

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
CURSO DE QUÍMICA



APRIMORAMENTO DA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO
VISANDO A APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES SIMULADOS CONTENDO PARACETAMOL

Lindomar Gomes de Sousa

Diamantina

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

APRIMORAMENTO DA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO
VISANDO A APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES SIMULADOS CONTENDO PARACETAMOL

Lindomar Gomes de Sousa

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

Diamantina

2010

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária Viviane Pedrosa de Melo CRB6 2641

S725a
2010

Sousa, Lindomar Gomes de

Aprimoramento da produção eletroquímica de ozônio visando a aplicação da ozonização no tratamento de efluentes simulados contendo paracetamol / Lindomar Gomes de Sousa. – Diamantina: UFVJM, 2010. 54f.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química) - Faculdade de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

1. Reator eletroquímico 2. Produção de ozônio 3. Degradação do paracetamol I. Título

CDD 543.4

**APRIMORAMENTO DA PRODUÇÃO ELETROQUÍMICA DE OZÔNIO
VISANDO A APLICAÇÃO DA OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES SIMULADOS CONTENDO PARACETAMOL**

Lindomar Gomes de Sousa

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva

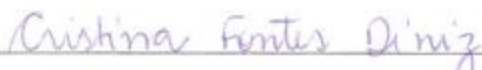
Prof. Ms. Eduardo Henrique de Matos Lima

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Química, como
parte dos requisitos exigidos para a
conclusão do curso.

APROVADO em 09 / 12/ 2010.



Prof. Dr. Flávio Santos Damos – UFVJM



Prof.^a. Dr.^a. Cristina Fontes Diniz – UFVJM



Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM

Dedico este trabalho a Deus, minha futura esposa Adriane Lopes e toda minha família, em especial aos meus pais, Ana Aparecida Gomes de Sousa e Honório Mendes de Sousa que tanto me apoiaram nesta longa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiríssimo lugar a Deus que esteve sempre presente em minha vida.

Ao grupo GEQAm e em especial professor Dr. Leonardo Morais da Silva pelo seu apoio científico e humano dado no decorrer da pesquisa e graduação, pois sem o sua contribuição tenho certeza que não conseguiria ter realizado este valioso trabalho.

A Amiga e Técnica Flávia Cristina de Barros que não mediu forças para contribuir na realização deste trabalho.

RESUMO

A potencialidade da tecnologia eletroquímica para a geração de ozônio foi investigada mediante o aprimoramento de um protótipo de reator do tipo filtro-prensa que operasse em condição de “zero-gap”. O ozônio gerado eletroquimicamente foi aplicado na degradação de efluentes simulados contendo o fármaco Paracetamol, o qual apresenta ocorrência em esgotos residenciais e hospitalares. Foi desenvolvido um anodo permeável a fluidos denominado ZY60 (requerimento de patente em andamento) de baixo custo em substituição aos anodos convencionais que são constituídos de uma mistura de óxidos contendo metais nobres. O uso do ZY60 permitiu a obtenção da condição de “zero gap” necessária para a realização da eletrólise da água na ausência de eletrólitos líquidos, ou seja, somente a membrana Nafion[®] 117 (DuPont) foi utilizada como condutor iônico. O ozonizador apresentou a vantagem de operar com maior eficiência em temperaturas moderadas (~ 25 a 30 °C). O controle da pressão sobre o conjunto eletrodo/membrana foi efetuado mediante o desenvolvimento de um sistema de compressão munido de molas helicoidais que permitiu a aplicação de uma força de contato de 270 kgf. A caracterização eletroquímica do protótipo revelou que a energia elétrica consumida pelo ozonizador eletroquímico e a taxa de produção de ozônio permitem que a presente tecnologia seja aplicada em diversos processos de interesse tecnológico e ambiental. Os ensaios envolvendo a ozonização em regime de semi-batelada dos efluentes simulados contendo o Paracetamol revelou que a ozonização é uma tecnologia bastante promissora para a eliminação deste tipo de poluente emergente.

ABSTRACT

The potentiality of the electrochemistry technology for the ozone generation was investigated by the improvement of a prototype of reactor type filter-press that operated in condition of “zero-gap”. The ozone generated electrochemically was applied in the degradation of wastewater simulate contain the drug Paracetamol[®], which presents occurrence in residential and hospitals sewers. A permeable anode was developed to fluids denominated ZY60 (patent solicitation in process) of low cost in substitution to the conventional anodes that are constituted of a mixture of oxides containing noble metals. The use of ZY60 allowed the obtaining of the condition of “zero necessary gap” for the accomplishment of the electrolysis of the water in the absence of electrolyte liquids, in other words, only the membrane Nafion[®] 117 (DuPont) it was used as ionic conductor. The ozonator presented the advantage of operating with larger efficiency in moderate temperatures (25 to 30 °C). The control of the pressure on the group electrode/membrane was per formed by the development of a compression system of helical springs that allowed the application of a force of contact of 270 kgf. The characterization electrochemistry of the prototype revealed that the electric power consumed by the electrochemistry ozonator and the rate of production of ozone they allow that to present technology is applied in several processes of technological and environmental interest. The rehearsals involving the ozonation in regime of semi-batch of the simulate effluents containing Paracetamol[®] revealed that the ozonation is a quite promising technology for the elimination of this type of emergent pollutant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo da membrana Nafion [®] e a influência da hidratação no aumento do seu volume-----	3
Figura 2. Micro e macro região do MEA-----	5
Figura 3. Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA -----	5
Figura 4. Ozonizador eletrolítico do tipo MEA que emprega o anodo Ti/Pt/ β -PbO ₂ . Figura extraída da ref. [11] -----	6
Figura 5. Imagens do depósito de ZY60 obtida pela técnica MEV, com ampliação de (A) 25X e (B) 220X.-----	14
Figura 6. Imagens do ZY60 obtida pela técnica MEV. Ampliação: 5000X -----	15
Figura 7. Imagens do cátodo e das telas auxiliares (pseudo-cátodo) -----	16
Figura 8. Carcaça do reator com destaque para a plataforma utilizada no ajuste da tensão mecânica sobre o MEA e o sistema distribuidor de fluido -----	18
Figura 9. Carcaça do reator destacando o conjunto responsável pelo ajuste da tensão mecânica sobre o MEA e o sistema distribuidor de fluido -----	19
Figura 10. Perfil do conjunto pressurizador do tipo parafuso-mola helicoidal -----	20
Figura 11. Destaque do conjunto experimental utilizado nos estudos da produção eletroquímica de ozônio -----	20

Figura 12. Conjunto experimental utilizado nos estudos da PEO e no tratamento de efluentes simulados contendo o fármaco paracetamol -----	26
Figura 13. Dependência do potencial do reator, U , com a corrente aplicada, j . $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $V = 1500\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}$ -----	31
Figura 14. Dependência da eficiência de corrente para a PEO, Φ_{PEO} , com a corrente aplicada ao reator, j . $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $V = 1500\text{ mL min}^{-1}$ -----	33
Figura 15. Dependência da energia específica consumida pela PEO, P_{PEO} , em função da corrente aplicada ao reator, j . $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$. $V_E = 1500\text{ mL min}^{-1}$ -----	34
Figura 16. Dependência da velocidade de geração de ozônio, v_{PEO} , em função da corrente aplicada ao reator, j . $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $V_E = 1500\text{ mL min}^{-1}$ -----	35
Figura 17. Espectro de absorção do Paracetamol comercial obtido para a concentração aparente de 20 mg dm^{-3} -----	36
Figura 18. Curva analítica de calibração para as soluções aquosas contendo o Paracetamol comercial -----	37
Figura 19. Evolução do espectro de absorção molecular com o tempo de ozonização. $C = 20\text{ mg dm}^{-3}$ e $\text{pH } 12$. $v_{PEO} = 2,8\text{ g h}^{-1}$ -----	38
Figura 20. Perfil cinético de pseudo-primeira ordem representativo da degradação do Paracetamol comercial via ozonização. $C = 20\text{ mg dm}^{-3}$. $v_{PEO} = 2,8\text{ g h}^{-1}$ -----	39

LISTA DE SIGLAS

EPS – Eletrólito Polimérico Sólido

PEO – Produção Eletroquímica de Ozônio

PEM – Membrana Condutora de Próton

MEA – Conjunto Eletrodo Membrana

EDG – Eletrodo Difusor de Gás

ZA – Zona Ativa

ZNA – Zona de Nucleação Anódica

ZNC – Zona de Nucleação Catódica

δ_L - Espessura Média

ZY60 - Catalisador para a PEO

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

V_{ZA} - Volume da zona ativa

A_{Ti} = Área geométrica da tela

n = Número de furos

A_{poro} = Área dos furos

E_{ZA} = Espessura da zona ativa

A – Área

l – Comprimento

E – Espessura

\dot{V} - Fluxo volumétrico dos gases

i = Corrente aplicada

R = Constante dos gases

T = Temperatura do eletrólito

F = Constante de Faraday

p = Pressão atmosférica (0,98 atm)

Z_a = Número de elétrons por mol de O_2

Z_c = Número de elétrons por mol de H_2

RDO – Reação de Desprendimento de Oxigênio

Φ_{PEO} – Eficiência de corrente para a produção eletroquímica de ozônio

Φ_{RDO} – Eficiência de corrente para a reação de desprendimento de oxigênio

P_{PEO}° - Energia específica para a PEO
U - Diferença de potencial do reator
Z - Número de elétrons
 A_b - Absorbância
 I_T = Corrente total
 v_{PEO} - Velocidade de geração de ozônio
 j_{PEO} - Corrente parcial
UV – Ultra Violeta
VIS – Visível
VL – Velocidade Linear
VE – Velocidade Espacial de Deslocamento do Fluido
 VE_f - Velocidade espacial de deslocamento do fluido
 VL_f - Velocidade linear do fluido
 V_R – Volume interno do reator
Abs - Absorbância
COT – Carbono Orgânico Total

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A tecnologia do eletrólito polimérico sólido (EPS).....	2
1.2. Ozonizadores Eletrolíticos: o conjunto eletrodo membrana (MEA)	4
1.3. Aspectos sobre a transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido em reatores dispersores de gás e a cinética de ozonização em fase aquosa	7
2 OBJETIVO	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1. Confeção do protótipo gerador de ozônio do tipo filtro-prensa	13
3.1.1. Ânodo	13
3.1.2. Cátodo	15
3.1.3. Substratos metálicos e coletores de corrente	16
3.1.4. O protótipo gerador de ozônio	17
3.2. Equipamentos e acessórios utilizados nos estudos da PEO.....	20
3.2.1. Conversor de corrente pulsante.....	20
3.2.2. Fluxômetro e o cálculo do fluxo volumétrico total dos gases produzidos	21
3.2.3. Bomba peristáltica	22
3.2.4. Sistema de refrigeração	23
3.3. Metodologia empregada na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa	23
3.4. Metodologia empregada na caracterização eletroquímica do reator	23
3.5. Degradação do Paracetamol com ozônio gerado eletroquimicamente	26
3.5.1. Preparo das amostras	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Hidrodinâmica do OZONA-ZY60	29
4.2. Influência da corrente elétrica aplicada ao reator sobre a produção eletroquímica de ozônio.....	30
4.3. Influência da corrente elétrica aplicada ao reator sobre a energia específica consumida pela PEO.....	34
4.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL® COMERCIAL	36
4.4.1. Construção da curva de calibração.....	36
4.4.2 Estudos de degradação do Paracetamol comercial em água via ozonização	37
6. CONCLUSÕES.....	41
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

Conforme discutido por Walsh [1] a tecnologia eletroquímica que abrange vários setores de interesse ambiental, como é o caso da remoção de poluentes em águas contaminadas e da esterilização da água. O campo da eletroquímica ambiental é uma vertente da eletroquímica aplicada, que tem ganhado destaque nos últimos anos, e seu crescimento continuado está intimamente relacionado ao projeto de reatores e conversores de energia cada vez mais eficientes. Os constantes desafios neste campo estão principalmente associados aos seguintes fatores:

- (i) Melhoria na estrutura dos eletrodos (elevada área superficial e atividade electrocatalítica, baixa razão custo/volume de produção de ozônio);
- (ii) Avanços na confecção de membranas trocadoras de íons (alta estabilidade e seletividade, transporte eletro-osmótico controlado);
- (iii) Integração adequada de dispositivos eletroquímicos e reatores aos processos unitários.

A confecção de reatores eletrolíticos para uma determinada aplicação é específica para cada caso em virtude da especificidade desta tecnologia. Neste contexto tem-se que cuidados devem ser tomados com respeito a seleção da geometria e composição dos eletrodos, e com a hidrodinâmica do fluido transportado no interior do reator. Parâmetros como a distância entre os eletrodos, a condutividade eletrônica (eletrodos e coletores) e iônica (eletrólito) são muito importantes devido estes contribuírem consideravelmente para a dissipação de energia térmica no reator, elevando portanto o custo do processo.

De acordo com a literatura [1-4], fatores importantes para a confecção de reatores eletroquímicos incluem: (i) custos moderados (componentes de baixo custo, baixo potencial de célula, e baixa queda de pressão, etc.); (ii) conveniência operacional (fácil instalação e manutenção); (iii) engenharia de reação apropriada (valores adequados e uniformes da densidade de corrente, do potencial dos eletrodos, do transporte de massa, e do fluxo), e (iv) simplicidade e versatilidade (uso de características geométricas mais apropriadas durante a aplicação). Portanto, a confecção de reatores baseados na otimização destes parâmetros resulta na minimização de

inconvenientes associados aos fatores como: o elevado consumo de energia, baixa seletividade, troca de calor ineficiente, tempo de vida útil dos eletrodos, etc.

1.1. A tecnologia do eletrólito polimérico sólido (EPS)

No caso específico da produção eletroquímica de ozônio (PEO) grandes avanços foram obtidos em decorrência do desenvolvimento de novos materiais eletródicos (e.g. eletrodos tridimensionais, difusores de gás, etc.), ligas metálicas, e, especialmente, do desenvolvimento das membranas poliméricas condutoras de prótons (PEM). O uso da PEM de forma adequada permite que reatores e conversores de energia possam ser operados na ausência de eletrólitos convencionais, permitindo, portanto, uma fácil remoção dos produtos gerados durante o processo e uma maior flexibilidade no uso de materiais metálicos devido ao ambiente químico menos agressivo. Diversos reatores baseados neste conceito já foram desenvolvidos para a PEO [2-12]. Dentre suas aplicações vale a pena destacar o uso dos ozonizadores eletrolíticos para a purificação da água utilizada nas indústrias farmacêuticas e eletrônicas [5,6].

A Fig. 1 mostra um esquema representativo da estrutura da PEM designada comercialmente como Nafion[®] e a influência da hidratação no inchaço dos ionômeros constituintes da estrutura polimérica [13].

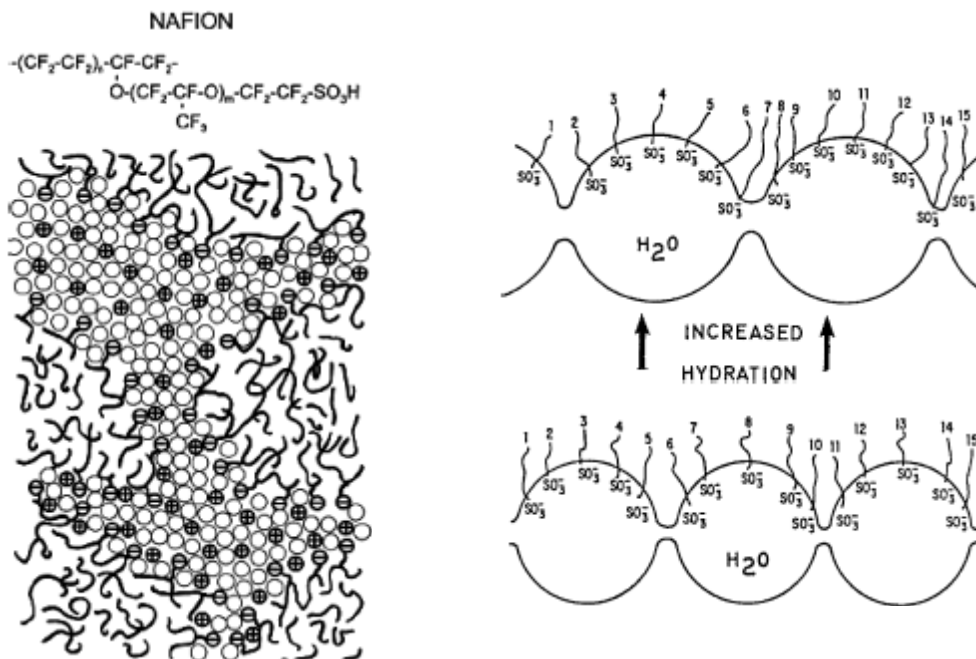


Figura 1. Esquema representativo da membrana Nafion[®] e a influência da hidratação, ocasionando um aumento no volume.

Conforme mostrado na Fig. 1, a estrutura polimérica constituída de carbono e flúor apresenta terminações do tipo $-SO_3^-$ que conferem um caráter consideravelmente ácido a membrana. De acordo com a literatura [13] o transporte de prótons no interior do PEM ocorre via mecanismo do tipo Grotthuss, onde a condução iônica é caracterizada pelo transporte dos prótons hidratados entre os grupamentos sulfônicos terminais. Estudos mostram que o Nafion adequadamente hidratado apresenta um caráter ácido similar a uma solução de H_2SO_4 10% (m/m).

Considerando-se que a espessura nominal do Nafion[®] é de $\sim 240 \mu m$ [13], tem-se em condições de ‘zero gap’, onde os eletrodos são diretamente prensados sobre o PEM, que a resistência elétrica entre os eletrodos é consideravelmente reduzida, minimizando assim a queda ôhmica.

As PEM foram originalmente desenvolvidas para o aprimoramento de células a combustível para a NASA, e atualmente são comercializadas para diversas finalidades, sendo, no entanto mais utilizadas nas células à combustível de hidrogênio. Dentre as PEM vale a pena destacar as membranas da família Nafion[®] comercializadas pela DuPont. Estas membranas apresentam propriedades diferenciadas com relação à resistência mecânica e elétrica que as tornam ligeiramente superiores as demais [13].

De acordo com Walsh [1], as principais vantagens associadas ao uso das PEM referem-se, principalmente, a prevenção da mistura dos reagentes ou produtos, a ausência de eletrólitos aquosos convencionais como fase iônica, a proteção do cátodo a corrosão e a redução da queda ôhmica entre os eletrodos. Como principais inconvenientes, têm-se: (i) a durabilidade da PEM (necessidade dos testes de vida útil); (ii) custo de implantação em larga escala; (iii) geometria de célula mais complexa (e.g. eletrodos difusores de gás e canais de distribuição de fluido) e desempenho com características transientes.

1.2. Ozonizadores Eletrolíticos: o conjunto eletrodo/membrana (MEA)

Os reatores baseados na tecnologia da PEM apresentam um desempenho dependente da forma como o conjunto eletrodo/membrana (MEA) é construído. Frequentemente o MEA é constituído de uma camada de metal nobre depositada em cada lado da PEM. No caso dos ozonizadores eletrolíticos, a estrutura da MEA é principalmente caracterizada pela deposição direta do eletrocatalisador sobre um substrato metálico poroso (e.g. titânio sinterizado) [5,6]. Em outros casos, o eletrocatalisador na forma de pequenas partículas é mantida em contato íntimo com a PEM prensando-se o coletor de corrente através de força mecânica.

Conforme já discutido anteriormente por Da Silva et al. [14], o uso da tecnologia MEA foi primordial para a confecção de ozonizadores eletrolíticos mais eficientes. Isto se deve ao fato que a ozonização convencional conduzida em meio ácido (e.g. H_2SO_4 3,0 mol dm^{-3}) em elevadas densidades de corrente ($> 300 \text{ mA cm}^{-2}$) normalmente resulta numa acentuada degradação do eletrocatalisador [15,16], já que os valores correspondentes do potencial de eletrodo alcançados são capazes de propiciar a corrosão acelerada da maioria dos metais, ligas e óxidos condutores conhecidos [17].

Vale a pena salientar que a principal dificuldade da confecção de um MEA está relacionada com o fato das zonas ativas na interface EDG/EPS estarem restringidas a microfronteira quase tridimensionais localizadas nos pontos onde há um contato entre as partículas do eletrocatalisador e a membrana. Portanto, no caso da MEA a densidade de corrente aparente é consideravelmente inferior ao seu valor real, pois devemos considerar apenas as Zonas Ativas (ZA).

Diante de tais fatores, não podemos esquecer da tensão mecânica, a espessura do EDG, a dimensão dos poros e das partículas, são parâmetros que influenciam diretamente no desempenho dos reatores eletroquímicos que empregam a tecnologia MEA. As micro e macro regiões do MEA podem ser visualizadas na Fig. 2.

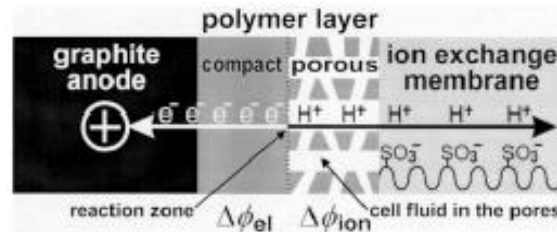


Figura 2: Micro e macro região do MEA.

Os processos elementares responsáveis pela condução iônica e geração de produtos em células do tipo MEA pode ser mais bem compreendidos considerando-se a Fig. 3.

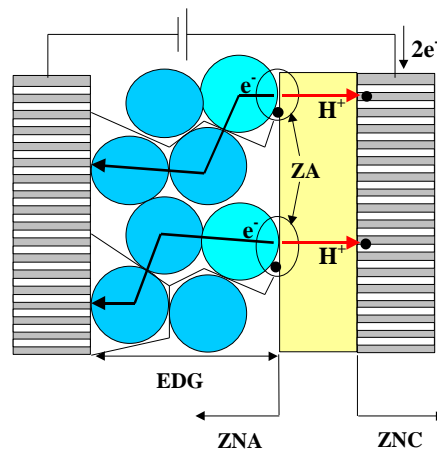


Figura 3. Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA.

Pode ser verificado na Fig. 3, que apenas as partículas esféricas do EDG em contato com o EPS são capazes de constituir as zonas ativas (ZA) referentes à reação eletroquímica. Devido ao caráter ácido do EPS, tem-se que os prótons gerados no ânodo são quantitativamente transportados através da estrutura polimérica na sua forma hidratada ($H^+ \cdot xH_2O$) até que estes alcancem a superfície do cátodo. Portanto, no MEA o

equilíbrio eletrostático é estabelecido instantaneamente através do encontro dos prótons gerados no ânodo com os correspondentes elétrons provenientes da reação de oxidação.

Concomitantemente, os produtos gerados no ZA anódica são quantitativamente eliminados por difusão através de caminhos preferenciais disponíveis na microestrutura do EDG. Portanto, o resultado destes eventos é a criação de zonas de nucleação anódica (ZNA) e catódica (ZNC) referentes a geração contínua de produtos. Embora aparentemente haja uma tendência em se esperar uma considerável resistência ao transporte de massa devido ao transporte de espécies através de um meio poroso, tem-se na maioria dos casos que os reatores baseados na tecnologia MEA apresentam uma hidrodinâmica bastante eficiente [2-4].

A Fig. 4 mostra um esquema de um ozonizador eletrolítico do tipo MEA com capacidade de corrente em até 30A [11], onde é destacada a disposição de seus componentes principais.

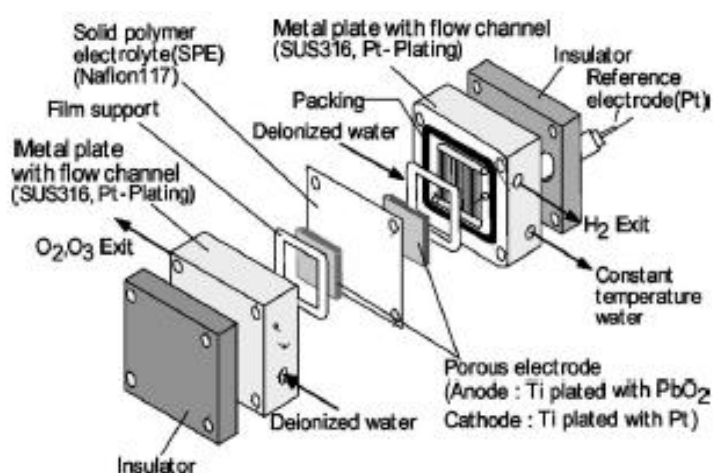


Figura 4. Ozonizador eletrolítico do tipo MEA que emprega o anodo Ti/Pt/ β -PbO₂. Figura extraída da ref. [11].

As potencialidades da tecnologia eletroquímica para a geração de ozônio e sua aplicação na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes de interesse ambiental foram relatadas recentemente por Da Silva et al. [14,21]. Foi verificado, nestes estudos, que a produção eletroquímica de ozônio (PEO) é vantajosa com a relação ao processo corona convencional em casos onde a concentração requerida de ozônio na fase gasosa é elevada, ou em casos onde a demanda de ozônio (massa/tempo) não é moderada. Nestes casos, além do fato da PEO ser uma tecnologia compacta em relação a corona

[36], tem-se que esta apresenta a vantagem de eliminar o uso de gases purificados e também de sistemas para o bombeamento do ozônio produzido até o local onde ele dever ser aplicado. Uma vantagem adicional apresentada pela PEO é devida ao fato do reator eletroquímico opera em baixas diferenças de potencial ($< 6 \text{ V}$) e elevadas correntes ($\sim 40\text{A}$), o que minimiza interferências indesejáveis oriundas de flutuações nas linhas de transmissão que abastecem o reator, e praticamente elimina o risco de choque elétrico.

1.3. Aspectos sobre a transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido em reatores dispersores de gás e a cinética de ozonização em fase aquosa

A concentração do ozônio no meio reacional é dependente da velocidade da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido e da cinética de degradação do ozônio promovida pelo ânion hidroxila. Já a supersaturação do O_3 em reatores de coluna não é significativa devido este sistema operar em regime aberto com pressão constante igual a atmosférica. Os principais aspectos referentes a química do ozônio e da engenharia da ozonização foram relatados recentemente [20].

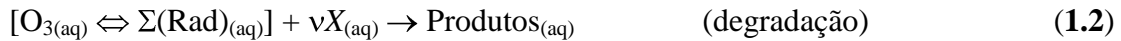
Do ponto de vista dinâmico, a velocidade do processo de dissolução do O_3 em fase aquosa é proporcional ao fluxo da mistura O_2/O_3 introduzida no reator em coluna, já que a constante da velocidade de transferência de massa tende a aumentar com a elevação do fluxo volumétrico dos gases. Adicionalmente, tem-se que para uma massa constante de ozônio presente em fase gasosa que a velocidade da ozonização do orgânico na coluna de tratamento é consideravelmente dependente da eficiência da dispersão das bolhas na extremidade inferior da coluna.

A forma mais efetiva de aumentar a velocidade da transferência de massa durante a ozonização está fundamentada no aumento da área interfacial disponível para o transporte de massa, o qual pode ser efetuado promovendo a redução do tamanho médio das bolhas de gás que são dispersas em solução e do aumento no seu tempo de residência. Assim, a velocidade da transferência de massa será máxima quando uma dada massa da mistura gasosa (O_2/O_3) for introduzida na coluna de líquido formando um grande número de pequenas bolhas, aumentando assim ao máximo a área da zona reacional localizada na interface gás/líquido [20]. Do ponto de vista teórico, o tamanho

médio de bolha depende não somente das propriedades do gás e do líquido, mas também, em uma maior extensão, dos mecanismos responsáveis pela quebra e coalescência mútua das bolhas, isto é, da hidrodinâmica do reator em coluna [20,22].

Os dispositivos disponíveis para aumentar a área de contato na interface gás-líquido mais utilizados incluem diversos tipos de orifícios submersos (e.g. pratos de metal ou de vidro sinterizados) e de agitadores hidrodinâmicos mecânicos rotativos [20,22-24]. Estes dispositivos atuam fornecendo a energia cinética necessária para o fluido promover a dispersão eficiente das bolhas de gás.

Na interface gás-líquido, onde a absorção do gás é seguida por uma reação química irreversível (e.g. ozonização de poluentes), duas etapas controlam a velocidade do processo global: (i) a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida e (ii) a reação de degradação. De acordo com Da Silva e Jardim [20], o processo de ozonização pode ser representado pelas seguintes etapas:



onde: $\text{O}_{3(g)}$ e $\text{O}_{3(aq)}$ representam o ozônio presente nas fases gasosa e líquida, respectivamente; $[\text{O}_{3(aq)} \leftrightarrow \Sigma(\text{Rad})_{(aq)}]$ representa a decomposição do O_3 responsável pela geração de radicais oxigenados livres; ν é o coeficiente estequiométrico, e $X_{(aq)}$ é um dado composto alvo.

De acordo com o processo global representado pelas eqs. 1.1 e 1.2, a eficiência de degradação via ozonização depende consideravelmente da velocidade da transferência de massa do ozônio e de sua cinética de decomposição em espécies radicalares.

O modelo mais simples proposto para representar o comportamento da interface gás-líquido é baseado na “teoria do filme” [36], onde é considerado, assumindo-se que a mistura oxigênio/ozônio é pouco solúvel em água, que nenhuma limitação devido a transferência de massa está presente na fase gasosa, e que, portanto, somente a resistência da transferência de massa na fase líquida é operante. Assim, é assumida a existência de um filme líquido de espessura média, δ_L , entre o seio da fase líquida e a interface gás-líquido. Adicionalmente, considera-se o transporte de massa em regime estacionário no interior do filme e a ausência de acúmulo de massa nesta região.

Devido ao ozônio e/ou radical hidroxila reagir com vários orgânicos recalcitrantes de forma consideravelmente rápida, tem-se do ponto de vista prático que a velocidade da transferência de massa do ozônio na interface gás/líquido é um parâmetro muito importante para vários processos envolvendo a degradação via ozonização [25].

A partir da discussão apresentada acima, verifica-se que as aplicações do ozônio no tratamento de efluentes aquosos e de água para consumo humano, dependem da otimização da carga de ozônio adicionada na fase líquida (carga nominal) e o tempo de contato, os quais, através do uso de um tanque reator com elevada performance, permitirão que a carga efetiva seja o mais próximo possível do seu valor nominal (O_3 residual ≈ 0). As condições operacionais práticas para esta finalidade podem ser alcançadas empregando-se um sistema automatizado que permita um controle rígido do ozônio residual [20]. Além disso, outras variáveis são também controladas a fim de se obter as condições operacionais desejadas: (i) velocidade do fluxo volumétrico do efluente e a (ii) concentração do O_3 na fase gasosa. Atualmente é possível um amplo controle do processo de ozonização através do uso de software especialmente desenvolvidos para a otimização das diversas variáveis envolvidas neste processo [29].

Atualmente o ozônio vem sendo usado para os mais diversos tratamentos de água, entre eles, para consumo humano, na indústria farmacêutica, tratamento de pele, água de piscinas, etc [36].

1.4. Tratamento de águas e efluentes contendo poluentes emergentes

A água é a fonte da vida e sua disponibilidade está diminuindo de forma acentuada em virtude do grande aumento da poluição mundial e das diversas atividades antrópicas inerentes à sociedade altamente industrializada [20]. Este impacto ambiental indesejado torna óbvia a busca de tecnologias que sejam eficazes, de fato, para o tratamento de diferentes efluentes industriais e urbanos.

Mesmo no Brasil, onde há uma grande disponibilidade de recursos hídricos, verifica-se que a poluição das águas é um assunto de primordial importância. Portanto, do ponto de vista ambiental a busca de soluções para problemas relacionados ao tratamento e controle de poluentes em diversos tipos de efluentes é uma necessidade

urgente para assegurar que recursos hídricos de boa qualidade estejam disponíveis para as gerações futuras.

Devido à ineficiência apresentada por algumas tecnologias comumente aplicadas no tratamento de efluentes urbanos e industriais, ocorre que diversos tipos de poluentes considerados como emergentes, como é o caso de diversos tipos de fármacos, compostos organoclorados, agentes plastificantes, agentes pesticidas, etc., são constantemente introduzidos em corpos de água causando alterações significativas no ecossistema [20].

Dependendo do tipo de efluente, verifica-se que alguns processos alternativos de tratamento são mais convenientes do que os convencionais para o tratamento de efluentes contendo contaminantes inorgânicos e orgânicos, bem como agentes patológicos (*e.g.* rota-vírus). Processos baseados na separação física de sólidos suspensos, óleos e graxas, e tratamentos biológicos, têm se mostrado eficaz e economicamente viáveis para o caso da água tratada para municípios e indústrias de alimentos. Entretanto, há casos onde a eficiência destes processos não é adequada (*e.g.* compostos recalcitrantes e tóxicos para o tratamento biológico) e, por isso, diferentes processos químicos podem ser utilizados como coadjuvantes (tratamento auxiliar) com a finalidade de proporcionar o tratamento adequado para estes efluentes [20].

É oportuno mencionar que muitas das “tecnologias clássicas” para o tratamento de águas e efluentes são simplesmente baseadas na transferência de fases e, portanto, estas atuam meramente concentrando o poluente num local pré-destinado (passivo ambiental) necessitando, portanto, de um processo posterior que seja de fato adequado para a eliminação do poluente da matriz onde este se encontra inserido.

Uma abordagem tecnológica bastante inovadora para a remoção de poluentes em efluentes industriais tem sido proposta, onde através de um processo integrado combinando-se processos biológicos e físico-químicos almeja-se a obtenção de um sinergismo que aumenta a eficiência do processo de tratamento. Um exemplo neste caso é a combinação da oxidação química com o uso do lodo ativado, onde o processo oxidativo (químico) é utilizado para propiciar a transformação de poluentes recalcitrantes em subprodutos de mais fácil degradação pelos microorganismos do lodo ativado. Esta abordagem diminui os custos e aumenta a eficácia do processo de tratamento [20].

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho refere-se ao aprimoramento de um protótipo de reator eletroquímico destinado a produção de ozônio e da aplicação do ozônio gerado eletroquimicamente na degradação de efluentes simulados contendo o fármaco Paracetamol.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Confeção do protótipo gerador de ozônio do tipo filtro-prensa

3.1.1. Ânodo

A escolha do tipo do ânodo e da carcaça a serem utilizados no protótipo do tipo filtro-prensa foi principalmente direcionada com o objetivo de se obter um conjunto eletrodo-membrana (MEA) que possuíssem como principais características: (i) considerável área de contato para aumentar a concentração dos centros ativos na interface eletrodo poroso/EPS, (ii) condições de preparo do eletrocatalisador inovadoras de modo a permitir a eliminação da platina como agente estabilizante dimensional e elevar a espessura da camada ativa, (iii) obtenção de um cátodo a partir materiais de baixo custo e (iv) tensão mecânica adequada sobre o EPS.

A confecção do ozonizador eletrolítico com as características descritas acima visa minimizar consideravelmente o custo de produção do protótipo e elevar o tempo de vida útil do MEA.

A maioria dos ozonizadores eletrolíticos do tipo MEA emprega um suporte de titânio sinterizado, o eletrocatalisador é preparado sobre o substrato de titânio, é necessária a aplicação de uma intercamada de platina para que haja uma estabilidade mecânica e química do anodo. Embora eficiente, este tipo de ânodo apresenta o inconveniente de utilizar metal nobre de alto custo e de impossibilitar o uso de camadas eletrodepositadas do electrocatalisador de espessura apreciável em virtude do bloqueio parcial ou, mesmo, total dos poros do substrato.

Com a finalidade de contornar o inconveniente do uso da platina e do substrato de titânio sinterizado duas atitudes foram tomadas: (i) desenvolvimento de um sistema catalisador/substrato suporte de baixo custo e (ii) instalação de um sistema pressurizador do tipo mola helicoidal com ajuste fino da força de contato.

Foi utilizado um eletrocatalisador para a PEO denominado de ZY60, desenvolvido por Da Silva (requerimento de patente em andamento), o qual possui propriedades que permitem sua fixação diretamente sobre o substrato metálico (tela

metálica) sem a necessidade do uso da platina. O procedimento de preparo do ZY60 é simples, altamente reprodutível, e, principalmente, de baixo custo.

A Fig. 5 mostra imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ZY60 suportado sobre tela metálica. O estudo de MEV revelou também que a espessura média do eletrocatalisador é de $\sim 91 \mu\text{m}$.

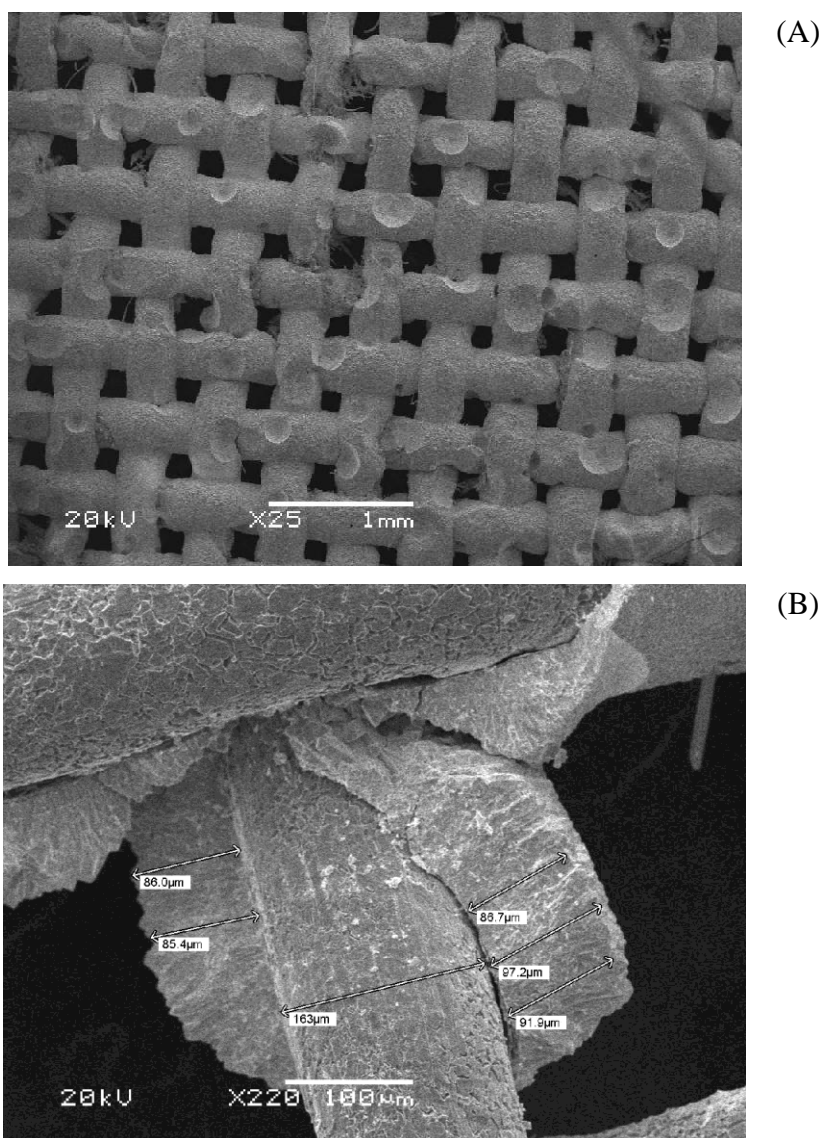


Figura 5. Imagens do depósito de ZY60 obtida pela técnica MEV, com ampliação de (A) 25X e (B) 220X.

Conforme mostra a Fig. 5, o processo de suportar o eletrocatalisador sobre a malha metálica permite que filmes consideravelmente espessos possam ser preparados sem que haja o bloqueio total da superfície. A Fig. 6 mostra uma foto do

eletrocatalisador ZY60 com ampliação de 5000 vezes, a qual confirma que a sua superfície é constituída por cristais bem definidos sem que haja, no entanto, a presença indesejável de rachaduras. Isto é muito importante, pois evita o desgaste devido a erosão mecânica, o qual pode ser ocasionado pelo intenso desprendimento de gases no interior das rachaduras.

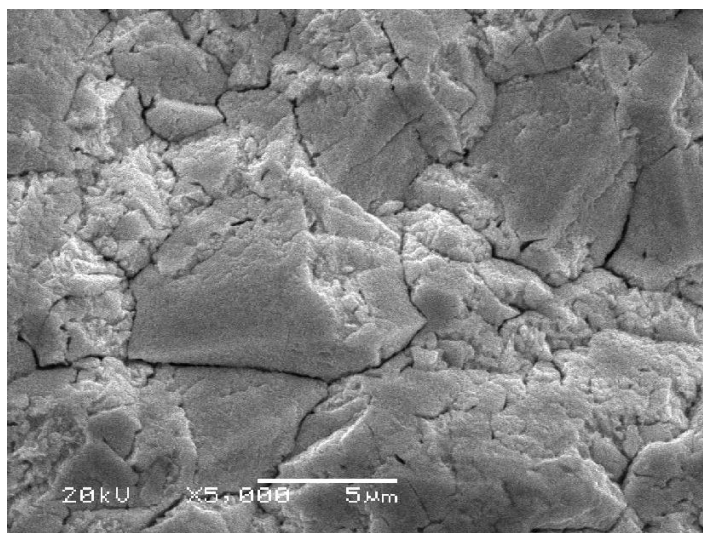


Figura 6. Imagens do ZY60 obtida pela técnica MEV. Ampliação: 5000X.

3.1.2. Cátodo

O cátodo foi confeccionado a partir de uma tela de aço ASTM 316 sem fazer uso da platina, onde obteve-se uma razão metal:vazio (perfuração) estimada de 0,55. Esta taxa de perfuração eleva consideravelmente a área de contato na interface cátodo/EPS facilitando, portanto, a eliminação do hidrogênio gasoso produzido a partir da redução interfacial dos prótons solvatados transportados através EPS.

Introduziu-se adicionalmente duas telas (ASTM 316) entre o cátodo e o coletor de corrente possuidoras de uma área entre os fios metálicos superior ao da tela utilizada como cátodo ($6,2 \times 10^4$ e $4,3 \times 10^6 \mu\text{m}^2$). Este procedimento foi efetuado com a finalidade de permitir a distribuição uniforme na interface cátodo/EPS da tensão mecânica aplicada sobre o coletor de corrente ao longo de todo o EPS, inclusive das regiões defronte aos furos do coletor sem bloquear a eliminação do hidrogênio.

A Fig. 7 mostra imagens obtidas por MEV para as diferentes malhas metálicas utilizadas no compartimento catódico.

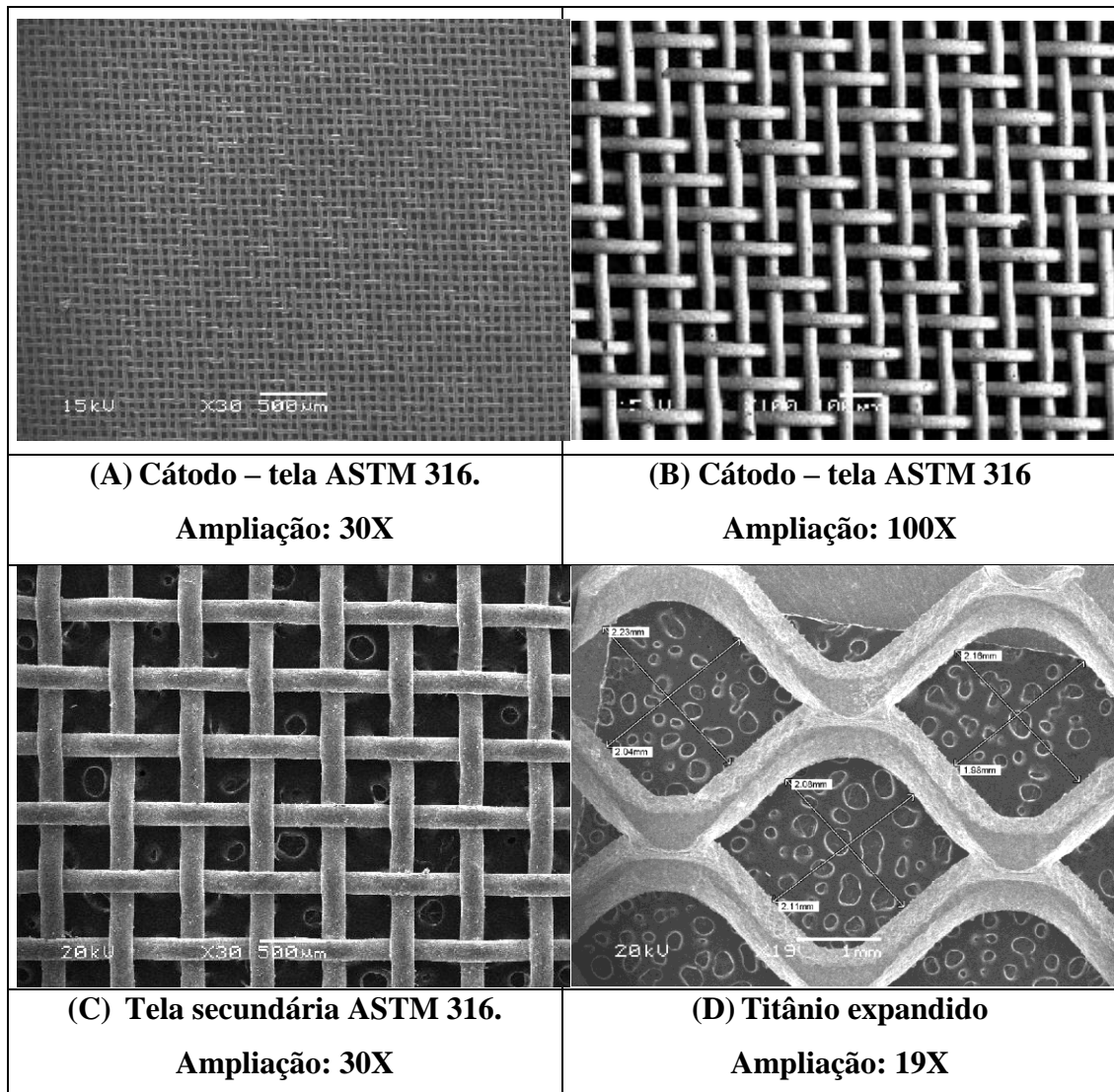


Figura 7. Imagens do cátodo e das telas auxiliares (pseudo-cátodo).

3.1.3. Substratos metálicos e coletores de corrente

O electrocatalisador ZY60 foi suportado sobre uma tela metálica de dimensão 9x9x0,05 cm. O volume da região electroquimicamente ativa, a qual se localiza nos contornos da microfronteira EPS/ZY60/água, foi estimado pela seguinte expressão:

$$V_{ZA} = [A_{Ti} - nE_{ZA}(A_{poro} - 2\pi r)]E_{ZA}, \quad (2)$$

onde: V_{ZA} = volume da zona ativa (81 cm^3); A_{Ti} = área geométrica da tela; n = número de furos; A_{poro} = área dos furos e E_{ZA} = espessura da zona ativa ($\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$) ao longo de toda a extensão do EPS. Portanto, de acordo com a eq. 2 tem-se que o volume da zona ativa para a RDO/PEO é de $\sim 13 \text{ mm}^3$.

Os coletores de corrente anódico e catódico foram confeccionados em titânio ($E = 1,5 \text{ mm}$) e aço ASTM 316 ($E = 2,0 \text{ mm}$), respectivamente. Os coletores foram perfurados de forma simétrica com a finalidade de permitir o transporte adequado dos fluidos líquidos e gasosos entre os canais de distribuição e o MEA. No caso particular do coletor anódico, foi aplicada uma fina camada ($E \approx 40 \text{ }\mu\text{m}$) do eletrocatalisador ZY60 com o intuito de proteger o titânio contra oxidação. A área geométrica total dos coletores de corrente empregados no MEA foi de 150 cm^2 .

3.1.4. O protótipo gerador de ozônio

O protótipo apresenta simetria com relação aos compartimentos anódico e catódico, onde o conjunto ZY60/Nafion[®] 117/Aço ASTM 316 foi montado sob pressão contra a carcaça de Acrílico[®], garantindo assim um contato íntimo entre o cátodo e o ânodo. O controle da tensão mecânica sobre o EPS foi efetuado através de parafusos dispostos simetricamente sobre a carcaça do reator e munidos de molas helicoidais para distribuir a força de 270 kgf sobre toda extensão do MEA. Este procedimento visa reduzir ao máximo a queda ôhmica localizada entre os eletrodos e aumentar a concentração dos sítios ativos.

A carcaça do protótipo foi confeccionada em Acrílico[®] (espessura da parede externa de 2,4 cm) e possui uma dimensão de 19x15x15 cm. Esta contém em seu interior um sistema distribuidor de fluido constituído de canais retangulares interconectados ($A = 0.9 \text{ cm}^2$ e $l = 103 \text{ cm}$) de modo a permitir que a água circule diretamente sobre o coletor de corrente perfurado. Este sistema propicia uma remoção rápida dos produtos gerados e torna mais eficiente a troca de calor na superfície do eletrodo, visto que este tipo de configuração eleva consideravelmente a velocidade

linear do fluido diminuindo, portanto, o tempo de residência do fluido no interior do MEA.

O distribuidor de fluido possui a função adicional de assegurar a distribuição uniforme da tensão mecânica conferida pelos parafusos de ajuste sobre toda a extensão do MEA. A Fig. 8 mostra uma foto da carcaça do reator, onde é destacado o compartimento catódico contendo coletor de corrente.

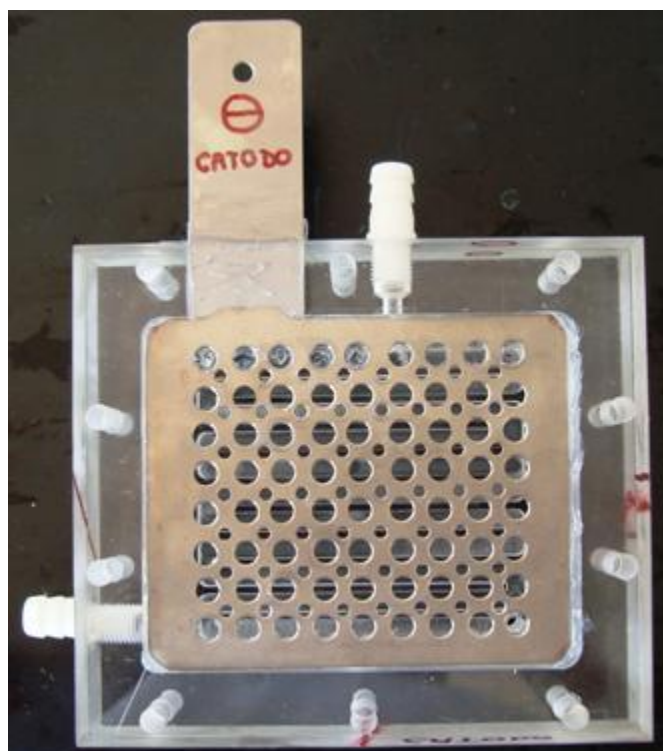


Figura 8. Carcaça do reator com destaque para a plataforma utilizada no ajuste da tensão mecânica sobre o MEA e o sistema distribuidor de fluido.

Junto ao compartimento catódico, foi introduzida uma folha de Teflon[®] (E = 1 mm) com a finalidade de impedir qualquer contato elétrico indesejável entre os coletores de corrente nas áreas circundando o eletrocatalisador. Este procedimento elimina o uso do EPS (Nafion[®] 117) com a finalidade adicional de isolamento elétrico entre os compartimentos, reduzindo consideravelmente os custos associados a utilização deste material. Nesta configuração a área requerida de EPS é reduzida de 150 cm² para 90 cm².

A Fig. 9 mostra uma foto em perspectiva da carcaça do reator.

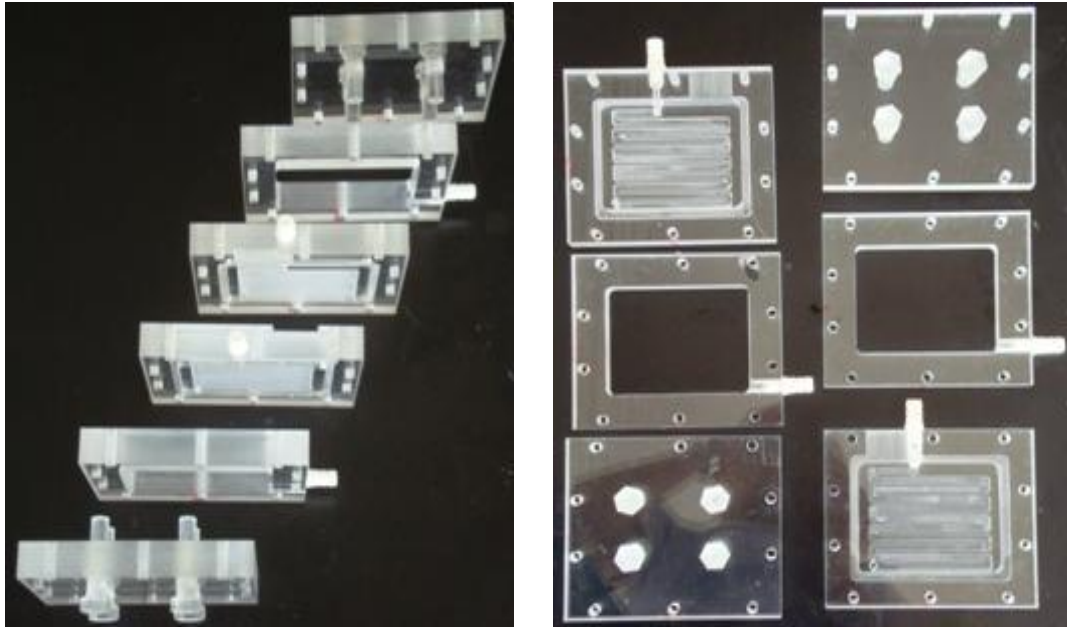


Figura 9. Carcaça do reator destacando o conjunto responsável pelo ajuste da tensão mecânica sobre o MEA e o sistema distribuidor de fluido.

Conforme pode ser constatado, a carcaça de Acrílico[®] possui um total de oito (08) parafusos de Acrílico[®] dispostos simetricamente em ambos os lados do reator. A estes parafusos foi adaptado um conjunto de molas helicoidais que após a introdução do MEA e vedação adequada permitem a montagem do conjunto, propiciando o deslocamento da plataforma intermediária contendo os canais de distribuição. Isto permite que a pressão mecânica aplicada sobre o EPS seja adequadamente ajustada com a finalidade de se obter a condição de “zero-gap”.

No presente caso a PEO pode ser investigada através dos seguintes parâmetros: (i) temperatura; (ii) pressão no contato da junção ZY60/EPS; (iii) densidade de corrente aparente, (iv) geometria de poro do Ti-expandido, e (v) velocidade linear do fluido.

Visando aperfeiçoar a pressão a pressão aplicada sobre o MEA, foi introduzido um sistema pressurizador empregando-se molas helicoidais, o qual permitiu o ajuste fino da pressão aplicada em função do ângulo de torção dos parafusos sustentadores das molas. Após várias tentativas, a condição ótima da pressão aplicada foi obtida mediante uma torção de 2160 graus em cada parafuso que resultou numa deformação elástica de $1,35 \times 10^{-2}$ m equivalente a 270 Kgf. O conjunto pressurizador do tipo parafuso-mola helicoidal é apresentado na Fig. 10.

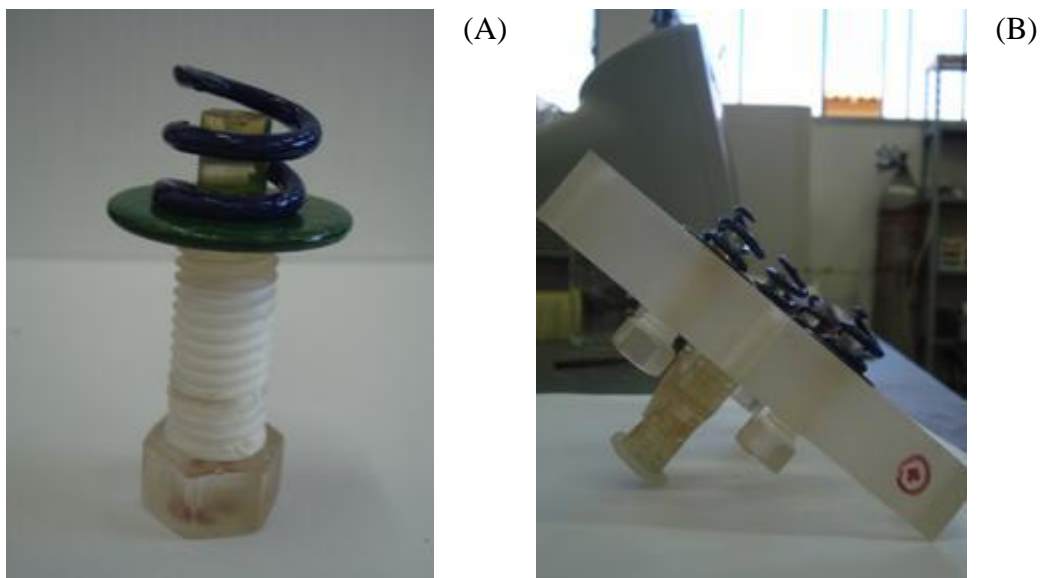


Figura 10. Perfil do conjunto pressurizador do tipo parafuso-mola helicoidal. (A) Adaptação feita no parafuso; (B) Montagem dos parafusos na carcaça do reator.

3.2. Equipamentos e acessórios utilizados nos estudos da PEO

3.2.1. Conversor de corrente pulsante

O controle galvanostático da corrente aplicada ao reator foi efetuado com o auxílio de uma fonte de corrente contínua (100A/12V) da AMZ modelo PU-21.

A Fig. 11 mostra o esquema geral do conjunto experimental utilizada no presente estudo.

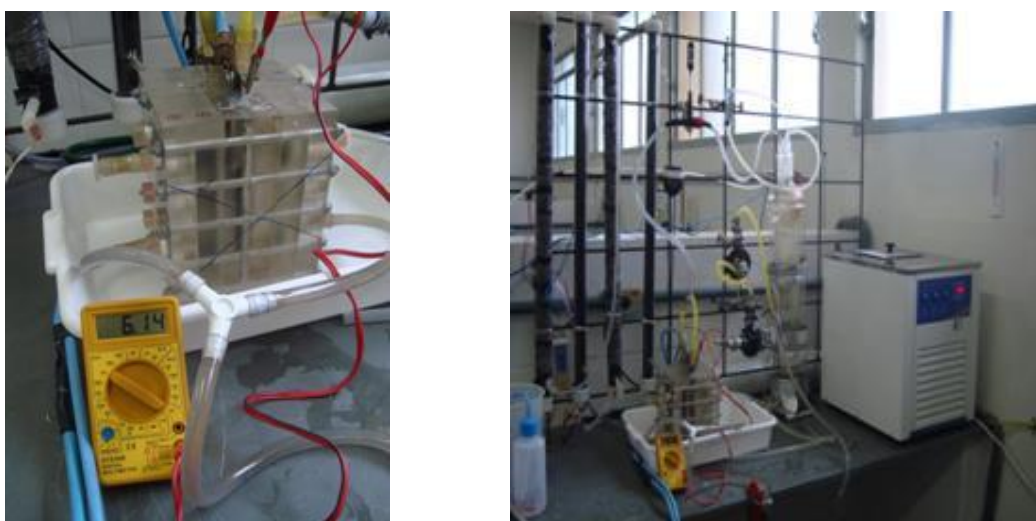


Figura 11. Destaque do conjunto experimental utilizado nos estudos da produção eletroquímica de ozônio.

A corrente aplicada ao reator foi medida com o auxílio do amperímetro digital instalado na própria fonte. O potencial aplicado ao reator, a fim de se eliminar a queda ôhmica oriunda dos cabos e conexões, foi medido empregando-se um multímetro digital ligado diretamente nos terminais dos coletores de corrente.

3.2.2. Fluxômetro e o cálculo do fluxo volumétrico total dos gases produzidos

O fluxo volumétrico dos gases, $\overset{\circ}{V}$, proveniente do frasco separador de gases (O_2+O_3) foi medido em função da corrente elétrica aplicada ao reator e da água destilada (pseudo-eletrólito).

Foi desenvolvida uma equação de fluxo baseada na Lei de Faraday e na equação do gás ideal visando obter com precisão o fluxo volumétrico gasoso produzido durante a eletrólise:

$$\overset{\circ}{V} = \frac{iRT}{Fp} \left(\frac{1}{Z_a} + \frac{1}{Z_c} \right) \quad (3)$$

onde: $\overset{\circ}{V}$ = fluxo volumétrico dos gases (H_2 , O_2 e O_3); i = corrente aplicada; R = constante dos gases; T = temperatura do eletrólito; F = constante de Faraday; p = pressão atmosférica (0,98 atm); Z_a = número de elétrons por mol de O_2 produzido e Z_c = número de elétrons por mol de H_2 produzido.

Para validar esta equação foi empregado um fluxômetro da Gilmont de alta precisão posicionado na saída do frasco reservatório/separador de gases. O fluxômetro foi previamente calibrado para este fim empregando-se um bolhometro do tipo bureta.

Devida a variação na eficiência de corrente para a PEO não alterar significativamente o volume total dos gases produzidos no reator foi constatado que o uso do fluxômetro pode ser dispensado, visto que a diferença relativa entre as vazões teórica (eq. 2) e experimental (fluxômetro) foi inferior a 2%.

Conforme discutido por Da Silva et al [21], a mistura dos gases oxigênio, ozônio e hidrogênio não apresenta reatividade aparente em pressões moderadas e na ausência de platina como ocorre no presente caso.

O fato de haver uma variação da eficiência de corrente para os processos da PEO (Φ_{PEO}) e da reação de desprendimento de oxigênio, RDO, (Φ_{RDO}), onde $\Phi_{PEO} + \Phi_{RDO} = 1$, não ocasionar em discrepância significativa entre os valores teóricos de $\overset{o}{V}$ (eq. 3) e experimentais (fluxômetro) é devido aos seguintes fatores: (i) embora a PEO seja um processo que envolva a transferência de 6 elétrons enquanto que a RDO requer a transferência de 4 elétrons, ocorre que na prática tem-se $0 \leq \Phi_{PEO} \leq 0,2$; a diferença de 2 elétrons no processo de faradáico influencia pouco no volume do gás produzido no compartimento anódico, e (ii) o fato de $\overset{o}{V}_{H_2} \cong 2 \left(\overset{o}{V}_{O_2} + \overset{o}{V}_{O_3} \right)$, ou seja, cerca de 50% do volume do gás não sofre nenhuma influência das variações na eficiência da corrente para a PEO e RDO.

3.2.3. Bomba peristáltica

Duas bombas centrífuga modelo INVERNSYS[®] 34 W (foram devidamente adaptadas e conectadas em série), foram empregadas na circulação da água entre o reator eletroquímico e o frasco reservatório/separador de gases.

Os experimentos foram conduzidos mantendo o fluxo volumétrico de 1500 mL min⁻¹. Para quantificar este parâmetro, foi instalado um fluxômetro modelo DWER[®] MMA-42 estrategicamente na saída das bombas.

O cálculo da taxa de remoção de calor gerado no interior do reator com a potência total dissipada na condição extrema de 500 W, levando-se em condição que a carcaça do reator seja adiabática e a capacidade calorífica da água de 75,29 J k⁻¹ mol⁻¹, revelou que para fluxos volumétricos superiores a 1000 mL min⁻¹ a diferença de temperatura entre o fluido na entrada e na saída do reator é inferior a 2 °C, ou seja, é estabelecido um processo de escoamento de calor mantendo-se um baixo gradiente térmico [3].

Portanto, o fluxo utilizado no presente estudo de 1500 mL min⁻¹ foi suficiente para facilitar a liberação dos gases produzidos no MEA, além de impedir que efeitos de natureza térmica resultassem na decomposição do ozônio dissolvido em fase aquosa [20].

3.2.4. Sistema de refrigeração

A temperatura da água circulante no ozonizador eletroquímico e no frasco reservatório/separador de gases foi mantida em ≈ 30 °C para assegurar a máxima eficiência na produção de ozônio. Este controle foi realizado empregando-se um trocador de calor do tipo serpentina de cobre (confeccionado em laboratório). Neste caso, a água flui dentro da serpentina circundada pelo líquido refrigerante proveniente do banho termostatizado com temperatura devidamente ajustada para este fim.

3.3. Metodologia empregada na determinação da concentração do ozônio na fase gasosa

A determinação da concentração na fase gasosa do ozônio produzido no reator foi efetuada em condição de fluxo através de medidas espectrofotométricas na região do ultravioleta em 254 nm, onde o valor do coeficiente de absorvidade molar do O_3 é $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ dm}^3$ [30]. A leitura da absorbância foi feita com o auxílio de um espectrofotômetro da Micronal modelo B382. O branco utilizado para definir a linha de base nas medidas espectrofotométricas foi o ar.

A mistura gasosa $O_2/O_3/H_2$ gerada no reator foi transportada por bombeamento juntamente com água até o frasco reservatório/separador, onde o líquido saturado com gás foi vertido verticalmente no frasco em coluna com “head space” de modo a permitir a separação espontânea entre as fases gasosa e líquida. A mistura gasosa foi direcionada até a cubeta espectrofotométrica de fluxo ($l = 1,0 \text{ cm}$).

Para que a medida da absorbância fosse efetuada sem haver o impedimento do fluxo gasoso, foi instalado um sistema de bifurcação de fluxo (“by-pass”) visando conferir uma confiabilidade analítica à medida da absorbância, ou seja, este dispositivo permitiu que a absorbância fosse mensurada para diversos valores do fluxo volumétrico gasoso sem que houvesse variação da pressão no interior da cubeta. Todas as medidas foram efetuadas em $\approx 1 \text{ atm}$, valor este onde se aplica com mais exatidão o coeficiente de $3024 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ [30].

3.4. Metodologia empregada na caracterização eletroquímica do reator

Para o caso particular dos reatores geradores de ozônio, tem-se devida a produção simultânea de oxigênio e ozônio que a eficiência de corrente parcial, Φ_{PEO} , para a produção eletroquímica de ozônio é um parâmetro essencial, pois este permite que o desempenho intensivo do reator possa ser avaliado com base na energia consumida por grama de ozônio produzido [21,31,32]. De acordo com a literatura [21] a energia específica para a PEO, P°_{PEO} , dada em Wh g⁻¹, pode ser calculada de acordo com a seguinte relação:

$$P^{\circ}_{\text{PEO}} = (UzF)/(1,73 \times 10^5 \Phi_{\text{PEO}}) \quad (4)$$

onde: U é a diferença de potencial do reator (v); z é o número de elétrons ($z = 6$); F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) e Φ_{PEO} é a eficiência de corrente para a PEO, que pode ser calculada de acordo com a seguinte equação de fluxo [31,32]:

$$\Phi_{\text{PEO}} = [(A_b \overset{\circ}{V} zF)/(\varepsilon l I_T)] \quad (5)$$

onde: A_b é a absorvância em 254 nm; $\overset{\circ}{V}$ é o fluxo volumétrico total dos gases (dm³ s⁻¹); ε é a absorvância do ozônio em 254 nm (3024 cm⁻¹ mol⁻¹ dm³) [30]; l = caminho ótico da cubeta (1,0 cm); I_T = corrente total aplicada ao reator (A).

Contrariamente aos estudos fundamentais onde a performance de uma sistema eletroquímico para a PEO pode ser analisada simplesmente pela comparação dos valores de Φ_{PEO} em função da corrente aplicada, no caso dos reatores geradores de ozônio há a necessidade de se efetuar uma análise mais minuciosa envolvendo a determinação da capacidade do reator em gerar o O₃ e a correspondente demanda de energia elétrica associada ao processo.

A massa de O₃ produzida por unidade de tempo, ou seja, a velocidade de geração de ozônio, v_{PEO} , pode ser calculada a partir da corrente parcial referente a PEO, j_{PEO} , de acordo com a seguinte relação [21]:

$$v_{\text{PEO}} (\text{g}_{\text{O}_3} \text{h}^{-1}) = 3600(j_{\text{PEO}}M)/(zF) = 0,298j_{\text{PEO}} \quad (6)$$

Uma vez calculados os valores de v_{PEO} em função da corrente aplicada ao reator, tem-se que sua performance para a PEO pode ser avaliada em termos do parâmetro *ganho de massa-potência elétrica total*, $\mathfrak{G}_{\text{PEO}}$, o qual foi definido por Da Silva et al. [21] como sendo a velocidade de geração de ozônio, v_{PEO} , normalizada pela potência total dissipada pelo reator, $P_{\text{T}}(=j_{\text{T}}U)$:

$$\mathfrak{G}_{\text{PEO}}(\text{g}_{\text{O}_3} \text{W}^{-1} \text{h}^{-1}) = v_{\text{PEO}}/j_{\text{T}}U \quad (7)$$

O desempenho do reator foi investigado aplicando-se correntes no intervalo de 10 a 45 A mantendo-se a temperatura da água circulante em 30 ± 2 °C.

A Fig. 12 mostra o diagrama de fluxo representativo do aparato experimental utilizado na caracterização eletroquímica do reator durante a produção de ozônio, onde destaca-se também o frasco reacional (reator de colunas de bolhas) utilizado nos ensaios de degradação do Paracetamol.

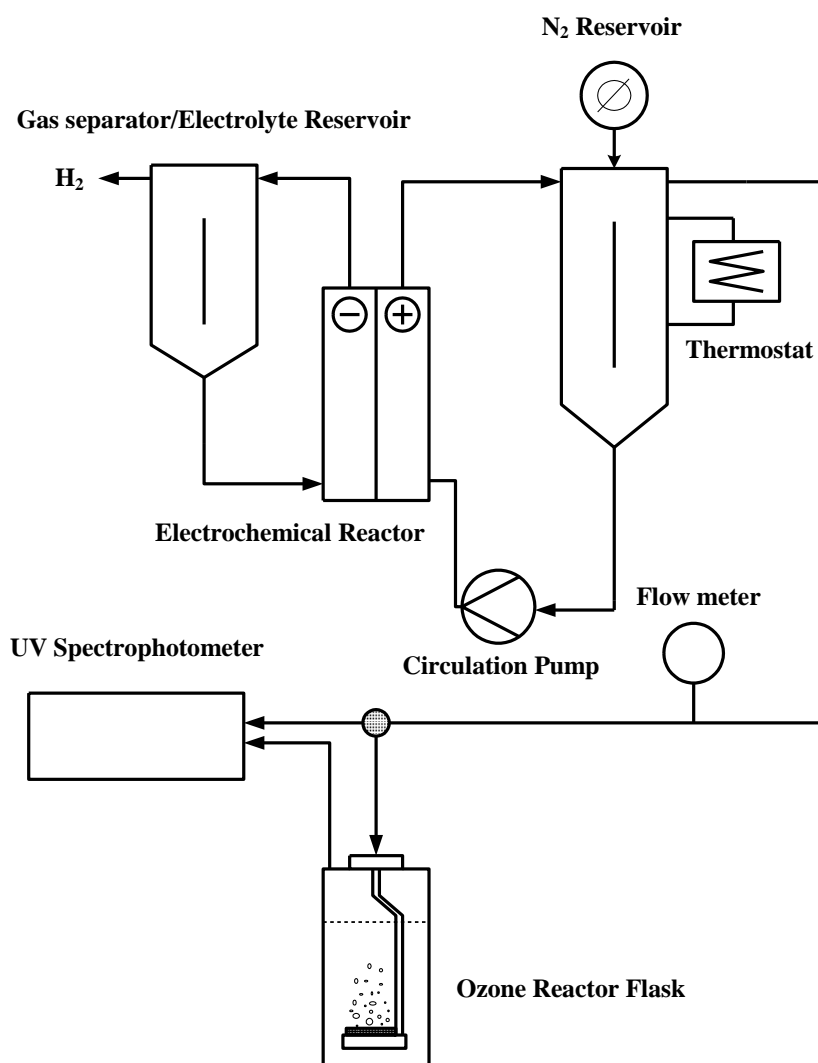


Figura 12. Conjunto experimental utilizado nos estudos da PEO e no tratamento de efluentes simulados contendo o fármaco paracetamol, extraído da [36].

3.5. Degradação do Paracetamol com ozônio gerado eletroquimicamente

De acordo com a literatura [33, 36], poluentes emergentes como é o caso de diversos fármacos são compostos que podem interferir na síntese, secreção, transporte, ação, ou eliminação de hormônios naturais do corpo dos indivíduos que interagem com este tipo de poluente. Os poluentes emergentes consistem basicamente de certos tipos fármacos não controlados de grande uso pela população, pesticidas, herbicidas e de agentes utilizados na síntese de plásticos [36].

Conforme discutido por Irmak et al. [33], alguns dos principais danos causados por estes poluentes ao homem e certos tipos de animais estão relacionados, principalmente, a redução da atividade do trato reprodutivo a deformação dos órgão reprodutores, e ao câncer de mama.

Vários poluentes emergentes são compostos orgânicos persistentes [36] e, portanto, a busca de estratégias visando sua degradação em águas contaminadas com o uso de processos oxidativos é uma atitude de grande relevância ambiental. Face a estas considerações, o fármaco Paracetamol[®] (medicamento genérico da marca ZYDUS lote MF2876) foi escolhido como poluente emergente modelo para os estudos envolvendo a ozonização devido o seu grande consumo pela população e sua ocorrência em efluentes residenciais [20, 36].

3.5.1. Preparo das amostras

Os efluentes sintéticos foram preparados dissolvendo-se um comprimido de 750 mg do Paracetamol comercial em 1,0 dm³ de água deionizada (18,2 MΩ cm), seguindo de diluição visando obter concentração nominal de 20 mg dm⁻³. A escolha dessa concentração visa estabelecer um compromisso com uma elevada carga de poluente aliado a facilidade de detecção analítica durante o estudo envolvendo a Espectrofotometria na região do UV-VIS.

Os ensaios de degradação foram conduzidos em pH básico (12) e ácido (2) com a finalidade de avaliar a influência do processo de oxidação indireto (HO[•]) e direto (O₃) na degradação do fármaco.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Hidrodinâmica do OZONA-ZY60

A literatura relacionada ao campo da Engenharia Eletroquímica sugere que a hidrodinâmica, de um reator eletroquímico qualquer, pode ser adequadamente investigada através da obtenção de parâmetros que indiquem o regime de fluxo (laminar ou turbulento), e da determinação da velocidade linear e do tempo de residência do fluido no interior do reator [2-4]. Portanto, a hidrodinâmica do reator foi investigada através da análise dos parâmetros denominados Velocidade Linear (VL) e Velocidade Espacial de deslocamento do fluido (VE) em função da vazão.

Do ponto de vista hidrodinâmico tem-se devido a equação de continuidade, que a determinação de parâmetros relacionados a dinâmica do fluido é dependente da geometria do condutor por onde o fluido é escoado [4]. Portanto, considerando-se a geometria particular do sistema distribuidor de fluido do reator tem-se que a velocidade linear do fluido (VL_f) pode ser estimada pela seguinte equação [4]:

$$VL_f (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{\overset{\circ}{V}}{2B(2/3)b} \quad (8)$$

onde $\overset{\circ}{V}$ é o fluxo volumétrico dado em $\text{dm}^3 \text{ s}^{-1}$, e B e b são a largura da seção transversal perpendicular ao fluxo e a meia altura do condutor de fluido, respectivamente.

A velocidade espacial de deslocamento do fluido (VE_f) foi calculada a partir de $\overset{\circ}{V}$ e do volume interno do reator (canais de distribuição), V_R , de acordo com a seguinte equação [3,4]:

$$VE_f (\text{min}^{-1}) = \frac{\overset{\circ}{V}}{V_R} \quad (9)$$

O estudo hidrodinâmico do reator empregando-se um fluxo volumétrico de 1500 mL min⁻¹ revelou que o regime de fluxo nos canais de distribuição é turbulento ($Re > 3500$) [3]. Os valores obtidos para VL_f e VE_f foram 1,50 cm s⁻¹ e 4,98 min⁻¹, respectivamente.

O fato de não se obter uma corrente limite com o potencial do reator no presente estudo, mesmo em densidades de corrente superiores a 1 A cm⁻², revela que a velocidade linear adotada é satisfatória para o suprimento de água na superfície do anodo que se encontra altamente saturado com bolhas encrustadas nas microrregiões que constituem as zona ativas do MEA [2-4].

4.2. Influência da corrente elétrica aplicada ao reator sobre a produção eletroquímica de ozônio

De acordo com a literatura [5,6,8,11] os ozonizadores do tipo MEA apresentam um comportamento transiente durante a polarização galvanostática caracterizado por uma dependência do potencial do reator, U , e da eficiência de corrente com o tempo de eletrólise. Estudos revelam que o tempo gasto para se alcançar o estado estacionário em condição de funcionamento interrompido é dependente da geometria do MEA e do pré-tratamento dado ao EPS.

Foi verificado no presente estudo onde a montagem do MEA foi efetuada empregando-se uma membrana Nafion[®] 117 previamente ativada [6,13,21], que o transiente em condições galvanostáticas, para diferentes valores da densidade de corrente aplicada, é de 5 min, ou seja, tempo necessário para estabilização do reator. Este comportamento foi confirmado durante as inúmeras vezes em que o reator foi colocado em funcionamento no intervalo de 6 meses de estudo.

De acordo com a literatura [5,6,8] este comportamento transiente de U e de Φ_{PEO} está relacionado com a formação e estabilização da microfronteira ativa eletroquimicamente que é formada nas regiões do MEA circunvizinhas ao contato ânodo/EPS.

A Fig. 13 mostra a dependência do potencial do reator, U , com a corrente elétrica aplicada, j , com a temperatura da água mantida em 30 ± 2 °C.

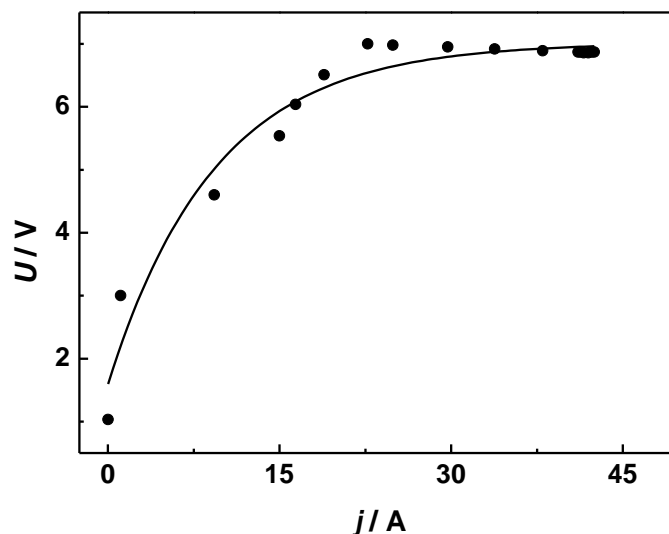


Figura 13. Dependência do potencial do reator, U , com a corrente aplicada, j . $T = 30\text{ °C}$ e $V = 1500\text{ mL min}^{-1}$.

O fato do potencial do reator ser o parâmetro dependente que governa o consumo de energia associado a PEO torna sua otimização com a temperatura e a densidade de corrente primordial para a competitividade da tecnologia eletroquímica frente ao processo corona [36]. A Fig. 13 mostra que o potencial do reator do tipo MEA tem um comportamento exponencial com a corrente aplicada, ou seja, um comportamento do tipo Tafel.

O perfil não linear da curva U vs j sem a presença de uma corrente limite em regime dinâmico (1500 mL min^{-1}) revela a presença de um processo eficiente de transporte turbulento no interior do MEA. Aliado a este fato, ocorre que o reagente (água) encontra-se numa concentração de $\sim 55\text{ mol dm}^{-3}$ e que o eletrocatalisador apresenta uma elevada molhabilidade (comportamento hidrofílico). Como consequência, obtém-se uma elevada taxa de renovação do reagente no interior do MEA constantemente saturado com gás ($O_2 + O_3$), que resulta na adequada remoção dos produtos gerados na microestrutura do eletrodo permeável.

Do ponto de vista teórico a distribuição do potencial aplicado num reator do tipo MEA pode ser representada pela seguinte equação [2-4]:

$$U = U^o(T) - I \sum R_{\Omega} - \left\{ \left[\sum \eta_i^p(T) \right] - \left[\sum \eta_i^s(T) \right] \right\} \quad (10)$$

onde as várias contribuições ao potencial do reator são provenientes dos seguintes parâmetros:

- (i) potencial em circuito aberto (U^0);
- (ii) resistências ôhmicas devido ao EPS, eletrodos e coletores de corrente $\sum R_{\Omega}$;
- (iii) polarização devida a baixa taxa de remoção dos produtos gasosos dentro do MEA e a baixa penetração de água nas zonas reacionais (interface ZY60/EPS) $\sum \eta_l^p(T)$;
- (iv) resistência de transferência de carga na interface EPS/eletrodo/água $\sum \eta_l^{TC}(T, I)$.

Em princípio há vários parâmetros de célula que podem ser manipulados com a finalidade de reduzir a contribuição de várias resistências ao potencial do reator. Estudos revelam que os componentes resistivos majoritários, e que, portanto, governam o potencial do reator, são: (i) a espessura dos elementos do MEA; (ii) a condutividade elétrica dos materiais utilizados; (iii) a quantidade/espessura de eletrocatalisador, (iv) a densidade de corrente utilizada, (v) a hidrodinâmica do reator e (vi) estado físico dos reagentes e produtos [37].

No caso específico do presente protótipo a realidade experimental, que inclui uma elevada condutividade dos materiais, inclusive do ZY60, e uma grande concentração do reagente (água), permite concluir que o potencial do reator é principalmente governado pela concentração superficial dos centros ativos e, conseqüentemente, da resistência de transferência de carga na interface ZY60/EPS.

Este tipo de comportamento não linear para a relação U vs j demonstra que a maior contribuição ao potencial de célula provem do processo de ativação interfacial inerente ao fenômeno de transferência de carga no domínio da irreversibilidade, ou seja, a contribuição dos efeitos ôhmicos inerentes aos reatores filtro-prensa do tipo MEA é menos relevante no presente caso [2-4].

Conforme relatado recentemente por Da Silva *et al.* [37], quando os efeitos de origem ôhmica são dominantes na relação U vs j é praticamente linear. Portanto, a análise dos dados da Fig. 13 revela que o uso de catalisador ZY60 conferiu grandes avanços para a PEO visto que se pôde obter aumentos expressivos da corrente aplicada acompanhados por pequenos incrementos do potencial da célula [36].

A Fig. 14 mostra a dependência da eficiência de corrente para a PEO, Φ_{PEO} , com a corrente elétrica aplicada ao reator, j .

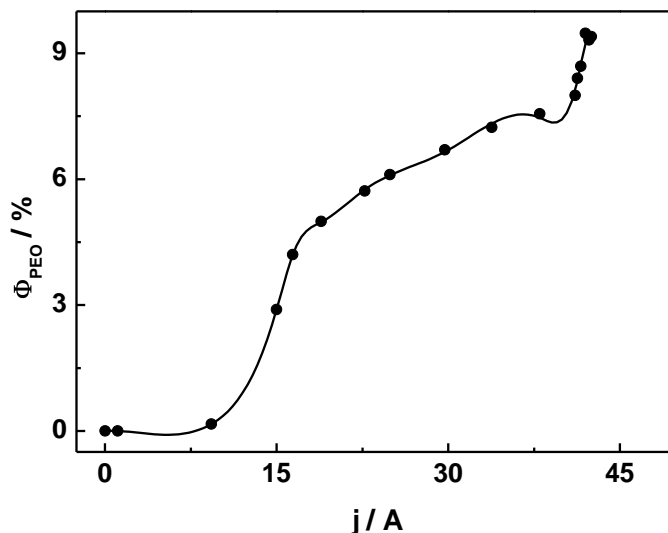


Figura 14. Dependência da eficiência de corrente para a PEO, Φ_{PEO} , com a corrente aplicada ao reator, j . $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $V = 1500 \text{ mL min}^{-1}$.

Análise da Fig. 14 revela que a PEO ($\Phi_{PEO} > 0$) ocorre quando valores de $j \geq 10$ A são aplicados ao reator ($30 \text{ }^\circ\text{C}$). Além disso, verifica-se que no intervalo de corrente entre $10 \leq j/A \leq 17$ que o aumento de Φ_{PEO} é abrupto ($0 \rightarrow 6\%$). De modo geral, houve ganhos expressivos na eficiência de corrente, onde o valor de 10% foi obtido para uma corrente de apenas 42 A.

Estes resultados revelam que o desempenho do eletrocatalisador ZY60 para a PEO é bastante superior quando comparado a grande maioria dos estudos relatados na literatura [5,6,8,11,37], onde valores de $\Phi_{PEO} \cong 10\%$ são somente obtidos para correntes aplicadas superiores a 60 A (25 a $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Embora a quantificação de Φ_{PEO} para $j > 42$ A não tenha sido realizada no presente estudo por motivos de origem técnica (o sistema de refrigeração da fonte de corrente da AMZ apresentou falhas), pode-se facilmente inferir com base em nossas experiências prévias [21,37] que o presente protótipo poderá operar apresentando valores de Φ_{PEO} no intervalo de 10 a 20% mediante a aplicação de correntes no intervalo de 60 a 100 A.

De acordo com o modelo cinético proposto por Da Silva et al. [31,32] a eficiência de corrente para a PEO é função da concentração dos centros ativos, a qual é

dependente da concentração superficial do oxigênio atômico adsorvido, $O_{(ads)}^\bullet$, e do seu grau de interação com a molécula de oxigênio adsorvida temporariamente na superfície do eletrodo, $O_{2(ads)}$.

Portanto, a partir da análise da Fig. 14 pode-se inferir que o aumento de Φ_{PEO} com j é oriundo do aumento na concentração dos centros ativos responsáveis pela PEO em decorrência de um contato mais efetivo entre as espécies oxigenadas ($O_{(ads)}^\bullet$ e $O_{2(ads)}$). Conforme proposto por Da Silva *et al.* [31,32] a reação competitiva entre a RDO e a PEO pode ser compreendida mediante o estabelecimento de duas funções de cobertura que relacionam todas as coberturas superficiais possíveis (O^\bullet , O_2 e O_3).

4.3. Influência da corrente elétrica aplicada ao reator sobre a energia específica consumida pela PEO

Uma forma prática de se avaliar o desempenho dos ozonizadores eletroquímicos pode ser obtida empregando-se o parâmetro P_{PEO}^o (energia específica consumida pela PEO), o qual é intensivo e permite estabelecer uma comparação direta do desempenho do ozonizador eletroquímico frente aos ozonizadores do tipo corona [6,36].

A Fig. 15 mostra a dependência de P_{PEO}^o com a corrente aplicada ao reator, j , na temperatura de 30 °C.

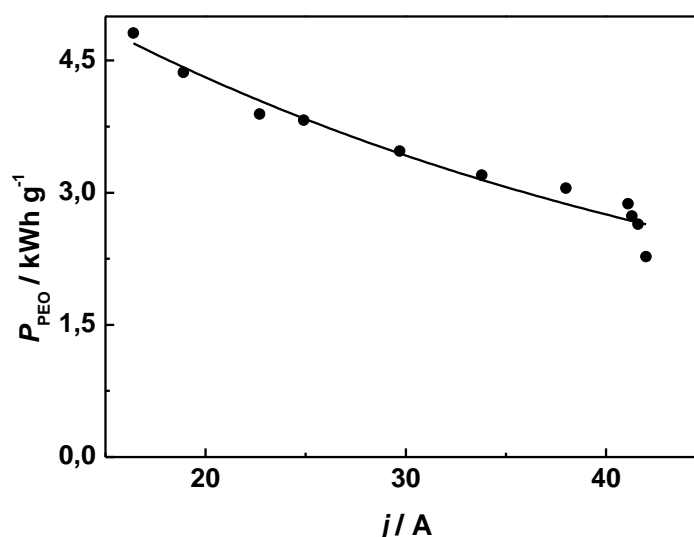


Figura 15. Dependência da energia específica consumida pela PEO, P_{PEO}^o , em função da corrente aplicada ao reator, j . $T = 30$ °C. $V_E = 1500$ mL min^{-1} .

A análise dos dados revela que os valores de P_{PEO}^0 diminuem de forma não linear com a corrente aplicada. Este tipo de comportamento fornece indícios que o protótipo pode apresentar um consumo aceitável de energia elétrica específica quando este operar em valores de corrente superiores a 60 A. Conforme relatado recentemente [37], nestas condições o valor de P_{PEO} alcança o mínimo devido o aumento quase exponencial de Φ_{PEO} com a corrente aplicada. Do ponto de vista operacional, é almejado que valores de P_{PEO}^0 no intervalo de 60 a 100 Wh g⁻¹ sejam obtidos.

A Fig. 16 mostra a dependência da velocidade de geração de ozônio, v_{PEO} , em função da corrente aplicada ao reator, j .

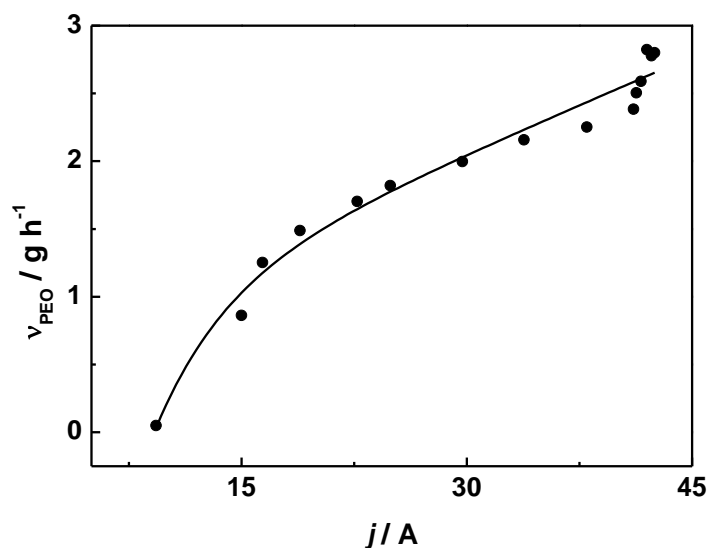


Figura 16. Dependência da velocidade de geração de ozônio, v_{PEO} , em função da corrente aplicada ao reator, j . $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $V_{\text{E}} = 1500 \text{ mL min}^{-1}$.

Uma análise da Fig. 16 revela os valores obtidos para a produção de ozônio de $\sim 2,8 \text{ g h}^{-1}$ em $\sim 42 \text{ A}$ são condizentes com aqueles apresentados por reatores comerciais [36]. Esta capacidade de produção permite que o protótipo seja utilizado para diversos propósitos, onde vale a pena destacar o tratamento de água para consumo humano e a ultrapurificação de água para a indústria farmacêutica [6,14,20,36]. Além dessas aplicações, vale a pena destacar os casos envolvendo a remoção de poluentes emergentes de águas, o tratamento de água de piscina, e a ozonioterapia destinada ao tratamento de doenças de pele [36].

Considerando-se que a maioria das aplicações envolvendo o ozônio requer, no máximo, uma dosagem de 1,0 mg de O_3 por 1 dm³ de água [29,34,35], constata-se que a

aplicação de uma corrente de ~ 42 A é capaz de propiciar o tratamento de 3000 dm^3 de água por hora com o dispêndio de uma potencia total de ≈ 300 W.

4.4 ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO DO PARACETAMOL® COMERCIAL

4.4.1. Construção da curva de calibração

Para a obtenção da curva de calibração, foi considerada como sendo nominal a concentração especificada pelo fabricante. A consistência entre os dados especificados pelo fabricante foi avaliada efetuando-se a análise espectrofotométrica de soluções referentes a três comprimidos distinto do mesmo lote.

A Fig. 17 mostra o espectro de absorção molecular do Paracetamol comercial dissolvido em água deionizada onde se verifica a presença da banda bem definida próxima ao comprimento de onde de 243 nm .

Visto que o uso dos padrões não foi utilizado no presente estudo, o termo “concentração aparente” será aqui utilizado. É oportuno mencionar que pequenas variações entre a concentração real e nominal do princípio ativo do fármaco (Paracetamol®) não são de grande relevância no presente contexto.

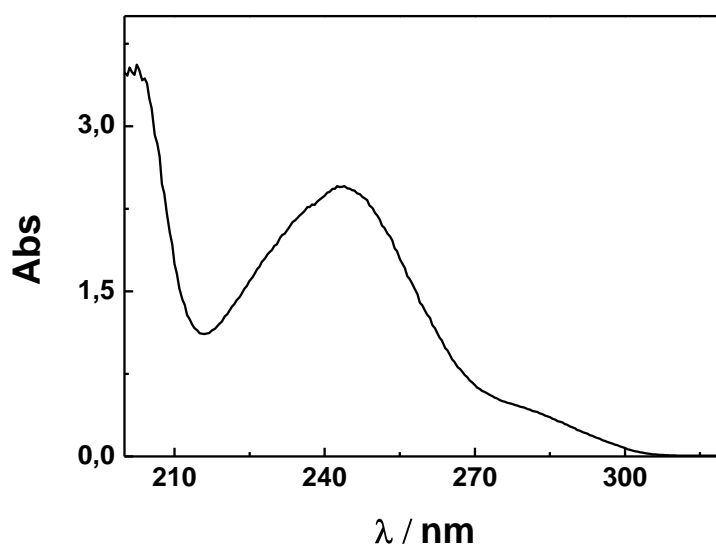


Figura 17. Espectro de absorção do Paracetamol comercial obtido para a concentração aparente de 20 mg dm^{-3} .

Os efluentes simulados foram preparados a partir da solubilização em água de três comprimidos do mesmo lote de fabricação. Visto que estudos preliminares revelaram que a ozonização dos efluentes simulados resulta na redução gradativa da banda de absorção (243 nm) sem, no entanto, ocasionar em seu deslocamento construiu-se uma curva de calibração para que a taxa de remoção do fármaco durante a ozonização pudesse ser estimada.

Como pode ser observado na Fig. 18, a curva de calibração apresentou um coeficiente de correlação de 0,99997.

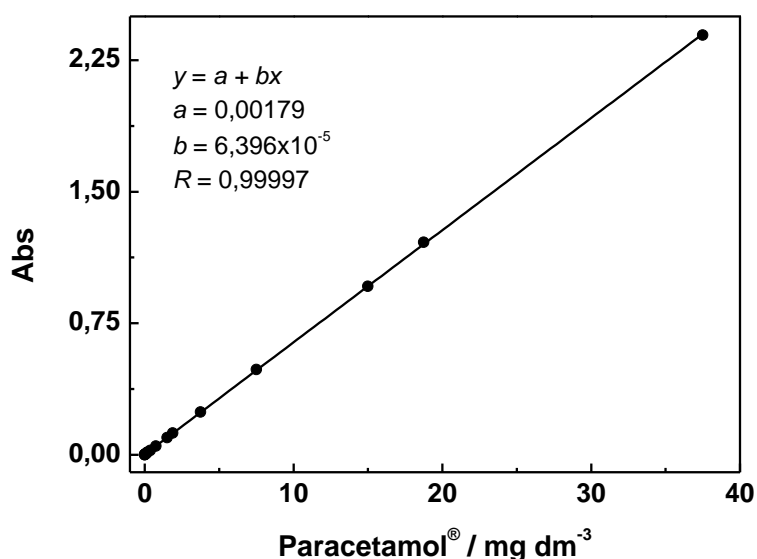


Figura 18: Curva analítica de calibração para as soluções aquosas contendo o Paracetamol comercial.

4.4.2 Estudos de degradação do Paracetamol comercial em água via ozonização

Neste conjunto de experimentos estudou-se o efeito da ozonização na degradação das amostras de efluentes sintéticas do fármaco. Foi avaliado principalmente a influência do pH, ou seja, do processo de degradação direto (pH 2) e indireto (pH 12).

O estudo espectrofotométrico de degradação deste fármaco mediante a ozonização permite as seguintes constatações: (i) redução da intensidade da banda de absorção com o aumento do tempo de ozonização; (ii) o perfil do espectro de absorção na região inferior a 230 nm muda drasticamente com o deslocamento desta banda a medida que o tempo de ozonização aumenta e, (iii) o espectro de absorção na região

próxima a 243 nm sofre redução na sua intensidade sem, no entanto, resultar no deslocamento desta banda.

A Fig. 19 mostra os espectros referentes a degradação do Paracetamol comercial em meio aquoso (20 mg L^{-1}) e pH 12 em função do tempo de ozonização em regime de semi-batelada, ou seja, de borbulhamento constante da mistura $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{H}_2$ (ver Fig. 12).

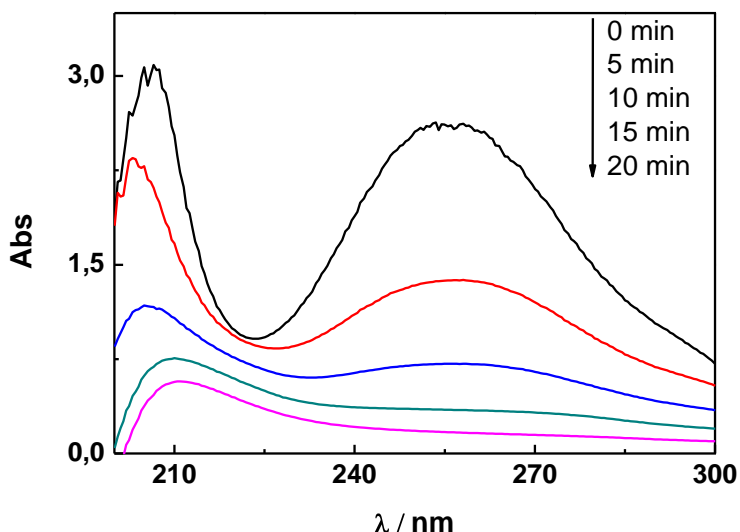


Figura 19: Evolução do espectro de absorção molecular com o tempo de ozonização. $C = 20 \text{ mg dm}^{-3}$ e pH 12. $v_{PEO} = 2,8 \text{ g h}^{-1}$.

É oportuno mencionar que a redução da absorbância durante o processo de ozonização para vários tipos de compostos orgânicos apresenta uma correlação linear com a degradação real mensurada mediante estudos de CG-MS, HPLC e COT [38,39]. Portanto, as curvas cinéticas referentes ao processo de degradação de pseudo-primeira ordem podem ser obtidas mediante o tratamento dos dados espectrofotométricos referentes ao comprimento de onda de 243 nm.

A Fig. 20 mostra curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem referentes a degradação do Paracetamol comercial em meio aquoso.

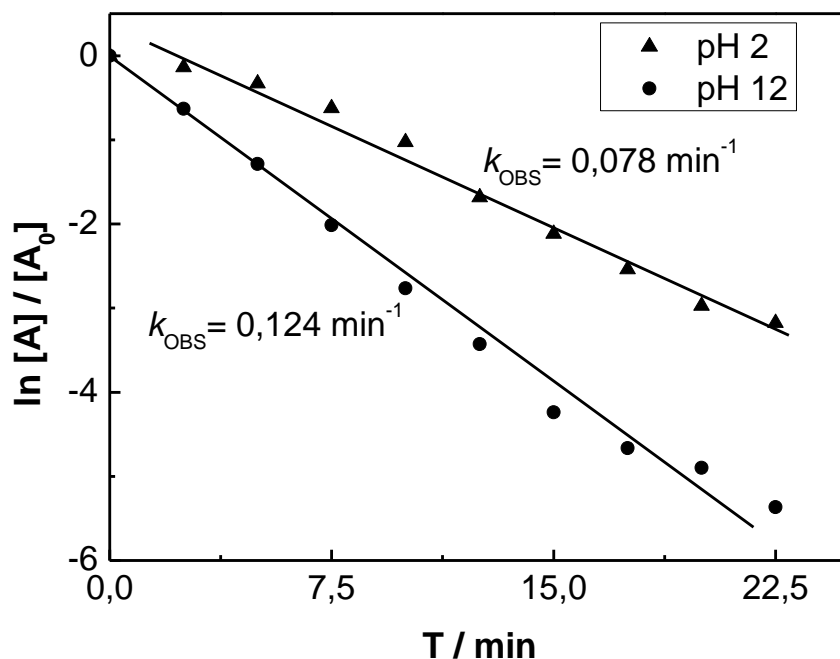
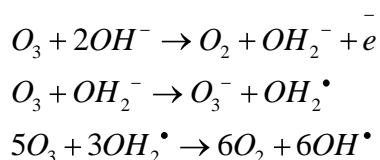


Figura 20: Perfil cinético de pseudo-primeira ordem representativo da degradação do Paracetamol comercial via ozonização. $C = 20 \text{ mg dm}^{-3}$. $v_{PEO} = 2,8 \text{ h}^{-1}$.

A análise dos dados cinéticos revelou que a taxa de remoção aparente do Paracetamol comercial aumenta consideravelmente em meio básico ($k_{\text{obs}} = 0,124 \text{ min}^{-1}$) quando comparada à taxa obtida em meio ácido ($k_{\text{obs}} = 0,078 \text{ min}^{-1}$). Este fato está diretamente associado à produção “in situ” de radicais hidroxila em meio básico, o qual é a espécie de maior poder oxidante ($E^{\circ} = 2,80 \text{ V}$) quando comparado ao O_3 ($E^{\circ} = 1,51 \text{ V}$) [17].

A degradação do ozônio em meio básico originando o radical hidroxila (HO^{\bullet}) pode ser representada pelo seguinte mecanismo [20,36,38].



Estes radicais propiciam a ocorrência de um processo oxidativo não seletivo, ou seja, mais eficiente no que tange a oxidação de diferentes partes da molécula do

fármaco, além de promover um ciclo contínuo de oxidação dos subprodutos gerados até a obtenção, em casos extremos, de substâncias simples (CO_2 , H_2O , etc.) (processo de mineralização).

O estudo espectrofotométrico forneceu uma estimativa que a degradação do composto Paracetamol foi superior a 90 % para tempos de ozonização superior a 25 min (pH 12) e 40 min (pH 2).

6. CONCLUSÃO

Foi constatado que o reator empregando o eletrocatalisador ZY60 apresenta um desempenho para a produção de ozônio condizente com os equipamentos disponíveis comercialmente. O fato deste reator operar na ausência de eletrólitos líquidos permite que a água destilada e diversos tipos de águas disponíveis para o consumo humano que não contenham muitas partículas em suspensão e elevadas concentrações de ferro e manganês sejam devidamente tratadas, sem que haja a necessidade do uso de aditivos (eletrólitos) que comprometem suas características físico-químicas.

Também foi verificado que o melhor desempenho do reator ocorre em temperatura moderada (25 a 30 °C) e com uma força aplicada ao MEA de 270 kgf. Estas condições permitem que o reator opere sem sistema de refrigeração visto que a própria água circulante é capaz de remover o calor gerado no processo.

Através do estudo do perfil cinético de degradação referente ao fármaco Paracetamol foi verificado que a ozonização em meio básico propicia uma taxa de remoção mais eficiente devida a contribuição do radical hidroxila ao processo oxidativo global.

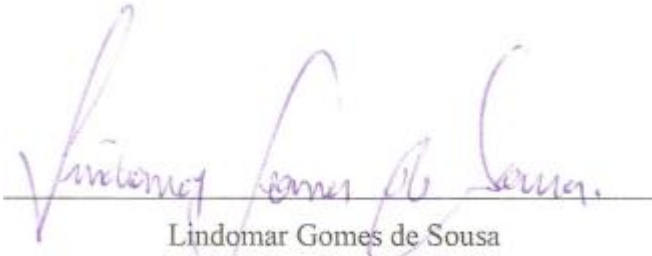
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Walsh, F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1819.
2. Scott, K.; *Electrochemical Processes for Clean Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995.
3. Pletcher, D.; Walsh, F. C.; *Industrial Electrochemistry*, 2nd Edition, Chapman and Hall: London, UK, 1990.
4. Wendt, H.; Kreysa, G.; *Electrochemical Engineering*, Springer-Verlag: Berlin, 1999.
5. Stucki, S.; Theis, G.; Kötzt, R.; Devantay, H.; Christen, H.; *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 367.
6. Stucki, S.; Baumann, H.; Christen, H. J.; Kötzt, R.; *J. Appl. Electrochem.* **1987**, *17*, 773.
7. Tatapudi, P.; Fenton, J. M. em *Environmental Oriented Electrochemistry*; Sequeira, C. A. C., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1994, p. 103.
8. Babak, A. A.; Fateev, V. N.; Amadelli, R.; Potapova, G. F.; *Russ. J. Electrochem.* **1994**, *30*, 739.
9. McKenzie, K. S.; Sarr, A. B.; Mayura, K.; Bailey, R. H.; Miller, D. R.; Rogers, T. D.; Norred, W. P.; Voss, K. A.; Plattner, R. D.; Kubena, L. F.; Phillips, T. D.; *Food Chem. Toxicol.* **1997**, *35*, 807.
10. Han, S.D.; Kim, J. D.; Singh, K. C.; Chaudhary, R. S.; *Ind. J. Chem.* **2004**, *43A*, 1599.
11. Onda, K.; Ohba, T.; Kusonoki, H.; Takezawa, S.; Sunakawa, D.; Araki, T.; *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 177.
12. LYNNTech, Inc. 7610 Eastmark Drive, College Station, Texas 77840, USA.
13. Mauritz, K. A.; Moore, R. B.; *Chem. Rev.* 2004, *104*, 4535.
14. Da Silva, L. M.; Santana, M. H. P.; Boodts, J. F. C.; *Quim. Nova* 2003, *26*, 880.
15. Foller, P. C.; Tobias, W.; *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 506.
16. Foller, P. C.; Kelsall, G. H.; *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 996.
17. Pourbaix, M.; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace: Texas, 1977.
18. Sundmacher, K.; Rihko-Struckmann, L. K.; Galvita, V.; *Catal. Today* **2005**, *104*, 185.

19. Hoormann, D.; Kubon. C.; Jörissen, J.; Kröner, L.; Pütter, H.; *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 215.
20. Da Silva, L. M.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 310.
21. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; Forti, J. C.; Jardim, W. F.; Boodts, J. F. C.; *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 523.
22. Koide, K.; Kato, S.; Tanaka, Y.; Kubota, H.; *J. Chem. Eng. Japan* **1968**, *1*, 51.
23. Hill, A. G.; Rice, R. G. em *Handbook of Ozone Technology and Applications*; Rice, R. G.; Netzer, A., eds.; Ann Arbor Science: Michigan, **1982**, vol. 1, p. 15.
24. Hsu, Y-C; Chen, J-T; Yang, H-C, Chen, J-H.; *AIChE J.*, **2001**, *47*, 169.
25. Benbelkacem, H.; Debellefontaine; *Chem. Eng. Process.* **2003**, *42*, 723.
26. Westerterp, K. R.; Wijngaarden, R. J. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Vol. B4; Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G., eds.; 5th Edition, VCH Publishers: Cambridge, **1992**.
27. Hung-Yee Shu; Ching-Rong Huang; *Chemosphere* **1995**, *31*, 3813.
28. Shin, Won-Tae; Mirmiram, A.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C.; *Sepa. Purific. Technol.* **1999**, *15*, 271.
29. Albicker, C. A.; *Agua Latinoam.* **2002**, *2*, 30.
30. Leitzke, O.; *Instrumentelle Ozonanalytik in der Wasser und in der Gas-Phase*, in Internationales Symposium Ozon und Wasser, Berlin, **1977**, p. 164.
31. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1871.
32. Da Silva, L. M.; De Faria, L. A.; Boodts, J. F. C.; *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 699.
33. Irmak, S.; Erbatur, O.; Akgerman, A.; *J. Hazardous Mat.* **2005**, *B126*, 54.
34. Huber, M. M.; Göbel, A.; Joss, A.; Hermann, N.; Löffler, D.; Mcardell, C. S.; Ried, A.; Siegrist, H.; Ternes, T. A.; von Gunten, U.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 4290.
35. Deborde, M.; Rabouan, S.; Doughet, Jean-Pierre; Legube, B.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6086.
36. Da Silva, L. M., et al. Em Gertsen N. & Sonderby, L. *Water Purification*. Nova Science Publishers Inc, New York, **2009**.
37. Da Silva, L. M.; Franco, D. V.; Sousa, L. G.; Gonçalves, I. C. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 855.
38. Franco, D. V.; Jardim, W. F.; Boodts, J. F. C.; Da Silva, L. M. *CLEAN* **2008**, *36*, 34.
37. Martins, A. F.; Arsand, D. R.; Brenner, C. B.; Minetto, L. *CLEAN* **2008**, *36*, 875.

AUTORIZAÇÃO

Não permitida a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico.



Lindomar Gomes de Sousa
lg.lindomar@gmail.com

Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri
Campus JK - Rodovia MGT 367 – Km 583, Nº 5000
Bairro Alto da Jacuba – CEP 39100-000 Diamantina/MG