabelece que os produtos e agentes físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, em pastagens, na produção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas, bem como de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, são caracterizados como agrotóxicos (OPAS, 1997).

O solo além de ser o reservatório final dos herbicidas é também fonte da qual os resíduos podem ser liberados para a atmosfera, lençol freático e organismos vivos. O comportamento dos herbicidas no solo é bastante complexo e é resultante de inúmeros fatores, sendo um deles a interação com os constituintes das diferentes frações contidas no solo (ácido húmico, ácido fúlvico, humina, argila, óxidos etc.). A adsorção é a interação do soluto (herbicida) da fase líquida com a superfície das partículas da fase sólida do solo. É um processo determinante para se entender o comportamento dos herbicidas, pois está relacionada diretamente aos processos de transporte, adsorção e bioatividade deste no solo, influenciando diretamente na disponibilidade dos produtos para as plantas e na ação seletiva dos herbicidas pela interferência no seu deslocamento (VIEIRA *et al.*, 1998).

Dentro desse contexto, a degradação do 2,4-D e outros compostos organoclorados podem ocorrer química, física e biologicamente, para a redução de resíduos no meio ambiente, embora muito das vezes o princípio ativo não é totalmente suprimido (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2003). Além disso, o 2,4-D é considerado um poluente de pobre biodegradabilidade, visto que ele não é facilmente decomposto em ambientes naturais quando está presente em concentrações maiores que 1 mg dm^{-3} .

A meia-vida do 2,4-D no solo varia de 7 a 16 dias dependendo principalmente dos microrganismos do solo, os quais são os principais responsáveis pela degradação do herbicida (SÁNCHEZ-BRUNET *et al.*, 1991). Em ambientes aquáticos, a velocidade de degradação do herbicida é acelerada com o aumento de nutrientes, sedimento e carbono orgânico dissolvido. A meia-vida desse organoclorado em água varia entre uma e diversas semanas, dependendo

também das condições de oxigenação da água. Apesar da meia-vida relativamente curta em água e no solo, o 2,4-D tem sido detectado em baixas concentrações nas águas superficiais do Canadá e em alguns estados do Estados Unidos (CERDEIRA *et al.*, 2002).

Para prevenir problemas de contaminação de água com agrotóxicos (CARNEY, 1991; WALKER *et al.*, 2000) os países da Comunidade Européia adotam como concentração máxima admissível (MAC) $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ por composto na água potável, sem no entanto, ultrapassar $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ ao considerar a soma de todos os compostos. Limites semelhantes são adotados por outros países como Estados Unidos e Canadá. No Brasil, a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde de 25 de março de 2004 em seu artigo 14, que indica os limites máximos de pesticidas em água, estabelece o valor de $30,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ como máximo aceitável para 2,4-D (BRASIL, 2004).

I.3 - Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POA) podem ser definidos como: “um processo de tratamento de água que é feito à pressão e temperatura ambiente e que envolve a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para purificar a água”. O radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) é um oxidante químico com potencial padrão elevado ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) e não seletivo que, uma vez gerado, ataca de forma agressiva os compostos orgânicos. O ataque do radical hidroxila inicia uma série de reações oxidativas levando à mineralização do composto orgânico. As rotas exatas dessas reações ainda não estão esclarecidas. O radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) pode ser utilizado na destruição de compostos orgânicos constituintes de águas residuárias, solos contaminados e gases provenientes de incineradores (GLAZE *et al.*, 1987).

Na Tabela II é apresentada uma lista dos principais oxidantes e seus respectivos potenciais de oxidação. O potencial é diretamente proporcional ao poder de oxidação.

Tabela II – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.

Oxidante	Potencial de oxidação (V) vs.ERH
Flúor	3,06
Radical hidroxila (HO•)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	1,69
Dióxido de cloro (ClO ₂)	1,56
Cloro (Cl ₂)	1,36
Oxigênio (O ₂)	1,23

Fonte: IGLESIAS (2002).

Nos métodos não fotoquímicos segundo Munter (2001), os radicais hidroxila são gerados sem a utilização de energia luminosa. Dentre os processos citados na Tabela III, será dada ênfase à ozonização em pH elevado, que foi um dos processos utilizados nos trabalhos realizados durante o desenvolvimento desta dissertação.

Tabela III – Métodos para geração de radicais HO•

Não-fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização a pH elevado (> 8,5)	O ₃ + UV
Ozônio + peróxido de hidrogênio (O ₃ / H ₂ O ₂)	H ₂ O ₂ + UV
Ozônio + catalisador (O ₃ + CAT)	O ₃ / H ₂ O ₂ /UV
Fenton (H ₂ O ₂ + Fe ²⁺)	Oxidação fotocatalítica (UV/TiO ₂)

Fonte: MUNTER (2001).

1.3.1 – Ozônio

Em 1777, van Marun, físico holandês, verificou que o ar próximo à sua máquina eletrostática adquiria um odor pungente quando faíscas elétricas eram liberadas (RIDEAL, 1920). Após 63 anos e, em 1840, Schönbein anunciou oficialmente a descoberta do ozônio na Academia de Munique. A origem do nome provém da palavra grega “ozein”, que significa

“cheiro”. DE LA RIVE e MARIGNAC (1845) produziram o ozônio submetendo oxigênio puro e seco à passagem de arcos elétricos, enquanto Hunt (1848), em posteriores experiências sobre suas propriedades oxidantes, teorizou que a molécula de ozônio era composta por três átomos de oxigênio. A figura 2 mostra as quatro formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de ozônio, O₃, propostas por (BAYLEY, 1978):

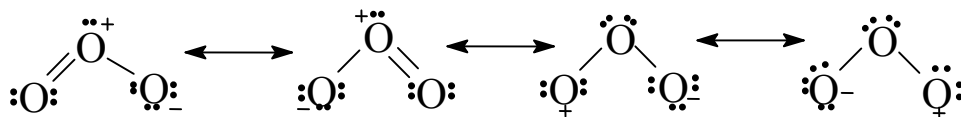


Figura 2: Formas canônicas do híbrido de ressonância representativas da molécula de O₃.

A figura 2 demonstra que a molécula de ozônio é constituída pela existência 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 reagir com diferentes compostos. Devido a alta instabilidade e reatividade, o ozônio não pode ser estocado e nem transportado, requerendo, portanto que seja gerado *in situ*, ou seja, no local de sua aplicação. Dependendo de sua concentração na fase gasosa (>30% m/m) e da pressão (>> 1 atm) o ozônio é explosivo (DA SILVA, 2004).

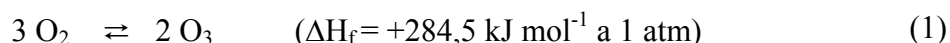
O potencial de oxidação da molécula de O₃ verificado na escala de oxidação, (E° = 2,07 V) é superado somente pelo flúor, F₂ (E° = 3,06 V) e pelo radical hidroxila (E° = 2,80 V). A termodinâmica preconiza dois valores diferentes para o potencial de oxidação, correspondente a duas equações químicas diferentes devido a possível influência do O₂ dissolvido no meio sobre o estado padrão de formação da molécula de O₃ (ver item I.4.3.1). Devido às complicações no manuseio de F₂ e às vantagens previamente aferidas ao uso de O₃, o número de aplicações envolvendo ozônio é bem superior. E não só atualmente. A maior publicação sobre aplicações de O₃ nos mais diversos processos, cerca de 230 páginas, data de 1904 segundo La Coux. No tratamento de água na Europa, o emprego de O₃ ocorre a mais de um século na desinfecção, controle de gosto e odor e descoloração (HILL e RICE, 1982).

Em fase aquosa o ozônio se degrada rapidamente a espécies radicalares e oxigênio, sendo que a grande vantagem é não gerar subprodutos. É um agente oxidante poderoso, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos, (KUNZ *et al.*, 2002; ALMEIDA *et al.*, 2004). Pode reagir com a maioria dos compostos

contendo ligações duplas, como C=C, C=N, N=N, etc., mas não com grupos funcionais contendo ligações simples, como C-C, C-O, O-H, etc. (ALMEIDA *et al.*, 2004). Na prática (GOGATE e PANDIT, 2004), o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais.

Desde o início do século XX já se conhece o efeito desinfetante, mas foram nos últimos vinte anos que adquiriu notoriedade no tratamento de águas residuárias. O ozônio é um gás instável e deve ser gerado no local onde será usado. O método de geração mais utilizado é por descarga corona. O maior custo operacional para o processo de oxidação por ozônio é o custo da eletricidade para sua geração. O requerimento energético para a síntese de ozônio usando ar como fonte de oxigênio varia de 22 a 33 kWh kg O₃⁻¹ (MUNTER, 2001).

Se o ozônio for produzido a partir de oxigênio puro esse valor varia de 12 a 18 kWh kg O₃⁻¹, mas o custo do oxigênio deve ser considerado. A formação do ozônio é uma reação endotérmica (IGLESIAS, 2002):



Com o aumento do pH, a velocidade de decomposição do ozônio na água também aumenta, portanto são diretamente proporcionais. A oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer devido a uma combinação de reações com ozônio molecular e reações com os radicais hidroxila formados (MUNTER, 2001):



Tem sido relatado que a velocidade de reação do radical HO• é mais rápida que o ozônio molecular (GLAZE *et al.*, 1987). A ozonização envolve dois mecanismos de reação, o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais •OH formados na decomposição do ozônio. A ozonização em solução ácida envolve apenas a reação seletiva do ozônio com compostos orgânicos insaturados. A capacidade oxidante do ozônio é menor que a do radical •OH, cuja formação é favorecida em pH>10 (GOGATE e PANDIT, 2004). Portanto, o meio básico é mais eficiente que o meio ácido, devido à reação dos compostos orgânicos tanto com ozônio molecular quanto com radicais oxidantes, incluindo o radical hidroxila, (GLAZE *et al.*, 1987).

A figura 3 mostra o esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa.

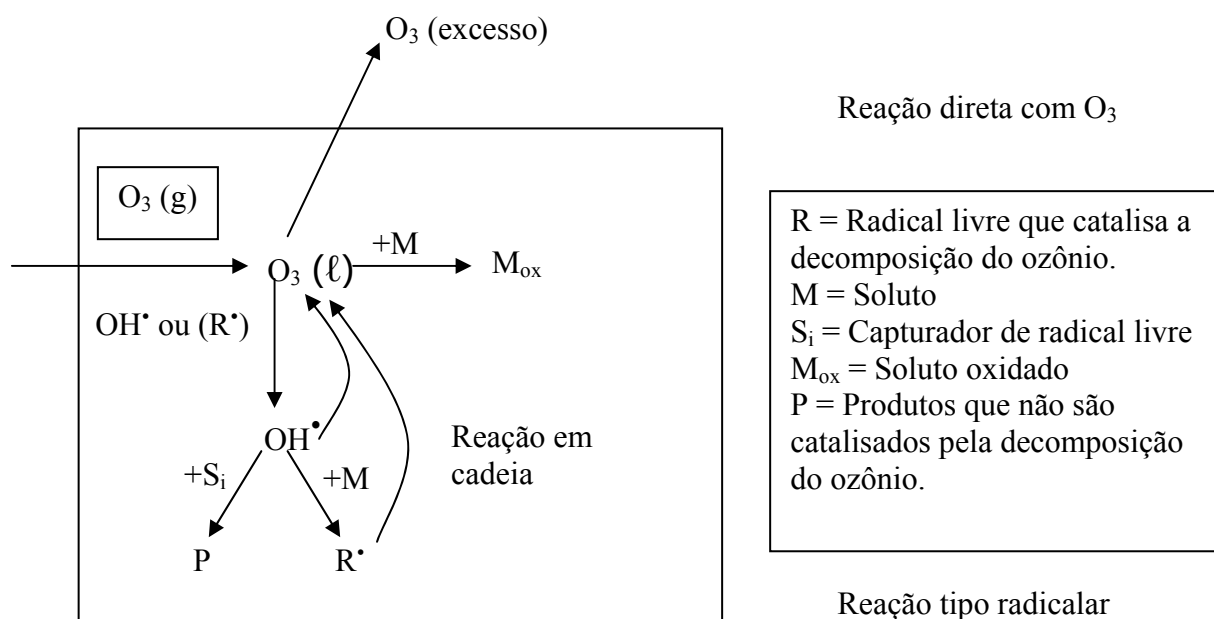


Figura 3: Esquema proposto para as reações do ozônio com uma espécie M em solução aquosa (GLAZE *et al.*, 1987).

1.3.2 – Ozônio: reações

Devido a razões operacionais e de custo/benefício, o processo de ozonização não é estendido até a mineralização total; ao contrário, visa-se apenas reduzir o nível de concentração do poluente a um limite aceitável, ou convertê-lo em outro composto menos nocivo ou transformar a carga de agrotóxicos resistentes em outras espécies degradáveis por tecnologias mais baratas (por ex. biodegradação) (DA SILVA, 2004).

De acordo com Hoigné e Bader (HOIGNÉ e BADER, 1977) e Hoigné e Bader (HOIGNÉ e BADER, 1979), as reações de ozonólise com um composto 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 por meio de espécies radiculares formadas a partir da decomposição do ozônio em água (por ex. $HO_2^\bullet$, $HO^\bullet$, etc). Um esquema representativo dos processos (i) e (ii) é mostrado na figura 4, (LANGLAIS *et al.*, 1991):

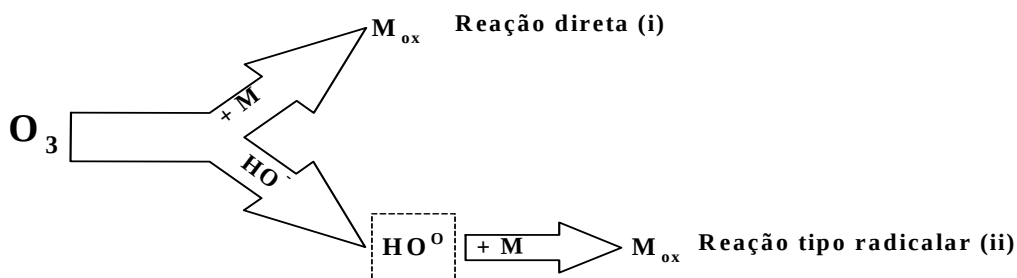


Figura 4: Esquema representativo do mecanismo de ozonização de um composto M qualquer, adaptado de Langlais, *et al.*, (1991).

A figura 4 mostra que ambos os processos (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, quanto mais básico for o pH da solução maior a velocidade de oxidação de contaminantes orgânicos e inúmeros solventes inorgânicos por se tratar de uma reação radicalar. As espécies hidroxilas são rapidamente consumidas após sua formação, devido a pouca seletividade com o substrato, daí sua dupla aptidão de reagir com orgânicos e inorgânicos (DA SILVA *et al.*, 2003).

I.3.2.1 - Reação direta do ozônio molecular

Pelas estruturas de ressonância da molécula do ozônio (ver Fig. 2) 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. 5 é conhecido como mecanismo de Criegee e representa a reação de adição do tipo ciclo polar 1-3 em ligações insaturadas formando um ozonídeo primário (I).

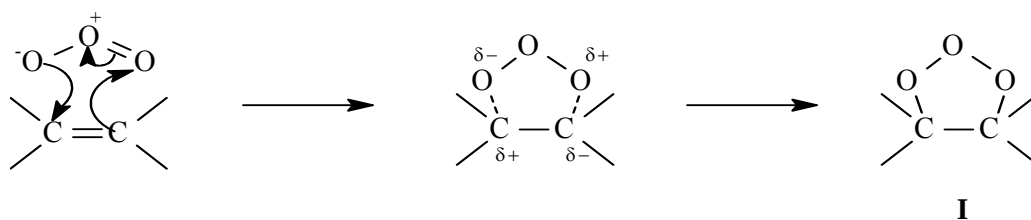


Figura 5: Mecanismo de Criegee para a adição do tipo ciclo dipolar do ozônio em ligações insaturadas (LANGLAIS *et al.*, 1991).

De acordo com a Fig. 6, 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 hidroxí-hidroperóxido (III) que, em geral, resulta na formação de um composto contendo um grupo carbonila e em peróxido de hidrogênio.

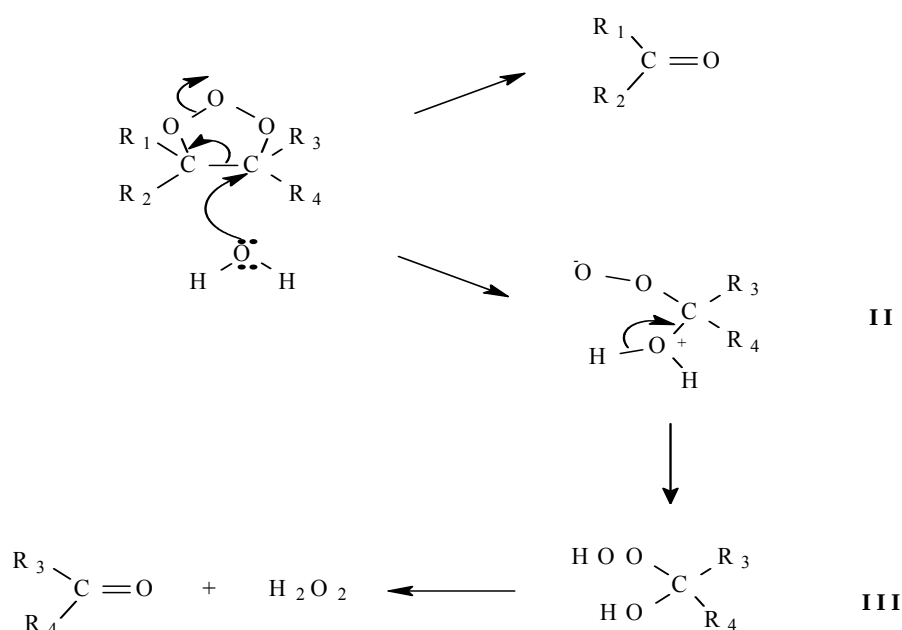


Figura 6: Mecanismo para a decomposição do intermediário ozonídeo em solventes próticos, (LANGLAIS *et al.*, 1991).

(ii) Reação eletrofílica: As reações eletrofílicas do O_3 com compostos orgânicos são restritas a sítios moleculares com grande densidade eletrônica e, em particular, para certos compostos aromáticos (LANGLAIS *et al.*, 1991). Portanto, compostos aromáticos

substituídos com grupos ativantes com elevada atividade eletrônica (por ex. $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ e similares) tendem a reagir fortemente com a molécula de O_3 nas orientações preferenciais “orto” e “para”. Contrariamente, compostos aromáticos substituídos com grupos desativantes (retiradores de densidade eletrônica, por ex. $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$) normalmente tendem a reagir lentamente com O_3 . A Fig. 7 mostra um esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos.

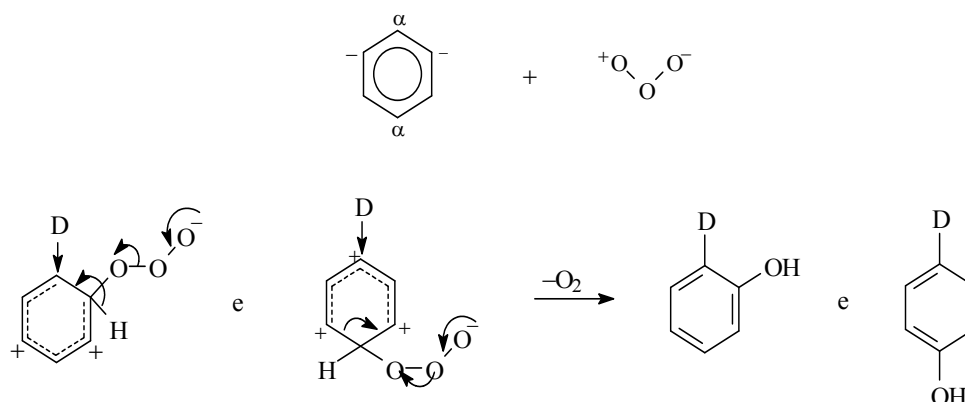


Figura7: Esquema representativo da reação eletrofílica do ozônio com compostos aromáticos (LANGLAIS *et al.*, 1991).

(iii) Reação nucleofílica: outra situação a ser considerada é o caso da reação do tipo nucleofílica, (LANGLAIS *et al.*, 1991), a qual ocorre mais freqüentemente nos sítios moleculares com baixa densidade eletrônica de compostos orgânicos aromáticos contendo grupos retiradores de elétrons.

Das várias reações citadas, as eletrofílicas são as mais eficientes devido à forte natureza eletrofílica da molécula de O_3 . Reações de ozonização de cinética lenta ($K_{obs} < 100 \text{ mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) estão geralmente relacionadas à reação direta do O_3 e são fortemente dependentes da concentração do O_3 presente na fase aquosa. Nestes casos, a tecnologia corona (ver item I.4.2) não é eficaz, pois funciona com baixas concentrações de O_3 na fase gasosa. Não obstante, essas reações podem ser efetuadas ao empregar sistemas ozonizadores capazes de fornecer ozônio em elevadas concentrações, como nos sistemas eletroquímicos (FOLLER e KELSALL, 1993).

A figura 8 mostra um diagrama elaborado por Langlais *et al.*, (LANGLAIS *et al.*, 1991) representativo da ozonização de compostos aromáticos que resume os possíveis caminhos reacionais (I, II e III).

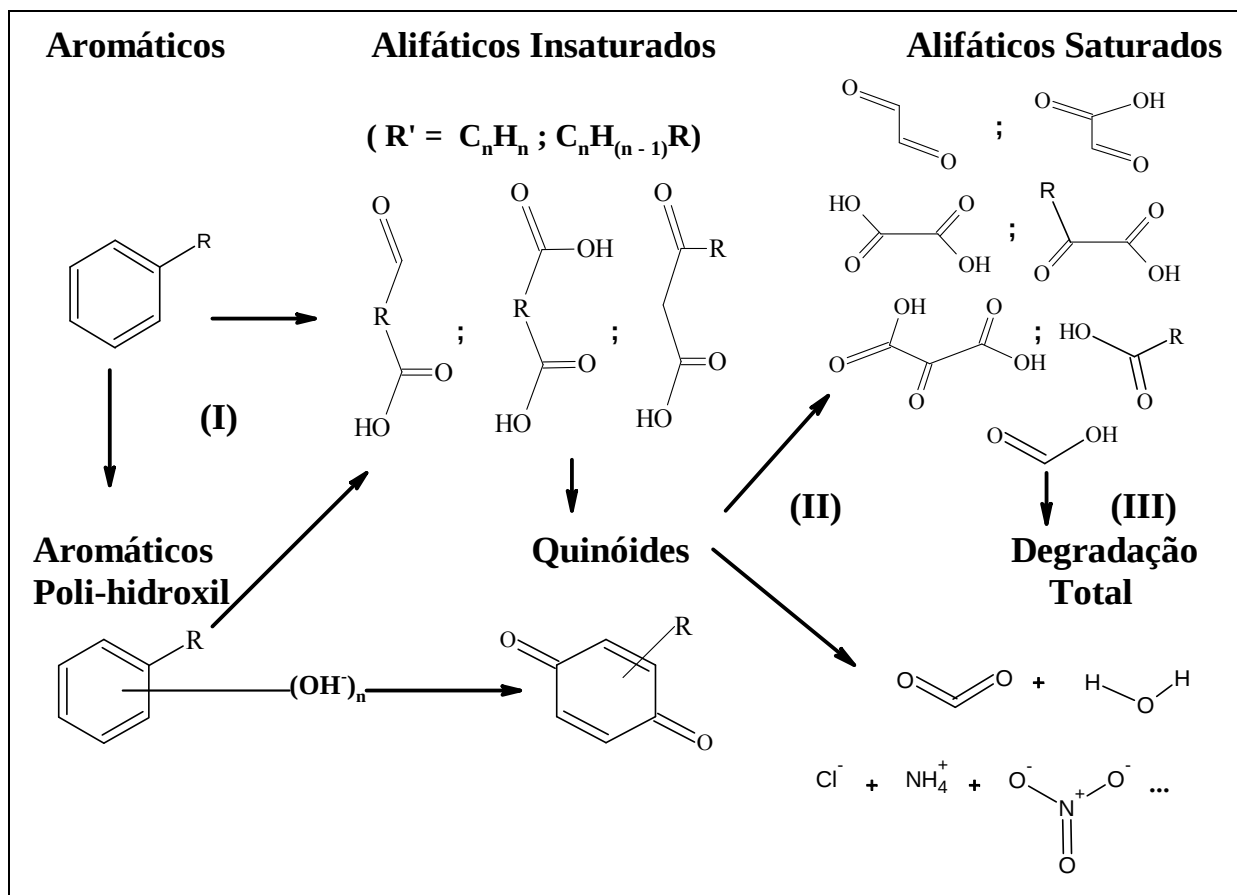


Figura 8: Diagrama representativo da ozonização de compostos aromáticos adaptado de Langlais *et al.*, (1991) .

I.3.2.2 - Reação indireta do ozônio em fase aquosa

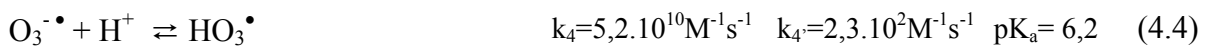
A estabilidade do ozônio dissolvido em água é fortemente variável com os seguintes fatores: (i) *pH*; (ii) luz ultravioleta; (iii) concentração do ozônio e (iv) concentração de captadores de radicais (“scavengers”) (LANGLAIS *et al.*, 1991). Portanto, segundo Staehelin e Hoigné (1982), na ausência de luz na região do UV e de captadores de radicais, a velocidade de decomposição do ozônio em fase aquosa, ν_d , é dada pela seguinte expressão :

$$v_d = \frac{d[O_3]}{dt} = -k[O_3][OH^-] \quad (3)$$

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. 3 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. De acordo com Staehelin e Hoigné (1982) e Tomiyasu *et al.*, (1985) a decomposição do ozônio em fase aquosa é bastante complexa e ocorre via um processo em cadeia que pode ser representado pelas seguintes reações:

Mecanismo de decomposição de O_3 na fase aquosa (4)



Segundo Staehelin e Hoigné, (1982) e Tomiyasu *et al.*, (1985), no mecanismo de decomposição do ozônio descrito acima, os processos elementares 4.1 e 4.2 são representativos das etapas iniciais denominadas de “propagação”, já as etapas posteriores são representativas dos processos denominados de “quebra” 4.3 a 4.7 e de captura por “scavengers” 4.8 a 4.12.

Dados experimentais indicam que aproximadamente 0,5 mol de $HO^\bullet$ é formado por mol de O_3 decomposto em água potável (HOIGNÉ e BADER, 1983). Entre as várias espécies radicalares formadas durante a decomposição do O_3 , o radical hidroxila ($OH^\bullet$) desempenha o

papel mais importante nos processos de oxidação de compostos orgânicos devido ao seu elevadíssimo potencial de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$) nos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA).

I.4 – Métodos de Produção de Ozônio

I.4.1 – Método Fotoquímico

Segundo Volman (1963), evidências experimentais apontam para um mecanismo onde uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental ($\text{O}_2 \text{ } ^3\Sigma_g^-$) dissocia-se com a absorção da radiação eletromagnética em dois átomos de oxigênio. Posteriormente, o átomo de oxigênio reage com uma molécula de oxigênio, produzindo a molécula de ozônio. A energia envolvida no processo descrito acima corresponde a um comprimento de onda (λ) de 242 nm. Teoricamente, em $\lambda < 242 \text{ nm}$, a eficiência quântica da formação de O_3 por irradiação de luz é 2, pois cada fóton absorvido produzirá dois radicais de oxigênio, os quais serão utilizados na produção de duas moléculas de ozônio. A reação de formação de ozônio pode ser assim descrita, (GROTH e PHYS, 1937):



onde $h\nu$ é a energia do fóton.

Na prática é muito difícil produzir luz em comprimentos de onda suficientemente curtos para produzir ozônio a partir do oxigênio sem a simultânea produção de comprimentos de onda que promovam a fotólise do ozônio, a eficiência quântica observada é sempre menor que 2. O rendimento real é o valor de equilíbrio entre os respectivos processos de produção e de dissociação do ozônio. A decomposição de O_3 pode ser assim descrita, (GROTH e PHYS, 1937):



onde $\text{O}^\bullet (^1\text{D})$ representa o estado eletrônico excitado singlete.

Segundo Duron *et al.*, (DURON *et al.*, 1982), a presença de um corpo inerte afeta a produção de ozônio no processo fotoquímico. Esta influência, decorrente de uma colisão de terceira ordem, baseia-se no fato do corpo inerte M atuar removendo o excesso de energia adquirido pela molécula de O_3 imediatamente após a colisão. A eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico varia com a natureza do gás empregado (por ex. CO_2 , N_2 , ar), apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0%. A tecnologia fotoquímica para a geração de ozônio encontra aplicações em pequenas escalas laboratoriais com o propósito de eliminar odores e efetuar assepsia. O mais interessante desta tecnologia é a facilidade de se obter um controle preciso e reprodutível da produção de ozônio através do controle da potência da lâmpada empregada.

I.4.2 – Processo Corona

O processo corona, desenvolvido por Von Siemens (VON SIEMENS, 1857) 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. A Figura 9 mostra um esquema do princípio de funcionamento dos ozonizadores do tipo corona, (CARLINS *et al.*, 1982).

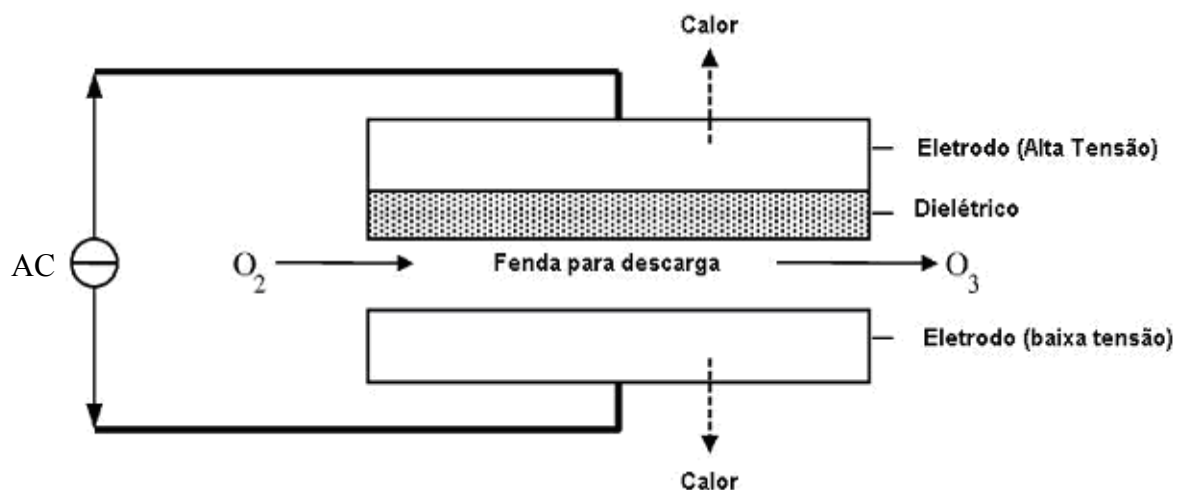
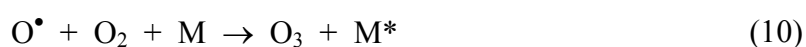


Figura 9: Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.

Como mostra a figura 9, o ozonizador do tipo corona é geometricamente semelhante a um capacitor. Neste tipo de configuração, a aplicação de uma elevada diferença de potencial alternado 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 assim representada (BENSON, 1959):

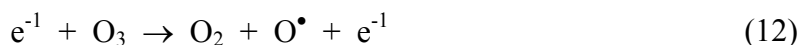


onde M representa uma molécula de um gás inerte (por ex. N_2) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O_3 imediatamente após o encontro bimolecular.

Pelo mecanismo acima, a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e^{-1}) do arco elétrico colidem com a molécula de oxigênio, dissociando-a. Na etapa seguinte, o ozônio é formado a partir de uma colisão de terceira ordem, na qual a espécie inerte M absorve o excesso de energia adquirido no choque, estabilizando assim a molécula de ozônio recém-formada. Estudos comprovaram a importância da espécie inerte M na formação do ozônio (POPOVICH *et al.*, 1971; ROSEN, 1972). 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.

Paralelamente ao processo de produção de ozônio, ocorre a reação de decomposição do O₃, a qual é representada pelo seguinte mecanismo, (BENSON, 1959):



Os mecanismos descritos acima mostram claramente que a eficiência da reação de formação de ozônio é a resultante da competição entre os processos 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, (CARLINS, 1982; DA SILVA *et al.*, 2003).

O processo corona intrinsecamente é pouco eficiente para a produção de O₃ fazendo que a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresente valores de eficiência inferiores a 10%, (CARLINS, 1982). No entanto, em virtude da durabilidade, custo e do consumo de energia elétrica relativamente baixa ($\leq 14 \text{ Wh g}^{-1}$), esta tecnologia é bastante difundida e empregada em diferentes aplicações (DA SILVA *et al.*, 2003)

I.4.3 – Método Eletroquímico

Conforme pode ser verificado nos itens I.4.1 e I.4.2, o emprego das tecnologias corona e fotoquímica de produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa. Tal fato indica uma limitação ao uso do ozônio em processos oxidativos que apresentam cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos tipos de agrotóxicos e corantes presentes em efluentes urbanos e industriais, (TATAPUDI e FENTON, 1994).

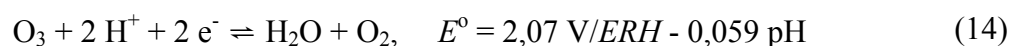
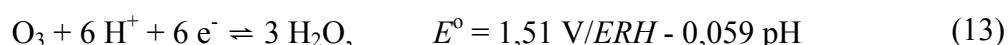
A baixa eficiência demonstrada pelos métodos corona e fotoquímico se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação UV e arco elétrico) também acarretarem a degradação da molécula de O₃ recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. A produção eletroquímica de ozônio,

PEO, ao contrário, possibilita a geração de radicais $O^\bullet$ (precursores da molécula de O_3) em uma interface sólido/líquido. Logo, uma vez formadas as moléculas de O_3 na interface, estas podem inicialmente se deslocar para o seio da fase líquida, evitando que a fonte de energia responsável pela sua formação propicie a sua decomposição em moléculas de O_2 .

No processo eletroquímico, a molécula de água é oxidada no ânodo, podendo resultar em elevadas concentrações de radicais oxigenados, os quais são precursores tanto da molécula de O_2 , quanto da de O_3 . Inúmeros trabalhos sobre a reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródicos e eletrólitos de suporte, têm sido apresentados na literatura (FOLLER e TOBIAS, 1982; KÖTZ e STUCKI, 1987; FOLLER e KELSALL, 1993; BABAK *et al.*, 1994; CHERNIK *et al.*, 1997; DA SILVA *et al.*, 2003; SANTANA *et al.*, 2004) com eficiência de corrente para a *RFO*, Φ_{RFO} , entre 3 e 50%. O fato de a tecnologia eletroquímica 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, o que tem resultado num grande interesse por parte da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia (FOLLER e KELSALL, 1993; DA SILVA *et al.*, 2003; SANTANA *et al.*, 2004).

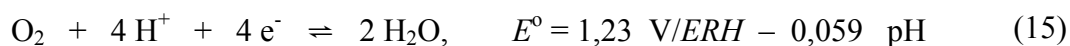
I.4.3.1 - Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos

As semi-reações seguintes representam os processos redox do ozônio (FOLLER e TOBIAS, 1982):



Contudo, do ponto de vista experimental, somente a reação (13) tem sido considerada (FOLLER e TOBIAS, 1982; SANTANA *et al.*, 2004).

A reação de desprendimento de oxigênio, *RDO*, é o processo termodinamicamente mais favorável em meio aquoso e ocorre simultaneamente à reação de formação de ozônio, *RFO*, de acordo com:



Vários mecanismos foram propostos para a *RFO* em eletrodos inertes (por ex. β - PbO_2) (WABNER e GRAMBOW, 1985; BABAK *et al.*, 1994; CHERNIK *et al.*, 1997). De acordo com o mecanismo proposto por da Silva (DA SILVA *et al.*, 2003), o favorecimento cinético da *RDO* frente à *RFO* pode ser compreendido em termos de uma baixa concentração superficial do intermediário $\text{O}^\bullet$ 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 (DA SILVA *et al.*, 2003):

Mecanismo de Da Silva <i>et al.</i>, para as etapas da <i>RDO/RFO</i> em eletrodos inertes			(16)
Etapas eletroquímicas: <i>Controle cinético</i>		<i>b/mV</i>	($\alpha=0,5$; $T=25^\circ\text{C}$)
$(\text{H}_2\text{O})_{\text{ads}} \rightarrow (\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	edv	120	(I)
$(\text{OH}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow (\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$		40	(II)
Etapas químicas: <i>Controle da eficiência</i>			
$(\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} + \theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}}$		$(0 < \theta < 1)$	(III)
$[1-\theta](2\text{O}^\bullet)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}}$		15	(IV)
$[1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow [1-\beta] \cdot [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}}$			(V)
Evolução do oxigênio:			
$[1-\beta] \cdot [1-\theta](\text{O}_2)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_2 \uparrow$			(VI)
Formação do ozônio:			
$\theta(\text{O}^\bullet)^*_{\text{ads}} + \beta[1-\theta](\text{O}_2)^*_{\text{ads}} \rightarrow [\theta + \beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}}$		10	(VII)
$[\theta + \beta(1-\theta)](\text{O}_3)_{\text{ads}} \rightarrow \text{O}_3 \uparrow$			(VIII)

b = coeficiente de Tafel; “ 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 .

O mecanismo descrito 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 fração do oxigênio produzido, que permanece adsorvido na superfície do eletrodo (ver etapa V, equação 16), torna-se um dos intermediários 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 $O^*_{(ads)}$), (DA SILVA *et al.*, 2003).

Há três necessidades básicas associadas à *RFO*: (i) o material eletródico deve ter 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 compitam com a *RDO/RFO* e com 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 da corrosão eletroquímica (DA SILVA *et al.*, 2003).

As considerações acima limitam consideravelmente a escolha do material eletródico para o ânodo e do eletrólito a serem empregados na *RFO*. Dados da literatura (FOLLER e TOBIAS, 1982; TATAPUDI e FENTON, 1994; DA SILVA *et al.*, 2003); demonstram 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, e como eletrólito, soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico, (DA SILVA *et al.*, 2003). Trabalhos mais recentes continuam a empregar o dióxido de chumbo como ânodo (FRANCO, 2005; SANTANA *et al.*, 2009).

I.4.3.2 – Reatores eletroquímicos de ozônio

Ozônio pode ser gerado eletroquimicamente usando um eletrólito polimérico sólido (*EPS*) ao invés de eletrólitos aquosos. Um fluxo de água fica em contato direto com a face interna do ânodo poroso, o qual está separado do cátodo por um polímero sólido: a membrana trocadora de prótons (STUCKI *et al.*, 1985; STUCKI *et al.*, 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993). Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases e eletrólito sólido devido à sua alta eficiência de transporte de prótons. Esse sistema, conhecido e comercializado como processo Membrel[®] (sistema eletrolítico de produção de ozônio Membrel), tem a vantagem da dissolução de altas concentrações de O_3 diretamente na água, eliminando os problemas de contato deste gás com o fluxo de água (FOLLER e KELSALL, 1993). A figura 10 exemplifica um gerador deste tipo:

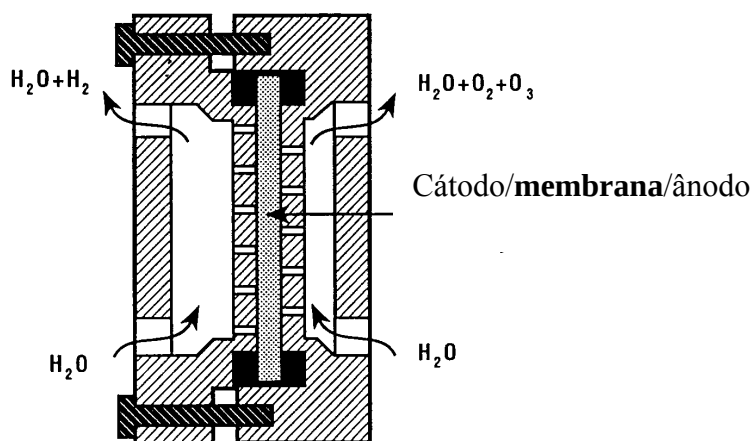


Figura 10: Corte esquemático de reator de *EPS* ($\text{PbO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$) extraído de Stucki *et al.*, (1985).

No tipo de ozonizador mostrado na figura 10, altas concentrações de ozônio dissolvido (20 mg dm^{-3}) podem ser obtidas, sendo a principal desvantagem a dependência da eficiência de corrente para a *RFO* com as condições de preparo do eletrodo.

A tecnologia de *EPS* aumenta sobremaneira a estabilidade do ânodo, com reatores operando por mais de 3 anos a $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ (STUCKI *et al.*, 1987). Isso é possível graças a ausência de convecção do eletrólito, diminuindo o desgaste do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ e ao *EPS* que evita o acúmulo de prótons na superfície do eletrodo, impedindo assim sua dissolução (STUCKI *et al.*, 1985). Este sistema apresenta um consumo energético relativamente elevado quando a *RDH* é empregada como processo catódico e menor consumo ao se usar cátodos difusores de gás para a redução de oxigênio.

O ozônio também pode ser produzido a partir de um sistema ozonizador operando à base de eletrólitos aquosos contendo flúor-compostos (por ex. NaF , HBF_4 , KPF_6) (FOLLER e KELSALL, 1993). O ânodo é estável em densidades de corrente de até 400 mA cm^{-2} , obtendo-se uma concentração de ozônio na fase gasosa ($\text{O}_2 + \text{O}_3$) de até 35% quando o HBF_4 (48% m/m) é empregado.

A principal vantagem do *EPS* é a menor quantidade de energia elétrica quando comparado a reatores fazendo uso de eletrólitos aquosos. E também a possibilidade de se operar em temperaturas maiores do que as praticadas em sistemas eletrolíticos aquosos (STUCKI, *et al.*, 1985; STUCKI *et al.*, 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993). De fato, os resultados presentes na literatura indicam maiores rendimentos para a *RFO* em $T = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Por

essas qualidades, empresas como a Permelec (Japão), Air Liquide (França), OxyTech (Inglaterra) e Lynntech (EUA) utilizam a tecnologia *EPS* nos seus reatores eletroquímicos de geração de ozônio (STUCKI *et al.*, 1985; STUCKI *et al.*, 1987; TATAPUDI e PALLAV, 1993).

II – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal investigar a degradação do herbicida organoclorado 2,4-D através de ozônio gerado eletroquimicamente no reator protótipo N° 1, (DA SILVA, 2004). As degradações serão monitoradas através das seguintes técnicas: estudos espectrofotométricos, cromatografia gasosa, demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). As degradações serão efetuadas em solução ácida (pH 4) e básico (pH 12).

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – Reator Eletroquímico de Ozônio

O ozônio utilizado no estudo de degradação do 2,4-D foi obtido empregando-se o reator eletroquímico protótipo N°1 desenvolvido recentemente em nosso laboratório (DA SILVA *et al.*, 2004). O reator construído em acrílico possui uma dimensão de 19x15x10cm e emprega a membrana Nafion® 117 como eletrólito polimérico sólido (EPS), a qual é permeável aos íons H^+ . O protótipo N°1 foi projetado de modo que os compartimentos anódico e catódico sejam simétricos, com o conjunto ânodo/EPS/cátodo montado sob pressão contra a carcaça de acrílico. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos, minimizando assim a perda de energia elétrica. A membrana de Nafion foi condicionada, colocando-a, inicialmente por 30 minutos, em solução de HNO_3 5,6 mol dm^{-3} em ebulição, seguido de imersão em água deionizada em ebulição por 2 horas.

O ozonizador opera em valores de corrente de até 80 A. Dependendo da temperatura, do eletrólito e da corrente aplicada, pode produzir até 4 gramas de ozônio por hora a uma potência específica de 60 Wh g^{-1} (DA SILVA *et al.*, 2004).

A figura 11 mostra o ozonizador protótipo N°1 montado destacando as conexões elétricas e hidráulicas.

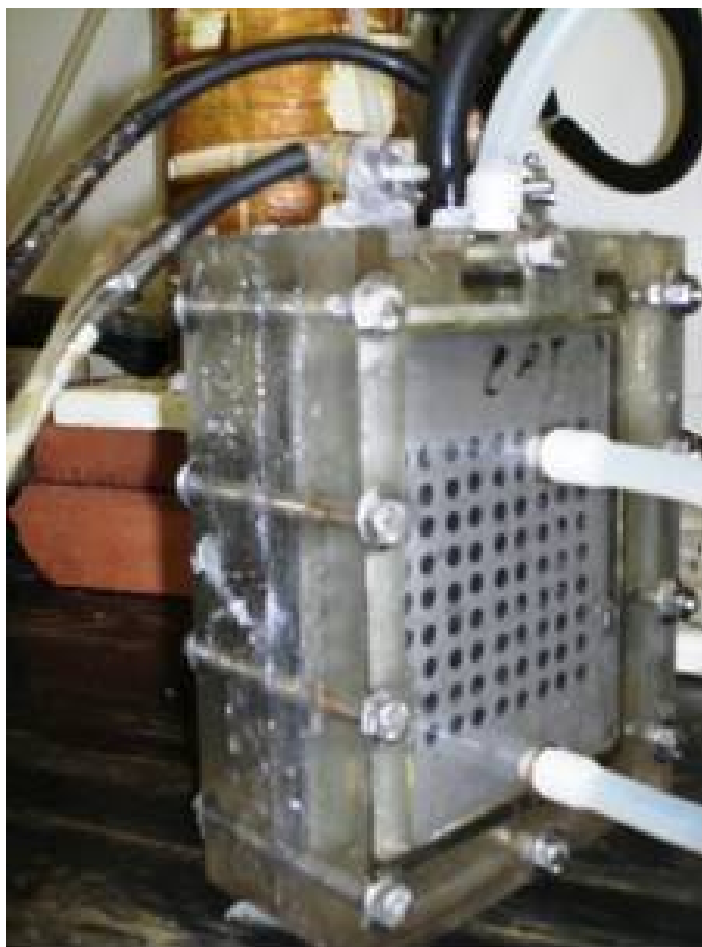


Figura 11: Ozonizador eletroquímico protótipo N°1.

III.1.1 –Preparação dos eletrodos

O suporte metálico do ânodo é constituído por titânio, Ti, enquanto que o do cátodo é aço inoxidável 316, ambos com a mesma dimensão (11,0 x 15,0 x 0,15 cm) e o mesmo número de perfurações (81, com $\varnothing = 6 \text{ mm}$). Os suportes foram perfurados para permitir uma

distribuição do campo elétrico superficial entre os eletrodos e fluxo de prótons através do EPS no sentido ânodo – cátodo. A área ativa dos eletrodos, incluindo a área da seção transversal oriunda da perfuração, é de 207 cm^2 e pode ser vista na figura 12.



Figura 12: Suporte de titânio jateado e perfurado empregado no protótipo N°1 sem $\beta\text{-PbO}_2$.

O ânodo de Ti foi jateado com microesferas de aço, lavado com isopropanol, atacado com ácido oxálico (5% m/m) em ebulição por 30 min. Após esta etapa, efetuou-se a eletrodeposição de $\beta\text{-PbO}_2$ nas duas faces do suporte de Ti a partir de uma solução ácida de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (VETEC) nas condições: $[\text{Pb}^{2+}] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{HNO}_3] = 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$; $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ por 60 min; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$. O cátodo de aço inoxidável 316 não foi submetido a nenhum pré-

tratamento para seu emprego no reator. Uma das grandes diferenças deste trabalho em relação ao de (DA SILVA *et al.*, 2004) foi a eliminação da etapa de platinização, que antecedeu a deposição de β -PbO₂. A figura 13 mostra o suporte de titânio eletrodepositado com β -PbO₂.



Figura 13: Suporte de titânio perfurado e eletrodeposição empregado no reator protótipo N°1.

A configuração do reator eletroquímico gerador de ozônio protótipo N°1 é mostrada em detalhes na figura 14.

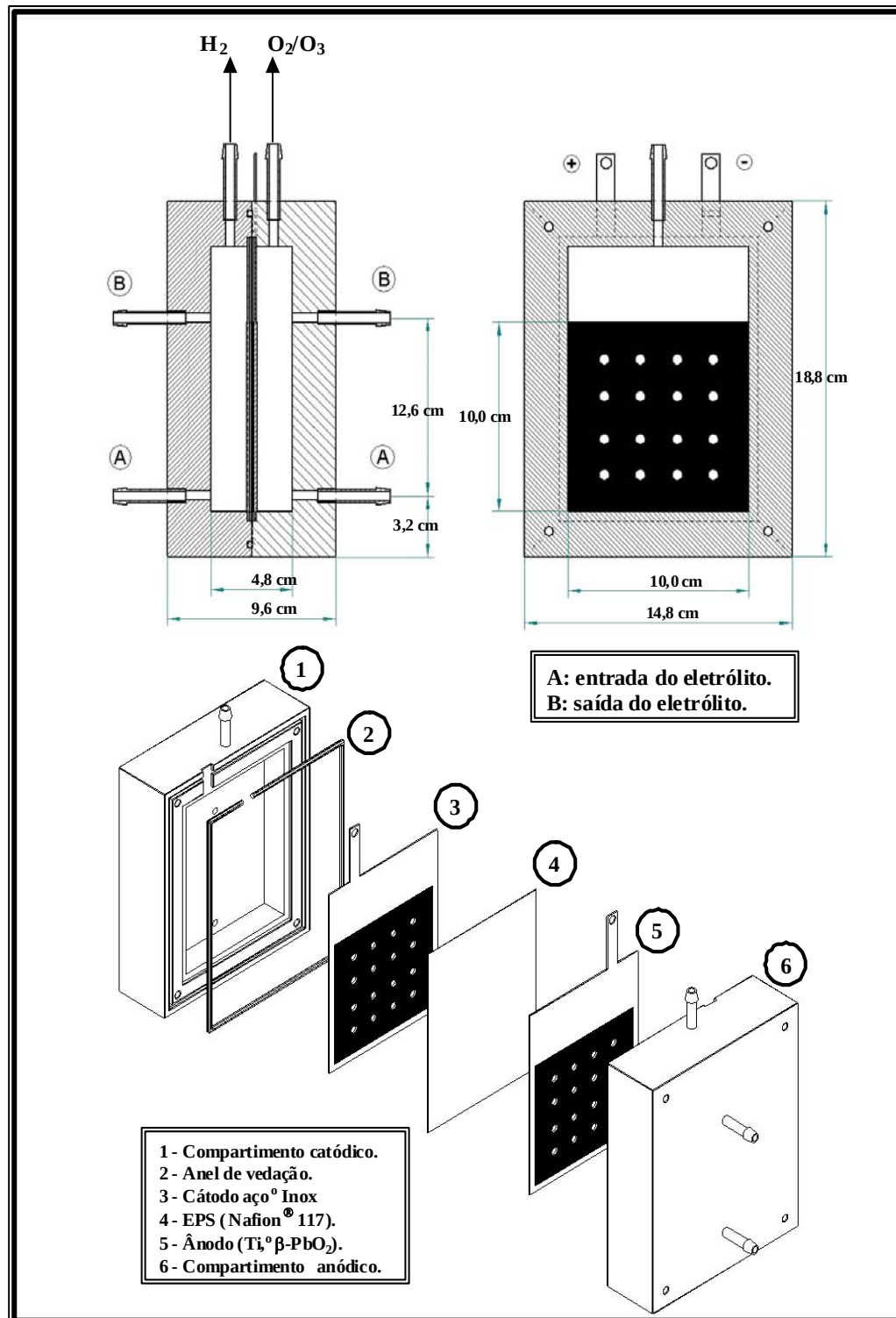


Figura 14: Configuração final do reator eletroquímico gerador de O₃ protótipo N° 1, extraída de DA SILVA *et al.*(2004).

III.2 – Equipamentos utilizados na operação do reator de Ozônio

Fonte de corrente contínua: O controle galvanostático da corrente aplicada ao protótipo N°1 foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (80A/12V) especialmente projetada para este fim (ver Fig. 15). Os valores da corrente aplicada ao reator foram medidos com o auxílio de um amperímetro digital da FLUKE modelo 337, enquanto que o potencial do reator foi medido empregando-se um multímetro digital da Tektronix modelo DMM 137.



Figura 15: Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator protótipo.

Fluxômetro: A medida do fluxo volumétrico dos gases (O_2+O_3), Q , 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.

Bomba: Empregou-se uma bomba centrífuga magnética, própria para fluidos corrosivos, da Machi Bombas, modelo 5CMD.

Sistema de refrigeração: O controle da temperatura do eletrólito foi efetuado através do uso de um sistema de refrigeração de alta precisão ($\pm 0,1^\circ C$) da Frigomix[®]-Thermomix BM, da B. Braun Biotech International. O líquido refrigerante utilizado foi uma mistura água-etanol 1:2 (v/v). A Figura 16 mostra uma foto do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica do ozônio.



Figura 16: Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3 . Da esquerda para direita: sistema de refrigeração (banho ultratermostatzado), fonte de corrente contínua, frasco reservatório e separador de gases, reator eletroquímico, fluxômetro, bomba centrífuga, frasco reator e espectrofotômetro.

III.3 – Determinação de Ozônio em fase gasosa

A determinação em fluxo da concentração do ozônio produzido foi efetuada através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta (UV), em comprimento de onda (λ) de 254 nm e considerando-se um valor para o coeficiente de absortividade molar (ε) de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ (LEITZKE, 1977). A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da marca Biospectro, modelo SP 220, utilizando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ($\ell = 0,63 \text{ cm}$) (DA SILVA *et al.*, 2004). O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o gás nitrogênio ultra puro (pureza $> 99,99\%$ - White Martins), em condições estacionárias de vazão, idêntica à da medida da absorbância do O_3 . Assim, a precisão das medidas está diretamente ligada à precisão da medida de vazão do N_2 ultra puro usado como gás de arraste. Desta forma, empregou-se um fluxômetro, marca Brooks, de alta precisão, previamente calibrado para o gás de arraste utilizado.

A eficiência de corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total utilizada na *RFO* é um parâmetro adimensional indicativo da quantidade de ozônio gerado numa eletrólise. Ela pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em 254 nm com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$) (DA SILVA *et al.*, 2001; SANTANA *et al.*, 2004). Desta forma, a mistura gasosa O_2/O_3 gerada no compartimento anódico do reator foi transportada por bombeamento juntamente com o eletrólito até o frasco reservatório onde o gás (O_2/O_3) foi separado do líquido espontaneamente por diferença de pressão. Então, a mistura gasosa é transportada por arraste com N_2 ultra puro até o espectrofotômetro. Para a quantificação de O_3 na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, J_{RFO} , utilizando-se a seguinte equação:

$$j_{RFO} (A) = Ab \cdot V \cdot z \cdot F / \varepsilon \cdot \ell \quad (17)$$

onde: V é o fluxo volumétrico dos gases ($\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{N}_2$), Ab é a absorbância do O_3 em 254 nm, z é o número de elétrons ($z = 6$), F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$), ε é a absortividade molar do O_3 ($3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e ℓ é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

A massa de O₃ produzida por unidade de tempo, ou seja, a velocidade de geração de ozônio, ν_{O_3} , pode ser calculada a partir da corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$\nu_{O_3}(gh^{-1}) = 3600 \left[\frac{j_{RFO} M}{zF} \right] = 0,298 \cdot j_{RFO} \quad (18)$$

onde M é a massa molar de O₃ gerado (g mol⁻¹).

III.4 - Eletrólito utilizado na geração de Ozônio

Empregou-se como eletrólito uma solução de H₂SO₄ com concentração 1,0 mol dm⁻³ na presença do flúor-composto KPF₆, na concentração de 0,03 mol dm⁻³. A utilização de KPF₆ foi comprovado aumentar a eficiência da produção de ozônio (DA SILVA *et al.*, 2004).

III.5 – Ácido Diclorofenoxiacético empregado na degradação

Inicialmente pesou-se aproximadamente 0,5 g (98% de pureza) de 2,4-D da marca comercial SIGMA. Essa massa foi dissolvida num béquer com metanol (VETEC) como co-solvente, de forma gradual, perfazendo um total de 35 mL de solução. A seguir, esse volume foi transferido para um balão volumétrico de 1 dm³ e todo seu volume completado com água deionizada. Os testes de ozonização foram realizados em um frasco reator de vidro, capacidade 1 dm³, utilizando um volume de 0,8 dm³ de 2,4-D a 500 ppm em pH 4 (pH da solução após a adição de 2,4-D ao solvente aquoso) e pH 12. Nos estudos em pH 12, foram adicionados alíquotas de KOH 1,0 mol dm⁻³ e o pH monitorado com um pHmetro da marca Hanna Instruments modelo HI 221, munido de um eletrodo de vidro previamente calibrado com três soluções tampão de pH: 4,0 , 7,0 e 10,0.

III.6 – Aparelhagem utilizada nos estudos da degradação do 2,4-D

O conjunto experimental utilizado nos estudos de degradação do 2,4-D é mostrado na figura 17. A mistura $O_2/O_3/N_2$ (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) no frasco reator de capacidade de 1000 mL.

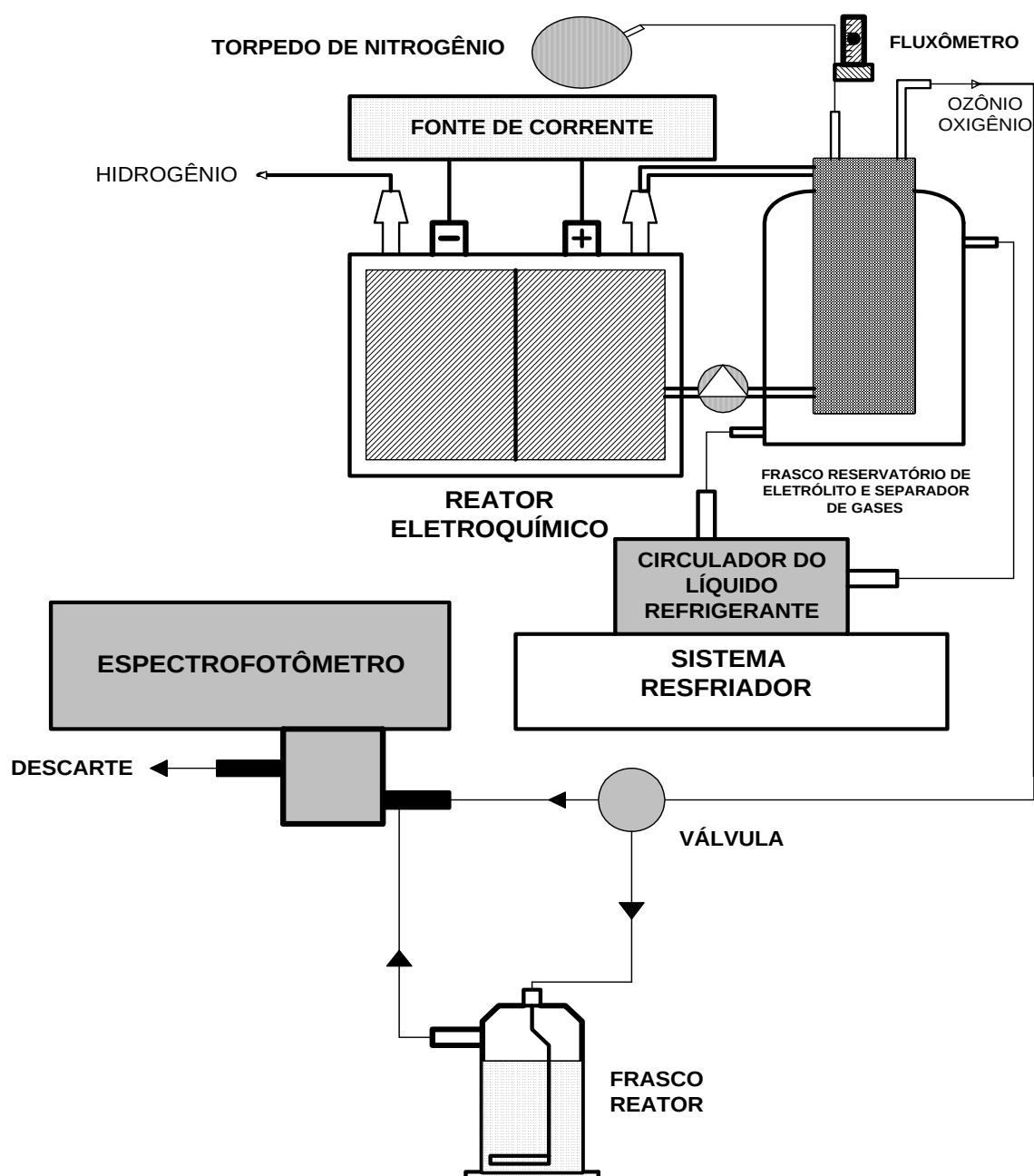


Figura 17: Aparato experimental utilizado no estudo de degradação do carbono orgânico total.

III.6.1- Estudo cinético de ozonização do 2,4-D

O estudo cinético de ozonização foi conduzido empregando-se um frasco reacional com capacidade de 1 dm³, especialmente projetado para esta finalidade, como mostra a figura 18.

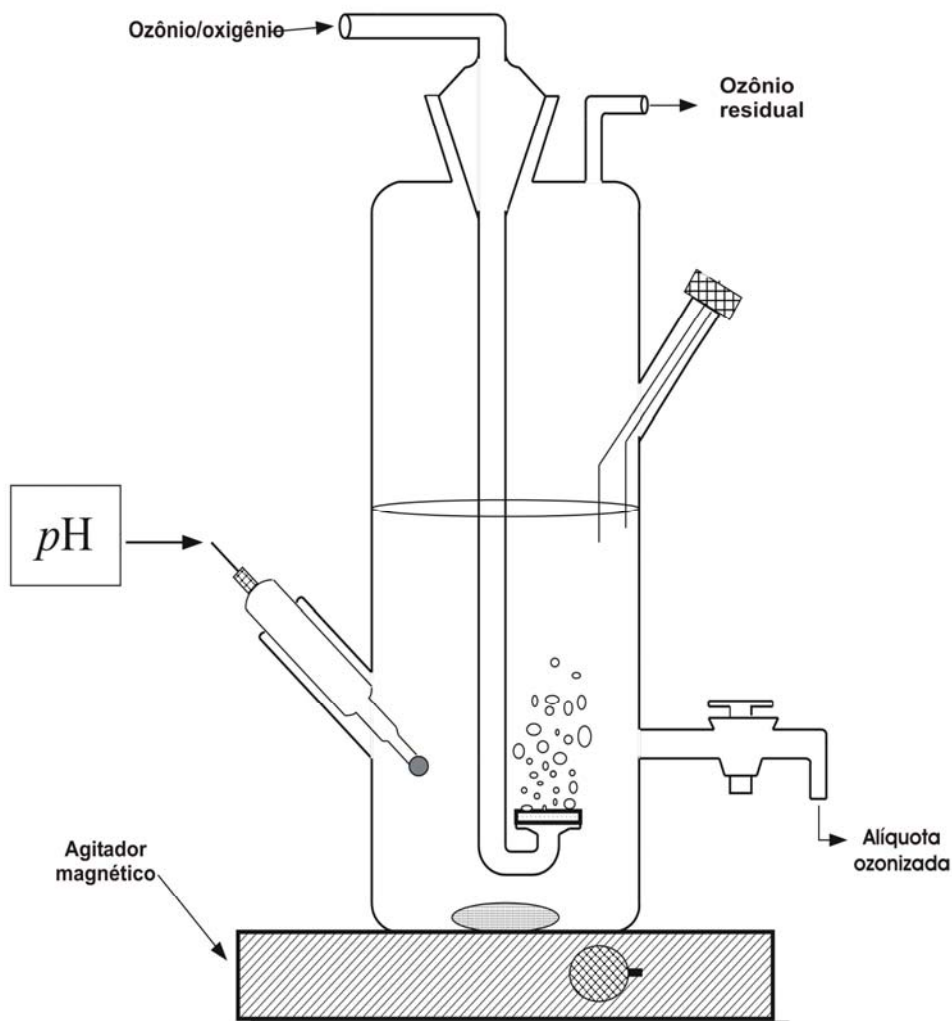


Figura 18: Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.

Amostras de 0,8 dm³ de 2,4-D foram ozonizadas continuamente e monitoradas espectrofotometricamente em função do tempo de reação. Para tal, alíquotas de 7,5 mL foram retiradas periodicamente a cada 15 minutos para a leitura da absorbância e das demais análises.

III.6.2 - Medidas do ozônio residual

A concentração do ozônio que não reagiu com o 2,4-D foi determinada em função do tempo de reação através da análise espectrofotométrica dos gases provenientes do frasco reator. A partir da razão das absorbâncias nos estados estacionários, $A_{EE} (t = 0)$, e instantâneo, $A_t (t > 0)$, determinou-se a eficiência de aproveitamento do ozônio em função do tempo de reação.

III.6.3- Medida do pH

Durante toda a ozonização o pH foi monitorado com um pHmetro marca Hanna Instruments modelo HI 221, munido de um eletrodo de vidro previamente calibrado com três soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

III.6.4 - Estudos Espectrofotométricos

Inicialmente foi registrado um espectro de varredura na região UV-VIS da solução de 2,4-D. A concentração das amostras degradadas pelo ozônio foi investigada registrando-se a absorbância no comprimento de onda de máximo para cada amostra em função do tempo de ozonização. As amostras foram diluídas com água deionizada na proporção de 1:10. O registro dos espectros de UV/Vis foi efetuado empregando-se um espectrofotômetro da marca Mecasys modelo OPTIZEN 2120UV PLUS interfaceado a um PC com software OPTIZENVIEW 3.2. Foi utilizada uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 10 mm para a obtenção dos espectros de absorção.

III.6.5 – Estudos Cromatográficos

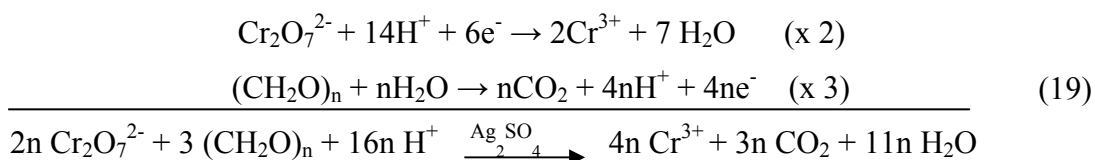
A cinética de degradação do 2,4-D também será acompanhada através do registro de cromatogramas, utilizando-se um cromatógrafo gasoso marca Shimadzu, modelo GC 14-B, com detector de captura eletrônica e coluna capilar CP-Sil 8 CB para pesticidas 50 m x 0,25 mm x 0,12 μ m, marca Varian. As condições de obtenção dos cromatogramas serão: temperatura inicial = 214°C; temperatura final = 229°C, programa de temperatura 0,5°C min⁻¹,

temperatura injetor = 270°C e temperatura do detector = 300°C, gás de arraste = N₂, fluxo de 1,5 dm³ min⁻¹.

Na preparação da amostra para registro dos cromatogramas, alíquotas de 7,5 mL foram retiradas do frasco reacional a cada 15 minutos, dos quais 1 mL foi pipetado e submetido à evaporação branda até secura, realizada numa manta aquecedora mantida a 90°C. Após evaporação, o resíduo foi resfriado num dessecador e adicionados cerca de 10 mL de metanol seco, dessa solução final uma alíquota foi injetada no cromatógrafo gasoso.

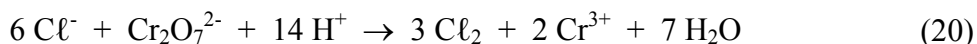
III.6.6 – Demanda Química do Oxigênio (DQO)

A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura (CLESCERI *et al.*, 1998). Esta análise consistiu da digestão de um volume conhecido de amostra através do aquecimento (105°C por 2 h) com um excesso de dicromato de potássio em presença de ácido (H₂SO₄) num tubo de vidro hermeticamente fechado. Neste procedimento a matéria orgânica, representada por (CH₂O)_n, é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo), o qual é convertido ao cátion crômico (verde) de acordo com a seguinte reação de oxi-redução:



O sulfato de prata (Ag₂SO₄) é adicionado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. O método é concluído através da determinação do cátion crômico por medida colorimétrica.

A presença de íons cloreto pode interferir no cálculo da DQO de acordo com a seguinte reação:



Esta interferência é eliminada através da adição de sulfato de mercúrio (HgSO₄) na solução, o qual se combina com o íon cloreto, resultando na formação do complexo solúvel HgCl₄²⁻ (CLESCERI *et al.*, 1998).

Para a aplicação do procedimento descrito acima foram preparadas as seguintes soluções: (i) solução digestora; (ii) solução catalisadora, (iii) solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP).

(i) A solução digestora (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio (II)) foi preparada dissolvendo-se exatamente 5,11g de $K_2Cr_2O_7$ (de qualidade padrão primário, previamente seco a 105°C por 2 horas) em aproximadamente 250 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 foi completado para 500 mL.

(ii) A solução catalisadora é preparada dissolvendo-se 6,08 g de Ag_2SO_4 em 600 mL de H_2SO_4 concentrado. A dissolução completa foi obtida após 48 h.

(iii) A solução padrão de ftalato ácido de potássio (KHP) é preparada dissolvendo-se 0,106 g de ftalato ácido de potássio de qualidade padrão primário, previamente seco a 120 °C por 2 horas, em água destilada. Completa-se o volume para 500 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 ordem: (1º) 1,5 mL da solução digestora; (2º) 2,5 mL da amostra ozonizada e (3º) 3,5 mL da solução catalisadora.

Em seguida, os tubos são hermeticamente fechados, homogeneizados e colocados num bloco digestor da HACH a 105 °C por 2 horas. Após o resfriamento até temperatura ambiente, mediu-se a absorção de cada amostra, branco e padrão no comprimento de onda apropriado ($\lambda = 620$ nm), utilizando-se de um espectrofotômetro HACH DR 4000U. Todas as medidas foram realizadas pelo Grupo de Pesquisa do Professor Antonio Eduardo da Hora Machado – IQ/UFU.

III.6.7 - Carbono Orgânico Total (COT)

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

No presente estudo, o COT das amostras ozonizadas foi determinado em função do tempo de reação empregando-se um analisador de COT marca SHIMADZU modelo 5000A. A utilização deste equipamento foi gentilmente permitida pelo Professor Dr. Antônio Eduardo da Hora Machado IQ/UFU.

III.7 – Caracterização *ex situ* por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens por MEV foram realizadas no Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU, num aparelho Carls Zeiss modelo LEO 940 A.

III.8 – Caracterização *ex situ* por Difração Atômica de Raio-X (EDX)

As análises através de EDX foram realizadas Laboratório de Tecnologia em Atrito e Desgaste da Faculdade de Engenharia Mecânica da UFU, num aparelho Carls Zeiss modelo LEO 940.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV. 1 – Caracterização do eletrodo de β -PbO₂

O PbO₂ pode ser obtido por eletrodeposição em duas diferentes formas cristalográficas (POHL e RICKET, 1981; HILL, 1982): (i) a forma ortorrômbica α -PbO₂ (do tipo columbita), e (ii) a forma tetragonal β -PbO₂ (do tipo rutilica). A principal diferença entre estas estruturas é a forma na qual as unidades hexacoordenadas PbO₆ se empacotam. Na forma β -PbO₂, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas opostas, resultando na formação de cadeias lineares octaédricas. Já na forma α -PbO₂, as celas unitárias vizinhas compartilham bordas não-opostas,

resultando na formação de cadeias na forma de ziguezague. Estas formas podem ser diferenciadas através de estudos por difração de raios-X. Estudos anteriores (DA SILVA, 2004) comprovaram que o método eletroquímico de deposição, utilizado neste trabalho, resulta na formação da estrutura β -PbO₂.

IV.1.1 – Análise por MEV

A figura 19 apresenta as micrografias dos filmes de β -PbO₂.

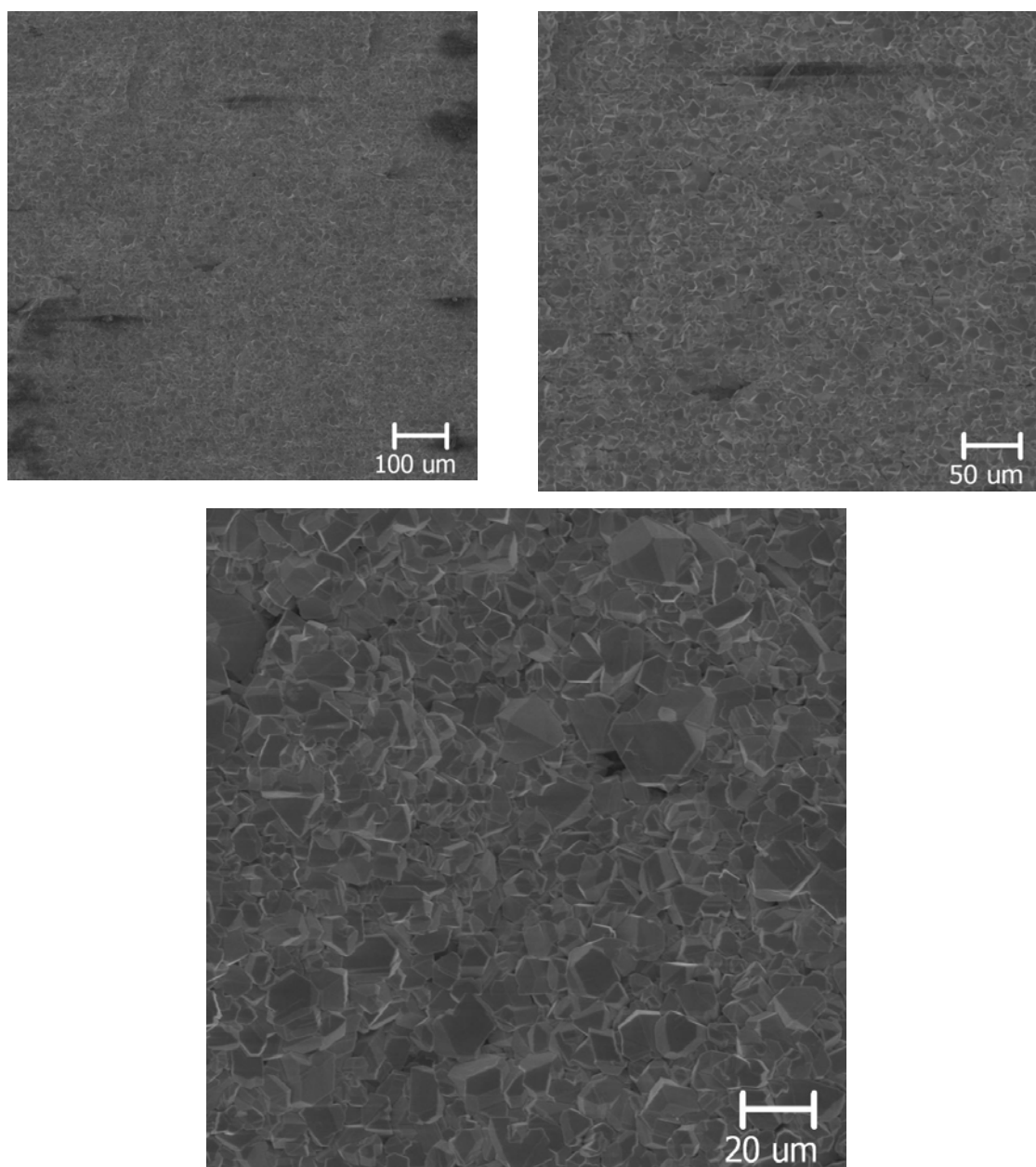


Figura 19: Micrografias dos filmes de β -PbO₂.

Como pode ser observado na escala de 20 μm ; a camada superficial de $\beta\text{-PbO}_2$ apresenta uma uniformidade na distribuição e tamanho das partículas e possui também fendas e rachaduras homogêneas. Este comportamento é oriundo do processo de eletrocristalização dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$. O fato de possuir fendas, rachaduras e provavelmente poros, torna a área eletroquímica ativa muito superior à sua área geométrica, o que é bom para a produção de ozônio. Micrografias semelhantes foram obtidas por (DA SILVA, 2004).

IV.1.2 – Caracterização *ex situ* através de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A figura 20 mostra o EDX do filme de $\beta\text{-PbO}_2$ depositado eletroquimicamente sobre o suporte de titânio.

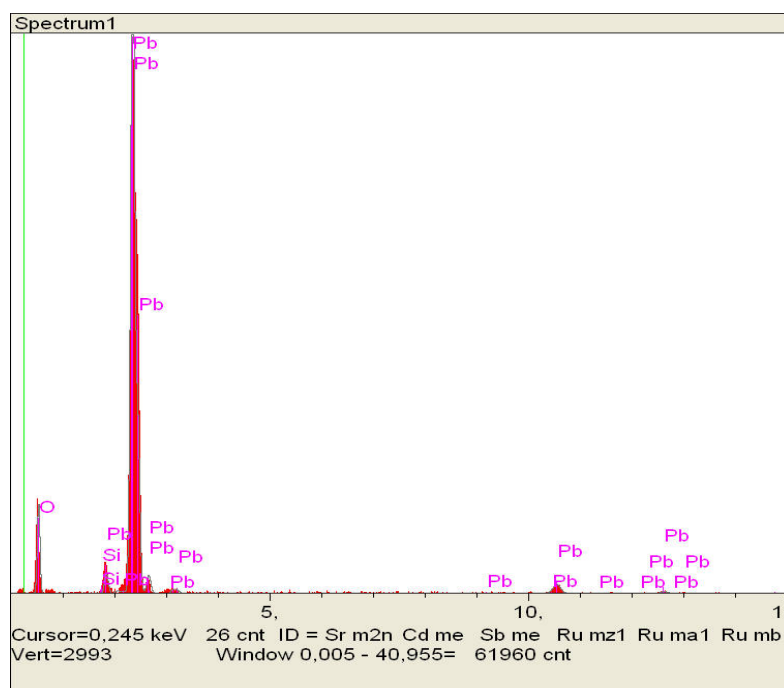


Figura 20: EDX do filme de $\beta\text{-PbO}_2$.

A tabela IV exhibe os valores da porcentagem atômica nominal e experimental obtidos através das análises de EDX. Os resultados mostram uma boa concordância entre os valores nominal versus experimental. Essa concordância demonstra que o procedimento de eletrodeposição do $\beta\text{-PbO}_2$ é eficiente.

Tabela IV - Porcentagens atômica nominal e experimental obtida através das análises EDX.

Elemento	Concentração Experimental (%)	% de erro experimental	Concentração nominal (%)
O	11,93	1,53	13,37
Si	0,22	0,52	-
Ca	0,12	0,12	-
Ti	0,28	0,28	-
Pb	87,45	2,32	86,63
Total	100,00		100,00

Fonte: Adaptado de Da Silva, (2004).

IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente

Segundo trabalhos relatados na literatura (STUCKI *et al.*, 1985; DA SILVA *et al.*, 2003), a eficiência da corrente para a *RFO*, ou seja, a parcela da corrente total devida a este processo, pode ser determinada em condições estacionárias do fluxo volumétrico da mistura gasosa $O_2+O_3+N_2$ relacionando-se a absorbância do ozônio em um determinado comprimento de onda com a corrente total aplicada à cela ($j_T = j_{RDO} + j_{RFO}$).

Admitindo-se que os únicos produtos formados no compartimento anódico sejam o O_2 e o O_3 , tem-se que a eficiência de corrente com respeito a reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , pode ser representada pela seguinte relação:

$$\Phi_{RFO} = j_{RFO} / (j_{RDO} + j_{RFO}) = j_{RFO} / j_T \quad (21)$$

onde o numerador e o denominador da expressão são representativos das correntes parcial devido a *RFO* e total (*RDO+RFO*), respectivamente.

De acordo com a Lei de Faraday a velocidade da *RFO*, v_{RFO} , pode ser relacionada com a corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$j_{RFO} = z v_{RFO} F \quad (22)$$

onde z é o número de elétrons envolvidos no processo da *RFO* ($z = 6$) (Da Silva *et al.*, 2003; Foller e Tobias, 1982) e F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}).

A velocidade da reação v_{RFO} pode, alternativamente, ser representada pela seguinte expressão:

$$v_{RFO} = \Delta n(\text{O}_3) / \Delta t \quad (23)$$

onde $\Delta n(\text{O}_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo, Δt .

Substituindo-se a eq.23 na eq.22, e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás:

$$j_{RFO} = (\Delta V / \Delta t) [\text{O}_3] z F \quad (24)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $V = (\Delta V / \Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na eq.24, obtém-se a seguinte expressão para a o cálculo da corrente parcial para o processo da *RFO*:

$$j_{RFO} = (V A_b z F) / (\varepsilon \cdot \ell) \quad (25)$$

onde A_b é a absorvância do O_3 , ε é a absorvidade molar do O_3 , ($3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e ℓ é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

Finalmente, através da substituição da eq.25 na eq. 21 obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da eficiência da corrente para o processo da *RFO*, Φ_{RFO} (DA SILVA *et al.*, 2001; DA SILVA *et al.*, 2003):

$$\Phi_{RFO} = (V \cdot A_b \cdot z \cdot F) / (\varepsilon \cdot \ell \cdot j_T) \quad (26)$$

Pode-se verificar na eq.26 que para cada valor de j_T o produto $V \cdot A_b$ é uma constante. Isto permite que os valores da absorvância possam ser medidos em um limite analiticamente aceitável através de um simples processo de diluição ou concentração da massa de O_3 efetuado por meio de uma variação do fluxo volumétrico do gás de arraste (N_2).

Adotando os valores experimentais de acordo com a tabela V e substituindo na fórmula acima (eq. 26) obtém-se uma eficiência de corrente (Φ_{RFO}) média de 13,38 % para meio natural (pH $\sim$ 4) e 12,76% para meio alcalino (pH $\sim$ 12) como visto na tabela V.

Tabela V: Dados extraídos para cálculo da eficiência de corrente (Φ_{RFO}): 1, 2, 3, 4 referem-se ao número da degradação.

Degradação (pH = 4)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	MÉDIA
Absorbância	_____	1,65	1,59	2,22	1,82
Vazão O ₃ (L s ⁻¹)	_____	0,00735	0,00418	0,00535	0,00563
Corrente (A)	_____	26,5	25,2	19,8	23,83
T(° C)	_____	1,5	2,7	1,7	1,97
Degradação (pH= 12)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	MÉDIA
Absorbância	1,85	1,56	2,10	1,52	1,75
Vazão O ₃ (L s ⁻¹)	0,006794	0,00418	0,00418	0,0033	0,00461
Corrente (A)	25	25	15	15	20
T(° C)	2	1,6	1,5	0,7	1,45
Degradação (pH = 4)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	MÉDIA
Eficiência Φ_{RFO}	_____	13,91	8,01	18,23	13,38
Degradação (pH= 12)	1	2	3	4	MÉDIA
Eficiência Φ_{RFO}	7,92	17,75	10,13	15,25	12,76

IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa

De acordo com Stuchi *et al.*, (1985); Da Silva *et al.*, (2003), na 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:

$$j_{RFO} (A) = A_b \cdot V \cdot z \cdot F / \varepsilon \cdot \ell \quad (27)$$

onde A_b é a absorbância em 254 nm; V é o fluxo volumétrico dos gases (O₂/O₃) (L s⁻¹); z é o número de elétrons (6 e⁻); 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 L); ℓ é o caminho ótico da cubeta (0,63 cm).

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

$$\nu_{RFO}(\text{g h}^{-1}) = 0,298 j_{RFO} \quad (28)$$

O valor da corrente aplicada ao reator e a temperatura do eletrólito, cujos valores experimentais foram adotados de acordo com a tabela V e substituindo na fórmula acima (eq. 28) obteve-se um valor médio correspondente a uma produção média de ozônio equivalente a $0,92 \text{ g h}^{-1}$ em pH 4 e média de $0,74 \text{ g h}^{-1}$ em pH 12, conforme pode ser verificado na tabela VI.

Tabela VI: Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (ν_{RFO}).

Degradação (pH 4)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	Média
$\nu_{O_3}(\text{g h}^{-1})$	-----	1,10	0,60	1,08	0,92
Degradação (pH 12)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	Média
$\nu_{O_3}(\text{g h}^{-1})$	1,14	0,59	0,79	0,45	0,74

IV.4 – Estudo da degradação do Ácido Diclorofenoxiacético, 2,4-D

IV.4.1 – Estudos espectrofotométricos do 2,4-D – curva de calibração

A figura 21 exibe alguns espectros de absorção na região do ultravioleta (UV) em função da concentração de 2,4-D.

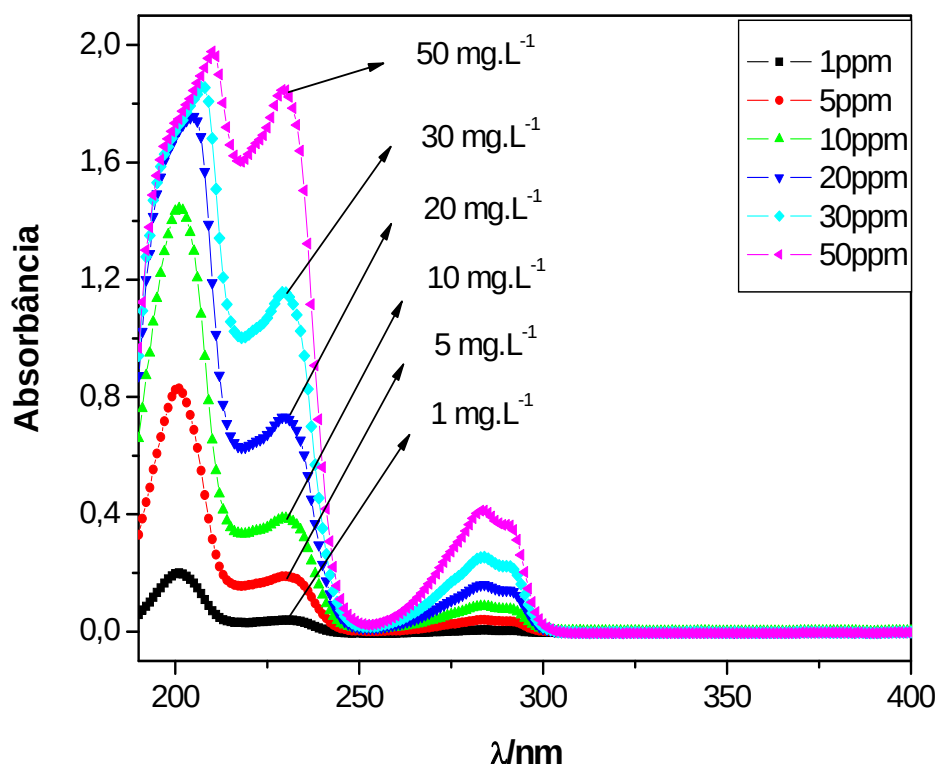


Figura 21: Espectros de absorção UV de soluções de 2,4-D em função da concentração: 1, 5, 10, 20, 30 e 50 mg dm⁻³. pH = 4.

O perfil dos espectros UV obtido tanto em pH 4 como em pH 12 está de acordo com o reportado na literatura (THOMAS e BURGESS, 2007). Como pode ser observado, a figura 21 exibe a presença de vários picos situados em ~210, 223, 229, 280 e 290 nm. Os picos mais intensos são três: ~210, 229 e 280 nm. A partir dos picos observados em λ_{max} de 229 e 280 nm, foram construídas curvas de calibração de absorbância versus concentração de 2,4-D. A figura 22 apresenta o resultado deste estudo. Como pode ser observado, os valores dos coeficientes de correlação demonstram que qualquer dos dois comprimentos de onda podem ser utilizados para monitorar a degradação do 2,4-D. Entretanto, como será discutido na seção posterior, a absorbância integrada, ao invés da altura dos picos, é a que melhor descreve as transformações ocorrendo durante os experimentos de ozonização do parental 2,4-D.

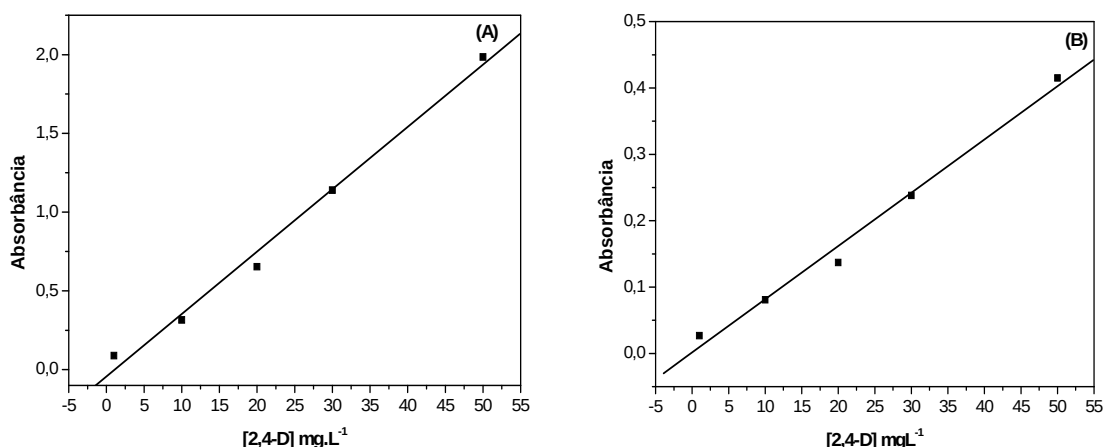


Figura 22: Relação da Absorbância vs Concentração em: (A) $\lambda = 229$ nm ; (B) $\lambda = 280$ nm. Coeficientes de Correlação: (A) 0,99531; (B) 0,99411. pH = 4.

IV.4.2 – Avaliação dos espectros UV durante as ozonizações do 2,4 –D em soluções de pH 4 e pH 12.

As potencialidades do método UV em investigar mudanças estruturais de recalcitrantes orgânicos durante os processos de oxidação e sua correlação com os resultados de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) foram discutidas previamente na literatura (DORÉ *et al.*, 1980; THOMAS *et al.*, 1999; SAROJ *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2008). A absorção na região do UV tem sido utilizada principalmente como uma medida dos substituintes dos compostos aromáticos (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Este método tem provado sua utilidade na avaliação da presença de agregados de compostos que absorvem no UV (parental + subprodutos) em meio aquoso. O método UV é de fato uma medida da natureza do carbono que está sendo analisado em água, mais especificamente do quanto o carbono é aromático (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003; SAROJ *et al.*, 2005).

A figura 23 mostra a evolução dos espectros UV registrados durante as ozonizações efetuadas em solução ácida (pH 4) e básica (pH 12). O perfil dos espectros durante as ozonizações é semelhante ao mostrado na Fig. 21.

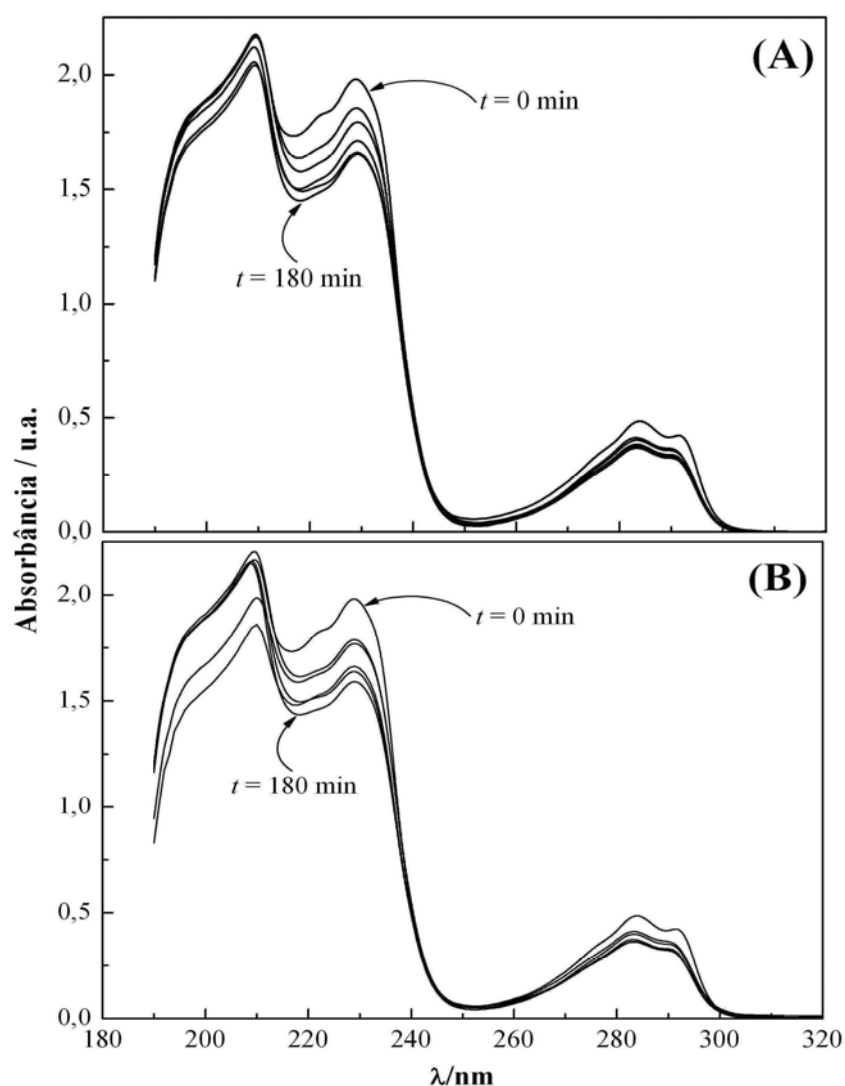


Figura 23: Evolução dos espectros UV durante as ozonizações efetuadas em condições **(A)** ácida (pH 4) e **(B)** alcalina (pH 12). $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. $v_{PEO} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$.

A molécula de 2,4-D é composta de um anel aromático sobre o qual estão ligados dois átomos de Cl e um grupo $\text{—O—CH}_2\text{—C(O)OH}$ (ver Fig.1). Deste modo, o anel aromático é conjugado a um par de elétrons livres de ambos átomos, cloro e oxigênio. Na região do UV próximo ($< 280 \text{ nm}$) tem diferentes picos correspondentes as bandas $\pi \longrightarrow \pi^*$ dos compostos aromáticos, sendo um deles localizado em 281 nm (banda $^1\text{L}_b$), enquanto outros picos são encontrados em comprimentos de onda menores ($\lambda < 240 \text{ nm}$) (FEIGENBRUGEL *et al.*, 2006).

A partir das considerações acima, mudanças estruturais da molécula de 2,4-D durante

a ozonização podem ser obtidas através da evolução dos espectros na região do UV (190-310 nm)(DORÉ *et al.*, 1980). Enquanto o pico localizado no menor comprimento de onda (~210 nm) pode ser, em princípio, atribuído ao anel aromático (DORÉ *et al.*, 1978; DORÉ *et al.*, 1980), os outros picos localizados em comprimentos de onda maiores (223, 229, 280 e 290 nm) são relacionados principalmente à influência da conjugação eletrônica devida aos grupos auxocrômicos.

Uma análise da Fig.23 revela que o pico localizado em 210 nm não apresenta mudanças significativas durante a ozonização em condições ácidas (pH 4), enquanto os picos localizados em 223 e 229 nm apresentam uma diminuição moderada com o aumento do tempo de ozonização. Estes resultados estão em boa concordância com a literatura (DORÉ *et al.*, 1978), onde foi reportado que as características principais da evolução dos espectros na região UV durante a ozonização do 2,4-D é a diminuição gradual dos picos de absorção localizados em ~229 e ~280 nm.

Contrário ao comportamento apresentado em condições ácida, os resultados experimentais obtidos em condições alcalinas (pH 12) mostram uma diminuição considerável na intensidade do pico localizado em 210 nm. Como mencionado por Doré *et al.* (DORÉ *et al.*, 1980), “o estudo dos espectros UV permite-nos checar se o progresso das reações é idêntico ou não”. Na luz destas considerações, nós podemos propor que a oxidação promovida pelos radicais HO• (pH 12) segue uma tendência diferente em comparação com a oxidação promovida pelo ozônio molecular (pH 4).

Em adição, visto que o pico localizado em 280 nm diminui ligeiramente durante a ozonização, pode ser argüido que a destruição do conteúdo aromático compreende somente uma menor parte do processo oxidativo (TCHOBANOGLOUS *et al.*, 2003).

A ausência de mudanças no perfil dos espectros durante a oxidação evidencia que os sub-produtos provenientes da ozonização são principalmente constituídos de moléculas e/ou íons simples, visto que não foi verificado o surgimento de novos picos característicos de compostos orgânicos saturados complexos (DORÉ *et al.*, 1980).

De acordo com a literatura (GIRI *et al.*, 2008), a oxidação do 2,4-D usando diferentes processos oxidativos avançados (POAs) segue um modelo cinético de pseudoprimeira ordem. Como descrito anteriormente por Da Silva *et al.* (DA SILVA *et al.*, 2009), considerando que as condições de pseudoprimeira ordem prevalecem nas condições de semi-batelada, utilizadas neste trabalho, o processo de ozonização pode ser descrito pelo seguinte modelo cinético

geral:

$$\ln([D]/[D]_0) = -k_{\text{obs}} \cdot t \quad (29)$$

onde $k_{\text{obs}} = \alpha(\nu)^x ([\text{HO}^-]^y) ([D]_0 [\text{HO}^\bullet])^z$, enquanto: ν = velocidade de aplicação do ozônio; $[\text{HO}^\bullet]$ = concentração do radical hidroxila; $[D]_0$ = concentração inicial do composto parental (p.ex. 2,4-D), e $[\text{HO}^-]$ = concentração do ânion hidroxila; α , x , y e z são as constantes empíricas para o processo particular de ozonização (DORÉ *et al.*, 1980; DA SILVA *et al.*, 2009; SANTANA *et al.*, 2009;).

Dependendo das condições experimentais, parte do ozônio pode reagir diretamente com a substância orgânica, D, e uma outra parte pode decompor-se e iniciar uma reação com oxidantes secundários, sendo o maior deles o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) (TCHOBANOGLIOUS, 2003). No primeiro caso, o ozônio reage como um eletrófilo e sofre uma reação muito seletiva, enquanto no segundo caso ocorre uma reação rápida e não-seletiva (CHU e MA, 2000; SAROJ *et al.*, 2005).

É importante mencionar que o monitoramento do desaparecimento do sinal analítico (p. ex., picos HPLC e CG) representando a presença da substância parental (p.ex., 2,4-D), não fornece informação do grau de mineralização da matéria orgânica (parental + subprodutos da ozonização), bem como de mudanças no conteúdo de aromáticos (THOMAS *et al.*, 1999).

Das considerações acima, é importante enfatizar que o uso de diferentes abordagens experimentais torna-se necessário para complementar o estudo da degradação de diferentes poluentes recalcitrantes. Por exemplo, efluentes apresentando o mesmo valor de COT podem ser constituídos de diferentes substâncias orgânicas (THOMAS *et al.*, 1999) e em alguns casos a absorvância integrada na região-UV pode apresentar uma correlação com a DQO (MARTINS *et al.*, 2008).

De acordo com a equação 29, a velocidade de remoção da absorvância integrada durante a ozonização pode ser descrita pela seguinte relação:

$$\ln(I_{\text{ABS}}/I_{\text{ABS}(0)}) = -k_{\text{obs}}^{\text{UV}} \cdot t \quad (30)$$

onde a razão $I_{\text{ABS}}/I_{\text{ABS}(0)}$ é a absorvância integrada normalizada (190-310 nm) e $k_{\text{obs}}^{\text{UV}}$ é a constante cinética de velocidade de pseudoprimeira ordem.

A Fig. 24 exibe um perfil cinético de pseudoprimeira ordem, a qual descreve a remoção da absorvância integrada (190-310 nm) em função das condições de pH.

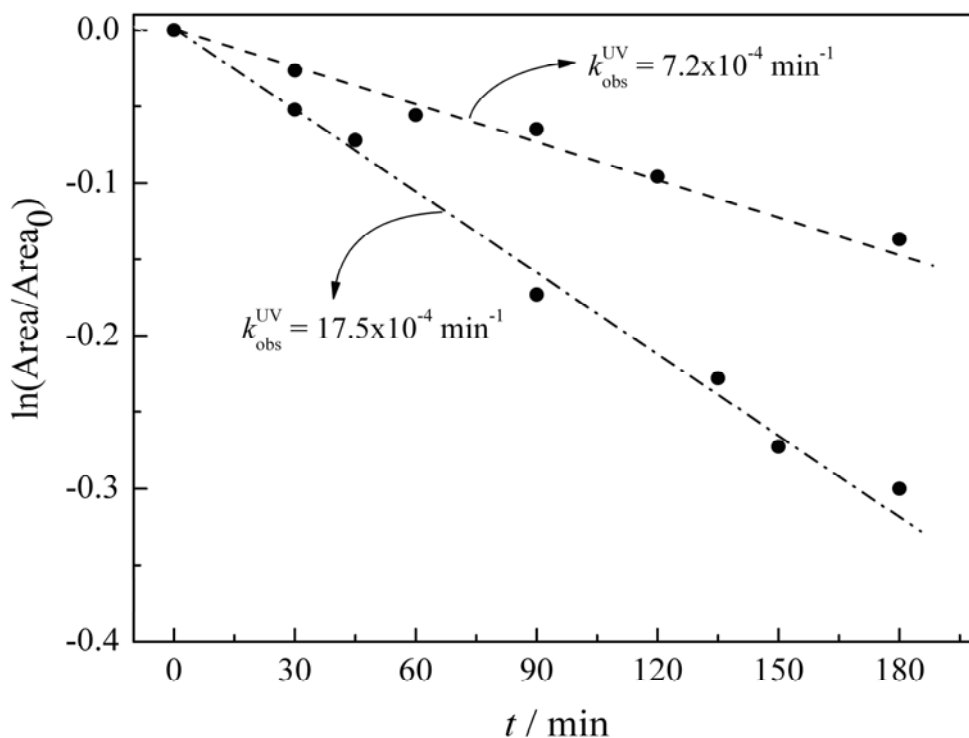


Figura 24: Perfil cinético de pseudoprimeira ordem obtido da remoção da absorvância integrada. $v_{EOP} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$. $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Condições: (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12.

Uma análise da Fig. 24 mostra que a remoção da absorvância é mais rápida em condições alcalinas onde ocorre o processo da oxidação indireta envolvendo os radicais hidroxilas (DA SILVA *et al.*, 2009). A constante cinética de velocidade de pseudoprimeira ordem, k_{obs}^{UV} , de $7,2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 963 \text{ min}$) e $17,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 396 \text{ min}$), obtidas no presente estudo, indicam que a degradação parcial do 2,4-D levando à redução na concentração dos centros cromóforos, é 2,4 vezes mais rápida em condições alcalinas quando comparadas com as ozonizações efetuadas em meio ácido.

Visto que o tratamento baseado nas análises UV não é seletivo, temos que a evolução dos espectros representam as diferentes mudanças estruturais atribuídas aos vários conteúdos aromáticos (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Como discutido por Martins *et al.* (MARTINS *et al.*, 2008), a análise UV efetuada durante os estudos de integração é interessante visto que a absorvância integrada pode manter uma correlação com a DQO.

A análise dos resultados experimentais revela uma remoção da absorvância integrada de 19 e 25% para as ozonizações efetuadas em condições ácida e alcalina, respectivamente.

Do ponto de vista teórico, a situação onde a absorvância é totalmente removida

durante a ozonização compreende o caso denotado como mineralização total; isto é, a total conversão dos compostos orgânicos em substâncias minerais.

IV.5 - Remoção do 2,4-D durante a ozonização sob condições de semi-batelada vista por cromatografia gasosa

A técnica de cromatografia gasosa (CG) foi utilizada na determinação da quantidade removida na ozonização devida a conversão do 2,4-D para subprodutos ou substâncias minerais. A Fig. 25 exibe um cromatograma representativo do 2,4-D obtido em condição ácida (pH 4), o qual é representativo de todas as condições investigadas. Como pode ser observado na figura, o pico localizado no tempo de retenção de 6,4 min representa o parental 2,4-D. O decréscimo na área deste pico, representando a quantidade de 2,4-D, foi monitorado durante as ozonizações efetuadas em condições ácidas e alcalinas.

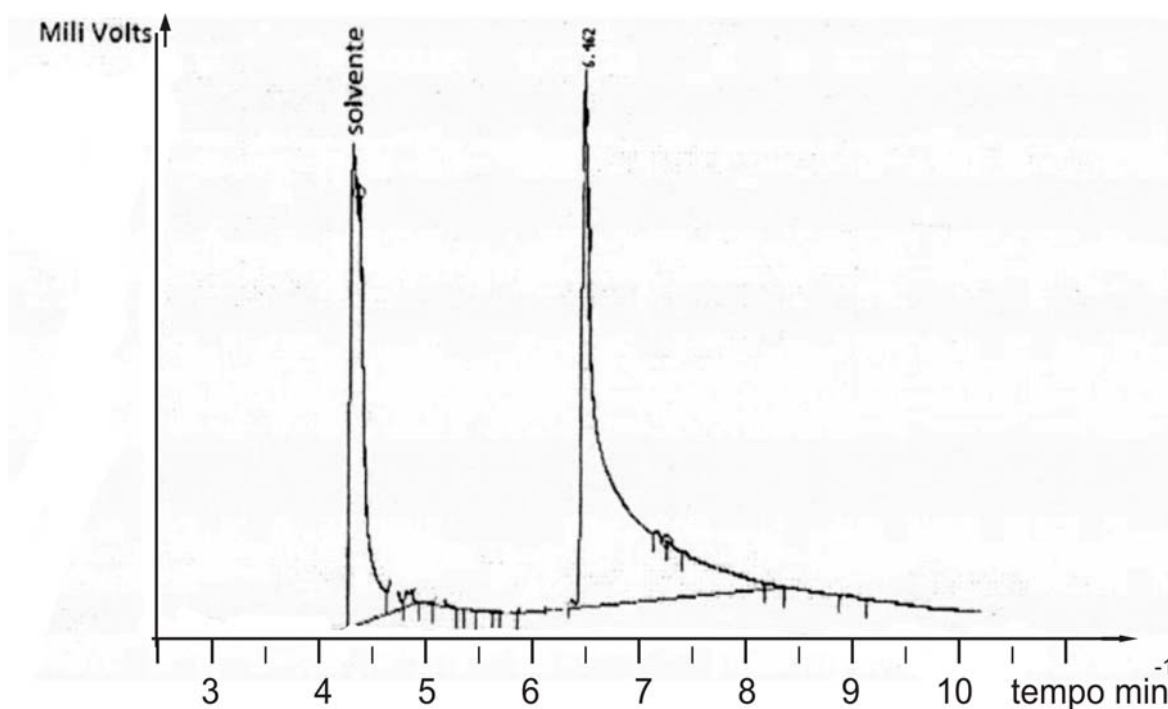


Figura 25: Cromatograma representativo do 2,4-D dissolvido em metanol seco. $[2,4-D] = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Volume injetado = 2 microlitros (μL).

A tabela VII apresenta os valores da área cromatográfica em função do tempo de ozonização para as diferentes condições investigadas.

Tabela VII - Evolução da área cromatográfica em função do tempo de ozonização e do pH.

pH 4		pH 12	
Área /mV	tempo/min	Área/mV	tempo/min
712005	0	710995	0
631492	30	574671	30
606297	45	538126	45
505338	60	463827	60
494624	90	386592	90
463828	120	322217	120
620443	135	277335	135
382472	150	254554	150
343612	180	214148	180

O surgimento de novos picos nos cromatogramas devido à formação de subprodutos pela ozonização não foi considerada neste trabalho. Pelo contrário, atenção foi dada à susceptibilidade da oxidação da matéria orgânica (ver discussão a seguir) (SAROJ *et al.*, 2005; FRANCO *et al.*, 2008; SANTANA *et al.*, 2009). Após tratamento dos dados, a Fig. 26 exhibe um perfil cinético de pseudoprimeira ordem representando a remoção do 2,4-D durante a ozonização efetuada em diferentes condições de pH.

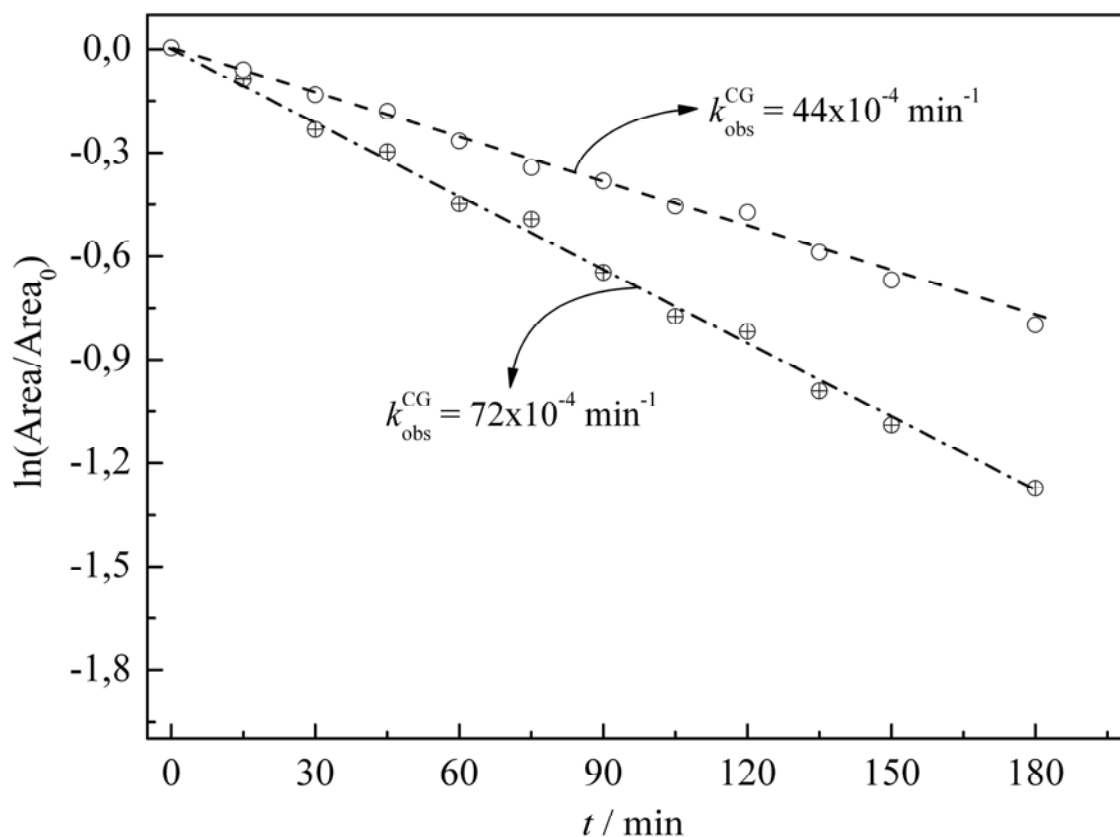


Figura 26: Perfil cinético de pseudoprimeira ordem obtido para a remoção do 2,4-D. $v_{\text{PEO}} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$. $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. Condições: (- - -) pH 4 e (-·-· -·-) pH 12.

Analisando a Fig. 26, observa-se que o desaparecimento do 2,4-D é mais pronunciado em condições alcalinas, corroborando com a tendência geral obtida nos estudos UV reportados na seção IV.4.2. Segundo Doré *et al.*, (DORÉ *et al.*, 1980), a ozonização de compostos aromáticos (p.ex., 2,4-D) é interpretada como sendo uma reação em duas etapas: (i) oxidação conduzindo a abertura do anel aromático (etapa mais rápida) e (ii) oxidação dos sub-produtos da ozonização (etapa mais lenta) formados na primeira etapa.

Valores obtidos para a constante de velocidade cinética de pseudoprimeira ordem de $44 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 158 \text{ min}$) e $72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} = 96 \text{ min}$) indicam que a remoção de 2,4-D é 1,6 vezes mais rápida em condições alcalina quando comparada com a ozonização efetuada em meio ácido.

A degradação do 2,4-D avaliada dos dados de cromatografia gasosa foi de 51,7% e 70% para as ozonizações efetuadas em condições ácida e alcalina, respectivamente. Pode ser argüido levando-se em consideração estes resultados experimentais que a degradação do 2,4-

D não é acompanhada pela concomitante conversão dos subprodutos da ozonização em substâncias minerais, visto que uma intensa absorbância ainda permanece após 180 minutos de ozonização (ver figura 23).

Considerando que uma ruptura completa do anel aromático durante a ozonização do 2,4-D foi reportada (DORÉ *et al.*, 1978), pode ser proposto para o presente caso que a razão molar $O_3/2,4-D$ na região do filme, necessária para uma degradação considerável do 2,4-D, não foi conseguida sob as presentes condições experimentais de semi-batelada.

De acordo com a literatura (DORÉ *et al.*, 1980; GIRI *et al.*, 2008), os sub-produtos mais comuns obtidos durante a oxidação parcial do 2,4-D são derivados clorados estáveis, tais como 2-clorobenzoquinona (2-CBQ), 2-clorohidroquinona (2-CHQ), 4,6-diclororesorcinol (4,6-DCR), 2,4-diclororesorcinol (2,4-DCR) e 2,4-diclorofenol (2,4-DCF).

Considerando que a maioria dos subprodutos acima apresentam atividade espectroscópica na região UV (DORÉ *et al.*, 1980; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003), é esperado que permaneça uma considerável absorbância residual para os casos onde somente seja obtido uma baixa/moderada mineralização da matéria orgânica.

IV.6 - Mineralização parcial durante a ozonização do 2,4-D

De acordo com a literatura (GIRI *et al.*, 2008), a remoção de carbono orgânico total, COT, da degradação do 2,4-D, segue uma cinética de pseudoprimeira ordem. A Fig. 27 mostra os perfis cinéticos de pseudoprimeira ordem, os quais descrevem a remoção de COT durante a ozonização do 2,4-D efetuadas em condições ácida e básica.

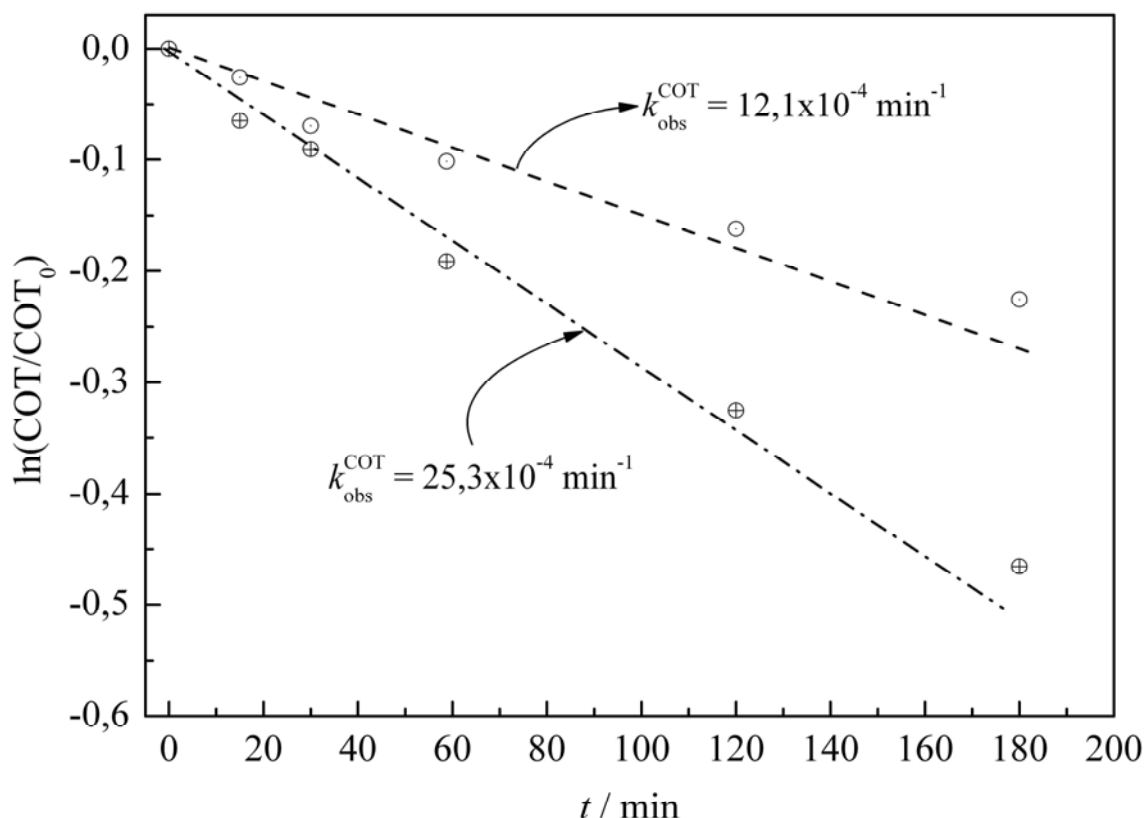


Figura 27: Perfis cinéticos de pseudoprimeira ordem obtidos para a remoção de COT . $v_{POE} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$. $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. $[COT]_0 = 200 \text{ mg dm}^{-3}$. Condições (---) pH 4 e (-.-.-) pH 12.

Os valores das constantes cinéticas, extraídas da Fig. 27, são de $12,1 \times 10^{-4}$ e $25,3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para as ozonizações efetuadas em condições ácida e alcalina, respectivamente. Além disso, obteve-se, após 180 min de ozonização, um grau de mineralização de 13 e 26% em condições ácida e alcalina, respectivamente. Como esperado, um grau de mineralização superior do 2,4-D foi obtido em condições alcalina, onde ocorre o processo de oxidação não-seletivo através dos radical hidroxila. Esses resultados são muito similares à aqueles obtidos na seção IV.4.2, confirmando a existência de uma relação muito próxima entre a remoção da absorbância integrada e COT (THOMAS *et al.*, 1999).

Os dados experimentais obtidos no presente estudo estão em boa concordância com outros estudos (GIRI *et al.*, 2008) onde uma constante cinética de velocidade de $15 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ foi obtida para a remoção de COT durante a ozonização do 2,4-D.

Deve-se enfatizar, que em todos os estudos de ozonização do 2,4-D, citados como referência para efeito de comparação com nossos resultados, o ozônio foi obtido utilizando-se

o método Corona, diferente de nossa metodologia que utiliza a técnica eletroquímica na produção de ozônio.

IV.7 - Medidas de DQO

Dependendo das propriedades intrínsecas do agrotóxico, uma relação entre a remoção da absorvância integrada na região UV e a DQO pode ser encontrada (MARTINS *et al.*, 2008). Enquanto no caso envolvendo a análise da absorvância integrada nós podemos obter uma avaliação da evolução da complexidade da matéria orgânica solúvel, tem-se que as medidas de DQO fornecem informações sobre a quantidade de matéria orgânica sob condições drástica de oxidação (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1989; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

A Fig. 28 exibe um perfil cinético de pseudoprimeira ordem representando a remoção de DQO durante a ozonização em função das condições de pH.

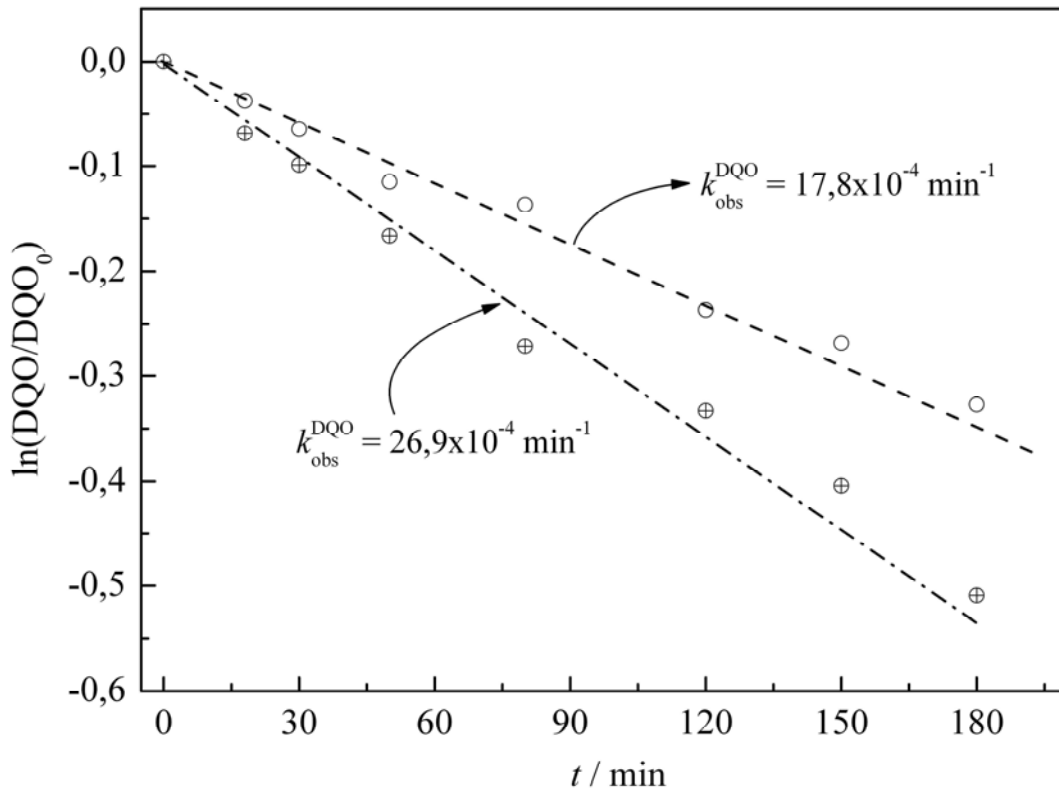


Figura 28: Perfis cinéticos de pseudoprimeira ordem obtidos para a remoção de DQO. $v_{PEO} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$. $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$. $[COD]_0 = 212 \text{ mg dm}^{-3}$. Condições: (- - -) pH 4 e (-.-.-) pH 12.

A análise da Fig. 28 revela que as constantes de velocidade são de $17,8 \times 10^{-4}$ e $26,9 \times 10^{-4}$ para o processo de ozonização efetuado em condições ácidas e alcalinas, respectivamente. Também foi obtido valores de 18 e 28% para a remoção de DQO após 180 min de ozonização em condições ácida e alcalina, respectivamente.

Uma análise comparativa compreendendo os resultados experimentais obtidos nas seções anteriores (UV, CG, COT e DQO) revela uma boa concordância dos dados relativos à degradação do 2,4-D discutidos sob diferentes pontos de vista. A tabela VIII apresenta esta comparação.

Tabela VIII - Eficiência de degradação obtida através de diferentes métodos de monitoramento.

Método de Monitoração	Taxa de degradação	
	pH 4	pH 12
UV	19%	25%
CG	52%	70%
COT	13%	26%
DQO	18%	28%

Como já argüido anteriormente, a razoável degradação obtida através da cromatografia gasosa, não é acompanhada pela abertura do anel aromático e/ou mineralização dos subprodutos da ozonização. Este fato é comprovado pela intensa absorção que ainda permanece na região do UV (ver Fig. 23).

IV.8 - Susceptibilidade da oxidação da matéria orgânica durante a ozonização

A extensão da oxidação do 2,4-D através da ozonização foi determinada observando-se o declínio nos valores de DQO das amostras ozonizadas, onde o declínio na DQO pode ser atribuído parcialmente a mineralização, caso no qual a porção mineralizada de carbono

deixará de contribuir com a DQO. Em adição, o declínio na DQO também pode ser parcialmente atribuído a oxidação parcial, mas não a completa mineralização das moléculas orgânicas (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

A degradação parcial de substâncias recalcitrantes (p.ex., pesticidas e herbicidas) levando à formação de substâncias orgânicas com menor toxicidade, em comparação ao composto parental, tem sido um dos principais interesses na aplicação do ozônio, visto que nesses casos a matéria orgânica resultante pode ser posteriormente degradada por processos naturais ocorrendo nos ambientes terrestres e aquáticos (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

Neste contexto, a susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica degradada, $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$, torna-se um parâmetro importante para propósitos ambientais, visto que ele pode ser utilizado para avaliar mudanças na recalcitrância e/ou toxicidade da matéria orgânica (SAROJ *et al.*, 2005). De modo a elucidar este ponto, a razão $\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$ das amostras ozonizadas foi determinada em função do pH e do tempo de ozonização.

A evolução de γ durante a ozonização efetuada em condições ácida e alcalina é apresentada na Fig. 29. Observa-se um declínio na razão DQO/COT com o tempo de ozonização, especialmente em condições alcalinas. Este comportamento sugere que o carbono orgânico remanescente em solução após a ozonização está, em média, num estado de oxidação superior comparado a antes da ozonização (MOMANI *et al.*, 2004; SAROJ *et al.*, 2005).

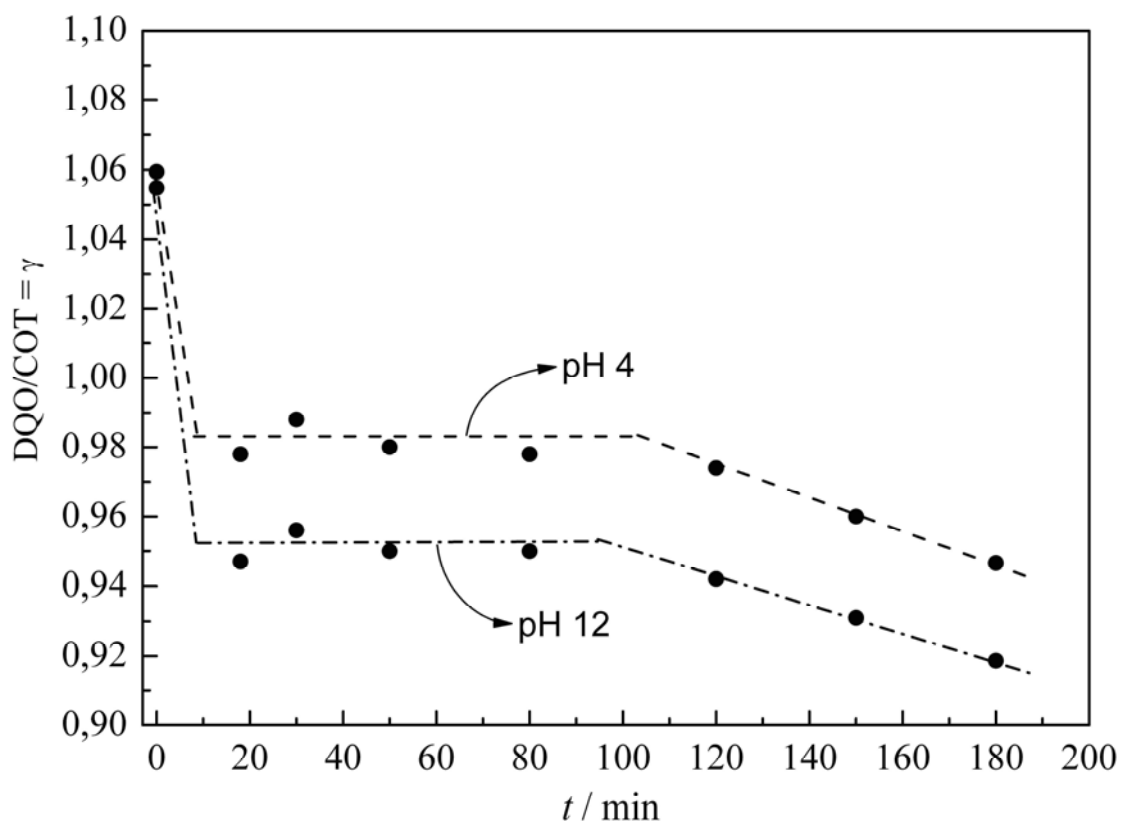


Figura 29: Evolução da viabilidade de oxidação da matéria orgânica ($\gamma = \text{DQO}/\text{COT}$) com o tempo de ozonização e o pH. $\nu_{PEO} = 1.10 \text{ g h}^{-1}$. $[D]_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

Uma análise da Fig. 29 revela que γ diminui durante a ozonização, especialmente em condições alcalinas. Esses resultados indicam que a ozonização (processos de oxidação direta com O_3 e indireta com $\text{HO}^\bullet$) levam a um aumento na susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica formada durante a ozonização.

IV.9 – Variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização

Tem sido observado que a degradação de organoclorados é normalmente acompanhada de uma variação do pH reacional (CHEN, 2000; ZHANG *et al.*, 2004). Esta variação com o tempo de ozonização tem sido atribuída à formação de ácidos orgânicos e inorgânicos originados da oxidação parcial do composto e do consumo de íons OH^- durante o

processo de análise do O_3 em fase aquosa, (CHEN, 2000). A figura 30 mostra a variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t , para o 2,4-D.

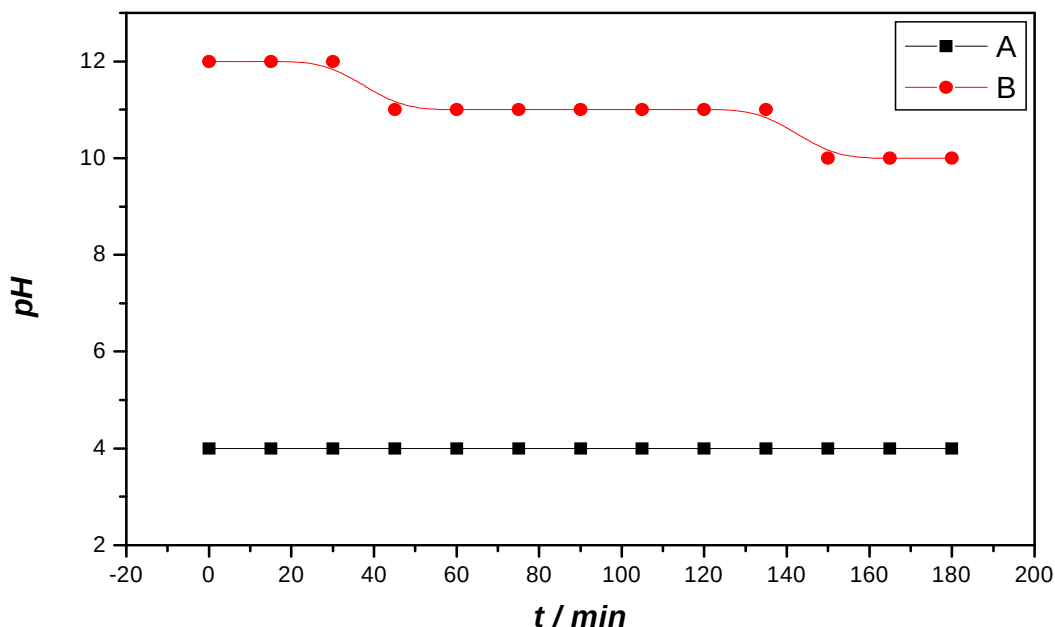


Figura 30: Variação do pH durante a degradação do 2,4-D.(A) = pH 4 ou natural; (B) = pH 12. $[O_3]_A = 0,92 \text{ g h}^{-1}$; $[O_3]_B = 0,61 \text{ g h}^{-1}$. $(\Phi_{RFO})_A = 13,38 \%$; $(\Phi_{RFO})_B = 11,39 \%$. $T = 25^\circ \text{ C}$.

Durante as degradações realizadas em condições ácida (pH 4), o pH praticamente não varia, mas em meio alcalino o pH vai decaindo com o passar das degradações como é observado na figura 30.

De acordo com a Fig. 30, nos primeiros 45 minutos o pH cai para 11 e decresce a 10 após 145 minutos de ozonização. Já em meio natural o pH se mantém constante nos 180 minutos de exposição ao ozônio. De acordo com Zhang *et al.* (ZHANG *et al.*, 2004), a redução do pH a valores inferiores a 7, normalmente observada durante ozonizações prolongadas em meios neutros ou alcalinos, é resultante da formação de ácido carboxílico. Este é um importante fator que dificulta a oxidação completa do pesticida a CO_2 . Além disso, o meio básico ajuda na decomposição do ozônio ($E^0 = 1,51 \text{ v}$) em espécies radicalares com elevado potencial de oxidação, como é o caso do radical hidroxila ($E^0 = 2,80 \text{ V}$). Assim, de acordo com Sarasa *et al.*, (SARASA *et al.*, 1998); Chen *et al.*, (CHEN *et al.*, 2000), a

redução do pH observada na Fig. 30 também pode estar vinculada à formação do radical hidroxila que envolve o consumo de íons OH^- .

IV.10 - 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 ($< 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$) (VON GUNTEM, 2003).

Face 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 $\text{HO}^\bullet$, respectivamente. Assim, a quantificação da reação de degradação, devido aos processos direto e indireto, pode ser efetuada a partir da análise do parâmetro R_k , o qual é definido pela seguinte razão:

$$R_k = \frac{k_{obs}^{HO^\bullet}}{k_{obs}^{O_3}} \quad (31)$$

A partir da eq.31 pode-se distinguir os seguintes casos limites: (i) $R_k > 1$: a reação de oxidação via processo indireto; $R_k < 1$: reação de oxidação via processo direto e (iii) $R_k \approx 1$, ambos processos, indireto e direto, são importantes. A tabela IX mostra os valores de R_k em função do pH e das diferentes abordagens experimentais utilizadas para a determinação da constante de velocidade.

Tabela IX - Influência do pH sobre o parâmetro R_k .

TÉCNICAS	pH 4	R_k	pH 12	R_k
UV	k_{obs}^{UV}	$7,2 \times 10^{-4}$	$17,5 \times 10^{-4}$	2,43
CROMATOGRAFIA	K_{obs}^{CG}	44×10^{-4}	72×10^{-4}	1,64
COT	K_{obs}^{COT}	$12,1 \times 10^{-4}$	$25,3 \times 10^{-4}$	2,1
DQO	K_{obs}^{DQO}	$17,8 \times 10^{-4}$	$26,9 \times 10^{-4}$	1,51

A análise dos dados da tabela IX permite verificar que os valores de R_k , calculados a partir de diferentes abordagens experimentais, apresenta valores sempre superiores a unidade. Isso significa que a cinética de degradação, ocorre preferencialmente através da reação com os radicais $HO^\bullet$, confirmando os comentários já feitos nas seções anteriores.

V – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados experimentais dos estudos de degradação do 2,4-D por oxidação direta (O_3) e indireta ($HO^\bullet$) revelaram que a reação de ozonização, avaliada por diferentes abordagens experimentais, apresentou um perfil cinético comum de pseudoprimeira ordem.

Os estudos cinéticos de degradação efetuados em função do pH, revelaram que a ozonização pode conduzir a degradação parcial do 2,4-D gerando sub-produtos, os quais apresentam uma recalcitrância inferior a substância parental (2,4-D).

Verificou-se que a degradação do 2,4-D e os processos de mineralização procedem mais rapidamente em condições alcalinas via “oxidação indireta” devido a ação do radical hidroxila, $HO^\bullet$.

As análises efetuadas por UV indicam que, após 180 min de ozonização, permanece uma intensa absorbância enquanto as análises por cromatografia gasosa revelaram uma considerável remoção de 2,4-D.

Um as interpretações racionalizadas dos diferentes resultados experimentais indicam que a ozonização foi eficiente na conversão do composto parental (2,4-D) para subprodutos da ozonização. Entretanto, os elevados valores de DQO e COT, obtidos após 180 min de ozonização, revelaram que somente uma pequena quantidade de matéria orgânica foi convertida em substâncias minerais.

A análise da razão DQO/COT revelou que a ozonização produz um decréscimo na susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica (subprodutos da ozonização), indicando assim que foram formadas substâncias menos prejudiciais para o ambiente em comparação ao 2,4-D.

Finalmente, os resultados mostram que uma sequência natural das futuras atividades, envolve a realização de novas degradações do 2,4-D visando a separação e análise dos produtos intermediários e finais para poder propor um mecanismo que possa descrever a reação de ozonização do 2,4-D.

VI – REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M.R.; ROSA, M.A. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- AMARANTE JUNIOR, O. P.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R. ; RIBEIRO, M. L. **Estudo da adsorção/dessorção de 2,4-D em solos usando técnica cromatográfica**. Revista Eclética Química, Araraquara, v. 27, p. 253-261, 2002.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P. DE; SANTOS, T. C. R. DOS; NUNES, G. S. **Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-D diclorofenoxiacético**. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater, 17^a ed., APHA, Washington, D.C., 1989.
- BABAK, A. A.; AMADELLI, R.; DE BATTISTI, A.; FATEEV, V. N. **Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/spe and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media** Electrochimica Acta, Germany, v.39, p. 1597- 1602, 1994.
- BAILEY, P. S. **Ozonation in organic chemistry**. Academic Press ,New York, v.1, p.37-43,

1978.

BENSON, S. W. **Ozone chemistry and technology**. American Chemical Society, Califórnia, v. 21, p.405-409, 1959. (Advances in Chemistry Series, n. 21).

BRASIL. Ministério da Saúde. Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989 In: **ANVISA**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/legis/especifica/afins/leis.htm>> Acesso em: 12 nov. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989 In: **ANVISA**. <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/legis/especifica/afins/decretos.htm>> Acesso em: 12 de nov. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Lei Nº 7.802, de 11 de julho de 1989 In: **ANVISA**. <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/legis/especifica/afins/portarias.htm>> Acesso em: 12 nov. 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Nº 518 de 25 de Março de 2004 In: **ANVISA** <http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/portaria_518.pdf> Acesso em: 13 de out. 2009.

CARLINS, J. J.; Clark, R. G. **Ozone generation by corona discharge IN: Handbook of ozone technology and applications**. Ann Arbor Science, Michigan, v. 1, p. 41-75, 1982.

CARLINS, J. J.; Clark, R. G. Ozone generation by corona discharge IN: Handbook of ozone technology and applications. Ann Arbor Science, Michigan, v. 1, p. 41-75, 1982.

CARNEY, M. **European drinking water standards**. Journal AWWA, Denver, v. 83, p. 48-55, jun. 1991.

CERDEIRA, A. L.; YOUNG PESSOA, M. C. P; BONATO, P. S; QUEIROZ, R. H. C; LANCHOTE, V. L. **Metodologia analítica de resíduo do herbicida 2,4-d (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) em amostras de água em área de cultivo de cana-de-açúcar**. Pesticidas: (UFPR), Curitiba, v. 12, p. 99-110, dez. 2002.

CHEN, L. C. **Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone**. Water Research, Tainan, v.34, p.974-982, 2000.

CHERNIK, A. A.; DROZDOVICH, V. B.; ZHARSKII, I. M. **Ozone evolution at the lead dioxide electrode in highly acid and neutral electrolytes IN: the influence of polarization and fluoride ions on the process kinetics**. Russian Journal of Electrochemistry, Belarus, v. 33, p.259, 1997.

CHU, W.; MA, C.W. **Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics**. Water Research, Kowloon, v. 34, p. 3153-3160, 2000.

CLESCERI, L. S., GREENBERG, A. E., EATON, A. P. **Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters**. APHA, Washington, p. 5-13, 1998.

DA SILVA, L. M. **Investigação da tecnologia eletroquímica para a produção de ozônio: aspectos fundamentais e aplicados**. 2004. 203f. Tese (Doutorado)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; **Boodts Green pocesses for environmental application. Electrochemical ozone production**. Pure and Applied Chemistry, Uberlândia v. 73, p.1871-1884, 2001.

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. **Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency**. Electrochimica Acta, Holanda, v.48, p. 699-709, 2003.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; BOODTS, J. F. C. Caracterização eletroquímica de um reator para a geração de ozônio. In: CONGRESSO DE LA SOCIEDAD IBEROAMERICANA DE ELECTROQUÍMICA, n.16, 2004, San José. Livro de Resumos, San Jose, 2004.

DA SILVA, L. M.; FRANCO, D. V.; GONÇALVES, I. C., SOUSA, L. G. **IN: Gertsen, N. and Sonderby, L. (eds.)**, Water Purification, Nova Science Publishers Inc., New York, 2009.

DA SILVA, L. M.; SANTANA, M. H. P.; BOODTS, J. F. C. **Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production**. Quimica Nova, v. 26, p. 880, 2003.

DE LA RIVE, A.; MARIGNAC, D. **Comptes rendus hebdomadaire**. Seance de l Academic dês Sciences, Paris, v. 20, p.1291, 1845.

DORÉ, M.; LANGLAIS, B.; LEGUBE, B. **Mechanism of the reaction of ozone with soluble aromatic pollutants**. Ozone Science Engenring, , v.2, n.1, p. 39-54, 1980.

DORÉ, M.; LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; **Ozonation des phénols et des acides phénoacétiques**. Water Research, v.12, n.3, p.413-425, 1978.

DURON, B.; RICE, R. G; NETZER. **Ozone generation with ultraviolet radiation IN: Handbook of ozone technology and applications**. A. Ann Arbor Science, Michigan, v. 1, p. 77-84, 1982.

FEIGENBRUGEL, V.; LE CALVÉ, S.; MIRABEL, P. **Molar absorptivities of 2,4-D, cymoxanil, fenpropidin, isoproturon and pyrimethanil in aqueous solution in the near-UV**. Spectrochim. Acta A, v.63, n.1, p.103-110, 2006.

FOLLER, P. C.; KELSALL, G. H. **Ozone generation via the electrolysis of fluoboric acid using glassy-carbon anodes and air depolarized cathodes.** Journal of Applied Electrochemistry, Framingham, v. 23, p. 996-1010, 1993.

FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. **Electrolytic process for the production of ozone.** Journal of Applied Electrochemistry. Berkeley, v. 129, p. 506- 515, 1982.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.** Environment International, New York, v. 30, n. 7, p. 953-971, 2004.

FRANCO, D. V.; BOODTS, J. F. C.; JARDIM, W. F.; DA SILVA, L. M. **Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment.** Clean, v.36, n.1, p.34-44, 2008.

FRANCO, D.V. **Investigação da eficiência da degradação oxidativa por via direta e indireta de corantes empregados da indústria têxtil com ozônio gerado eletroquimicamente.** 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

GIRI, R. R.; OZAKI, H.; TAKANAMI, R.; TANIGUCHI, S. **Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2,4-D in dilute aqueous solution with TiO₂ fiber.** Water Science Technolgy, v.58, n.1, p.207-216, 2008.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. **The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation.** Ozone Science and Engineering, Londres, v. 9, p. 335, 1987.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment: oxidation technologies at ambient conditions.** Advances in Environmental Research, Amsterdã, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOGATE, P.R.; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods.** Advances in Environmental Research, Amsterdã, v. 8, p. 553-597, 2004.

GREENE, R. P; POHANISH, S. A. **Sittig's handbook of pesticides and agricultural chemicals.** New York: William Andrew, 1189 p, 2005.

GROTH, W.; PHYS, Z. **Chemosphere**, v. 37, p. 307, 1937.

HILL, A. G.; RICE, R. G. **In: Handbook of ozone technology and applications.** RICE, R. G.; NETZER, A. Ann Arbor Science, Michigan, v. 1, p. 9, 1982.

HILL, R. J. **The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery.** Materials Research Bullettin, Port Melbourne Victoria v. 17, p. 769 -784,

1982.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Rate constants for reactions of ozone with organic pollutants and ammonia in water**. International Orthoptic Association Symposium, Toronto, 1977.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water**. Ozone Science and Engineering, Paris, v. 1, p. 73-85, 1979.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes**. Proceedings III International Orthoptic Association Congress, Paris, 1977.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. **Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes**. Ozone Science & Engineering, Dübendorf, v. 1, p. 73-85, 1979.

HUNT, T. J.; **Journal of American Science**, v. 6, p.171, 1848.

IGLESIAS, S.C. **Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone**. 2002. 37-39 f. (PhD Thesis) - Universidad de Barcelona, Barcelona , 2002.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZRÓLEK, M.; NAWROCKI, J. **Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment**. Applied Catalysis B: Environmental, Pozna, v. 46, p. 639, 2003.

KÖTZ, R.; STUCKI, S. **Ozone and oxygen evolution on PbO₂ electrodes in acid solution**. Journal of Electroanalytical Chemistry, Baden v.228, p.407-415, 1987.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Química Nova, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LA COUX, H. DE. **L'Ozone et ses applications industrieles**. V^{ve} Ch. Dunod, Paris, p. 49-51, 1904. (N° 12668 de notre Bibliothèque).

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.A.; BRINK, D. R. **Ozone in water treatment In: Application and engineering**, Lewis Publishers, Chelsea, v.1, p. 1137-1163, 1991.

LEITZKE, O. **Instrumentelle ozonanalytik in der wasser und in der gas-phase**. International Symposium und Wasser, Berlin, p.164, 1977.

MARTINS, A. F.; ARSAND, D. R.; BRENNER, C. B.; MINETTO, L.; **COD evaluation of hospital effluent by means of UV-spectral deconvolution**. Clean, v.36, n.10-11, p. 875-878, 2008.

MOMANI, F. A; SANS, C.; ESPULGAS, S. **A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol**, Journal of Hazardous Materials, v. 107, n. 3, p.123-129, 2004.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Science: Chemistry**, Tallinn, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001. Disponível em: <<http://www.kirj.ee/esi-l-k/k50-2-1.pdf>>. Acesso em 01 de nov. 2009.

OPAS. Organização Pan-Americana da Saúde. **Manual de vigilância da saúde de populações expostas e agrotóxicos**. Brasília. 1997. Representação no Brasil.

POHL, J. P.; RICKET, H. **Electrochemistry of lead dioxide**. In: **Electrodes of conductive metallic oxides**. Elsevier, Amsterdã, v. 1, p.183-220, 1981

POPOVICH, M. P.; ZHITNEV, Y. N.; FILIPPOV, Y. V. **Russian Journal of Physical Chemistry**. v. 45, p.123-125, 1971.

Relatório de Sustentabilidade de 2008. São Paulo. In: <www.sabesp.com.br/sustentabilidade2008>. Acesso em: 07 jan. 2010.

RIDEAL, E. K. **Ozone, Constable and Co**: London, 1920.

ROSEN, H. M. **ozone in water and wastewater treatment**. Ann Arbor Science, Michigan, p. 101-112, 1972.

SÁNCHEZ-BRUNETE, C.; PÉREZ, S.; TADEO, J. L. **Determination of phenoxy ester herbicides by gas and high-performance liquid chromatography**. Journal of Chromatography, v. 522, p. 235-240, 1991.

SANTANA, M. H. P.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. **Investigation of the properties of Ti/[IrO₂-Nb₂O₅] electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP**. Electrochimica Acta, Amsterdã, v. 49, p.1925-1035, 2004.

SANTANA, M.H.P.; DA SILVA, L.M.; FREITAS, A. C.; BOODTS, J.F.C.; FERNANDES, K.C.; DE FARIA, L.A. **Application of electrochemically generated ozone to the discoloration and degradation of solutions containing the dye Reactive Orange 122**. Journal Hazardous Materials, v.164, p. 10-17, 2009.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A. ; OVELLEIRO, J. L. **Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation**. Water Research, v.32, n.9, p.2721-2727, 1998.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. **Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation**. Water Reserch, v.39, n. 3, 1921-1933, 2005.

SCHÖNBEIN, C. F. **Recherches sur la nature de l'odeur quise manifeste dans certaines actions chimiques**. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Sd, Londres, v. 10, p. 706-710, 1840.

- STAEHELIN, S.; HOIGNE, J. **Decomposition of ozone in water. Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide.** Environment Science Technology, Dübendorf, v. 16, p. 676–681, 1982.
- STUCKI, S.; BAUMANN, H.; CHRISTEN, H. J.; KÖTZ, R. **Performance of a pressurized electrochemical ozone generator.** Journal of Applied Electrochemistry, Baden, v.17, p.773-778, 1987.
- STUCKI, S.; THEIS, G.; KÖTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H. **IN: Situ Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. Journal Electrochemichal of Society.** Baden, v. 132, p. 367-371, 1985.
- TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. **Electrochemical oxidant generation for wastewater treatment.** IN: SERQUEIRA, C. A. C. Environmental oriented electrochemistry. Amsterdam, Elsevier, v.59, p. 103-124, 1994. (Studies in Environmental Science, 59)
- TATAPUDI, P.; PALLAV, J. M. **Investigation of the paired synthesis of ozone and hydrogen peroxide in a proton exchange membrane reactor.** Journal Electrochemical Society, Connecticut, v. 140, p. 3527, 1993.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4^o ed., Metcalf and Eddy Inc., New York, 2003.
- THOMAS, O.; BURGESS, C. (eds), **UV-visible spectrophotometry of water and wastewater**, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- THOMAS, O.; EL KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H.; **TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring.** Talanta, v.50, n.3, p.743-749, 1999.
- TOMIYASU, H.; FUKUTOMI, H.; GORDON, G. **Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution.** Inorganic Chemistry, Tokyo, v. 24, p. 2962–2966, 1985.
- UNITED STATES-ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – US-EPA
- VAN MARUM, M.; KUYPER, G.; WILHEM, J. **Abhandlung uber das elektrisieren.** Kessinger Publisng, Germany, p.124, 1777.
- VIEIRA, E. M.; LANDGRAF, A. G. S. DO; REZENDE, M. O. DE O. **Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenóxiacético (2,4D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica.** Química Nova, São Paulo, v.22, n. 3, p. 305-308, 1998.
- VOLMAN, D. H. em: **Advances in photochemistrty.** Interscience Publishers – New York, v.1, p.43, 1963.
- VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water In: oxidation kinetics and product

formation. Water Research, Dübendorf, v. 37, p. 1443-1467. 2003

VON SIEMENS, W. **Über die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in flaschendrahten Poggendorfs.** Annual Physical Chemistry, Germany, v. 102, p. 66-122, 1857.

WABNER, D. W.; GRAMBOW, C. J. **Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, Lichtenbergstr, v. 195, p. 95-108, 1985.

WALKER, A. E.; HOLMAN, R. E.; LEIDY, R. B. **Elisa and GC/MS analysis of pesticide residues in North Carolina.** Journal of the American Water Resources Association, v. 36, p. 67-74, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO

ZHANG, F.; YEDILER, A.; LIANG, X.; KETTRUP, A. **Effect of dyes additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C.I Reactive Red 120,** Dyes and Pigments, Neuherberg, v. 60, p.1-7, 2004.

