



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

“Degradação do Corante Têxtil Vermelho
GRLX- 220 com Ozônio Gerado
Eletroquimicamente”

Patricia Kelly dos Santos

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós Graduação
em Química como parte das
exigências para obtenção do
título de mestre em Química.

UBERLÂNDIA – MG
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE
UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA – IQUFU

“Degradação do Corante Têxtil
Vermelho GRLX- 220 com Ozônio
Gerado Eletroquimicamente”

Patricia Kelly dos Santos
aluna

Professor Dr. Luiz Antônio de Faria
Orientador

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

- S237d Santos, Patrícia Kelly dos, 1978-
Degradação do corante têxtil vermelho GRLX-220 com ozônio gerado eletroquimicamente [manuscrito] / Patrícia Kelly dos Santos. - 2010.
94 f. : il.
- Orientador: Luiz Antônio Faria.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.
1. Águas residuais - Tratamento - Teses. 2. Ozônio - Teses. I. Faria, Luiz Antônio. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 628.3



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

ALUNO(A): PATRICIA KELLY DOS SANTOS

NÚMERO DE MATRÍCULA: 93828

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**“Degradação do corante têxtil vermelho GRLX-220 com
ozônio gerado eletroquimicamente”**

ORIENTADOR(A):

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE FARIA

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada na Sala 306 do Bloco 5O, no Campus Santa Mônica, no dia 6 de outubro de 2010, às 14h00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Luiz Antonio de Faria
(QUFU)

Profª Dra. Valéria Almeida Alves
(UFTM)

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras
(QUFU)

ASSINATURA:

Uberlândia, 6 de outubro de 2010.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Ao professor Luiz Antonio de Faria pela orientação, solidariedade, apoio, profissionalismo e paciência durante todo o período de realização deste trabalho cujos ensinamentos contribuíram para meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

À minha família por sempre me encorajar e mostrar a importância do saber, em especial a meu pai que foi chamado por Deus antes da conclusão deste trabalho.

À Karla Carvalho Curti, Philippo Curti e Gabriel Curti que foram uma família demonstrando carinho, paciência e companheirismo, no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

À Admildo de Freitas e Aretha Andrade pela amizade e apoio dado durante a caminhada.

Às grandes amigas Camila Flausino, Teresinha Flausino e Silmara Garcia pelas orações, apoio e incentivo.

À amiga Silma Augusto que sempre esteve pronta a troca de idéias e sugestões.

Aos companheiros de Laboratório, Fernando Delalíbera, Renata Silva e em especial à bolsista de Iniciação Científica Tamiris Urata (A-039/2009) que realizou os ensaios de toxicidade.

Ao Técnico Ildo do IQ/UFU pela boa vontade e presteza com que me ajudaram.

Aos professores Drs. Sebastião Eiras, Eduardo Richter do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ-UFU) e Valéria Alves do Instituto de Química da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (IQ-UFTM) cujas contribuições enriqueceram muito o trabalho.

Ao prof. Dr. Luís Machado e ao técnico Paulo Santos do LFQM/UFU, pela gentileza em realizar as medidas de DQO e COT deste trabalho.

À todos que de alguma forma contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1– Aspectos Gerais.....	1
I.2 – Corantes Têxteis.....	2
I.3 – Xenobióticos e o uso da água na indústria têxtil.....	4
I.4 – Toxicidade dos corantes têxteis.....	5
I.5– Tratamento dos efluentes têxteis.....	7
I.5.1 – Processos de tratamento.....	10
I.5.1.1 – Biológico.....	10
I.5.1.2 – Físico.....	10
I.5.1.3 – Químico.....	10
I.5.1.4 – Processos Combinados.....	12
I.6 – Ozônio.....	13
I.7 – Métodos de produção do ozônio.....	18
I.7.1 – Método fotoquímico.....	18
I.7.2 – Processo Corona.....	19
I.7.3 – Método Eletroquímico.....	21
I.8 – Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos.....	22
I.8.1 – Reatores eletroquímicos de ozônio.....	23
I.9 – Corante Vermelho GRLX-220.....	25
II – OBJETIVOS.....	27
III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	28
III.1 – Reator eletroquímico de ozônio.....	28
III.2 – Preparação dos eletrodos.....	29
III.3 – Equipamentos utilizados na operação do reator de O ₃	31
III.4 – Determinação de ozônio em fase gasosa.....	33
III.5 –Efluente sintético empregado na degradação.....	35
III.6 – Eletrólito utilizado na geração de ozônio.....	35
III.7 – Estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico (COT) e demanda química de oxigênio (DQO).....	35
III.8 – Estudo cinético de ozonização do corante Vermelho GRLX-220...	37
III.9 – Medidas do ozônio consumido durante a degradação do	

corante Vermelho GRLX-220.....	38
III.10 – Medida do pH.....	38
III.11 – Estudo espectrofotométrico.....	38
III.12 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)	38
III.13 – Carbono Orgânico Total (COT)	40
III.14 – Caracterização “ex situ” por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	41
III.15 – Caracterização “ex situ” por difração atômica de raio-X (EDX)....	41
III.16 – Estudo da toxicidade.....	41
III.16.1 – Incubação dos cistos de Artemia Salina.....	41
III.16.2 – Avaliação da toxicidade.....	42
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
IV.1 – Caracterização do eletrodo de β - PbO ₂	44
IV.1.1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
IV.1.2 – Caracterização “ex situ” através de Difração Eletrônica de Raio-X (EDX)	44
IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente.....	46
IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa.....	49
IV.4 – Comportamento espectrofotométrico do corante Vermelho GRLX-220.....	50
IV.5 – Acompanhamento espectrofotométrico da degradação do corante Vermelho GRLX-220 em meios ácido e básico.....	52
IV.6 – Cinética de descoloração do corante Vermelho GRLX-220 a partir do ozônio	57
IV.7 – Estudos da degradação do corante Vermelho GRLX-220 através dos parâmetros de DQO e COT.....	66
IV.7.1 – Variação da DQO em meios ácido e alcalino.	67
IV.7.2 – Variação do COT em meios ácido e alcalino.....	68
IV.7.3 – Estudo cinético da remoção de DQO e COT.....	70
IV.7.4 – Variação da razão DQO/COT, γ , em meios ácido e alcalino.....	72
IV.8 – Variação do pH da solução com o tempo de ozonização.....	73
IV.9 – Estudo de toxicidade de efluentes contendo o corante	

Vermelho GRLX-220 e seus sub-produtos.....	74
IV.10 – Variação do ozônio consumido com o tempo de ozonização	76
IV.11 – Caracterização dos processos oxidativos envolvidos no processo de degradação do corante Vermelho GRLX- 220.....	78
IV.12 - Conjunto dos resultados versus dados da literatura.....	79
V – CONCLUSÕES.....	81
VI – REFERÊNCIAS.....	83

LEGENDA DAS FIGURAS

Figura 1: Estrutura de corantes utilizados na indústria têxtil.....	4
Figura 2: Comparação espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil com um padrão permitido.....	8
Figura 3: Representação das formas ressonantes do ozônio.....	16
Figura 4: Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.....	19
Figura 5: Corte esquemático de reator de <i>EPS</i> ($\text{PbO}_2/\text{Nafion}^{\text{®}}$).....	23
Figura 6: Fórmula estrutural do corante Vermelho GRLX-220.....	26
Figura 7: Reator eletroquímico gerador de O_3	29
Figura 8: Suporte de titânio perfurado empregado no reator eletroquímico gerador de O_3	30
Figura 9: Configuração final do reator eletroquímico gerador de O_3	31
Figura 10: Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator eletroquímico gerador de O_3	32
Figura 11: Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3	33
Figura 12: Conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total.....	36
Figura 13: Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.....	37
Figura 14: Fotografia do conjunto experimental empregado nas avaliações de toxicidade.....	42
Figura 15: Aspecto visual do microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	43
Figura 16: Micrografias dos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$	44
Figura 17: EDX do filme de $\beta\text{-PbO}_2$	45
Figura 18: Espectros de absorção em função da concentração do corante com faixa de concentração de 3 a 20 mg.dm^{-3} (A) meio ácido ($\text{pH}= 4,0$), (B) meio básico ($\text{pH}= 12,0$).....	50

Figura 19: Dependência da absorbância , ABS, no $\lambda_{\text{MÁX}}$ de 530 nm com a concentração do corante, [C]. (A) meio ácido (pH= 4), (B) meio básico (pH=12,0).....	51
Figura 20: Amostras de soluções do corante para diferentes tempos de ozonização. [Vermelho GRLX-220] = 200 mg dm ⁻³ ; (A) soluções em meio ácido (pH= 4), (B) soluções em meio básico (pH= 12,0).....	52
Figura 21: Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do corante (A) meio ácido (pH= 4), (B) meio básico (pH= 12,0)..	53
Figura 22: Representação da molécula do corante com a indicação do ataque ao grupamento azo.....	54
Figura 23: Soluções do corante 200 mg dm ⁻³ . (A) t ₀ (imediatamente após preparação das soluções); (B) t _{2h} (após duas horas de preparação). Solução 1- meio ácido e 2 meio básico	56
Figura 24: Influência do tempo sobre o espectro de absorção do corante Vermelho GRLX- 220 em meio básico (pH= 12,0).....	57
Figura 25: Dependência da absorbância no λ_{max} = 530 nm com o tempo de ozonização.....	60
Figura 26: Gráfico do $\ln (ABS/ABS_0)$ em função do tempo para a estimativa da constante cinética observada para a degradação do corante. (A) meio ácido (pH=4,0), (B) meio básico (pH=12,0).....	61
Figura 27: Esquema representativo da reação de descoloração das amostras do corante durante o processo de ozonização.....	63
Figura 28: Variação da DQO com o tempo de ozonização. (A) meio ácido (pH=4,0), (B) meio básico (pH=12,0).	67
Figura 29: Variação da COT com o tempo de ozonização. (A) meio ácido (pH=4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).....	68
Figura 30: Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de DQO. (A) ácido (B) básico	70
Figura 31: Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de COT. (A)-ácido (B)- básico.....	70
Figura 32: Variação de γ (=DQO/COT) com o tempo de ozonização em meios ácido (pH= 4,0) e alcalino (pH= 12,0).....	72

Figura 34: Porcentagem de mortalidade das Artemias Salinas no corante Vermelho GRLX- 220 em função do tempo de degradação com ozônio em meios ácido (pH= 4) e básico (pH= 12).....	75
Figura 35: Variação da eficiência de consumo de O_3 , η , com o tempo de ozonização em meio ácido (pH= 4,0); $[O_3] = 0,550 \text{ g h}^{-1}$; $i = 20,0 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$ e alcalino (pH= 12,0); $[O_3] = 0,480 \text{ g h}^{-1}$; $i = 25,0 \text{ A}$; $T = 25^\circ\text{C}$	77

LEGENDA DAS TABELAS

Tabela 1: Produtos mais utilizados no processo de tingimento.....	9
Tabela 2: Principais métodos para geração de radicais HO [•]	12
Tabela 3: Propriedades físico-químicas do ozônio.....	14
Tabela 4: Potenciais de oxidação de alguns oxidantes	15
Tabela 5: Propriedades físico-químicas do corante Vermelho GRLX-220..	25
Tabela 6: Informações toxicológicas do corante Vermelho GRLX-220.....	25
Tabela 7: Porcentagens atômica nominal e experimental obtidas através das análises EDX.....	46
Tabela 8: Dados extraídos para cálculo da eficiência da corrente (Φ_{RFO})....	48
Tabela 9: – Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (v_{RFO}).....	49
Tabela 10: Constantes cinéticas (K_{obs}) e os respectivos tempos de meia vida, ($t_{1/2}$)	62
Tabela 11: Constantes cinéticas (K_{obs}) e os respectivos tempos de meia vida, ($t_{1/2}$).....	71
Tabela 12: Influência do pH sobre o parâmetro R_k	79

RESUMO

Soluções aquosas contendo o azo corante comercial Vermelho GRLX-220 foram ozonizadas em condições ácida (pH 4) e alcalina (pH 12). O ozônio utilizado na degradação foi gerado eletroquimicamente num reator eletroquímico construído no laboratório e aplicado num reator de coluna de bolha sob condições de semi-batelada. A ozonização foi efetuada tanto em meio natural (pH = 4) como em meio básico (pH = 12). A degradação foi acompanhada através de estudos espectrofotométricos, demanda química de oxigênio (DQO), medidas de carbono orgânico total (COT) e toxicidade. A densidade de corrente aplicada foi de 20,0 e 25,0 A, para o meio ácido e básico, respectivamente, resultando numa eficiência de corrente de 8,9%, e 6,4% a qual produziu uma carga líquida de ozônio de 0,550 e 0,480 g h⁻¹, respectivamente. Nestas condições, e após 65 minutos de ozonização, obteve-se uma descoloração de 99% em meio ácido e 97% em meio básico. O estudo cinético da descoloração mostrou uma dependência com o tempo de ozonização, com a presença de dois segmentos lineares, os quais foram tratados segundo um modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Como consequência disso, é proposto a formação de espécies intermediárias as quais precedem a etapa final de degradação. Tanto a redução da DQO como do COT foram ligeiramente superior em meio básico o que é atribuído ao elevado potencial de oxidação do radical hidroxila. A avaliação da biodegradabilidade através da razão DQO/COT indicou que o processo de ozonização, tanto em meio ácido como em alcalino, provoca uma redução da recalcitrância da matéria orgânica solúvel. Os cálculos feitos para o ozônio residual constatarem que o aproveitamento do gás é máximo para tempos curtos de reação. Os estudos de toxicidade mostraram que os sub-produtos da ozonização apresentam toxicidade inferior à solução inicial do corante.

ABSTRACT

Aqueous solutions containing the commercial azo dye Red GRLX-220 were ozonated in acid (pH 4) and alkaline (pH 12) conditions. Ozone was electrochemically generated using a laboratory-made electrochemical reactor and applied using semi-batch conditions and a column bubble reactor. The applied current density was 20.0 and 25.0 A in acidic and basic media, respectively, resulting in a current efficiency of 8.9% and 6.4%, corresponding to an ozone application rate of 0.550 g/h and 0.480, respectively. Under these conditions and after 65 minutes of ozonation resulted in a large discoloration of the effluent (99% in acidic and 97% in alkaline media). The kinetics of color removal presented a dependence on the ozonation time through the presence of two linear segments, which were interpreted using a kinetic model of pseudo-first-order. Accordingly, it proposes the formation of intermediate species that precede the final stage of degradation. Both the removal of chemical oxygen demand (COD) and totality organic carbon (TOC) were slightly higher in alkaline media which were attributed to the presence of hydroxyl radical in the oxidation step. Evaluation of the oxidation feasibility by means of the COD/TOC ratio indicates that the ozonation processes in both acid and alkaline conditions leads to a reduction in recalcitrance of the soluble organic matter. The calculations performed for the residual ozone showed that the use of the gas is maximum for short reaction time. The toxicity studies showed that the ozonation byproducts present lower toxicity than the initial solution of the dye.

I- INTRODUÇÃO

I.1- Aspectos gerais

A atividade têxtil iniciou-se, no Brasil, no decorrer do século XVIII, tendo participação histórica decisiva no desenvolvimento nacional (STEIN, 1979). Em 1919, a indústria têxtil contava com 105.116 trabalhadores, o que representava 38,1% do contingente empregado nas indústrias de transformação. As exportações têxteis, que tinham alcançado apenas 42 milhões de dólares em 1970, deslancharam continuamente, atingindo US\$ 1,5 bilhão em 1992 (ESPESCHIT, 1993). O volume de negócios no Brasil atingiu 43 bilhões de dólares em 2008 sendo 1,75 bilhões o total devido às exportações (PORTUGALTEXTIL, 2009).

A importância econômica deste setor é sem dúvida representativa. Entretanto, há um custo ambiental na arrecadação de divisas por parte dessas indústrias, uma vez que os efluentes industriais desse ramo são caracterizados pela presença de corantes além de outros compostos orgânicos que quando lançados no meio natural sem tratamento adequado são em grande parte responsáveis pela transformação dos ecossistemas existentes.

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos principalmente devido às atividades industriais altamente poluidoras como é o caso das indústrias têxteis que muitas vezes dispõem seus rejeitos diretamente nos canais fluviais (KUNZ² *et al.*, 2002).

Considerando o papel fundamental da água no mundo, o tratamento dos efluentes contaminados até um grau de pureza que obedeça a legislação ambiental é uma medida urgente a ser tomada pela sociedade contemporânea (FRANCO, 2005), além da maior conscientização quanto à utilização adequada deste recurso natural.

I.2- Corantes têxteis

Cerca de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos mundialmente, sendo 20% direcionados à indústria têxtil. Em 2006, o Brasil importou 158,4 mil toneladas (correspondente a 515 milhões de dólares) e exportou no mesmo período 62 mil toneladas (equivalente a 145 milhões de dólares) de corantes e pigmentos (ABIQUIM, 2007). Diante dos números pode-se avaliar a importância que este segmento representa para a economia do país. Entretanto, de igual dimensão é o impacto que este segmento representa para o meio ambiente. Nesse sentido, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (ZOLLINGER, 1991; WEBER; STICKNEY, 1993). Isso é alarmante, se considerarmos que este fato representa um lançamento de cerca de 1,20 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. No Brasil, onde o consumo é 3,5 % do consumo mundial (MUNDOCOR, 2001), significa que o descarte diário é de 42 kg de corantes nos efluentes, após serem utilizados e não fixados completamente nas fibras durante o processo de tintura (GUARATINI; ZANONI, 2000; ALCÂNTARA; DALTIN, 1996; WEBER STICKNEY, 1993). Segundo dados da ABIQUIM, a produção brasileira de corantes e pigmentos no ano 2000 foi de 40,5 mil toneladas, enquanto o volume desses insumos importados no período foi de 131 mil toneladas.

A contaminação causada por tais descartes pode afetar os processos fotossintéticos ao causar alteração do ciclo biológico. Alguns estudos têm mostrado que algumas classes de corantes, em especial os azocorantes e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (HOUK, 1992; BROWN; DEVITO, 1993; CHUNG; CERNIGLIA, 1992).

Neste sentido, o efluente têxtil torna-se importante como objeto de investigação científica, uma vez que a presença dos corantes é percebida visivelmente, mesmo em concentrações muito baixas.

Os corantes podem ser classificados nas seguintes categorias (ZANONI; CARNEIRO, 2001):

a) Corantes básicos: Estes corantes são empregados em fibras sintéticas como: seda, lã e em menor quantidade em fibras naturais como o algodão. Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes e seus despejos são de caráter alcalino.

b) Corantes ácidos: São conhecidos como corantes ácidos ou aniônicos devido à presença de grupos ácidos como o ácido sulfônico em suas moléculas e contribuem com a diminuição do pH do efluente.

c) Corantes diretos: Também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas.

d) Mordentes: No grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica.

e) Corantes ao enxofre: Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor.

f) Corantes reativos: São os corantes que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas

g) Corantes azos: Os corantes azos constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil (POULIOS; AETOPOULOU, 1999). São caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ($-N=N-$) presente na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é determinada pelas ligações azo e estão associados aos grupos cromóforos (TANG; AN, 1995). Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. Representam 50% dos corantes comerciais (têxtil, papel, alimentos e cosméticos). São corantes de difícil biodegradabilidade.

De uma forma geral os corantes têxteis são caracterizados por dois grupamentos principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo

funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURÁN; ESPÓSITO, 2000).

Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence a família dos azocorantes que representam a maioria dos corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis no mundo (VANDEVIVERE *et al.*, 1998). A Fig. 1 apresenta algumas estruturas típicas destes compostos:

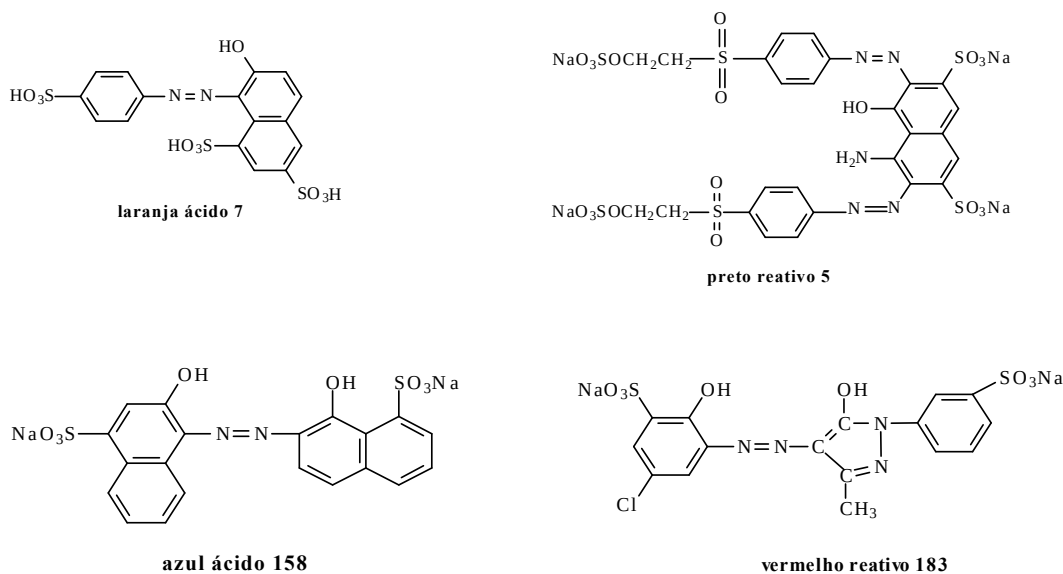


Figura 1- Estrutura de corantes utilizados na indústria têxtil

Fonte: ALMEIDA *et al.*, 2004.

1.3 - Xenobióticos e o uso da água na indústria têxtil

Xenobióticos são substâncias químicas produzidas pelo homem que após cumprirem sua função, invariavelmente, são descartadas no meio ambiente alterando o equilíbrio dos ecossistemas e pondo em risco a saúde humana (VAZOLLER, 2001).

Uma indústria têxtil de porte médio polui o equivalente a 7.000 pessoas (em relação à carga hidráulica) e a 20.000 pessoas (em relação à matéria orgânica) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1999).

As medidas para o tratamento de efluentes no setor de beneficiamento têxtil, têm se tornado cada vez mais frequentes uma vez que esse utiliza grandes volumes de água e produz efluentes em grandes escalas. Ganham preferências as tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar o efluente tratado no processo de produção e, sempre que possível, também os materiais valiosos contidos no efluente. A água utilizada na indústria têxtil tem como função meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos dos produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido. A maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria prima têxtil, tais como produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento.

A qualidade e a quantidade de carga contaminada se encontram intimamente relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus (SAUER, 2002). Diante dos problemas gerados com a contaminação a partir de corantes, é que surge o interesse no desenvolvimento de alternativas que eliminem ou ao menos minimizem os impactos causados.

I.4 - Toxicidade dos corantes têxteis

A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos que possuem elevada DQO, composição química variada, além da presença de compostos recalcitrantes (compostos resistentes a degradação) (KUNZ¹*et al.*, 2002; CIARDELLI; RANIERI, 2001).

Os estudos de toxicidade preveem os efeitos adversos qualitativa e quantitativamente de substâncias químicas ou outros materiais antropogênicos (aqueles derivados da atividade humana) sobre os organismos expostos a contaminação. Os testes de toxicidade consistem na exposição de uma amostra

representativa de indivíduos a concentrações diferentes do contaminante a fim de se observar as consequências que podem variar desde a mortalidade até efeitos como mudança de comportamento, crescimento, desenvolvimento ou reprodução (ABRAHÃO; SILVA, 2002).

Quando contaminantes são descartados na água, o que tem ocorrido frequentemente, estes podem acarretar em uma poluição química às vezes de baixa concentração, porém generalizada, o que pode afetar a saúde da população e/ou outros organismos. Os efeitos causados por tais lançamentos podem ser sutis, no entanto estima-se que cerca de até 90% dos casos de neoplasia nos seres humanos podem ter causa ambiental (BAIRD, 2002).

Os grupos de corantes mais tóxicos são os básicos e os diazos, embora estudos de toxicidade realizados com uma ampla variedade de corantes mostram um baixo efeito tóxico na maioria dos casos. Entretanto, ainda não se sabe os efeitos destas substâncias ao longo dos anos, mas estudos indicam que podem ser carcinogênicos ou mutagênicos (BUMPUS, 1995). Experimentos realizados por Gottlieb *et al.*, (2003) sugerem que as quebras das ligações azo do corante Acid Orange 7 em meio anaeróbio tenham gerado os compostos 1-amino-2-naftol, responsável pela genotoxicidade. Experimentos similares (MENDEZ- PAZ *et al.*, 2005) relataram a formação de tumores em ratos.

Testes realizados com efluentes de uma indústria têxtil (UMBUZEIRO *et al.*, 2004) contendo corantes azo com potencial mutagênico, que utilizam tratamento por lodo ativado, mostram que os compostos azo não foram degradados. Além disso, após serem tratados com cloro estes compostos formaram organoclorados de alta toxicidade.

Em alguns casos de tratamento de efluente têxtil com ozônio, no que se refere à toxicidade, encontra-se às vezes o inconveniente quanto a geração de compostos intermediários do tratamento, sendo estes mais tóxicos que aqueles iniciais (KUNZ *et al.*, 1997; LANGLAIS *et al.*, 1992).

Bioensaios com o microcrustáceo *Artemia Salina* podem ser utilizados para testar a toxicidade de efluentes. Esse crustáceo tem sido utilizado nestes testes devido à possibilidade de avaliar os efeitos de um contaminante em um organismo sob condições controláveis, permitindo a comparação com diferentes contaminantes ou espécies testadas. A eficiência deste teste reside no fato de o mesmo ser simples, de baixo custo e de fácil implantação como ensaio de rotina

uma vez que minimiza os problemas de ordem biológica, técnica e de custo, pois os cistos secos para eclosão são fáceis de serem obtidos (VANHAECK *et al.*, 1981).

A resposta rápida desses organismos a substâncias químicas ou de misturas complexas permite o uso de *Artemia Salina* em testes de toxicidade. A avaliação da eclosão, letalidade e comportamento locomotor e morfológico desses organismos frente a quatro inseticidas (1) O ,S-dimetil acetil fosforamidotioato; (2) O,O-dietil-3,5,6-tricloro-2piridil fosforotioato; (3) dimetil(E)-1-metil - 2- (metilcarbonil)vinil fosfato; (4) O - (4 – bromo – 2 - clorofenil) O – etil – S – propil - fosforotioato) provou que o ensaio pode ser considerado simples e preciso na determinação de toxicidade (RAO *et al.*, 2007).

Nesses testes de toxicidade, ovos de *Artemia salina* são incubados para a obtenção das larvas, em incubadoras que podem ser desenvolvidas com materiais alternativos. O parâmetro toxicidade é correlacionado nesses testes com a mortalidade dessas larvas. A simplicidade desses testes reside no fato de que essas larvas podem ser contadas sem o auxílio de microscópios.

I.5 - Tratamento dos efluentes têxteis

As leis governamentais em relação ao descarte de efluentes provindos de indústrias têxteis têm se mostrado cada vez mais rigorosa e exigente principalmente em países em desenvolvimento ou desenvolvidos. A lei assegura que as indústrias tratem seus efluentes no sentido de que minimizem os impactos ambientais, ajustando-se a padrões requeridos (ANJANEYULU *et al.*, 2005).

Existem padrões espectrofotométricos que avaliam a efetividade da remoção da cor, os quais podem ser utilizados para controlar a diluição nos corpos d'água (COOPER, 1993). A Fig. 2 exhibe exemplos dos padrões:

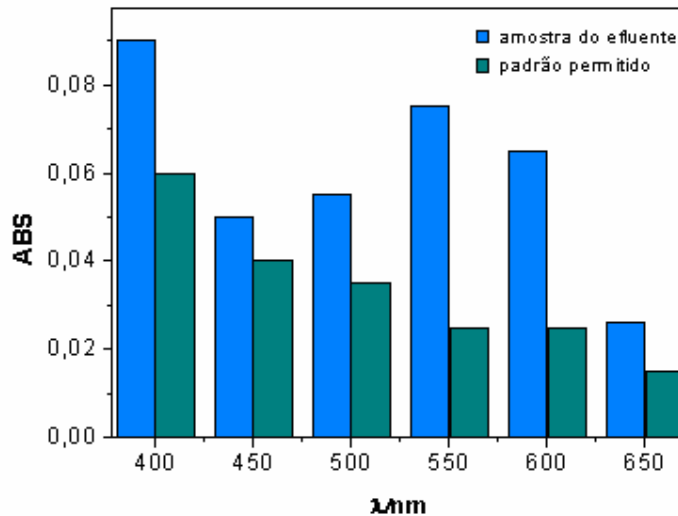


Figura 2- Comparação espectrofotométrica da amostra de um efluente de indústria têxtil com um padrão permitido. Fonte: COOPER, 1993.

Através da comparação direta entre absorbância da amostra de um efluente e o padrão de qualidade requerido para coloração em rios, é possível avaliar o grau de contaminação previsto.

Os descartes das indústrias dos setores têxteis possuem constituição extensa e variada dos corantes, bem como do processamento dos tecidos. Esses efluentes são caracterizados por uma forte coloração, elevado valor de demanda química de oxigênio (DQO) e grande variação do pH, o qual pode variar de 2 a 12 (SZYRKOWICZ; GRANDI, 1996), sendo assim, a escolha do tratamento utilizado deve ser feita com rigor.

Não existe um método geral exigido para o tratamento dos efluentes das indústrias têxteis, mas o método mais comum utilizado é o do lodo ativado, que se trata de oxidação biológica em que se agita o efluente na presença de microorganismos de forma aeróbica durante o período de metabolização e floculação dos compostos orgânicos (BITTON, 1994). Tal método é eficaz, mas possui alguns inconvenientes no tratamento devido a variedade de compostos presentes, pH e temperatura (KUNZ² *et al.*, 2002). A tabela 1 expõe a diversidade de produtos utilizados no processo de tingimento.

Tabela 1: Produtos mais utilizados no processo de tingimento

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de Sódio, Sulfato de Sódio	Retardantes
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de Sódio	Controle de pH
Sequestrantes	Carbonato de Sódio, EDTA	Sequestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não-fônicos	Amaciantes, dispersantes de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de Hidrogênio	Insolubilizante de corantes
Agentes redutores	Hidrosulfito de Sódio, Sulfeto de Sódio	Remoção de corantes não reagidos, solubilizante
“Carriers”	Organoclorados	Aumenta a absorção

Fonte: BUCKEY, 1992.

Uma observação na tabela 1 permite perceber a variedade de substâncias que além dos corantes, são utilizadas no tratamento do tecido até que ele chegue ao consumidor, o qual exige de um tecido cores que sejam resistentes a lavagem e radiações além de agradarem o contato visual.

Diante do exposto, justifica-se a intensificação no que se refere ao desenvolvimento de alternativas que possam remediar ou ao menos minimizar os impactos causados nos corpos d'água. No item a seguir os tratamentos tradicionais e em desenvolvimento são apresentados.

I.5.1 - Processos de tratamento

I.5.1.1 - Biológico

Neste tipo de tratamento são utilizados microorganismos que proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio (BRAILE; CAVALCANTI, 1993).

Os fungos *White-rot fungi* são capazes de degradar corantes usando enzimas tais como lignina-peroxidases. Outros fungos tais como, *Hirschioporus Larincinus*, *Inonotus Hispidus*, *Phlebia Tremellosa* e *Coriolus Versicolor* também têm sido utilizados para descolorir efluentes contendo corantes (NIGAM *et al.*, 2001).

No trabalho de Dellamatrice, (2005) utilizou-se material de planta raiz-forte (*Cochlearia armoracea*), cuja raiz possui alto teor de enzima peroxidase, associadas a fungos basidiomycetos (*Pleurotus ostreatus*) para tratamento de efluentes.

A utilização de bactérias, como *Pseudomonas* têm sido reportadas na degradação de corantes. Estes microrganismos são particularmente úteis para degradação de azocorantes, pois tem a capacidade de realizar a clivagem redutiva nas ligações azo deste tipo de composto, fato este que geralmente está associado a enzima azoredutase (SAIRNAK, 1999).

Estes processos são bastante utilizados, mas possuem o inconveniente de nem sempre degradar com eficiência a imensa quantidade de material presente no efluente, como mencionado na tabela 1.

I.5.1.2 - Físico

De forma geral, os processos físicos de tratamento, são representados por processos de separação e/ou transição de fases como decantação, filtração, centrifugação, destilação, evaporação ou osmose. Tais formas de tratamento fundamentam-se em separar substâncias distintas, assim as formas contaminantes são transferidas de uma fase a outra podendo ser isoladas, mas não destruídas (TORRADES *et al.*, 2004).

Uma destas formas é a adsorção que consiste na passagem de amostra contaminada através de materiais como carvão ativado, lascas de madeira, turfa, bentonita etc. Em geral consiste de um método eficiente, porém lento, o que o limita a tratamento de pequeno volume de efluente (KUNZ² *et al.*, 2002).

I.5.1.3 - Químico

Tem sido considerada como uma forma alternativa e/ou complementar de tratamento, uma vez que os outros processos descritos anteriormente não eliminam os resíduos indesejáveis ou possuem ampla limitação dependendo do componente constituinte do efluente.

Frequentemente as indústrias têm lançado mão de utilizar os processos oxidativos avançados (POAs) que são tecnologias que geralmente utilizam um forte agente oxidante (O_3 , H_2O_2) na presença ou não de fonte de irradiação e/ou catalisadores (Fe, Mn, TiO_2), para gerar radicais livres $HO^\bullet$ altamente reativos, capazes de mineralizar substâncias orgânicas refratárias, presentes nos efluentes industriais (ALATON *et al.*, 2002).

A seguir têm-se as principais vantagens dos processos de tratamento oxidativos:

- Transforma o contaminante quimicamente, ao invés de somente mudá-lo de fase.
- É possível a mineralização completa (destruição) do contaminante.
- Não são gerados lodos que requeiram um processo de disposição.
- Destroem contaminantes recalcitrantes que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente aos métodos biológicos.
- Tratam efluentes contendo baixa concentração de contaminantes (por exemplo, a nível de $\mu g L^{-1}$)
- Caso sejam formados sub-produtos, estes são de baixa concentração.
- Geralmente melhoram a qualidade das propriedades organolépticas da água tratada.
- Permitem a transformação de contaminantes recalcitrantes em compostos que demandam métodos mais econômicos de tratamento como o biológico, por exemplo.

- Eliminam os efeitos sobre a saúde provocados por desinfetantes e oxidantes que deixam resíduos (subprodutos) após o tratamento com o cloro, por exemplo.

A ozonização de compostos dissolvidos em água é considerada um processo oxidativo avançado (POA), pois são gerados radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na decomposição do ozônio, que pode ser catalisada pelo íon hidroxila ou iniciada pela presença de outras substâncias, como cátions de metais de transição.

A tabela 2 apresenta os métodos disponíveis para a geração de radicais $\text{HO}^\bullet$. Nos métodos fotoquímicos, os radicais hidroxila são gerados com a utilização de energia luminosa.

Tabela 2: Principais métodos para geração de radicais $\text{HO}^\bullet$.

Não-fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonização a pH elevado ($> 8,5$)	$\text{O}_3 + \text{UV}$
Ozônio + peróxido de hidrogênio ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$
Ozônio + catalisador ($\text{O}_3 + \text{CAT}$)	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)	Oxidação fotocatalítica (UV/TiO_2)

Fonte: MUNTER, 2001.

I.5.1.4 - Processos combinados

Na maioria dos casos cada processo de tratamento possui deficiências. Neste sentido, é possível lançar mão de associar outras formas de tratamento em busca de maximizar a eficiência do tratamento adotado. Teoricamente, a elaboração de rotinas de tratamento fundamentadas na combinação das melhores propriedades de cada tipo de processo é uma das alternativas para enfrentar este problema.

Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos processos biológicos tradicionais. Orhon *et al.*, (2002) utilizaram ozônio como pré e pós tratamento biológico ao efluente têxtil a fim de se reduzir a DQO e a cor e obtiveram resultados muito satisfatórios no caso do efluente papaleiro. Por outro lado, o tratamento biológico, como lodos ativados,

apresenta elevada capacidade de remoção de DQO e DBO, mas baixa eficiência para descoloração e remoção de compostos refratários. Desta forma, a combinação destes processos é uma das alternativas mais viáveis para a redução do impacto ambiental deste e de outros efluentes como, por exemplo o têxtil (ALMEIDA *et al.*, 2004).

I.6 - Ozônio

Sabe-se que o ozônio é utilizado no tratamento de água desde o século XX, no que se refere à desinfecção (GOTTSCALK *et al.* 2000), devido as propriedades que este gás possui. Seu poder de oxidação é muito elevado comparado com os desinfetantes tradicionais, os quais podem levar, por exemplo, à formação de organoclorados, que podem ser substâncias tóxicas (ATKINS, 2002; MANAHAN, 2005).

O ozônio também tem sido amplamente empregado em diversos ramos de atuação da indústria química e farmacêutica por seu comprovado sucesso em substituir ou diminuir o uso de outros compostos químicos prejudiciais. A partir daí tem ganhado espaço no mercado ao aliar economia, eficiência e consciência ambiental. A tabela 3 apresenta algumas características sobre o gás:

Tabela 3: Propriedades físico-químicas do ozônio

Propriedades	Valor
Massa molar	47, 998 g mol ⁻¹
Ponto de fusão	-192,5° C
Ponto de ebulição	-111,9° C
Massa volumétrica a 0°C e 1 atm	2,15 g L ⁻¹
Entalpia a partir de O ₂	142,12 KJ/ mol O ₃
Comprimento de onda máximo de absorção	253,7 nm
Potencial de oxidação a 25°C	2,076 V

Fonte: ULLMANN'S, 1991.

O ozônio naturalmente encontrado na atmosfera é um gás que possui cheiro não-gradável sendo detectado em concentrações maiores que 0,02 mg/dm⁻³ em volume. Em locais com concentração acima de 25 mg/dm⁻³, são considerados perigosos e a exposição contínua a este gás pode causar irritação no sistema respiratório e nas mucosas oculares. Em concentrações maiores e períodos prolongados de exposição os sintomas são dores de cabeça e náusea (SILVA, 2006).

Seu elevado potencial de oxidação confere a substância alto poder de reação com outros compostos e pode ser 20 vezes mais eficiente na eliminação de microorganismo e até 2000 mil vezes mais rápido que o cloro. (KUNZ *et al.*, 1999; ROBINSON *et al.*, 2001).

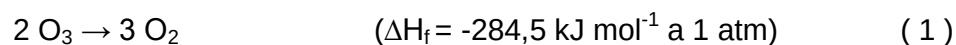
A tabela 4 apresenta potenciais de oxidação de algumas espécies oxidantes:

Tabela 4: Potenciais de oxidação de alguns oxidantes

Espécie	E₀, V
Flúor	3,06
Radical Hidroxila (HO•)	2,80
Oxigênio Atômico (O•)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Radical Hidroperoxila (HO ₂ •)	1,70
Permanganato (MnO ₄ ⁻)	1,68
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	1,57
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo(Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

Fonte: Pure and Applied Chemistry, 2001.

Apresentado pela forma triatômica do oxigênio, o ozônio é decomposto muito rapidamente a oxigênio ou a formas radicalares. Após agir o ozônio não deixa resíduos, pois retorna a forma de oxigênio segundo uma reação exotérmica (IGLESIAS, 2002):



Possui estrutura molecular caracterizada por estruturas ressonantes conforme a Fig. 3:

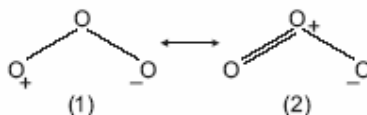
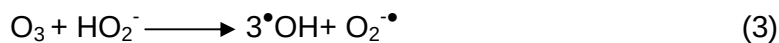
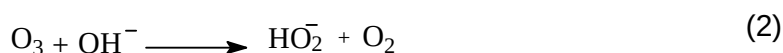


Figura 3 - Representação das formas ressonantes do ozônio

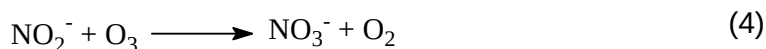
Fonte: (EVANS, 1972).

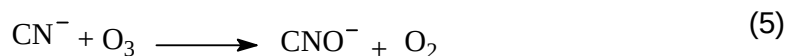
O gás ozônio é instável em água, sendo sua decomposição em solução caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase na qual a concentração de ozônio diminui segundo uma cinética de primeira ordem, em que o radical hidroxila $\text{HO}^\bullet$ é principal produto da decomposição. Consequência disso o pH em que o gás se encontra pode determinar o seu tempo de meia vida. As Eq. 2 e 3 demonstram esta dependência (VON GUNTEN, 2003):



É possível perceber que a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Assim a oxidação a partir do ozônio pode ocorrer por via direta (ozônio molecular, predominante em meio ácido), via indireta (radical hidroxila, predominante em meio básico), ou através das duas vias (VON GUNTEN, 2003).

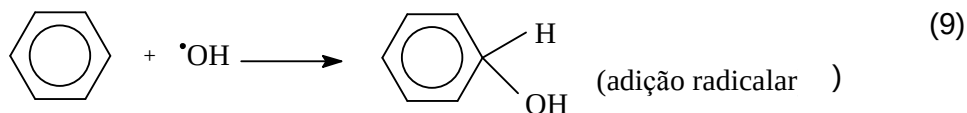
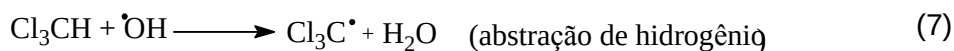
A reação direta (ataque eletrofílico pelo ozônio molecular) é atribuída a compostos que contêm ligações do tipo $\text{C}=\text{C}$, grupos funcionais específicos (OH , CH_3 , OCH_3) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). Neste caso a molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas via adição eletrofílica como mostra as equações a seguir: (KUNZ *et al.*, 1999)





Na reação indireta, o ozônio pode reagir através de reação radicalar (principalmente $\text{HO}^\bullet$), que é gerado pela decomposição do ozônio, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos de até 10^9 vezes mais rápido que agentes oxidantes como o H_2O_2 e o próprio O_3 (ALVARES *et al.*, 2001; FREIRE *et al.*, 2001). Entretanto, enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, a oxidação de poluentes ou efluentes pode ocorrer de maneira direta ou indireta (MASTEN; DAVI, 1994; KUNZ *et al.*, 1999).

A partir da decomposição do ozônio, o radical hidroxila gerado que possui alto potencial oxidante ($E= 2,80\text{V}$), pode reagir para oxidar o composto proposto. As equações a seguir mostram exemplo de tal processo: (CALVOSA *et al.*, 1991)



I.7 - Métodos de produção de O₃

I.7.1 Método fotoquímico

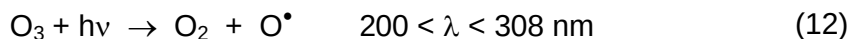
Experimentos evidenciam um mecanismo onde uma molécula de oxigênio no seu estado fundamental dissocia-se com a Absorção da radiação eletromagnética em dois átomos de oxigênio (VOLMAN, 1963). A partir de então o mesmo reage com uma molécula de oxigênio, produzindo a molécula de ozônio.

Teoricamente, em $\lambda < 242$ nm, a eficiência quântica da formação de O₃ por irradiação de luz é de 2, pois cada fóton absorvido produzirá dois radicais de oxigênio, os quais serão utilizados na produção de duas moléculas de ozônio. O mecanismo de formação de ozônio pelo processo fotoquímico pode ser descrito pelas Eqs. 10 e 11 (GROTH, 1937):



onde $h\nu$ é a energia do fóton.

Na prática normalmente é difícil produzir luz em comprimentos de onda suficientemente curtos para produção do ozônio a partir do oxigênio sem a produção simultânea de comprimentos de onda que promovam a fotólise do ozônio. A decomposição de O₃ pode ser descrita pelas Eqs. 12 e 13 (GROTH, 1937):



A eficiência da produção de ozônio no processo fotoquímico varia com a natureza do gás inerte empregado (por ex. CO_2 , N_2 , ar), apresentando valores no intervalo de 0,5 a 1,0% (DURON, 1982).

1.7.2 – Processo Corona

O processo desenvolvido por Von Siemens, denominado Corona, produz O_3 , baseando-se na passagem de um fluxo gasoso contendo O_2 por um arco elétrico. É a tecnologia mais difundida para a produção de ozônio (CARLINS; CLARK, 1982; DA SILVA *et al.*, 2003). A Fig. 4 mostra um esquema do princípio de funcionamento dos ozonizadores do tipo Corona (CARLINS; CLARK, 1982).

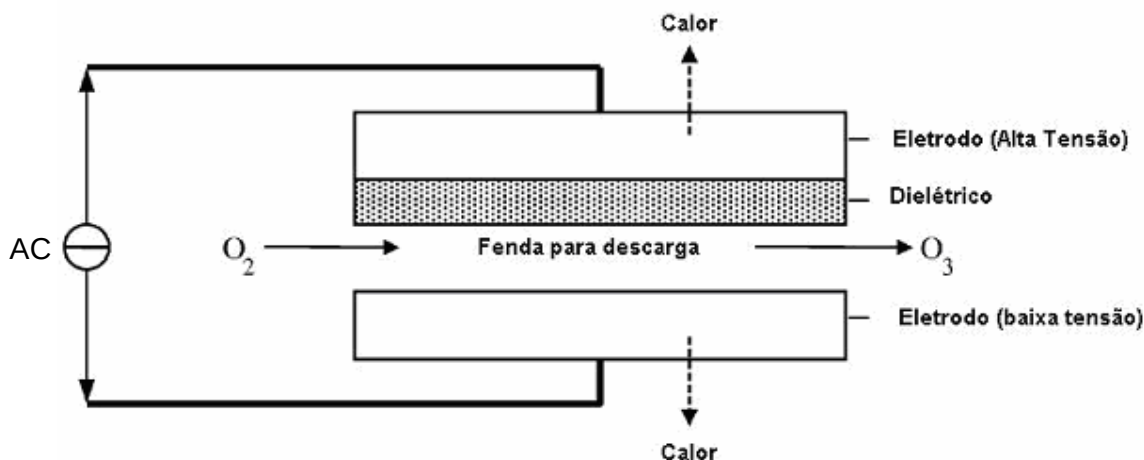
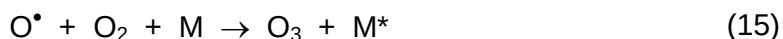


Figura 4- Esquema do princípio de funcionamento de ozonizadores do tipo corona.

O ozonizador desta espécie 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).

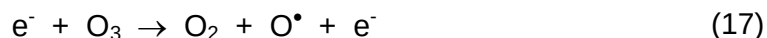
A produção de ozônio no processo Corona pode ser representada pelas Eqs. 14 e 15 (BENSEN, 1959):



onde M representa uma molécula de um gás inerte (por ex. N₂) que serve para remover o excesso de energia adquirido pelo O₃ imediatamente após o encontro bimolecular.

De acordo com as Eqs. 14 e 15 a reação de formação de ozônio inicia-se quando elétrons livres de alta energia (e⁻) do arco elétrico colidem com a molécula de oxigênio, dissociando-a. Na etapa seguinte, o ozônio é formado 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. Alguns trabalhos 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.

Simultaneamente ao processo de produção de ozônio, ocorre a reação de decomposição do mesmo, a qual é representada pelas Eqs. 16 e 17 (BENSEN, 1959):



Os mecanismos apresentados acima mostram que a eficiência da reação de formação de ozônio é a resultante da competição entre os processos de formação e de decomposição ocorrendo dentro da corona. Os parâmetros controladores da eficiência de formação do ozônio são: (i) temperatura do gás de entrada; (ii) conteúdo de oxigênio (ar ou oxigênio puro); (iii) presença de contaminantes na fase gasosa; (iv) potência elétrica da corona e (v) o fluxo do gás de alimentação (CARLINS; CLARK, 1982; DA SILVA *et al.*, 2003).

O processo corona é pouco eficiente para a produção de O₃, fazendo com que a maioria dos equipamentos disponíveis comercialmente apresente valores

de eficiência inferiores a 10% (CARLINS; CLARK, 1982, DA SILVA *et al.*, 2003). No entanto, em virtude da durabilidade, custo e do consumo de energia elétrica relativamente baixo ($\leq 14 \text{ Wh}^{-1} \text{ g}$), esta tecnologia é bastante difundida e empregada em diferentes aplicações (DA SILVA *et al.*, 2003).

1.7.3 – Método Eletroquímico

Uma vez que o emprego das tecnologias fotoquímica e corona de produção de ozônio não permitem a obtenção de uma concentração elevada de ozônio na fase gasosa, conforme constatado nos itens 1.7.1 e 1.7.2, o uso do ozônio em processos oxidativos se torna limitado em processos que apresentam cinética lenta, como é o caso da decomposição de certos tipos de pesticidas presentes em efluentes urbanos e industriais (TATAPUDI; FENTON, 1994).

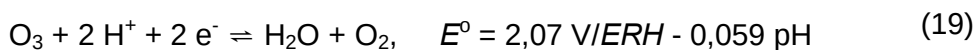
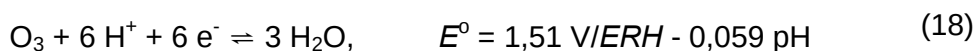
A baixa eficiência apresentada pelos métodos corona e fotoquímico se deve ao fato das fontes de energia empregadas para promover a dissociação da molécula de oxigênio (radiação *UV* e arco elétrico) também acarretarem a degradação da molécula de O_3 recém formada, já que a reação ocorre em fase homogênea. A produção eletroquímica de ozônio, *PEO*, ao contrário, possibilita a geração de radicais $\text{O}^\bullet$ (precursores da molécula de O_3) em uma interface sólido/líquido. Assim, uma vez formada as moléculas de O_3 na interface, estas podem, em princípio, 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 molécula de O_3 . Diversos trabalhos sobre a reação de formação de ozônio, *RFO*, em diferentes materiais eletródicos e eletrólitos de suporte, têm sido apresentados na literatura 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 e tem despertado o interesse da comunidade científica nos últimos anos no sentido de buscar um aprimoramento desta tecnologia (FOLLER; KELSALL, 1993; DA SILVA *et al.*, 2003; SANTANA *et al.*, 2004; SANTANA *et al.*, 2009).

I. 8 – Produção eletroquímica de ozônio: aspectos teóricos

A reação de formação do ozônio pode ser representada pelas seguintes semi-reações (FOLLER; TOBIAS, 1982):



Porém, do ponto de vista experimental, somente a reação (18) tem sido considerada (FOLLER; 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 *RFO* de acordo com:



Há três exigências básicas associadas à *RFO*: (i) o material eletródico deve apresentar boa condutividade elétrica e um elevado sobrepotencial para o processo da *RDO*; (ii) o eletrólito deve ser inerte, ou seja, os ânions e cátions do eletrólito não devem apresentar processos eletródicos que competem com a *RDO/RFO* e a reação de desprendimento de hidrogênio, *RDH*, respectivamente, e (iii) para minimizar/evitar o desgaste do eletrodo, o material eletródico deve estar em seu estado de oxidação mais elevado ou deve apresentar uma cinética de dissolução extremamente lenta.

As considerações acima limitam consideravelmente a escolha do material eletrodico para o ânodo e do eletrólito a serem empregados na *RFO*. Dados da literatura (DA SILVA *et al.*, 2003; TATAPUDI; FENTON, 1994; FOLLER; TOBIAS, 1982) mostram que a maioria das investigações da *RFO* empregam como material eletrodico a platina, o carbono vítreo, o diamante dopado com boro, o dióxido de chumbo ou uma mistura de dióxido de chumbo com uma resina da marca Ebonex[®], e como eletrólito, soluções aquosas dos ácidos sulfúrico, perclórico e fosfórico.

I.8.1 – 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 as costas do ânodo poroso, o qual está separado do cátodo, por um polímero sólido: a membrana trocadora de prótons (STUCKI *et al.*, 1985). Estas membranas são polímeros de ácido sulfônico perfluorado que operam como separador de gases e como eletrólito sólido devido à sua alta eficiência de transporte de prótons. Este sistema, patenteado como processo Membrel[®] (STUCKI *et al.*, 1985; 1987) 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; KELSALL, 1993). A Fig. 5 exemplifica um gerador deste tipo:

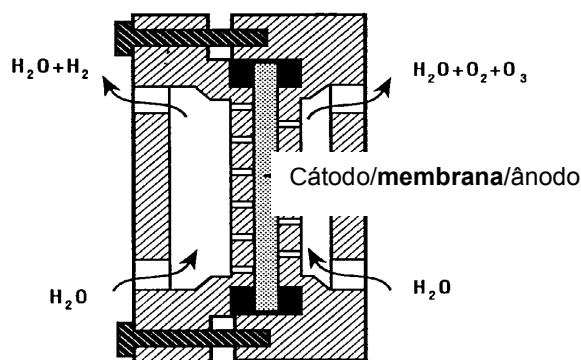


Figura 5- Corte esquemático do reator de *EPS* ($PbO_2/Nafion^{\text{®}}$) (STUCKI *et al.*, 1985).

No tipo de ozonizador mostrado na Fig. 5 altas concentrações de ozônio dissolvido (20 mg dm^{-3}) podem ser obtidas, mas apresenta como principal inconveniente a dependência da eficiência de corrente para a *RFO* com as condições de preparo do eletrodo.

A tecnologia de *EPS* aumenta significativamente 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 do 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; 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.

O emprego de *EPS* reduz a demanda de energia elétrica quando comparado a reatores que fazem uso de eletrólitos aquosos. Outra vantagem é a possibilidade de se operar em temperaturas maiores do que as empregadas em sistemas eletrolíticos aquosos. De fato, os resultados presentes na literatura indicam rendimentos maiores para a *RFO* em $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ (STUCKI *et al.*, 1985; 1987). 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.

I.9 - Corante Vermelho GRLX-220

O corante Vermelho GRLX-220¹ é um corante do grupo azo utilizado em indústrias têxteis. O produto foi fornecido por uma indústria têxtil de Divinópolis-MG, cidade conhecida como pólo mineiro da moda. As tabelas 5 e 6 apresentam informações físico-químicas, toxicológicas e estruturais do produto, fornecidas pela indústria.

Tabela 5: Propriedades físico-químicas do corante Vermelho GRLX-220:

Nome Comercial	Grupo cromóforo	Número de grupo Cromóforo	$\lambda_{\max}$ (nm)	Solubilidade em água (g/L)	pH	Massa molar
Vermelho GRLX- 220	Azo	1	530	60-70 (a 80°C)	2,0- 3,0 (a 20°C, 10g/L)	368,43 g/mol

Tabela 6: Informações toxicológicas do corante Vermelho GRLX-220:

Ocasião	Observações
Ingestão	DL 50 ² via oral para os ratos 2000mg/Kg, logo após aplicação, sono e letargia
Absorção pela pele	Levemente irritante (coelhos)
Inalação	Não há registro da existência ou sintomas.
Contato com a pele	Não irritante (coelhos). Evitar contato
Contato com os olhos	Irritante (coelhos). Evitar contato

¹ Nome comercial utilizado pela indústria produtora do corante.

² DL 50 Concentração de uma substância capaz de matar 50% da população de animais testados. Medidos em mg da substância por Kg da massa corporal do animal testado.

A Fig. 6 apresenta a estrutura molecular representativa do corante Vermelho GRLX-220:

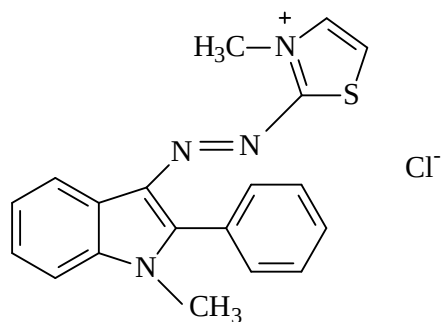


Figura 6- Fórmula estrutural do corante Vermelho GRLX-220

Fórmula molecular: C₁₉H₁₇N₄SCl

Nomenclatura segundo IUPAC: 3- metil-2-((-1-metil-2-fenil-1H-indol-3yl) azo) thiazolium.

II – OBJETIVOS

O presente trabalho tem o objetivo de investigar a degradação do corante têxtil Vermelho GRLX-220 a partir do ozônio gerado eletroquimicamente com o reator desenvolvido por Da Silva., (2004) e avaliar o desempenho desse processo via oxidação direta (reação com a molécula de ozônio) e indireta (reação com o radical gerado a partir de ozônio). Para isso, as ozonizações serão efetuadas em meios ácido e básico. As degradações serão monitoradas através de estudos espectrofotométricos, medidas de demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT) e toxicidade.

III – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 – Reator eletroquímico de ozônio

O ozônio empregado no estudo de degradação do corante foi obtido empregando-se o reator eletroquímico gerador de O_3 , desenvolvido por Da Silva., (2004). O reator, construído em acrílico, possui uma dimensão de 19x15x10cm e emprega a membrana Nafion[®] 117 como eletrólito polimérico sólido (EPS). O reator 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, deixando-a, durante 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 reator opera em valores de corrente de até 80 A, e 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., 2004).

A Fig. 7 mostra o reator eletroquímico gerador de O_3 . montado, destacando as conexões elétricas e hidráulicas.



Figura 7- Reator eletroquímico gerador de O_3 .

III.2 – Preparação dos eletrodos

O suporte metálico do ânodo é constituído por titânio, Ti, enquanto que o do cátodo é aço inoxidável 316³, ambos com a mesma dimensão (11x15x0,15 cm) e o mesmo número de perfurações (81, com $\varnothing = 6$ mm). Os suportes foram perfurados para permitir uma distribuição do campo elétrico superficial entre os eletrodos e para manter o 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 cm² e pode ser vista na Fig. 8.

³ Aço inoxidável 316 – Composto de no máximo 0,085% de C, 2% de Mn, 1% de Si, 0,045% de P, 0,03% de S, 16% de Cr e 10% de Ni e o restante de Fe. Utilizado em peças que exigem alta resistência à corrosão localizada como equipamentos de indústrias químicas, farmacêutica, têxtil, petróleo, papel, celulose, borracha, Nylon e tintas, peças e componentes diversos usados na construção naval, equipamentos para processamento de filme fotográfico, instrumentos cirúrgicos.

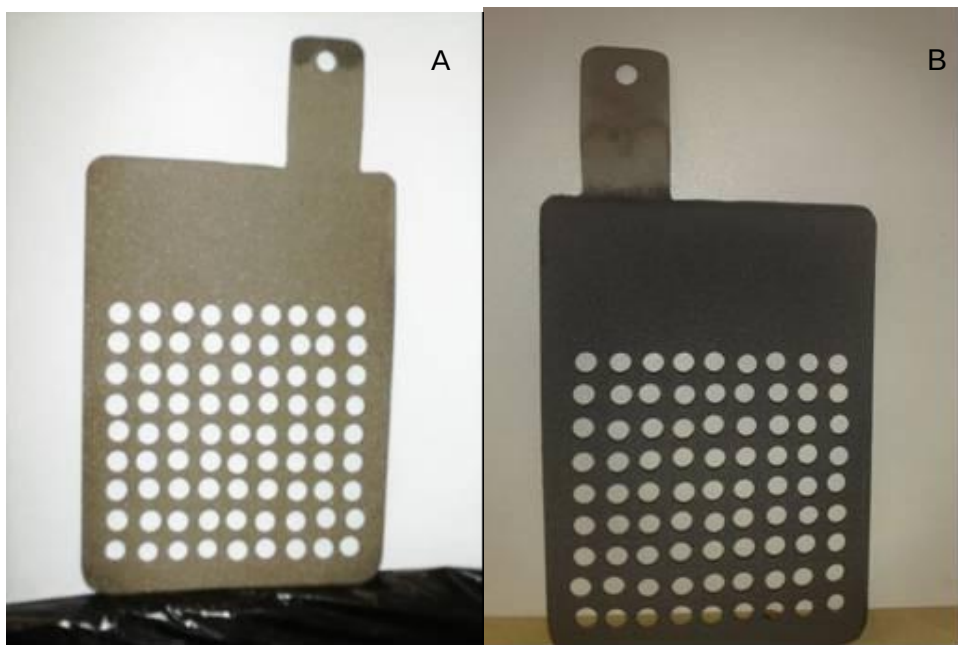


Figura 8- Suporte de titânio perfurado empregado no reator eletroquímico gerador de O_3 . (A) sem $\beta\text{-PbO}_2$; (B) com $\beta\text{-PbO}_2$

O ânodo de Ti foi jateado com microesferas de aço, lavado com isopropanol, atacado com ácido oxálico (5% m/v) 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 sofreu nenhum pré-tratamento para seu emprego no reator.

A configuração do reator eletroquímico gerador de O_3 é mostrada em detalhes na Fig. 9.

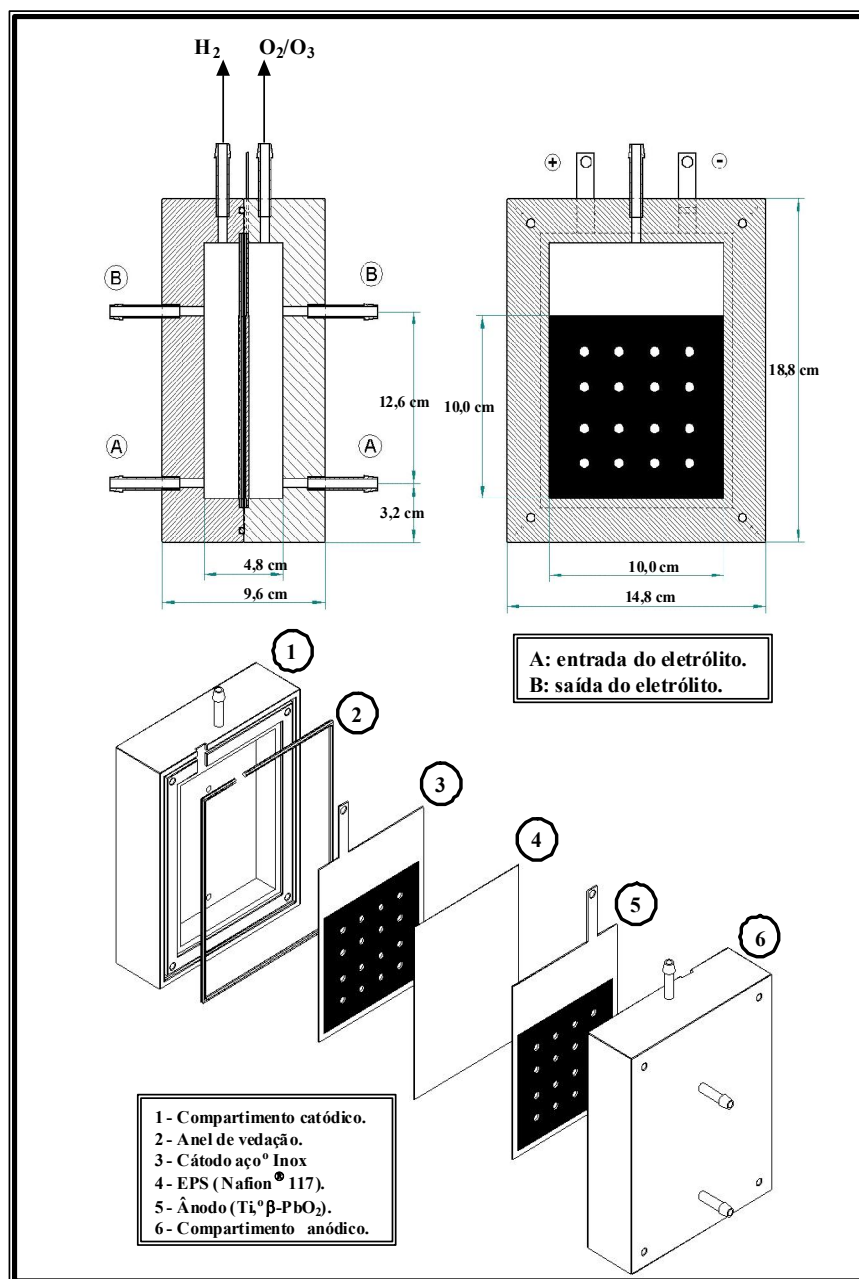


Figura 9- Configuração final do reator eletroquímico gerador de O_3 .

Fonte: DA SILVA., 2004.

III.3 – Equipamentos utilizados na operação do reator de O_3

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. 10). 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 10- Fonte de corrente contínua (80A/12V) empregada no reator eletroquímico gerador de O_3 .

Fluxômetro: A medida do fluxo volumétrico dos gases ($O_2+O_3+N_2$), V, transportados do frasco separador de gases até o espectrofotômetro por arraste com N_2 ultra-puro (>99,99% - White Martins) foi efetuada com o auxílio de um fluxômetro da Brooks, modelo 1355-01A1FZ 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 Fig. 11 mostra uma foto do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de ozônio.



Figura 11- Fotografia do conjunto experimental empregado na geração eletroquímica de O_3 .

Da esquerda para a direita: sistema de refrigeração (banho ultratratermotatizado), fonte de corrente contínua, frasco reservatório e separador de gases, reator eletroquímico, fluxômetro, bomba centrífuga, frasco reator e espectrofotômetro.

III.4 – 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 absorvidade 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 Biospectro, modelo SP 220, utilizando-se uma cubeta de fluxo especialmente projetada para este fim ($l = 0,63$ cm) (DA SILVA., 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 espectrofotométricas está diretamente ligada à precisão da medida de vazão do N_2 ultra puro usado como gás de arraste. Para isto, 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 $O_2+O_3+N_2$ relacionando-se a Absorbância do ozônio em 254 nm com a corrente total aplicada à cela ($j_T = i_{RDO} + i_{RFO}$) (SANTANA *et al.*, 2004; DA SILVA *et al.*, 2001). 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, i_{RFO} , utilizando-se a seguinte equação:

$$i_{RFO}(A) = \frac{ABS.V.z.F}{\epsilon.l} \quad (21)$$

onde V é o fluxo volumétrico dos gases ($O_2 + O_3 + N_2$), ABS 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 O_3 produzida por unidade de tempo, ou seja, a velocidade de geração de ozônio, v_{O_3} , pode ser calculada a partir da corrente parcial da *RFO*, j_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$v_{O_3}(gh^{-1}) = 3600 \left[\frac{i_{RFO} M}{zF} \right] = 0,298.i_{RFO} \quad (22)$$

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

III.5 – Solução do corante têxtil empregada na degradação

Os testes de ozonização foram realizados em um reator de vidro (ver Fig. 13) contendo 0,8 L da solução 200 mg L⁻¹ do corante Vermelho GRLX-220.

Foram efetuadas degradações com amostras da solução sem ajuste de pH (pH = 4) e também ajustando o pH para valores alcalinos (12,0).

III.6 – Eletrólito utilizado na geração de ozônio

Empregou-se como eletrólito uma solução de H₂SO₄ com concentração 1,0 mol L⁻¹ na presença do flúor-composto KPF₆, na concentração de 0,03 mol L⁻¹. Foi comprovado que a utilização de KPF₆ aumenta a eficiência da produção de ozônio (DA SILVA., 2004).

III.7 – Estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO)

O conjunto experimental utilizado nos estudos é mostrado na Fig. 12. A mistura O₂/ O₃ (cuja proporção em uma dada temperatura é dependente da corrente aplicada ao reator) foi borbulhada através de uma placa de vidro sinterizada (porosidade: 30%; espessura: 3 mm; diâmetro: 30 mm) no frasco reator de capacidade de 1 L.

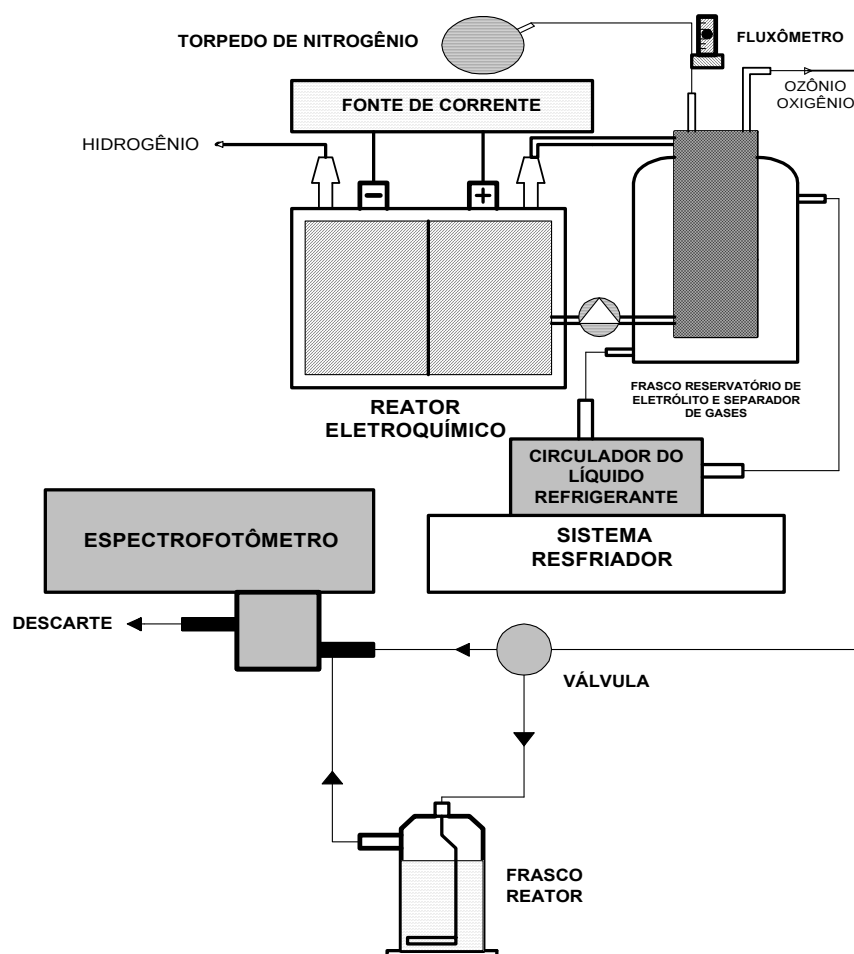


Figura 12- Conjunto experimental utilizado no estudo de descoloração e remoção do carbono orgânico total. Fonte: DA SILVA., 2004

O estudo de descoloração, remoção do carbono orgânico total e demanda química de oxigênio foi conduzido ozonizando-se um volume de 0,8L no intervalo de tempo de 65 minutos. Para cada amostra ozonizada, mediu-se o pH, efetuou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda máximo, acompanhou-se a toxicidade, realizou-se estudos do carbono orgânico total (COT) e da demanda química de oxigênio (DQO). A temperatura do frasco reacional foi mantida constante, à temperatura ambiente.

III.8 – Estudo cinético de ozonização do corante Vermelho GRLX- 220

O estudo cinético de ozonização foi conduzido empregando-se um frasco reacional com capacidade de 1,0 L, especialmente projetado para esta finalidade, como mostra a Fig. 13. O conjunto experimental permite um controle eficiente da distribuição das bolhas de gás ($O_2 + O_3$) em solução e minimiza possíveis erros associados à diluição da mistura reacional devido às sucessivas retiradas das alíquotas ozonizadas para análise espectrofotométrica.

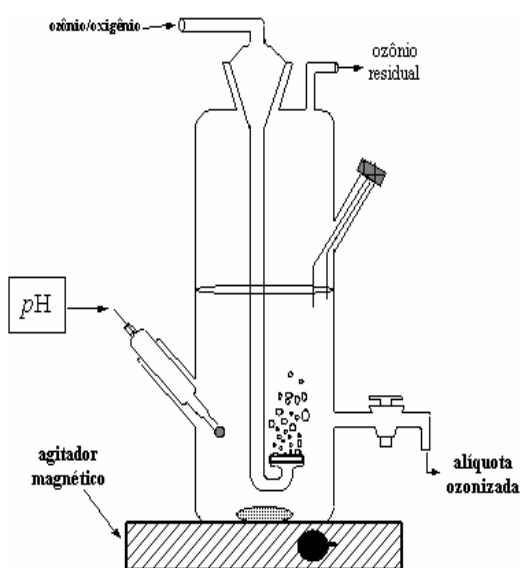


Figura 13- Frasco reacional utilizado no estudo cinético de descoloração.

Amostras de 0,8 L da solução de corante foram ozonizadas continuamente e monitoradas a partir da leitura espectrofotométrica, pH, DQO e COT, em que alíquotas de 10,0 mL foram retiradas periodicamente. Já para as análises de toxicidade o experimento foi repetido para que não houvesse alteração brusca no volume.

III.9 – Medidas da eficiência do ozônio consumido durante a degradação do corante Vermelho GRLX-220

Realizou-se a 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.10 – Medida de pH

As medidas do pH foram executadas com um pHmetro da 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. Este procedimento foi realizado com 48 horas de antecedência para garantir a condição de equilíbrio químico no sistema.

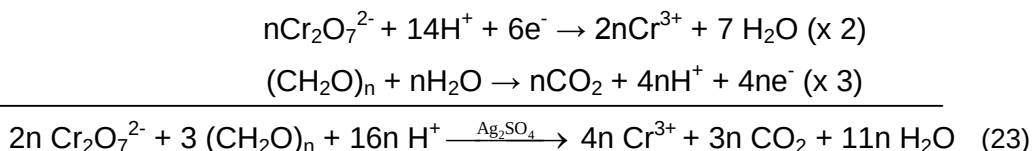
III.11 – Estudo espectrofotométrico

A descoloração das amostras de solução de corante ozonizadas foi investigada registrando-se a absorbância nos comprimentos de onda de 190 a 700 nm em função do tempo de reação. O registro dos espectros de UV/Vis foi efetuado empregando-se um espectrofotômetro da Biospectro, modelo SP220, utilizando-se uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 0,63 cm.

III.12 – Demanda Química de Oxigênio (DQO)

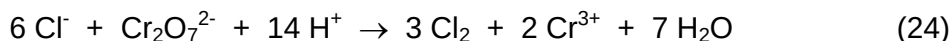
A DQO foi determinada empregando-se o método padrão descrito na literatura (CLESCERI *et al.*, 1998). Esta análise consistiu da digestão de um volume conhecido de amostra através do aquecimento (150 °C por 2 h) com um excesso de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4) num

tubo de vidro hermeticamente fechado. Neste procedimento a matéria orgânica, representada por $(\text{CH}_2\text{O})_n$, é oxidada com a simultânea redução do ânion dicromato (amarelo), o qual é convertido ao cátion crômio (verde) de acordo com a seguinte reação de oxi-redução:



O sulfato de prata (Ag_2SO_4) é adicionado como catalisador para assegurar a oxidação total de certas classes de compostos orgânicos. O método é concluído através da determinação do cátion crômio 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 (HgSO_4) na solução, o qual combina-se com o íon cloreto, resultando na formação do complexo solúvel HgCl_4^{2-} (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 5,11 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (de qualidade padrão primário, previamente seco a 150°C por 2 horas) em aproximadamente 250,0 mL de água destilada. Adicionou-se 16,6 g de HgSO_4 e, em seguida, lentamente, 83,6 mL de H_2SO_4 concentrado. O volume da solução foi completado para 500 mL com água destilada.

(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) foi 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. Completou-se o volume para 500,0 mL com água destilada.

O meio reacional contendo as soluções (i) e (ii) e a amostra são misturadas em tubos padrão de 10,0 mL da HACH, modelo DR 4000U. 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 150 °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 (620 nm), utilizando-se um espectrofotômetro HACH, modelo DR 4000U.

Anteriormente às análises de DQO, o procedimento experimental foi feito com volume conhecido de solução de ftalato ácido de potássio (iii) para certificar-se de que o mesmo produziu o valor correto da DQO.

III.13 – Carbono Orgânico Total (COT)

Para determinar a quantidade de carbono orgânico total (COT) presente nas amostras ozonizadas, as moléculas orgânicas precisam ser quebradas em unidades de carbono simples e então convertidas a CO₂ que podem então serem 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 (CO₂).

No presente estudo, o COT das amostras ozonizadas foi determinado em função do tempo de reação, empregando-se um analisador de COT da Shimadzu, modelo 5000A.

III.14 – 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.15 – 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 A.

III.16 - Estudo de toxicidade

III.16.1 Incubação dos cistos de *Artemia Salina*

Para a incubação dos cistos foi preparada uma solução salina de pH e temperatura controlados (água do mar artificial). Inicialmente pesou-se 20,0 g de sal marinho e transferiu-se para um becker de 1,0 L e seu volume foi completado com água deionizada. Após todo sal solubilizar, o pH foi ajustado para aproximadamente 8,5 adicionando-se aproximadamente 1,0 g de bicarbonato de sódio. Foi feita então a medição da temperatura e em seguida a solução foi transferida para o sistema de incubação ilustrado na Fig. 14. Entre um período de 24 a 48 horas de incubação ocorreu a eclosão dos cistos e então realizou-se a avaliação da toxicidade.



Figura 14- Fotografia do conjunto experimental empregado nas avaliações de toxicidade.

III.16. 2 Avaliação da toxicidade

Para a avaliação da toxicidade foram preparadas soluções dos efluentes sintéticos a serem testadas, fazendo as devidas correções da salinidade (2%, a fim de evitar que as larvas sofressem o fenômeno da osmose) e de pH. Pegaram-se tubos de ensaio graduados (10,0 mL) nos quais foram adicionados 10 larvas com o mínimo da solução original da incubação e seus volumes foram completados com a solução do corante. Todos os testes foram realizados em duplicata. A contagem visual dos animais vivos e mortos foi realizada após 48 horas de contato das larvas com os efluentes e a porcentagem de mortalidade foi corrigida utilizando a fórmula de Abbot (Eq. 25), que fornece a porcentagem de mortalidade levando em consideração o número de mortes do controle (metodologia de Meyer) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

$$\% \text{ mortalidade} = 100 \times \frac{(\% T - \% C)}{(100\% - \% C)} \quad (25)$$

onde %T representa a mortalidade das Artemias testadas com o efluente de interesse e %C, a mortalidade das Artemias utilizadas como controle. O controle consiste de 10 larvas de Artemias na água marinha artificial sem contaminante. A Fig. 15 apresenta a imagem do microcrustáceo Artemia salina.



Figura 15- Aspecto visual do microcrustáceo Artemia Salina.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV . 1 – Caracterização do eletrodo de β -PbO₂

IV . 1 . 1 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas através da técnica MEV permitem visualizar a morfologia e a distribuição superficial de filmes de óxidos como, por exemplo, o β -PbO₂. A Fig. 16 apresenta a micrografia do filmes de β -PbO₂.

Como pode ser observado na escala de 20 μ m; a camada superficial de β -PbO₂ 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 β -PbO₂. 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.

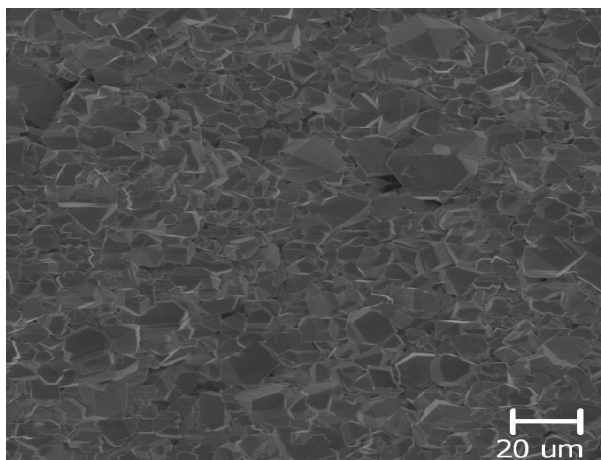


Figura 16- Micrografia do filme de β -PbO₂.

IV. 1. 2 – Caracterização “ex situ” através de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A Fig. 17 apresenta o EDX do filme de β -PbO₂ depositado eletroquimicamente sobre o suporte de titânio metálico.

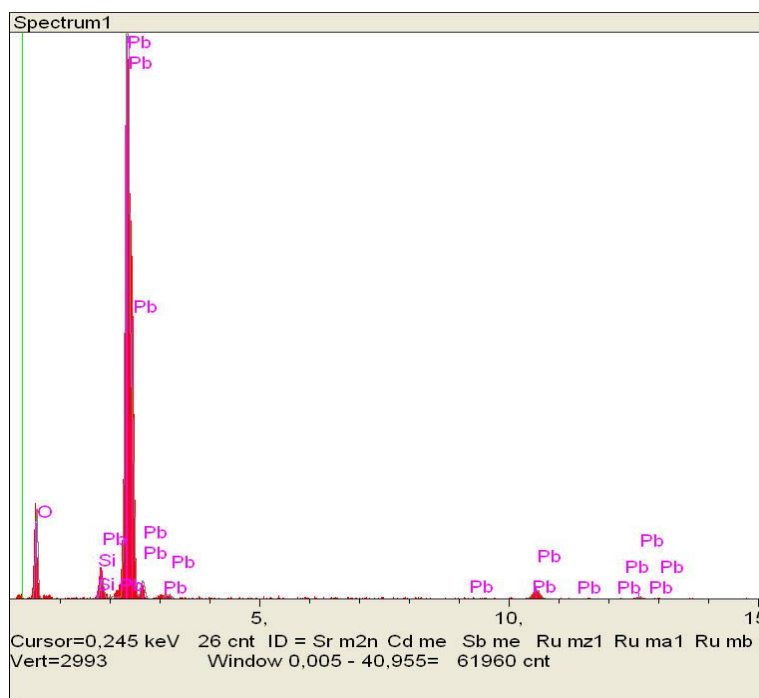


Figura 17- EDX do filme de β -PbO₂.

A tabela 7 reúne 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 significa que o material depositado é o PbO₂ e que o procedimento de eletrodeposição foi eficaz.

Tabela 7: Porcentagens atômicas nominal e experimental obtidas através das análises EDX.

Elemento	Concentração Experimental (%)	Concentração nominal (%)
O	11,926	13,37
Si	0,220	-
Ca	0,117	-
Ti	0,282	-
Pb	87,455	86,63
Total	100	100

IV.2 – Cálculo da eficiência da corrente

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 célula ($i_T = i_{RDO} + i_{RFO}$) (STUCKI *et al.*, 1985; DA SILVA *et al.*, 2003).

Assumindo-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 à reação de formação de ozônio, Φ_{RFO} , pode ser representada pela seguinte relação:

$$\Phi_{RFO} \frac{i_{RFO}}{(i_{RDO} + i_{RFO})} = \frac{i_{RFO}}{i_T} \quad (26)$$

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*, i_{RFO} , de acordo com a seguinte relação:

$$i_{RFO} = z v_{RFO} F \quad (27)$$

onde z é o número de elétrons envolvido no processo da *RFO* ($z = 6$) (DA SILVA *et al.*, 2003; FOLLER; TOBIAS, 1982) e F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$).

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

$$V_{RFO} = \frac{\Delta n(O_3)}{\Delta t} \quad (28)$$

onde $\Delta n(O_3)$ representa o número de mols de ozônio produzido no intervalo de tempo, Δt .

Substituindo-se a Eq. 28 na Eq. 27, e introduzindo-se o conceito de concentração molar do gás ozônio gerado, $[O_3]$, obtém-se:

$$i_{RFO} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta t} \right) [O_3] z F \quad (29)$$

Definindo-se o fluxo volumétrico dos gases como sendo $V = (\Delta V / \Delta t)$, e introduzindo-se a Lei de Lambert-Beer na Eq. 29 obtém-se a seguinte expressão para a o cálculo da corrente parcial para o processo da *RFO*:

$$i_{RFO} = \frac{(V \cdot ABS \cdot z \cdot F)}{(\varepsilon \cdot l)} \quad (30)$$

onde ABS é a absorvância do O_3 , ε é a absorvidade molar do O_3 , ($3.024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$) e l é o caminho ótico da cubeta empregada no espectrofotômetro (0,63 cm).

Finalmente, através da substituição da Eq. 30 na Eq. 26 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):

$$\Phi_{RFO} = \frac{(V \cdot ABS \cdot z \cdot F)}{(\varepsilon \cdot l \cdot i_T)} \quad (31)$$

Pode-se verificar na Eq. 31 que para cada valor de i_T o produto $V \cdot ABS$ é uma constante. Isto permite que os valores da absorbância 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 8 e substituindo na Eq. 31 obtém-se uma eficiência de corrente (Φ_{RFO}) média de 8,9% para meio ácido e 6,4% para meio alcalino.

Tabela 8: Dados extraídos para cálculo da eficiência de corrente (Φ_{RFO}): 1^a, 2^a, 3^a referem-se ao número da degradação.

Degradação (pH =4)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	MÉDIA
Absorbância	1,601	1,500	1,350	1,484
Vazão gás (L s ⁻¹)	0,004	0,004	0,004	0,004
Corrente (A)	20	20	20	20
T(° C)	2,0	2,1	2,1	2,06
Eficiência Φ_{RFO} (%)	9,7	9,0	8,0	8,9

Degradação (pH= 12)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	MÉDIA
Absorbância	1,321	1,200	1,475	1,332
Vazão gás (L s ⁻¹)	0,004	0,004	0,004	0,004
Corrente (A)	25	25	25	25
T(° C)	2,0	1,9	2,1	2,0
Eficiência Φ_{RFO} (%)	6,4	5,8	7,1	6,4

De acordo com os dados da tabela uma menor eficiência da corrente em meio básico pode ser justificada por um possível desgaste do eletrodo, uma vez que as degradações em meio ácido foram realizadas anteriormente aquelas do meio básico.

IV.3 – Quantificação do ozônio na fase gasosa

Para a quantificação do ozônio na fase gasosa, calculou-se inicialmente a corrente responsável pela reação de formação de ozônio, i_{RFO} , utilizando-se a Eq. 30 (STUCKI *et al.*, 1985; DA SILVA *et al.*, 2003).

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

$$\nu_{RFO} (\text{g h}^{-1}) = 3600 (i_{RFO}M)/(zF) = 0,298 i_{RFO} \quad (33)$$

O valor da corrente aplicada ao reator e a temperatura do eletrólito, cujos valores experimentais foram adotados de acordo com a tabela 8 e substituindo na Eq. 33, obteve-se um valor médio correspondente a uma produção média de ozônio equivalente a $0,550 \text{ g h}^{-1}$ em pH 4 e média de $0,480 \text{ g h}^{-1}$ em pH 12, conforme pode ser verificado na tabela 9.

Tabela 9: Resultados obtidos do cálculo da quantificação do ozônio na fase gasosa (ν_{RFO}).

Degradação (pH= 4)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média
$\nu_{O_3} (\text{g h}^{-1})$	0,570	0,540	0,530	0,550
Degradação (pH= 12)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	Média
$\nu_{O_3} (\text{g h}^{-1})$	0,478	0,434	0,527	0,480

IV.4- Comportamento espectrofotométrico do corante Vermelho GRLX- 220 em fase aquosa

O comportamento espectrofotométrico do corante em fase aquosa foi investigado registrando-se espectros em função da concentração do corante. A Fig. 18 mostra os espectros obtidos no meio ácido (pH= 4) e em meio básico (pH= 12).

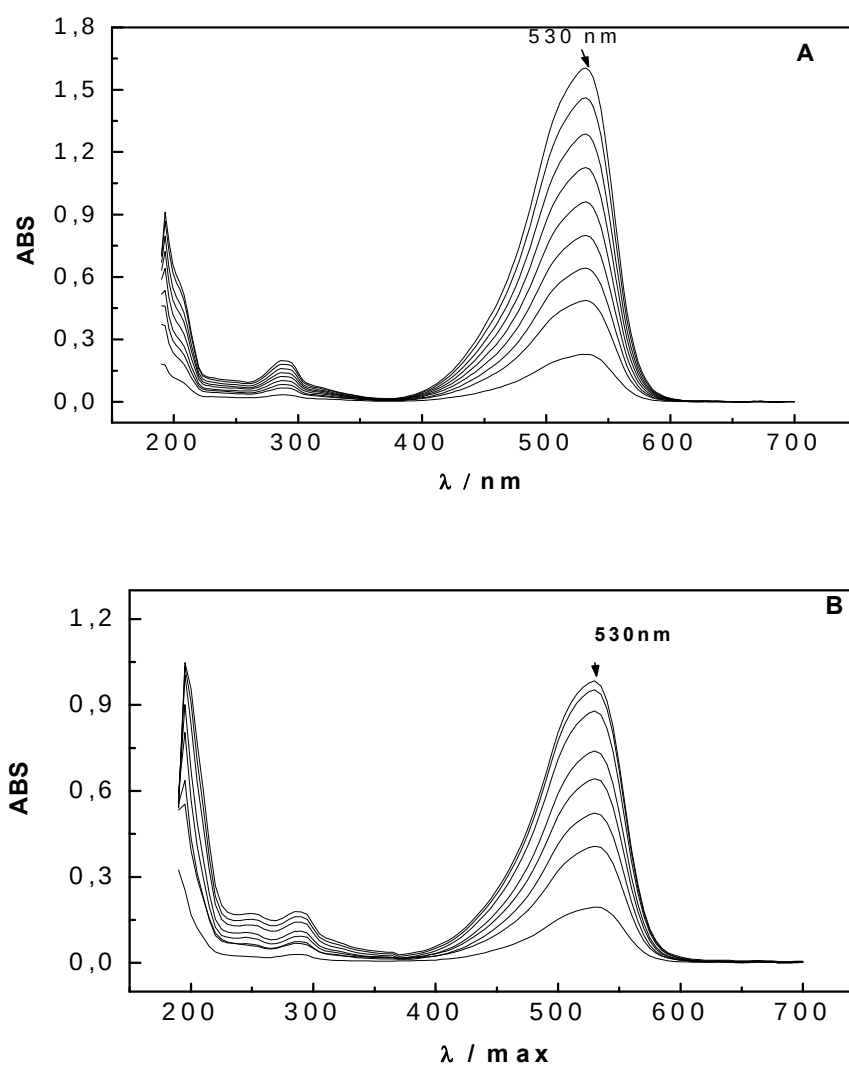


Figura 18- Espectros de absorção em função da concentração do corante com faixa de concentração de 3 a 20 mg.dm⁻³ (A) meio ácido (pH= 4,0); (B) meio básico (pH= 12,0).

Observa-se, em ambos os casos, um pico pronunciado em $\lambda_{\text{MAX}} = 530\text{nm}$, que diminui de intensidade com a diminuição gradativa da concentração. Nota-se ainda picos de menores intensidade ao redor de 300 nm em ambos pHs. Desta forma, o pico em 530 nm será utilizado para monitorar a concentração do corante Vermelho GRLX-220.

A partir dos valores da absorbância máxima na região do visível localizadas em λ_{MAX} de 530 nm, construiu-se as curvas de calibração absorbância em função da concentração, ABS vs. [C], conforme mostra a Fig. 20.

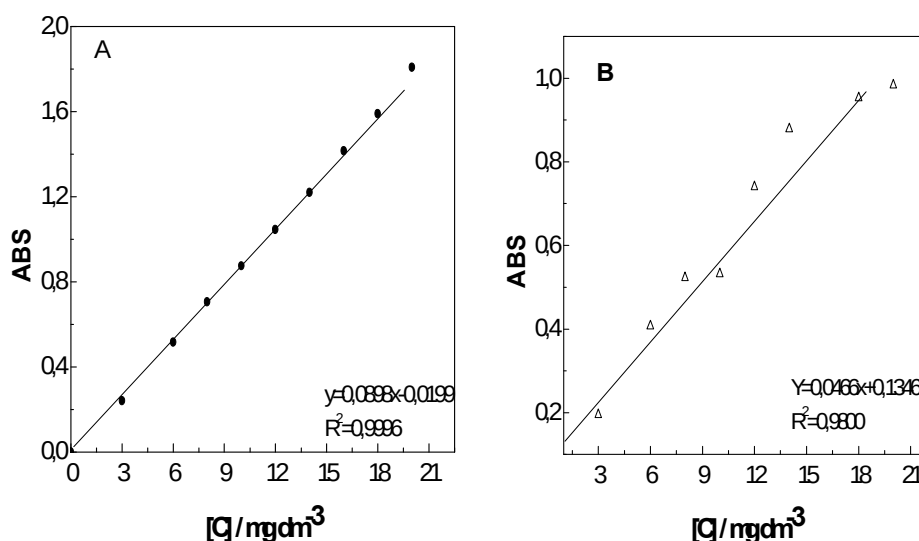


Figura 19- Dependência da absorbância, ABS, no λ_{MAX} de 530 nm com a concentração do corante, [C]. (A) meio ácido (pH= 4); (B) meio básico (pH =12,0).

Observa-se nas figuras um melhor coeficiente de correlação em meio ácido. A partir dos coeficientes angulares no domínio linear das curvas ABS vs. [C], calculou-se os valores da absorvidade máxima aparente, ϵ , do corante Vermelho GRLX-220 obtendo-se os valores de $0,143 \text{ cm}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{dm}^3$ e $0,078 \text{ cm}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{dm}^3$ em meios ácido e básico, respectivamente. Isto sugere uma forte influência do pH na absorvidade do corante Vermelho GRLX-220, a qual será discutida mais adiante.

IV.5- Acompanhamento espectrofotométrico da degradação do corante Vermelho GRLX-220 em meios ácido e básico

A Fig. 20 apresenta fotografias de tubos de ensaio contendo amostras do corante, mostrando a variação da cor em função do tempo de ozonização e do pH

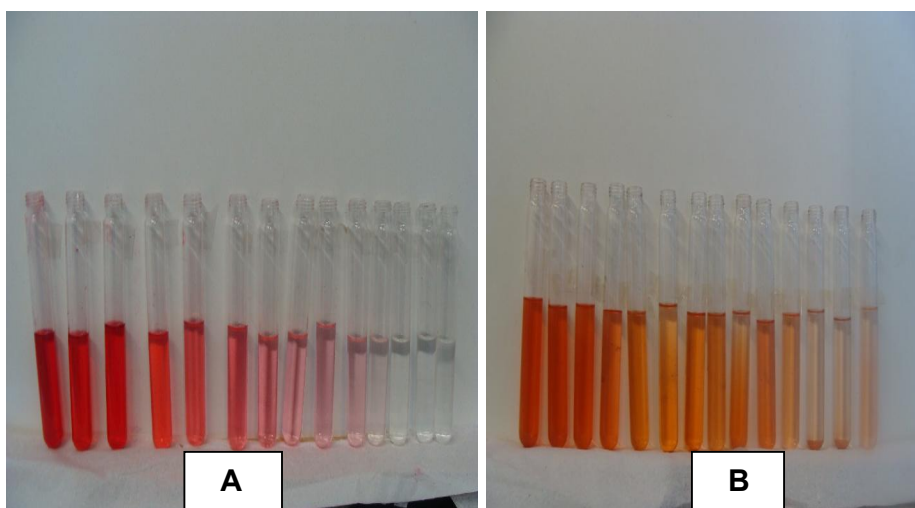


Figura 20- Amostras de soluções do corante para diferentes tempos de ozonização. [Vermelho GRLX-220] = 200 mg dm^{-3} ; (A) soluções em meio ácido (pH= 4), (B) soluções em meio básico (pH= 12,0).

Observa-se na figura que a remoção acentuada da cor com o decorrer da ozonização é influenciada pelo pH. Esta forte remoção da descoloração é concordante com a literatura para corantes semelhantes. (ARSLAN-ALATON, 2003; ALATON *et al.*, 2002; ARSLAN; BALCIOGLU, 2000; SHU; HUANG, 1995; KOCH *et al.*, 2002; KUSVURAN *et al.*, 2004; BABAN *et al.*, 2003).

A Fig. 21 apresenta o estudo espectrofotométrico de descoloração das amostras ozonizadas em função do pH.

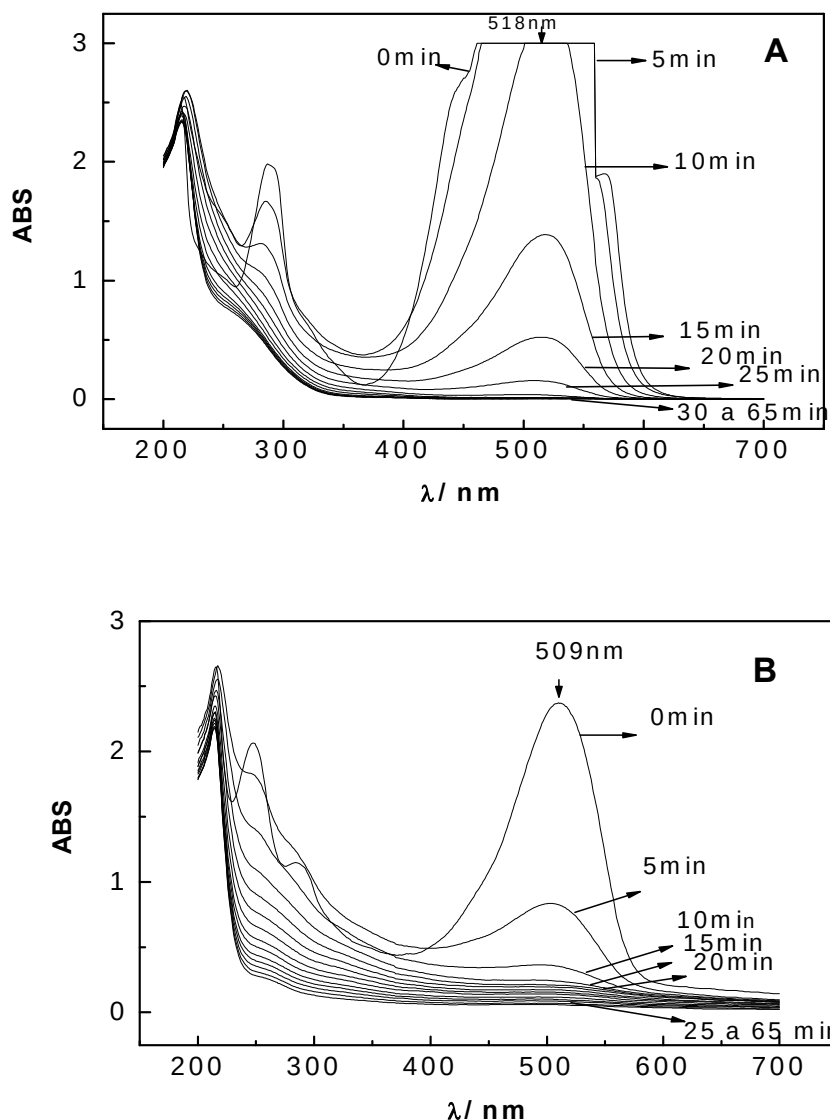


Figura 21- Influência do tempo de ozonização sobre o espectro de absorção do corante (A) meio ácido (pH= 4,0); (B) meio básico (pH= 12,0).

A partir dos espectros apresentados é possível fazer as seguintes observações: (i) ocorre uma redução de intensidade na banda de máxima absorção com o aumento no tempo de ozonização, sobretudo nos instantes iniciais ($t < 15$ min); (ii) a banda característica dos grupos aromáticos, centrada entre 200 e 300 nm, não é removida em uma grande extensão, o que indica que parte da estrutura do corante contendo possível grupo aromático seja persistente à degradação; (iii) o perfil do espectro de absorção, em cada pH, no

que tange ao surgimento de novas bandas e/ou picos, não muda significativamente à medida que o tempo de ozonização aumenta; (iv) o pH afeta significativamente o espectro de absorção do corante na região do $\lambda_{\text{máx}}$.

Em pH 4,0 a diminuição na intensidade do pico de absorção em $\lambda_{\text{máx}}$ é acompanhada pela diminuição de cor passando de vermelho brilhante a vermelhos mais claros até a transparência total. Em pH 12,0, a cor da solução muda de vermelho brilhante para alaranjado. Com o decorrer da ozonização, paralelamente à diminuição da intensidade da banda máxima de absorção, a intensidade da cor diminui gradativamente, mas não chega a atingir a total transparência como foi em pH 4,0, mesmo após tempos maiores de exposição ao tratamento com ozônio; (v) na região ao redor de 200 a 300 nm ocorre redução das bandas de forma mais gradual quando comparada com a região do visível.

O fato de haver uma forte redução nos valores da absorbância medida no $\lambda_{\text{máx}}$ com o tempo de ozonização indica que o centro cromóforo presente na molécula do corante sofre um intenso ataque eletrofílico pelos agentes oxidantes O_3 e $\text{HO}^\bullet$. Esta conclusão está de acordo com a literatura (KUNZ¹ *et al.*, 2002) onde é proposto que o centro cromóforo, por possuir elevada densidade eletrônica nas ligações azo, é facilmente atacado por espécies eletrofílicas fortes presentes na fase aquosa.

A Fig. 22 indica o ataque na ligação $\text{N}=\text{N}$ a partir de oxidantes para a formação de intermediários de anéis benzênicos.

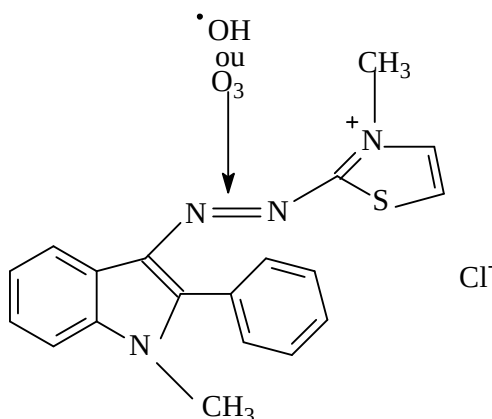


Figura 22- Representação da molécula do corante com a indicação do ataque ao grupamento azo.

O processo de descoloração de efluentes contendo corante é dependente de sua natureza química além de outros fatores (ORGUS *et al.*, 2005), que no presente trabalho pode-se destacar os valores de pH.

As diferenças comportamentais relacionadas ao pH podem ser atribuídas ao fato de que em meio ácido há um predomínio de reação direta do ozônio com a molécula do corante, a qual é um processo seletivo que resulta em ataque preferencial aos centros cromóforos.

Em meio alcalino ocorre reação indireta dos radicais formados a partir de ozônio com a molécula do corante. O potencial de oxidação do ozônio pode sofrer uma queda de 2,08 V em meio ácido para 1,4 V vs. ERH quando em meio alcalino. Assim o ozônio sofre decréscimo de estabilidade quando se aumenta o valor de pH do meio em que se encontra, gerando então radicais $\text{HO}^\bullet$, cujo potencial de oxidação é 2,8 V (MUTHUCUMAR *et al.*, 2001). Tal processo é não seletivo e leva a um ataque simultâneo às diferentes regiões da molécula do corante e aos subprodutos formados durante a ozonização (SARASA *et al.*, 1998; ADAMS; GORGE, 2002) o que poderia justificar uma degradação (perda de cor) superior em meio alcalino. Entretanto, este fato não foi observado. Pelo contrário, ao se preparar a solução em meio básico, para dar início ao experimento, ocorreu a turvação da mesma seguida da formação de precipitado. Sendo a solução do corante ácida, é de se esperar que ocorra a reação do grupo hidroxila da base (OH^-) com a molécula do corante formando subprodutos ($\text{sal} + \text{H}_2\text{O}$). Deste modo, é provável que a ozonização nos pHs estudados possa estar ocorrendo com substâncias diferentes.

A Fig. 23 mostra as soluções iniciais em meio ácido e básico após ter transcorrido duas horas do instante inicial de preparação.

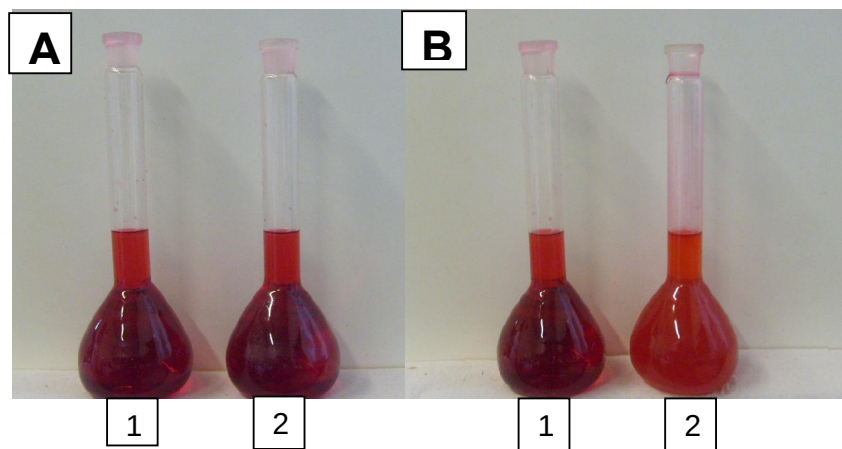


Figura 23- Soluções do corante 200 mg dm^{-3} . (A) t_0 (imediatamente após preparação das soluções); (B) t_{2h} (após duas horas de preparação). Solução 1- meio ácido e 2 meio básico.

Da figura, é possível notar diferença visível na coloração da solução do balão 2B, em meio básico. Este fato pode ser consequência natural da formação do sal do Vermelho GRLX-220, conforme discutido anteriormente. Visando verificar o comportamento da reação ácido/base, registrou-se vários espectros em pH 12, em função do tempo de preparo da solução estoque inicial. A Fig. 24 apresenta o resultado destes estudos em que se verifica uma queda substancial da absorbância ($\geq 17\%$) entre o intervalo de preparação de 0 a 10 minutos. De 10 a 70 minutos a queda é gradativa e devido a isso, esse intervalo de tempo pode ser utilizado para interpretar o comportamento da ozonização em função do tempo, pois é nesta faixa de tempo que as ozonizações foram efetuadas.

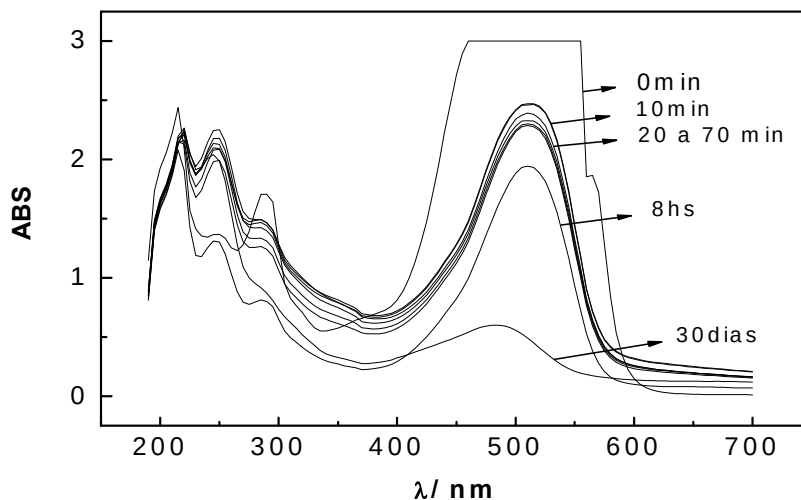


Figura 24- Influência do tempo sobre o espectro de absorção do corante Vermelho GRLX- 220 em meio básico (pH= 12,0).

Da Fig. 24, observa-se também um deslocamento significativo do $\lambda_{\text{máx}}$ em função do tempo de preparo da solução. Isto é uma evidência de modificação na estrutura sofrida pelo corante, devido a possibilidade de uma reação ácido-base.

IV.6 - Cinética da descoloração do corante Vermelho GRLX-220 a partir do ozônio

A cinética da reação de ozonização de um substrato pode ser determinada em condições de saturação da concentração de ozônio (CHU; CHI-WAI, 2000; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2001). Frequentemente, a cinética de ozonização de corantes segue o modelo de pseudo-primeira ordem com respeito à concentração do corante (CHU; CHI-WAI, 2000; SHU; HUANG, 1995; HSU *et al.*, 2001; ARSLAN-ALATON, 2003). Experimentalmente, esta condição pode ser obtida através da adição de uma quantidade constante de ozônio ao meio reacional. Assim, dependendo do pH, a oxidação dos compostos coloridos na fase aquosa (substrato) deve-se as espécies O_3 e/ou $\text{HO}^\bullet$, sendo a velocidade de consumo do substrato descrita pela seguinte expressão cinética (CHU; CHI-WAI, 2000; VON GUNTEN, 2003):

$$-\frac{d[C]}{dt} = K_{O_3}[C][O_3] + K_{OH}[C][HO^\bullet] \quad (34)$$

onde $[C]$ é a concentração do substrato em solução, $[O_3]$ e $[HO^\bullet]$ são as concentrações de ozônio e do radical hidroxila, respectivamente, K_{O_3} e K_{OH} são as respectivas constantes cinéticas de segunda ordem e t é o tempo de ozonização.

Em condições de pseudo-primeira ordem, em que as concentrações de O_3 e do $HO^\bullet$ são constantes em função do tempo, a Eq. 34 se reduz à seguinte expressão cinética:

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_{obs}[C] \quad (35)$$

onde $K_{obs} = K_{O_3}[O_3] + K_{OH}[HO^\bullet]$ é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

Nota-se que a velocidade de degradação do substrato é proporcional às concentrações de O_3 e de $HO^\bullet$. Isto permite concluir que complicações cinéticas podem ocorrer devido à competição entre os processos de oxidação direta (O_3 molecular) e indireta (radical) em virtude de variações do pH da solução, da concentração do substrato e da concentração de O_3 . Considerando-se que num dado tempo de reação, K_{obs} é independente do tempo, tem-se que:

$$\int_{C_0}^C \frac{d[C]}{[C]} = -K_{obs} \int_0^t dt \quad (36)$$

Da resolução da Eq. 36, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -K_{obs}t \quad (37)$$

Considerando-se que [C] é descrita pela absorbância, a Eq. 37 pode ser verificada experimentalmente de acordo com a seguinte relação:

$$\ln\left(\frac{ABS}{ABS_0}\right) = -K_{obs}t \quad (38)$$

onde ABS e ABS_0 são as absorbâncias nos instantes t e $t = 0$, respectivamente.

Na literatura encontram-se diversos valores para as constantes de pseudo-primeira ordem, K_{obs} , sugerindo uma forte dependência da cinética de descoloração com as condições experimentais de ozonização. O processo de descoloração de um efluente por ozônio pode ser afetado pelos seguintes fatores: (i) natureza química do componente, (ii) concentração, (iii) pH do meio reacional, (iv) concentração do O_3 em contato com a solução, (v) geometria do sistema difusor de gás, borbulhador, o qual controla o tamanho médio das microbolhas de O_2+O_3 , e conseqüentemente a velocidade de transferência de massa do ozônio para a fase líquida (CHU; CHI-WAI, 2000; KUSVURAN *et al.*, 2004; HSU *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2004; SELCUK, 2005; ARSALAN, 2003; ARSALAN; BALCIOGLU, 2000).

A Fig. 25 mostra os perfis do decaimento da absorbância normalizada, ABS/ABS_0 , em função do tempo em que a solução foi exposta a ozonização em meio ácido e básico.

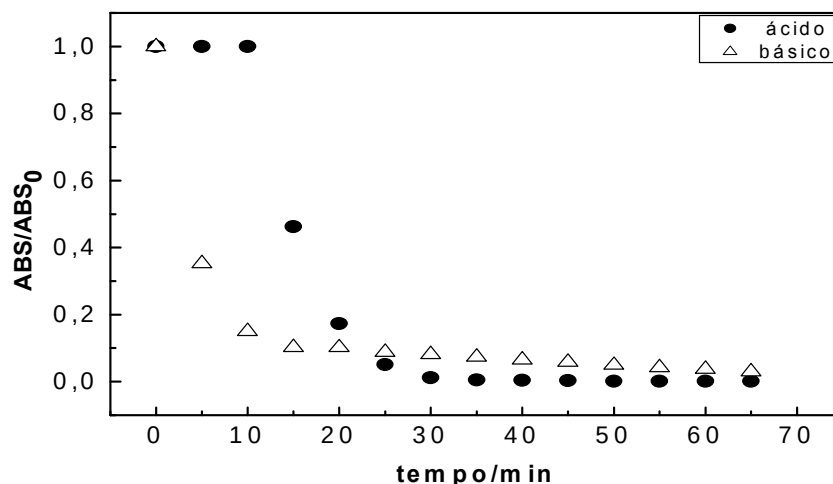


Figura 25- Dependência da absorbância no $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ com o tempo de ozonização.

Observa-se a grande influência do pH sobre a descoloração das amostras ozonizadas. Em meio ácido até a terceira amostra retirada ainda não havia sinal de descoloração, ao contrário do meio básico que já se podia observar redução de quase 70% da cor. Em meio ácido a redução de cor totalizou 99,9% enquanto em meio básico de 97,0%. A análise destes dados estão de acordo com vários estudos que demonstram que o aumento de pH acelera a velocidade de reação de decomposição do ozônio dissolvido na fase aquosa em radicais possuidores de um elevado potencial de oxidação (p.ex. $\text{HO}^\bullet$). Pode-se inferir com base nestes resultados que a reação indireta da molécula do corante com espécies radicalares são menos seletivas caracterizando assim a ocorrência de ataques simultâneos em diferentes regiões da molécula que consequentemente resulta numa diminuição dos valores do tempo de descoloração, t_d , para uma dada concentração de ozônio.

A Fig. 26 mostra gráficos representativos do estudo cinético de descoloração e os dados experimentais tratados segundo o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

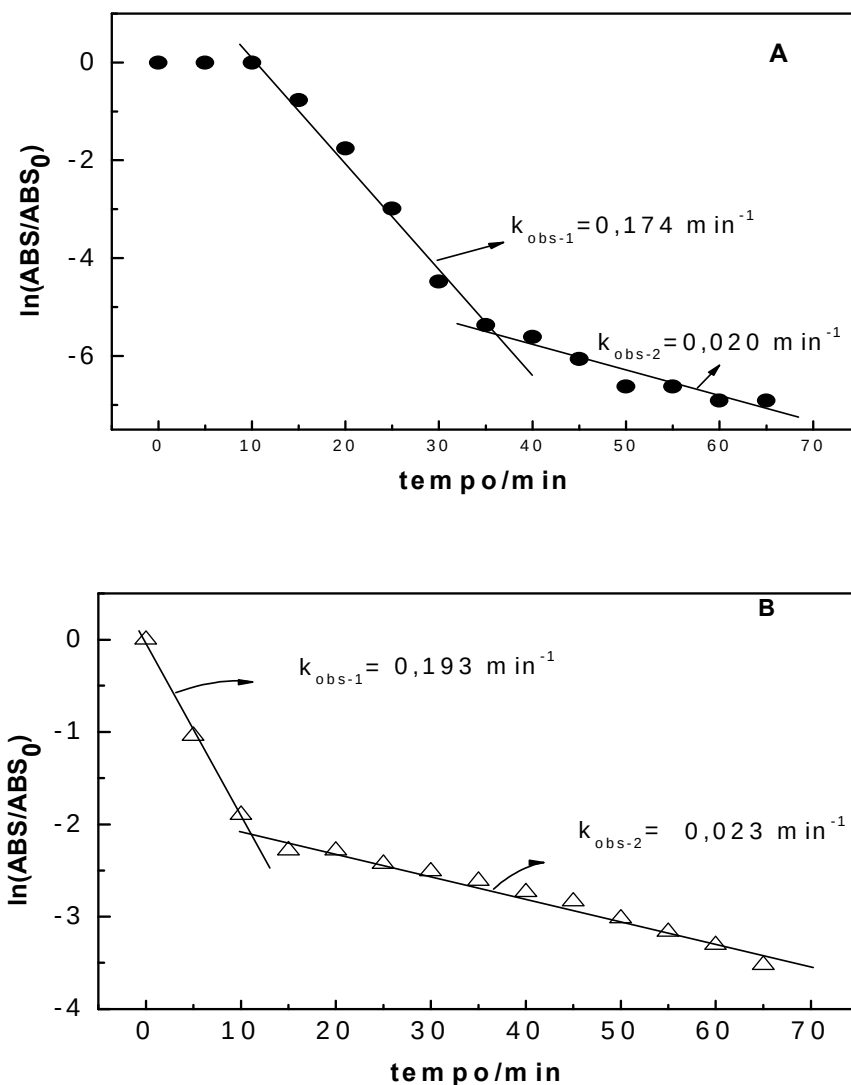


Figura 26- Gráfico do $\ln (\text{ABS}/ \text{ABS}_0)$ em função do tempo para a estimativa da constante cinética observada para a degradação do corante. (A) meio ácido ($\text{pH}=4,0$), (B) meio básico ($\text{pH}=12,0$).

Os dados experimentais de $\ln (\text{ABS}/\text{ABS}_0)$ apresentam linearidade em todo o domínio de tempo investigado. Nota-se a presença de duas constantes (K_{obs}) e sua dependência com o tempo de ozonização.

A análise do modelo de pseudo-primeira ordem sugere que o comportamento seja causado por fatores tais como: (i) mudança da natureza química da zona reacional implícita na constante cinética da reação (de acordo

com a teoria das colisões proposta por Maxwell e Boltzman, a constante depende da temperatura, da simetria de contato entre as espécies e da superfície de contato entre o gás e a espécie oxidada); (ii) mudança da concentração inicial dos compostos orgânicos presentes na amostra (FORGACS *et al.*, 2004; KASPRZYK-HORDERN *et al.* 2003; KONSOWA, 2003).

Considerando-se constante a concentração do ozônio durante o experimento ($[O_3] = \text{cte}$) e assumindo uma cinética de pseudo-primeira ordem é possível estimar os valores do tempo de meia vida do corante degradado a partir da Eq. 39

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K} \quad (39)$$

Tabela 10: Constantes cinéticas (K_{obs}) e os respectivos tempos de meia vida,

(pH)	(t _{1/2})			
	$K_{obs-1} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2(1)} / \text{min}$	$K_{obs-2} / \text{min}^{-1}$	$t_{1/2(2)} / \text{min}$
(pH =4)	0,174	4,0	0,020	34,6
(pH= 12)	0,193	3,6	0,023	30,1

O fato da K_{obs} depender do tempo de reação é indicativo de que o processo de fragmentação das diferentes partes da molécula do corante contribui significativamente no processo de descoloração.

Observa-se que, em ambos os casos, o valor de K_{obs-1} é superior a K_{obs-2} , e que estes valores são influenciados pelos valores de pH do meio reacional. Nota-se ainda que os valores de K_{obs} são ligeiramente superiores em meio básico, indicando uma degradação mais rápida na presença de radicais $OH^\bullet$.

Face ao comportamento apresentado pelo K_{obs} , pode-se concluir que a molécula do corante possui uma estrutura definida antes do processo de ozonização, a qual muda para um conjunto de estruturas secundárias, representativas das diferentes espécies com caráter cromóforo, formadas a partir dos primeiros estágios da degradação da molécula do corante. Após sucessivas reações com as possíveis espécies oxidantes (O_3 e/ou $HO^\bullet$) a degradação dos subprodutos resulta na formação de produtos finais. O seguinte

esquema é sugerido para a descoloração:

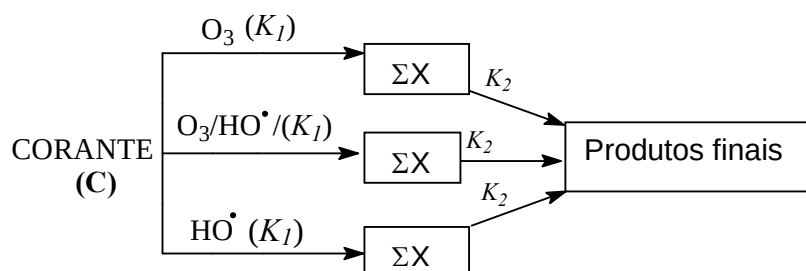
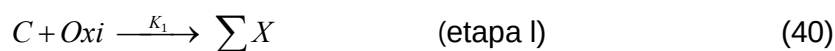


Figura 27- Esquema representativo da reação de descoloração da amostras do corante durante o processo de ozonização. Fonte: Franco, 2005

De acordo com o esquema da Fig. 27, a dependência do K_{obs} com o tempo de ozonização resulta na formação da espécie ΣX a qual apresenta uma cinética de reação com o agente oxidante diferente da molécula original.

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



onde C é a molécula do corante inicial, ΣX são os subprodutos e Oxi é a espécie oxidante. De acordo com o mecanismo, se a etapa 1 é a etapa determinante da velocidade, *edv*, durante toda a reação, tem-se:

$$V = \frac{dC}{dt} = K_1[Oxi][C] = K_{obs-1}[C] \quad (42)$$

Neste caso o comportamento cinético é caracterizado pela presença de

um único segmento linear no perfil cinético de pseudo-primeira ordem com relação ao oxidante. Para o caso mais complexo observado experimentalmente, em que o gráfico de pseudo-primeira ordem é caracterizado por uma mudança de inclinação, pode propor-se que a etapa II torne-se a *edv* a partir de um tempo de reação *t* o qual é particular para cada caso investigado. Neste caso tem-se

$$V = \frac{d\Sigma X}{dt} = K_1[Oxi][\Sigma X] = K_2[\Sigma X] \quad (43)$$

A Eq. 43 descreve o segundo segmento linear do perfil cinético de pseudo-primeira ordem após o intervalo de reação *t* referente à oxidação inicial da espécie C (etapa I)

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

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_{obs-1}t \quad (44)$$

$$\ln\left(\frac{\sum X}{\sum X_0}\right) = -K_{obs-2}t \quad (45)$$

O fato de haver uma mudança no espectro de UV-Vis com o tempo de reação implica que as espécies C e ΣX são entidades quimicamente diferentes. Entretanto, visto que estas espécies possuem um máximo de absorção em comprimento de onda próximos, a leitura da absorbância, em um comprimento de onda fixo e igual, pode ser empregada para representar a cinética de descoloração em relação aos subprodutos C e ΣX . Diante disso, a análise dos valores de K_{obs} pode ser efetuada de acordo com os seguintes casos limites:

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

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



o qual prevê um K_{obs} dado por $K_2' [O_3]$

(ii) $[O_3] < [HO^\bullet]$: em meio básico, o radical hidroxila é o agente predominante. Neste caso a reação entre a molécula do corante, C, e o $HO^\bullet$ pode ser representada pelas seguintes reações:



o qual prevê um K_{obs} dado por $K_2' [HO^\bullet]$

Nos casos apresentados anteriormente, a natureza dos produtos finais é dependente do tempo de ozonização, sendo que para tempos longos de reação estes produtos podem ser desprovidos ou não de núcleos cromóforos, o que resulta na descoloração total ou parcial da amostra. O modelo teórico apresentado neste estudo é representativo dos casos observados experimentalmente. O comportamento experimental apresentado por K_{obs} experimental em função do tempo de reação revela uma forte dependência da etapa determinante da velocidade com o pH e com a concentração do corante. Conforme já mencionado, o fato de haver dois segmentos lineares no perfil cinético do corante investigado em diferentes valores de pH apóia os casos onde a etapa de oxidação de ΣX é relevante do ponto de vista cinético.

IV.7 – Estudos da degradação do corante Vermelho GRLX-220 através dos parâmetros DQO e COT

A demanda química de oxigênio (DQO) é utilizada para avaliar a quantidade de oxigênio necessária a oxidação por um oxidante forte da matéria orgânica e inorgânica numa determinada amostra (EATON, 2000). Este parâmetro foi escolhido, pois se desejou determinar a capacidade do ozônio em oxidar a matéria orgânica presente no efluente a ser ensaiado em vários tempos durante o processo de ozonização.

O carbono orgânico total (COT) é outro parâmetro que pode ser utilizado na caracterização dos efluentes, medindo a quantidade de dióxido de carbono produzida a partir da mineralização da amostra. (COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, 1995).

As medidas de DQO e COT são complementares e fornecem diferentes informações sobre o sistema em estudo uma vez que a variação de DQO estima a suscetibilidade da matéria orgânica a oxidação química e o COT informações sobre concentrações remanescentes de matéria orgânica. (COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, 1995).

IV.7.1 - Variação de DQO em meio ácido e alcalino

A redução do nível de cor através da adição de um oxidante pode ocorrer por degradação ou por alteração do sistema conjugado de corantes. Esta alteração pode levar a um aumento da DQO do efluente, fato indesejável para o tratamento. Portanto, a DQO é um fator importante na avaliação de um processo oxidativo.

A Fig. 26 mostra a variação normalizada da demanda química de oxigênio, (DQO/DQO_0), em função do tempo das ozonizações do corante Vermelho GRLX- 220, efetuadas em condições ácida e básica.

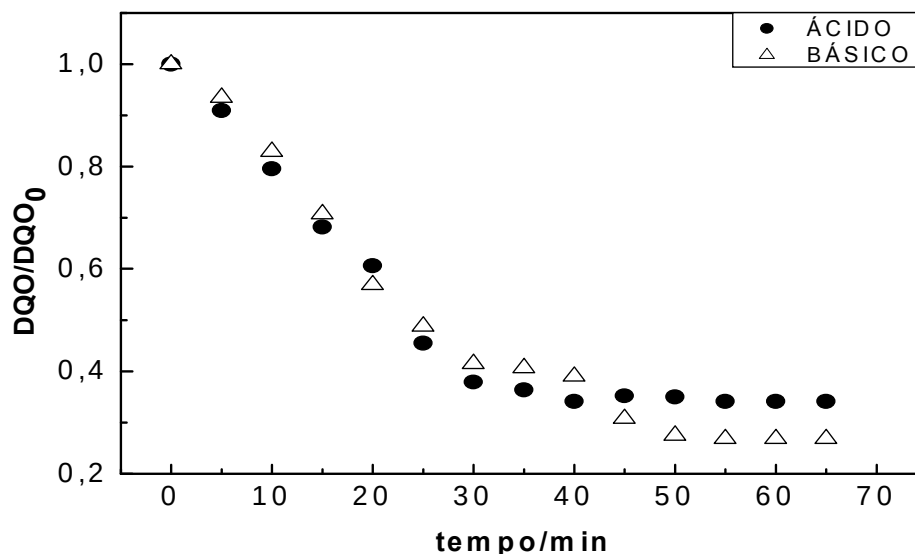


Figura 28- Variação da DQO com o tempo de ozonização. (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

A partir da figura nota-se que os valores de DQO apontam para a crescente remoção de matéria orgânica durante a ozonização, visto que a DQO apresentou tendência decrescente com o decorrer do experimento. Em meio ácido observa-se redução de 66% do valor inicial enquanto no meio alcalino observa-se redução de 73% do total. Um fator importante é que a partir de 30 minutos de ozonização, a curva tende a valores estacionários, o que coincide justamente com o tempo aproximado de descoloração.

IV.7.2- Variação do COT em meios ácido e alcalino

A Fig. 29 mostra a variação normalizada de carbono orgânico total, (COT/COT_0), em função do tempo das ozonizações do corante Vermelho GRLX-220, efetuadas em condições ácida e básica.

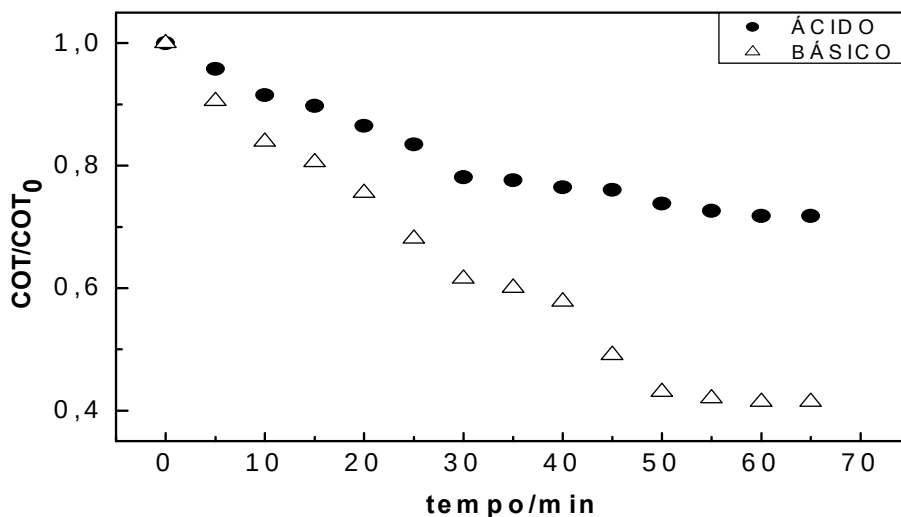


Figura 29- Variação da COT com o tempo de ozonização. (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

A Fig. 29 mostra a redução do COT com o decorrer da ozonização. Mostra também uma remoção superior em pH 12 em relação ao pH 4, (60% x 28%). Fazendo uma análise comparativa é possível perceber que a remoção de COT não acompanha a de DQO, apresentando resultados inferiores em ambos pH's, o que implica que mesmo havendo alto consumo de ozônio, este por sua vez não é acompanhado da respectiva mineralização. Fato semelhante foi obtido com outros corantes conforme relatado na literatura (SEVIMLI; SARIKAYA, 2002; CHU; CHI-WAI, 2000).

A comparação dos resultados dos estudos de descoloração com a remoção de DQO e COT revela que há uma grande diferença no comportamento destes parâmetros no que diz respeito a influência do pH da solução. A diferença observada nestes estudos pode ser atribuída ao fato de que em meio ácido há um predomínio da reação direta do O_3 com a molécula de

corante, o qual é um processo seletivo que resulta preferencialmente no ataque aos centros cromóforos. Em meio básico há um predomínio da reação indireta dos radicais formados a partir do O_3 com a molécula do corante. Esse é um processo não seletivo que origina ataques a diferentes regiões (grupos ou ligações) da molécula do corante e também aos subprodutos da oxidação.

Os resultados deste trabalho referentes ao DQO e COT vão de encontro a estudos realizados com corantes azo (FRANCO, 2005), que apresentaram redução de DQO de 78 e 50% e de COT de 63,8 e 37,9%, em meios básico e ácido, respectivamente, corroborando os dados de maior efetividade obtidos em meio básico.

IV.7.3- Estudo cinético da remoção de DQO e COT

As Figs. 30 e 31 apresentam o acompanhamento do estudo cinético de $\ln(DQO/DQO_0)$ e $\ln(COT/COT_0)$ do corante Vermelho GRLX-220, efetuados em meios ácido e básico.

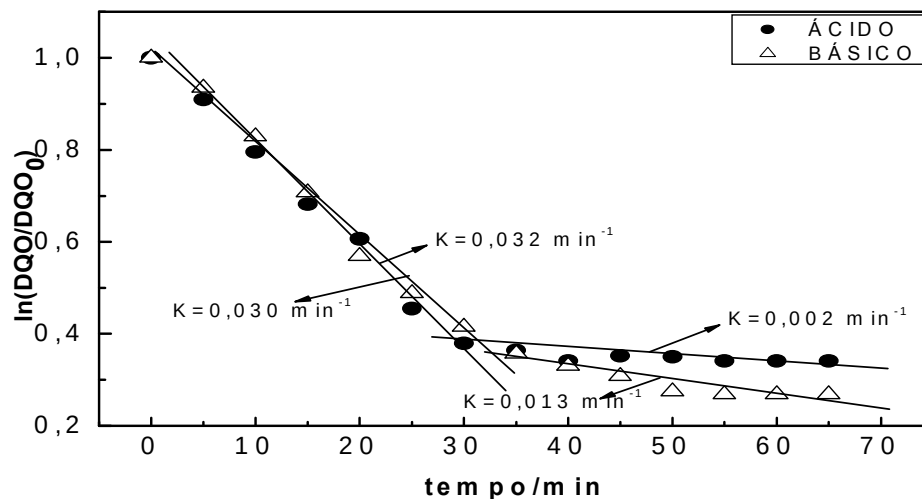


Figura 30- Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de DQO (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

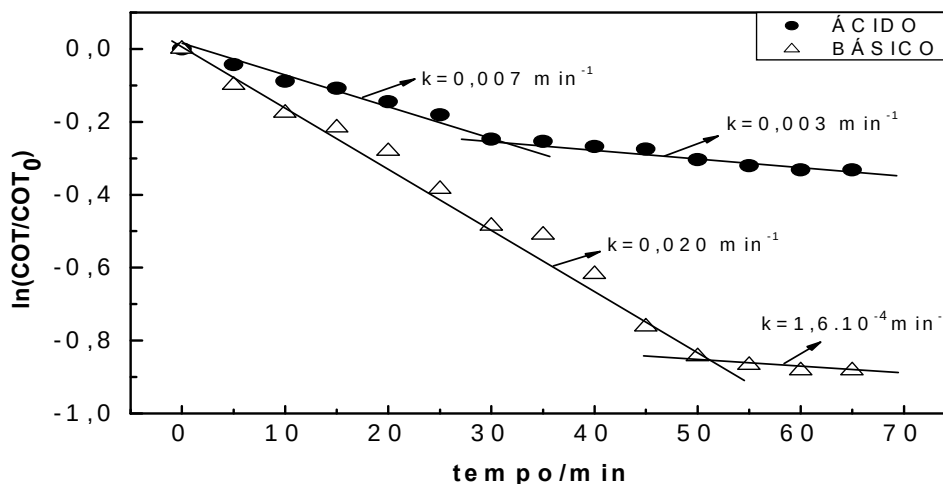


Figura 31- Perfis cinéticos de pseudo-primeira ordem obtidos para a remoção de COT. (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

Nota-se a partir dos perfis de decaimento, a presença de duas K_{obs} , o que reforça a justificativa de que o processo de degradação fragmenta a molécula, formando sub-produtos intermediários aos produtos finais. Diante dos valores encontrados para K_{obs} calculou-se $t_{1/2}$ que é apresentado na tabela 11:

Tabela 11: Constantes cinéticas (K_{obs}) e os respectivos tempos de meia vida, ($t_{1/2}$)

	DQO		COT	
	pH =4	pH= 12	pH =4	pH= 12
K_{obs-1} (min ⁻¹)	0,032	0,030	0,007	0,02
$t_{1/2(1)}$ (min)	21,7	21,0	99,0	37,0
K_{obs-2} (min ⁻¹)	0,002	0,013	0,003	$1,6 \times 10^{-4}$
$t_{1/2(2)}$ (min)	433	53,0	256	4332

Fazendo uma comparação entre os valores de $t_{1/2}$, observa-se que os valores de $t_{1/2}$ obtidos através dos estudos de DQO e COT são maiores do que os obtidos no processo de descoloração (tabela 10), significando que os compostos oxidantes (O_3 e OH^*) atacam primeiramente os centros cromóforos, removendo a cor, resultando na formação de compostos orgânicos intermediários com tempos de meia-vida superiores.

IV.7.4 - Variação da razão DQO/COT, γ , em meios ácido e alcalino

A razão entre os valores de DQO e COT, identificado por $\gamma = \text{DQO/COT}$, pode ser utilizada como parâmetro representativo do processo de degradação. O parâmetro fornece informações sobre o quanto a substância química dissolvida pode tornar-se mais facilmente oxidável, sendo que baixos valores de γ são característicos de um aumento da suscetibilidade à oxidação da matéria orgânica. Por exemplo, compostos tipo alceno apresentam γ no intervalo de 4,0 e 5,3 enquanto que compostos mais suscetíveis a oxidação (p.ex. ácido oxálico) apresentam um valor de γ ao redor de 0,6 (MARCO *et al.*, 1997).

A Fig. 32 apresenta o comportamento experimental de γ nos pHs investigados.

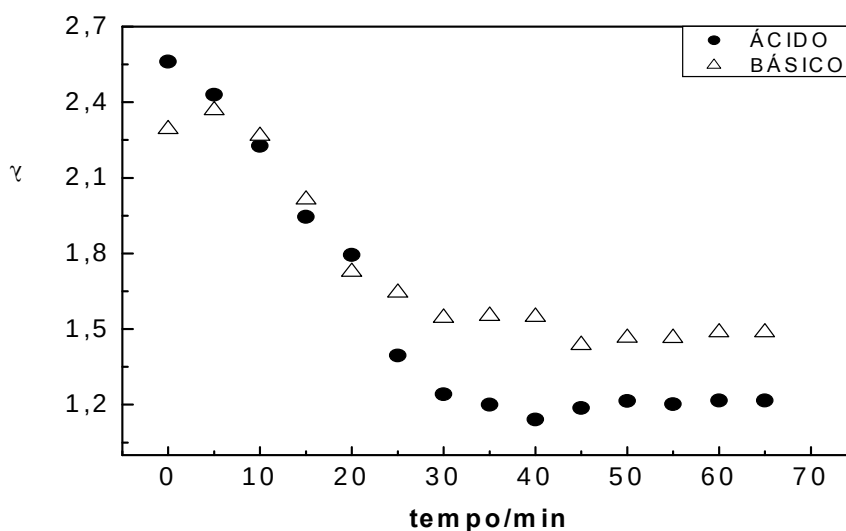


Figura 32- Variação de γ (= DQO/COT) com o tempo de ozonização. (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

Os resultados apresentados mostram comportamentos com tendência geral de decaimento. Em ambos pHs há um declínio do parâmetro γ e este declínio reflete que os subprodutos gerados nas degradações sejam mais susceptíveis à posterior biodegradabilidade quando for o caso.

IV. 8 - Variação do pH da solução com o tempo de ozonização

Vários estudos mostram que a degradação de diversos tipos de substratos é normalmente acompanhada por uma variação do pH do meio reacional (KOCH *et al*, 2002; ZHANG *et al.*, 2004; SARASA *et al.*, 1998, CHEN, 2000). A Fig. 33 mostra a variação do pH do meio reacional com o tempo de ozonização, t, para as degradações em meio ácido e alcalino.

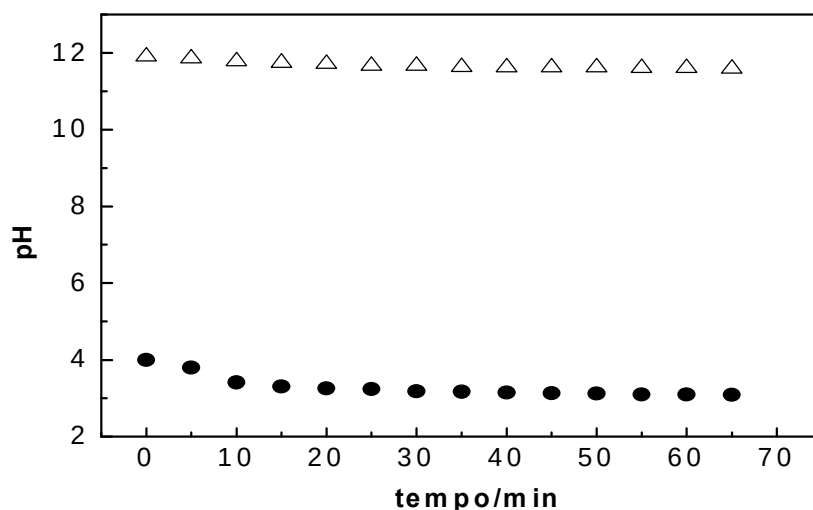


Figura 33- Variação do pH da solução durante o período de ozonização em meios ácido e alcalino.

Como se pode perceber, há uma ligeira diminuição do pH em ambas condições investigadas. Em meio alcalino, após 65 minutos de ozonização, o pH variou de 12,00 para 11,60, ao passo que em meio ácido variou de 4,00 para 3,10. A Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005, prevê, para o pH, padrão de lançamento de efluentes com valores entre 6 e 9. Logo, caso a ozonização seja adotada como metodologia de tratamento de efluentes, esta provocaria pouca influência no pH do efluente o que eliminaria uma correção no pH antes do descarte da solução ao fim do tratamento com ozônio. Entretanto, um estudo mais detalhado deve ser realizado em condições neutras (pH= 7) para verificar se não ocorre mudança de comportamento.

IV. 9- Estudo de toxicidade de efluentes contendo o corante Vermelho GRLX-220 e seus sub-produtos

Os testes de toxicidade devem ser considerados como uma análise indispensável no monitoramento dos efeitos causados pelos efluentes têxteis no meio ambiente aquático, a fim de avaliar a capacidade de agente tóxico em produzir efeitos deletérios em organismos vivos.

De acordo com Silva, 2002, a necessidade de se obter informações não reveladas pela simples caracterização físico-química, da complexidade e variabilidade apresentada pelos compostos orgânicos e inorgânicos, tem estimulado a realização de testes de toxicidade, nos quais os efeitos são mensurados através das respostas dos organismos vivos.

As degradações realizadas com o efluente sintético foram acompanhadas com testes de toxicidade efetuados com microcrustáceos *Artemia Salina*. Os resultados são apresentados na Fig. 34 com os valores médios da porcentagem de mortalidade das artemias corrigidas pela fórmula de Abbot.

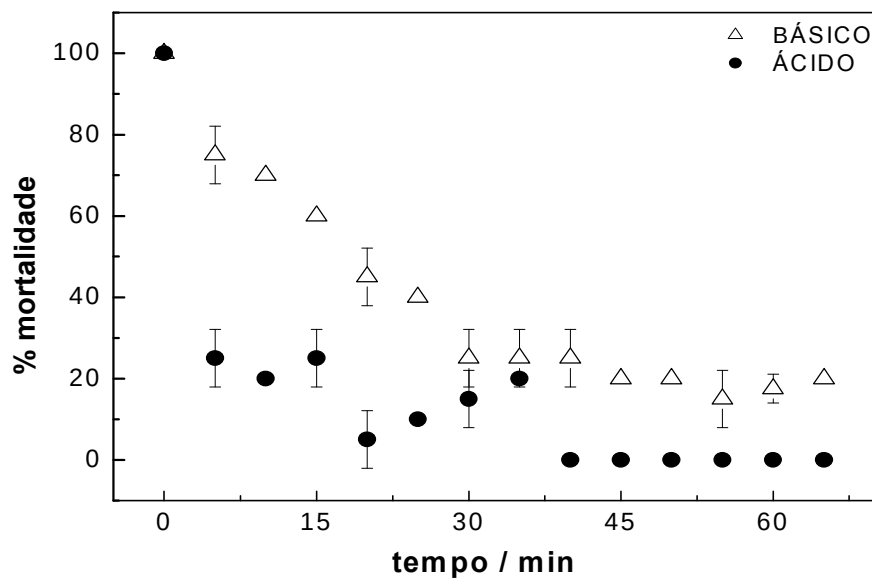


Figura 34- Porcentagem de mortalidade das Artemias Salinas em soluções do corante Vermelho GRLX- 220 em função do tempo de degradação com ozônio. (A) meio ácido (pH= 4,0), (B) meio básico (pH= 12,0).

A partir da análise da Fig. 34 é possível perceber que, independente do meio, ocorre uma redução significativa da taxa de mortalidade das artemias salinas, indicando que há uma redução significativa da toxicidade dos produtos da ozonização. Observa-se a menor redução da mortalidade em meio básico e a possível justificativa para o comportamento em relação ao pH, pode ser as diferenças na natureza dos subprodutos da degradação, o que pode confirmar a suposição de que a mortalidade esteja relacionada com a natureza dos subprodutos formados.

IV.10 – Variação do ozônio consumido com o tempo de ozonização

Um dos principais problemas relacionados ao uso de ozônio no tratamento de efluentes aquosos está associado à perda parcial de O_3 para a atmosfera (CHU; CHI-WAI, 2000; SHU; HUANG, 1995, ZHANG *et al.*, 2004; KOCH *et al.*, 2002). Dentre as diversas contribuições da literatura, vale a pena destacar o sistema dispersor de gases, com elevada eficiência para o transporte de massa da fase gasosa para a aquosa, proposto por HSU *et al.*, 2001. Neste estudo, o ozônio foi monitorado em função do tempo de reação através da análise espectrofotométrica dos gases provenientes do Frasco Reator (ver Fig. 13). Na maioria dos estudos relatados, constatou-se que o aproveitamento de O_3 é máximo somente para curtos tempos de reação devido ao decréscimo exponencial da captura de O_3 acompanhar a velocidade de descoloração e de remoção de COT. Os valores da eficiência de consumo do O_3 foram calculados de acordo com a seguinte expressão:

$$\eta = \frac{A_{EE} - A_t}{A_{EE}} \quad (50)$$

onde A_{EE} e A_t são as absorvâncias do ozônio no estado estacionário e instantâneo, respectivamente, medidas em $\lambda_{\max} = 254$ nm. A integração, ou seja, a área sob a curva de η vs. t fornece a quantidade total de ozônio consumida pela solução durante a reação.

A Fig. 35 mostra o perfil representativo de η em função do tempo de reação t .

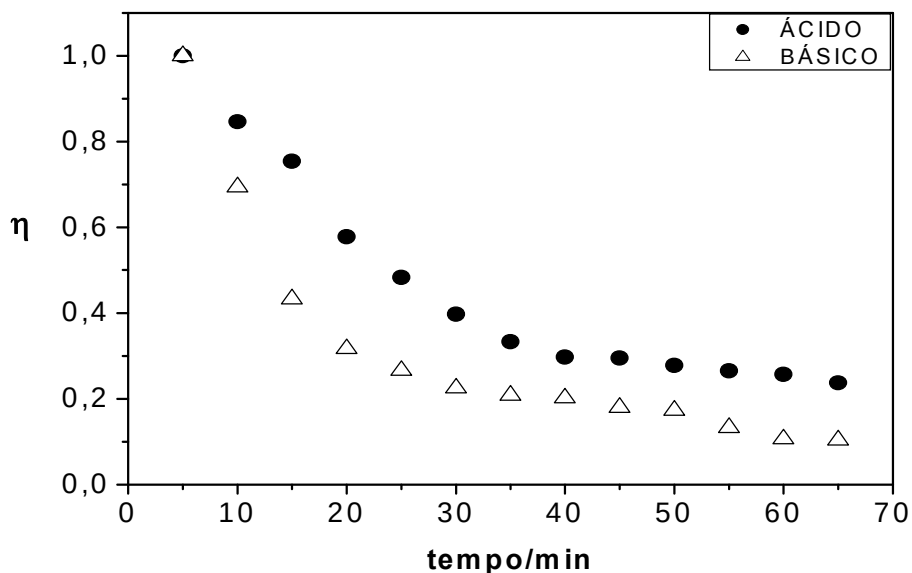


Figura 35- Variação da eficiência de consumo de O_3 , η , com o tempo de ozonização em meio ácido (pH= 4,0) [O_3] = 0,550 g h⁻¹; i = 20,0 A; T= 25° C e alcalino (pH=12,0) [O_3] = 0,480 g h⁻¹; i = 25 A; T= 25°C.

Nota-se a partir da figura um decréscimo dos valores de η indicando que o maior aproveitamento do ozônio ocorreu nos instantes iniciais. É possível perceber ainda que o maior aproveitamento ocorreu para o ácido uma vez que se tem uma área maior sob a curva. Este fato pode ser justificado pelo fato da degradação em meio ácido ocorrer de forma direta.

O parâmetro η , isto é, o grau de aproveitamento de O_3 introduzido na fase aquosa depende dos seguintes fatores: (i) tempo médio de residência das bolhas na fase líquida, (ii) diâmetro das bolhas e (iii) concentração de O_3 na fase gasosa. O valor de η para um sistema difusor pode ser otimizado manipulando-se os fatores (i) e (ii), aumentando a altura da coluna de líquido no Frasco Reator, introduzindo convecção no sistema reacional e diminuindo o diâmetro do difusor, além do uso de sistemas que elevem o percurso do fluxo gasoso no frasco reator. Tais otimizações tem elevado consideravelmente o grau de aproveitamento do gás em tanques de tratamento de variadas estruturas geométricas (KOCH *et al.*, 2002)

IV. 11 - Caracterização dos processos oxidativos envolvidos no processo de degradação do corante Vermelho GRLX-220

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).

Diante destas 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:

$$R_k = \frac{k_{obs}^{HO^\bullet}}{k_{obs}^{O_3}} \quad (51)$$

A partir da Eq. 51 podem-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) $R_k = 1$, ambos os processos, indireto e direto, são importantes. A tabela 12 mostra os valores de R_k em função do pH e das diferentes abordagens experimentais utilizadas para a determinação da constante de velocidade.

Tabela 12: Influência do pH sobre o parâmetro R_k .

TÉCNICA	pH= 4		pH=12		R_k
ESPECTRO FOTOMETRIA	k_{obs-1}^{vis}	0,174 min ⁻¹	k_{obs-1}^{vis}	0,193 min ⁻¹	1,11
	k_{obs-2}^{vis}	0,020min ⁻¹	k_{obs-2}^{vis}	0,023 min ⁻¹	1,15
COT	K_{obs-1}	0,00703 min ⁻¹	K_{obs-1}	0,01849 min ⁻¹	2,63
	K_{obs-2}	0,00278 min ⁻¹	K_{obs-2}	1,5746x10 ⁻⁴ min ⁻¹	0,05
DQO	K_{obs-1}	0,032 min ⁻¹	K_{obs-1}	0,03294 min ⁻¹	1,02
	K_{obs-2}	0,00162 min ⁻¹	K_{obs-2}	0,01355 min ⁻¹	8,36

A análise dos dados da tabela 12 permite verificar que, os valores de R_k , calculados a partir de diferentes abordagens experimentais, apresenta valores na maioria das vezes superiores a unidade. Isso significa que a cinética de degradação, ocorre preferencialmente através da reação com os radicais HO^{*}, confirmando os comentários já feitos nas seções anteriores.

IV.12 - Conjunto dos resultados versus dados da literatura

Os resultados deste trabalho referentes à remoção de cor (99,9% em meio ácido e 97% em meio básico), DQO (66% em meio ácido e 73% em meio básico) e COT (28% em meio ácido e 60% em meio básico), vão de encontro aos estudos realizados com o corante monoazo (RY143) (FRANCO, 2005), que apresentaram, após 60 minutos de ozonização, redução de cor equivalente a 98,9 e 99,6%, DQO de 50 e 78% e de COT de 37,9 e 63,8%, em meios ácido e básico, respectivamente, utilizando taxa constante de ozônio de 0,35 g h⁻¹.

Estudos realizados por Sevimli e Kinaci, (2002) demonstraram que a ozonização do efluente têxtil em meio alcalino removeu mais eficientemente a cor e a DQO do efluente que em meio ácido, embora a diferença não tenha sido tão significativa. A eficiência de descoloração aumentou de 68 para 75%,

enquanto que a remoção da DQO aumentou de 11 para 12%, para meio ácido e alcalino, respectivamente. Isto foi concordante com o fato de não terem sido observadas diferenças significativas na dose de ozônio consumido. Além disso, a ozonização também foi capaz de aumentar a biodegradabilidade do efluente (expressa como a razão DBO/DQO) de 0,58 para 0,62 e 0,75, após tratamento com doses de ozônio correspondentes a 12 e 111 mg L⁻¹ O₃, respectivamente (SEVIMLI; KINACI, 2002).

A elevada remoção de cor e a limitada remoção de matéria orgânica (expressa como COT e DQO) também foram observadas por Sevimli e Sarikaya (2002). Isto pode ser explicado pela capacidade do ozônio quebrar as duplas ligações dos compostos orgânicos, fazendo com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível. Já a baixa remoção de COT é devida à oxidação incompleta dos compostos orgânicos, ou seja, o processo não atinge o grau de mineralização desejado (SEVIMLI; KINACI, 2002; CHU; CHIWAI, 2000).

Sunder e Hempel, (1997) utilizando O₃/H₂O₂ obtiveram completa mineralização de tricloroeteno e percloroeteno. No entanto, o mesmo processo foi utilizado para a remediação de um efluente têxtil sintético e os resultados obtidos mostraram que a adição de H₂O₂ apresentou efeito desprezível na remoção da DQO, comparativamente à aplicação de ozônio somente. Sevimli e Kinaci, (2002) compararam a eficiência do processo Fenton com a ozonização e do processo Fenton na degradação de corantes têxteis (corante reativo laranja e corante ácido vermelho). Ambos os processos foram efetivos na remoção de cor; no entanto, o processo Fenton removeu mais eficientemente a DQO do efluente, atingindo até 73%, enquanto que para a ozonização, a máxima eficiência obtida foi de 17%. O pH do efluente não afetou significativamente a eficiência da remoção de cor e DQO pelo processo de ozonização, enquanto que para o processo Fenton é um fator determinante (KUNZ¹ et al, 2002). Pelos resultados encontrados na literatura (KUNZ² et al, 2002; SEVIMLI; KINACI, 2002; KHARISHEH, 2003), o efeito do pH do efluente têxtil é menos significativo na eficiência do processo de ozonização, comparativamente ao efluente papelero. A composição do efluente parece ser o fator determinante para a eficiência do referido processo, independentemente da via de oxidação utilizada. Isto pode ser confirmado pelos resultados obtidos por Kunz¹ et al., (2002). O pH

do meio influenciou na eficiência do processo de ozonização na remoção de cor e COT apenas para um dos corantes estudados (preto reativo 5). Resultados similares foram obtidos por Khraisheh, (2003) no tratamento de corantes reativos pelo processo de ozonização em meio alcalino. Foram obtidos 50% de eficiência na remoção da DQO para soluções de Remazol Black B e somente 15% para soluções de Remazol red RB e Remazol Golden Yellow RNL, para as mesmas doses de ozônio consumido. Neste caso, a composição do efluente têxtil foi o fator determinante para a eficiência do processo.

A diferença mais marcante entre este trabalho e os reportados anteriormente (SEVIMLI; KINACI, 2002; SEVIMLI, SARIKAYA, 2002; CHU; CHIWAI, 2000; SUNDER; HEMPEL, 1997; KUNZ¹ *et al*, 2002; KUNZ² *et al*, 2002; KHARISHEH, 2003), deve-se a diferença na obtenção do ozônio. Naqueles o ozônio é obtido através do processo Corona enquanto no presente trabalho e no reportado por Franco, 2005, o ozônio é obtido eletroquimicamente in situ sob ânodos de β -PbO₂.

V- CONCLUSÕES

Os resultados dos estudos de degradação do efluente sintético contendo o corante Vermelho GRLX-220 mostram que a ozonização é uma alternativa com alto potencial de degradabilidade.

Os estudos de degradação 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 pseudo-primeira ordem.

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

Verificou-se que as degradações procedem mais rapidamente e efetivamente em condições alcalinas via “oxidação indireta” devido à ação do radical hidroxila, $HO^\bullet$.

Todas as técnicas experimentais utilizadas para avaliar a degradação (UV-Vis, DQO e COT) apresentaram uma dependência da cinética de descoloração com o tempo de ozonização, comportamento caracterizado pela presença de dois segmentos lineares na curva cinética. Para compreensão deste comportamento admitiu-se um mecanismo de reação onde é considerada a formação de uma espécie intermediária que precede a etapa final da fragmentação continuada da molécula em solução.

O estudo da remoção em relação a DQO e COT, ambos em função do tempo de ozonização, mostrou que o meio básico propicia condições mais favoráveis para a degradação da molécula do corante. Este resultado é atribuído ao elevado potencial de oxidação do radical hidroxila, causando um ataque menos seletivo.

A análise da razão DQO/COT revelou queda com o decorrer da ozonização, indicando que foram formadas substâncias mais susceptíveis a biodegradação em comparação ao corante Vermelho GRLX-220.

Os cálculos feitos para a eficiência do consumo de ozônio constataam que o aproveitamento do gás é máximo para tempos curtos de reação.

O estudo do parâmetro $R_k = k_{obs}^{HO^*} / k_{obs}^{O_3}$ sugere que o processo de oxidação através do radical hidroxila predomina.

Os ensaios de toxicidade, realizados com os microcústeos *Artemia Salina*, permitiram verificar que os sub-produtos e/ou produtos finais da degradação apresentam menos toxicidade que os efluentes iniciais. Este fator, aliado à boa eficiência da descoloração e degradação, tornam o método utilizado neste trabalho como alternativa promissora para o tratamento de efluentes contendo corantes do grupo azo. Em virtude dos resultados promissores obtidos neste trabalho propõe-se como estudo futuro o tratamento de amostras de efluentes reais da indústria têxtil.

VI- REFERÊNCIAS

ABIQUIM, Disponível em <http://www.abiquim.org.br/>. Acesso em 9 de agosto de 2010.

ABRAHÃO, A.J.; SILVA, G.A; Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. **Química Têxtil**, São Paulo, v. 67, p. 34. 2002.

ADAMS, C.D.; GORGE, S. Effect of pH and gas-phase ozone concentration on the decolorization of common textile dyes. **Journal of Environmental Engineering**. United States. v.128, p.293. 2002.

ALATON, I.A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D.W. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Wat. Res.** United States. v.36, p.1143. 2002.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D.; A química do processamento têxtil. **Quim. Nova**, São Paulo v.19, p.320. 1996.

ALMEIDA, A.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN,N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quím. Nova**. São Paulo. v.27, p.818. 2004.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A.; Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. **Environ. Technol.** London. v.22, p.409. 2001.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.; S. SAM. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Environmental Science and Bio/Technology**. Hyderabad. v. 4, p. 245. 2005.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes. **Desalination**. Istanbul. v.130, p.61. 2000.

ARSLAN-ALATON, I.; The effect of pre-ozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates. **Chemosphere**. Istanbul. v. 51, p. 825. 2003.

ATKINS, P. W.; **Physical chemistry**. 7th ed., Oxford: New York, 2002.

BABAN, A.; YEDILER, A.; LIENERT, O.; KEMERDERE, N.; KETTRUP, A. Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant. **Dyes and Pigments**, Neuherberg. v.58, p.93. 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2ª ed., Bookman: Porto Alegre 2002.

BENSEN, S. W. Ozone Chemistry and Technology, **Advances in Chemistry**, American Chemical Society: Washington, v.21, p. 405, 1959.

BITTON, G. Wastewater Microbiology, 2ªed. Ed Willey-Liss, New York, 1994.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB. São Paulo.1993.

BROWN, M. A.; DEVITO, S. C. Predicting azo dye toxicity. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.** Boca Raton. v.23, p.249. 1993.

BUCKEY C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents. **Water Science Technology**, Andersensvei. v.25, p. 203. 1992.

BUMPUS, J. A. Microbial degradation of azo dyes. Biotransformation: Microbial degradation of health risk compounds. **Elsevier Science**. New York. p.157. 1995.

CALVOSA, L.; MONTEVERDI, A.; RINDONE, B; RIVA, G. Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. **Wat. Res.** New York. v. 25, p. 985. 1991.

CARLINS, J. J.; CLARK, R. G. **Handbook of Ozone Technology and Applications**. Ed: Ann Arbor Science: Michigan, v.1. 1982.

CHEN, L. C. Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. **Wat. Res.** New York v.34, p. 974. 2000.

CHU, W.; CHI-WAI, M.A.; Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Wat. Res.** New York v. 34, p. 3153. 2000.

CHUNG, K-T; CERNIGLIA; C. E.. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships **Mut. Res.** v.277,p. 201. 1992.

CIARDELLI, G.; RANIERI, N.; The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation . **Wat. Res.** New York, v.35, p.567. 2001.

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

CONAMA, 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama. Acesso em 8 de agosto de 2010.

COOPER, P. J. **Soc. Dyes and Colour.** v.100 p.98.1993.

COOPERACIÓN IBEROAMERICANA, Eliminación de Contaminantes por Foto Catálisis Heterogénea, Buenos Aires. Ed: Red.1995.

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

DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. **Green pocesses for environmental application. Electrochemical ozone production.** Pure and Applied Chemistry, Uberlândia v. 73, p.1871. 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. **Electrochim. Acta.** Holanda.v.48, p. 699. 2003.

DELLAMATRICE, P. M. Biodegradação e toxicidade de corantes têxteis e efluentes da estação de tratamento de águas residuárias de Americana, S.P. **Tese (Doutorado)**- Universidade de São Paulo. 2005.

DURÁN, N.; ESPÓSITO, E. Potential applications of oxidative enzymes and phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Appli. Catal. Environ.** v. 28 p.83. 2000.

DURON, B.; RICE, R. G.; NETZER, A. **Handbook of Ozone Technology and Applications**. Eds: Ann Arbor Science: Michigan. v. 1, p. 77. 1982.

EATON, A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **AWAPHA-WEF**. 20 ed. 2000.

ESPESCHIT, L. R. Novas tecnologias e demanda de trabalho no setor têxtil mineiro. **Dissertação (Mestrado)** - Centro de Desenvolvimento e Planejamento Regional, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 1993.

EVANS, F. L. Ozone in water and wastewater treatment. Michigan. Ed. Ann Arbor Science. 1972.

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

FOLLER, P. C.; TOBIAS, W. Electrolytic process for the production of ozone. **J. Electrochem. Soc.** v. 129, p. 506. 1982.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environ. Intern.** v. 30, p. 953. 2004

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

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N. Remediation and Toxicity Removal from Kraft E1 Paper Mill Effluent by Ozonization. **Environ. Technol.**, London, v.22, p. 897. 2001.

GOTTLIEB, A.; SHAW, C. SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azod yes after hidrolisys and decolourisation. **Journal of biotechnology**. Amsterdan. v.101.p 49. 2003.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. Ozonation of water and waste water,.**WILEY-VCH. Weinheim**. 2000.

GROTH, W. Z. **Phys. Chem**, v. 37, p. 307.1937.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Revisão, Corantes Têxteis **Quim. Nova**. São Paulo. v.23, p.71. 2000.

HOUK, V. S. The genotoxicity of industrial wastes and effluents: A review. **Wat. Res.** New York. v.91, p.277.1992.

HSU, Y.C.; CHEN, J. T.; YANG, H. C.; CHEN, J. H. Decolorization of dyes using ozone in a gas-induced reactor. **AIChE J.** v. 47, p. 169. 2001.

IGLESIAS, S. C. Degradation and Biodegradability Enhancement of Nitrobenzene and 2,4-Dichlorophenol by Means of Advanced Oxidation Processes Based on Ozone. **(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. Appl. Catalysis B. **Environ Tec.** London. v.46, p. 639. 2003.

KHARISHEH, M. A. M.; **Color. Technol.**, v.119, p.24. 2003.

KOCH, M.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; INSEL, G.; KETTRUP, A. Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI) **Chemosfere** Oxford, v.46, p.109. 2002.

KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. **Desalination**. Alexandria. v. 158, p. 233. 2003.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURÁN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Quim. Nova**. São Paulo, v.22, p.425. 1999

KUNZ, A.; MANSILLA, H. FREER, J. BAEZA, J.; DURAN, N. Proc. 5th Braz. **Symp. on the Chem. Lignins Wood Compon.** p.92. 1997

KUNZ¹, A.; MANSILLA, H.; DURAN, N.; A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone. **Environ. Technol.** London, v.23, p.911. 2002

KUNZ², A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis **Quim. Nova.** São Paulo. v.25, p.78. 2002.

KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O. M.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. J. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials B.** v.109, p. 85. 2004

LANGLAIS, B.; LEGUBE, B.; BEUFFE, H.; DORÉ, M. Study of the nature of the by-products formed and the risks of toxicity when disinfecting a secondary effluent with ozon. **Wat. Sci. Technol.** Londres. v.25, p.135. 1992

LEITZKE, O. Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase. **Internationales Symposium Ozon und Wasser.** Berlin. p. 164. 1977.

MANAHAN, S. E. **Enviromental Chemistry**, London 8th ed.: CRC Press. Boca Raton, 2005.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. **Wat.Sci.Tech.** Londres. v.35, p.321. 1997.

MASTEN, S. T.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. **Environ. Sci. Technol.** London, v.28, p.181. 1994.

MENDES-PAZ, D.; OMIL, F.; LEMA, J. M. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. **Enzyme and Microbial Technologie**, Amsterdam. v.36, p. 264. 2005.

MUNDOCOR, 2001. Disponível em http://www.mundocor.com.br/noticias/corantes_pigmentos.asp. Acesso em 8 de agosto de 2010.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. **Proceedings of the Estonian Academy of Science**. Tallinn, v. 50, p. 59. 2001.

MUTHUCUMAR, M.; SELVACUMAR, N.; VENTAKA, R. J. Effect of dye structure on decolouration of anionic dye by using ozone. **International Ozone Association**. Proceedings of the 15 th worlds congress, London, UK. 2001.

NIGAN, P.; ROBINSON, T.; MC MULLAN, G.; MARCHANT, R. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**. Coleraine. v.77, p. 247. 2001.

ORGUS, E.; KESKINLER, B.; CELIK, Z.; Dyes and Pigments, v.64, p.101. 2005.

ORHON, D.; DULKADIROGLU, H.; DOGRUEL, S.; KABDASLI, I.; SOZEN, S.; BABUNA, F. G.; Ozonation application in activated sludge systems for a textile mill effluent. **Water Sci. Technol.** London, v.45, p.305. 2002.

Ozone Concentration on the Decolorization of Common Textile Dyes", **Journal of Environmental Engineering**. v.3, p.293. 2002.

PERALTA-ZAMORA, P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Quim. Nova**. São Paulo. v.20, p.186. 1997

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P.C.; REYES, J.; DURÁN,N.; Degradation of reactive dyes i. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes **Chemosphere**, Oxford. v. 38, p. 835.1999.

phenoloxidase-like compounds in wastewater and soil treatment: a review. **Appl. Catal. Environ.** v. 28, p.83. 2000.

POPOVICH, M. P.; ZHITNEV, Y. N.; FILIPPOV, Y. V.; RUSSIAN J. **Phys. Chem.** Ozone Production in a High Frequency Dielectric Barrier Discharge Generator. v. 45, p.123, 1971.

PORTUGALTEXTIL, 2009. Disponível em:
<http://www.portugaltextil.com/tabid/63/xmmid/407/xmid/36143/xmview/2/NoticialD/36143/Default.aspx>. Acesso em 03/08/2010.

POULIOS, I.; AETOPOULOU, I. Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions. **Environmental Technology**. London, v. 20, p 479. 1999.

Purê and Applied Chemistry. Special Topic Issue in Eletrochemistry and Interfacial Chemistry for the Envirinment. Oxford. v.73, p.1819. 2001.

RAO, J. V.; KAVITHA, P.; JAKKA, N. M.; SRIDHAR, V. E.; USMAN, P. K. Toxicity of organophosphates on morphology and locomotor behavior in brine shrimp, *Artemia salina*. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.** v.6, p.226. 2007.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour. Technol.** v.77, p.247. 2001.

ROSEN, H. M. Ozone in Water and Wastewater Treatment. **Ann Arbor Science: Michigan**, p. 101. 1972.

SAIRNAK, S.; KANEKAR, P. Biodegradation of methyl violet by *Pseudomonas mendocina* MCM B-402. **Appl. Microbil. Biotehcnol.** Berlin. v.52, p.251. 1999.

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 of Hazardous Materials**. v.164 p.10–17. 2009.

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. **Electrochim. Acta** v. 49, p.1925. 2004.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. **Water Research**. New York. v. 32, p.272, 1998.

SAUER, T. Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**. v. 64, p. 217. 2005.

SEVIMLI, M. F.; KINACI, C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Sci. Technol.* v. 45, p.279. 2002.

SEVIMLI, M. F.; SARIKAYA, H. Z. Ozone treatment of textile effluents and dyes: Effect of applied ozone dose, pH and dye concentration. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 77, p. 842. 2002.

SHU, H. Y.; HUANG, C. R. Degradation of Commercial Azo Dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere*. Oxford v. 31, p. 3813. 1995.

SILVA, A. C. Degradação de corante em meio salino por ozonização. **Tese (Doutorado)**. PEC/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2006.

SILVA, A. C. Tratamento de percolato de aterro sanitário e avaliação de toxicidade do efluente bruto e tratado. **Dissertação (mestrado)**. PEC/COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro. 2002.

STEIN, J. Origens e evolução da indústria têxtil no Brasil: 1850/1950. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

STUCKI, S.; BAUMANN, H.; CHRISÍEN, H. J.; KÖÍZ, R. Performance of a pressurized electrochemical ozone generator. *J. Appl. Electrochem.* v. 17, p. 773. 1987.

STUCKI, S.; THEIS, G.; KÖTZ, R.; DEVANTAY, H.; CHRISTEN, H. Production of Ozone in Water Using a Membrel Electrolyzer. *J. Electrochem. Soc.* v. 132, p. 367. 1985.

SUNDER, M.; HEMPEL, D. C. Oxidation of tri- and perchloroethene in aqueous solution with ozone and hydrogen peroxide in a tube reactor. *Water Res.* v.31, p.33. 1997.

SZPYRKOWICZ, L.; GRANDI, F. Performance of a full-scale treatment plant for textile dyeing wastewaters . Veneza. *Toxicol. Environ. Chem.* v. 56, p. 23. 1996.

TANG, W. Z.; AN H. UV/TiO₂ Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions. **Chemosphere**. Oxford. v. 31, p. 4157. 1995.

TATAPUDI, P.; FENTON, J. M. Environmental Oriented Electrochemistry; Sequeira, C. A. C. Ed: **Elsevier**. Amsterdam, p. 103, 1994.

TORRADES, F.; MONTAÑO, J. C.; HORTAL, J. A. C.; DOMENÈCH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. **Solar Energy** v.77, p.573. 2004.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of Industrial chemistry**, 5^o Ed., Vch Verlagsgesellschaft . Germany, 1991

UMBUZEIRO, G. A.; ROUBICECK, D. A.; RECH, C. M.; SATO, M. I. Z.; CLAXTON, L. D. Investing the sources of the mutagenic activity found in a river using the Samonella assay and different water extraction procedures. **Chemosphere**, Oxford, v. 54, p 1589. 2004

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** Oxford. v.72, p.289. 1998.

VANHAECK, P.; PERSOONE, G. E.; SERGELOOS, P.; Proposal for a short-term toxicity test with Artemia nauplii. **Ecotoxicol. Environ. Saf.** Veneza. v.5, p.382. 1981.

VAZOLLER, R. F. Diversidade microbiana e desenvolvimento sustentável-Microbiologia e saneamento ambiental. **Microbiologia ambiental**. São Paulo: CETESB. p.168. 2001.

VOLMAN, D. H. **Advances in Photochemistry**, Interscience Publishers – New York, v.1, p. 43, 1963.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Wat. Res.** New York .v. 37, p. 1443. 2003.

WABNER, D. W.; GRAMBOW, C. J. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes. **Electroanal. Chem.** v. 195, p. 95, 1985.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone **Water Res.** New York. v.27, p.63. 1993.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje.** v.29, p.62. 2001.

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**, London. v. 60, p. 1, 2004.

ZOLLINGER, H.; **Color Chemistry**, 2a edn., V. C. H.Publishers, New York, 1991.