



# Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica

## Resumo

Ozônio é uma importante tecnologia aplicada tanto ao tratamento de águas de abastecimento como residuárias. Devido ao seu elevado potencial de oxidação, é aplicado como uma tecnologia capaz de reduzir e/ou remover inúmeros parâmetros de poluição ambiental, tais como cor, concentração de fenóis, toxicidade etc.. No entanto, a ozonização por si só, não é capaz de atingir a completa remoção da carga orgânica presente no meio. Embora isto seja bastante evidenciado, quando a ozonização é realizada em meio ácido (devido à formação de compostos refratários), em reações de ozonização via radical hidroxila (meio alcalino), a completa mineralização da carga orgânica também não é observada. A ozonização catalítica constitui umas das mais recentes e promissoras tecnologias aplicadas ao processo de descontaminação ambiental. Neste trabalho são apresentados diferentes processos de ozonização catalítica e discutidos processos de ozonização catalítico, principalmente quanto à remoção de carga orgânica. São apresentados diferentes processos de ozonização catalíticos, sejam de natureza homogênea ou heterogênea. Este trabalho descreve as mais recentes e importantes tendências da aplicação da ozonização catalítica, dentro do contexto de descontaminação ambiental, enfocando principalmente processos catalíticos homogêneos e heterogêneos. Uma comparação com processos de ozonização convencional também é apresentada.

Márcia Regina Assalin\*<sup>1,2</sup> e Nelson Durán<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Química Biológica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

<sup>2</sup>Embrapa Meio Ambiente

<sup>3</sup>Núcleo de Ciências Ambientais, Universidade de Mogi das Cruzes

\* Autora para correspondência:  
CP 6154  
CEP 13083-970. Campinas. SP  
E-mail:  
massalin@cnpma.embrapa.br

**Palavras-chave:** ozonização, ozonização catalítica, processos oxidativos avançados

## Summary

Ozone is an important technology applied to the treatment of drinking water and wastewater. Due to its high oxidation potential, it is used in water disinfection, color removal, phenols and toxicity reduction etc.. However, the formation of refractory compounds to the ozonation process (by direct reaction) and the presence of "radical scavengers" (by indirect reaction) in the complex matrix studied, it does not able to remove organic charge total. However, the catalytic ozonation is a promising technology leading to increase the mineralization ratio through ozonation process. This work has as aim to publish to review most important tendencies of the catalytic ozonation applications environmental descontamination processes, focusing the homogeneous and heterogeneous processes. A comparison among the conventional and catalytic processes will be discussed.

**Keywords:** ozonation, catalytic ozonation, advanced oxidation process

## INTRODUÇÃO

Com o crescimento da industrialização ocorrido ao longo dos anos e o concomitante aumento da demanda de produtos químicos, intensificaram-se os problemas relacionados com a liberação destes compostos no meio ambiente. Consideran-

do que os corpos aquáticos constituem um dos principais depositários destes resíduos, a poluição das águas constitui um dos mais sérios problemas ecológicos da atualidade. Diante de sua crescente contaminação e possível escassez, uma vez que se trata de um recurso finito, instituiu-se recentemente em nossa legislação, os princípios de poluidor - pagador e



consumidor - pagador numa tentativa de agregar o devido valor econômico a este recurso (1).

As fontes de poluição das águas decorrem, principalmente, da atividade humana podendo ser divididas em resíduos domésticos e industriais. Dados divulgados recentemente pela CETESB indicam que a carga orgânica remanescente nos corpos aquáticos do estado de São Paulo são predominantemente de esgotos sanitários (1458 t DBO<sub>5,20</sub> / dia) seguido pela atividade industrial (13013 t DBO<sub>5,20</sub> / ano) (2). Embora a carga poluidora de origem industrial seja significativamente menor, os efluentes industriais são os que apresentam maior impacto ambiental. A toxicidade associada a tais efluentes está intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes que não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, sendo então lançados nos corpos aquáticos receptores (3,4). Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos carcinogênicos e mutagênicos podem ser eventualmente observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (5).

Dentro deste contexto, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de resíduos, bem como o aperfeiçoamento daquelas já existentes, vêm contribuir de forma significativa à preservação e/ou elevação da qualidade das águas. Inúmeros estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização.

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm servido de alternativa para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs englobam uma série de tecnologias emergentes, algumas delas recentes e outras resgatadas de conhecimentos de domínio público, extremamente competitivas no cenário ambiental (6). São baseados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), de elevado poder oxidante, capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (5,7-12). Vários processos de produção do radical hidroxila têm sido estudados, geralmente utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (9).

Dentre os processos citados acima, a ozonização tem sido citada na literatura como sendo uma tecnologia de tratamento bastante promissora. Inúmeras aplicações em escala real já podem ser encontradas tanto na área de tratamento de águas de abastecimento como em tratamento de efluentes industriais (agente oxidante), geralmente associada à processos biológicos.

Embora a redução dos custos envolvidos na produção do

ozônio tenha contribuído para aplicação deste processo em sistemas de descontaminação ambiental, as reduzidas taxas de remoção de carga orgânica obtidas, constituem um verdadeiro empecilho para a popularização deste sistema (14). Este fato tem estimulado a realização de pesquisas, numa tentativa de aumentar a eficiência deste processo, principalmente quanto à mineralização da carga orgânica. Dentro deste contexto, a ozonização catalítica (homogênea ou heterogênea) tem sido apontada na literatura especializada, como a atual tendência de aplicação do processo de ozonização (15).

Este trabalho tem como objetivo divulgar as principais tendências de aplicação da ozonização catalítica em processos de descontaminação ambiental, enfocando tanto os processos homogêneos como heterogêneos. Uma breve comparação entre os processos convencional e catalítico será apresentada.

## OZONIZAÇÃO CONVENCIONAL

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de tratamento, dose de ozônio aplicada, tipo de substrato e principalmente, pH. Por estar relacionado com a concentração dos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), o pH influencia diretamente na decomposição do ozônio molecular. Em situações que uma pequena concentração do íon hidroxila está presente ( $\text{pH} < 3$ ) a decomposição do ozônio é pouco afetada (16). Nestas condições, a reação ocorre predominantemente via ozônio molecular (reação direta), por meio de adição eletrofílica. As reações com o ozônio molecular tendem a ser seletivas, com ataque do ozônio a centros nucleofílicos. Alguns exemplos de reações por oxidação direta são mostrados nas Equações: 1, 2, 3 e 4 (13).



Onde R = radical alquila ou H

A presença do íon hidroxila, em concentração considerável, pode iniciar a decomposição do ozônio molecular, levando à formação do radical hidroxila (reação indireta), conforme mostrado nas Equações 5 e 6 (4). Nestas situações, as reações de oxidação ocorrem via radical hidroxila (reação indireta), sendo estas extremamente enérgicas e não seletivas.



Dentre os inúmeros radicais livres, o formado pela decomposição do ozônio em meio alcalino, constitui um dos mais poderosos agentes oxidantes, (+3,06) podendo ser mais



efetivo na degradação de compostos recalcitrantes (16).

As reações que ocorrem via ozônio molecular (pH ácido) geralmente resultam em menores taxas de remoção de carga orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação indireta. É bem estabelecido na literatura, que o aparecimento e acúmulo de compostos oxigenados de reduzida massa molar, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, interferem no processo de mineralização da matéria orgânica (17-20). Estes compostos são os principais subprodutos formados nas reações de oxidação por ozônio, e são refratários ao processo. Como exemplo, pode-se citar a ozonização de substratos aromáticos, que devido a formação de subprodutos (ácido oxálico e glicoxálico) refratários, resulta numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica (19).

Estudos realizados por Andreozzi *et al* (19) mostraram que o principal subproduto formado na ozonização de uma solução de ácido glicoxálico, é o ácido oxálico. Devido ao caráter refratário deste composto, observou-se apenas 25% de degradação, após 60 minutos de tratamento (19).

Resultados similares foram obtidos por Tong *et al.* (17) na ozonização de ácido sulfosalicílico (COD = 193,2 mg L<sup>-1</sup>; pH 3,2). Após 30 minutos, aplicando-se uma dose de 25 mg O<sub>3</sub> min<sup>-1</sup>, a eficiência de remoção de carga orgânica foi de apenas 20%, sendo o ácido oxálico, o principal subproduto formado (17).

Embora a reação indireta seja mais enérgica, nem sempre as taxas de remoção de carga orgânica obtidas são satisfatórias. Devido à complexidade da matriz ambiental, inúmeros compostos considerados sequestradores do radical hidroxila, tais como HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e substâncias húmicas podem estar presentes resultando numa diminuição na eficiência do processo (16,21).

Muitos trabalhos encontrados na literatura comparam a eficiência do processo de ozonização, na degradação de diferentes substratos, via reação direta e indireta. Freire *et al.* (22) compararam a eficiência do processo de ozonização no tratamento do efluente papelero Kraft E<sub>1</sub>, realizado em meio ácido (O<sub>3</sub>/pH 3) e alcalino (OH<sup>-</sup>/pH 10). Os parâmetros estabelecidos para comparação dos processos foram: remoção de carbono orgânico total (COT), fenóis totais e cor. O processo realizado via reação indireta foi mais efetivo, tanto na descoloração do efluente como na remoção de fenóis totais. No entanto, a eficiência de remoção de COT foi inferior a 10%, tanto para o processo realizado via reação direta como indireta (22).

Zhou e Smith (23) obtiveram resultados similares para o tratamento do efluente papelero (pH ≈ 7) por ozônio. Para as diferentes doses de ozônio aplicadas (30 a 240 mg L<sup>-1</sup>) o ozônio mostrou-se bastante efetivo na remoção de cor e halogênios orgânicos adsorvíveis (AOX). No entanto, as remoções da demanda química de oxigênio (DQO)

e COT foram pouco significativas. Isto indica que o ozônio é capaz de degradar os grupos funcionais responsáveis pela cor do efluente, embora não seja capaz de atingir um elevado grau de mineralização, mesmo utilizando elevadas doses de ozônio (23).

Os estudos realizados por Balcioglu e Otker (24) mostraram que, dependendo do substrato, e do mecanismo reacional, o processo de ozonização pode atingir elevadas taxas de mineralização de matéria orgânica. A ozonização de efluentes farmacêuticos contendo alguns antibióticos de uso humano resultou em 24% e 71% de remoção de DQO para os processos realizados em pH 3 e 11 respectivamente (24).

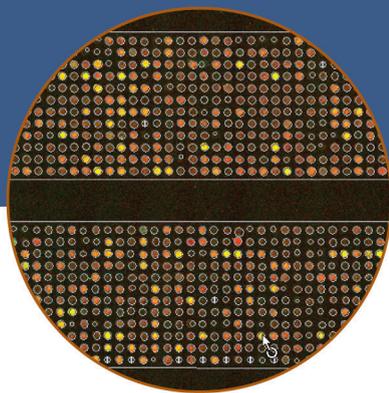
Ni e Chen (25) ozonizaram uma solução de 2 clorofenol (COT = 100 mg L<sup>-1</sup>) a 18 mg min<sup>-1</sup> O<sub>3</sub> em três distintos valores de pH (3, 7 e 9). Os autores observaram um gradativo aumento na eficiência de remoção de carga orgânica e, por conseguinte, redução no consumo de ozônio, em função do aumento do pH inicial da solução. Para os processos realizados em pH 3 e 9 observou-se um aumento na remoção de COT de 15,4 para 39,0% e uma redução no consumo de ozônio de 15,1 para 8,27 mg O<sub>3</sub> mg COT<sup>-1</sup> (25).

Arslan-Alaton *et al.* (26) estudaram o efeito do pH inicial (2,5; 6,9; 10,5 e 12) de um efluente farmacêutico (DQO = 830 mg L<sup>-1</sup>; COT = 450 mg L<sup>-1</sup>) na remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização (2500 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>). Os principais ingredientes ativos encontrados neste efluente, proveniente da produção de penicilina, foram: amoxicilina trihidratada e clavulanato de potássio. Após 60 minutos de tratamento, o processo realizado em pH 12 foi o mais eficiente, resultando em 56% de remoção de COT. Já aquele realizado em meio ácido, a eficiência de remoção de COT foi inferior a 20% (26).

Assalin e colaboradores (27) comparam a eficiência do processo de ozonização (14 mg L<sup>-1</sup>) na degradação de fenol (0,8 mmol L<sup>-1</sup>), em dois distintos valores de pH: 3 e 10. Em apenas sete minutos de tratamento, o processo realizado em pH alcalino resultou em 39% de remoção de COT, enquanto o processo realizado em pH 3 resultou em apenas 4% de remoção, para um mesmo período de tratamento. Estes resultados corroboram com a efetividade da reação de oxidação via radical hidroxila, anteriormente discutida. Provavelmente, nas matrizes estudadas, não estavam presentes compostos sequestradores de radicais hidroxila, em quantidade considerável, para afetar a eficiência das reações de oxidação (27).

Desta forma, ambos os mecanismos reacionais apresentados pelo processo de ozonização convencional apresentam limitações, que afetam principalmente o processo de mineralização dos contaminantes. A identificação de sistemas catalíticos, capazes de promover um aumento na eficiência do processo de ozonização quanto a remoção de carga orgânica, são extremamente relevantes do ponto de vista de desconaminação ambiental.

# Mais Pesquisas em Microarray



LCM INSTRUMENTS

MICROGENOMICS REAGENTS

MICROARRAY SCANNERS

MICROARRAY ANALYSIS SOFTWARE

INFORMATICS SOFTWARE



Estas marcas são parte da Molecular Devices.

 **Molecular Devices**

tel. +55-11-3616-6607 | [www.moleculardevices.com](http://www.moleculardevices.com)

Molecular Devices Brasil

Av. Marques de São Vicente, 121 - 7o. Andar - Conj. 707  
Barra Funda - São Paulo - SP - Brasil

Os produtos de microdissecção e captura a laser (LCM) da Arcturus<sup>®</sup> Bioscience são agora parte das soluções inovativas da Molecular Devices. Nossa linha de microarray scanners Axon Instruments<sup>®</sup>, juntamente com os kits para microgenômica e softwares de bioinformática combinam ferramentas para formar a mais completa e poderosa plataforma de pesquisas em microarray.

#### Mais Instrumentos LCM e Mais Reagentes para Microgenômica

- ➔ Veritas<sup>™</sup> Microdissecção: LCM e corte a laser em um único instrumento
- ➔ Paradise<sup>®</sup> Sistema de Reagentes: marcador histoquímico, isolamento, amplificação de RNA e transcrição reversa para amostras parafinadas e fixadas com formalina
- ➔ RiboAmp<sup>®</sup>: Amplificação linear de RNA a partir de amostras de tecidos congeladas
- ➔ PicoPure<sup>®</sup>: Extração de DNA e isolamento de RNA
- ➔ HistoGene<sup>®</sup>: Marcador para imunofluorescência

#### Mais Microarray Scanning

- ➔ GenePix<sup>®</sup> Autoloader 4200AL: Capacidade para processar lotes de 36 lâminas automaticamente
- ➔ GenePix<sup>®</sup> Professional 4200A: Configurável com até quatro lasers
- ➔ GenePix<sup>®</sup> 4000B: O mais rápido scanner com dois lasers
- ➔ GenePix<sup>®</sup> Personal 4100A: Qualidade e dois lasers por um preço acessível
- ➔ Todos os modelos são de plataforma aberta, compatíveis os "spotted microarray slides" de formato padrão

Esperamos mais. Faremos o melhor para exceder suas expectativas.

Dentro deste contexto, a ozonização catalítica é uma das mais interessantes tecnologias de oxidação desenvolvida nos últimos anos. Este processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo, com objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na remoção da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (28).

### OZONIZAÇÃO CATALÍTICA – SISTEMAS HOMOGÊNEOS

A oxidação de compostos orgânicos, via ozonização catalítica, foi inicialmente estudada em sistemas homogêneos (ozonização catalítica homogênea), nos quais íons metálicos são utilizados como catalisadores do processo (28). É bem estabelecido na literatura que a decomposição do ozônio em meio aquoso, pode ser iniciada, pela presença de íons metálicos. Inúmeros trabalhos relatam a utilização de sais metálicos de diferentes naturezas, no tratamento de água e efluentes por ozônio, resultando em aumento na razão de degradação da carga orgânica e redução no consumo de ozônio (29-31,33,34).

Diversos íons de metais de transição, como por exemplo, Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr (III), Zn (II) são utilizados nos sistemas catalíticos (16). A natureza do íon metálico pode influenciar tanto na razão como na seletividade da reação de oxidação, podendo ainda estar relacionado com a concentração de ozônio consumido pelos processos de oxidação (16).

Hewes e Davinson (39) mostraram que a ozonização de efluentes na presença de Fe (II), Mn (II), Ni (II) e Co (II) resultou num aumento da eficiência de remoção de carbono orgânico total comparativamente ao processo de ozonização convencional (sem adição de catalisadores) (37).

Gracia *et al.* (36) estudaram a influência de íons metálicos ( $6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) na eficiência do processo de ozonização no tratamento de soluções aquosas contendo ácidos húmicos (sequestradores de radical hidroxila). Dentre os íons metálicos estudados ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Ag}^{+}$ ), o íon  $\text{Mn}^{+2}$  resultou numa maior eficiência de remoção de COT (62%), seguido pelo íon  $\text{Ag}^{+}$  (61%). Além do significativo aumento na remoção de COT, o consumo de ozônio pelo processo catalítico foi menor, comparativamente ao processo convencional (36).

Ma e Graham (31) estudaram a degradação da atrazina por ozônio utilizando três diferentes concentrações do íon Mn (II) ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). A razão de degradação da atrazina na presença do catalisador foi maior que aquela obtida pelo processo de ozonização somente. A concentração do catalisador pouco influenciou na eficiência de degradação do contaminante, o que significa que uma pequena dose do íon pode ser suficiente para atingir uma elevada taxa de mineralização (31).

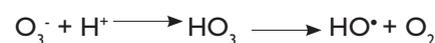
Arslan *et al.* (37) compararam a eficiência dos processos  $\text{O}_3/\text{Mn}^{+2}/\text{pH } 3$  e  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH } 7,5$  na descoloração e remoção de

DQO de um efluente têxtil sintético, preparado pela mistura de seis corantes reativos, sendo o pH deste efluente sintético igual a 10,9. Experimentos preliminares de otimização do processo foram realizados para indicar o pH e as doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Mn}^{+2}$  ideais. A cinética de descoloração para o processo  $\text{O}_3/\text{Mn}^{+2}/\text{pH } 3$  (ozonização catalítica) foi maior, embora a completa descoloração tenha sido atingida após 30 min de tratamento, para ambos os processos. A remoção de COD (carbono orgânico dissolvido) não foi significativa, sendo as porcentagens de remoção encontradas iguais a 11 e 6% para os processos  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{pH } 7,5$  e ozonização catalítica, respectivamente. O efeito da adição do metal como catalisador do processo pode ter sido ocultado pela complexidade da matriz estudada, resultando em vários efeitos competitivos pelos radicais hidroxilas formados (37).

Assalin e colaboradores (27) compararam a eficiência de degradação de fenol ( $0,8 \text{ mmol L}^{-1}$ ) pelo processo de ozonização convencional e catalisado pelos íons metálicos Mn (II) e Cu (II) em meio ácido. O processo catalisado pelo Mn (II) resultou numa maior razão de degradação do fenol com reduzido consumo de ozônio. A remoção de carga orgânica (COT) aumentou de 4% (pH 3) para 63% em apenas sete minutos de ozonização. O efeito catalítico do íon Cu (II) foi pouco significativo (27).

De fato, a presença do metal de transição nos processos de ozonização resulta num aumento da eficiência do processo, mesmo este sendo realizado em meio ácido e na presença de compostos sequestradores do radical hidroxila. Diversos trabalhos atribuem tais fatos ao mecanismo apresentado pela reação de oxidação. De maneira geral, dois diferentes mecanismos são propostos na literatura: a formação de radicais hidroxila e a formação de um complexo entre o metal de transição e o substrato.

Ni *et al.* (25) atribuíram à formação do radical hidroxila, o aumento observado na razão de degradação do 2-diclorofenol ( $0,778 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na presença de diferentes de íons metálicos ( $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ), em pH 3. Os melhores resultados decorreram da utilização do íon  $\text{Mn}^{+2}$  como catalisador do processo, seguido pelo  $\text{Ti}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ . As eficiências de remoção de carbono orgânico total, pelos processos convencional e catalisado ( $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{MnSO}_4$ ) foram de 11% e 38% respectivamente, em 60 minutos de tratamento (25). Neste mecanismo, os íons presentes na solução, iniciam a decomposição do ozônio molecular pela geração do radical  $\text{O}_2^-$ . A transferência de um elétron deste radical para a molécula de  $\text{O}_3$  dá origem ao radical  $\text{O}_3^-$  e subsequentemente ao radical hidroxila, conforme apresentado na Figura 1 (17).



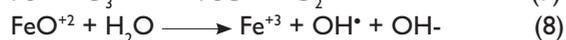
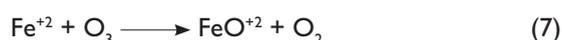
Andreozzi *et al.* (30) ozonizaram soluções aquosas de ácido oxálico ( $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de íons  $\text{Mn}^{+2}$  em



diferentes concentrações e observaram que o íon metálico é realmente capaz de catalisar o processo de ozonização, embora diversos fatores possam influenciar a atividade catalítica do processo, como por exemplo, o pH do meio reacional. Neste trabalho os autores propõem que o íon  $Mn^{+2}$  leva à formação de um complexo entre o ácido oxálico e a espécie  $Mn^{+3}$ , formando um composto intermediário que pode ser facilmente oxidado pelo ozônio(30).

Beltran *et al.* (29), estudaram o efeito da adição de Co (II) na ozonização de uma solução de ácido oxálico, reconhecidamente refratário ao processo de ozonização convencional, em meio ácido, na presença de álcool butílico. O álcool butílico foi adicionado ao processo por se tratar de um composto capaz de sequestrar radicais hidroxila, que eventualmente venham a ser formados. Nestas condições, o processo resultou em quase total mineralização do substrato. Como a razão de degradação do ácido oxálico não foi afetada pela presença do álcool butílico, os autores concluíram que o mecanismo reacional não levava à formação do radical hidroxila, e sim de um complexo entre o metal e o substrato. Em pH 2,5 o ácido oxálico encontra-se na forma de íons oxalato ( $HC_2O_4^-$ ), podendo dar origem a quatro possíveis complexos entre o íon e o metal de transição, dependendo da concentração de cada composto (29).

Canton *et al.*<sup>(18)</sup> estudaram a eficiência da degradação de uma solução de fenol ( $100\text{ mg L}^{-1}$ ) pelo processo de ozonização catalisado por íons Fe (II) e Cu (II) (na presença e ausência de luz). Para processos em que íons Fe são utilizados como catalisadores, o meio deve ser essencialmente ácido (pH < 3) devido à baixa solubilidade destes íons em meio básico. A remoção de COT pelo processo de ozonização convencional, após 50 minutos de tratamento atingiu 30% de remoção, enquanto que o processo realizado na presença de Fé (II) a eficiência de remoção foi igual a 60% para um mesmo período de tratamento. Após 120 min, a eficiência de degradação de ambos os processos tornou-se similar, sendo obtidos 62 e 66 % respectivamente, indicando que a presença dos íons metálicos pode influenciar na velocidade de degradação do processo. Na ausência de luz, íons Fé (II) iniciam a decomposição do  $O_3$ , levando à formação do  $FeO^{+2}$ , que pode tanto oxidar o poluente orgânico, como levar à formação do radical hidroxila, conforme mostrado nas Equações 7 e 8.



A utilização de íons Fe (II) em processos de ozonização catalítica é restringida a meios ácidos, uma vez que em pHs superiores ocorre a precipitação deste íon. Considerando a baixa solubilidade dos íons Fe (II), em meios neutro (pH 7) e alcalino (pH 11), os mesmos autores utilizaram o íon Cu

(I) como catalisador do processo de ozonização, nestas condições. Os autores compararam a eficiência dos processos  $O_3/Cu(I)/pH\ 7$ ,  $O_3/Cu(I)/pH(11)$  e  $O_3/Fe(III)/pH3$ , com aplicação de luz, na degradação de fenol ( $100\text{ mg L}^{-1}$ ), quanto a remoção de COT. Para comparar os processos catalisados com o íon Cu (I) deve-se considerar, principalmente, o pH do meio reacional. Em meio alcalino, a forma desprotonada do fenol (íon fenolato) é predominante, cuja constante reacional ozônio – íon fenolato é  $1,4 \times 10^9\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ L}^{-1}$ , enquanto que em meio ácido, no qual a forma protonada é predominante, a constante reacional ozônio-fenol é  $1,4 \times 10^3\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ L}^{-1}$  (37). Após 1h de tratamento, a eficiência de remoção de COT obtida pelos processos  $O_3/Cu(I)/pH\ 7$ ,  $O_3/Cu(I)/pH(11)$  foram 75%, 52% respectivamente, mostrando que a presença do íon Cu (I) foi mais significativa para o processo realizado em meio ácido. Comparando-se os processos realizados na presença de Cu (I) e Fe(II), este apresentou maior efeito catalítico, resultando em 97% de remoção de COT, para o mesmo período de tratamento (1h). No entanto, os resultados apresentados para os processos catalisados na presença de íons Cu (I) constituem uma importante alternativa para aplicação do processo catalítico, onde o íon Fe (II) não pode ser utilizado devido a sua solubilidade (18).

De maneira geral, a aplicação da ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico de determinados metais pode restringir a aplicação deste tipo de processo (29). Além disso, a presença de íons, menos preocupantes do ponto de vista toxicológico, pode estar associada à efeitos indesejáveis, como por exemplo, o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água etc. (59).

A ozonização catalítica homogênea constitui uma importante tecnologia de tratamento para a remoção de compostos refratários ao processo de ozonização, seja pelo processo direto ou indireto. É capaz de atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica, principalmente em meio ácido, o que não é observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários. Além disso, compostos sequestradores de radicais hidroxila, não interferem no processo de ozonização catalítico, provavelmente devido a formação do complexo entre o íon metálico e o contaminante, que por fim será oxidado pelo ozônio. Como resultado, os processos catalíticos apresentam maior eficiência de remoção de carga orgânica e reduzido consumo de ozônio. No entanto, algumas considerações devem ser feitas, quando da aplicação do processo catalítico, a) a solubilidade do catalisador no meio racional; b) a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; c) necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos e/ou efeitos adversos não desejados.



## OZONIZAÇÃO CATALÍTICA: SISTEMAS HETEROGÊNEOS

A ozonização catalítica heterogênea foi desenvolvida por volta de 1970, mas somente nos últimos 10 anos, o processo tem despertado o interesse dos pesquisadores. Sua principal aplicação é na remoção de compostos refratários ao processo de ozonização convencional, principalmente aqueles realizados em meio ácido e/ou na presença de sequestradores de radical hidroxila, comum em matrizes complexas, como efluentes industriais. Neste processo, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida levando a um aumento na razão de mineralização dos poluentes orgânicos à temperatura ambiente (39).

A principal diferença entre o processo catalítico homogêneo e heterogêneo, é que neste os catalisadores são utilizados na forma sólida. Inúmeros trabalhos são encontrados na literatura, descrevendo o uso de óxidos metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ , etc.) como catalisadores do processo de ozonização (17,20-21,33,47,49-50,60). O uso de suportes tais como sílica gel, alumina e atapulgita, são muito utilizados para a imobilização destes óxidos ( $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ ) (47,50) bem como íons metálicos ( $\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (17-18,40-42,51). Além dos catalisadores citados, zeólitas (silicatos mesoporosos, MCM-41) e carvão ativado também são descritos na literatura como potenciais catalisadores do processo de ozonização (48).

De maneira geral, o mecanismo envolvido nos processos de ozonização catalítica heterogênea envolve etapas de quimiosorção na superfície do catalisador, do ozônio, das moléculas orgânicas, ou de ambos (17). As propriedades da superfície do catalisador utilizado, o pH da solução (que influencia diretamente nos sítios ativos da superfície do catalisador) bem como as reações de decomposição do ozônio em soluções aquosas, constituem os principais fatores capazes de influenciar a eficiência dos processos catalíticos.

Diversos óxidos metálicos são apresentados na literatura como potenciais catalisadores do sistema de ozonização. Andreozzi *et al.* (47) reportaram um significativo aumento na razão de degradação de ácido oxálico em meio ácido induzido pela presença do  $\text{MnO}_2$  (47). A atividade catalítica do  $\text{MnO}_2$  é observada tanto quando é utilizado na forma de óxido, como quando é gerado *in situ*, devido a reação de oxidação de Mn (II) com ozônio. Ma e Graham (31) têm mostrado que a formação *in situ* de  $\text{MnO}_2$  durante a ozonização de atrazina na presença de pequenas quantidades de Mn (II) resulta numa elevada razão de degradação deste contaminante comparada com aquela obtida pelo processo de ozonização. Segundo os autores, a eficiência do processo catalítico pode ser explicada pela formação de espécies intermediárias altamente reativas.

O efeito catalítico do óxido de manganês,  $\alpha\beta$   $\text{MnO}_2$  (100mg), adicionado sob a forma sólida a soluções de ácido glicoxálico (3 mmol  $\text{L}^{-1}$ ), pH 2, foi demonstrado pela elevada eficiência de remoção obtida, atingindo aproximadamente 100% de eficiência, em apenas 30 minutos de tratamento. Isto é ainda mais significativo se compararmos com o 1% obtido pelo processo convencional no mesmo período de tratamento (20). Segundo os autores, o efeito catalítico pode ser explicado pelas propriedades redox dos íons Mn (III), conforme mostrado nas Equações 9 e 10. É bem estabelecido na literatura que o íon Mn (III) é um agente oxidante de ácidos carboxílicos, aldeídos e álcoois (20). A formação do ácido metanóico, quando da aplicação do processo catalítico, indica que o mecanismo seguido por este processo é completamente distinto do mecanismo seguido pelo processo não catalisado (20).



Figura 1. Mecanismo proposto para a decomposição catalítica do ozônio (Adaptado ref 17).

Tong *et al.* (20) realizaram estudos de oxidação catalítica utilizando diferentes óxidos de manganês em dois distintos substratos: ácido sulfosalicílico e propiônico. Seus resultados demonstraram que a eficiência do catalisador é extremamente dependente pH e do tipo de substrato, uma vez que um determinado óxido pode apresentar atividade catalítica elevada para o ácido sulfosalicílico e nenhuma atividade para o ácido propiônico (20).

Dentre os inúmeros óxidos metálicos estudados, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem se revelado como o que apresenta a maior atividade catalítica, sendo ainda não tóxico, estável em solução aquosa e relativamente barato, podendo ser empregado tanto na forma coloidal dispersa ou impregnado em diferentes suportes. Volk *et al.* (49) estudaram a eficiência dos processos  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  na remoção de ácidos fúlvicos (cuja carga orgânica expressa em termos de carbono orgânico dissolvido correspondia a 2,84 mg  $\text{L}^{-1}$ ) em pH 7,5. O processo catalisado por  $\text{TiO}_2$  foi o que apresentou os melhores resultados para a remoção de carga orgânica. Segundo os autores, os compostos intermediários formados no processo de ozonização, em geral ácidos orgânicos, são preferencialmente oxidados pelo sistema catalítico (49).

A ozonização de ácido oxálico na presença de  $\text{TiO}_2$  (anatase) em suspensão ( $\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ), sem irradiação de luz ultravioleta. A degradação do ácido oxálico, em meio ácido, resultou numa maior eficiência que os processos não catalisados (32). No entanto, Addamo *et al.* (33) não verificaram nenhuma influência da presença do catalisador na degradação do ácido oxálico, sem irradiação. Isto pode ser explicado pelas diferentes



# A Sigma-Aldrich quer escutar você



Ninguém entende melhor as necessidades de seu laboratório e de sua pesquisa do que a Sigma-Aldrich, pois ninguém escuta a seus clientes com tanta atenção.

Através do entendimento de suas necessidades individuais, nossa abordagem customizada chega até você em forma de soluções inovadoras, garantindo que suas expectativas sejam sempre atendidas.

Além do reconhecimento por fornecer altos níveis de serviço e ciência, também entendemos a importância

para nossos clientes do controle de custos e manutenção da qualidade.

Com uma extensa linha de produtos que inclui desde os solventes e reagentes mais utilizados até os mais raros químicos e especialidades biológicas – você pode contar conosco.

Priorizando a opinião de nossos clientes a Sigma mudou. Por que não escutar como podemos atender melhor às suas necessidades?



**SIGMA-ALDRICH**

[www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)



extensões de absorção do íon oxalato e ozônio na superfície do catalisador, em função do pH do meio. É bem estabelecido na literatura, que a eficiência da ozonização catalítica depende do tipo do catalisador e respectivas propriedades superficiais e do pH da solução. Hug e Sulzberger (34) observaram uma intensa absorção de ácido oxálico sobre a superfície do catalisador, a pH 3 o que não foi observado em pH 8.

Dentre os mecanismos propostos para os processos de ozonização catalítico heterogêneo, utilizando óxidos metálicos, o que considera a adsorção simultânea do  $O_3$  e das moléculas orgânicas na superfície do catalisador é bastante aceito. Após a adsorção do ozônio, ocorre sua conversão em  $O^{2-}$  que transfere um elétron para outra molécula de  $O_3$ , promovendo a formação do ânion  $O^{3-}$ , iniciando um sistema de reações em cadeia com formação do  $HO^{\cdot}$ . As reações de oxidação da matéria orgânica podem ocorrer tanto na superfície do catalisador como na interface com a fase líquida (43-46).

A impregnação de suportes ( $Al_2O_3$ ;  $TiO_2$ ;  $SiO_2$ ) com metais de transição e/ou óxidos metálicos resulta num aumento da atividade catalítica. A imobilização do catalisador em suportes é tida como uma maneira de se aumentar a eficiência do processo de ozonização, pelo aumento da área superficial ativa em consequência do aumento da densidade de partículas numa área reduzida. Uma das principais vantagens em se utilizar o catalisador na forma suportada é a facilidade de separação das fases sólida-líquida, permitindo o reuso do catalisador em outros processos oxidativos (14,50). Os suportes utilizados, em geral, são minerais de elevada área superficial (acima de  $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) em cujos poros se encontram as partículas do catalisador, que apresentam dimensões na ordem de 2-6 nm (53,58).

Al-Hayek et al. (51) compararam a eficiência dos processos de ozonização e ozonização catalítica utilizando  $Fe(III)/Al_2O_3/O_3$  na remoção de fenol, sendo este o processo mais eficiente na remoção de COT. Os autores atribuíram à formação de radicais livres e/ou aumento de sítios nucleofílicos de moléculas na superfície do catalisador como possíveis explicações dos resultados observados.

Tong et al. (17) realizaram estudos sobre a degradação de soluções aquosas de ácido sulfosalicílico ( $COT_0 = 193,2\text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,2) pelo processo de ozonização catalítica. Este composto apresenta elevada toxicidade, baixa biodegradabilidade ( $DBO/DQO < 0,1$ ) além de ser refratário ao processo de ozonização convencional. Após 30 minutos de tratamento a eficiência de remoção de COT foi de 62%, para o sistema catalisado por V-sílica-gel, enquanto que a ozonização convencional atingiu apenas 20% de remoção para o mesmo período de tratamento (17).

A razão de decomposição do ozônio na presença de um catalisador metal – suporte depende principalmente da natureza do suporte, do metal a ser impregnado e da interação

existente entre eles. Lin et al. (42) determinaram a razão de decomposição do ozônio em soluções aquosas (5% de metal suportado; 1,5 g de catalisador; temperatura  $18^{\circ}C$ ) para diversos metais impregnados em diferentes suportes. Utilizando  $Al_2O_3$  como suporte, os metais que apresentaram a maior razão de decomposição do ozônio foram  $Pt > Pd > Ag > Ru \sim Rh \sim Ir > Ni > Cd > Mn > Fe > Cu > Zn \sim Zr$  (42).

De acordo com literatura, o mecanismo reacional proposto, para os sistemas que utilizam metais imobilizados em suportes, são baseados na formação do radical hidroxila. Na superfície do catalisador, ocorre a transferência de elétrons do metal suportado para as moléculas de ozônio, com produção de  $O_3^{\cdot-}$  e/ou  $HO^{\cdot}$ . As moléculas orgânicas, posteriormente adsorvidas na superfície do catalisador, reagirão com as espécies radiculares, promovendo sua mineralização (18,40,41).

Os processos catalíticos que utilizam metais depositados sobre óxidos metálicos apresentam maior atividade catalítica quando comparados aos processos que utilizam apenas óxidos metálicos. Isto provavelmente é devido ao aumento na razão de transferência de elétron e conseqüentemente ao aumento na razão de reações redox que ocorrem na superfície do catalisador metal-óxido (16).

Além dos sistemas catalíticos discutidos até aqui, os que utilizam óxidos metálicos imobilizados em diferentes suportes constituem uma alternativa bastante interessante, do ponto de vista de descontaminação ambiental. A literatura descreve a utilização de diversos sistemas ( $TiO_2/Al_2O_3$ ,  $MnO_2/TiO_2$ ,  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  etc.) aplicados na oxidação de diferentes compostos (53-55).

Villaseñor et al. (54) estudaram a performance do  $MnO_2$  suportado em  $TiO_2$ , na ozonização de fenol. Sistemas utilizando luz UV foram estudados para avaliar a fotoatividade do catalisador. Diferentes metodologias para preparação do catalisador foram estudadas. O catalisador preparado utilizando-se um sistema sol-gel, resultou numa maior área superficial ( $138\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) e maior atividade catalítica para o processo de ozonização sem aplicação de luz UV. Após 100 min de tratamento 64,7% do fenol havia sido convertido em seus principais produtos de oxidação (catecol, resorcinol, hidroquinona, benzoquinona e ácido pirúvico), enquanto que, para o sistema sem catalisador foi obtido 48,6% de conversão de fenol, para o mesmo período de tratamento.

A estabilidade do catalisador  $TiO_2$  imobilizado em alumina foi estudada por Gracia et al. (35) na ozonização de águas naturais. Quatro ozonizações foram realizadas com o mesmo catalisador sendo observado a mesma eficiência de remoção de carga orgânica em todos os processos. A remoção de carga orgânica de águas naturais utilizando outros suportes para a imobilização do  $TiO_2$  (atapulgita e sílica gel) foi estudada pelos mesmos autores (53). Os melhores resultados de remoção de COT foram obtidos pela ozonização catalítica uti-



lizando  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A utilização de apenas a alumina, como catalisador do processo de ozonização é capaz de aumentar a razão de degradação de poluentes, o que foi demonstrado por Ni e Chen (57) na ozonização do 2-clorofenol.

Beltran *et al.* (58) imobilizaram o  $\text{TiO}_2$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e avaliaram sua atividade catalítica frente a degradação do ácido oxálico. A remoção de carga orgânica pelo processo catalítico aumentou 78% em relação ao processo convencional. Como o processo de ozonização ocorreu em meio ácido (pH 2,5) não houve formação de radicais hidroxila, sendo inferido pelos autores que o mecanismo seguido foi o proposto por Eley-Rideal (58).

Cooper e Burch (52) têm mostrado que os compostos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  têm influência bastante positiva tanto para a razão de decomposição do ozônio na água como na degradação de compostos como ácido oxálico, cloroetanol e clorofenol. A natureza das moléculas orgânicas pode influenciar de maneira significativa a eficiência do processo catalítico.

Gracia *et al.* (53) ozonizaram água natural (COT 4,46 mg  $\text{L}^{-1}$ ; pH 7,94) utilizando o sistema catalítico  $\text{O}_3/\text{TiO}_2$  suportado em alumina. Comparando-se o sistema de ozonização convencional e o catalítico, este apresentou melhor desempenho, tanto para a remoção de COT, como para a remoção de compostos com absorvância típica em 254 nm. O catalisador é bastante estável, uma vez não houve dissolução do  $\text{TiO}_2$  na água ozonizada, permitindo assim o reuso do catalisador. A separação entre as fases sólida-líquida, e o reuso do catalisador constituem algumas das vantagens associadas ao processo de ozonização catalítico utilizando sistemas suportados (53).

Os trabalhos citados anteriormente comprovam a aplicabilidade do  $\text{TiO}_2$  como catalisador do processo de ozonização, seja na forma suspensa ou imobilizada. Tendo em vista que a eficiência do catalisador pode ser aumentada pelo aumento da área superficial ativa e o uso de metais de transição como agentes dopantes, a utilização de nanopartículas de titânio (dopadas ou não com íons metálicos) apresenta um elevado potencial de aplicação em sistemas catalíticos. Inúmeros trabalhos encontrados na literatura descrevem diferentes metodologias de preparação de nanopartículas, técnicas de dopagem, bem como processos de imobilização em suportes inertes. No entanto a principal aplicação enfocada é em sistemas fotocatalíticos, utilizando radiação UV para ativação dos processos. A aplicação de tais materiais em processos de ozonização ainda é pouco explorada pelos pesquisadores.

Carvão ativado é utilizado principalmente no tratamento de águas de abastecimento, como um adsorvente para a remoção de micropoluentes hidrofóbicos da água tratada. No entanto, devido a sua elevada área superficial e grupos fun-

cionais superficiais ativos, pode ser utilizado como catalisador do processo de ozonização.

Jans e Hoigné (55) demonstram que a presença do carvão ativado é capaz de formar radicais hidroxila no meio reacional, à medida que moléculas de ozônio são consumidas. Beltrán *et al.* (56), mostraram em seus trabalhos que a presença do carvão ativado no meio reacional acelera a decomposição do ozônio em água, especialmente para pHs maiores que 6, segundo uma cinética de primeira ordem. A decomposição do ozônio, na presença do carvão ativado leva à formação de radicais hidroxila, que não estão adsorvidos em sua superfície, estando livres para reagirem na fase aquosa. Desta maneira, o carvão ativado, age como um iniciador de um processo reacional em cadeia com formação de espécies radicalares. Estes autores propõem a ocorrência simultânea de reações heterogêneas de decomposição do ozônio e reações em sistemas homogêneos no meio aquoso (56).

## CONCLUSÕES

O grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de tratamento mais abrangente é atingir maiores taxas de mineralização da carga orgânica, independentemente do pH do meio e da complexidade da matriz. Com este propósito, a ozonização catalítica é apresentada na literatura especializada como a tendência atual da aplicação de ozônio na degradação de poluentes.

Os processos de ozonização catalítica, homogênea ou heterogênea apresentam - se mais efetivos na degradação de carga orgânica (principalmente para os processos realizados em meio ácido) que a ozonização convencional. Diferentes mecanismos de oxidação são propostos para os sistemas catalíticos, incluindo etapas de geração do radical hidroxila, formação de complexos e quimiosorção.

Comparando-se os processos catalíticos homogêneo e heterogêneo, é possível concluir que ambos possuem seu campo de aplicação. No entanto o processo heterogêneo apresenta algumas vantagens importantes, como a facilidade de separação do meio reacional (o que possibilita a utilização de íons e/ou óxidos metálicos que eventualmente apresentem caráter tóxico), a possibilidade de reuso do catalisador, o que pode ser extremamente interessante do ponto de vista econômico, além disso, a solubilidade do íon metálico no meio reacional, não precisa ser considerada, uma vez que o mesmo encontra-se imobilizado.

## Agradecimentos

Ao CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro.



## Referências

1. *Relatório de qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo 1998-2000*. São Paulo: Cetesb 2001.
2. MORITA, DM. *I Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados*, Águas de São Pedro, Brasil, 2001.
3. PERALTA - ZAMORA, P; ESPOSITO, E; REYES, J; DURÁN, N; **Quim. Nova** 1997, 20,186.
4. VON GURTEN, URS. **Water Res.** 2003, 37, 1443.
5. ALVARES, ABC; DIAPER, C; PARSONS, A. **Environ. Technol.** 2001, 22, 409.
6. CHIRON, S; FERNANDEZ-ALBA, A; RODRIGUES, A; GARCIA-CALVO, E. **Water Res.** 2000, 34, 366.
7. VINODGOPAL, K; PELLER, J; MAKOGON, O; KAMAT, PV. **Water Res.** 1998, 32, 3646.
8. HIRNOVEN, A; TUHKANEN, T; KALLIOKOSKI, P. **Water Sci. Technol.** 1996, 33, 67.
9. ROBINSON, T; MCMULLAN, G; MARCHANT, R; NIGAM, P. **Bioresource Technol.** 2001, 77, 247.
10. DOLL, TE; FRIMMEL, FH; **Catal. Today**, 2005, 101, 195.
11. PERALTA-ZAMORA, P; WYPYCH, F; CARNEIRO, LM; VAZ, SR. **Environ. Technol.** 2004, 25, 1331.
12. KABRA, K; CHAUDHARY, R; SAWHNEY, RL. **Ind. Eng. Chem. Res.** 2004, 43, 7683.
13. FREIRE, RS; PELEGRINI, R; KUBOTA, LT; DURÁN, N. **Quim. Nova**, 2000, 23, 504.
14. LOW, GKC; MCEVOY, SR; MATTHEWS, RW. **Environ. Sci. Technol.** 1991, 25, 460.
15. PARK, JS; CHOI, H; CHO, J. **Water Res.** 2004, 38, 2285.
16. KASPRZYK-HORDERN, B; ZIÓTEK, M; NAWROCKI, J. **Appl. Catal. B** 2003, 46, 639.
17. TONG, SP; LENG, WH; ZHANG, JQ; CAO, CN. **Ozone: Sci. Eng.** 2002, 24, 117.
18. CANTON, C; ESPLUGAS, S; CASADO, J. **Appl. Catal., B** 2003, 43, 139.
19. ANDREOZZI, R; MAROTTA, R; SANCHIRICO, R. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 2000, 75, 59.
20. TONG, SP; LIU, WP; LENG, WH; ZHANG, QQ. *Chemosphere* 2003, 50, 1359.
21. BAHNEMANN, D. **Sol. Energy** 2004, 77, 445.
22. FREIRE, RS; KUNZ, A; DURÁN, N; **Environ. Technol.** 2000, 21, 717.
23. ZHOU, H; SMITH, DW. **Water Sci. Technol.** 1997, 35, 251.
24. BALCIOGLU, IA; ÖTKER, M. **Chemosphere** 2003, 50, 85.
25. NI, CH; CHEN, JN; YANG, Y. **Water Sci. Technol.** 2002, 47, 77.
26. ASLAN -ALATON, I; DOGRUEL, S; BAYKAL, E; GERONE, G. **Environ. Manage.** 2004,73,155.
27. ASSALIN, MR; SILVA, PL; DURAN, N. **Quim Nova**, 2006, 29, 24.
28. BACIOGLU, IA; ARSLAN, I. **Water Sci. Technol.** 2001, 43, 221.
29. BELTRÁN, FJ; RIVAS, JR; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. **Ind. Chem. Res.** 2003, 42, 3218.
30. ANDREOZZI, R; INSOLA, A; CAPRIO, V; D'AMORES, MG. **Water Res.** 1992, 26, 917.
31. MA, J; GRAHAM, NJD. **Ozone: Sci. Eng.** 1997, 19, 227.
32. BELTRÁN, FJ; RIVAS, FJ; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. **Appl. Catal. B.** 2002, 39, 221.
33. ADDAMO, M; AUGUGLIARO, V; GARCÍA-LOPEZ, E; LODDO, V; MARCÍ, G; PALMISANO, L. **Catal. Today** 2005, 107-108, 612.
34. HUG, SJ; SULZBERGER, B. **Langmuir** 1994, 10, 3587.
35. GRACIA, R; CORTÉS, S; SARASA, J; ORMAD, P; OVELLEIRO, JL. **Ozone: Sci. Eng.** 1999, 22, 461.
36. GRACIA, R; ARAGÜES, JL; OVELLEIRO, JL. **Ozone: Sci. Eng.** 1996, 18, 195.
37. ARSLAN, I; AKMEHMET BACIOGLU, I; TUHKANEN, T. **Water Sci. Technol.** 2000, 42, 13.
38. R. GRACIA, JL; ARAGÜES, S; CORTÉS, JL. OVELLEIRO, in: *Proceedings of the 12th World Congress of the International Ozone Association*, Lille, France, 15–18 May 1995, 75.
39. HEWES, CG; DAVINSON, RR. *Water AIChE Symposium Series*. 1972, 69,71.
40. PINES, DS; RECKHOW, DA. **Environ. Sci. Technol.** 2002, 36, 4046.
41. LEGUBE, B; KARPEL VEL LEITNER, N. **Catal Today**. 1999, 53, 61.
42. LIN, J; NAKAJIMA, T; JOMOTO, T; HIRAIWA, K. **Ozone: Sci. Eng.** 2000, 22, 241.
43. LIN, J; KAWAI, A; NAKAJIMA, T. **Appl. Catal. B** 2002, 39, 157.
44. MA, J; GRAHAM, NJD. **Water Res.** 1999, 33, 785.
45. KAPTIJN, JP. **Ozone: Sci. Eng.** 1997, 19, 297.
46. LOGEMANN, FP; ANNEE, JHJ. **Water Sci. Technol.** 1997, 35, 353.
47. ANDREOZZI, R; INSOLA, A; CAPRIO, V; MAROTTA, R; TUFANO, V. **Appl. Catal. A** 1996, 138, 75.
48. FARIA, PCC; ÓRFÃO, JJM; PEREIRE, MF. **Water Res.** 2005, 39, 1461.
49. VOLK, C; ROCHE, P; JORET, JC; PAILLARD, H. **Water Res.** 1997, 31, 650.
50. PARRA, S; STANCA, SE; GUASAQUILLO, I; THAMPI, KR. **Appl. Catal. B** 2004, 51, 107.
51. AL HAYEK, N; LEGUBE, B; DORÉ, M. **Environm. Technol. Letters** 1989, 10, 415.
52. COOPER, C.; BURCH, R.; **Water Res.** 1999, 33, 3695.
53. GRACIA, R; CORTÉS, S; SARASA, J; ORMAD, P; OVELLEIRO, JL. **Ozone: Sci Eng.** 2000, 22, 461.
54. VILLASEÑOR, J; REYES, P; PECCHI, G. **Catal. Today** 2002, 76, 121.
55. JANS, U; HOIGNÉ, J. **Ozone: Sci Eng** 1998, 20, 67.
56. BELTRÁN, FJ; RIVAS, J; ALVAREZ, P; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. **Ozone: Sci Eng.** 2002, 24, 227.
57. NI, CH; CHEN, JN. **Water Sci. Technol.** 2001, 43, 213.
58. BELTRÁN, FJ; RIVAS, J; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. **Appl. Catal. B** 2004, 47, 101.
59. LIN, S.H. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** 1993, 56, 163.
60. TRAPIDO, M; VERESSININA, Y; MUNTER, R; KALLAS, J. **Ozone: Sci Eng.** 2005, 27, 259.



# Tudo para laboratórios em um só lugar

A Expolabor é uma entidade que reúne as melhores empresas do mercado brasileiro de produtos para laboratórios, e tem como objetivo auxiliar os profissionais de pesquisa, indústria, ensino e saúde, no que diz respeito à área de laboratório, desde o projeto civil até a especificação e definição de equipamentos e suprimentos.

Fundada em 1980, a Expolabor tem sido conhecida pela variedade de informações que fornece aos clientes, além de oferecer a possibilidade de viabilização de seu projeto, por encontrar tudo o que precisa em um só lugar.

A Expolabor ministra uma extensa programação de Seminários Técnicos durante todo o ano, abordando os mais variados temas ligados a laboratórios.

Visite nosso portal, conheça as empresas associadas e informe-se sobre os Seminários Técnicos, além de descobrir os mais recentes lançamentos do mercado.



Rodovia Regis Bittencourt, 3.370 • Taboão da Serra • SP • 06793-000  
Tel.: 11 4787.8973 • Fax: 11 4787.3399

[www.expolabor.com.br](http://www.expolabor.com.br)

