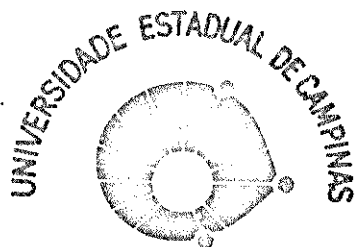


REAÇÕES DE RESÍDUOS FENÓLICOS DE INTERESSE NO
TRATAMENTO DE DESCARGAS INDUSTRIAIS: I-REAÇÕES
COM OZÔNIO; II-REAÇÕES COM PERMANGANATO DE PO
TÁSSIO.

LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES
TESE DE MESTRADO



UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

REAÇÕES DE RESÍDUOS FENÓLICOS DE INTERESSE NO
TRATAMENTO DE DESCARGAS INDUSTRIAIS: I-REAÇÕES
COM OZÔNIO; II-REAÇÕES COM PERMANGANATO DE PO
TÁSSIO.

LIRENY APARECIDA GUARALDO GONÇALVES

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR : Prof. Dr. LESLIE GRAHAM HULETT

CAMPINAS

FEVEREIRO-1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Em especial, agradeço ao Prof. Dr. LESLIE GRAHAM HULETT, orientador da quase totali-
dade deste trabalho. Sou-lhe grata pelos esclarecimentos fornecidos em todas as áreas de química, além da orientação amigável que sempre me ofereceu.

Ao LUIZ e aos nossos filhos
LUCIANO AUGUSTO, FÁBIO EDUARDO e

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. ANTONIO HORÁCIO MIGUEL pela prestimosa orientação e valiosas sugestões fornecidas na fase final de elaboração deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Giuseppe Cilento e ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, Diretores do Instituto de Química durante a realização da pesquisa.
- Ao Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, como homenagem póstuma.
- Ao Prof. Dr. Calvit Herndon Williams Jr. pela terna acolhida inicial no curso de Pós-Graduação.
- Ao Prof. Dr. José Walter Martins pela amizade e compreensão que sempre dedicou e pelas correções gramaticais aqui efetuadas.
- Ao CNPq pelo auxílio financeiro.
- À minha irmã Ana Maria pelo precioso auxílio prestado no trabalho datilográfico desta tese.
- Aos meus pais, avô e irmãs que se sobrecarregaram de renúncias e sacrifícios para que a minha caminhada até aqui se tornasse realidade.
- Aos professores que direta ou indiretamente cooperaram com o apoio frequente e sugestões.
- Aos colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP pelos incentivos e ajudas fornecidas.
- Aos funcionários em geral, pelas colaborações prestadas.

R E S U M O

Foram estudadas as ozonólises de soluções aquosas dos seguintes compostos fenólicos: fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, pirocatecol, resorcinol e hidroquinona. As concentrações foram da ordem de 1.10^{-4} M. Todos estes compostos sofreram uma redução mínima de 40% em relação à concentração inicial. Empregamos, como fonte de ozônio, um gerador comercial. Observamos, por técnicas de espectrofotometria na região U.V. a formação de produtos intermediários de reação com absorções na região de 250-260 nm. Constatamos a presença de grupos carbonílicos na estrutura dos compostos intermediários. As ozonólises destes compostos mostraram-se mais rápidas em meio alcalino entre pH 10 e 11.

Foram também estudadas reações com outro agente oxidante - permanganato de potássio - a concentrações 1,5 mM. Observamos a transformação quase integral dos compostos fenólicos iniciais. Adicionamos íons de cálcio para auxiliar a precipitação do dióxido de manganês.

Determinamos também a estequiometria necessária ao tratamento de cada composto. Não detectamos a formação de intermediários de reação através da técnica utilizada.

A B S T R A C T

The ozonolysis is reported of 10^{-4} M aqueous solutions of the following phenolic compounds : phenol, m-cresol, p-cresol, pyro^ucathecol, resorcinol and hydroquinone. The initial concentration of all these compounds were reduced at least 40%. A commercial ozone generator was employed. Using spectrophotometric techniques in the U.V. region , the formation of intermediate reactions products, with absorption peaks in the 250 - 260 nm region, was observed. The presence of carbonyl groups was ascertained for these intermediate compounds. The ozonolysis of these compounds were faster in basic media at pHs of about 10 or 11.

The oxidation of the above phenolic compounds was studied with another oxidizing agent - KMnO_4 , at 1,5 mM concentrations. Almost total transformations of the initial phenolic compounds was observed . The addition of Ca^{++} ions was found to be necessary in order to aid the precipitation of manganese dioxide. We also determined the stoichiometry necessary for the treatment of each compound. We did not detect the formation of intermediate reaction compounds through the technique utilised.

I N D I C E

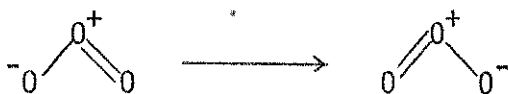
	página
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. - Reações de compostos fenólicos com ozônio em meio aquoso	1
- Mecanismo da ozonólise.....	4
- Estabilidade e decomposição do ozônio em água.....	5
- Tratamento de resíduos fenólicos.....	7
- Vantagens do tratamento de água por ozônio.	12
1.2. - Reações de compostos fenólicos com permanganato de potássio em meio aquoso.....	12
- Mecanismo das reações.....	14
- Tratamento de fenóis em águas residuais por permanganato de potássio.....	14
- Vantagens do uso de permanganato de potássio no tratamento de água.....	14
1.3 - Objetivos:.....	16
CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 - Reagentes.....	17
2.2 - Aparelhagem e métodos	18

	página
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
3.1 - Estudo das reações de compostos fenólicos com ozônio.....	23
- Reações de fenol com ozônio.....	24
- Reações de outros compostos fenólicos com ozônio.....	41
3.2 - Reações de compostos fenólicos com permanganato de potássio.....	52
- Reações de fenol com permanganato de potássio	53
- Reações dos outros compostos fenólicos com permanganato de potássio.....	55
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES.....	64
CAPÍTULO 5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 - REAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM OZÔNIO EM MEIO AQUOSO

O ozônio constitui-se em uma forma alotrópica do oxigênio. Sua molécula é triatômica com estrutura angular, na qual as ligações O-O têm a mesma distância (1,27Å), podendo ser representada por um híbrido de ressonância⁽¹⁾:



Apresenta P.E. = -112°C e P.F. = -193°C. Tem odor característico e é altamente reativo, tornando-se explosivo a temperaturas superiores a 300°C ou na presença de substâncias que catalizam a sua decomposição⁽²⁾.

O ozônio é obtido pela passagem de uma descarga elétrica através de oxigênio gasoso. Muitas pesquisas têm sido realizadas por Rosen⁽³⁾ no sentido de aprimorar a qualidade dos atuais geradores de ozônio, incluindo-se o melhoramento de diversos parâmetros tais como sistemas de contato, porcentagem de oxigênio fornecida pela fonte, fluxo e concentração do ozônio produzido e voltagem adequada para a obtenção de uma concentração e levada do gás em um determinado tempo.

A reação de obtenção de O₃ processa-se mediante a dissociação de uma molécula de oxigênio em átomos de oxigênio e na combinação de um átomo de oxigênio com uma segunda molécula de oxigênio, conforme as seguintes etapas⁽²⁾:



A reação total para a produção de ozônio envolve portanto uma reação endotérmica em que temos:



O ozônio é encontrado numa camada da estratosfera, em concentração máxima de 10¹² a 10¹³ moléculas.cm⁻³. Sua presença nessa região permite a filtração dos raios solares na região próxima a 290 nm. Estes raios, caso não fossem absorvidos pelo ozônio, afetariam a vida terrestre, podendo aumentar o índice de câncer da pele e ocasionar clinicamente problemas sérios relativos à visão. Do mesmo modo, a presença de ozônio, a elevadas concentrações na atmosfera provoca danos às plantas, pois muitas delas podem ser destruídas pelo ozônio em concentração de 0,1ppm. Nos seres humanos o limite de detecção de odor abrange 0,02 a 0,05 ppm. Em concentrações maiores que 0,05ppm ocorre irritação da mucosa do nariz e da boca, sendo portanto, extremamente tóxico. O nível máximo tolerável a exposições conti

nuas \bar{e} de 0,1 ppm (4).

O ozônio é um poderoso agente oxidante e como tal tem sido utilizado no tratamento de água desde o início do século, quando aplicou-se nas cidades de Paris e Nice (França), encontrando-se atualmente em operação na Europa mais de mil instalações. No Canadá existem em operação aproximadamente 20 estações de tratamento de água baseadas em ozônio. O maior fornecimento de água tratada por ozônio localiza-se na cidade de Montreal, Canadá, onde são tratados 60 milhões de galões de água por dia (5).

A intensificação do tratamento de água por ozônio motivou-se pela detecção de compostos orgânicos clorados em águas potáveis. Estes compostos podem ser altamente contaminantes e tóxicos, afetando plantas, animais e seres humanos. Uma outra razão para a escolha do ozônio foi o seu baixo custo em relação ao cloro, além da rapidez com que se pode efetuar a oxidação. Em relação ao tratamento de água por cloro, os produtos de oxidação por ozônio são menos tóxicos possibilitando ainda a presença de mais oxigênio residual.

A Tabela (I) mostra os potenciais de oxidação de alguns desinfetantes químicos.

T A B E L A (I)
POTENCIAIS DE OXIDAÇÃO DE DESINFETANTES QUÍMICOS

SUBSTÂNCIA	EQUAÇÃO DE OXIDAÇÃO	POTENCIAL DE OXIDAÇÃO (E ⁰)
Flúor	$2F^- \longrightarrow F_2 + 2e^-$	- 2,87 volts
Ozônio	$O_2 + H_2O \longrightarrow O_3 + 2H^+ + 2e^-$	- 2,07 "
	$O_2 + 2OH^- \longrightarrow O_3 + H_2O + 2e^-$	- 1,24 "
	$O_2 + H_2O \longrightarrow O_3 + 2H^+(10^{-7}M) + 2e^-$	- 1,65 "
Permanganato	$MnO_2 + 2H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$	- 1,67 "
Dióxido de Cloro	$ClO_2^- \longrightarrow ClO_2 + e^-$	- 1,50 "
Ácido hipocloroso	$Cl^- + H_2O \longrightarrow HClO + H^+ + 2e^-$	- 1,49 "
Gás Cloro	$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$	- 1,36 "
Gás Bromo	$2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2e^-$	- 1,07 "
Iodo	$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$	- 0,54 "

Verifica-se que o potencial de oxidação do ozônio em meio neutro e ácido é bem maior do que o do cloro e portanto, o ozônio comporta-se como um desinfetante mais poderoso do que o cloro, embora tenha poder oxidante menor que o flúor.

No tratamento de águas residuais podemos ter a presença de materiais orgânicos que são, ou parcialmente degradados, ou não biodegradados completamente através do emprego de processos biológicos de oxidação. Estes compostos podem atravessar uma estação de tratamento sem sofrerem alterações. Uma solução viável para este problema é submeter estas substâncias a um tratamento baseado em uma técnica não biológica. A ozonização tem se mostrado como um processo útil no tratamento deste tipo de material⁽⁶⁾.

No início da utilização de ozônio em águas residuais tratou-se de investigar a possibilidade do aparecimento de substâncias indesejáveis. Através do ozônio é impossível obter-se a formação de epóxidos no tratamento de qualquer poluente em água. Podemos ter a presença de produtos intermediários, talvez ácidos orgânicos, que na etapa final do tratamento podem ser facilmente eliminados por técnicas químicas padrões ou então biodegradados⁽⁷⁾.

Muitos compostos orgânicos alifáticos e aromáticos foram submetidos à ação do ozônio e verificou-se que os anéis aromáticos são normalmente destruídos. Heterogrupos (S, N, halogênios, etc.) são transformados em uma forma inorgânica e produtos orgânicos de oxidação são biodegradados⁽⁸⁾.

As reações de ozônio, com solutos comuns dissolvidos em água, ocorrem através de duas etapas⁽⁹⁾:

1) reações diretas com ozônio

2) reações que sofrem uma decomposição preliminar do ozônio com formação de radicais OH^\cdot

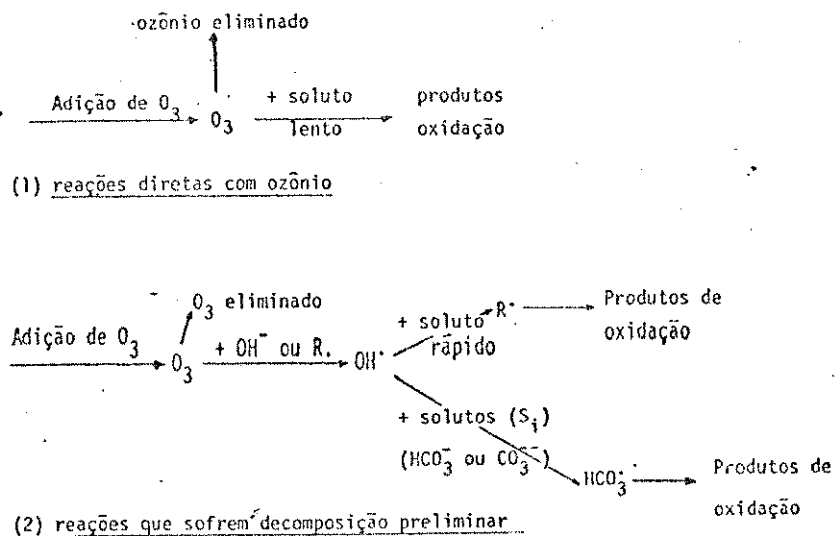


FIG. (1) - ESQUEMA DAS REAÇÕES COM OZÔNIO.:

Estes dois tipos de reações orientam-se por seletividades distintas, nas quais diferentes tipos de solutos são oxidados produzindo os compostos característicos. A Fig. (1) indica que, durante a ozonização, parte do ozônio adicionado reage diretamente com os solutos e parte decompõe-se em radicais, antes de reagir com os solutos ou antes de ser eliminado. A decomposição é acelerada quando os valores de pH tornam-se e levados, iniciando-se a reação por íons hidroxílicos (OH^-). A reação prossegue acelerada por reações em cadeia nos quais os radicais formados atuam como transportadores de cadeias. A meia vida do ozônio em água depende do rendimento de formação de radicais e do tipo de intermediário formado, que pode catalizar a decomposição do ozônio. Podemos ainda ter solutos que "varrem" os radicais OH^\cdot (S_i), extinguindo as reações em cadeia e portanto estabilizando o ozônio. Como exemplos destes "varredores" temos os íons bicarbonato e álcoois alifáticos⁽⁹⁾.

Hoigné e Bader⁽⁹⁾ estudaram a seletividade e velocidade de oxidação dos solutos em água através de reações com ozônio. Em água potável muitos dos compostos do tipo inerte, como traços de impurezas, reagem apenas pelo mecanismo de radical livre. A reação direta com ozônio ocorre com mecanismo de cinética de primeira ordem. Foram calculadas as constantes de velocidade absoluta e relativa para reações com vários solutos em água. Os radicais formados são muito reativos e podem ser "inibidos" por íons bicarbonato e carbonato.

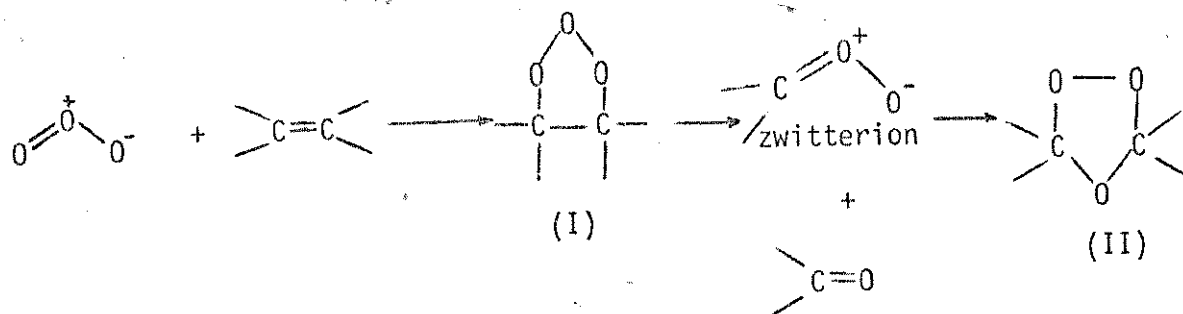
Hoigné e Bader⁽¹⁰⁾ estudaram também a meia vida do ozônio em soluções aquosas a diferentes valores de pH. Os resultados foram obtidos através de medidas espectrofotométricas das soluções na região ultra violeta a 258 nm (20 °C). Com estes dados os autores também concluíram que o processo de decomposição acelera-se pelo aumento da alcalinidade. A adição de álcoois alifáticos ou cloreto e íons de carbonato diminuem a velocidade de decomposição do ozônio. Observaram ainda que a acetona também estabiliza o ozônio em água.

MECANISMO DA OZONÓLISE

Segundo Criegee⁽¹¹⁾, o ozônio adiciona-se a ligações duplas para formar o anel 1,2,3 trioxolano (I) o qual cliva-se para fornecer um zwitterion e um aldeido. Estes dois produtos reagem resultando um ozonídeo final (II) denominado 1,2,4 trioxolano:

Este ozonídeo (II) decompõe-se espontaneamente fornecendo o-

xigênio e dois compostos carbonílicos. Se o produto intermediário da ozonólise for um aldeído, este será oxidado a ácido carboxílico.



Podemos dizer, ainda, que o anel 1,2,3 trioxolano (I) é produzido por uma cicloadição 1,3 dipolar. Criegee originalmente descreveu o zwitterion óxido carbonílico simples como $R_2C^+-O-O^-$ mas parece que há um caráter de $C=C$ que pode existir nas formas de isômeros sin e anti⁽¹²⁾. Esquemáticamente temos:

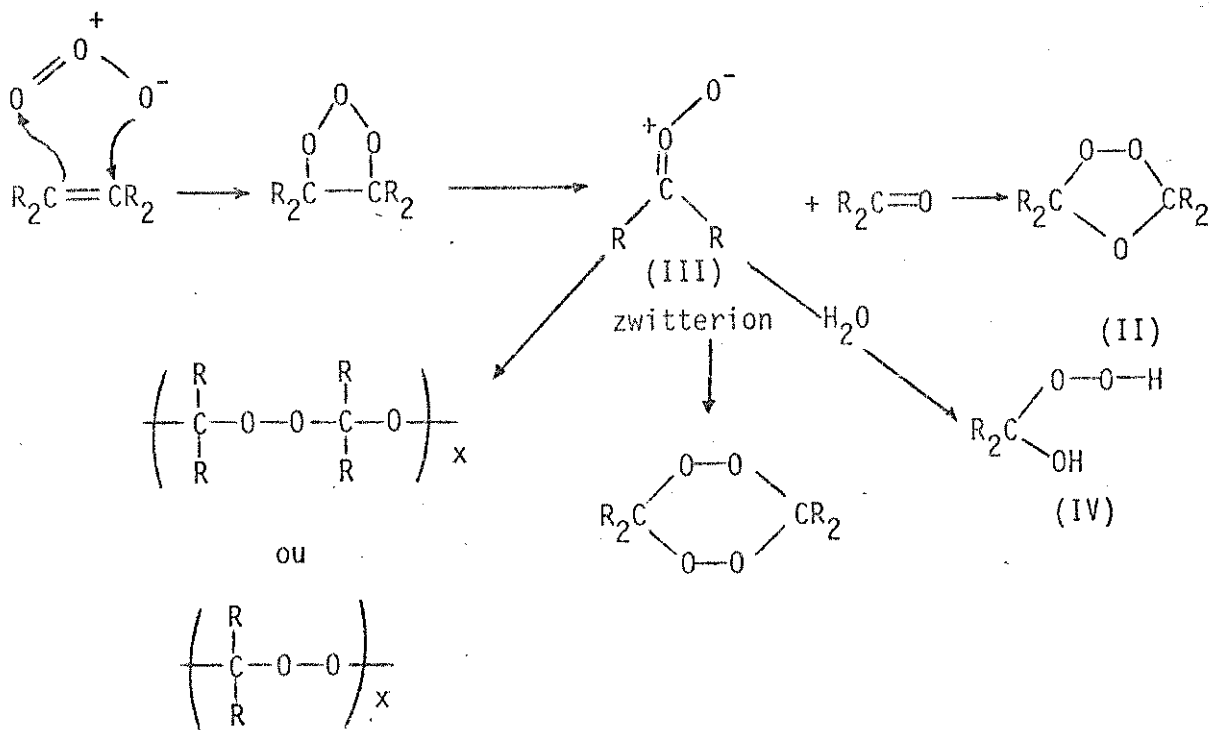
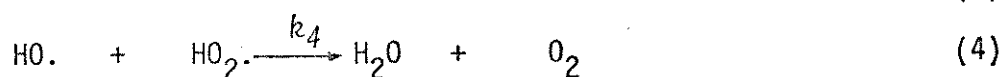
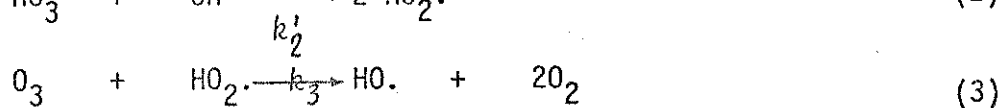
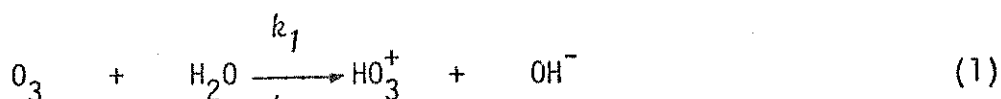


FIG. (2) - MECANISMO DA OZONÓLISE (CRIEGEE⁽¹²⁾).

A Fig. (2) destaca a reação do zwitterion (III) com um solvente protônico para dar origem ao hidroperóxido (IV).

ESTABILIDADE E DECOMPOSIÇÃO DO OZÔNIO EM ÁGUA.

O ozônio é decomposto por íons OH^- . Pelos estudos cinéticos observados por Alder e Hill⁽¹³⁾ propôs-se o seguinte mecanismo para a decomposição:



As reações (1) e (3) são responsáveis pelo desaparecimento de ozônio. Este processo é fortemente dependente do pH da solução (13).

A 25 °C e 1 atm de pressão a solubilidade do oxigênio puro é 1,25 mM (14). A solubilidade do ozônio em água é inversamente proporcional à temperatura e é aproximadamente dez vezes maior que a do oxigênio.

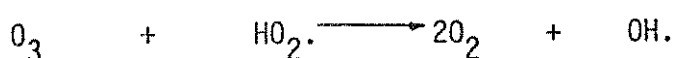
Alguns fatores estão relacionados com a temperatura de ozonização. Dentre eles podemos citar o aumento da velocidade de oxidação em função do aumento de temperatura, a diminuição da solubilidade ocasionado pelo aumento da velocidade de evaporação da solução e a instabilidade do ozônio em amostras analisadas a altas temperaturas (15).

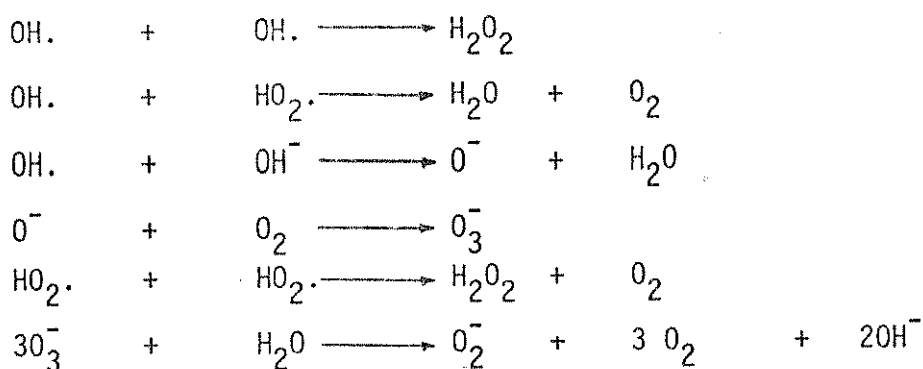
Para facilitar a interpretação dos resultados realizamos as ozonólises à temperatura ambiente.

A decomposição do ozônio em água foi estudada por Hewes e Davison (16). Trata-se de uma decomposição de 2ª ordem a pH 2 e 4, com velocidade de decomposição independente do pH nesta região de acidez. A pH 6, a reação tem cinética de ordem 3/2 e a pH 8 apresenta-se com uma decomposição de primeira ordem. A velocidade de ozonização é portanto dependente da velocidade de decomposição do ozônio.

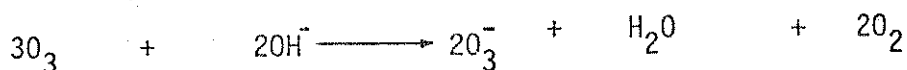
Recentemente Gorbenko, Germanov e Kozlova (17,18) pesquisaram a decomposição do ozônio em meio aquoso a - 50 °C e a 27,5 °C (em solução de KOH 8M) e confirmaram a presença do ozonídeo e do radical superóxido, além de confirmarem que a dissociação do ozônio aumenta com o aumento da alcalinidade. O íon ozonídeo foi identificado por técnicas de ressonância de spin (17).

O mecanismo global, sugerido por Peleg (5) para a decomposição do ozônio em soluções aquosas envolve dimerização dos radicais hidroxílicos e radicais hidroperoxílicos, além de outras reações, conforme a sequência descrita abaixo:

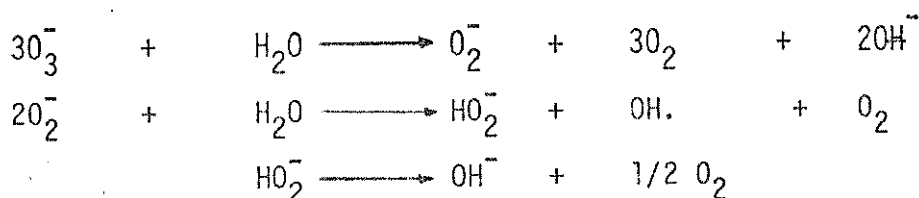




Em soluções alcalinas temos



com posterior reação do íon ozonídeo através das etapas de reações:



onde está implícito que $2\text{O}_3^- \longrightarrow 3\text{O}_2$.

Os resultados dos estudos de Peleg indicam que a decomposição do ozônio em água é muito complexa e controlada pelo teor de oxigênio. Além disso todas as espécies intermediárias são muito reativas e possuem uma meia vida curta.

As espécies possíveis que são encontradas em soluções aquosas de ozônio podem ser resumidas como sendo O_3 , OH^\cdot , O^- e O_3^- . Todos os estudos levam-nos a crer que os produtos de dissociação do ozônio em água são oxidantes mais poderosos que o próprio ozônio isolado. O radical hidroxílico (OH^\cdot) parece ser o principal responsável pelo alto potencial de oxidação do ozônio em água (5).

TRATAMENTO DE RESÍDUOS FENÓLICOS

Águas residuais que contêm altas concentrações de fenol são encontradas junto a refinarias, junto a indústrias petroquímicas, na produção de coque, na manufatura de materiais fotográficos, em indústrias de plásticos e outras afins. Estes efluentes devem ser tratados convenientemente.

O cloro utilizado no tratamento de água potável combina-se com compostos fenólicos formando clorofenóis que degradam-se lentamente tornando-se poluentes da água. Isto acarreta uma mudança de paladar da água ocasionando igualmente odores estranhos à mesma. Por estas razões o

Serviço de Saúde Pública dos Estados Unidos (U.S. Public Health Service) estipulou em forma de lei o limite máximo para a presença de fenol em águas potáveis como sendo 1 ppb ⁽¹⁹⁾.

Com o passar do tempo e com o aumento assustador do problema da poluição verifica-se uma preocupação cada vez maior de diversos países em relação ao tratamento conveniente deste tipo de resíduo em água.

Convencionalmente utiliza-se o tratamento biológico onde os resíduos fenólicos são tratados por autodepuração das águas em três a quatro dias. Este tratamento é mais rápido quando as águas receptoras já foram poluídas por substâncias orgânicas que servem de substrato aos organismos vivos. Abaixo de 10 °C estes fenômenos diminuem, extinguindo-se a temperaturas menores que 4 °C. Uma concentração de 5 ppm de fenol é letal a diversas formas aquáticas. A carne dos peixes adquire o gosto característico de desinfetante na presença de teores menores de fenol. Para que tal fato não aconteça devemos certificarmo-nos de que realmente todo o fenol tenha sido eliminado da água após o tratamento ⁽²⁰⁾.

Nas estações de tratamento biológico diluem-se as águas contaminadas com uma quantidade de esgotos domésticos suficiente para garantir o substrato aos microorganismos. Podemos também adicionar fosfato e nitrogênio como nutrientes artificiais. Entretanto nem sempre este método é considerado eficiente, visto que, na época de frio intenso ocorre uma redução da autodepuração, obrigando a aplicação de outros recursos.

Muitas vezes utiliza-se carvão ativado antes da filtração para ajudar o tratamento.

A oxidação química de efluentes fenólicos através do ozônio tem sido estudada devido à sua simplicidade e baixo custo. Neste processo a água deve ser tratada por floculação, antes da aplicação do ozônio, para remover todas as partículas sólidas em suspensão ⁽²¹⁾.

Há evidências de que a ozonização de compostos aromáticos envolve cicloadição dipolar 1,3 à dupla ligação e ataque eletrofílico do ozônio a átomos de carbono individualmente. Em vista da facilidade do ataque do ozônio, o anel de benzeno não substituído é bem menos reativo do que uma dupla ligação ⁽¹²⁾.

Eisenhauer ^(21,22) tem realizado estudos detalhados sobre a ozonólise de compostos fenólicos. Em meio aquoso Eisenhauer identificou catecol (VIII) e o-quinona (XIV) como produtos intermediários. Propôs também a presença de ácido mucônico (XV) como o intermediário seguinte. Na Fig. (3) temos o mecanismo proposto por Eisenhauer.

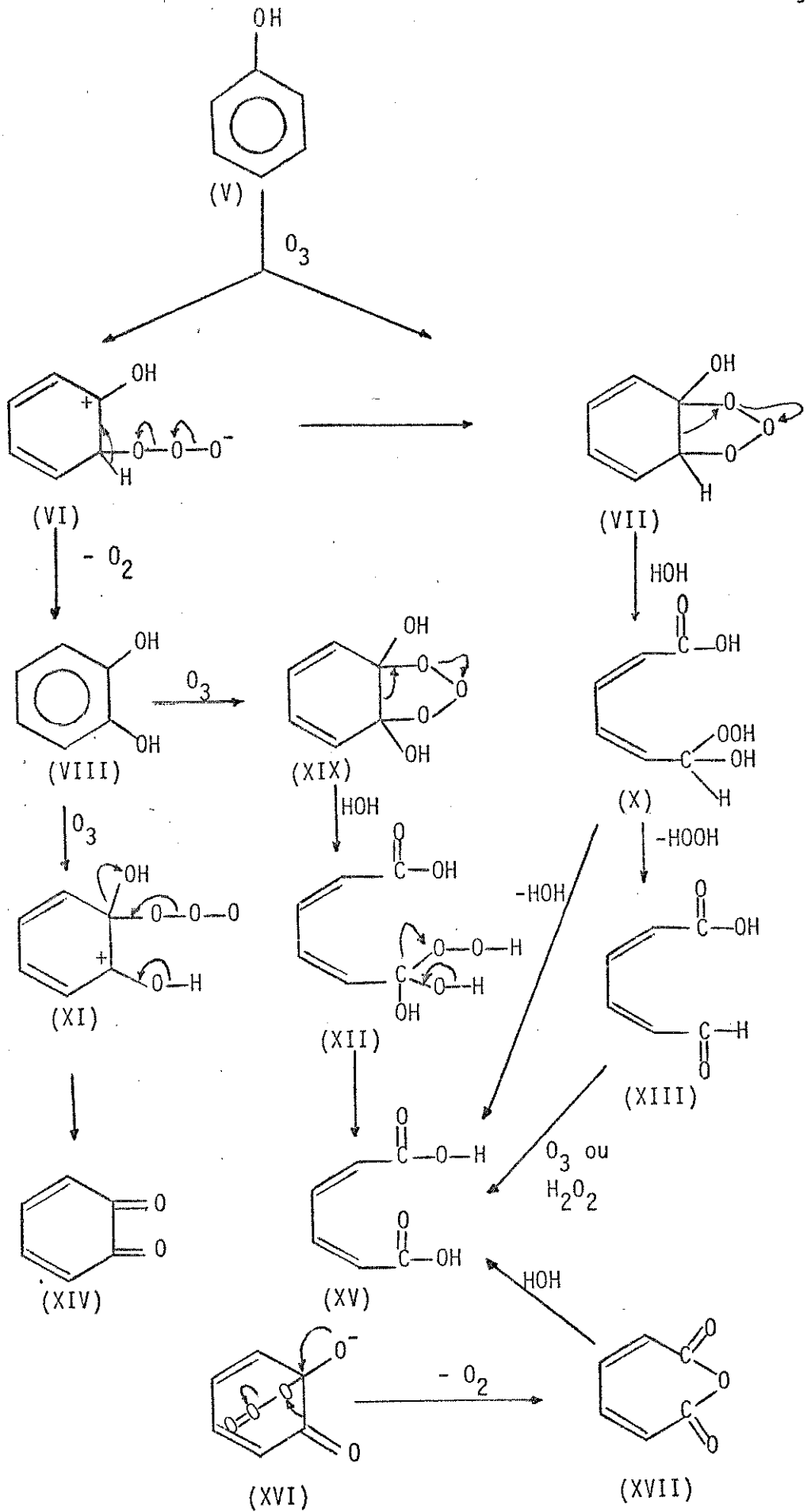


FIG. (3) - OZONOLISE DE FENOL (EISENHAUER (12)).

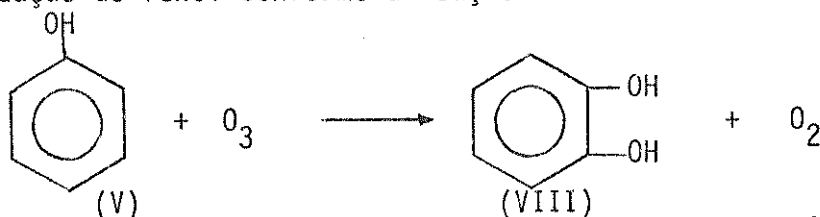
A ozonólise envolve oxidação do fenol a catecol (VIII) via ataque eletrofílico do ozônio (VI). Cicloadição dipolar 1,3 pode fornecer diretamente ácido mucônico (XV) ou o aldeído correspondente (XIII) através do intermediário peroxídico (X).

A oxidação do catecol a o-quinona via (XI) dá-se em menor proporção. Oxidação da o-quinona a ácido mucônico por ozônio deveria requerer um ataque nucleofílico (XVI) e um rearranjo do tipo Baeyer-Villiger (XVI → XVII), o que provavelmente ocorre mais lentamente que o ataque da dupla ligação da o-quinona (12).

O curso mais provável da ozonização é:

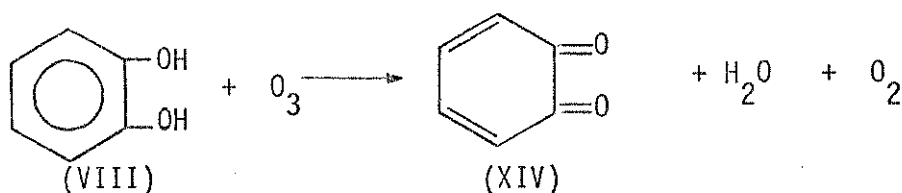


Para a elaboração do esquema proposto pelo autor, ele supôs no início a oxidação do fenol conforme a reação (21):



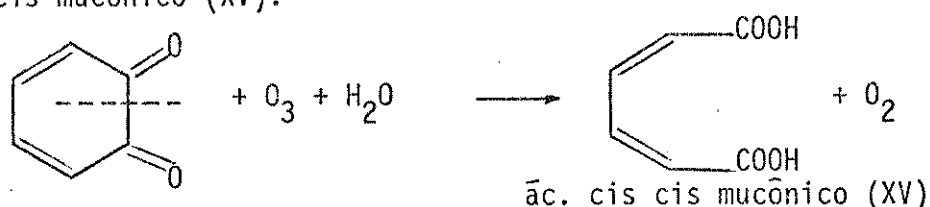
Através de análises de U.V. para a mistura de reação, apareceu um produto intermediário de oxidação, detectado a 314 nm como sendo o catecol. Este composto foi determinado qualitativamente pelo método de Feigl (12) no qual ocorre o desenvolvimento de uma coloração verde na presença de uma solução de ploroglucinol.

O passo seguinte sugerido para a oxidação constitui-se na formação de o-quinona, para o caso do catecol, segundo a reação:

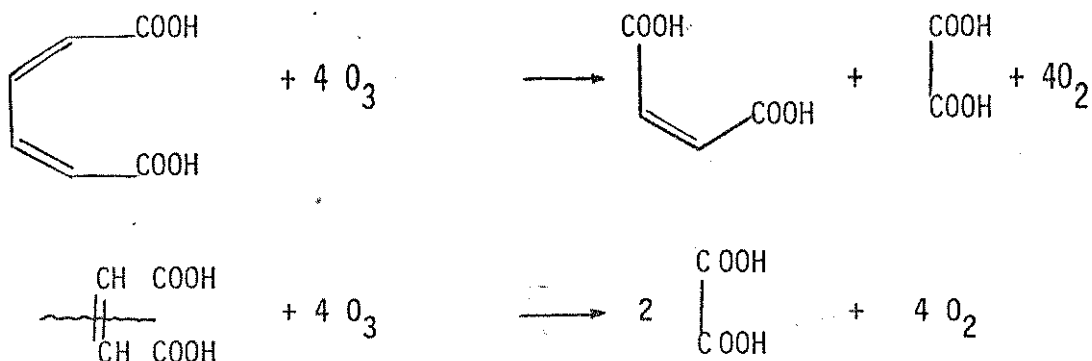


A o-quinona foi reconhecida por teste qualitativo, com o emprego de solução de o-fenilendiamina em ácido sulfúrico 2 N.

A clivagem posterior desta molécula pode resultar na formação de ácido cis-cis mucônico (XV):



Sugere-se a seguinte oxidação posterior:



Nas condições de reação utilizado por Eisenhauer pouco fenol foi oxidado a gás carbônico e água.

Eisenhauer ⁽²²⁾ também estudou a cinética das reações de ozonólise em função do pH. Soluções fenólicas neutras em meio não tamponado, após reação com ozônio, apresentaram pH 3 a 3,5. Resultados semelhantes obtiveram-se quando ajustou-se a solução inicial a pH 3 ou 9. Nestes casos, a velocidade de degradação do fenol não foi afetada pelo pH inicial. Entretanto, a pH 11, a velocidade da reação mostrou-se duas vezes maior e o pH do sistema permaneceu alcalino, diminuindo até aproximadamente 9,9.

Numa temperatura de ozonólise a 50°C temos um aumento na velocidade de oxidação do fenol, induzindo maior produção de gás carbônico.

Pelos estudos cinéticos realizados por Eisenhauer ^(21,22,23) conclui-se também que a degradação do fenol pode ser aumentada pela elevação da concentração de ozônio na corrente gasosa, aumento da velocidade do fluxo gasoso, redução do tamanho da bôlha gasosa, aumento da frequência da bôlha gasosa, aumento do tempo de contato gás-líquido e operação a pH 11.

Hewes e Davison ⁽²⁴⁾ confirmaram que a temperaturas mais altas pode-se reduzir o tempo de contato para a metade em relação à temperatura ambiente. Para manter pH 9,5 Hewes e Davison ⁽¹⁶⁾ utilizaram tampão de carbonato de sódio.

A estequiometria da oxidação completa do fenol e de seus produtos de degradação foi estudada por Gould e Weber ⁽²⁵⁾, necessitando-se de 4 a 6 moles de ozônio para cada mol de fenol.

Bernatek e Frengen ⁽²⁶⁾ estudando a ozonólise de fenol em acetato de etila identificaram como produtos intermediários, e fragmentos da ozonólise, formaldeído, ácido fórmico, ácido oxálico, glioxal e gás carbônico.

Deve-se atentar ao fato de controlar as concentrações possíveis destes compostos intermediários, pois o ácido oxálico, glioxal, áci-

do f6rmico e 6cido gliox6lico apresentam-se c6usticos 6 pele e irritantes 6s membranas mucosas. As doses letais para estes compostos s6o de 1g/ Kg para o 6cido ox6lico (em c6es), 293 mg/Kg para o 6cido f6rmico (em coelho), e 2g/Kg para o glioxal (em ratos) ⁽²⁷⁾.

VANTAGENS DO TRATAMENTO DE 6GUA POR OZ6NIO

Sproul e Majumdar ⁽²⁸⁾atrav6s de uma revis6o cr6tica sobre o assunto propuseram uma s6rie de vantagens oferecidas pela utiliza66o de o z6nio em tratamento de 6guas residuais. O oz6nio 6 um poderoso agente desinfetante. N6o apenas mata bact6rias patog6nicas mas tamb6m virus inativos e outros micro-organismos n6o suscet6veis 6s pr6ticas de desinfec66o ordin6ria. O oz6nio portanto 6 um poderoso viricida e bactericida. As rea66es com v6rus apresentam-se t6o r6pidas que h6 dificuldades em se estudar analiticamente. O oz6nio reduz turbidez, s6lidos suspensos, a demanda de oxig6nio biol6gico (BOD) e a demanda de oxig6nio qu6mico (COD). 6 eficaz no tratamento de detergentes e outros agentes n6o biodegrad6veis. O grau de remo66o ou redu66o destes poluentes 6 proporcional 6 quantidade de oz6nio absorvido ou reagido. Oz6nio n6o aumenta a concentra66o de sais inorg6nicos e tampouco os produtos perigosos durante o tratamento terci6rio da 6gua. Possibilita a remo66o de pesticidas e outros compostos como herbicidas. O odor e sabor desagrad6vel causado pela presen6a de compostos fen6licos s6o eliminados totalmente pelo oz6nio. Sais de ferro e mangan6s podem ser eliminados pelo uso de oz6nio, sendo este um tratamento mais barato que o cloro e o carv6o ativo, quando aplicado ao tratamento terci6rio de efluentes secund6rios.

Outra vantagem do oz6nio 6 a propriedade de ser facilmente detetado pelo homem caso este agente alcance um n6vel t6xico. Neste caso pode-se absorver oz6nio prontamente por uma solu66o de iodeto de pot6ssio a 2 %.

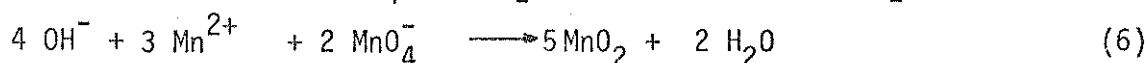
1.2 - REA66ES DE COMPOSTOS FEN6LICOS COM PERMANGANATO DE POT6SSIO EM MEIO AQUOSO.

Permanganato de pot6ssio foi introduzido como agente qu6mico no tratamento de 6gua por Sir Alexander Houston, na Inglaterra em 1913. Nos Estados Unidos, a utiliza66o de $KMnO_4$ neste sentido iniciou-se em 1927 em Buffalo (NY). Por6m at6 1948 $KMnO_4$ teve pouca aplica66o como composto qu6mico 6til no tratamento de 6gua ⁽²⁹⁾.

Embora pareça um paradoxo, KMnO_4 tem sido bastante utilizado para a remoção de sais de manganês dissolvidos em água. Sais de ferro também podem ser removidos por KMnO_4 (30).

Sais de ferro e manganês são constituintes químicos de depósitos de aluviões, argilas e pedras arenosas. O íon Mn^{+2} é essencial para a fotossíntese das plantas e está presente em toda a vida vegetal. Quando ocorre a decomposição da vegetação, sais de manganês dissolvem-se na água. Esta situação pode ocorrer em lagos, reservatórios e rios. Estes sais dissolvidos podem ainda ser encontrados em águas residuais devido a descargas industriais e drenagens (31).

O princípio da remoção de íons de sais de ferro e manganês baseia-se em conversão das formas solúveis destes metais (estado bivalente) em compostos insolúveis, por precipitação (30), segundo as reações:



A oxidação de íons de ferro e manganês dá-se quase instantaneamente. Pode-se adicionar um excesso de KMnO_4 destinado à oxidação lenta de substâncias orgânicas que produzem alterações de odor e paladar. Estas substâncias, em geral, exigem um maior tempo de contato para a reação com permanganato de potássio (29).

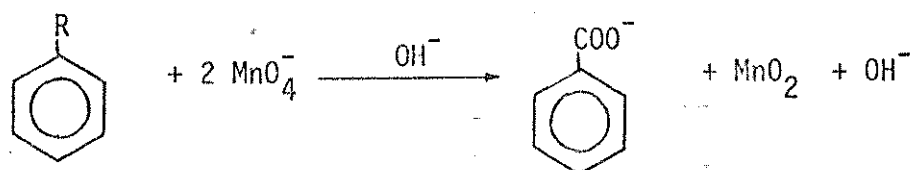
Experiências realizadas no sentido de eliminar íons de sais de ferro e manganês da água fornecem dados que concluem que a adição de íons de cálcio à solução facilita a coagulação do dióxido de manganês formado pelas reações (5) e (6) (31).

Na presença de sais de cálcio, a precipitação de MnO_2 é acelerada, além de provocar a formação de partículas maiores do precipitado, que auxiliam a absorção dos próprios íons de manganês. Os íons de cálcio agem então como coagulantes, minimizando em aproximadamente 60% o uso de outros coagulantes normalmente utilizados (32). A concentração de íons cálcio necessária para assegurar a coagulação completa e rápida do dióxido de manganês é da ordem de 20 mg/l (31).

Permanganato de potássio pode e é usado isoladamente ou em combinação com outros produtos químicos no controle do odor e do paladar desagradáveis da água. O permanganato de potássio destrói ácido sulfídrico, mercaptanas, aldeídos, fenóis, ligninas, nitrilas, olefinas, álcoois, aminas, algas, produtos químicos utilizados na agricultura e muitos outros contaminantes (31).

MECANISMO DAS REAÇÕES

O mecanismo da reação de fenol com KMnO_4 ainda não foi elucidado. Para compostos orgânicos em geral temos:



TRATAMENTO DE FENÓIS EM ÁGUAS RESIDUAIS POR PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

Entre os diversos tipos de tratamento químico de águas residuais fenólicas destacamos o permanganato de potássio que tem se mostrado como um agente eficiente, rápido e econômico.

Estequiometricamente são necessários 9 moles do agente oxidante para a oxidação completa de 1 mol de fenol. No entanto, experimentalmente observa-se que a clivagem de uma estrutura de anel ocorre numa razão de 6 ou 7 moles de KMnO_4 para um mol de composto fenólico. Isto resulta em uma diminuição do composto fenólico, mas não necessariamente em uma redução de compostos orgânicos (30).

Na Tabela (I) vemos que o potencial de oxidação do KMnO_4 classifica-se em terceiro lugar, logo após os potenciais de oxidação do ozônio e do flúor. Portanto esta escolha é uma boa alternativa ao estudo do tratamento de resíduos com ozônio.

Permanganato de potássio oxida fenóis rapidamente entre pH 8,5-9,5. Para cada m^3 de água residual contendo 60 a 100 ppm de fenol são necessários 3 Kg de oxidante com tempo de contato de 1 a 3 horas para que a oxidação se complete. (33) No entanto, em apenas 10 minutos de contato 90 % do fenol encontra-se oxidado.

Os compostos fenólicos que realmente acarretam odores e paladares às águas são os clorofenóis, destacando-se 2-6-diclorofenol, 2-clorofenol e 2-4-diclorofenol (34). Os odores causados por estes clorofenóis tóxicos são registrados como os mais difíceis de serem eliminados da água.

VANTAGENS DO USO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Quimicamente KMnO_4 oferece diversas vantagens em seu uso como desinfetante. É um sal solúvel que não afeta o pH da água, ao contrário do Cloro que abaixa sensivelmente o pH da água após sua adição, aumentando as

sim o custo dos agentes químicos que devem ser usados para o posterior reajuste do pH (31). Permanganato de potássio não intensifica os odores causados pelos compostos fenólicos enquanto que a cloração agrava seriamente o problema formando compostos fenólicos clorados.

Pelo fato de KMnO_4 não apresentar propriedades corrosivas, sua aplicação em estações de tratamento de água não exige o uso de materiais de alto custo para o transporte da solução de KMnO_4 , a uma determinada concentração, até o tanque de água bruta (32).

As reações são normalmente rápidas para uma eliminação na ordem de 90 % da substância poluente. Este processo de oxidação destrói bactérias e vírus, da mesma maneira que o tratamento por cloro e ozônio, embora a ação bactericida e viricida do KMnO_4 diminua sensivelmente através dos filtros (29). A dosagem exata do KMnO_4 pode ser facilmente detetada visualmente através do aparecimento da coloração rósea na água, equivalente a aproximadamente 0,05 ppm.

Qualquer coloração restante no processo de tratamento pode ser posteriormente eliminada nos misturadores secundários através de carvão ativo (35). Visto que o KMnO_4 é aplicado em dosagens que variam numa faixa de 0,5 a 2,5 ppm, constitui-se em um método mais econômico que os outros (31).

Normalmente adiciona-se KMnO_4 diretamente à água bruta. Inicialmente a água torna-se rósea mas após a oxidação total muda para uma coloração marrom devido à formação do dióxido de manganês. Em seguida remove-se o MnO_2 através de sedimentação e filtração (36). Neste tipo de tratamento mantêm-se apenas a etapa de pós cloração, já que a pré-cloração é inadequada,

1.3 - OBJETIVOS

A utilização do cloro no tratamento de água para fins potáveis, na qual esteja presente qualquer composto fenólico, provoca a formação de clorofenóis, que são poluentes tóxicos. A presença de cloro fenóis em água ocasiona odores estranhos e mudanças no paladar da água tratada.

Os compostos fenólicos são encontrados em descargas industriais junto a indústrias petroquímicas, na produção do coque, na manufatura de materiais fotográficos e outras atividades.

O tratamento biológico normalmente utilizado para este tipo de descarga industrial não tem se mostrado muito satisfatório, provocando a chegada dos compostos fenólicos em grande quantidade, às estações de tratamento de água para fins potáveis, onde são clorados.

Tendo em vista estes aspectos, estudamos as reações dos compostos fenólicos com dois oxidantes mais fortes que o cloro, ou seja, o ozônio e permanganato de potássio. Nosso trabalho envolve o estudo de reações de fenol, orto-cresol, meta-cresol, para-cresol, pirocatecol, resorcinol e hidroquinona com esses oxidantes, em diversos meios de reação.

Pelo fato de utilizarmos na pesquisa um gerador de ozônio do tipo comercial que produz uma baixa concentração deste oxidante, necessitamos de um tempo de ozonólise muito longo para chegar à oxidação completa dos compostos estudados. Em vista disto, efetuamos estudos de mistura de produtos intermediários de reação e produtos finais de oxidação.

Para a caracterização dos produtos das reações efetuadas à temperatura ambiente utilizamos a espectrofotometria na região ultravioleta e visível.

No estudo de oxidações com permanganato de potássio estabelecemos um sistema de reação adequado e determinamos experimentalmente a estequiometria para o tratamento de cada composto.

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - REAGENTES

Utilizamos reagentes da Merck, da Carlo Erba e da Fisher Scientific Company. Não necessitamos realizar uma purificação prévia dos reagentes devido ao índice de pureza alto apresentado (99%) por todos eles. Realizamos apenas destilação de éter etílico, para uso em extrações e posterior injeção em cromatógrafo de gás.

Da marca "Carlo Erba" com título mínimo de 99% empregamos em nosso trabalho :

- RP - Álcool metílico - CH_3OH
 Éter etílico - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
 Hidróxido de sódio - NaOH
 Hidróxido de potássio - KOH
 Para-cresol - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-OH}$
 Permanganato de potássio - KMnO_4
 Resorcinol - 1-3- $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4$
 RPE - Acetato de cálcio hidratado - $\text{Ca}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Ácido clorídrico (37%) HCl
 Cloreto de metileno - CH_2Cl_2
 Hidroquinona - 1 - 4 $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_4$
 Orto-cresol - $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{OH}$

Da marca Merck (Darmstadt) com grau de pureza maior que 99% utilizamos :

- 2-4-dinitrofenilhidrazina(umedecida em 50% de água)- $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$
 Meta-cresol - $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$
 Pirocatecol - $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$

Originários da Fisher Scientific Company usamos os seguintes reagentes :

- Ácido bórico - H_3BO_3
 Tiosulfato de sódio - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Da Mallinckrodt - Chemical Works utilizamos o fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, com teor de 99,5%.

2.2 - APARELHAGEM E MÉTODOS

Gerador de ozônio comercial - Aquagel.

O gerador de ozônio comercial opera utilizando uma descarga elétrica. Produz-se ozônio quando se aplica uma voltagem alta num cano de descarga que contém oxigênio em seu interior. Pode-se conseguir um maior rendimento na produção de ozônio quando, ao invés de utilizar o ar como fonte, utilizamos um cilindro de oxigênio puro e seco. Na verdade este método de obtenção de ozônio não chega a ser eficiente. Apenas 10% da energia fornecida é utilizada para produzir ozônio.

Basicamente temos o esquema do princípio de obtenção de ozônio mostrado na figura (4).

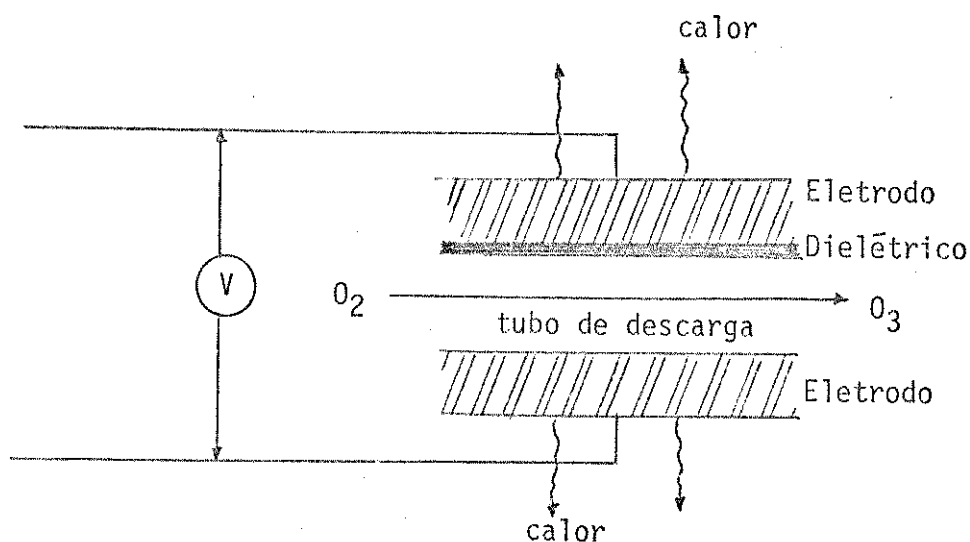


FIG.(4) - ESQUEMA DE GERADOR DE OZÔNIO (3)

CALIBRAÇÃO

Para construção da curva de calibração do gerador de ozônio utilizamos o método de orto-tolidina- sulfato de manganês (OTM) e o método iodométrico. (37)

O método OTM mostrou-se insatisfatório porque a coloração amarela do complexo desenvolveu-se somente com o contato direto de ozônio sobre o reagente de o-tolidina.

Não tivemos boa reprodutibilidade nos resultados obtidos pelo uso do método iodométrico devido ao fluxo de ozônio proveniente do gerador utilizado ter apresentado um desvio padrão relativo da ordem de 8%. Como consequência não obtivemos bons resultados para a construção de

uma curva de calibração. Tomando valores médios de volumes de tiosulfato de sódio gastos em oxidações a tempos diferentes, obtivemos um valor médio de concentração de ozônio igual a 1.10^{-4} moles O_3/h .

Concluimos que o gerador comercial de Ozônio não apresentou condições de produção constante de O_3 em função do tempo. Por esse motivo eliminamos o parâmetro "concentração de ozônio fornecida ao sistema".

Os produtos das reações em função do tempo foram determinados através de medidas espectrofotométricas na região U.V.

ESPECTROS U.V.

Os espectros U.V. foram registrados utilizando um espectrofotômetro de duplo feixe ZEISS- DMR-21, utilizando como fonte uma lâmpada de hidrogênio. A reprodutibilidade de varredura corresponde a 0,1 - 0,2% na faixa registrada (360 - 220 nm).

MEDIDAS DE pH

Utilizou-se um pHmetro marca Metrohm Herisau modelo E-512. Um eletrodo de calomelano saturado foi usado como eletrodo de referência.

MEDIDAS DE PONTO DE FUSÃO

Derivados cristalinos das ozonólises de fenol obtidos das reações com 2-4-DNP foram submetidos ao exame de ponto de fusão. Estes foram determinados em placa de aquecimento instalada em um microscópio modelo Thermopan (C. Reichert Optische Werk e A.G.) e aparelho Mettler PF52, sem sofrer correções.

ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA PROTÔNICA

Os espectros de rmp foram obtidos em um instrumento Varian T-60, utilizando-se tetrametilssilano como padrão interno, e as posições das linhas em unidades de δ .

IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

A identificação dos produtos de ozonólise foi feita também através do uso de cromatógrafo de gás Carlo Erba- Fractovap- Modelo G1 equipado com detetor de ionização de chama. Para os intermediários das reações de ozonólise de fenol injetamos 2 a 3 μl de extratos etéreos me

tilados ou não, em coluna de 3 metros de comprimento (4mm de diâmetro interno) de Carbowax 20000 em 10% de Chromosorb W, lavado com ácido, nas seguintes condições:

Temperatura da coluna : 120 , 140 e 160°C.

Temperatura do injetor: 230°C.

Temperatura do detetor: 230°C - 300°C.

As amostras submetidas à cromatografia de gás (detetor de ionização de chama) sofreram o seguinte tratamento: fizemos a ozonólise das soluções aquosas fenólicas retirando alíquotas de 10,0 ml a diferentes tempos de reação. Acidificamos as alíquotas a pH 2,0 (com HCl 0,1 M) e extraímos com 20,0 ml de éter etílico destilado. Tiramos espectros U.V. das soluções aquosas após a acidificação e após a extração para verificar o comportamento da solução fenólica com ozônio, no tempo decorrido e para certificarmos da completa remoção do composto fenólico pelo agente extrator. Concentramos o volume do extrato etéreo a aproximadamente 1,0 ml. Para algumas amostras realizamos metilação com diazometano. Outras amostras foram injetadas em coluna sem qualquer processo de metilação.

Para realizar a metilação colocamos os extratos etéreos concentrados em tubos de ensaio do aparelho de metilação e juntamos 1,0 ml de metanol. Metilamos as amostras em banho de gelo com diazometano, até obtenção de coloração amarelada na solução etérea. Reduzimos o volume a 0,5 ml e guardamos as amostras em geladeira para posterior injeção no cromatógrafo de gás.

Testamos diversas colunas cromatográficas em diversas condições, dentre elas colunas de OV-17, SE-30, Carbowax 20.000, sendo que esta última em fase estacionária de 10% de Chromosorb W lavado com ácido, foi a que resultou em melhores separações nas condições utilizadas.

REAÇÕES DE OZONÓLISE

Utilizamos soluções aquosas fenólicas em concentração da ordem de 1×10^{-4} M. Como sistema padrão escolhemos borbulhamento do ozônio em 200 ml de solução aquosa de compostos fenólicos, à temperatura ambiente.

Para a elaboração dos espectros U.V. a diversos tempos de

reação, procedemos sempre de forma a retirar uma alíquota suficiente para o registro do espectro, o qual foi feito imediatamente após a amostragem. Feito o espectro, devolvíamos a solução ao sistema de reação para manter o mesmo volume total de amostra a ser ozonizada.

Detetamos o desenvolvimento das reações com compostos fenólicos através de diversos tempos de ozonólise, modificando o meio da reação. O tempo necessário para a ozonólise dos diversos compostos foi relativamente grande, devido à baixa concentração de O_3 , fornecida pelo gerador de ozônio.

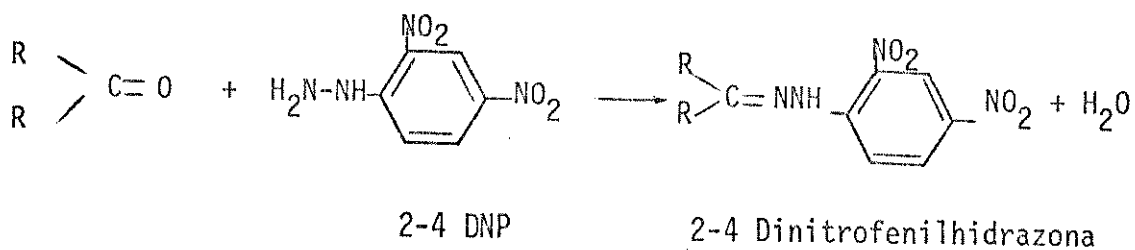
REAÇÕES COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Para o estudo da relação estequiométrica entre compostos fenólicos e permanganato de potássio, elaboramos um sistema padrão de medidas no qual adicionamos determinados volumes de uma solução de $KMnO_4$ de concentração conhecida, a quantidades fixas de soluções fenólicas e acetato de cálcio. Fixamos o volume final das amostras como sendo constante, completando-o com água destilada. Utilizamos concentração dos compostos fenólicos da ordem de 1,5 mM. Para acompanhar o comportamento das oxidações foram tirados espectros na região visível e U.V. dos filtrados obtidos a cada concentração de permanganato de potássio.

TESTE PARA VERIFICAÇÃO DA EXISTÊNCIA DE GRUPO CARBONILA

Para testar a existência de grupos carbonílicos na estrutura de compostos intermediários escolhemos a reação com solução ácida de 2-4 dinitrofenilhidrazina.

A reação de 2-4 DNP com grupos carbonílicos pode ser escrita como :



Os derivados de 2-4 dinitrofenilhidrazona apresentam-se na forma cristalina com ponto de fusão definido.

Submetemos soluções aquosas concentradas de fenol (5%) à ozonólise contínua. Através de espectros U.V. determinamos o tempo de aparecimento dos compostos intermediários com o máximo valor possível de absorbância. Neste ponto de reação fizemos as soluções ozonizadas reagirem com solução ácida de 2-4-dinitrofenilhidrazina.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - ESTUDO DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM OZÔNIO


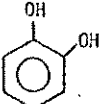
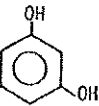

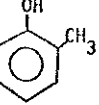
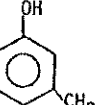
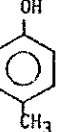
Para o estudo primário do comportamento dos compostos fenólicos, tiramos espectros das soluções aquosas na região ultra-violeta (360 - 220 nm), utilizando celas de quartzo com caminho óptico de 1,0cm.

Os compostos fenólicos escolhidos foram : fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, pirocatecol, resorcinol e hidroquinona. As soluções foram preparadas em concentrações adequadas para permitir leituras de absorbância inferiores a 1.

As soluções analisadas em fase aquosa apresentaram picos de absorção conforme descritos na Tab. II, dos quais calculamos as absorvidades molares.

TABELA II

PICOS DE ABSORÇÃO (U.V.) DOS COMPOSTOS FENÓLICOS
EM SOLUÇÕES AQUOSAS E ABSORVIDADES MOLARES (ϵ).

<u>SUBSTÂNCIA</u>	<u>FÓRMULA</u>	<u>λ (nm)</u>	<u>ϵ, ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)</u>
FENOL		275,0 (ombro) 269,0	1292 1559
PIROCATECOL		275,0	2305
RESORCINOL		273,3	1980
HIDROQUINONA ou QUINOL		288,3 225,0	3080 5610
o-CRESOL		275,5 (ombro) 270,0	1412 1572
m-CRESOL		277,0 (ombro) 271,5	1240 1397
p-CRESOL		276,3 219,5	1633 5746

REAÇÕES DE FENOL COM OZÔNIO

Efetuamos ozonólises das soluções aquosas de fenol nas seguintes condições:

- 1- Sem ajuste do pH
- 2- A pH 11 em meio não tamponado utilizando adição de NaOH
- 3- Com solução tampão de ácido bórico/tetraborato de sódio a pH 10⁽³⁸⁾.

Na Fig. (5) temos os espectros U.V. das soluções aquosas de fenol sob diferentes condições de ozonólise. Após um tempo médio de 3 a 5 horas de ozonólise notamos o aparecimento de 2 novos picos apresentados a 245 e 255 nm. Estes picos demonstraram comportamento estável quando armazenamos as soluções aquosas em geladeira por períodos de um ou mais dias. Atribuímos estes picos à presença de possíveis intermediários de reação.

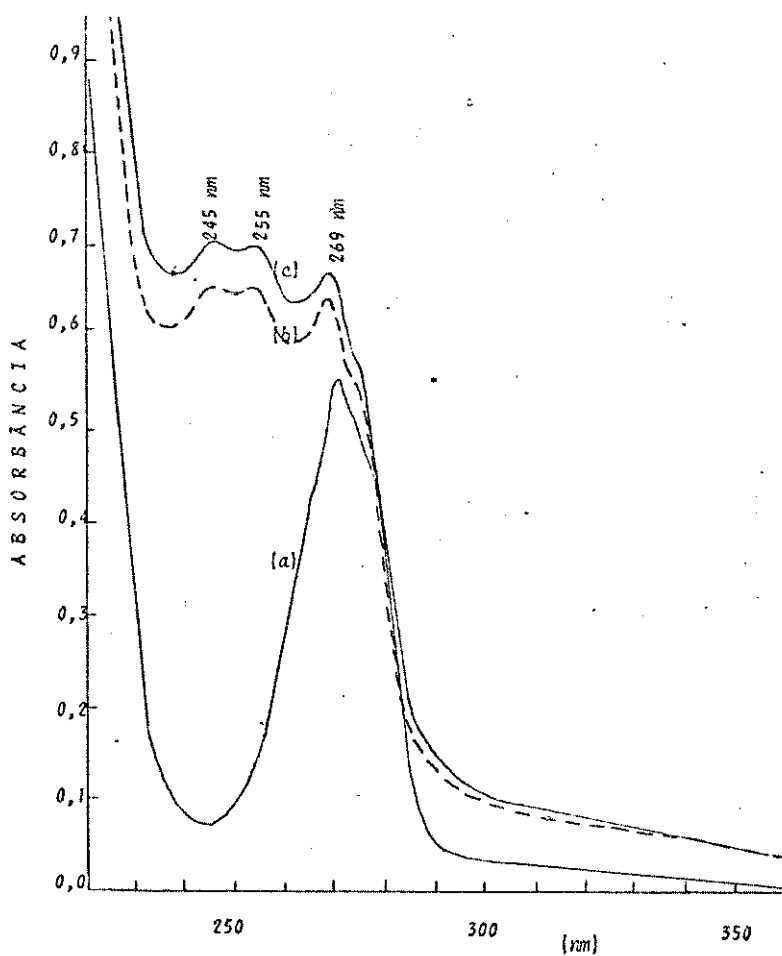


FIG. (5)- Espectros U.V. de solução de FENOL $3,8 \times 10^{-4}$ M (200 ml) com ozônio- pH 6,0 (sem ajuste)

- (a)- solução fenólica sem O_3 ; (b)- reação após 3h de ozonólise
 (c)- solução fenólica após 3,5 h de ozonólise.

Para interpretações qualitativas, apenas a região com comprimentos de onda maiores do que 200 nm tem valor real, portanto, em nosso estudo, limitamos as observações nesta região. Para o fenol que possui um grupo com elétrons não ligantes (OH) ligado ao núcleo benzênico, temos uma banda secundária a 270 nm ($\epsilon = 1450$)⁽³⁹⁾. A presença de picos na região de 250 nm após algum tempo de ozonólise indica a possível presença de uma banda primária de um grupo carbonílico na estrutura do anel aromático⁽³⁹⁾.

Para esta solução aquosa fenólica ozonizada onde detetamos a presença de 2 novos picos a 245 e 255 nm, elaboramos uma série de extrações com solventes orgânicos. Utilizamos compostos apolares e polares como éter etílico, clorofórmio, cloreto de metileno e hexano.

Obtivemos bons resultados nas extrações através do uso do éter etílico na proporção de 2 partes deste solvente para uma parte de solução aquosa fenólica. Testamos a eficiência das extrações por meio de espectros U.V. das fases aquosas, que realmente apresentaram eliminação dos picos originais após as extrações.

Na Fig. (6) temos o espectro exemplificando uma extração. A curva (a) nos fornece inicialmente o espectro U.V. de uma solução aquosa de fenol sem adição de ácido e sem reação com ozônio. A absorvância a 269 nm é igual a 0,65. A curva (b) apresenta a solução após 2 horas de ozonólise. Neste tempo de reação observamos os picos a 245nm e 255 nm. Acidificamos o meio da reação a pH 2,0 com adição de HCl diluído e retiramos uma alíquota de 10,0 ml. Introduzimos este volume em funil de decantação e adicionamos 20,0 ml de éter destilado. Após a extração fizemos um novo espectro U.V. da fase aquosa representado pela curva (c) e observamos a ausência dos picos originais nesta fase. Isto evidencia boa solubilidade dos compostos intermediários em éter etílico, provando uma extração eficiente. Os extratos assim obtidos foram posteriormente evaporados a um volume final de 1,0 ml para posterior metilação e exame por cromatografia de gás.

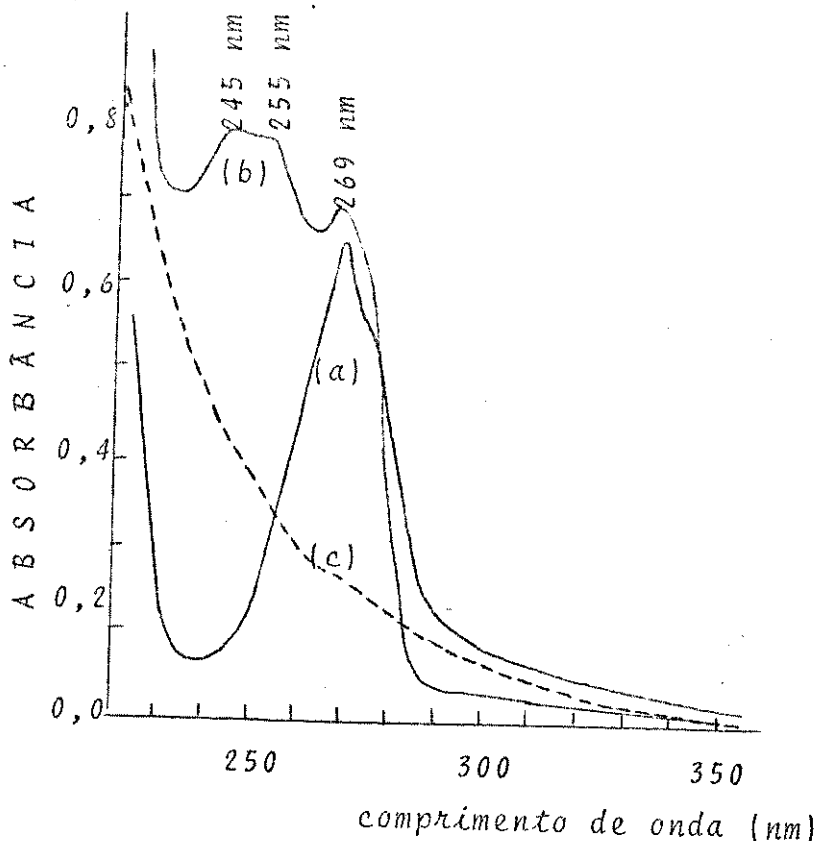


FIG. (6)- Ozonólise de solução fenólica $3,8 \times 10^{-4} M$ e extração com éter etílico- espectros U.V.

- (a)- solução aquosa fenólica sem adição de H^+ e sem O_3 .
- (b)- solução aquosa fenólica após 2 horas de ozonólise em meio não tamponado.
- (c)- solução aquosa fenólica após acidificação a pH 2,0 e extração com éter etílico depois de 2 horas de ozonólise.

CROMATOGRAFIA DE GÁS

Fizemos extrações sucessivas a diversos tempos de reação para um elevado número de amostras ozonizadas. Muitos foram os cromatogramas que não apresentaram qualquer pico significativo. Dentre todos os resultados que obtivemos iremos destacar apenas os cromatogramas que forneceram dados representativos, embora não totalmente elucidativos.

A Fig. (7) mostra uma série de cromatogramas obtidos através de 2 tipos de ozonólises de soluções aquosas de fenol ($4,2 \times 10^{-4} M$). Realizamos a ozonólise sem ajuste de pH em meio tamponado a pH 10, com adição de ácido bórico/tetraborato de sódio. Efetuamos o tratamento das amostras conforme já descrito e injetamos os extratos etéreos não metilados em coluna de Carbowax 20 M a $140^\circ C$ ($T_{det} = 300^\circ C$).

O cromatograma A representa a separação obtida apenas utilizando o extrato etéreo sem adição de O_3 branco da solução aquosa fenólica. Acompanhando-se a reação através de U.V., cujo espectro encontra-se na parte superior da fig. 7, observa-se que a amostra branco apresenta a 269 nm uma absorvância de 0,62. Observamos a presença de 2 picos a 7 minutos e a 30 minutos do ponto de injeção.

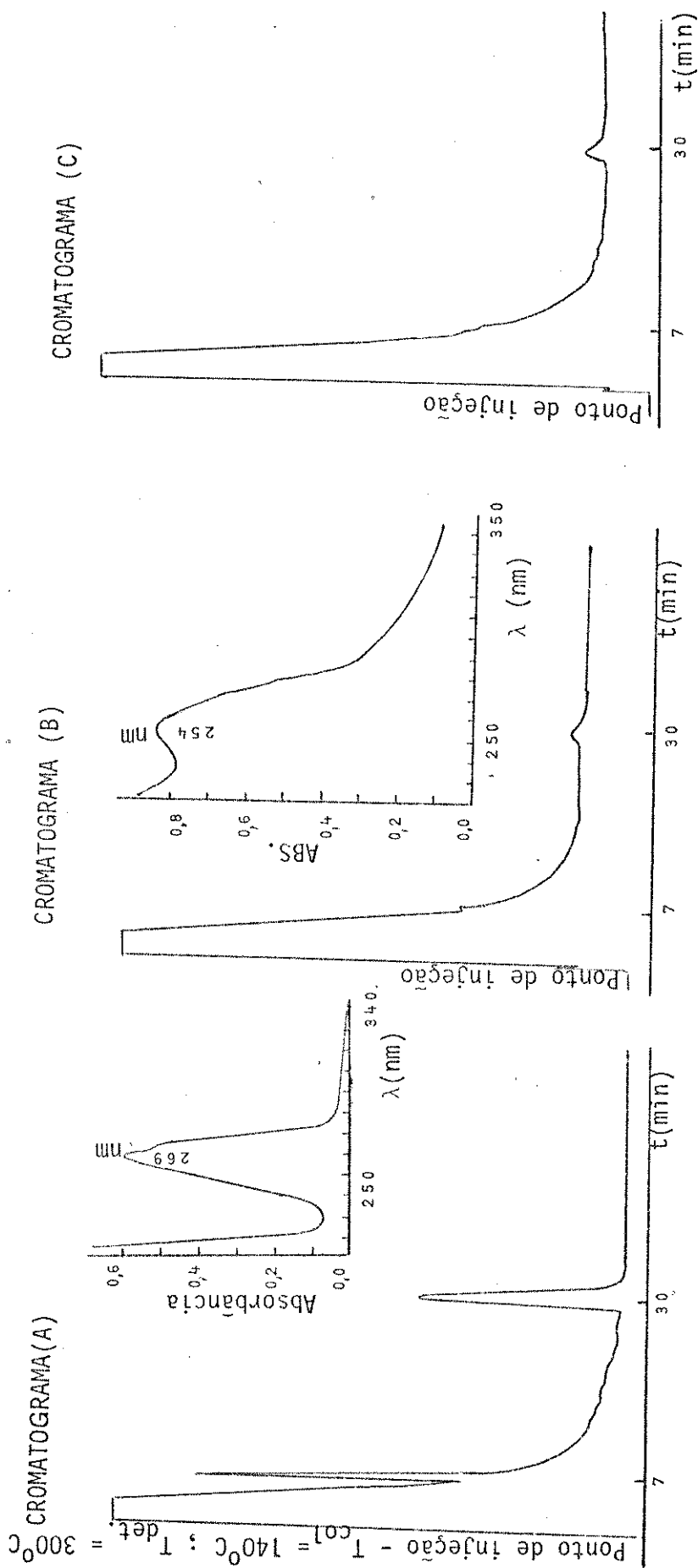


FIG. (7) - Cromatogramas de extratos etéreos não metilados de soluções aquosas ozonizadas de FENOL $4,2 \times 10^{-4}M$ e espectros U.V. das soluções aquosas fenólicas originais.

(A) - Cromatograma do extrato da solução fenólica sem ozônio -branco

(B) - Cromatograma do extrato da sol. fenólica obtido após 3 h de O_3 em meio tamponado a pH 10 (ác. bórico/te-traborato de sódio)

(C) - Cromatograma do extrato da solução fenólica obtido após 3,75 h de ozonólise em meio não tamponado.

O cromatograma B da mesma figura mostra-nos o comportamento do extrato etéreo da ozonólise da solução de fenol realizada em meio tampão a pH 10, após 3 horas de ozonólise. Observamos um desaparecimento quase total destes 2 picos iniciais. Por espectros de U.V. mostrados na parte superior do cromatograma B temos absorvância com valor de 0,83 para 254nm.

O cromatograma C apresenta o comportamento do extrato etéreo de ozonólise após 3,75 horas de reação, sem ajuste de pH (espectro UV equivalente à Fig. 6- curva b). Observamos também uma eliminação dos dois picos iniciais demonstrados na prova em branco.

Nota-se que através de U.V., após este tempo de ozonólise, temos ainda um ombro a 269nm. Possivelmente esta absorção não seja atribuída ao fenol pois com 30 minutos de retenção, a área do pico cromatográfico relativo ao fenol é insignificante, em vista da área apresentada no cromatograma A, ou seja, praticamente não existe mais fenol em solução. Podemos dizer que aparentemente o produto intermediário também apresenta um pico de absorção a 269 nm.

Estes resultados mostram que na verdade sem o processo de metilação, não temos nada detetável após o tempo mostrado de ozonólise, embora por espectros de U.V., seja bem visível a existência de 2 intermediários diferentes. Isto se deve ao fato da possível existência de compostos intermediários ou produtos finais de reações com grupos carboxílicos em sua estrutura, necessitando de uma esterificação para detecção em coluna cromatográfica. Realmente o mecanismo ácido de ozonólise ficou provado pela diminuição do pH no decorrer da ozonólise.

Efetuamos posteriormente a metilação destas mesmas amostras com diazometano, porém utilizando a temperatura da coluna 20°C a mais do que os cromatogramas, ou seja, $T_{col.} = 160^{\circ}C$ ($T_{det.} = 230^{\circ}C$). Estes cromatogramas encontram-se na Fig. (8).

O cromatograma A' nos dá o resultado da amostra de extrato etéreo de fenol (0,0397 g/l) sem adição de O_3 , ou seja, amostra branco metilado. Este cromatograma apresenta 2 picos, sendo o primeiro a 5 minutos do ponto de injeção com grande intensidade e outro a 6 minutos do ponto de injeção, com altura insignificante em relação ao primeiro pico.

O cromatograma B' nos fornece o comportamento do extrato fenólico na reação após 3 horas de ozonólise em tampão ácido bórico/tetraborato de sódio (pH 10), após a metilação com diazometano. Na verdade, como só temos um pico detetável por U.V., que é correspondente a 254 nm, temos neste cromatograma um comportamento coerente em relação aos picos iniciais. Houve uma inversão total de intensidade, no qual o 2º pico que era insignificante, apresenta-se neste cromatograma com uma intensidade marcadamente alta, enquanto que o primeiro pico apresenta-se quase imperceptível. Como a reação é realizada em meio básico, foi verificado experimentalmente que esta é mais rápida que em meio sem ajuste de pH. Em apenas 3 horas de ozonólise houve uma inversão de comportamento neste cromatograma. Não observamos no espectro U.V. a presença significativa do composto a 245 nm e, talvez devido a isto temos apenas um pico cromatográfico representativo.

Já o cromatograma C' trata da reação no qual não é controlado o pH da ozonólise e temos por espectros U.V. a presença de 2 picos intermediários com valores de absorvância 0,682 para 254nm e 0,665 para 245 nm. Embora nesta reação tenhamos maior tempo de ozonólise em comparação com a reação mostrada no cromatograma B', encontramos em um estágio anterior de ozonólise. Os extratos etéreos metilados para esta reação apresentaram 2 picos significativos no qual o primeiro pico inicial apresenta-se um pouco mais baixo do que a amostra branco, e o 2º pico, que apresentava-se insignificante em B', apresenta-se um pouco mais baixo em relação ao primeiro pico.

Muitas outras amostras metiladas a diversos tempos de ozonólise foram cromatografadas a 120 e 160 °C, porém todos os cromatogramas apresentaram-se semelhantes, com pouquíssimas variações entre si, não elucidando nossas dúvidas. Não sabemos se o fato decorre da metilação impura, impurezas de reagentes, problemas de coluna ou outros.

Concluindo, para identificação dos picos e caracterização dos produtos intermediários, deve-se recorrer a outras técnicas, como por exemplo, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. Não efetuamos as separações mediante este método, que nos seria de grande valia.

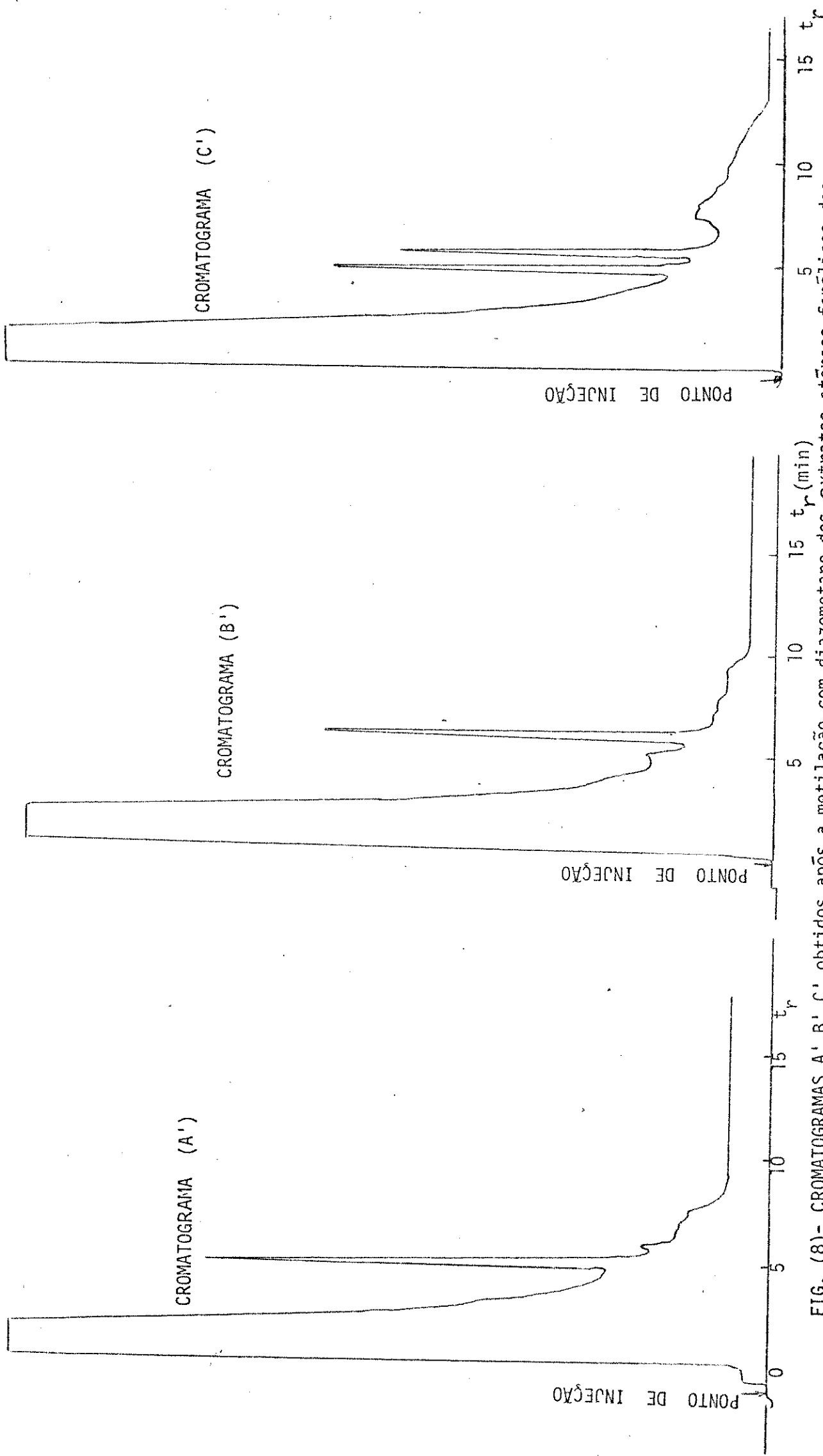


FIG. (8)- CROMATOGRAMAS A', B', C' obtidos após a metilação com diazometano dos extratos etéreos fenólicos das amostras descritas na FIG. (7).

REAÇÕES COM 2-4 DNP

Utilizando as reações de 2-4 DNP com solução de fenol após a ozonólise, realizamos muitas tentativas para obter quantidade razoável de um composto cristalino. Finalmente conseguimos cristalizar um composto amarelo alaranjado que após a recristalização com álcool etílico apresentou P.F. = 119,5 - 120 °C.

A Fig. (9) evidencia o espectro na região UV de uma solução alcoólica de 2-4 DNP em meio ácido. Observamos dois picos :259,5 nm e 215 nm. Na região visível temos absorção a 350 nm. Estes valores são concordantes com os obtidos por Gould e Weber (ϵ molar = $13.200 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 350 nm).

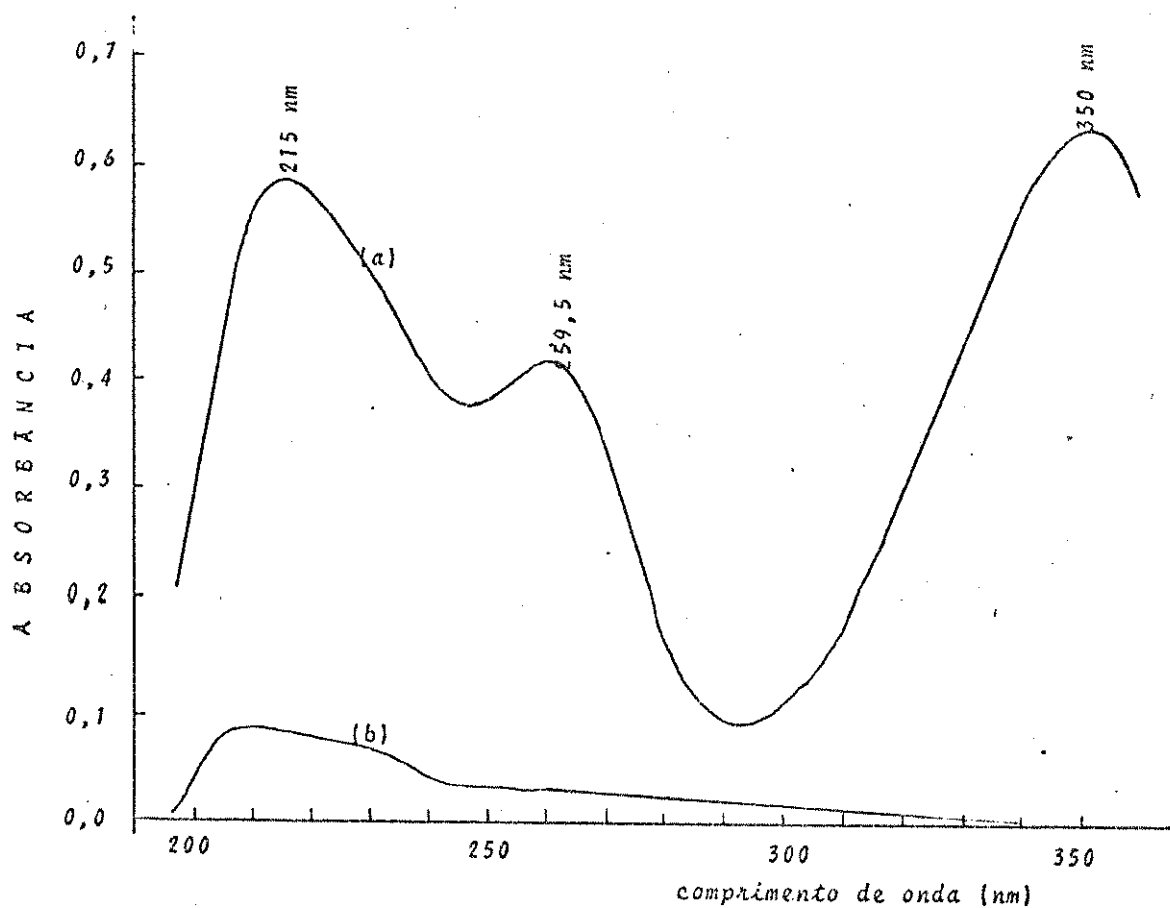


FIG. (9) - (a) Espectro U.V. de solução etanólica ácida de 2-4 dinitrofenil hidrazina.
(b) Absorção do álcool etílico - branco.

Na Fig.(10) apresentamos o espectro UV e visível do derivado do cristalino obtido pela reação de solução fenólica (5%) com 2-4 DNP . Observamos absorvância a 217,5 e a 217 nm. No visível verificamos a permanência da mesma absorvância a 355 nm. O fato de surgir novas bandas de absorção diferentes das apresentadas pela solução de 2-4 DNP puro, sugere que realmente houve reação.

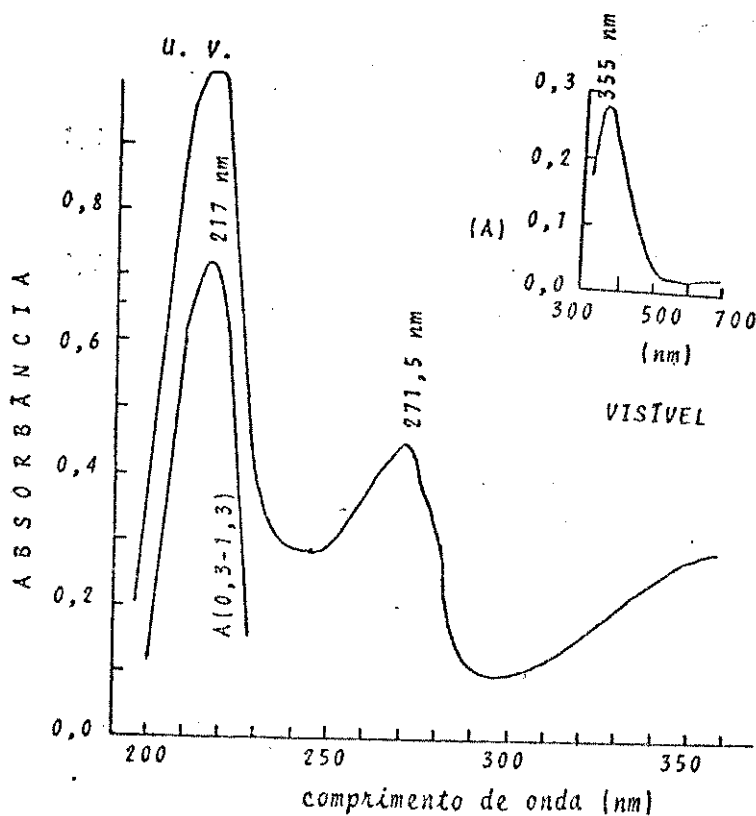


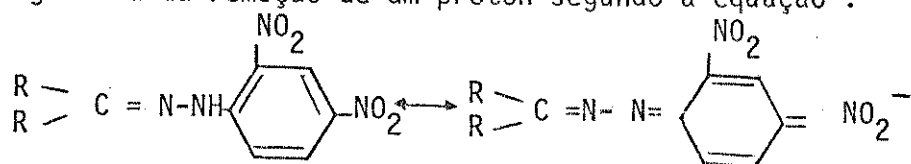
FIG. (10) - Espectros U.V. e visível do derivado de 2-4 dinitrofenilhidrazona obtido a partir de uma reação entre solução fenólica(5%) ozonizada e solução ácida de 2-4 DNP.

Espectros em álcool etílico.

As 2-4 dinitrofenilhidrazonas de aldeídos saturados simples mostram $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$ 358 ± 2 nm em solução alcoólica e os derivados de cetonas saturadas mostram $\lambda_{\text{m\grave{a}x}}$ 364 ± 2 nm em solução alcoólica. A absorvidade molar para este cromóforo é aproximadamente 22.000⁽³⁹⁾; a absorção se estende através da região do visível e é responsável pela cor amarelo alaranjado destes compostos. Em nossos derivados de 2-4 dinitrofenilhidrazonas obtivemos em solução alcoólica absorção a 355 nm evidenciando a presença de grupos al

aldeídos saturados simples em nossos produtos intermediários das reações de fenol com Ozônio.

Outra verificação da existência de grupos carbonílicos em solução fenólica ozonizada foi realizada com 2-4 DNP. Fizemos reagir solução aquosa ácida de 2-4 DNP com solução de fenol (5%) ozonizada. Adicionamos em seguida uma base (NaOH) à solução de 2-4 dinitrofenilhidrazona que se formou e notamos o aparecimento de uma coloração violácea. Esta coloração é decorrente da deslocalização em ressonância da carga negativa originária da remoção de um próton segundo a equação :



A análise espectrofotométrica da mistura mostrou uma banda de absorção a 480 nm. A absorção nesta região demonstra a existência de compostos carbonílicos em soluções contendo concentração mínima de 4×10^{-4} M (40).

Através deste teste evidenciamos mais uma vez a existência de grupos carbonílicos nos compostos intermediários que se formam durante a ozonólise de fenol.

RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA

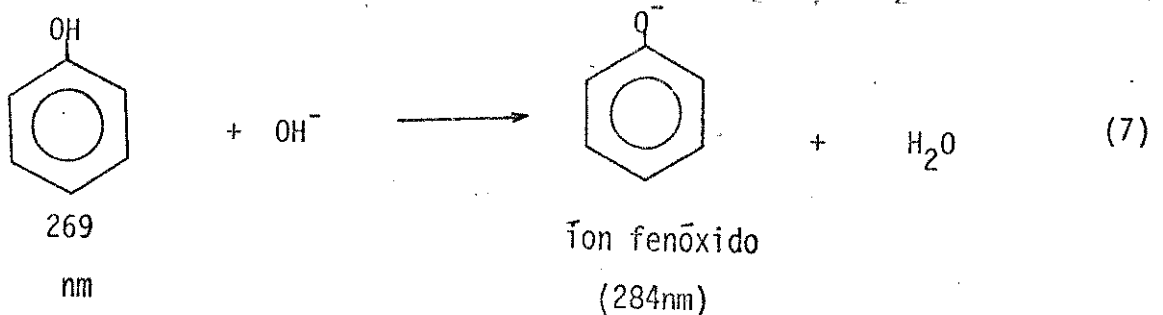
Efetuamos ainda testes dos extratos etéreos com Ressonância magnética protônica. A diversos tempos de ozonólise realizamos tratamento das amostras conforme já descrito para análise cromatográfica. A amostra etérea ácida foi então sujeita ao campo magnético conveniente, utilizando como padrão interno tetra-metil-silano. Utilizamos para estas análises uma concentração inicialmente pequena de fenol. Nada detetamos na região de aldeídos e ácidos.

Aumentamos gradativamente a concentração da solução fenólica, porém verificamos que aumentando muito esta concentração, na reação do ozônio, a solução adquiriu uma coloração de vinho com persistência total após muitas horas de reação. Talvez a reação para solução concentrada ocorra por mecanismo completamente diferente daquele que se processa em soluções diluídas. Porém estas soluções aquosas muito diluídas não apresentam nível

de detecção suficiente dos compostos intermediários para a técnica de ressonância magnética protônica.

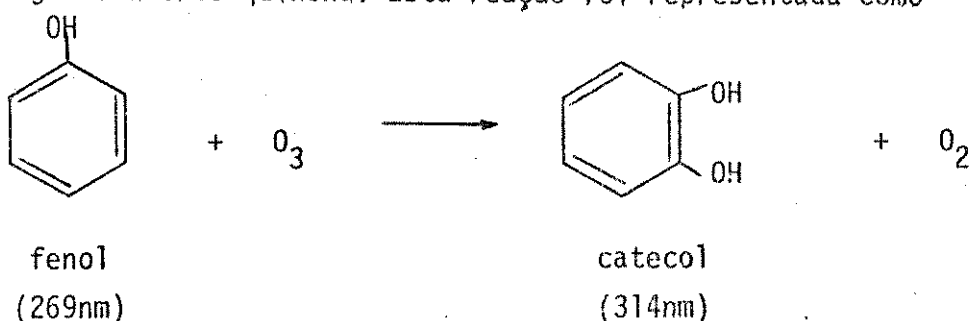
Utilizando a ozonólise de 2g de fenol em 200 g de água, após 29 horas de reação, sem ajuste de pH, efetuamos uma extração de 30 ml da solução ozonizada com 60 ml de éter etílico destilado. Concentramos o éter etílico até evaporação total e colocamos o extrato no tubo de rmp adicionando clorofórmio deuterado, tetracloreto de carbono a fim de dissolver a amostra e torná-la límpida, utilizando TMS como padrão interno. A Fig. (11) mostra o espectro de rmp desta reação. Muitos outros espectros foram tirados a diferentes tempos inferiores, sendo que nada foi detectado na região de ácidos e aldeídos. Neste espectro observamos qualitativamente a presença de éter etílico, água e grupos aromáticos.

Continuando o estudo do comportamento do fenol em ozonólises realizadas em outros meios de reação, realizamos o estudo espectrofotométrico da solução fenólica em meio não tamponado, a pH 11 com adição de solução aquosa de NaOH. Conforme a Fig. (12) nota-se que a adição de uma base forte à solução de fenol deslocou a banda inicial de 269 nm para 284 nm devido à formação de íon fenóxido (reação 7).



Durante a ozonólise observamos a mudança de coloração da solução fenólica de incolor para marrom ferrugem. Após 3 horas de ozonólise ocorreu a descoloração da solução. Após 6 horas de reação, o pH apresentou-se neutro.

Segundo Eisenhauer⁽²¹⁾ a coloração marrom ferrugem que surge quando a ozonólise é realizada em meio básico, é decorrente da formação do catecol. A solução começa a descolorir quando sofre posterior oxidação chegando à orto-quinona. Esta reação foi representada como



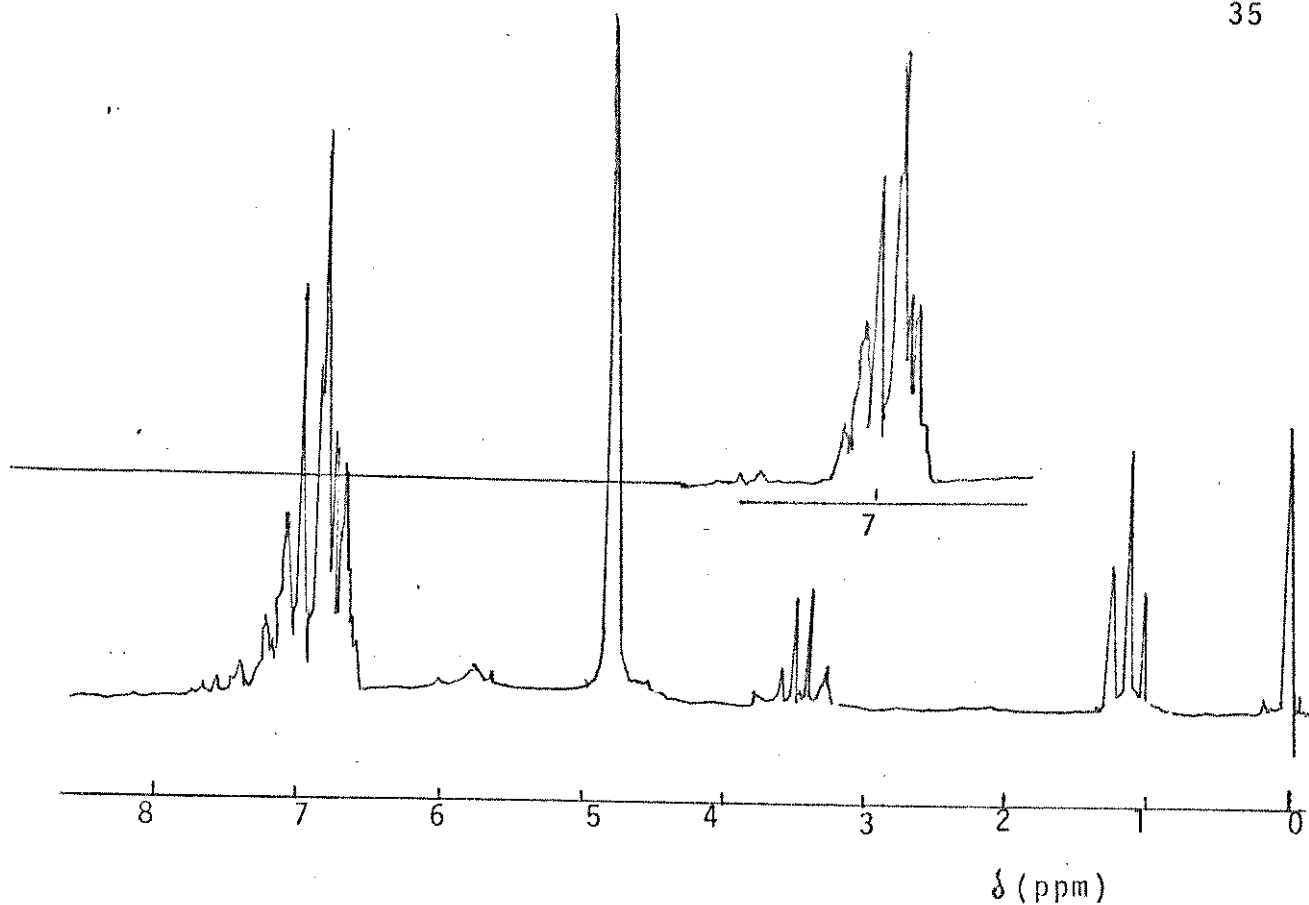


FIG. (11) - Espectro rmp de extrato etéreo de solução fenólica ozonizada.

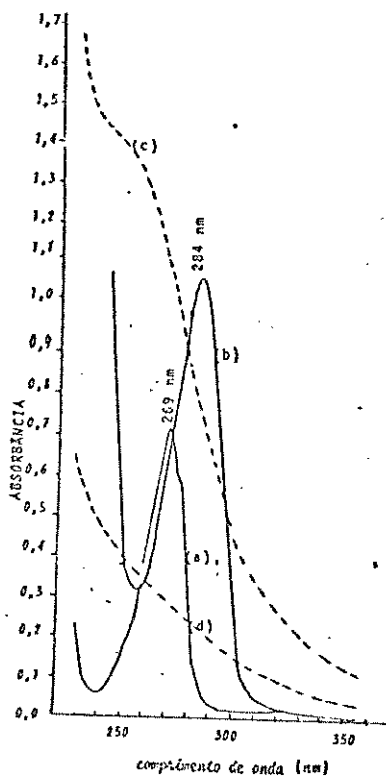


FIG. (12) - Espectros U.V. de 200 ml de FENOL $4,8 \times 10^{-4}$ M a pH 11 com adição de NaOH.

- (a) - sol. fenólica sem NaOH (pH 6) e sem O_3 ; (b) - sol. fenólica a pōs adição de NaOH - sem O_3 a pH 11; (c) - reação com O_3 apōs 1 h.
 (d) - reação com O_3 apōs 6,75 h.

que se constitui no primeiro passo de oxidação do fenol.

Todos espectros U.V. foram determinados desde após 5 minutos de reação, em diferentes intervalos de tempo. Detetou-se o comportamento das ozonólises passo a passo até um máximo de 48 horas. Em nenhum tempo observamos, para o caso do fenol, o aparecimento de um pico a 314nm. Isto talvez seja devido ao fato de estarmos tratando com uma faixa de concentração de fenol muito baixa, pois o valor de ϵ é da ordem de 1500 para a banda secundária a 269 nm.

Nesta ozonólise observamos com o decorrer do tempo o aparecimento de uma banda suave na região de 250 - 260 nm, com diminuição da absorbância do pico a 284nm. A Fig. (12A) mostra esta variação no qual o pico a 260 nm aumenta sua absorbância de 0,32 para aproximadamente 1,4 após 1 hora de ozonólise, decrescendo a seguir. A absorção nesta região caracteriza a formação de um produto de reação que possivelmente, como no caso da ozonólise de solução de fenol sem ajuste de pH, tenha um grupo carbonílico em sua estrutura.

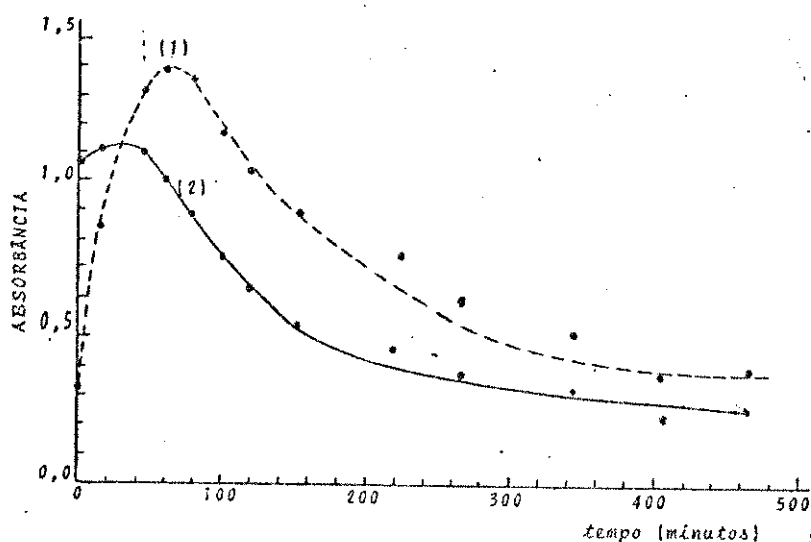


FIG. 12(A) - Absorbância em função do tempo de ozonólise para a reação de FENOL $4,8 \times 10^{-4} M$, a pH 11.

curva (1)- absorbância a 260 nm.

curva (2)- absorbância a 284 nm.

A ozonólise em meio básico mostrou-se mais rápida do que a realizada sem ajuste inicial do pH, ou seja, em pH ao redor de 6.

Na Fig. (13) temos os espectros U.V. da ozonólise de solução de fenol em tampão de ácido bórico/tetraborato de sódio a pH 10. Após 8 horas de ozonólise tivemos desaparecimento dos picos iniciais com uma absorção restante de produtos de oxidação (curva c). Acompanhando os espectros U.V. a diversos tempos de ozonólise notamos o aparecimento de uma banda de absorção evidente a 255 nm. Na Fig. (13A) mostramos como variou a absorbância do pico a 255 nm em função do tempo de ozonólise.

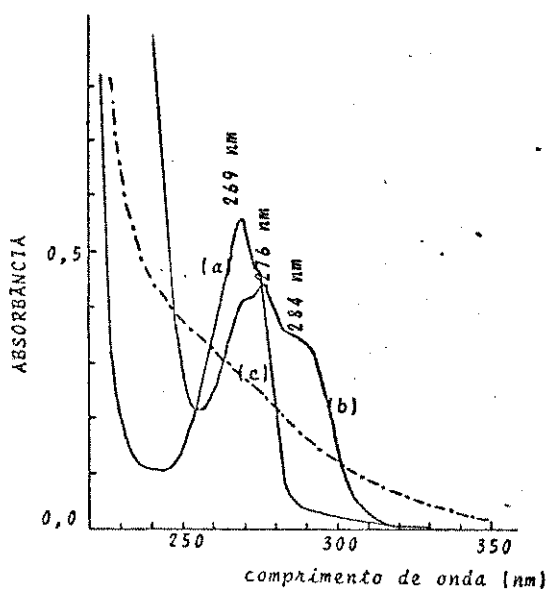
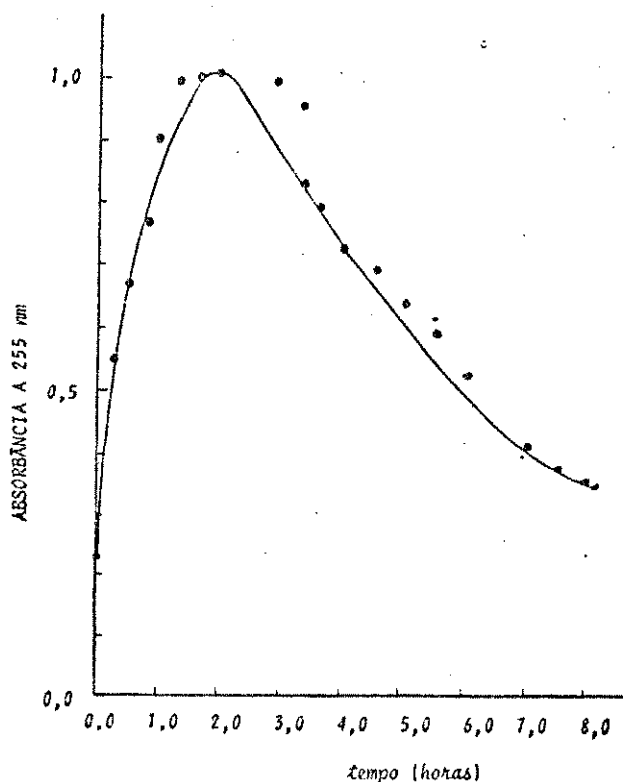


FIG. (13)- Espectros U.V. de 200 ml de FENOL $3,8 \times 10^{-4}$ M a pH 10, com adição de solução tampão ác. bórico/tetraborato de sódio.
 a- solução fenólica sem tampão e sem ozônio.
 b- solução fenólica após adição da solução tampão; sem O_3
 c- reação com O_3 após 8 horas.

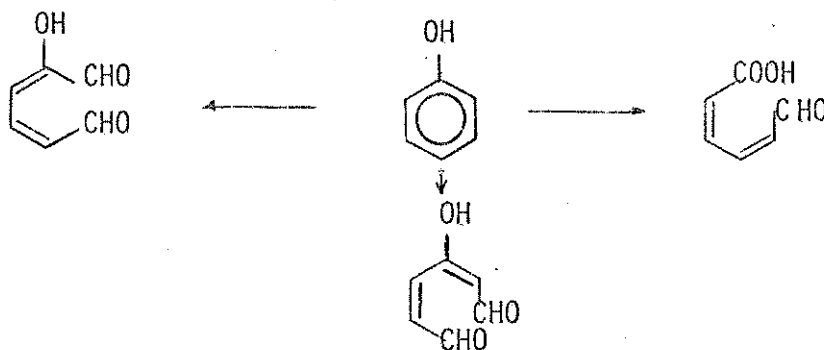
FIG. (13A)- Variação da absorbância a 255 nm em função do tempo de ozonólise para reação de FENOL em meio tamponado - pH 10.



Após 15 minutos de ozonólise já observamos uma mudança sensível na absorção do pico a 255 nm chegando este pico a uma absorbância de 1,04 após 2 horas de ozonólise. Deve-se tratar no caso de um composto intermediário de reação com estrutura semelhante ao detectado nas outras experiências, com possível existência de um grupo carbonílico em sua estrutura.

Na Fig. (14) temos os espectros U.V. para diversos tempos de reação com O_3 para solução de fenol em meio sem ajuste inicial do pH e a pH 10 em meio tamponado. Através desta figura destacamos o comportamento global das absorbâncias para toda a região U.V. evidenciando o aparecimento dos picos na região de 250 - 260 nm, acima mencionados.

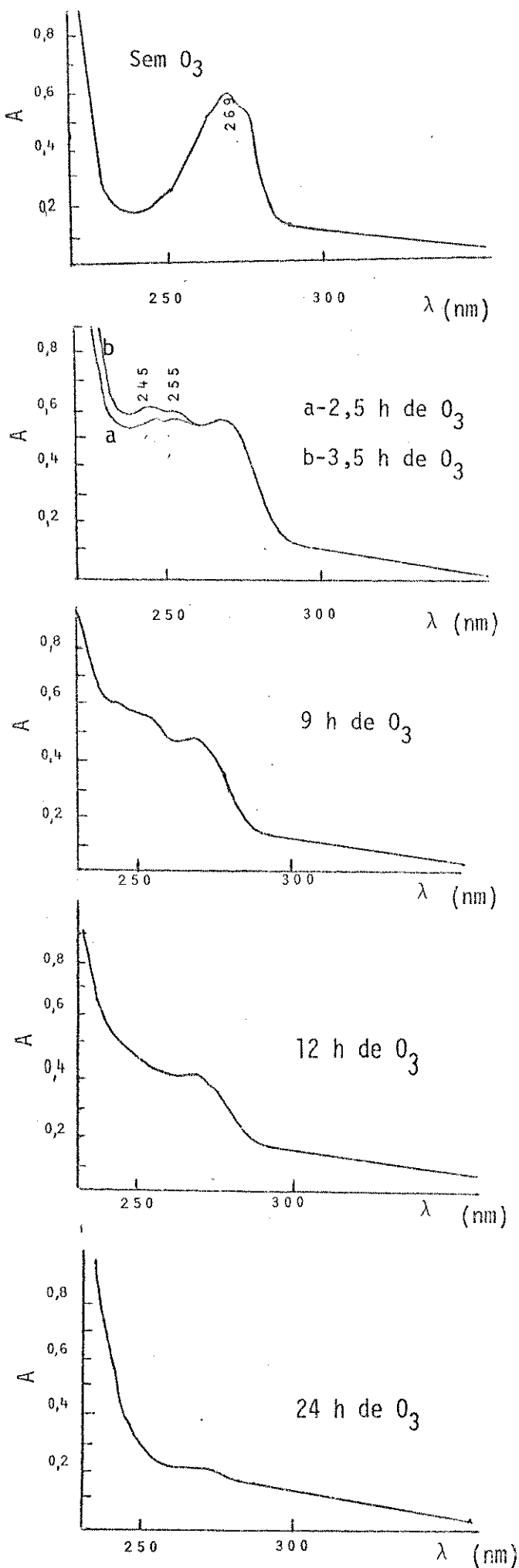
Um estudo cinético completo das reações de fenol com ozônio pode fornecer um conhecimento desde os produtos intermediários até os produtos finais da reação. Neste sistema de fenol-ozônio o caso é bastante complexo porque cada dupla ligação deve ser atacada separadamente fornecendo para cada caso, um novo composto dicarbonílico. Inicialmente temos



A oxidação posterior destes compostos pode fornecer uma série de aldeídos e diácidos com um total de 10 possibilidades de compostos com 6 átomos de carbono. Podemos ainda ter a presença de fragmentos contendo 2 ou 4 átomos de carbono, resultantes da clivagem de mais de uma dupla ligação. Também existe a possibilidade de hidroxilação do anel benzênico formando anéis dihidroxilados em posições orto e para. Teoricamente, o resorcinol, representado pelo isômero meta, não ocorre em quantidade significativa. Portanto estima-se o total de 22 intermediários entre fenol e seu produto final de oxidação, o gás carbônico⁽²⁵⁾. Em vista da complexidade do sistema, a caracterização e análise dos produtos torna esta tarefa muito difícil.

Entretanto, esta situação pode ser simplificada se fizermos uma série de aproximações propostas por Would e Weber⁽²⁵⁾. Considerando a e-

SEM AJUSTE DO pH



REAÇÃO EM MEIO TAMPONADO (pH 10)

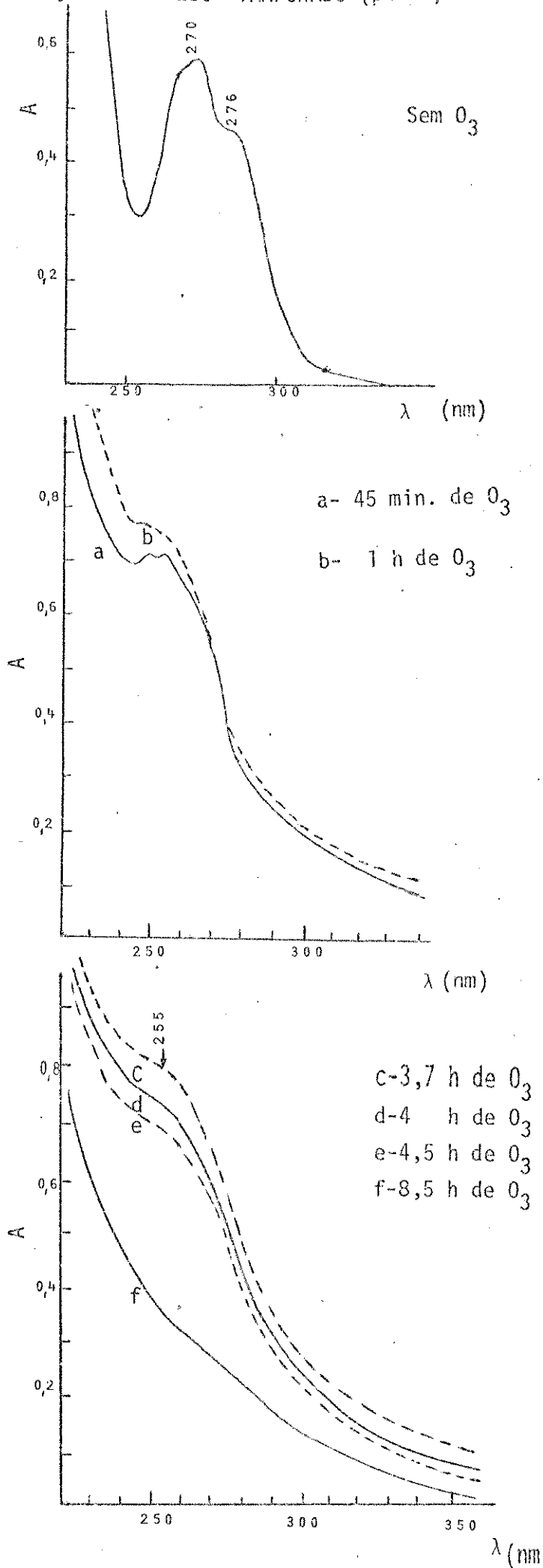


FIG. (14)- Espectros U.V. para amostras de solução aquosa de FENOL sem ajuste de pH (pH 6) e em meio tamponado a pH 10. Variações de absorbância em função do tempo de ozonólise.

xistência de produtos de clivagem do anel contendo 4 a 6 átomos de carbono, se estes compostos possuem duplas ligações, estas são suscetíveis a um novo ataque pelo ozônio. Isto acarreta em rápida degradação, a ponto de não encontrarmos, em solução, níveis representativos de concentração destes compostos.

Outra aproximação que pode ser feita consiste na suposição de que a hidroxilação se processa exclusivamente nas posições orto e para, sendo que o resorcinol não se apresenta em quantidade significativa.

A terceira aproximação constitui-se em supor que o catecol e a hidroquinona que se formam pela hidroxilação do fenol, sofram clivagem do anel antes da formação da quinona por hidroxilação ou oxidação. Esta hipótese parece razoável, já que a introdução de um novo grupo OH no anel torna a dupla ligação mais suscetível ao ataque pelo ozônio do que o fenol sozinho. Porém, a formação de hidroquinona e catecol durante a ozonólise ocorre no estágio inicial da oxidação e a concentração destes compostos chega ao máximo no início da reação, decrescendo a níveis desprezíveis após certo tempo.

Acompanhando a oxidação do fenol apenas por técnicas U.V., notamos no início das ozonólises um aumento da absorbância a 269 nm, conforme o registro dos espectros. Podemos atribuir este aumento à formação inicial de hidroquinona e catecol por hidroxilação do fenol. Através dos dados da Tab. II observamos que o catecol ou pirocatecol apresenta comprimento de onda máximo a 275,0 nm, muito próximo daquele apresentado pelo fenol, com maior absorvidade molar. Para a hidroquinona, as absorções ocorrem em comprimentos de onda de 288 e 225 nm (Tab. II). Não chegamos a observar picos nesta região, porém houve pequeno aumento da absorbância na região de 290 nm.

Outros compostos intermediários subseqüentes, que ainda temos possibilidade de encontrar em solução, correspondem a substâncias contendo 2 átomos de carbono com grupos carboxílicos ou aldeídicos em suas estruturas. Dentre estes, propomos a existência de glioxal (CHO-CHO), ácido glioxílico (HOOC-CHO) e ácido oxálico (HOOC-COOH). Supomos que neste estágio, os compostos contendo 4 átomos de carbono com uma dupla ligação em sua estrutura tenham sido oxidados pelo ozônio, com formação destes 3 compostos. Tiramos espectros U.V. de solução aquosa em meio de ácido oxálico puro e detetamos absorção na região de 250 nm, confirmando dados observados por

Graddon⁽⁴¹⁾. Para uma amostra de glicoxal (40,65% em água) observamos uma banda de absorção na região de 260 nm. Em relação ao ácido glicoxílico, não foi possível efetuar o espectro UV em solução aquosa devido à falta deste composto. Nossos dados sugerem a presença de tais produtos de oxidação pelo ozônio.

Como produtos secundários de oxidação, poderíamos ainda ter ácido fórmico (H-COOH) e gás carbônico. Fizemos um espectro UV para ácido fórmico em água e não detetamos qualquer banda de absorção equivalente. Isto é uma evidência de que nossas amostras não atingiram oxidação total pelo ozônio, mesmo após muitas horas de ozonólise.

REAÇÕES DE OUTROS COMPOSTOS FENÓLICOS COM OZÔNIO.

Utilizando o mesmo sistema de reação do fenol, iniciamos o estudo de outros compostos fenólicos com ozônio.

Na Fig.(15) temos os espectros U.V. para a ozonólise de uma solução aquosa de o-cresol a pH 5,1 (sem ajuste de pH). Observamos que após 4 horas de ozonólise obtivemos dois picos que se apresentaram a 250 e 257 nm, em lugar do pico inicial a 270 nm.

FIG. (15)- Espectros U.V. de 200 ml de solução de ORTO-CRESOL $2,1 \times 10^{-4}M$, pH 5,1 (sem ajuste).

- a-orto-cresol sem ozônio
- b-orto-cresol após 4h de ozonólise.
- c-orto-cresol após 11 h de ozonólise

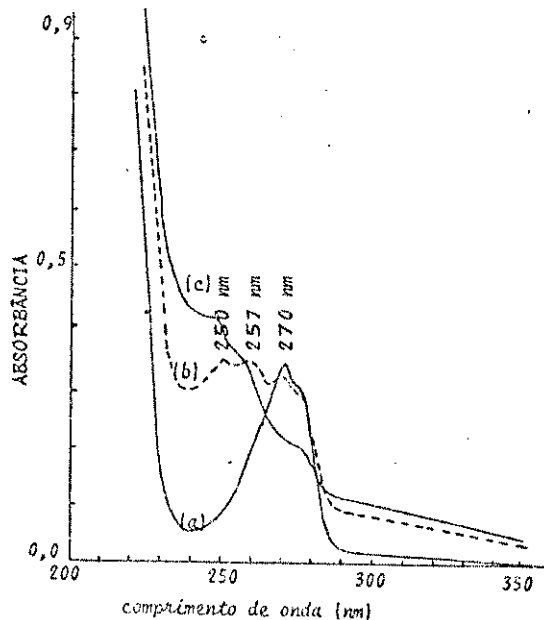
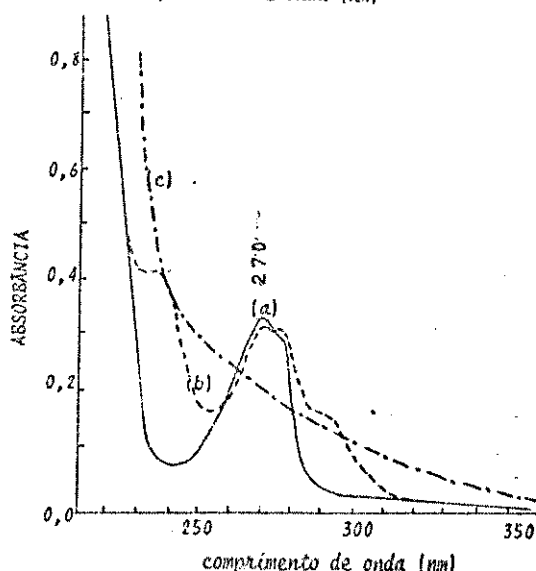


FIG.(16)- Espectros U.V. de 200 ml de solução de ORTO-CRESOL $2,1 \times 10^{-4}M$, pH 10 com tampão ácido bórico/tetraborato de sódio.

- a-orto-cresol sem tampão, sem O_3
- b-orto-cresol a pH 10, sem O_3
- c-orto-cresol após 7,50 h de O_3 .



O aparecimento de um pico a 250 nm talvez seja devido à formação inicial de um grupo aldeídico na estrutura do anel, que quando presente, fornece uma absorção a 249,5nm com $\epsilon=11.400$, referente a uma banda primária (39).

Realizando a ozonólise da mesma solução a pH 10, com adição de solução tampão de ácido bórico/tetraborato de sódio, notamos o aparecimento de uma banda de absorção logo após 45 minutos de ozonólise, denotada a 249 nm, que persistiu por algum tempo. Na Fig. (16) temos os espectros U.V. para a amostra tamponada e para a solução ozonizada durante 7,50 horas. Não mostramos aqui o pico denotado a 249 nm mas constatamos que o aparecimento deste possível intermediário ocorre mais rapidamente quando a ozonólise é efetuada em meio básico.

Como no caso do fenol, a solução de o-cresol em pH alcalino apresentou coloração amarelada até um certo tempo, descolorindo pelo prolongamento da ozonólise. Para estas reações a estrutura do anel aromático deve ter sido destruída pelo ozônio, já que foram eliminados os picos iniciais.

Pelo fato de termos detectado a presença de um composto intermediário com absorção a 249 nm para a reação realizada em pH básico, concluímos que o mecanismo de oxidação deva ser o mesmo para a reação realizada sem ajuste de pH. Esta absorção possivelmente seja atribuída ao aparecimento de um grupo aldeídico na estrutura do anel aromático.

As Figs. (17) e (18) mostram, por espectros U.V., o comportamento dos outros 2 isômeros em reações de ozonólise a pH 6,85 (sem ajuste), para solução aquosa de m-cresol, e a pH 6,2 (sem ajuste) para solução aquosa de p-cresol.

Para m-cresol (Fig. 17) observa-se que após 7 horas de reação existe uma banda de absorção acentuada na região de 250 nm, o mesmo não acontecendo com o isômero para, que apresentou apenas um pequeno aumento de absorbância nesta região.

Conforme descrito para a solução aquosa de orto-cresol, que apresentou comportamento semelhante, estas bandas apresentadas pela ozonólise dos outros cresóis surgem provavelmente devido à presença de grupos aldeídicos na estrutura dos compostos intermediários, que se formam no decorrer da ozonólise. Observamos que a reação realizada em meio tamponado apresentou decréscimo lento do pH atingindo pH final 9,0 e houve decréscimo

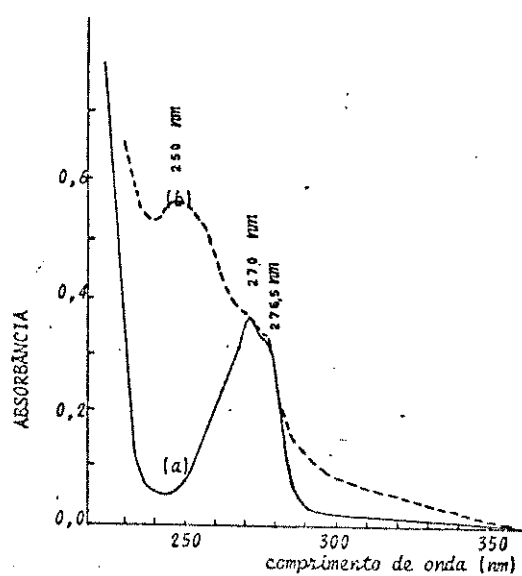


FIG. (17)- Espectros U.V. da ozonólise de uma solução de META-CRESOL $2,0 \times 10^{-4} M$ - pH 6,85 (sem ajuste).

- (a) - solução de m-cresol sem O_3 .
 (b) - solução de m-cresol após 7 horas de ozonólise.

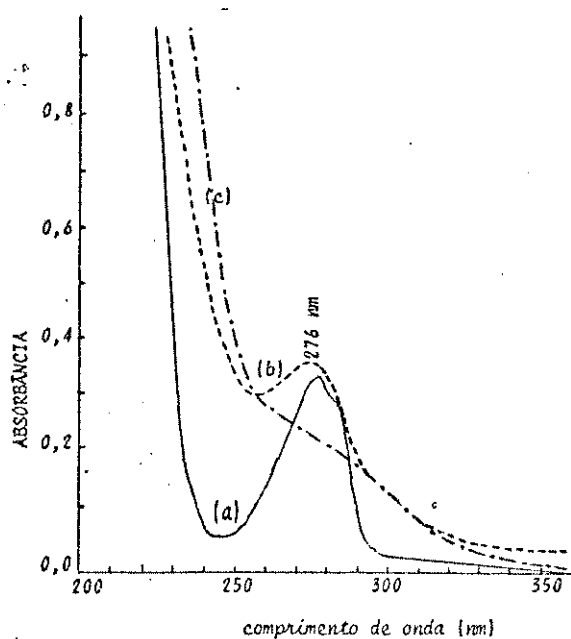


FIG. (18)- Espectros U.V. para a ozonólise de solução de PARA-CRESOL $1,85 \times 10^{-4} M$ - pH 6,2 (sem ajuste).

- (a) - solução de p-cresol sem O_3 .
 (b) - solução de p-cresol após 4,3 h de ozonólise.
 (c) - solução de p-cresol após 12 h de ozonólise.

mo mais rápido do pH para reações efetuadas em meios não tamponados, talvez devido ao aparecimento de grupos carboxílicos na estrutura dos fragmentos.

Não existe possibilidade de formação de hidroquinona ou catecol nestas ozonólises porque as posições orto ou para já estão ocupadas por grupos metílicos nos 2 isômeros.

No final da ozonólise teremos fragmentos contendo 2 átomos de carbono com grupos aldeídicos e carboxílicos, conforme descritos para as soluções de fenol, além daqueles contendo um grupo metílico terminal, que possivelmente acarretam numa degradação mais lenta dos produtos de reação, conforme ficou demonstrado no registro dos espectros.

Assim sendo, teremos como produtos finais de oxidação o ácido acético e acetaldeído, além dos já citados para o fenol.

As Fig (19) e 19 (A) mostram o comportamento na região UV da ozonólise de solução de pirocatecol ou catecol a pH 6. Observamos a origem de uma forte banda de absorção na região de 250 nm após 5 h de reação, com diminuição dos picos iniciais a 275 nm (Fig. 19A). Após 10 h de ozonólise obtivemos um decréscimo maior que 50 % na concentração inicial do composto.

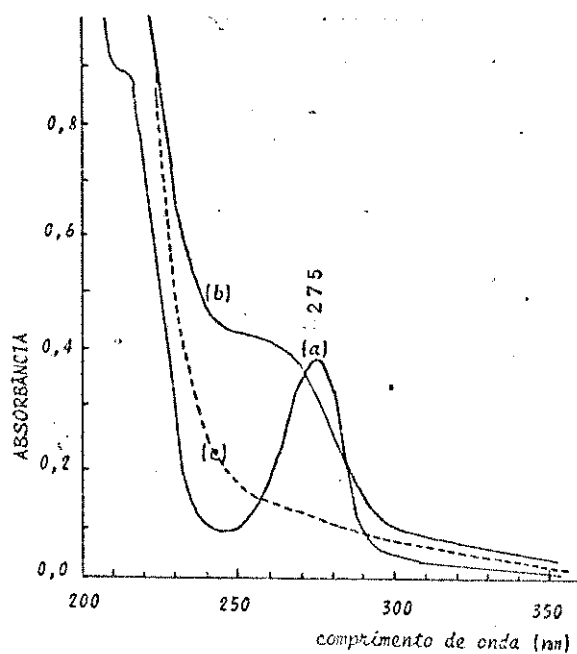


FIG. (19) - Espectros U.V. de sol. de PIROCATECOL $1,4 \times 10^{-4}$ M a pH 6 (sem ajuste).

- (a) - sol. de pirocatecol sem O_3
- (b) - sol. de pirocatecol após 7,5 h de O_3
- (c) - sol. de pirocatecol após 10 h de O_3 .

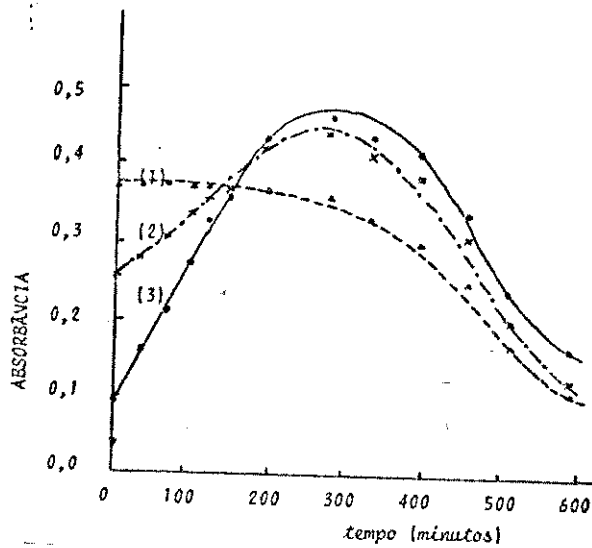


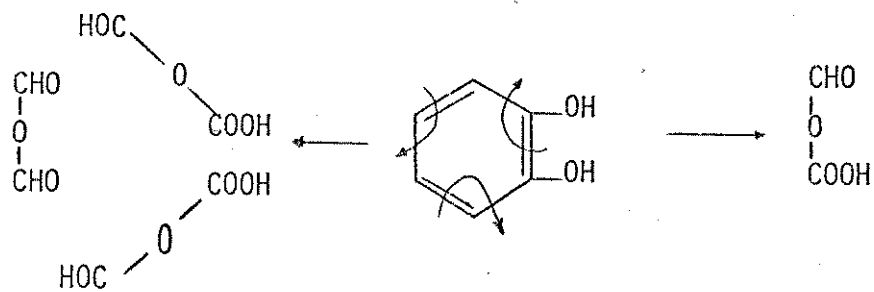
FIG. 19 (A) - Variação da absorbância em função do tempo de ozonólise para sol. de PIROCATECOL $1,4 \times 10^{-4} M$ a pH 6.

curva (1) - $A_{275 \text{ nm}}$

curva (2) - $A_{260 \text{ nm}}$

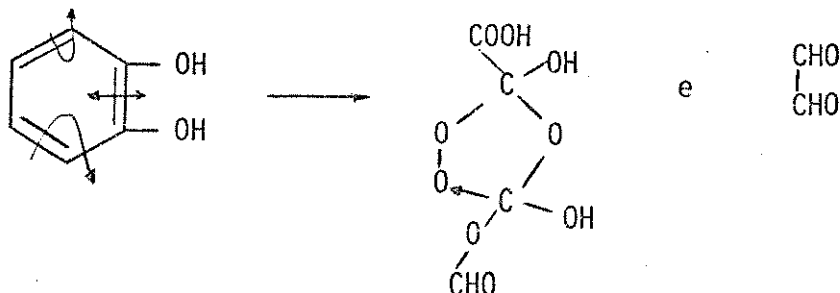
curva (3) - $A_{250 \text{ nm}}$.

Os produtos primários de oxidação do catecol podem ser anidridos tais como os representados pelo ataque de O_3 às duplas ligações (42).



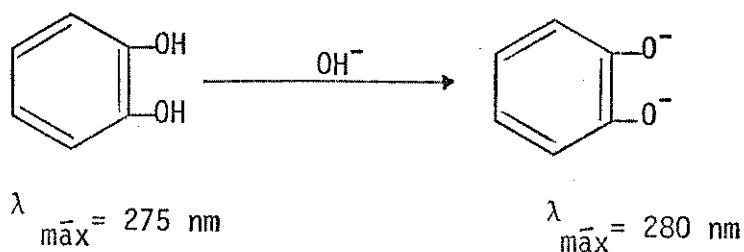
Tais anidridos geralmente são muito instáveis e podem formar ácido fórmico em meio aquoso.

Podemos ainda esperar a formação de ácido oxálico e glicoxal através de diversos passos de reação em que ocorre hidrólise dos ozonídeos, visualizados no esquema abaixo (42):



As bandas de absorção observadas experimentalmente, próximas a 250 nm, podem possivelmente ser atribuídas a estes compostos intermediários carbonílicos.

Na Fig. (20) temos os espectros U.V. para uma solução de pirocatecol tamponada a pH 10. A curva (a) mostra o comportamento da solução sem adição de tampão e sem O_3 . Conforme a Tab. II, temos um pico de absorção a 275 nm e uma banda a 214 nm. Na curva (b) notamos um deslocamento na absorção inicial para 280 nm, acompanhada de uma outra banda a 232 nm. Este deslocamento é devido à formação do diânion do catecol conforme esquema:



Após 20 minutos de reação notamos uma forte absorção na região 250-260 nm que persistiu por algum tempo, decrescendo lentamente no decorrer da ozonólise, indicando a formação de produtos intermediários de reação com provável existência de grupos carbonílicos na estrutura dos novos compostos.

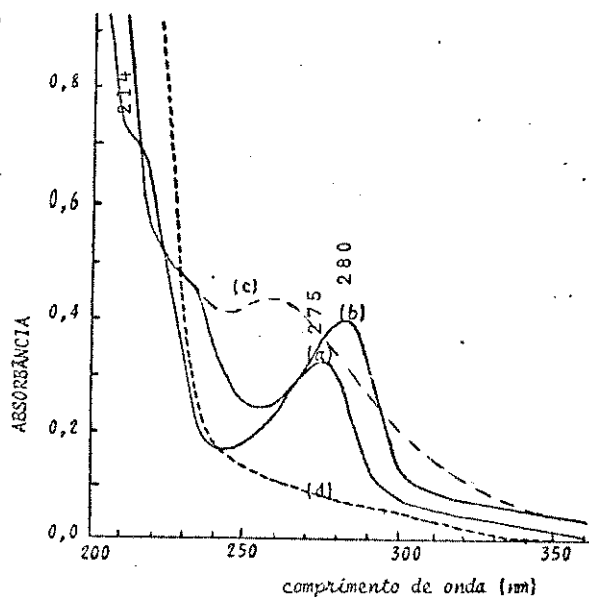


FIG. (20) - Espectros U.V. de 200 ml de sol. de PIROCATECOL $1,4 \times 10^{-4} M$ a pH 10 em meio tamponado com ác. bórico/tetraborato de sódio. (a) - sol. sem tampão e sem O_3 ; (b) - sol. após adição de tampão e sem O_3 ; (c) - sol. após 20 min. de O_3 ; (d) - sol. após 7,5 h de O_3 .

Na Fig. 20 (A) mostramos a variação da absorbância para os picos iniciais e para os novos picos que se originaram, em função do tempo de ozonólise. A velocidade de degradação apresentou-se mais rápida em pH básico. Para este experimento são válidas as mesmas conclusões já discutidas para a ozonólise efetuada em meio sem ajuste de pH, representando talvez, o mesmo mecanismo nas duas condições.

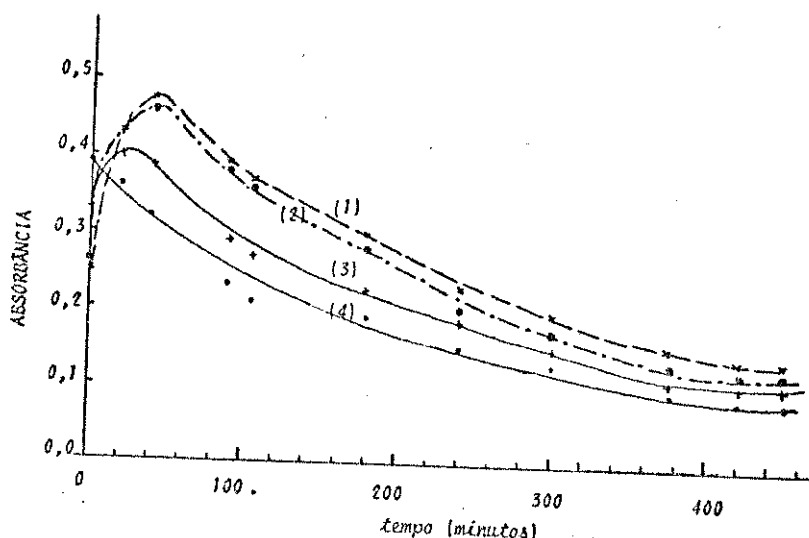


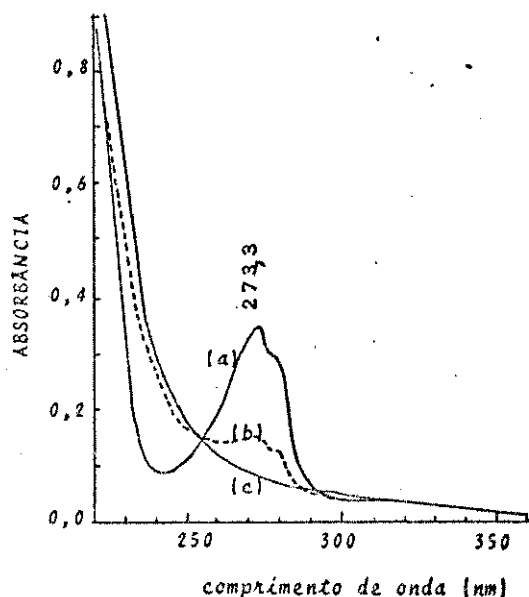
Fig. 20 (A) - Variação da absorbância em função do tempo de ozonólise para sol. aquosa de PIROCATECOL $1,4 \times 10^{-4} M$ a pH 10.
 curva (1) - $A_{250 \text{ nm}}$ curva (3) - $A_{275 \text{ nm}}$
 curva (2) - $A_{260 \text{ nm}}$ curva (4) - $A_{280 \text{ nm}}$

sões já discutidas para a ozonólise efetuada em meio sem ajuste de pH, representando talvez, o mesmo mecanismo nas duas condições.

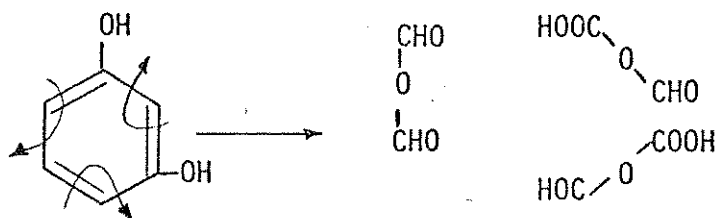
Na Fig. (21) temos os espectros U.V. para soluções aquosas de Resorcinol. Em contraste com todos os outros compostos estudados, o resorcinol não apresentou qualquer mudança nas bandas de absorção após a ozonólise. Observamos apenas o decréscimo das absorbâncias dos picos a 273 e 277 nm, em função do tempo de reação. Após 11 h de reação houve sensível oxidação pelo ozônio.

FIG: (21) - Espectros U.V. de 200 ml de sol. $1,6 \times 10^{-4} M$ de RESORCINOL a pH 5 (sem ajuste).

- (a) - sol. sem O_3
- (b) - sol. após 5 h de O_3
- (c) - sol. após 11 h de O_3 .



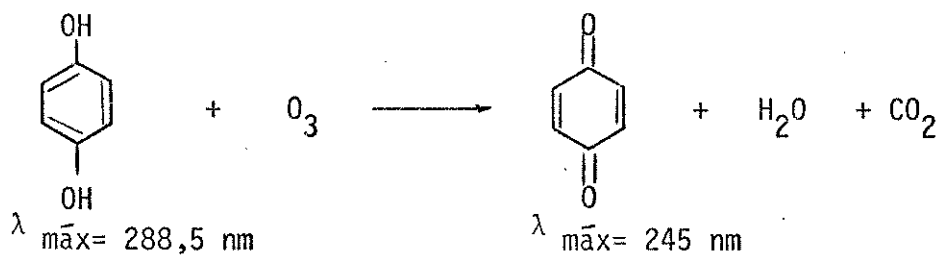
Bernatek & cols⁽⁴²⁾ sugerem os seguintes produtos primários para esta ozonólise quando realizada em acetato de etila:



Estes anidridos instáveis podem formar ácido fórmico em meio aquoso. Como produtos secundários foram sugeridos glioxal e ácido oxálico. Em nossas observações na região U.V. não conseguimos detetar qualquer evidência destes possíveis intermediários, embora a oxidação tenha ocorrido. Talvez possamos atribuir isto à formação destes compostos intermediários em concentrações muito baixas, insuficientes para a sua detecção pelo método espectrofotométrico usado. A detecção destes compostos talvez se torne exequível se aumentarmos a concentração inicial do ozônio.

A Fig. (22) apresenta os espectros U.V. para a reação com ozônio a partir de uma solução de Hidroquinona. O comportamento apresentado por esta reação mostrou-se bem diferente quanto ao tempo de aparecimento de novos picos. Na ausência de ozônio, a solução de hidroquinona apresentou picos a 288,5 e 221 nm. Após 30 minutos de ozonólise já percebemos um aumento de absorvância a 245nm de 0,12 para 0,65. Este pico apresentou-se com um máximo de absorvância após pouco tempo de reação. Em outras experiências semelhantes chegamos a obter absorvância com valor 0,9 a 245 nm após 1,5 h de ozonólise.

O comportamento bem evidente da solução de hidroquinona em relação à ozonólise, com formação bem característica de um composto estável com absorção a 245 nm, certifica-nos a ocorrência do primeiro passo da ozonólise que envolve a formação de p-quinona, conforme a reação⁽²¹⁾:



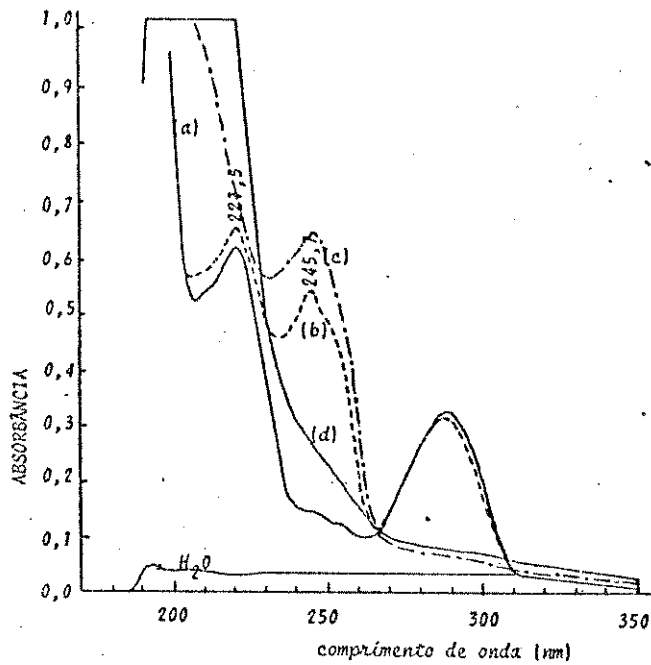


FIG. (22) - Espectros U.V. da ozonólise de solução de HIDROQUINONA $1,8 \times 10^{-4} M$ a pH 6,3 (sem ajuste).

- (a) - sol. de hidroquinona sem O_3
- (b) - sol. de hidroquinona após 30 min. de O_3
- (c) - reação após 7 h de O_3
- (d) - reação após 24 h de O_3

A Fig. 22(A) mostra a variação da absorvância em função do tempo de ozonólise para o pico inicial a 288,5 nm e para o pico de absorção característico de p-quinona a 245 nm.

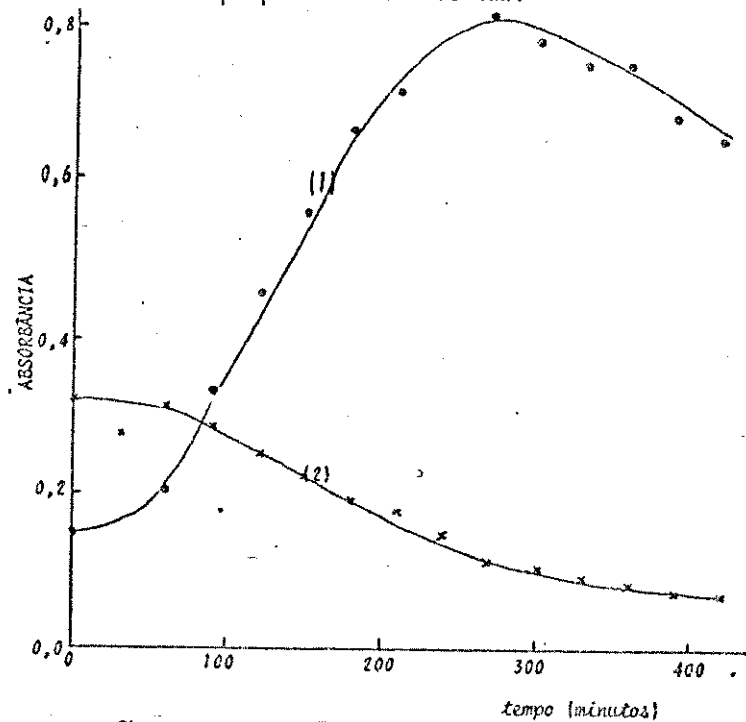
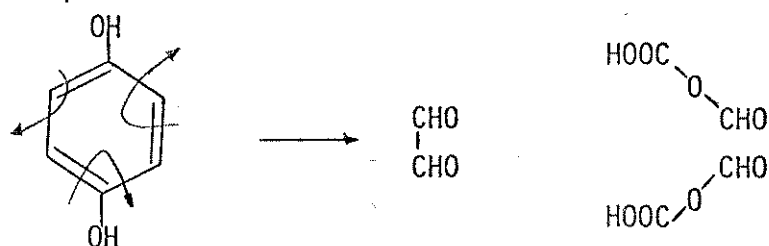


FIG. 22 (A) - Variação da absorvância em função do tempo de ozonólise para a reação de HIDROQUINONA $1,8 \times 10^{-4} M$ a pH 6,3.

curva (1) - $A_{245 \text{ nm}}$

curva (2) - $A_{288,5 \text{ nm}}$

Os produtos primários da ozonólise da hidroquinona podem ser esquematizados pelo ataque sucessivo do ozônio às ligações duplas conforme o seguinte esquema:



De acordo com os comentários já descritos para os outros 2 isômeros, em soluções aquosas estes anidridos podem dar origem também a ácido fórmico através de um rearranjo de ozonídeos, que podem formar glioxal e ácido oxálico. Assim como ocorre com a o-quinona, a p-quinona que se forma durante a ozonólise da hidroquinona cliva-se para formar um composto dicarboxílico. Por fragmentação sucessiva ocasionada pelo ataque de ozônio às ligações duplas, chega-se à formação de ácido oxálico, conforme reações sugeridas por Eisenhauer⁽²¹⁾.

Estudamos a ozonólise da mesma solução de hidroquinona em meio tamponado a pH 10 com adição de solução tampão de ácido bórico/tetraborato de sódio. Não conseguimos detectar por espectros de U.V. a formação de produtos intermediários de reação. Provavelmente tenhamos verificado este comportamento devido a uma cinética muito rápida de oxidação em meio básico. Esta velocidade de reação aumentada sensivelmente neste meio, não forneceu condições de detecção de produtos iniciais de oxidação embora tenhamos acompanhado todo o decorrer da ozonólise através de espectros na região U.V.

Para a maioria das ozonólises efetuadas, tivemos uma diminuição média de 40 % em relação à concentração inicial do composto fenólico. Em todas as oxidações realizadas em meio básico evidenciamos uma cinética mais rápida.

A Tab. III apresenta um resumo dos resultados espectrais obtidos para todos os compostos estudados em diferentes meios de reação.

TABELA III

ESPECTROS U.V. (360 - 230 nm) DAS REAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM OZÔNIO

<u>COMPOSTO FENÓLICO</u>	<u>CONDIÇÕES DE pH</u>	<u>PICOS INICIAIS</u> (nm)	<u>PICOS INTERMEDIÁRIOS</u> (nm)	<u>APARECIMENTO INTERMEDIÁRIOS</u> (tempo médio-h)
Fenol	6,0 (sem ajuste)	269 275(ombro)	245 255	3 a 5:30
Fenol	11,0(com NaOH)	284	260	1
Fenol	10,0 (ác. bórico/tetr.)	269 276 284	255 inflexão	2
o-cresol	5,1 (sem ajuste)	270 275,5(ombro)	250 257	4
o-cresol	10,0	270 275,5 290(ombro)	249	3/4
m-cresol	6,85(sem ajuste)	271,5 277(ombro)	250 258	7
p-cresol	6,2 (sem ajuste)	276	250	4:30
pirocatecol	6,0 (sem ajuste)	275	250-260, inflexão	5:30
pirocatecol	10,0	273 280	249	1
resorcinol	5,0 (sem ajuste)	273 277	não tem	-
hidroquinona	6,3 (sem ajuste)	288,3	245	4:30
hidroquinona	10,0	287	não tem	-

3.2 - REAÇÕES DE COMPOSTOS FENÓLICOS COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Elaboramos um estudo dos compostos fenólicos com KMnO_4 , que se apresenta como bom agente oxidante e tem sido utilizado em grande escala no tratamento de águas residuais. Não encontramos na literatura disponível, artigos que nos informassem como padronizar as condições deste tratamento.

Iniciamos nossas pesquisas testando diferentes concentrações iniciais dos compostos fenólicos e de soluções de KMnO_4 tamponando ou não o meio da reação, verificando o tempo de reação e outros parâmetros necessários. Conforme a ref. (31) a adição de íons cálcio ajuda a floculação do MnO_2 . Na prática testamos diversos sais de cálcio e decidimos pelo uso de acetato de cálcio monohidratado que se mostrou eficiente na aceleração da precipitação através de floculação rápida do MnO_2 . Não houve interferências nas medidas de absorvância depois do uso de íons Ca^{++} nas reações. Todos os resultados foram controlados através de espectros dos filtrados na região U.V. e visível.

A precipitação do dióxido de manganês mostrou-se muito lenta na ausência de íons Ca^{++} . Realizamos testes de oxidações de fenol por KMnO_4 na ausência de íons Ca^{++} e constatamos que a solução permaneceu rósea, por longo tempo, sem formar MnO_2 e, conseqüentemente sem ocasionar a oxidação de fenol.

Na Fig. (23) mostramos a influência dos íons cálcio na oxidação do fenol por KMnO_4 . Através do registro de espectros de filtrados notamos que na ausência de Ca^{++} , após certo tempo de reação, ocorreu decréscimo de absorvância da ordem de 40% em relação à absorvância inicial do fenol (curva b). Nota-se nesta curva contribuições de absorvância de KMnO_4 na região U.V. Para outra amostra realizada nas mesmas condições, porém com adição de Ca^{++} , observamos diminuição de aproximadamente 75% na absorvância inicial do fenol, no mesmo tempo de reação (curva c).

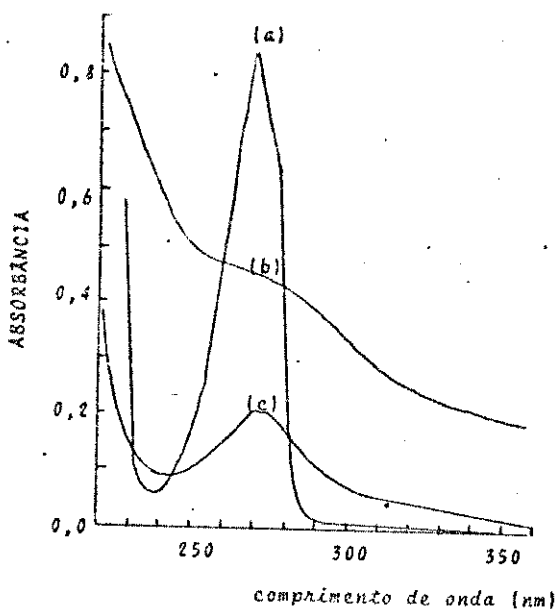


FIG. (23) - Espectros U.V. para o estudo da influência da adição dos íons Ca^{++} na precipitação do MnO_2 : reação entre sol. de FENOL 0,6 mM e 2,1 mmoles de KMnO_4 na presença de 0,5 mmoles de Ca^{++} .
 (a)- branco- sol. de fenol sem Ca^{++} e sem KMnO_4 .
 (b)- reação com KMnO_4 sem adição de Ca^{++} .
 (c)- reação de fenol com KMnO_4 após adição de Ca^{++} .

REAÇÕES DE FENOL COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO.

Reagimos 10,0 ml de fenol (1,5 mM) com volumes diferentes de KMnO_4 (15 ou 18 mM) e 5,0 ml de $\text{Ca}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25 mM), completando o volume da solução a 25,0 ml com água destilada. Temos nesta concentração reações de fenol 0,6 mM com KMnO_4 na presença de 0,5 mmoles de íons cálcio.

Adicionamos KMnO_4 através de uma bureta aos frascos contendo solução aquosa de fenol e íons de cálcio. A adição foi realizada de 0,5 em 0,5 ml diminuindo esta diferença de volume perto do ponto estequiométrico. Todos os frascos foram agitados até completa floculação do dióxido de manganês denotada pelo aparecimento de um sobrenadante límpido. Filtramos todas as amostras através de papel de filtro quantitativo e tiramos espectros U.V. e visível dos filtrados.

Durante a reação notamos decréscimo do pH das amostras, a partir da adição do KMnO_4 , terminando a reação ao redor do pH 6,5.

A Fig. (24) mostra-nos o espectro U.V. para a solução de fenol antes da adição de KMnO_4 (curva a) onde a absorbância máxima de fenol atinge cerca de 0,85 a 269 nm.

Após a adição de 3,6 m moles de KMnO_4 notamos um decréscimo na absorbância inicial do fenol para um valor inferior a 0,05 (curva b); concentrações de KMnO_4 acima do referido valor induzem excesso do oxidante em solução.

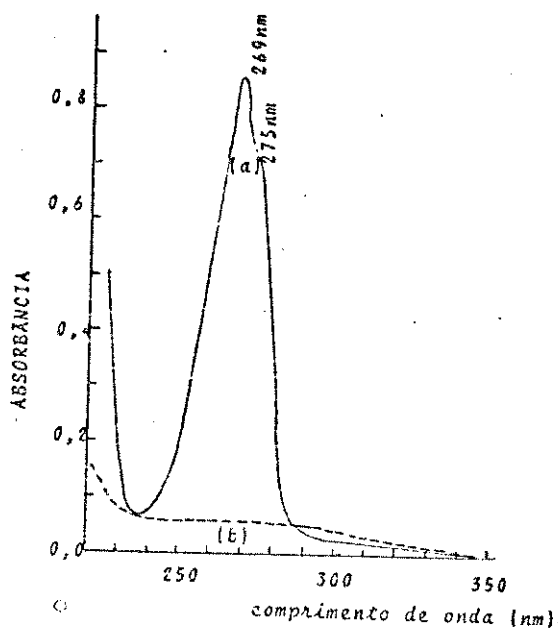


FIG.(24) - (a) - Espectro U.V. de solução aquosa de FENOL 0,6 mM em presença de 0,5 m moles de Ca^{++} .

(b) - Espectro U.V. da solução de FENOL após a adição de 3,6 mmoles de KMnO_4 .

Para calcular a estequiometria da oxidação de uma solução fenólica com permanganato de potássio realizamos a leitura da absorbância dos filtrados para valores variáveis de concentração do oxidante. Observamos um decréscimo gradativo da absorbância inicial do fenol a 269 nm para valores crescentes da concentração de KMnO_4 . Com adição de 3,6 m moles de KMnO_4 notamos absorção menor que 0,05 neste comprimento de onda. Isto evidencia a oxidação quase integral do fenol inicial.

Na Fig. (24A) mostramos estas variações para uma concentração crescente de KMnO_4 sendo que acima de 3,5 mmoles deste oxidante há aumento da absorbância, decorrente exclusivamente das absorções desta substância.

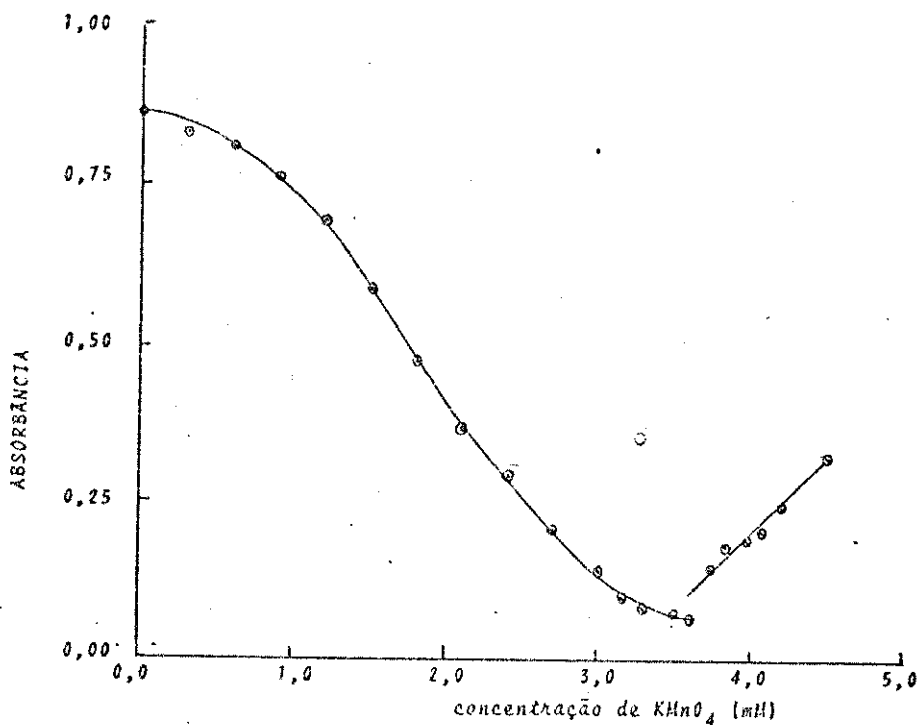


FIG. 24(A) - Variação da absorvância a 269 nm para reação de solução aquosa de FENOL 0,6 mM com KMnO_4 a diversas concentrações. Relação estequiométrica : 6 partes de KMnO_4 para 1 parte de fenol.

Acima de 3,6 mmoles de KMnO_4 não temos mais quantidades de fenol para oxidar e os filtrados apresentam-se com coloração rósea, devido ao excesso do permanganato em solução. Para concentrações acima de 3,6 mmoles de KMnO_4 observamos absorções dos filtrados na região do visível.

A estequiometria para a oxidação completa de KMnO_4 encontrada experimentalmente é de 6:1 porque foram necessários 0,6 mmoles de fenol para reagir com 3,6 mmoles de KMnO_4 .

REAÇÕES DOS OUTROS COMPOSTOS FENÓLICOS COM PERMANGANATO DE POTÁSSIO

Utilizando a mesma metodologia estudamos outros compostos fenólicos.

A Fig. (25) apresenta os espectros U.V. para uma solução aquosa de orto-cresol na presença de íons cálcio. A curva (a) representa o espectro U.V. da solução sem adição do oxidante. Após adição de 3,6 mmoles de KMnO_4 (curva b), a absorvância correspondente ao pico inicial foi reduzida consideravelmente, indicando a quase total oxidação do composto.

Realizamos medidas de pH para a s erie de re a es e detetamos o decr esci-
mo de pH at e o final da re a o, chegando a 6,5.

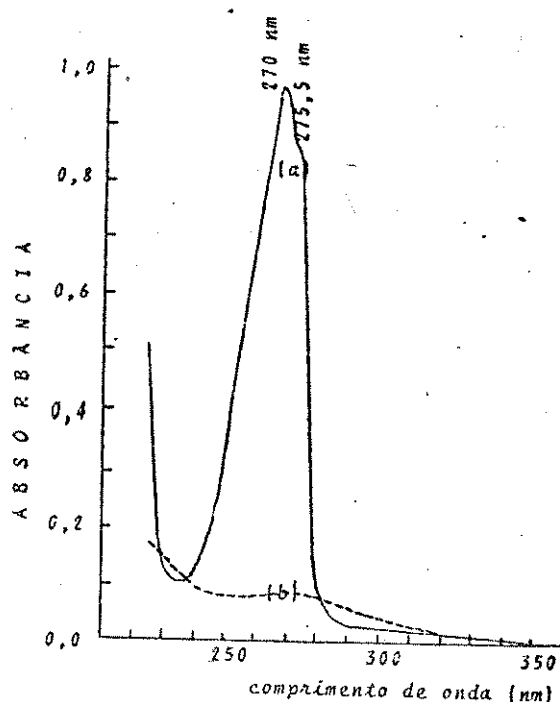


FIG. (25) - Espectros U.V. de ORTO-CRESOL 0,6 mM na presença de 0,5 mmoles de íons Ca^{++} .

(a)-soluço aquosa de o-cresol sem KMnO_4 .

(b)-soluço aquosa de o-cresol na presença de 3,6 mmoles de KMnO_4 .

Através de medidas espectrais para os filtrados das oxida es de soluço de o-cresol com KMnO_4 , detetamos que para a re a o at e concentra o 3,6 mM de KMnO_4 não ocorre absor o na região do visível - (Fig. 25A). Porém, em pequeno excesso de permanganato de potássio, como por exemplo na re a o com 3,96 mmoles, as absor es na região do visível já se fazem presentes, denotando excesso de oxidante em soluço aquosa, e portanto, oxida o completa da soluço de o-cresol.

A Fig. (25B) mostra a escala de pH   direita e de absorbância   esquerda, em fun o da concentra o de KMnO_4 . As absorbâncias do pico a 270 nm para o-cresol diminuem com o aumento da concentra o do oxidante. Quando reagimos o-cresol 0,6mM com 3,60 mM de KMnO_4 , notamos absor o mínima a 270 nm; aumentando a concentra o do oxidante, as absor

ções a 270 nm começam aumentar devido a contribuições das absorções de KMnO_4 já em excesso na solução. Conforme o que foi descrito para a solução de fenol, temos absorções visíveis para concentrações maiores do que 3,60 mmoles; o aumento da concentração de oxidante até este valor, promove sensível diminuição de pH que se mantém constante a pH 6,5 quando em excesso de permanganato.

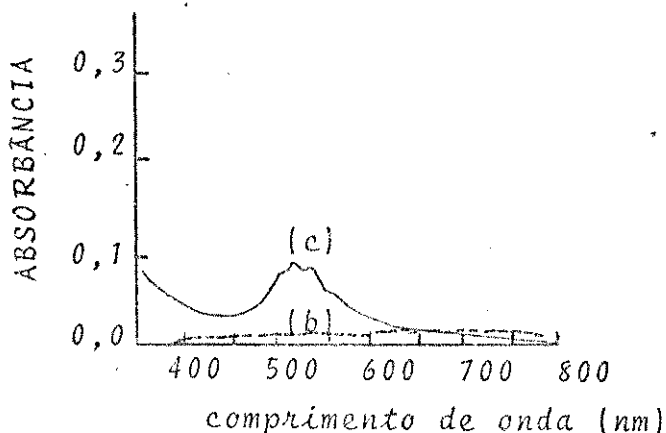


FIG. 25(A) - Espectros na região visível para a reação entre solução aquosa de ORTO-CRESOL e KMnO_4 .

(b) - reação com 3,6 mmoles de KMnO_4 .

(c) - reação com 3,95 mmoles de KMnO_4 - (excesso de KMnO_4).

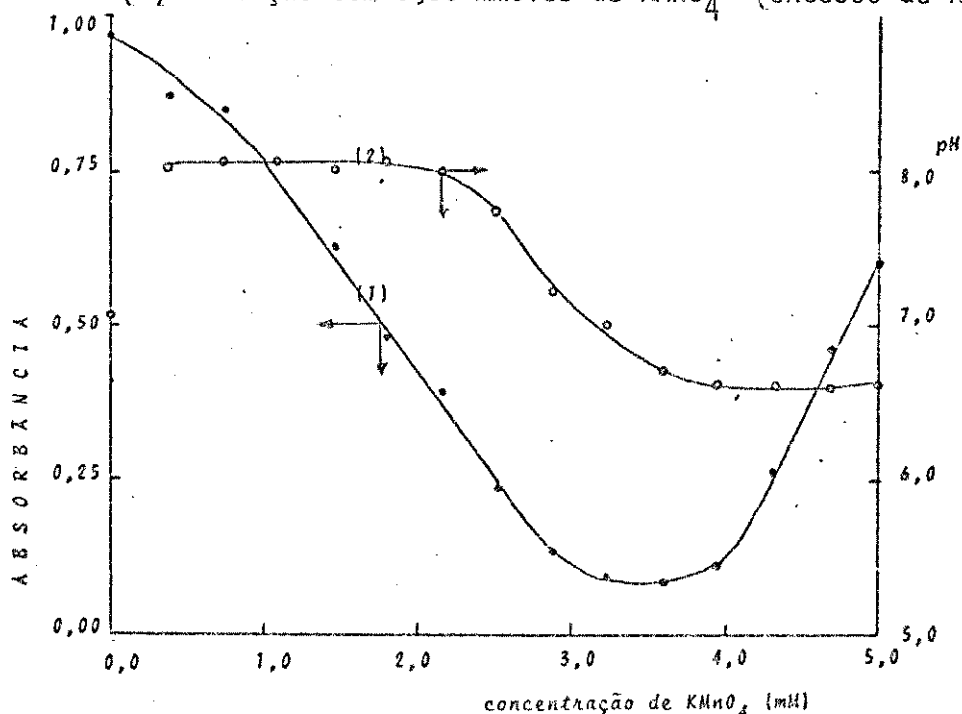


FIG. 25(B)- (1)- Variação da absorbância a 270 nm para reação de sol. aquosa de ORTO-CRESOL 0,6mM com KMnO_4 em várias concentrações. Reação em presença de 0,5mmoles de Ca^{++} .

(2)- Variação do pH em função da mudança de concentração de KMnO_4 para a mesma reação de (1).

Nas Figuras (26), (27) e (28) temos os espectros U.V. e as variações de absorbâncias a $\lambda_{\text{máx}}$ para os seguintes compostos fenólicos: meta-cresol, para-cresol, resorcinol e hidroquinona. As condições das experiências foram as mesmas descritas anteriormente para as soluções de orto-cresol.

Em todos os compostos observamos que para os comprimentos de onda assinalados, a oxidação completou-se após a adição de 3,6 mmoles de permanganato de potássio, na presença de concentrações aproximadamente iguais de Ions Ca^{++} .

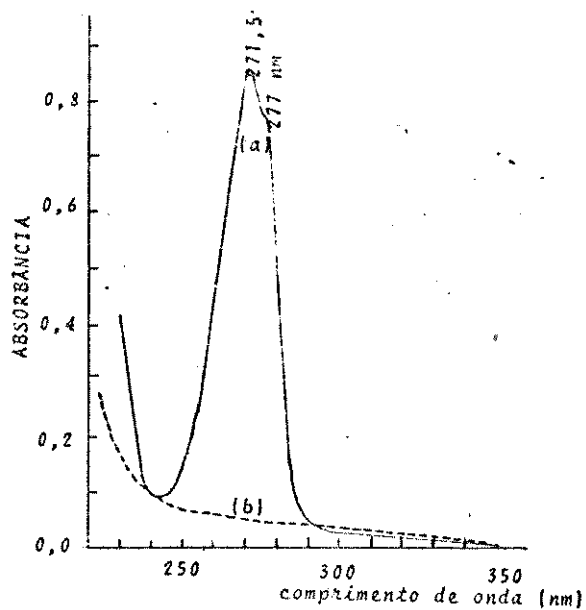
A estequiometria de oxidação pelo KMnO_4 demonstrada experimentalmente para estes compostos é de 6 partes de KMnO_4 para uma parte de composto fenólico.

Na Fig. (29) observamos os espectros U.V. de solução aquosa de Pirocatecol com KMnO_4 . Como no caso de outros compostos estudados, tivemos oxidação completa, porém numa proporção diferente. Após a adição de apenas 2,88 mmoles de KMnO_4 obtivemos oxidação completa. Na Fig. 29(A) nota-se que, para concentrações maiores que 2,88 mmoles de KMnO_4 ocorre um aumento da absorbância a 275nm, já devido à absorção do oxidante em excesso na solução fenólica. As observações de medidas de pH apresentaram as mesmas características dos outros compostos estudados.

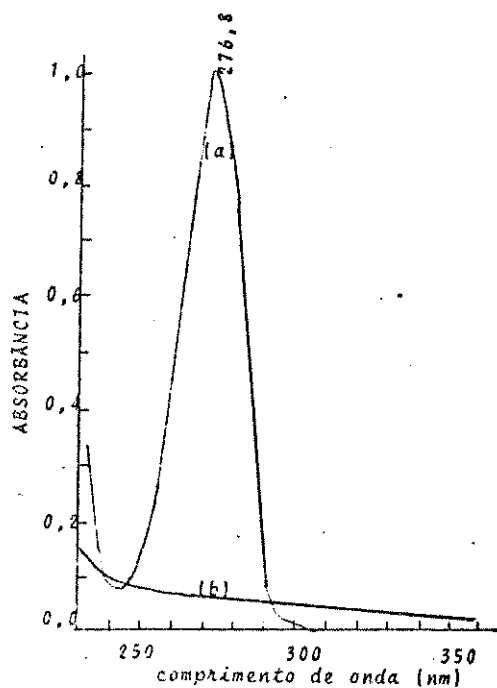
A estequiometria apresentada pela oxidação de Pirocatecol com KMnO_4 é de 5 partes de KMnO_4 para 1 parte de Pirocatecol.

Neste tratamento efetuado com KMnO_4 não observamos bandas de absorções diferentes das iniciais para todos os compostos analisados, indicando que talvez não se formem compostos intermediários.

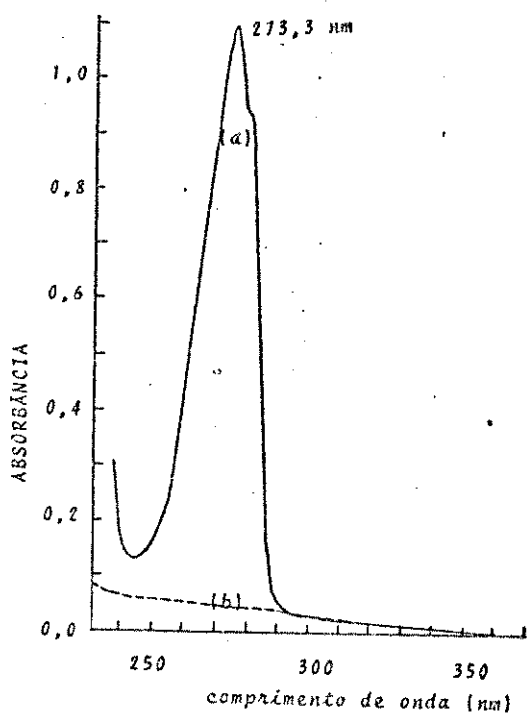
Para estas reações com permanganato de potássio, realizamos extrações das soluções aquosas de fenol utilizando éter etílico como solvente. Escolhemos alguns pontos das reações, tais como reação sem adição de KMnO_4 reação com 2 mmoles de KMnO_4 e após a adição de 3,6 mmoles do oxidante. As soluções filtradas foram acidificadas a pH 2,0 antes da extração com éter etílico e, após concentração do extrato, sofreram metilação com diazometano conforme descrito para as reações de ozonólise. Utilizando condições cromatográficas descritas para reações de ozonólise testamos os extratos etéreos metilados para verificar a existência de algum composto diferente do original. Variando diversos parâmetros nas condições experimentais, não conseguimos detetar qualquer



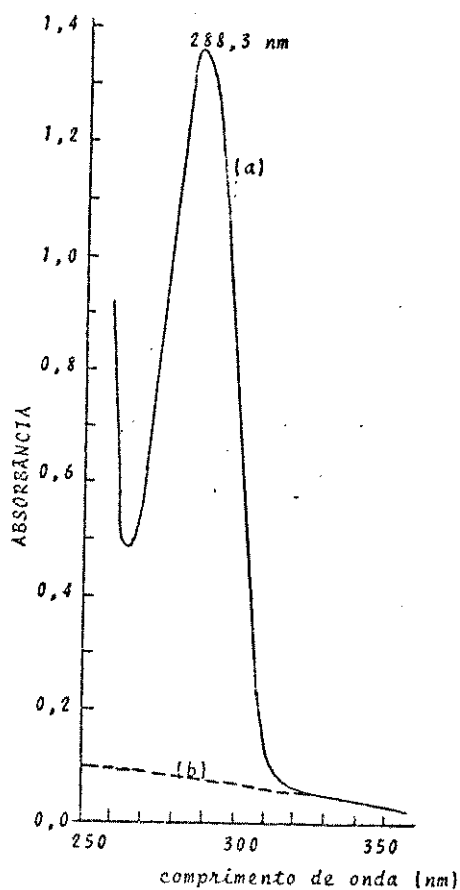
META-CRESOL



PARA-CRESOL



RESORCINOL



HIDROQUINONA

FIG. (26) - Espectros U.V. para solução aquosa de compostos fenólicos 0,6 mM na presença de íons de Ca^{++} (0,5 mM)
 (a) - solução de compostos fenólicos sem KMnO_4
 (b) - solução de compostos fenólicos na presença de 3,6 mmoles de KMnO_4 .

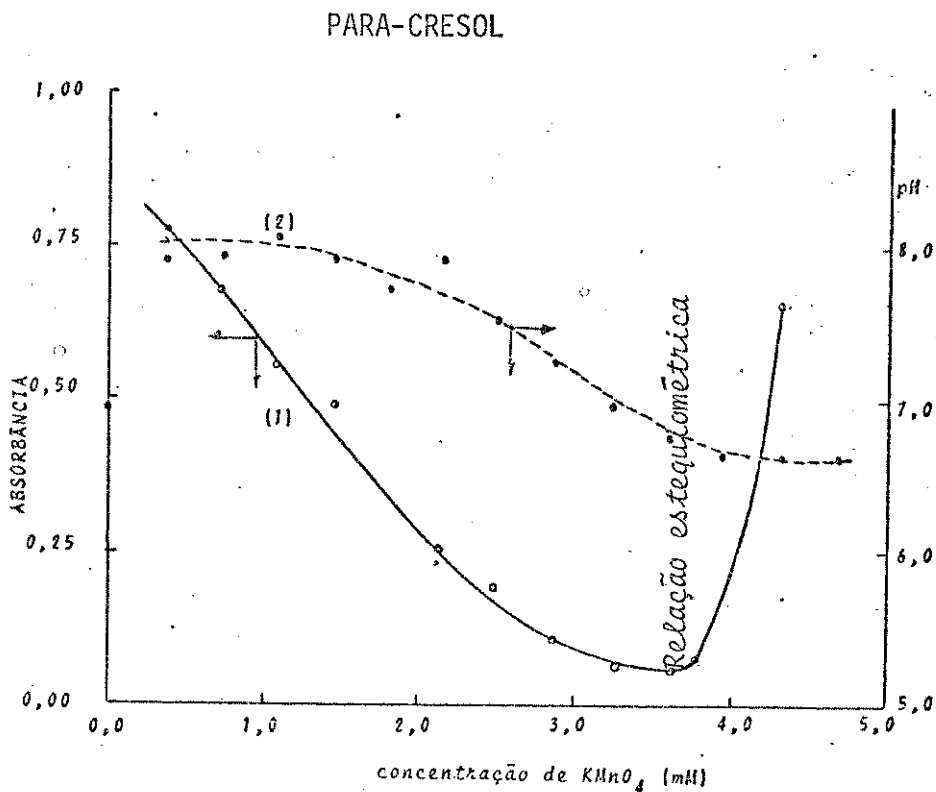
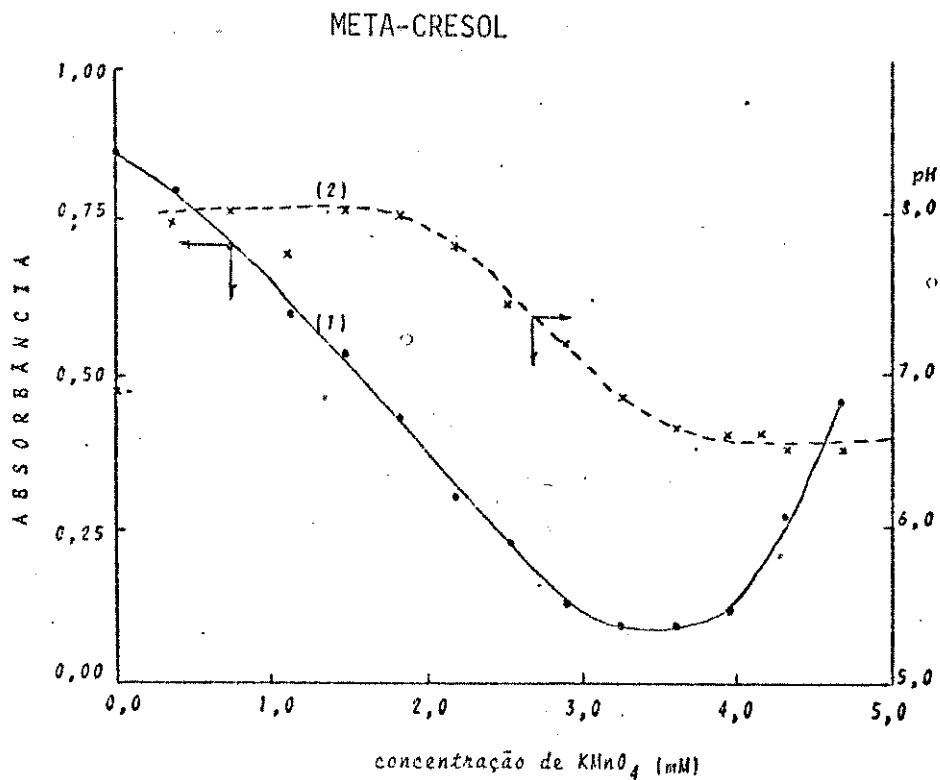
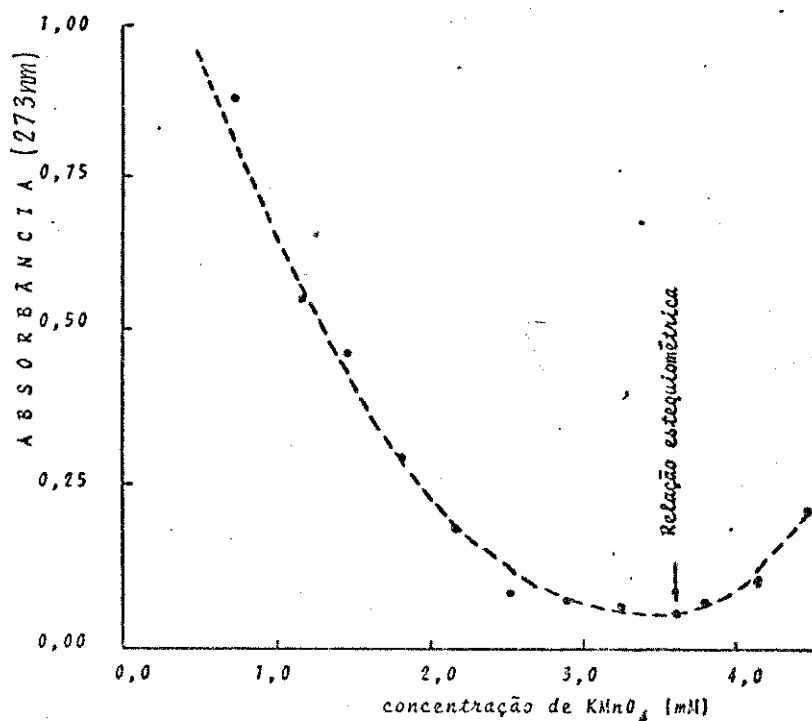


FIG.(27) - (1) - Variação da absorbância a 270 nm para as reações de meta-cresol e para-cresol 0,6 mM com $KMnO_4$ a diversas concentrações. Reações realizadas em presença de 0,5 mmoles de Ca^{++} .
 (2) - Variação do pH em função da mudança de concentração de permanganato de potássio para a reação (1).

RESORCINOL



HIDROQUINONA

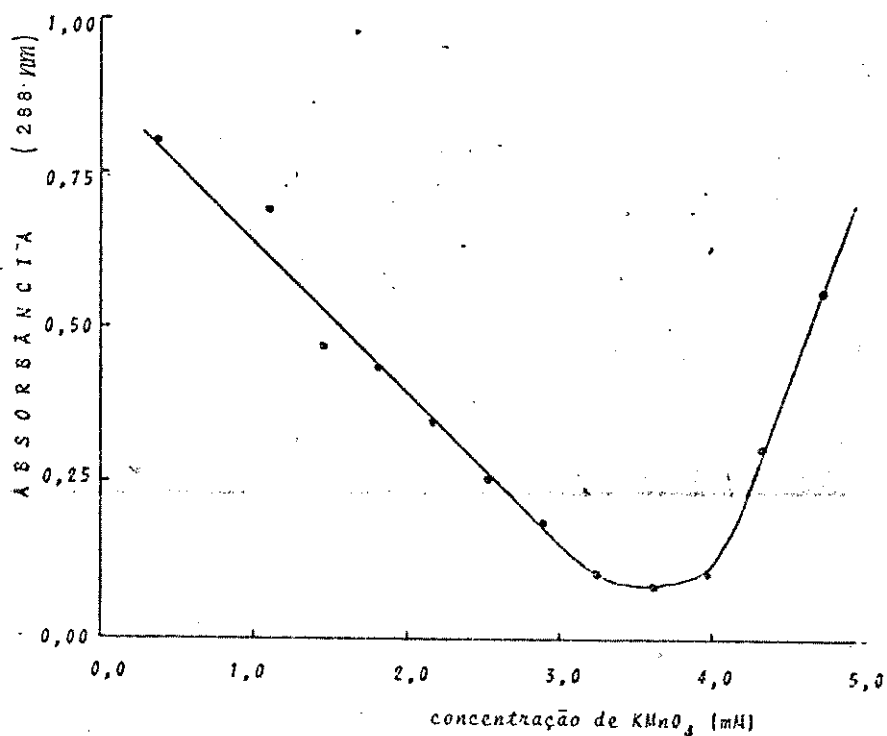


FIG. (28)- Variação da absorvância a $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ para as reações de RESORCINOL e HIDROQUINONA 0,6 mM com KMnO_4 a diversas concentrações. Reações realizadas na presença de 0,5 mmoles de Ca^{++} .

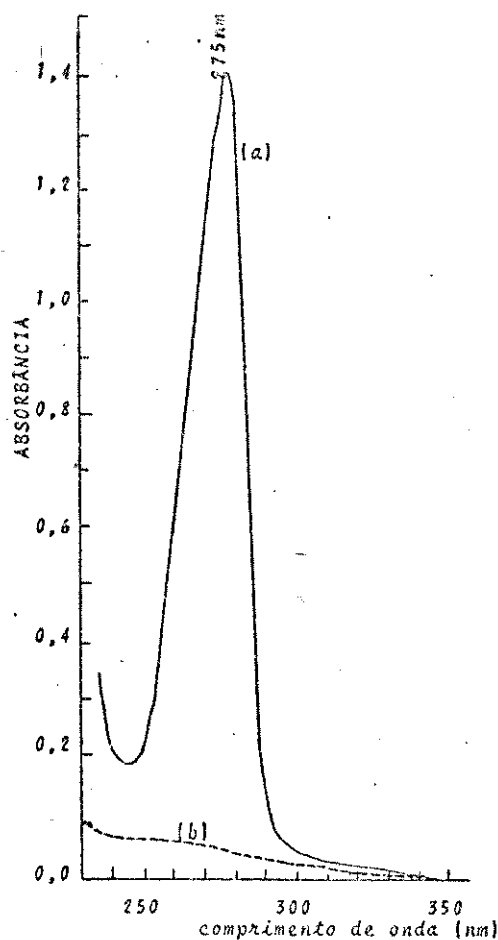


FIG. (29) - Espectros U.V. para reação de solução aquosa de PIROCATECOL 0,6 mM na presença de Ions Ca^{++} (0,5 mM), com KMnO_4 .

(a) - sol. de pirocatecol com KMnO_4 .

(b) - sol. de pirocatecol após adição de 2,88 mmoles de KMnO_4 .

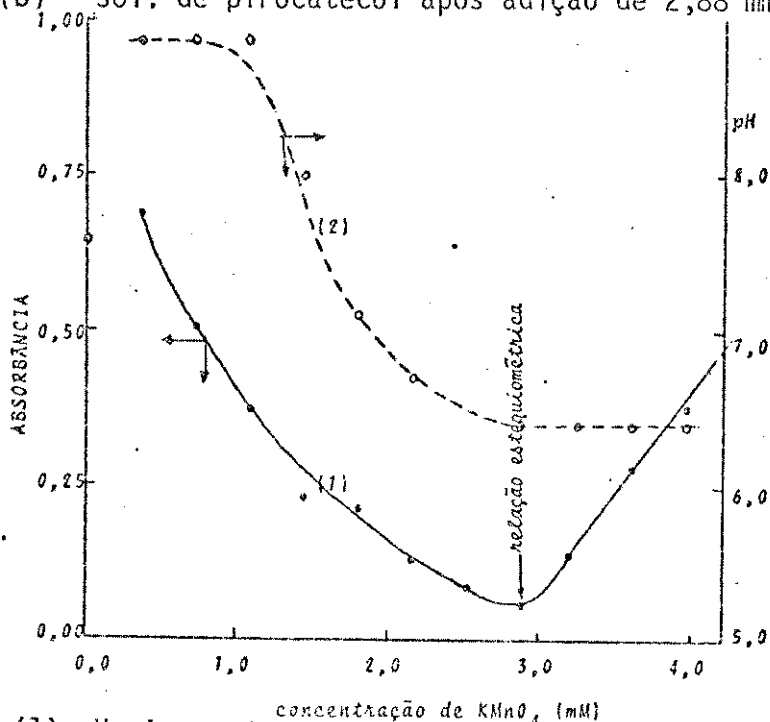


FIG. 29 (A)- (1)- Variação da absorbância a 275 nm para reação de sol. aquosa de PIROCATECOL 0,6 mM com KMnO_4 em diversas concentrações. Reação com Ions Ca^{++} (0,5 mmoles).

(2)- Variação do pH da solução em função da concentração de KMnO_4 para a mesma reação de (1). Estequiometria: 5 partes de KMnO_4 para 1 parte de Pirocatecol.

separação cromatográfica que nos indicasse a presença de algum composto intermediário de reação.

Através dos dados obtidos, não constatamos a presença de produtos intermediários nas reações dos compostos fenólicos com KMnO_4 . Talvez isto ocorra devido à oxidação se processar com grande rapidez, o que torna impossível, pelas técnicas de espectrofotometria, a detecção de qualquer composto intermediário formado.

Efetuamos ainda diversas experiências adicionando carvão ativo diretamente ao composto fenólico dissolvido em água e notamos através de espectros U.V., o consumo total do reagente orgânico.

O carvão ativo absorve uma gama muito grande de compostos, inclusive os compostos fenólicos estudados. Porém o tratamento destes resíduos apenas através de adição de carvão ativo tornar-se-ia um processo extremamente caro. O que se pode fazer, sem encarecer este tipo de tratamento, é utilizar a oxidação pelo permanganato de potássio nas proporções estequiométricas determinadas experimentalmente e adicionar carvão ativo após o tratamento, para remoção completa dos compostos fenólicos e o excesso do oxidante.

Uma grande vantagem adicional no tratamento de resíduos fenólicos com KMnO_4 é que não há necessidade de ajuste do pH inicial das amostras. Todas as oxidações apresentaram pH final neutro, mostrando-se como boa alternativa no tratamento industrial de descargas fenólicas, já que dispensa o uso de agentes controladores de pH na água tratada.

O tratamento mostrou-se rápido e eficiente, devendo ser oportunamente substituído nas indústrias que possuem descargas fenólicas e que ainda utilizam o método lento, ineficiente e dispendioso de oxidação biológica por adição de grande quantidade de esgotos domésticos a estas descargas.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÕES

Nosso estudo baseou-se em tratamento de resíduos fenólicos existentes em águas, através de dois processos químicos de oxidação :

- I. Ozônio
- II. Permanganato de potássio

Nas oxidações realizadas com ozônio obtivemos produtos intermediários das reações, com redução da ordem de 40% na concentração dos compostos fenólicos iniciais.

O aparecimento de bandas características na região de 250-260 nm pode sugerir de início tratar-se de pura absorção de ozônio que sozinho absorve em solução aquosa a 253,7 nm⁽⁴³⁾, apresentando absorvidade molar 135. Porém, se verificarmos o cálculo da concentração necessária de ozônio para acarretar o aparecimento de picos em certa faixa de absorvância, como por exemplo, de 0,3 a 0,7 a 253,7 nm nas devidas condições espectrofotométricas adotadas, teríamos que fornecer ao sistema de reação uma concentração média de 20×10^{-4} a 50×10^{-4} moles de O_3 /h. Entretanto este valor representa uma concentração superior ao limite máximo fornecido pelo gerador comercial empregado. Admite-se portanto que estes novos picos que surgem da ozonólise das soluções fenólicas sejam provenientes única e exclusivamente da formação de compostos intermediários durante as reações.

Bernatek e Frengen⁽²⁶⁾ verificaram a presença de ácido oxálico como um dos produtos de ozonólise do fenol. O ácido oxálico é um grupo cromóforo conjugado simples que em água apresenta comprimento de onda máximo a 250 nm, com absorvidade molar igual a 63. Embora tenhamos detectado picos a 250 nm devido à possível existência de grupos aldeídicos, o ácido oxálico contribui muito pouco para aumentar a intensidade deste pico, porque além de possuir uma absorvidade molar muito baixa, se este forma-se em solução fenólica ozonizada, apresenta-se numa concentração muito baixa. Provavelmente as ozonólises de compostos fenólicos ocorram através de um mecanismo ácido pois o pH das soluções, quando não tamponadas, diminuem sensivelmente de um meio básico para neutro, chegando às vezes ao meio ácido após muito tempo de ozonólise.

Para os compostos intermediários das ozonólises detectamos a existência de grupos aldeídicos saturados simples e grupos carboxílicos nos fragmentos.

Nas oxidações com KMnO_4 determinamos experimentalmente a estequiometria e obtivemos como resultado uma oxidação completa através de adição de 6 partes de KMnO_4 para 1 parte de composto fenólico. Apenas a solução de pirocatecol apresentou uma estequiometria de 5 partes de permanganato de potássio para uma parte deste composto. Para acelerar as oxidações, adicionamos íons de Ca^{++} na forma de oxalato de cálcio mono hidratado.

No tratamento com KMnO_4 não detetamos formação de compostos intermediários de reação para todos os compostos estudados. Provavelmente isto ocorra devido ao fato da oxidação efetuar-se com velocidade muito rápida, resultando na impossibilidade de observação de qualquer produto intermediário através da técnica utilizada.

Podemos efetuar as ozonólises à temperatura ambiente, porém para que as oxidações ocorram mais rapidamente devemos manter o pH básico no início do processo.

Para as oxidações com KMnO_4 verificamos que não há necessidade de se controlar o pH inicial dos compostos fenólicos, terminando as oxidações em pH próximo a 6,5.

Não calculamos a estequiometria necessária ao tratamento com ozônio. Conforme os dados de Rosen ⁽⁴⁴⁾, pode-se aplicar O_3 em águas residuais em diferentes estágios de tratamento com dosagens variáveis, como:

tratamento primário : 10 a 100 mg de O_3 /l.

tratamento terciário (para converter o efluente secundário em água com qualidades potáveis): mais de 50 mg de O_3 /l.

Para aplicação deste nível de ozônio precisamos fabricar no Brasil geradores de ozônio industriais que forneçam o teor citado.

CAPÍTULO 5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Recomendamos a utilização de outro oxidante como ClO_2 para o estudo do comportamento destes compostos e verificação da existência de produtos intermediários para a devida caracterização e toxidez dos compostos identificados.

Um aspecto importante que deve ser considerado se refere ao estudo da oxidação dos compostos fenólicos ou outros de interesse, através do ozônio fornecido por um gerador industrial, com a finalidade de avaliar a proporção de cada produto intermediário resultante e o tempo de ozonólise que deve ser dispensado para que os produtos sejam oxidados a CO_2 .

Seguindo-se a orientação das condições de tratamento deste trabalho pode-se recorrer, quando possível, à obtenção de compostos sólidos e técnicas de espectroscopia da região de infra-vermelho, atribuindo assim as bandas apresentadas aos grupos funcionais respectivos nos produtos intermediários. Se estes compostos apresentarem-se bem puros, recorrer-se-ia à espectrometria de massa para a elucidação integral de todas as estruturas, podendo-se ainda, aplicar a cromatografia de gás acoplada à espectrometria de massa para uma mistura de produtos de oxidação.

A utilização de solventes outros que a água pode ser útil para melhor conhecimento dos mecanismos de reações, já que a água induz certas limitações analíticas.

As mesmas reações podem ser estudadas a temperaturas abaixo de zero graus centígrados, com outros solventes, para tentar elucidar o mecanismo das reações; nesta temperatura não teríamos grande decomposição do ozônio e talvez conseguiríamos a elaboração das estruturas dos compostos mais estáveis do que os obtidos à temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mortimer, Charles E. (1971). "Chemistry - a new conceptual approach" 2^o Ed. Van Nostrand Reinhold Company- N.Y.
2. Bailar, J.C.; Emelēus, H.J.; Sir Nyholm, Ronald ; Trotmen-Dickenson, A.F. (1973). "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol.2 - 1^o Ed. , Pergamon Press Ltd.
3. Rosen, Harvey M. (1973). "Use of ozone and oxygen in advanced waste-water treatment". Journal of Water Pollution Control Federation, 45, 2521-2536.
4. Spedding, D. J. (1974). "Air Pollution"- Clarindon Press Oxford.
5. Peleg, M. (1976). "The Chemistry of Ozone in the treatment of water" Water Research, 10, 361-365.
6. Bollyky, Joseph (1976). "Ozone provides powerful disinfectant for water" Water & Sewage Works, 123, 66-67.
7. Josephson, Julian (1977). "Oxidation products from water treatment" Environmental Science & Technology, 11, 26-27.
8. Gilbert, Ernest (1977). Institut für Radiochemie (IfR, Karlsruhe, West Germany) citado em ref. 7.
9. Hoigné, J. & Bader, H. (1977). "Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes". 3rd Congress of the International Ozone Institute- Paris- May.
10. Hoigné, J. & Bader, H. (1976). "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions". Water Research, 10 , 377-386.

11. Hilberty, Philippe C. (1976). "Mechanism of ozonolysis- Ab initio study of the primary ozonide and its cleavage to the Criegee intermediate". J. Am. Chem. Soc., 98, 6088-6092.
12. Bailey, Philip S. (1972), em Cap. III de "Ozone in water and waste water treatment" de Evans III, Francis L., Ann. Arbor Science Publishers. N.Y.
13. Alder, Marilyn Grace & Hill, George Richard (1950). "The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalysed ozone decomposition in aqueous solutions", J. Am. Chem. Soc., 72, 1884-1886.
14. Rosen, Harvey M. (1974). "Ozonation and its current application in industrial water and wastewater treatment". AASP-pageform 571(in press)
15. Clem, Ray G. & Hodgson, Alfred T. (1978). "Ozone oxidation of organic sequestering agents in water prior to the determination of trace metals by Anodic Stripping Voltammetry". Analytical Chemistry, 50, 102 - 110.
16. Hewes, C. G. & Davison, R. R. (1971). "Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water". J. Amer. Inst. Chem. Engrs., 17, 141 - 147.
17. Gorbenko -Germanov, D.S. & Kozlova, I.V. (1973). "Mechanism of ozone decomposition in alkaline aqueous media". Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 210, 851 - 854.
18. Gorbenko-Germanov, D. S. & Koslova, I.V. (1974). "Intermediate decomposition products of O_3 in alkaline aqueous media investigated by electron spin resonance". Zhur. Fiz. Khim., 48, 166-168.
19. Throop, William M. (1976). "Alternative methods of phenol wastewater control". Journal of Hazardous Materials, 1, 319-329.

20. Imhoff, Karl (1966). "Manual de tratamento de águas residuárias"
Tradução da 21ª Edição alemã. Ed. Edgard Blücher Ltda.-S.Paulo.
21. Eisenhauer, Hugh R. (1968). "The ozonization of phenolic wastes".
J. Water Pollut. Control Fed., 40, 1887-1899.
22. Eisenhauer, Hugh R. (1971). "Increased rate and efficiency of
phenolic waste ozonization". J. Water Pollut. Control Fed., 43,
200 - 208.
23. Eisenhauer, Hugh R. (1971). "Dephenolization by ozonolysis". Water
Research, 5, 467 - 472.
24. Hewes, D. G. & Davison, R. R. (1972). "Renovation of wastewater by
ozonation". A. I. Ch. E. Symp. Serv., 69, 71 - 80.
25. Gould, Joseph I. & Weber, Walter J. Jr. (1976). "Oxidation of phenols
by ozone". J. Water Pollut. Control Fed., 48, 47-60.
26. Bernatek, Erling & Frengen, Carly (1961). "Ozonolysis of Phenols.
I. Ozonolysis of phenol in ethyl acetate". Acta. Chem. Scand.,
15, 471-476.
27. Merck Index (1968). 8ª Ed. - Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. - USA.
28. Majumdar, Somendu B. & Sproul, Otis J. (1974). "Technical and economic
aspects of water and wastewater ozonation - a critical review".
Water Research, 8, 253-260.
29. Welch, Arthur, W. (1963). "Potassium Permanganate in water treatment"
Journal AWWA, 55, 735 - 741.
30. Rosfjord, R. E.; Trattner, R. B.; Cheremisinoff, Paul N. (1976).
"Phenols - a water pollution control assessment". Water & Sewage
Works, 123, 96-99.

31. Shrode, L.D. (1972). "Potassium Permanganate: use in potable water treatment". Water & Sewage Works, 119, R-10-19.
32. Humphrey, S. Bruce & Eikelberry, Maurice A. (1961). "New potassium permanganate techniques". Water & Sewage Works, 108, 204-206.
33. Throop, William M. & Boyle, William C. (1976). "Perplexing phenols alternative methods for removal". Journal of Hazardous Materials, 1, 607-627.
34. Lin, S. D. (1976). "Sources of tastes and odors in water-Part 2" Water & Sewage Works, 123, 64-67.
35. Cherry, Arnold K., (1962). "Use of potassium permanganate in water treatment". J. AWWA, 54, 417-424.
36. Swope, H. Gladys (1976). "Potassium permanganate for iron and Mn removal". Water & Sewage Works, reference number, R-208.
37. Standard Methods for the examination of water and wastewater (1970). APHA, AWWA and WPCF, American Health Association, N.Y., 13^o Ed.
38. Lurie, Ju. (1975). "Handbook of analytical Chemistry" English translation. Mir Publishers, Moscow, 1^o Ed., 259.
39. Dyer, John R. (1969). "Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos"- Ed. Edgard Blücher Ltda. S. Paulo-pág. 14-15.
40. Connors, Kenneth A. (1967). "A textbook of pharmaceutical Analysis". John Wiley & Sons- Inc., pág. 435-436.
41. Graddon, D. P. (1956). "The absorption spectra of complex oxalates" J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 308-322.

42. Bernatek, Erling & cols. (1961). "Ozonolysis of Phenols. II. Catechol, Resorcinol and Quinol". Acta. Chem. Scand., 15,1454-1460.
43. Zafonte, Leo & cols. (1974). "Evaluation of an ozone photometric for ambient ozone measurements" Analyt. Chem., 46,1872-1874.
44. Rosen, Harvey M. (1975). "Ozonation: a solution to potential carcinogens in drinking water". International Ozone Institute, May, 11-14.