

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS PATO BRANCO
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

PAULO JURANDIR FERREIRA

**DEGRADAÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL COM PROCESSO DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA DO TIPO O_3/OH^-**

Pato Branco – PR
2020

PAULO JURANDIR FERREIRA

**DEGRADAÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL COM PROCESSO DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA DO TIPO O_3/OH^-**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Pato Branco – PR
2020

TERMO DE APROVAÇÃO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – TCC

DEGRADAÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL COM PROCESSO DE OXIDAÇÃO
AVANÇADA DO TIPO O₃/OH-

POR

PAULO JURANDIR FERREIRA

Monografia apresentada às 14 horas 00 min. do dia 09 de dezembro de 2020 como requisito parcial, para conclusão do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação e conferidas, bem como achadas conforme, as alterações indicadas pela Banca Examinadora, o trabalho de conclusão de curso foi considerado APROVADO.

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Professor Dr. Davi Costa Silva

Professor Dr. Péricles Inácio Khalaf

DEDICATÓRIA

Dedico,

- ❖ Primeiramente a Deus.
- ❖ Aos meus pais José Ferreira e Maria Ciscotto Ferreira, irmãos e familiares.
- ❖ Aos amigos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse curso.
- ❖ Aos professores e funcionários da Universidade Tecnológica Federal, Câmpus Pato Branco especialmente que sempre me apoiaram nesses estudos.
- ❖ Em especial ao Professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues que com maestria me orientou nas iniciações científicas, publicações de artigos e elaboração do Trabalho de Conclusão de Curso.

AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, aos meus pais, irmãos e demais familiares, a todos os amigos que contribuíram para mais essa etapa de conquista na minha vida. O agradecimento especial vai para todos os professores e equipe de funcionários da UTFPR – Câmpus Pato Branco, em especial ao Professor Dr. Marcio Barreto Rodrigues que com maestria me orientou neste e em outros trabalhos de grande importância na minha carreira de químico.

EPÍGRAFE

"Se ja você quem for, e ja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá."

Ayrton Senna

RESUMO

O 2,4-Dinitrofenol ou 2,4-DNF é um composto orgânico de cor amarela, nitroderivado, de fórmula $C_6H_4N_2O_5$. Devido ao seu uso em diversos processos de fabrico como explosivos, produtos farmacêuticos, pesticidas, pigmentos, corantes, conservantes de madeira e produtos químicos de borracha, é comumente encontrado nos efluentes oriundos dessas indústrias. No entanto, em função de algumas características como toxicidade e recalcitrância pode dificultar o tratamento por sistemas convencionais. Uma alternativa seria o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs), o qual é definido como um conjunto de métodos nos quais há a geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila (OH^\bullet), agente de elevado poder oxidante, que em determinadas condições físico-químicas pode promover a mineralização de componentes tóxicos os quais os tratamentos convencionais não conseguem eliminar. Nesse contexto o objetivo desse estudo foi estudar a degradação de 2,4-DNF utilizando uma POA do tipo O_3/OH^- . As condições experimentais compreenderam o uso de dois tipos de reatores em escala de laboratório para avaliação do efeito do pH. A resposta analítica para avaliação do % de degradação de 2,4-DNF foi a redução da absorbância medida no seu comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{m\acute{a}x} = 360nm$). O sistema experimental foi composto de ozonizador, coluna de sílica, fluxômetro de ar e compressor. Os resultados obtidos mostraram que o pH alcalino oferece melhor condição de degradação, porém, condicionado a presença de uma concentração mínima de ozônio, que foi melhor proporcionada por um reator de mistura rápida na qual a eficiência de transferência de ozônio foi significativamente superior, tendo sido possível uma descoloração total da solução e degradação de 98,4% de 2,4-DNF, sugerindo elevada potencialidade do processo.

Palavras-chave: Biodegradável, 2,4-Dinitrofenol, Ozonização, O_3/OH^- , POA.

ABSTRACT

2,4-Dinitrophenol or 2,4-DNF is a yellow, nitroderivated organic compound of the formula $C_6H_4N_2O_5$. Due to its use in several manufacturing processes such as explosives, pharmaceuticals, pesticides, pigments, dyes, wood preservatives and rubber chemicals, it is commonly found in effluents from these industries. However, due to some characteristics such as toxicity and recalcitrance, it can hinder treatment by conventional systems. An alternative would be the use of Advanced Oxidative Processes (OAP), which is defined as a set of methods in which there is the generation of free radicals, especially the hydroxyl radical ($OH\bullet$), agent of high oxidizing power, which under certain conditions physical and chemical properties can promote the mineralization of toxic components that conventional treatments cannot eliminate. In this context, the objective of this study was to study the degradation of 2,4-DNF using an OAP type O_3 / OH^- . The experimental conditions included the use of two types of reactors on a laboratory scale to evaluate the pH effect. The analytical response for assessing the % degradation of 2,4-DNF was the reduction in absorbance measured at its maximum absorption wavelength ($\lambda_{max} = 360nm$). The experimental system consisted of an ozonator, a silica column, an air flow meter and a compressor. The results obtained showed that the alkaline pH offers a better degradation condition, however, conditioned to the presence of a minimum concentration of ozone, which was better provided by a fast mixing reactor in which the ozone transfer efficiency was significantly higher, having been possible, a total discoloration of the solution and degradation of 98.4% of 2,4-DNF, suggesting high potential of the process.

Keywords: Biodegradable, 2,4-Dinitrophenol, Ozonation, O_3/OH^- , POA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura Espacial da molécula de 2,4-Dinitrofenol	19
Figura 2 - 2,4-Dinitrofenol em pó	20
Figura 3 - Sistema interno do ozonizador (Efeito Corona)	24
Figura 4 - Reação genérica de formação do ozônio	24
Figura 5 - Ozonizador utilizado nos experimentos	25
Figura 6 - Microbolhas sendo dispersadas no meio reacional de Índigo	26
Figura 7 - Placa porosa difusora de microbolhas	27
Figura 8 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee	27
Figura 9 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso	28
Figura 10 - Intermediários da degradação do 2,4-DNF	30
Figura 11 - 2,4-Dinitrofenol	31
Figura 12 - Solução 20 mg.L ⁻¹ de 2,4-Dinitrofenol	31
Figura 13 - Sistema Reacional	32
Figura 14 - Esquema do reator em fluxo contínuo	33
Figura 15 - Reator de batelada com mistura agitada	33
Figura 16 - (a) Descoloração de índigo trissulfonato por ozônio reativo; (b) Curva absorcimétrica abs (600nm) versus concentração de ozônio.	35
Figura 17 - Esquema do método de determinação da Eficiência de transferência de Ozônio para a fase aquosa	36
Figura 18 - Tipos de reatores testados	36
Figura 19 - Central de Chave Seletora	37
Figura 20 - Reator batelada de mistura agitada	38
Figura 21 - Espectro UV-VIS de 2,4-Dinitrofenol	39
Figura 22 - Gráfico 1 - Porcentagens da degradação entre as faixas de pHs estudadas.	40
Figura 23 - Conjunto de gráficos em pH 3,0.	41
Figura 24 - Conjunto de gráficos em pH 5,0.	42
Figura 25 - Conjunto de gráficos em pH 7,0	42
Figura 26 - Conjunto de gráficos em pH 9,0.	43
Figura 27 - (A, B e C), novos tratamentos de 2,3-DNF para os respectivos pHs 3, 0; 7,0 e 11,0	44

Figura 28 - Gráficos de linhas e tridimensionais (3D) dos tratamentos em tempos de 15 e 60 segundos para pH 3,0, 7,0 e 11,0.46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados.....	22
Tabela 2 - Potencial de oxidação para agentes oxidantes convencionais.....	23
Tabela 3 - Parâmetros de tratamento	37
Tabela 4 - Concentrações resultantes de ozônio observadas nas soluções reacionais e trapeadores para reatores do tipo coluna e mistura agitadas	40
Tabela 5 - Condições para novos experimentos com 2,4--DNF	44
Tabela 6 - Dados experimentais do tratamento de 2,4-DNF em pH 11,0	47

LISTA DE SÍMBOLOS

λ – Lambda (Comprimento de Onda - nm)

nm – Nanômetro

g – Grama

mg - Miligrama

mL – Mililitro

L - Litro

°C – Graus Celsius

V – Volt

t – Tempo

s – Segundos

h – Hora

min - Minutos

% - Porcentagem

C – Carbono

H - Hidrogênio

O – Oxigênio

N – Nitrogênio

LISTA DE ACRÔNIMOS

USEPA - Agência de Proteção Ambiental Norte Americana.

ANA – Agência Nacional da Águas.

EUA – Estados Unidos da América

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	17
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 PONTO DE VISTA AMBIENTAL	18
3.2 PRESERVAÇÃO DA ÁGUA.....	18
3.3 EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS	18
3.4 2,4-DINITROFENOL	19
3.5 SISTEMAS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES.....	20
3.6 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA	21
3.7 OZÔNIO.....	22
3.7.1 Eficiência de Transferência de Ozônio (Gás/Líquido).....	25
3.8 MECANISMOS DE REAÇÕES COM OZÔNIO	27
3.8.1 Degradação de compostos Fenólicos	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 SOLUÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL	31
4.2 PRODUÇÃO DE OZÔNIO E SISTEMA REACIONAL	31
4.3 CONTROLE ANALÍTICO	33
4.3.1 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)	33
4.3.2 Determinação de pH	34
4.3.3 Determinação da eficiência de degradação de 2,4-dinitrofenol	34
4.3.4 Determinação Espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF)	34
4.3.5 Determinação de Ozônio em Solução Aquosa	34
4.3.6 Determinação da Eficiência de transferência de Ozônio para solução aquosa	35
4.4 TRATAMENTO EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO	37
4.5 TRATAMENTO EM REATOR BATELADA COM MISTURA AGITADA	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO MODELO (2,4-DINITROFENOL)	38
5.2 EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO	39
5.3 Degradação de 2,4-DNF em reator de fluxo contínuo	40
5.4 DEGRADAÇÃO DE 2,4-DNF EM REATOR DE BATELADA COM MISTURA AGITADA.....	44

5.4.1 Cálculo do percentual de degradação	47
6. CONCLUSÃO	47
6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS	48
REFERÊNCIAS	49
ANEXOS	52
ANEXO I – Espectrofotômetro Ultravioleta Visível com duplo feixe e varredura.....	52
ANEXO II – Espectrofotômetro Ultravioleta Visível	52

1 INTRODUÇÃO

Diante do crescimento populacional, a expansão industrial somada à rápida evolução tecnológica possui papel importante para suprir as necessidades gerais das pessoas. Porém melhoramentos e desenvolvimentos de novos produtos muitas vezes requerem o emprego de substâncias nocivas tanto ao meio ambiente quanto ao ser humano, como por exemplo as carcinogênicas e as refratárias.

Nesse contexto podemos citar indústrias de papel, fármacos, alimentos, curtume, têxtil, etc. onde esta última por exemplo pode gerar efluentes com resíduos que contém compostos de difícil tratamento pelos sistemas convencionais (tratamentos físico-químicos ou biológicos), incluindo o 2,4-Dinitrofenol ou 2,4-DNF, objeto deste estudo como modelo de poluente. Assim, uma das principais preocupações dessas indústrias é tratar seus efluentes com máxima eficiência e ao menor custo, afim de obter uma água para reuso ou efluente com potencial impactante reduzido para devolver ao meio ambiente, dentro dos parâmetros aceitáveis pela legislação ambiental vigente.

Dentre os vários métodos de tratamento de efluentes, os Processos de Oxidação Avançada (POAs) tem merecido destaque. Trata-se de um processo emergente cujo principal produto gerado é o radical hidroxil (OH^\bullet), considerado um agente com potencial de oxidação entre os mais elevados na classe dos oxidantes de acordo. O ozônio por sua vez pode ser combinado com metais e óxidos (O_3/Fe , O_3/MnO , O_3/Zn), além de radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio e ânion hidroxila (O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/OH^-) para atuar na oxidação avançada dos poluentes Huang; Dong; Tang, (1993).

Embora as aplicações de POAs fundamentados na combinação entre ozônio e metais como ferro valência zero (FVZ) e óxidos de ferro (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) tenham se mostrado significativamente eficiente para a degradação de poluentes de relevância ambiental como Clorofenol, corantes e pesticidas Fioreze et al., (2014), estes podem apresentar inconvenientes como problemas como manutenção e limpeza no sistema reacional e resíduos de metal em concentrações além dos limites permitido na água para reuso ou descarte final.

Estas limitações não ocorrem nos processos que utilizam somente ozônio para gerar o radical hidroxil (OH^\bullet), como o sistema O_3/OH^- que se caracteriza como um dos Processos de Oxidação Avançada de maior simplicidade pois ocorre

fundamentalmente pela conversão de ozônio (O_3) em radicais hidroxila ($OH\cdot$), em sistemas aquosos alcalinos.

Vale salientar que o ozônio é uma forma alotrópica da molécula de oxigênio e pode ser gerado por diferentes métodos, estando entre os mais comuns a eletrólise do ácido perclórico, descarga eletroquímica, irradiação com luz ultravioleta e descarga elétrica, conhecido como efeito corona onde o O_2 é convertido em O_3 , sendo que cada um destes processos exige gastos energéticos.

Outro aspecto relevante é que a aplicabilidade do método depende dos processos de transferência de massa gás/líquido, sendo fundamental o conhecimento e controle das variáveis que maximizam o processo e elevam sua viabilidade.

De qualquer forma, avanços tecnológicos têm colaborado para elevar a potencialidade de sistemas de ozonização, como por exemplo a possibilidade de se produzir ozônio a partir de ar atmosférico em reatores de melhor eficiência energética, além da disponibilidade de dispersores de gás em escala de microbolhas.

O objetivo do presente trabalho de conclusão de curso foi de avaliar o processo de degradação de 2,4-dinitrofenol através do sistema $O_3/OH\cdot$.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Avaliar a eficiência de degradação de 2,4-Dinitrofenol em solução aquosa utilizando processo de oxidação avançada mediada por ozônio.

2.2 ESPECÍFICOS

2.2.1 Avaliar a eficiência de transferência de ozônio para solução aquosa de dois tipos de reatores (contínuo e mistura agitada).

2.2.2 Avaliar o efeito do pH.

2.2.3 Avaliar a eficiência de degradação de 2,4-Dinitrofenol em solução aquosa.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PONTO DE VISTA AMBIENTAL

A questão ambiental tem sido amplamente discutida no contexto de desenvolvimento sustentável. A necessidade de equilibrar os avanços tecnológicos com o meio ambiente surgiu a partir da percepção de que a inovação tecnológica ao proporcionar aumento de produção, ao mesmo tempo contribui para o surgimento de grandes quantidades de resíduos que em muitos casos são de biodegradabilidade muito lenta, observando-se com isso acúmulos de lixos de origem urbana que possivelmente são descartados na natureza em grande parte de forma clandestina ou sem qualquer tipo de tratamento.

Conforme Cavalcante; Da Silva (2011), a partir da Revolução Industrial intensificou-se a produção de vários segmentos industriais, dentre eles destaca-se a indústria têxtil.

3.2 PRESERVAÇÃO DA ÁGUA

A água é um bem natural essencial para a vida e principalmente para o homem que necessita cada vez mais administrar o seu uso de forma consciente. Apesar do grande volume de água dos mares, a dessalinização ainda é feita a um custo muito alto e, portanto, praticamente toda a água utilizada para os mais variados fins vem das reservas de água doce. Conforme a Agência Nacional das Águas do total de água no planeta somente cerca de 2,5% é água potável, e dessa quantidade 80% concentra-se nas geleiras.

Entre as atividades que mais consomem água estão a indústria e a agricultura sendo que esta última no Brasil consome cerca de 72% das reservas brasileiras de água doce (ANA – Agencia Nacional das Águas).

Paul; Meyer (2001), diz que “Muitos centros urbanos se desenvolveram em torno dos rios, que eram a força vital do comércio. Esses usos comerciais dos rios ignoraram e degradaram os bens ecológicos que os rios oferecem, um fenômeno que continua até hoje quando a expansão urbana se acelera”.

3.3 EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS

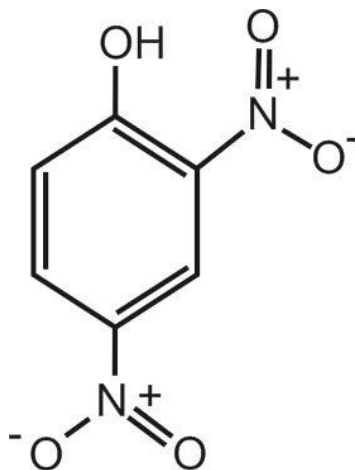
Em um parque industrial de uma cidade de médio porte, a variedade de produtos fabricados pode ser vasta, assim uma das principais e talvez a maior fonte de poluição urbana pode vir das indústrias. Vale salientar que Maroneze et al. (2014)

afirma que mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras existem e se fazem aplicar normatizando as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais. Nesse contexto, há uma busca constante por parte das empresas, poder público e dos consumidores pelo desenvolvimento sustentável.

3.4 2,4-DINITROFENOL

O 2,4-Dinitrofenol, 2,4-DNF pertence à lista dos poluentes prioritários, citado inclusive pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana Davis, (2014). Trata-se de um composto orgânico, nitroderivado, de fórmula molecular $C_6H_4N_2O_5$, com comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{máx}$) de 360 nm, cuja estrutura espacial se apresenta conforme a Figura 1.

Figura 1 - Estrutura Espacial da molécula de 2,4-Dinitrofenol



Fonte: Autoria própria, 2020.

Para Ferreira; Felice (2007), “Em altas concentrações, 2,4-Dinitrofenol (DNF) e outros nitrofenóis são tóxicos para humanos e animais, sendo a toxicidade causado por interferência no metabolismo da energia celular devido ao desacoplamento da fosforilação oxidativa. Embora tenha sido usado como medicamento para perda de peso no tratamento da obesidade, em 1938, o uso do DNF como droga para consumo humano foi proibido pela *Food and Drug Administration* dos EUA devido a várias mortes e ao desenvolvimento de cataratas entre alguns usuários.”.

De acordo com Lee et al. (2014), O 2,4-Dinitrofenol (2,4-DNF) é um sólido cristalino, ligeiramente solúvel em água e mais solúvel em solventes orgânicos como o etanol e éter. Tem sido usado como componente de explosivos e fungicidas; sua cor é amarela (Figura 2) e também tem sido utilizado em tecidos e corantes alimentares desde o final Século XIX.

Figura 2 - 2,4-Dinitrofenol em pó



Fonte: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:2,4-Dinitrophenol.jpg>

Casos agudos de intoxicação por compostos 2,4-DNF, incluindo casos fatais, foram relatados entre trabalhadores de fábricas de munições durante Primeira Guerra Mundial Lee et al., (2014).

De acordo com a USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), A exposição oral crônica ao 2,4-dinitrofenol em humanos e animais resultou na formação de cataratas e lesões cutâneas e causou efeitos na medula óssea e no sistema cardiovascular.

3.5 SISTEMAS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Apesar dos avanços no desenvolvimento de processo e produtos, incluindo programas de gerenciamento de resíduos e aumento de conscientização da população quanto as questões ambientais, existem ainda muitos aspectos a melhorar, sendo possível a verificação da ocorrência de diversas ações impactantes aos ecossistemas como o lançamento clandestino de efluentes líquidos e gasosos, uso de tecnologias não apropriadas para a remediação de resíduos, entre outros.

Para Almir; Pereira (2016) a poluição ocorre quando esses resíduos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico. O meio é considerado contaminado quando existir a mínima ameaça à saúde de homens, plantas e animais.

De maneira geral, para os efluentes líquidos são geralmente usados os sistemas convencionais de tratamentos de resíduos (processos Físico-Químicos ou tratamentos biológicos), onde ocorrem duas fases sendo: lodo gerado a partir da precipitação de sólidos em suspensão e a água que será devolvida ao meio ambiente.

Para os processos físico-químicos e sistema biológicos, apesar de tradicionais, são ineficientes na remoção de certos compostos como os carcinogênicos e refratários Otidene Rossiter Sá da Rocha, (2010). Assim, torna-se necessário recorrer a novas técnicas para decompor essas moléculas e nesse caso entre os tratamentos emergentes, destacando-se os Processo de Oxidação Avançada.

3.6 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os Processos de Oxidação Avançada, POAs, tem a finalidade de gerar o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), de acordo com Fioreze; Santos; Schmachtenberg (2014) este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos.

Para Maroneze et al. (2014) os principais POAs são químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton, Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Fotocatálise/US, Sono-Fenton), e eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton). Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora na eficiência que é maior que a simples soma das duas ou mais técnicas.

De acordo com a Tabela 1 verifica-se que os POAs do tipo $\text{O}_3/\text{OH}\cdot$ que utilizam ozônio como oxidante fazem parte da classe dos processos químicos homogêneos e sem irradiação e esse processo foi utilizado então para degradar o poluente 2,4-Dinitrofenol, objeto desse estudo. Vale ressaltar que a ozonização também pode ser utilizado para degradar outros tipos de corantes como reativos contendo cromóforos azo com grupos reativos, como por exemplo clorotriazina, vinil

sulfona, tricloro-pirimidina e dicloro-fluoropirimidina de acordo com Munyasamy et al. (2020).

Conforme Câmara (2017) “Considera-se que há três partes funcionais na molécula do corante para a determinação da cor: o cromóforo, o qual é um grupo de átomos com uma ou mais ligações insaturadas, sendo o principal responsável por determinar a cor da substância, pois absorve a luz em um determinado comprimento de onda; o auxocromo, ou grupos funcionais da molécula, que são substituintes doadores ou aceptores de elétrons e determinam a solubilidade da substância e intensificam a ação do cromóforo e conseqüentemente a coloração do produto; e o cromógeno, a própria estrutura colorante, geralmente caracterizada por anéis aromáticos onde o cromógeno e o cromóforo estarão presentes.”

Tabela 1 - Sistemas de Processos Oxidativos Avançados

PROCESSO	Homogêneo	Heterogêneo
Com Irradiação	O ₃ / UV	
	H ₂ O ₂ / UV	
	Feixe de Elétrons	TiO ₂ /O ₂ / UV
	US	TiO ₂ /H ₂ O ₂ / UV
	H ₂ O ₂ /US	
	UV/US	
Sem Irradiação	O ₃ / H ₂ O ₂	
	O₃ / OH-	ELETRO-FENTON
	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ (FENTON)	

Fonte: Adaptado de Huang; Dong; Tang, (1993)

3.7 OZÔNIO

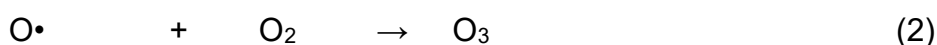
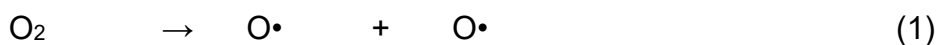
Conforme Almeida et al. (2004), “o ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação ($E_0 = 2,08$ V), superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como H₂O₂ e o próprio cloro.

Tabela 2 - Potencial de oxidação para agentes oxidantes convencionais.

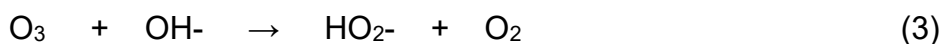
Agente Oxidante	Potencial Eletroquímico de Oxidação (POE, V)
Flúor	3,06
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

Fonte: Adaptado de Hassaan; Nemr, (2017)

Ainda de acordo com Almeida et al., (2004), o ozônio deve ser gerado *in situ*, ou seja, no momento da reação conforme mostrado nas equações (1) e (2), devido sua instabilidade ser na casa dos 3 segundos tornando-se assim o seu armazenamento praticamente impossível.



Assim, dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece especial atenção, uma vez que são os íons hidroxila ($\text{OH}\cdot$) que iniciam o processo de decomposição do ozônio”, Equações (3) e (4).

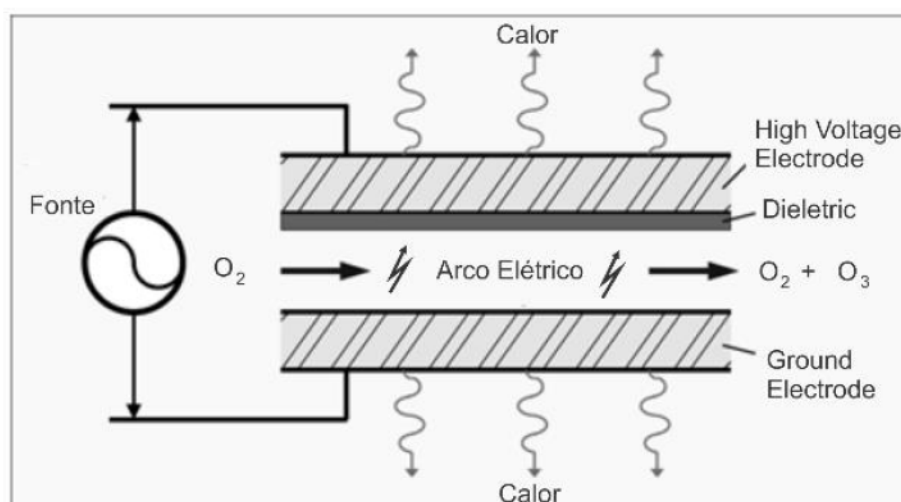


Dessa forma, devido o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) possuir potencial de oxidação ($E^0 = 2,80\text{V}$) superior ao do ozônio ($E^0 = 2,08\text{V}$), o torna uma espécie oxidante de especial interesse no tratamento de poluentes com POAs.

Poznyak; Chairez Oria; Posznyak (2018), mencionam que a geração do ozônio pode ocorrer utilizando como fonte de matéria prima o gás oxigênio comercial que no caso gera cerca de 6% de ozônio e também pode ser utilizado o ar onde o rendimento é de 1 a 3% de ozônio.

O autor ainda afirma que para ambos os casos, a técnica de geração é a de descarga elétrica, conhecida como efeito corona, Figura 3, ou seja, o ar ou o oxigênio passa entre dois eletrodos onde ocorre o bombardeamento de elétrons e quebra a molécula de oxigênio, na sequência ocorre a recombinação seletiva entre moléculas e átomos de oxigênio produzindo-se assim o ozônio, anteriormente mostrado nas equações (1), (2) e ilustrado na Figura 4 e Figura 5.

Figura 3 - Sistema interno do ozonizador (Efeito Corona)



Fonte: Adaptado de Schiavon et al. (2012)

Figura 4 - Reação genérica de formação do ozônio



Fonte: Adaptado de Álvarez; Garrido; Tecnológico (2008)

Figura 5 - Ozonizador utilizado nos experimentos



Fonte: Autoria própria, 2020.

Além disso, quando em contato com a água o ozônio pode proporcionar reações por duas vias “de acordo com as Equações 3 e 4, a decomposição do ozônio pode ser acelerada pelo aumento do pH ou pela adição de peróxido de hidrogênio. Desta maneira, a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos durante a ozonização pode ocorrer via ozônio molecular (reação direta - predominante em meio ácido) ou radical hidroxila. (Reação indireta - predominante em meio alcalino), embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos” Almeida et al., (2004).

3.7.1 Eficiência de Transferência de Ozônio (Gás/Líquido)

Apesar da sua elevada potencialidade com agente oxidante, o sucesso do uso do ozônio para o tratamento de efluentes líquidos está diretamente ligado com os mecanismos de transporte da fase gasosa para a fase líquida e pode ser calculada pela diferença entre a concentração de ozônio afluente (feed-gas) e a concentração efluente (off-gas) ao sistema reacional Souza, (2009).

A transferência do ozônio para a água é usualmente baseada em processos heterogêneos que envolvem transferência de massa do ozônio por meio de bolhas, através da interface gás/líquido para a água. A transferência do ozônio para a água começa com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas.

Posteriormente o ozônio é incorporado à massa líquida através da interface gás-líquido.

Ainda de acordo com Souza, (2009) a mistura do gás na água pode ser realizada por difusores porosos ou tubos sintetizados. Para exemplificar, na Figura 6 está ilustrado uma aplicação através de pedra porosa em solução de índigo.

Outro fator importante nos processos de transferência de ozônio é o tamanho da bolha, pois afeta diretamente a área de contato entre o gás e líquido (Summerfelt; Hochheimer et al., (2011).

Figura 6 - Microbolhas sendo dispersadas no meio reacional de Índigo



Fonte: Autoria própria, 2020.

Assim, conforme Laplanche et al. (1991) citado por Souza (2009), a escolha do dispositivo de dissolução e mistura deve ser baseada na qualidade da água e no objetivo da aplicação do ozônio. O difusor de bolhas finas (placa porosa) e a unidade de contato compartimentada são os mais utilizados para as mais diversas aplicações. Estes dispositivos são mostrados na Figura 7.

Figura 7 - Placa porosa difusora de microbolhas

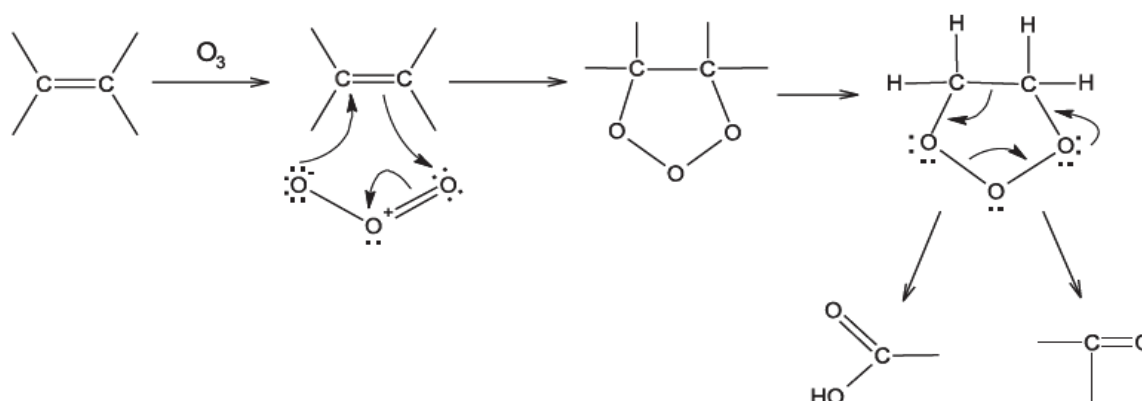


Fonte: Autoria própria, 2020.

3.8 MECANISMOS DE REAÇÕES COM OZÔNIO

Quando ocorre a reação direta, os mecanismos propostos, segundo Mahmoud e Freire (2007) seguem o mecanismo de Criegee, Figura 8.

Figura 8 - Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee

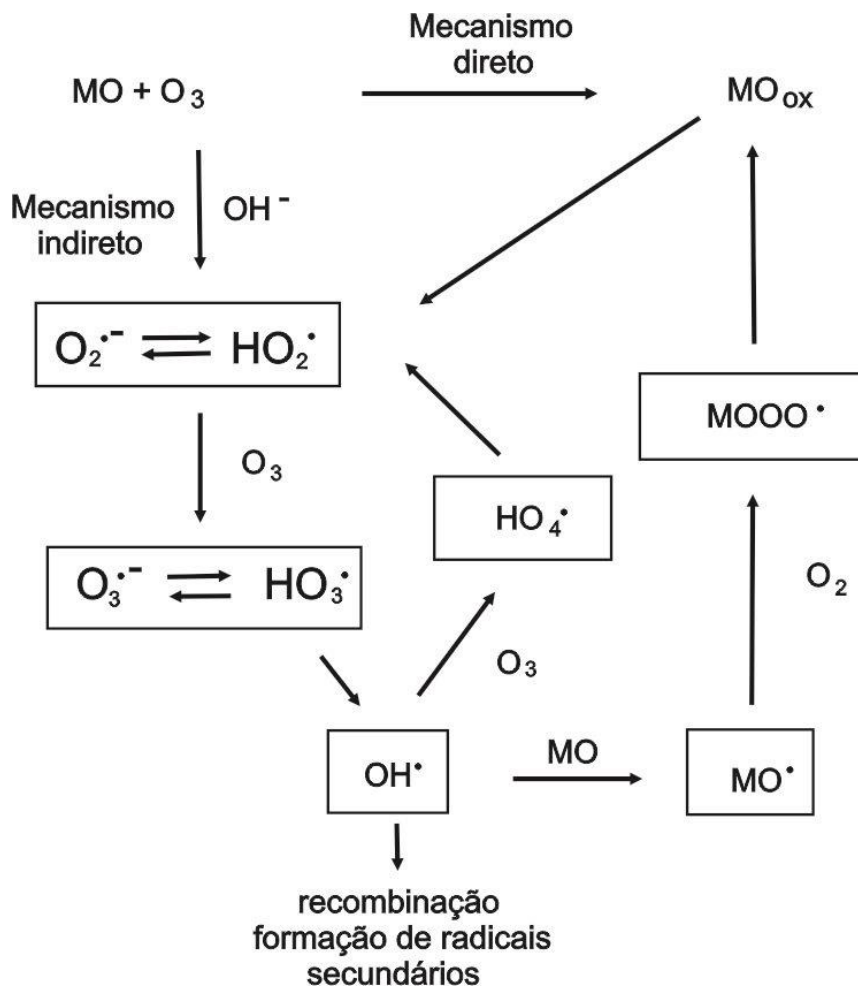


Fonte: Adaptado de Mahmoud; Freire (2007)

O ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono via mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise). Além disso a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio não promove a mineralização completa do poluente em CO_2 e H_2O e muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e $10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, dependendo das espécies envolvidas Mahmoud e Freire, (2007). Ainda para o autor, a limitação cinética e a baixa taxa de mineralização podem ser contornadas pela alta reatividade das reações indiretas do ozônio em meio aquoso

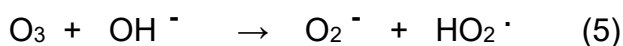
através da sua reação com o ânion hidroxila, que leva à formação de radicais hidroxila OH^\bullet espécie capaz de oxidar uma ampla gama de compostos, sendo que o mecanismo proposto é dividido em três partes conforme Figura 9.

Figura 9 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso

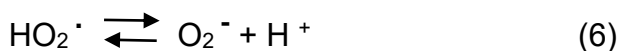


Fonte: Adaptado de Mahmoud; Freire (2007)

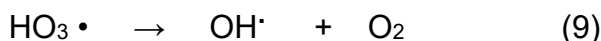
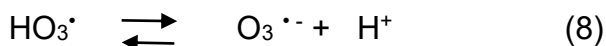
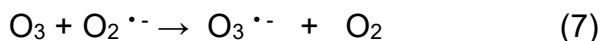
A partir desses mecanismos o autor propõe as seguintes etapas: a iniciação onde a reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$ e do radical hidroperoxila HO_2^\bullet :



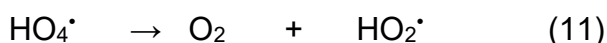
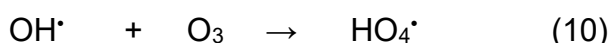
O radical hidroperoxila apresenta um equilíbrio ácido-base:



Na propagação o anion radical ozonóide ($O_3^{\cdot -}$) formado da reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$) decompõe-se, muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila.



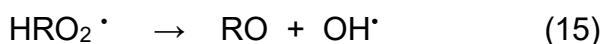
O OH^{\cdot} pode reagir com o ozônio da seguinte maneira:



Com o decaimento de HO_4^{\cdot} para O_2 e HO_2^{\cdot} a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem OH^{\cdot} para radicais superóxidos $O_2^{\cdot -}$ e/ou HO_2^{\cdot} promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas, R, também podem agir como promotoras.



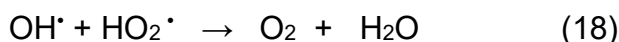
Se oxigênio está presente, radicais orgânicos peroxi ROO^{\cdot} Podem ser formados. E estes podem reagir em seguida, eliminando $O_2^{\cdot -}/HO_2^{\cdot}$ e entrando na reação em cadeia.



E a terminação se dá com algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com a radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem $O_2^{\cdot -}/HO_2^{\cdot}$, atuando como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais:



A combinação destas reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxilas:



3.8.1 Degradação de compostos Fenólicos

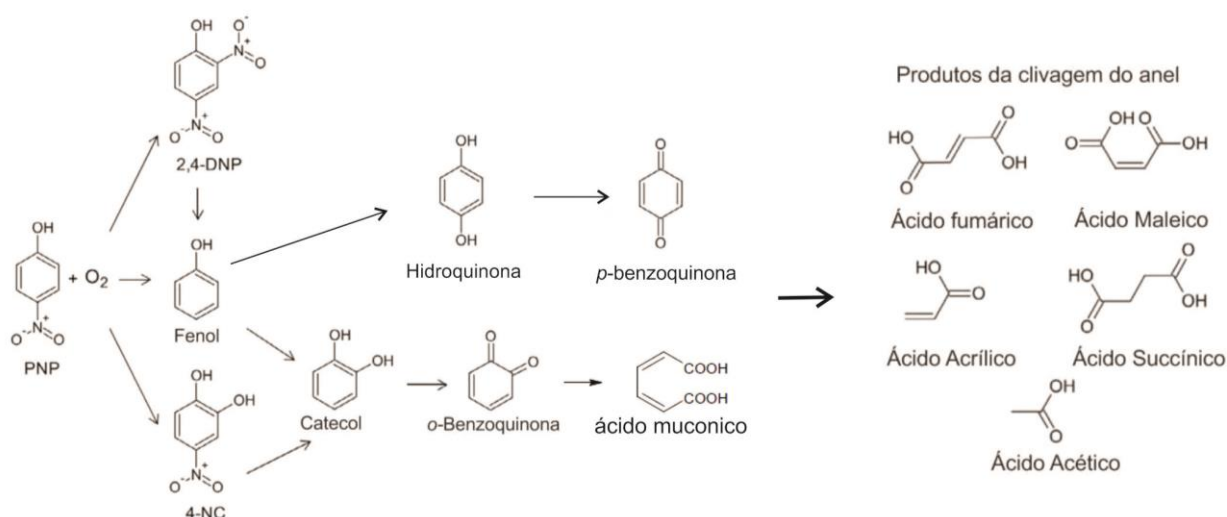
De acordo com Britto e Rangel (2008), no caso dos processos baseados em ozônio, a presença de moléculas sequestrantes de radicais livres tem um efeito significativo no desempenho da oxidação. Isto ocorre porque se requer um elevado consumo de ozônio para alcançar os níveis padrões de descarte do efluente contaminado, além de poderem levar à formação de co-produtos orgânicos mutagênicos, como os cloro-aromáticos e aromáticos policondensados, dentre outros.

Suzuki; Araki; Yamamoto (2015), constatou uma baixa taxa de decomposição de fenol usando apenas O_3 em seus experimentos inicialmente feitos em pH 6. Assim o autor atribuiu essa taxa de remoção à baixa geração de radicais $\cdot OH$. O autor também relatou que sob condições alcalinas e usando o sistema O_3 -UV foram obtidos melhores resultados na decomposição dos compostos orgânicos.

Para Kavitha; Palanivelu (2005), o radical OH^\cdot pode atuar como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação.

Os fenóis, incluindo o 2,4-DNF são intermediários da degradação do *p*-Nitrofenol conforme descrito por Xiong et al. (2019), Figura 10, onde em seus experimentos com POAs demonstrou as possibilidades de mineralização de compostos fenólicos por estes Processos de Oxidação Avançada.

Figura 10 - Intermediários da degradação do 2,4-DNF



Fonte: Adaptado de Xiong et al. (2019)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SOLUÇÃO DE 2,4-DINITROFENOL

O poluente usado como substrato modelo 2,4-Dinitrofenol, Sigma-Aldrich 98%, foi de grau reagente e utilizado sem purificação prévia Figura 11 na forma de solução aquosa de concentração de 20 mg.L^{-1} , conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 11 - 2,4-Dinitrofenol



Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 12 - Solução 20 mg.L^{-1} de 2,4-Dinitrofenol



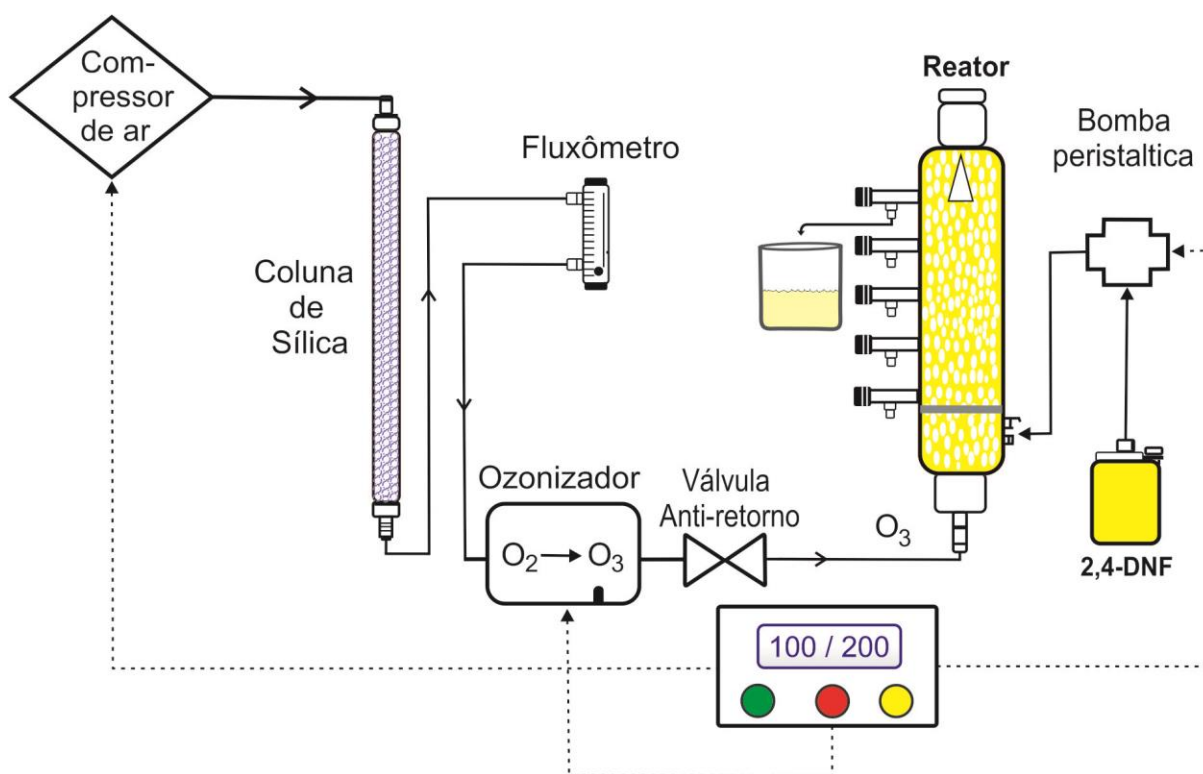
Fonte: Autoria própria, 2020

Para os ensaios de tratabilidade foram preparados porções de 500 mL de DNF sendo os pHs ajustados, dentro da faixa de pH 3,0 e 9,0.

4.2 PRODUÇÃO DE OZÔNIO E SISTEMA REACIONAL

O ozônio foi produzido através da captação direta de ar atmosférico seco via coluna de sílica. O sistema reacional, Figura 13, foi desenvolvido em escala de laboratório, composto de central de chave seletora, um ozonizador comercial com capacidade de 50 mg/h , um fluxômetro graduado em mL.h^{-1} , uma coluna de sílica gel e dois reatores em escala laboratorial operados em modo de fluxo contínuo com (capacidade de 150 mL) e modo batelada com mistura agitada (300 mL).

Figura 13 - Sistema Reacional

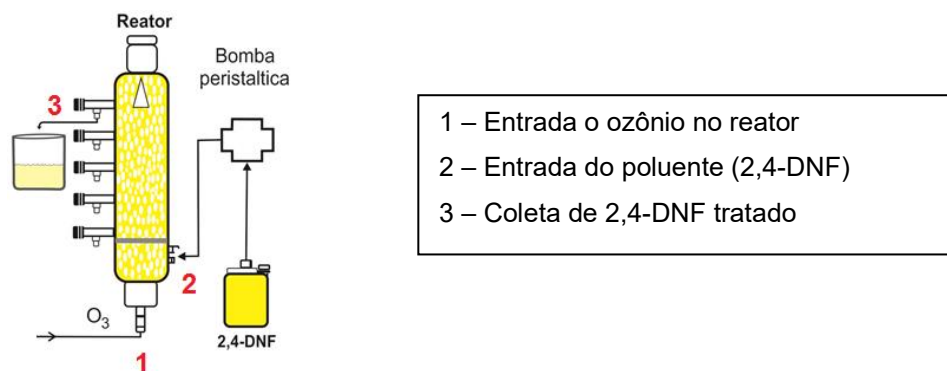


Fonte: Autoria própria, 2020.

O funcionamento do sistema se deu a partir da entrada de ar atmosférico por meio de um compressor que na sequência passa pela coluna de sílica gel para reter a umidade. O ar seco então segue para fluxômetro previamente ajustado na dosagem desejada, após isso segue em direção ao ozonizador que conforme demonstrado em 3.7, Figura 3, onde é feita a conversão de oxigênio em ozônio.

Antes do ozônio entrar no reator este passa por uma válvula anti-retorno, esta tem a função de impedir que a solução do reator siga em contracorrente (em direção ao ozonizador) podendo causar avarias no mesmo. Em seguida o ozônio entra no reator na primeira entrada na parte inferior deste, praticamente ao mesmo tempo entra na segunda entrada na parte inferior do reator o poluente a ser tratado neste caso o 2,4-DNF, conforme Figura 14.

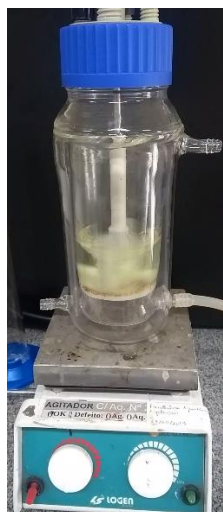
Figura 14 - Esquema do reator em fluxo contínuo



Fonte: Autoria própria, 2020.

Dessa forma a alimentação se deu através do bombeamento da solução de 2,4-DNF em pH previamente ajustado a um fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e taxa de retenção hidráulica (TRH) de 150 minutos. O tratamento em modo batelada foi realizado de modo similar ao descrito pelo esquema 13 com substituição do reator em fluxo contínuo pelo reator batelada com mistura agitada ilustrado pela Figura 15.

Figura 15 - Reator de batelada com mistura agitada



Fonte: Autoria própria, 2020.

4.3 CONTROLE ANALÍTICO

4.3.1 Tempo de Retenção Hidráulica (TRH)

O tempo de retenção hidráulica foi determinado especificamente para o reator de fluxo contínuo através da medição (através de proveta) do volume produzido em função do tempo.

4.3.2 Determinação de pH

As determinações de pH para verificação de seu efeito junto ao processo de oxidação avançada mediada por ozônio foram realizadas através do medidor portátil de pH marca Akron modelo Kr22 com precisão $\pm 0,1$ unidades de pH, previamente calibrado com tampões de pH 4,0; 7,0 e 10,0. Para os ajustes de pH foram utilizadas soluções de ácido clorídrico e Hidróxido de Sódio na concentração $0,01 \text{ Mol.L}^{-1}$.

4.3.3 Determinação da eficiência de degradação de 2,4-dinitrofenol

As porcentagens de degradação do 2,4-Dinitrofenol foram determinadas a partir de medições espectrofotométricas das absorvâncias das soluções antes e após os ensaios de oxidação avançada conforme indicado na equação 1.

Equação 1 - Cálculo das porcentagens de degradação do 2,4-Dinitrofenol

$$\% \text{ Degradação (2,4-Dinitrofenol)} = \left| \frac{\text{Abs}_f - \text{Abs}_i}{\text{Abs}_i} \right| \times 100$$

Onde Abs_f = absorvância final do lambda máximo do DNF; Abs_i = absorvância inicial do lambda máximo do DNF ($\lambda_{\text{máx}} = 360 \text{ nm}$).

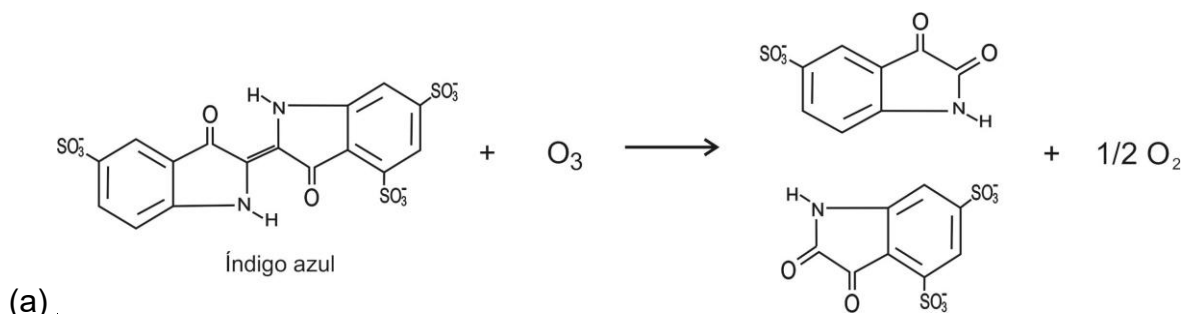
4.3.4 Determinação Espectrofotométrica de 2,4-dinitrofenol (2,4-DNF)

As análises foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Lambda 45. A obtenção dos espectros foi realizada com cubetas de quartzo de 1cm de caminho ótico, num intervalo de comprimento de onda de 200 a 600 nm, passo 2 nm, compreendendo, assim, as regiões do visível e do ultravioleta do espectro eletromagnético.

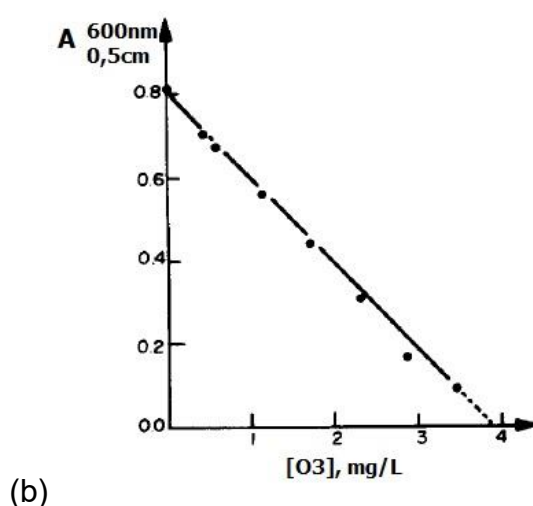
4.3.5 Determinação de Ozônio em Solução Aquosa

A Concentração de ozônio absorvido pela fase aquosa foi determinado através do reagente de Índigo trissulfonato ($\lambda_{\text{máx}} = 605 \text{ nm}$, $\epsilon = 23.800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) na forma de solução aquosa $0,1 \text{ M}$. Tal substância reage de forma seletiva com ozônio que promove sua descoloração pela quebra do grupo cromóforo conforme indicado na Figura 16, sendo a absorvância inversamente proporcional a concentração do ozônio reagente Bader; Hoigne (1982).

Figura 16 - (a) Descoloração de índigo trissulfonato por ozônio reativo; (b) Curva absorcimétrica abs (600nm) versus concentração de ozônio.



Fonte: adaptado de Polli, (2011).

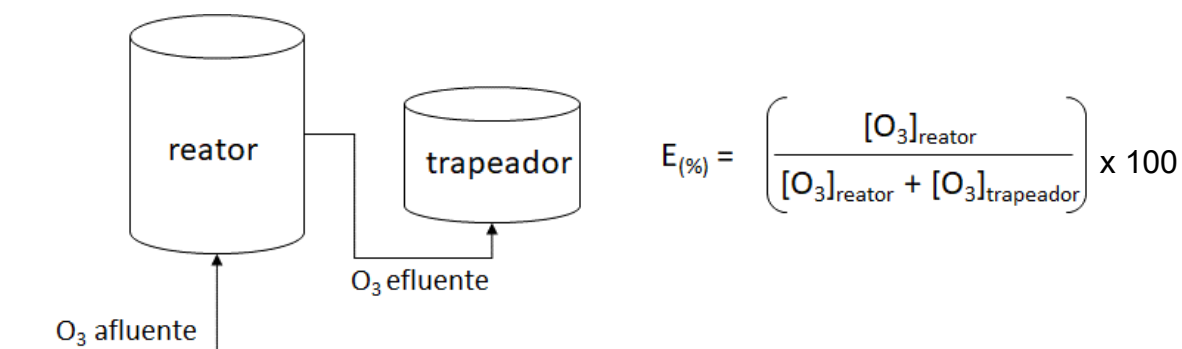


Fonte: (Bader; Hoigne (1982)

4.3.6 Determinação da Eficiência de transferência de Ozônio para solução aquosa

Algumas variações nos sistemas reacionais podem afetar a eficiência de transferência de ozônio e por consequência, a eficiência de degradação do processo. Neste trabalho, o parâmetro Eficiência de transferência de ozônio foi obtido segundo a metodologia descrita Souza, (2009) modificada, através da diferença entre a concentração de ozônio afluyente e efetivamente absorvido por uma solução aquosa de índigo-trissulfonato 0,01M presente no reator de ensaio e a concentração do gás efluente ao reator e reagente com a solução trapeadora composta pela mesma solução de índigo em determinado intervalo de tempo, conforme indicado na Figura 17.

Figura 17 - Esquema do método de determinação da Eficiência de transferência de Ozônio para a fase aquosa



Em um ensaio típico, foi colocado no reator e no frasco trapeador (Elernemyer) respectivamente 150 mL e 200 mL de solução de índigo 0,01M, estando ambas soluções sob constante agitação magnética e alimentação de O_3 segundo uma relação cíclica tempo ozonização versus aeração de 100/200.

Foram caracterizados os dois tipos de reatores ilustrados pela Figura 18, sendo que se mantiveram constantes os parâmetros como quantidade de solução, pH e taxa de ozonização para ambos os sistemas.

Figura 18 - Tipos de reatores testados

Reator 1



Reator 2

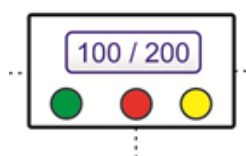


Fonte: Autoria própria, 2020.

4.4 TRATAMENTO EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

Colocou-se o Becker contendo solução de 2,4-Dinitrofenol na entrada do reator conforme especificado na Figura 13 e na saída do reator, colocou-se um Becker de 50 mL para a coleta do poluente tratado. Após esse procedimento conectou-se o aparelho na alimentação de energia elétrica. De acordo com a Figura 19 (Central de Chave Seletora), cada botão possui uma função diferente como segue:

Figura 19 - Central de Chave Seletora



Fonte - Autoria própria, 2020.

Verde – Liga a alimentação de matéria prima para o ozônio (O₂ ou ar atmosférico);

Vermelho – Liga o Ozonizador;

Amarelo – Liga a alimentação do poluente (2,4-DNF).

Sendo que a taxa de ozonização no meio reacional foi de 50% sendo 200 segundos de ar para 100 segundos de ozônio, Figura 19. Uma vez preparado o sistema reacional, ligou-se primeiro a alimentação de ar e ao mesmo tempo ligou-se o botão de acionamento do ozonizador em seguida ligou-se o botão amarelo da alimentação do 2,4-DNF para injeção deste no reator.

Antes de coletar a primeira alíquota, ajusta-se o gotejamento na saída do topo conforme especificado em 4.4 onde para cada intervalo de 3 (três) segundos ajustou-se a caída de uma gota. Após esse procedimento, coletou-se 50 mL para descarte e em seguida coletou-se 5 alíquotas de 50 mL, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de tratamento

Alíquota	1	2	3	4	5
Volume	50	50	50	50	50
Volume acumulado (mL)	50	100	150	200	250
Tempo total (min)	50	100	150	200	250

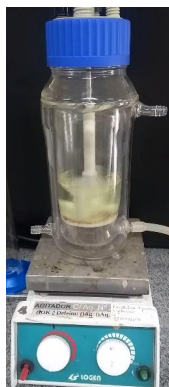
Fonte: Autoria própria, 2020.

Sendo que este procedimento foi conduzido para soluções de 2,4-DNF a diferentes pHs (3,0; 5,0; 7,0 e 9,0). Ao término dos tratamentos, amostras resultantes foram analisadas em espectrofotômetro ultravioleta visível com duplo feixe e varredura, Anexo II, para determinação da eficiência de degradação de 2,4-DNF e obtenção de perfil espectral.

4.5 TRATAMENTO EM REATOR BATELADA COM MISTURA AGITADA

Foi utilizado um reator convencional de 400 mL de capacidade fabricado em vidro borossilicato com mistura rápida proporcionada por agitador magnético tipo âncora e inserção de ar/O₃ via placa poroso em vidro sinterizado tipo G2. O reator (Figura 20) foi conectando ao sistema reacional descrito no item 4.3 sendo conduzido estudos de degradação de 2,4-DNF em pH 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0.

Figura 20 - Reator batelada de mistura agitada

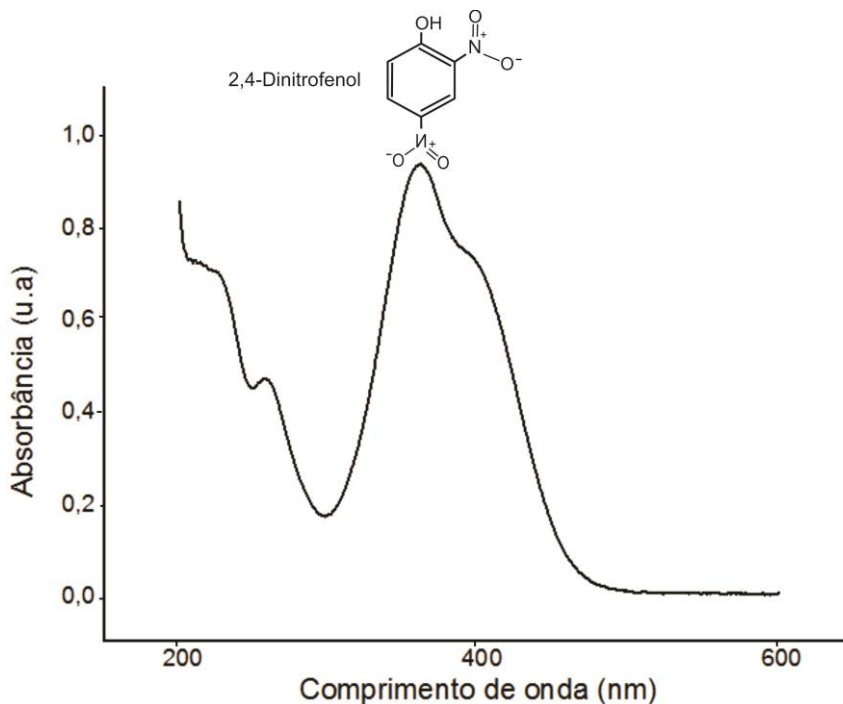


Fonte: Autoria própria, 2020.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO MODELO (2,4-DINITROFENOL)

A Figura 21 ilustra o espectro ultravioleta visível obtido experimentalmente na análise de uma alíquota de 2,4-DNF 20 mg/L na faixa de 190 a 600 nm onde mostra que a máxima absorção, $\lambda_{\text{máx}}$, se dá em 360 nm e é atribuído a conjugação do fenol com o grupo cromóforo -NO₂.

Figura 21 - Espectro UV-VIS de 2,4-Dinitrofenol

Fonte: Autoria própria, 2020.

5.2 EFICIÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE OZÔNIO

No presente trabalho, buscou-se inicialmente caracterizar, comparativamente a Eficiência de transferência de ozônio dos dois reatores propostos (Fluxo contínuo e batelada). Vale ressaltar que a verificação da eficiência nesse caso se deu pela observação do grau de descoloração das soluções de índigo-trissulfonato tanto no reator de coluna quanto no Erlenmeyer (solução trapeadora). O cálculo da eficiência de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida foi feito a partir da equação 2.

Equação 2 - Cálculo da porcentagem de transferência de massa do ozônio da fase líquida para a fase gasosa

$$E_{(\%)} = \left(\frac{[\text{O}_3]_{\text{reator}}}{[\text{O}_3]_{\text{reator}} + [\text{O}_3]_{\text{trapeador}}} \right) \times 100$$

Na Tabela 4 observamos que houve pouca diferença de transferência de massa do ozônio (fase gasosa) para a fase líquida no reator 1 (Reator de fluxo contínuo), resultando-se assim em eficiência de 56%. Em contrapartida no sistema

de mistura agitada em batelada (Reator 2) o resultado foi de 97%, o que demonstrou transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida foi superior.

Tabela 4 - Concentrações resultantes de ozônio observadas nas soluções reacionais e trapeadores para reatores do tipo coluna e mistura agitadas

Reator 1 (reator coluna, fluxo contínuo)	Reator 2 (reator mistura agitada, batelada)
Abs [Indigo] _{reator} = 3,1 mg/L O ₃	Abs [Indigo] _{reator} = 4 mg/L O ₃
Abs [Indigo] _{trapeador} = 2,4 mg/L O ₃	Abs [Indigo] _{trapeador} = 0,1 mg/L O ₃
56%	97%

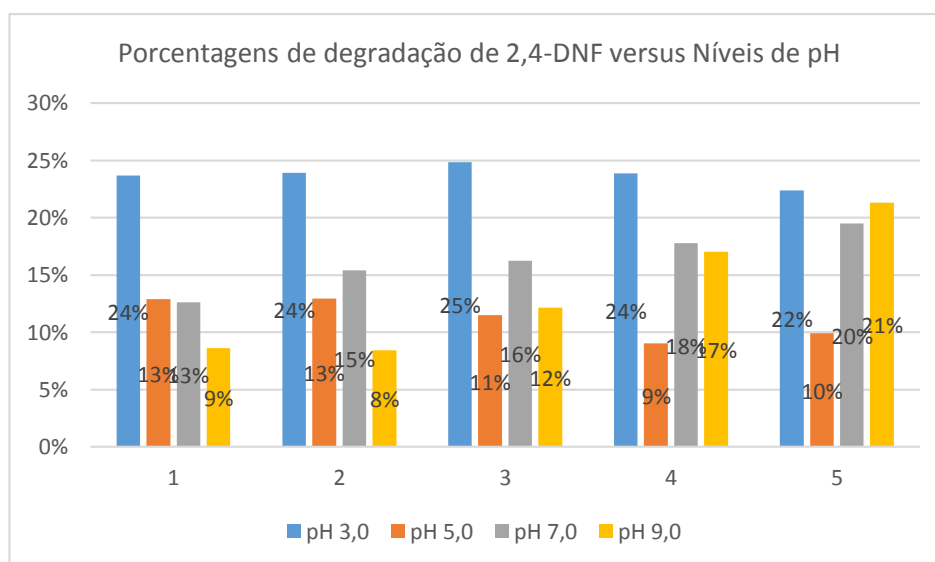
Fonte: Autoria própria, 2020.

Vale ressaltar que as diferenças de configuração do sistema reacional estão na placa porosa e agitação. Dessa forma estes resultados levam a crer que uma das possíveis variáveis responsáveis pela melhor eficiência do sistema foram o tamanho da bolha e a agitação mais eficiente, que possivelmente ofereceu melhor contato entre o ozônio gasoso e a solução aquosa do índigo no reator do tipo batelada.

5.3 Degradação de 2,4-DNF em reator de fluxo contínuo

No gráfico 1 ilustrado na figura 22 é apresentada uma visão geral das porcentagens de degradação do 2,4-Dinitrofenol.

Figura 22 – Gráfico 1 - Porcentagens da degradação entre as faixas de pHs estudadas.

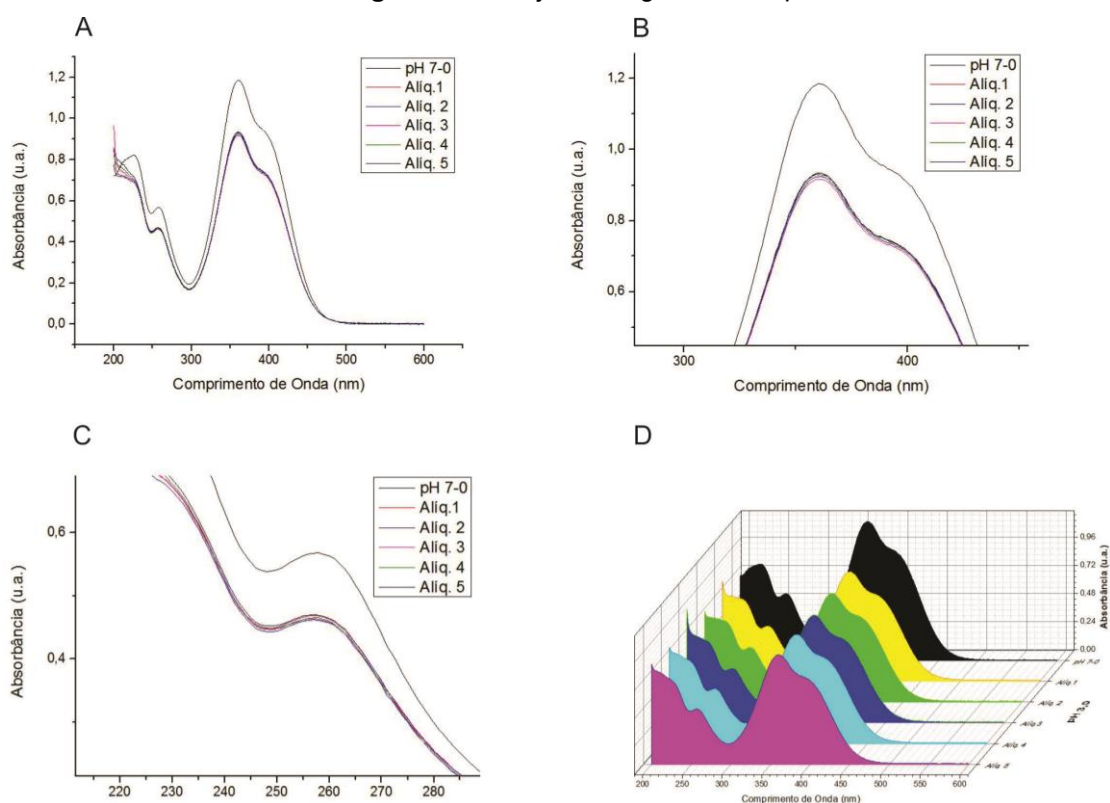


Fonte: Autoria própria, 2020.

De acordo com o Gráfico 1 da figura 22, as melhores eficiências de degradação foram obtidas em pHs ácidos. O fato destas serem relativamente pequenas, sugere que, nas condições deste estudo, a natureza da degradação promovida sobre o composto modelo possivelmente não envolve processos de degradação mais efetivos, típicos de sistemas de oxidação avançada (mineralização via oxidação por radicais livres).

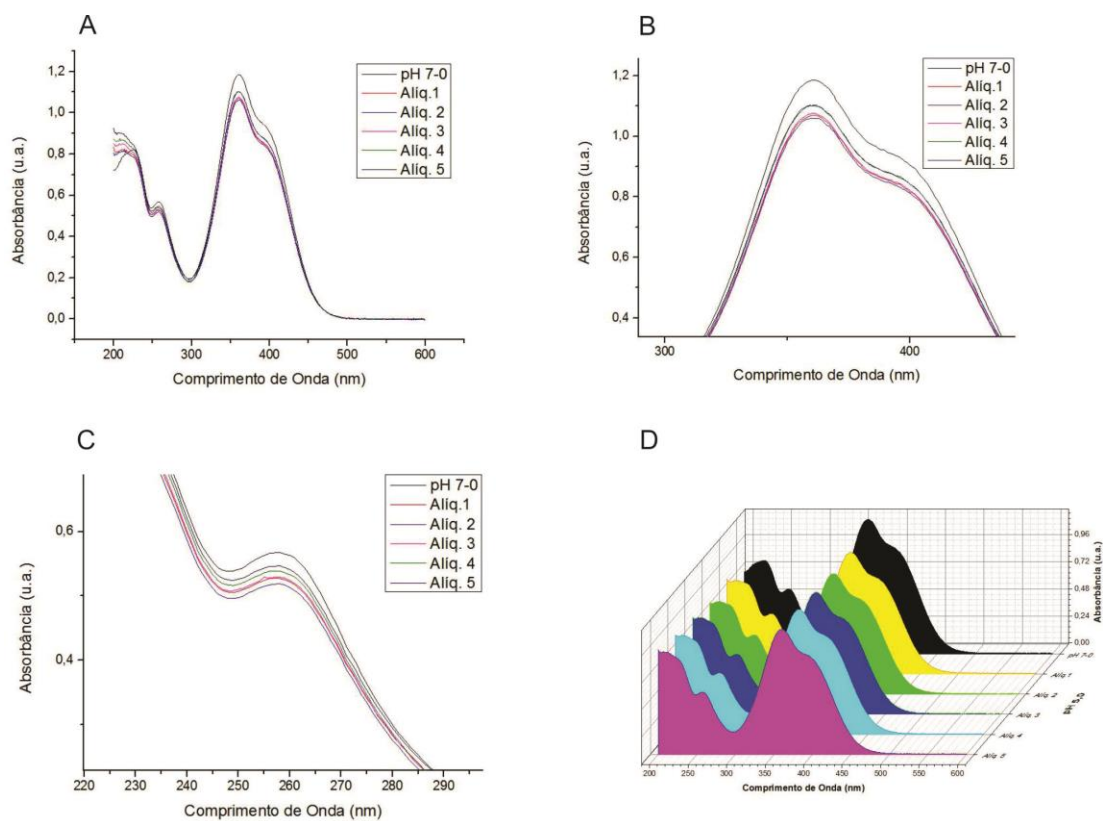
Para aprofundamento dos estudos foram feitas análises em espectrofotômetro ultravioleta visível com duplo feixe e varredura, Anexo I, onde foram gerados gráficos cuja demonstrações estão nas Figuras 23, 24, 25 e 26.

Figura 23 - Conjunto de gráficos em pH 3,0.



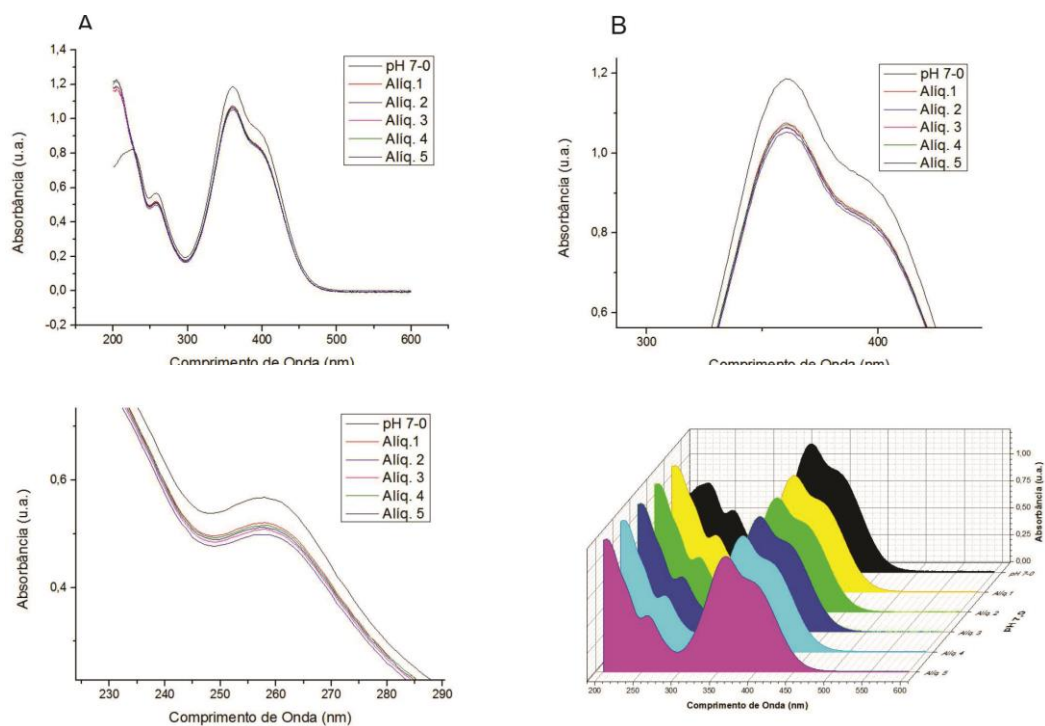
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 24 - Conjunto de gráficos em pH 5,0.



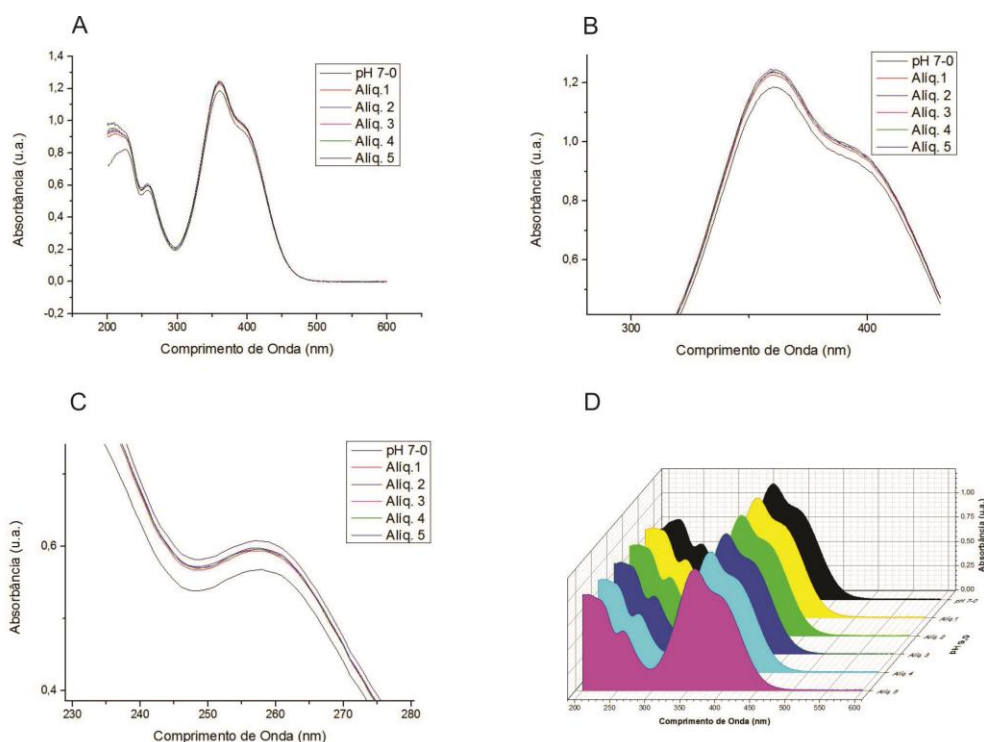
Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 25 - Conjunto de gráficos em pH 7,0



Fonte: Autoria própria, 2020.

Figura 26 - Conjunto de gráficos em pH 9,0.



Fonte: Autoria própria, 2020.

Legenda:

A = Conjunto de linhas espectrais; B = Ampliação do ombro característico de 2,4-DNF em 360 nm
 C = Ampliação da região em torno de 260 nm; D = Espectro UV-VIS em três dimensões

Ocorre que para Mahmoud; Freire (2007) em pH igual ou abaixo de 4,0 predomina a quebra de compostos orgânicos pelo ozônio (ozonólise) por via direta e com constantes cinéticas mais lentas, ou seja, leva-se mais tempo para degradar o poluente em relação à degradação por via indireta dependendo das espécies envolvidas e devido ser uma reação seletiva.

Ainda para o autor, “as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO e H₂O, sendo intermediários de degradação aromáticos (atuando sobre os grupamentos -NO₂) os principais produtos desse tipo de reação” e que, em pH acima de 10 a taxa de degradação ocorre por via indireta, ou seja os radicais hidroxila (OH•) serão os agentes responsáveis pela degradação do poluente, com possibilidade de mineralização do mesmo.

5.4 DEGRADAÇÃO DE 2,4-DNF EM REATOR DE BATELADA COM MISTURA AGITADA

Assim como nos estudos com o reator em fluxo contínuo (coluna), também foram conduzidos ensaios de tratabilidade com o reator em batelada de mistura agitada com o intuito de se avaliar comparativamente a potencialidade do sistema em relação a degradação de 2,4-DNF 20 mg.L⁻¹.

As condições experimentais foram: 150 mL da solução de 2,4-DNF, fluxo em 1,5 mL.h⁻¹ de ozônio, ambos sob agitação. A relação de ozonização versus tempo de tratamento foi de 100/200 e o processo de tratamento foi em batelada.

Na Tabela 5 estão especificadas as condições de tratamento de 2,4-DNF, onde foram retiradas alíquotas de 10 mL nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos para os pHs 3,0; 7,0 e 11,0.

Assim, os resultados desses tratamentos estão apresentados na Figura 27 (A, B e C) onde é possível perceber visualmente o gradiente de descoloração das amostras dentro dos tubos de ensaio a partir da amostra inicial.

Tabela 5 - Condições para novos experimentos com 2,4--DNF

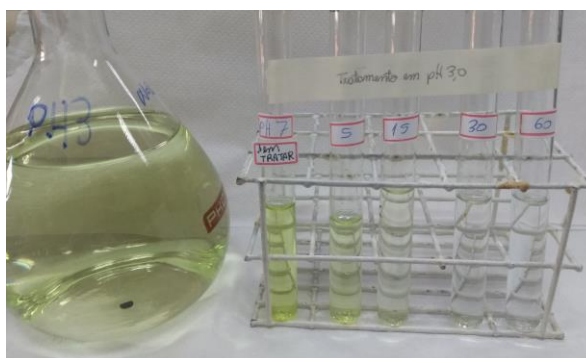
Tempo de tratamento (min)	pH 3,0	pH 7,0	pH 11,0
5	10 mL	10 mL	10 mL
15	10 mL	10 mL	10 mL
30	10 mL	10 mL	10 mL
60	10 mL	10 mL	10 mL

Após todos os tratamentos, a amostra foi ajustada em pH 7,0 e não foi submetida a qualquer tratamento.

Fonte: Autoria própria, 2020.

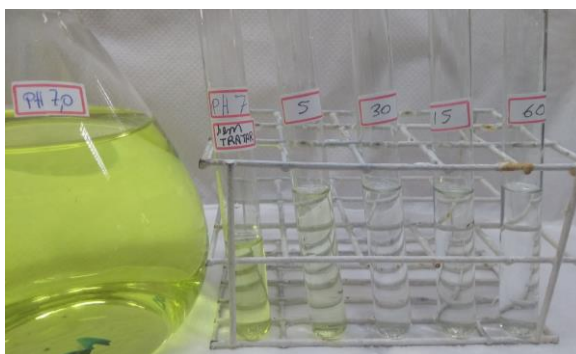
Figura 27 - (A, B e C), novos tratamentos de 2,3-DNF para os respectivos pHs 3, 0; 7,0 e 11,0

A) pH 3,0



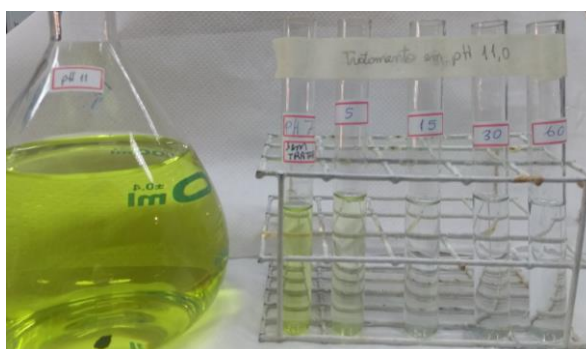
Fonte: Autoria própria, 2020.

B) pH 7,0



Fonte: Autoria própria, 2020.

C) pH 11,0



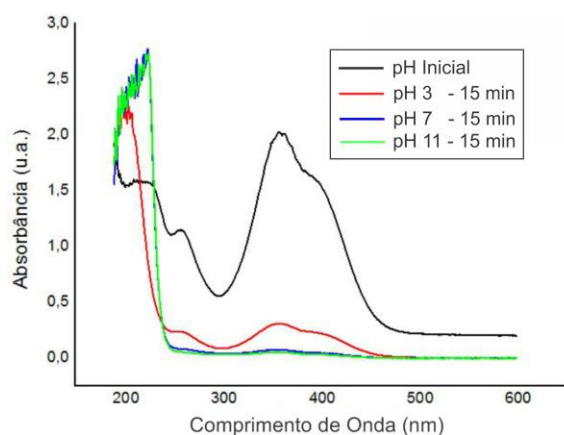
Fonte: Autoria própria, 2020.

Na Figura 27 (A, B e C) percebe-se que houve a descoloração gradativa respectivamente nos tempos de 5, 15, 30 e 60 minutos, relativamente ao pH 7,0 (1º tubo de ensaio da esquerda para a direita identificado como amostra sem tratamento). Além disso, para todos os pHs estudados no tempo de 60 minutos vê-se que a solução está praticamente descaracterizada da cor inicial.

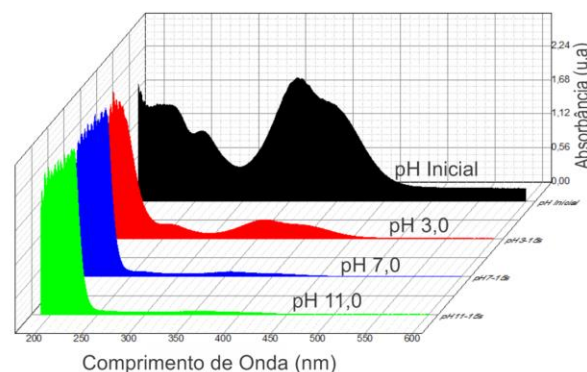
Para aprofundamento dos estudos nessa etapa foram feitas análises em espectrofotômetro ultravioleta visível, para obtenção dos seus respectivos espectros de varredura conforme ilustrados na figura 28. No entanto foram medidas as absorvâncias apenas para o tempo de 15 e 60 minutos.

Figura 28 - Gráficos de linhas e tridimensionais (3D) dos tratamentos em tempos de 15 e 60 segundos para pH 3,0, 7,0 e 11,0.

A) Gráfico de linhas para pHs 3,0; 7,0 e 11,0 (15min)

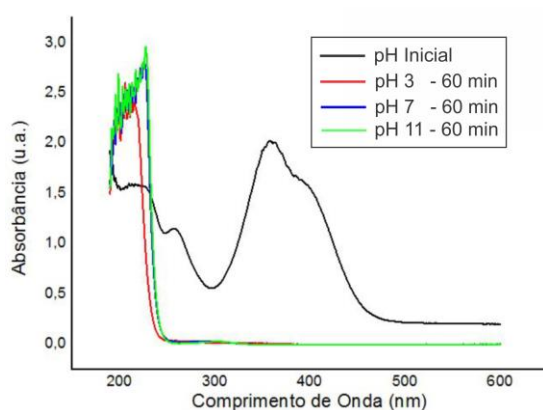


A) Gráfico 3D para pHs 3,0; 7,0 e 11,0 (15min)

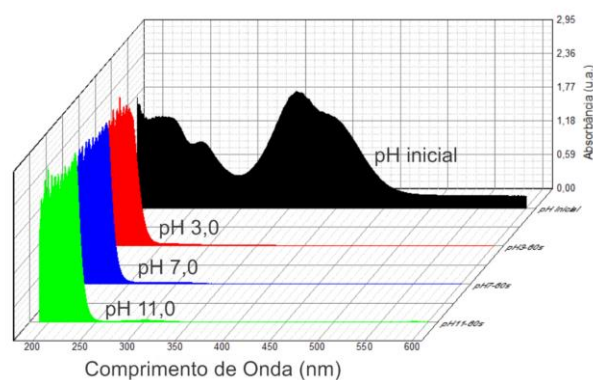


Fonte: Autoria própria, 2020.

B) Gráfico de linhas para pHs 3,0; 7,0 e 11,0 (60min)



B) Gráfico 3D para pHs 3,0; 7,0 e 11,0 (60min)



Fonte: Autoria própria, 2020.

Como pode ser observado na Figura 27 fica evidente que relativamente a maior eficiência de transferência de ozônio caracterizada para o reator do tipo batelada agitada se traduziu em uma melhor degradação do 2,4-DNF não se limitando as absorções da região visível do espectro eletromagnético, mas também reduzindo completamente as absorções típicas de anel aromático sugerindo uma degradação mais efetiva típica de processos de oxidação avançada. Outro fator que também pode caracterizar a ocorrência do POA é o efeito do pH, onde o pH alcalino mostrou-se mais efetivo na possível ocorrência da formação de radicais hidroxila a partir do íon hidroxila conforme indicado pelas equações 3 e 4.

5.4.1 Cálculo do percentual de degradação

A tabela 6 ilustra a porcentagem de degradação do 2,4-DNF determinada através da equação 1 (item 4..3.3), a qual resultou em 98,5%.

Tabela 6 - Dados experimentais do tratamento de 2,4-DNF em pH 11,0

Tempo (min)	Absorbância Inicial (u.a)	Absorbância Final (u.a.)	Degradação 2,4-DNF (%)
60	1,22	0,0189	98,5%

Fonte: Autoria própria, 2020.

Estes resultados obtidos são superiores aos encontrados por Somensi et al., (2010) que também estudou Processo de Oxidação Avançada usando apenas ozonização e em planta escala piloto e obteve 40,6% de remoção de cor em pH ácido e 67,5% em pH alcalino. Em contrapartida Ciardelli; Capanelli; Bottino (2001), a partir da aplicação de POAs usando diferentes dosagens de ozônio, encontraram em seus estudos remoção de cor na ordem de 99% em tratamento de águas residuais provenientes da indústria têxtil. Chen et al. (2009) relata em seus estudos que a maior taxa de descoloração do Orange-13 ocorreu sob a condição mais cáustica (pH = 10).

Embora não tenha sido realizado estudos complementares relacionados a medida do conteúdo de compostos intermediários, matéria orgânica residual ou redução de ecotoxicidade, os resultados obtidos sugerem, especialmente para o sistema reacional que utilizou o reator de batelada agitada, significativa potencialidade para o tratamento de efluente contaminado com 2,4-DNF.

6. CONCLUSÃO

A avaliação da eficiência de transferência de ozônio demonstrou que o reator do tipo batelada com mistura agitada apresentou 97% enquanto o reator de fluxo contínuo apresentou 56%, justificando assim os melhores percentuais de degradação do reator batelada, indicando que dependendo do tipo de configuração do sistema reacional a transferência de massa do ozônio responde de forma diferente.

Assim, a possível causa da melhor degradação ter ocorrido em pH ácido no sistema reacional composto pelo reator em coluna e com fluxo contínuo pode ter sido pela configuração das condições de tratamento, dificultando a transferência de massa do ozônio, onde o tamanho da bolha e a não agitação podem ter colaborado para as reações ocorrerem com menor eficiência em pH alcalino.

Para efeitos de aplicação do sistema proposto a considerar melhores eficiências de degradação de 2,4-DNF o sistema batelada apresentou a melhor performance tendo sido possível a total descoloração e degradação integral do poluente modelo em curtos intervalos de tempo, relevando significativo potencial do sistema.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Realização de estudos de otimização da degradação de 2,4-DNF utilizando o reator que opera em modo batelada;

Avaliação do perfil cinético e mecanismos de degradação de 2,4-DNF em condições otimizadas de degradação;

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. et al. TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS NA PRESENÇA DE OZÔNIO Edna Almeida*, Márcia Regina Assalin e Maria Aparecida Rosa. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALMIR, J.; PEREIRA, R. Geração de resíduos industriais e controle ambiental. **Www.Researchgate.Net/Publication/228719448**, n. July, 2016.
- ÁLVARES, L.; GARRIDO, M.; TECNOLÓGICO, I. Formação de ozônio artificial usando radiação de microondas na baixa estratosfera terrestre. n. 1, p. 1–7, 2008.
- BADER, H.; HOIGNE, J. Determination of ozone in water by the indigo method; a submitted standard method. **Ozone: Science & Engineering**, v. 4, n. 4, p. 169–176, 1982.
- BRITTO, J. M.; RANGEL, M. D. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.
- CÂMARA, A. M. Corantes azo: características gerais, aplicações e toxicidade. p. 60, 2017.
- CAVALCANTE, Z. V.; DA SILVA, M. L. S. A Importância da Revolução Industrial no mundo da tecnologia. **VII Encontro Nacional de Produção Científica**, p. 2–3, 2011.
- CHEN, T. Y. et al. Application of ozone on the decolorization of reactive dyes - Orange-13 and Blue-19. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1238–1242, 2009.
- CIARDELLI, G.; CAPANNELLI, G.; BOTTINO, A. Ozone treatment of textile wastewaters for reuse. **Water Science and Technology**, v. 44, n. 5, p. 61–67, 2001.
- DAVIS, M. L. **Principles of Environmental Engineering and Science Third Edition**. [s.l: s.n.].
- FERREIRA, S. T.; FELICE, F. G. DE. Neuroprotective actions of 2,4-dinitrophenol: Friend or foe? **Dementia & Neuropsychologia**, v. 1, n. 4, p. 334–338, 2007.
- FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.
- HASSAAN, M. A.; NEMR, A. EL. Advanced Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment. **International Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 2, n. 3, p. 85–93, 2017.
- HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–

7, p. 361–377, 1993.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 170, n. 1, p. 83–95, 2005.

LAPLANCHE, A. et al. Simulation of Ozone Transfer in Water. Comparison with a Pilot Unit. **Ozone: Science & Engineering**, v. 13, n. 5, p. 535–558, 1991.

LEE, H. C. H. et al. 2,4-Dinitrophenol: A threat to Chinese body-conscious groups. **Journal of the Chinese Medical Association**, v. 77, n. 8, p. 443–445, 2014.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quimica Nova**, v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MUNIYASAMY, A. et al. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-, di-, poly-) by advanced oxidation process - Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. **Journal of Environmental Management**, v. 265, n. October 2019, 2020.

OTIDENE ROSSITER SÁ DA ROCHA. Avaliação De Diferentes Processos Oxidativos Avançados No Tratamento De Resíduos De Petróleo. p. 112, 2010.

PAUL, M. J.; MEYER, J. L. Treasms in the. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 32, n. 1, p. 333–365, 2001.

POLLI, D. G. Medições De Ozônio Troposférico No Campus Central Da Utfpr , Curitiba , Pr Medições De Ozônio Troposférico No. 2011.

POZNYAK, T. I.; CHAIREZ ORIA, I.; POZNYAK, A. S. Ozonation as main method for organic contaminants degradation in three different phases: liquid, solid, and gaseous. **Ozonation and Biodegradation in Environmental Engineering**, p. 3–23, 2018.

SCHIAVON, G. J. et al. Design and Analysis of an Ozone Generator System Operating at High Frequency with Digital Signal Controller. **Revista Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 27, p. 23–35, 2012.

SOMENSI, C. A. et al. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v.

175, n. 1–3, p. 235–240, 2010.

SOUZA, F. B. DE. Remoção De Compostos Fenólicos De Efluentes Petroquímicos Com Tratamentos Seqüenciais E Simultâneos De Ozonização E Adsorção. **Universidade Federal De Santa Catarina**, p. 1–132, 2009.

SUMMERFELT, S. T.; HOCHHEIMER, J. N. The Progressive Fish-Culturist Review of Ozone Processes and Applications as an Oxidizing Agent in Aquaculture. **The Progressive Fish-Culturist**, n. May 2012, p. 37–41, 2011.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O_3 , UV, and TiO_2 for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

XIONG, Z. et al. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. November 2018, p. 13–31, 2019.
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:2,4-Dinitrophenol.jpg> Acessado em 12-12-2020.

ANEXOS**ANEXO I – Espectrofotômetro Ultravioleta Visível com duplo feixe e varredura**

Fonte: A autoria própria, 2020.

ANEXO II – Espectrofotômetro Ultravioleta Visível