

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE  
MATERIAIS  
MATERIAIS E PROCESSOS PARA MITIGAÇÃO E CONTROLE DE IMPACTOS  
AMBIENTAIS  
FRANCIELLE ANNUNZIATO

**GERAÇÃO DE CONTAMINANTES EM OZONIZADORES DE PEQUENO PORTE E  
DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM AMBIENTES INTERNOS**

Porto Alegre

2024

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**GERAÇÃO DE CONTAMINANTES EM OZONIZADORES DE  
PEQUENO PORTE E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM  
AMBIENTES INTERNOS**

**FRANCIELLE ANNUNZIATO**

QUÍMICA BACHAREL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2024**



**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**FRANCIELLE ANNUNZIATO**  
BACHAREL EM QUÍMICA

ORIENTADOR: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais

**Porto Alegre**  
**Março, 2024.**

## Ficha Catalográfica

A615g Annunziato, Francielle

Geração de Contaminantes em Ozonizadores de Pequeno Porte e Degradação Catalítica do Ozônio em Ambientes Internos / Francielle Annunziato. – 2024.

103.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

1. Geração de Contaminantes. 2. Produção de Ozônio. 3. Iodometria. 4. Espectrofotometria. 5. Degradação de Ozônio. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

GERAÇÃO DE CONTAMINANTES E<sup>1</sup> OZONIZADORES DE  
 PEQUENO POR<sup>4</sup>E E DEGRADAÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO  
 EM AMBIENTES INTERNOS

CANDIDATA: FRANCIELLE ANNUNZIATO

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

---

DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - OREENTADOR

BANCA EXAMINADORA

---

DRA. SUZANA FRIGHETTO FERRARINI - UNIDADE SÃO FRANCISCO DE PAULA - UERGS

---

DRA. THAISY GARCIA MARASCHIN - PUCRS

---

DRA. ROSANE ANGÉLIC LICABUE - DO PGETEPIA - PUCRS

*“Que ninguém se engane, só se consegue a simplicidade através de muito trabalho”.*  
*(Clarice Lispector)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a Deus e a todas as pessoas presentes na minha vida, que de alguma forma contribuíram para me ajudar nesse processo de adquirir conhecimentos e aprendizados durante minha trajetória acadêmica, e pela paciência comigo nos momentos mais difíceis da minha vida e em especial a minha vovó/dinda que desencarnou em mar./2023, e ao meu vovô que desencarnou em jun./2023, pois de onde estiverem, me prestigiarão.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus e a todas as pessoas que me conhecem e convivem comigo, pois sabem o quanto eu batalhei para chegar nesse momento de construção e aperfeiçoamento profissional.

Agradeço a todos os professores e colegas no mestrado por todo o aprendizado e por me ensinarem em como ter um olhar científico para a pesquisa, especialmente ao professor Marçal por me conhecer desde a graduação e por me orientar nesse processo longo do mestrado.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dra. Suzana Ferrarini por participar da banca e avaliar o anteprojeto e a sua bolsista de IC Priscila Both Silva da UERGS de São Francisco de Paula, pela troca de experiências no laboratório LQAmb.

Agradeço a Thuany Maraschin pelo auxílio e esclarecimentos sobre o óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e pela amizade formada nesse período.

Agradeço a toda equipe LQAmb por todo aprendizado nesses dois anos de mestrado e por formarmos uma grande família com o comprometimento em fazer ciência e pesquisa no mundo no qual vivemos. Agradeço aos bolsistas de IC que passaram pelo laboratório LQAmb do prédio 12 e aos bolsistas de IC atuais, por todo ensinamento, aprendizado e amizade, no momento dos testes práticos em laboratório, nos quais também contribuí para realizá-los.

Agradeço as funcionárias da secretaria do PGETEMA, a Dayane Souza Pinto e Claudia Marina Meira por todo auxílio com dúvidas e informações no geral sobre o mestrado.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios: LabCemm pelas análises de MEV, ao IPR pelas análises de DRX e aos laboratórios do prédio 12 incluindo o almoxarifado, e ao LDSM da UFRGS pela análise de EDS.

Agradeço a PUCRS da graduação em Química até o mestrado no PGETEMA.

Agradeço ao PGETEMA pela aprovação da inscrição no mestrado.

Agradeço a CAPES pelo incentivo financeiro.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>100</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>111</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>122</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.3</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>166</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	166
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
3.1. O ozônio na atmosfera .....	17
<b>3.2. Usos do Ozônio .....</b>	<b>18</b>
3.2.1. Efeitos do ozônio no ar de ambientes internos .....	20
<b>3.3. Processos de geração industrial de ozônio.....</b>	<b>20</b>
3.3.1 Geração de contaminantes durante a produção de Ozônio.....	23
<b>3.4. Método Iodométrico .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5. Método Espectrofotometria de UV.....</b>	<b>25</b>
<b>3.6. Degradação de ozônio .....</b>	<b>26</b>
<b>Artigo 1: Evaluation of the Generation of Acid Contaminants in Small-Scale Ozonators.....</b>	<b>29</b>
<b>Artigo 2: Avaliação de Catalisadores para a Degradação de Ozônio presente no Ar Ambiente em Baixas Concentrações.....</b>	<b>55</b>
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>855</b>
6.1 Formação de Contaminantes .....	855
6.2 Degradação de Ozônio .....	86
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>955</b>
<b>APÊNDICE A: FICHA TÉCNICA DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS OG E OGR (FORNECIDO POR MARASCHIN, 2016) .....</b>	<b>955</b>
<b>APÊNDICE B: FICHA TÉCNICA DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS OG E OGR (FORNECIDO POR MARASCHIN, 2016) .....</b>	<b>99</b>

**LISTA DE FIGURAS**

<b>Figura 3.1. Cronologia dos processos de geração de ozônio. Adaptado de Arpini (2017).....</b>	<b>211</b>
<b>Figura 3.2. Configurações de sistemas de descarga de barreira dielétrica. Fonte: Arpini, 2017. ....</b>	<b>222</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS

DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
N-Total	Nitrogênio Total
E°	Potencial Padrão de Redução
V	Volts
UV	Radiação ultravioleta
RNS	Espécies Reativas de Nitrogênio (Reactive Nitrogen Species)
ROS	Espécies Reativas de Oxigênio (Reactive Oxygen Species)
OG (GO)	Óxido de Grafeno (Graphene Oxide)
OGr (OGr)	Óxido de Grafeno reduzido (Reduced Graphene Oxide)
Z4A_Mn	Zeólita 4A com manganês
CAG	Carvão ativado granular
CA_M	Carvão ativado macerado
Cat.Com.	Catalisador Comercial
GHSV	Velocidade espacial por hora de gás (Gas Hourly Space Velocity)
KI	Iodeto de Potássio

## RESUMO

ANNUNZIATO, Francielle. **Geração de Contaminantes em Ozonizadores de Pequeno Porte e Degradação Catalítica do Ozônio em Ambientes Internos**. Porto Alegre. 2024. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O ozônio por ser altamente oxidante, polui ao nível troposférico, causando danos à saúde humana e ao meio ambiente. Existem diversas aplicações quanto ao uso do ozônio, desde medicinais e veterinários (ozonioterapia), tratamento de águas, efluentes e solo, até a descontaminação de superfícies e ambientes internos. O processo de produção mais usual de ozônio ocorre através da Descarga de Barreira Dielétrica (DBD). Nesse processo o ar ambiente purificado pode ser utilizado como gás de alimentação, porém, pode haver a geração indesejada de contaminantes nitrogenados. Nesse sentido, o estudo objetiva avaliar a geração de contaminantes em ozonizadores de pequeno porte, bem como avaliar a degradação do O<sub>3</sub> por diferentes catalisadores. A avaliação da geração de contaminantes foi feita por duas diferentes técnicas analíticas (iodometria e espectrofotometria) em fase gasosa e aquosa (contaminantes). Verificou-se que o método iodométrico de determinação do O<sub>3</sub> sofre significativa influência dos contaminantes nitrogenados. Verificou-se também que o aumento da umidade relativa do ar e a temperatura causaram uma diminuição na produção de O<sub>3</sub>. Na degradação de ozônio foram avaliados diferentes catalisadores: óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGr), zeólita 4A modificada com Mn (Z4A-Mn), carvão ativado granular (CAG) e macerado (CAM) e catalisador comercial (contendo Mn). Foram testadas concentrações de ozônio de 0,077 ppm a 2,0 ppm e vazão 3 L min<sup>-1</sup>, por até 60 min. O OGr (1º lote) apresentou a maior taxa de reação sendo  $39 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , para uma concentração de 2,0 ppm de O<sub>3</sub>. Os fatores que possivelmente contribuíram para a diferença na eficiência de degradação do O<sub>3</sub>, foram o tempo de exposição ao ambiente, o armazenamento, a composição química e a morfologia de cada catalisador.

**Palavras-chave:** geração de contaminantes, produção de ozônio, iodometria, espectrofotometria, degradação de ozônio, catalisadores.

## ABSTRACT

ANNUNZIATO, Francielle. **Generation of Contaminants in Small Ozonizers and Catalytic Degradation of Ozone in Indoor Environments.** Porto Alegre. 2024. Masterdraft. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

Ozone is highly oxidizing and pollutes at tropospheric level, causing damage to human health and the environment. Ozone can be used in a wide range of applications, from medicinal and veterinary applications (ozone therapy), treatment of water, effluents and soil, to decontamination of surfaces and indoor environments. The most common ozone production process is Dielectric Barrier Discharge (DBD). In this process, purified ambient air can be used as a feed gas, but it can generate undesirable nitrogenous contaminants. In this context, this study aims to assess the generation of contaminants in small-scale ozonators, as well as to evaluate the degradation of O<sub>3</sub> by different catalysts. Contaminant generation was assessed using two different analytical techniques (iodometry and spectrophotometry) in gas and aqueous phases. The results showed that the iodometric method for determining O<sub>3</sub> is significantly influenced by nitrogen contaminants. In addition, it was found that an increase in relative humidity and temperature caused a decrease in O<sub>3</sub> production. Different catalysts were evaluated for ozone degradation: graphene oxide (OG), reduced graphene oxide (OGr), zeolite 4A modified with Mn (Z4A-Mn), granular activated carbon (CAG) and macerated activated carbon (CAM) and commercial catalyst (containing Mn). Ozone concentrations ranging from 0.077 ppm to 2.0 ppm and a flow rate of 3 L min<sup>-1</sup> were tested for up to 60 min. OGr (1st batch) produced the highest reaction rate at 39 x 10<sup>-6</sup> mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, at a concentration of 2.0 ppm of O<sub>3</sub>. The factors that probably contributed to the difference in O<sub>3</sub> degradation efficiency were the time of exposure to the environment, storage, chemical composition and morphology of each catalyst.

**Keywords:** generation of contaminants, ozone production, iodometry, spectrophotometry, ozone degradation, and catalysts.

## 1. INTRODUÇÃO

O Ozônio ( $O_3$ ) possui um longo contexto histórico, quando o cientista E. Siemens construiu a primeira máquina de produção de Ozônio (Rubin, 2004). Ao longo dos anos, diversas aplicações foram estudadas e descobertas, utilizando o ozônio como fonte de desinfecção e higienização de ambientes internos como salas, escritórios, prédios e residências, bem como para tratamentos de água destinada ao consumo humano e efluentes, entre outras (Vijayan et., al., 2010).

Na área da saúde, como na medicina humana, quanto na veterinária, há aplicações que incluem resíduos hospitalares, odontologia, oncologia, hemodiálise, visando o tratamento de diversas doenças. Essas aplicações são conhecidas como ozonioterapia e têm como objetivo melhorar a saúde das pessoas e dos animais em relação a diversas doenças (Clavo et., al., 2021; Epelle et., al., 2023; Gallo & Scribante, 2021; Suh et., al., 2019).

Devido à sua instabilidade, a produção deve ser feita *in situ* utilizando ar ambiente ou oxigênio pressurizado como gás de alimentação (Yuan, et., al., 2016). No entanto, em virtude à alta reatividade do ozônio, sua produção pode ser desafiadora, associada ao seu alto poder de oxidação ( $E^{\circ}_{red} = 2,1 \text{ V}$ ). Em função dessas características, o  $O_3$  pode danificar certos materiais, até mesmo corroer metais como alumínio e aço, como também o próprio ozonizador na parte interna do equipamento, ocasionando perdas desse gás (Braun et., al., 1988; Franzblau, 1991; Lima et., al., 2021; Petrucci et., al., 2022).

Existem diferentes métodos de produção de ozônio, como a eletrólise, que tem a limitação da manipulação do gás. O  $O_3$ , a radiação ultravioleta (UV), que não é muito utilizada a nível industrial em função do alto custo e menor rendimento e, por fim, a Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) amplamente utilizada (Smorodin & Karyagin, 2007).

O efeito DBD funciona através de uma alta tensão, gerando ozônio com uma produção de um forte campo elétrico ao ponto de romper a rigidez dielétrica do ar que se encontra entre os eletrodos. Com isso os elétrons livres movimentam-se em altas velocidades, quebrando as ligações de gases como o oxigênio resultando na formação de ozônio (Wei et, al, 2016).

A eficiência do DBD depende do tipo e vazão do gás de alimentação, da estrutura do reator, dos materiais dos eletrodos e dielétricos, da umidade e pressão do gás. Além de ser uma técnica de menor custo para o mercado, uma vez que não precisa de uma câmara a vácuo ao formar o plasma não térmico (Kogelschatz, 2003; Neto, 2020).

Em contrapartida ao utilizar ar ambiente na produção de  $O_3$ , pode ocorrer a formação de contaminantes, especialmente compostos nitrogenados (Abdelaziz, et., al., 2019). Dentre os compostos gerados cabe destacar o ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e o ácido nitroso ( $HNO_2$ ) (Braun, et., al., 1988).

Assim, estudos que avaliem os contaminantes gerados no processo de produção de  $O_3$  ainda estão sendo investigados na literatura, dada a sua importância para a saúde pública. Da mesma forma, a pesquisa sobre o uso de catalisadores na degradação do ozônio em reatores é crucial.

Diferentes processos têm sido propostos para degradar o ozônio presente em ambientes internos (Gong et., al., 2018; Zhu et., al., 2021). Entre esses métodos cabe destacar aqueles que utilizam catalisadores para promover a degradação do  $O_3$  em  $O_2$ , em condições ambientais. Dentre esses catalisadores destacam-se os óxidos metálicos (todos os metais de transição em forma de óxidos incluindo  $MnO_4$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $FeO$ , etc), alguns metais nobres (Ag, Au e Pd), compostos de carbono (carvão ativado, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido) e zeólitas (Gong et., al., 2018; Li et., al., 2020; Xu et., al., 2022; Zhu et., al., 2021; Zhu et., al., 2023).

Dentro deste contexto, o objetivo desse trabalho foi avaliar diferentes tipos de catalisadores que podem reter ou degradar o ozônio presente em ambientes internos. Onde, os catalisadores foram caracterizados antes e após o contato com diferentes concentrações de  $O_3$  em um reator de leito fixo. O  $O_3$  foi gerado através de um ozonizador de referência.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi avaliar a geração de contaminantes em ozonizadores comerciais de pequeno porte, bem como investigar e comparar o desempenho de diferentes catalisadores na degradação de ozônio (O<sub>3</sub>) em diferentes concentrações típicas encontradas em ambientes internos.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Validar metodologias de análise da concentração de O<sub>3</sub> no ar ambiente, assim como dos contaminantes nitrogenados gerados no processo de sua produção (nitrito e N-total) e coletados em soluções aquosas;
- Avaliar a geração de contaminantes durante a produção de ozônio em função de parâmetros operacionais e ambientais em ozonizadores comerciais de pequeno porte;
- Analisar catalisadores como o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido, zeólitas 4A modificadas com manganês, carvão ativado granular e macerado e por fim o catalisador comercial;
- Avaliar a eficiência desses catalisadores em reter ou degradar o ozônio, bem como compreender os fatores que influenciam seu desempenho, como composição química, estrutura e capacidade de reação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. O ozônio na atmosfera

Na atmosfera há uma mistura de gases e partículas como o nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e ozônio entre outros compostos. Em certos níveis de concentração alguns desses compostos podem ser nocivos ao meio ambiente e ao ser homem (Lima, et., al., 2021).

Nesse sentido, como o ozônio possui níveis diferentes de concentração, algumas características desse gás são citadas a seguir: a sua estrutura é composta por três átomos de oxigênio e é formado e destruído na atmosfera através da radiação solar; além de ser um gás completamente instável; a sua cor típica é azul; possui odor típico e sua percepção ao olfato ocorre em 0,5 ppm; sendo um composto fortemente oxidante. (Lima, et., al., 2021; Rei, F., & Farias, V. C., 2018).

Além das características mais importantes sobre esse gás, na atmosfera há espécies como o iodo, bromo e cloro, oriundas da poluição do ar estão encontrados na estratosfera em forma de pequenas partículas que podem destruir o ozônio, mesmo estando em baixas concentrações (~0,15 ppt<sub>v</sub>) (Cuevas, et., al., 2021).

Até o momento foi dito sobre a atmosfera e a estratosfera, porém, há outra camada ao nível do solo, chamada de troposfera, onde o comportamento do ozônio está em (10 a 15 km em altitude), nesse nível, causa danos na natureza e aos seres humanos em uma concentração que possa a chegar trazer complicações à saúde (Lima, et., al., 2021).

O ozônio troposférico afeta principalmente o trato respiratório, em especial em ambientes internos onde suas concentrações podem atingir valores acima dos limites de exposição, onde cada país possui suas legislações quanto ao limite máximo de exposição (Bourgeois, et., al., 2021; Zheng, et., al., 2010). Apesar da importância do tema e da pesquisa em ozônio troposférico, existem somente 50 estações por sonda de ozônio no mundo (Steinbrecht, et., al., 2021).

A nível de solo, na troposfera, principalmente para ambientes internos pode ocorrer a geração de concentrações significativas de O<sub>3</sub>. Por possuir odor forte, é facilmente detectável ao ambiente e em concentrações elevadas, pode-se observar

sua colocação azulada. O valor máximo permitido de exposição ocupacional ao O<sub>3</sub> no Brasil é até 0,08 ppm (jornadas de trabalho para 48 horas de exposição por semana) e grau de insalubridade máximo. Entretanto, não há limites estabelecidos para exposição não ocupacional de O<sub>3</sub> no país (ANVISA, 2003; Brasil 2003; Brasil, 2018; Lima et, al, 2021; Norma Regulamentadora 15).

Além do Brasil, outros países estabelecem seus parâmetros com relação aos limites de exposição desse gás, O Canadá, por exemplo, o limite de exposição de O<sub>3</sub> é 0,02 ppm (40 µg/m<sup>3</sup>) em 8 horas em residências. Nos Estados Unidos, não é recomendado o uso de geradores de ozônio para purificar o ar em ambientes internos. A OSHA-US (*Occupational Safety and Health Administration*) impõe a exposição máxima permitida de 0,1 ppm de ozônio em ambiente ocupacional por 8 h e a EPA (*United States Environmental Protection Agency*), permite uma exposição máxima de 0,07 ppm em ambiente externo em 8 horas (Zhang & Srinivasan, 2020).

Nos ambientes internos, geralmente são utilizados equipamentos como vaporizadores faciais, purificadores de ar e água são exemplos de aplicação. Apesar dos eventuais riscos, alguns desses equipamentos são enquadrados como desinfetantes de uso comum, como os purificadores de ar que se encontram em salas e em outros ambientes (Guo, et., al., 2019). Em alguns casos, a concentração de O<sub>3</sub> pode ultrapassar os níveis recomendados, em especial em ambientes onde o ozônio é usado para desinfecção ou ozonioterapia (Lima et., al., 2021).

### **3.2. Usos do Ozônio**

De forma geral, o uso do ozônio está concentrado no tratamento de água, solo e efluentes, na desinfecção e higienização de equipamentos e produtos na indústria de alimentos e agricultura, bem como no tratamento de ambientes e superfícies, entre outros usos.

Considerado um gás que promove limpeza química, o ozônio remove dores no ambiente e é utilizado na área da saúde para tratamento de resíduos hospitalares, hemodiálise, odontologia e terapias como a ozonioterapia, entres outros usos (Epelle et., al., 2023; Lima, et., al, 2021; Suh et., al., 2019). Essa ampla utilização se deve a alta reatividade do ozônio e ao relativamente baixo custo dos ozonizadores comerciais.

A aplicação medicinal tem aumentado nos últimos anos, como a ozonioterapia, que é utilizada para fins terapêuticos, incluindo o uso do ozônio para tratamentos vasculares, ortopedia e ortodontia e para doenças infecciosas com fungos, bactérias e vírus no sangue e nas células e estéticos (Bocci, et., al., 2011).

A ozonioterapia teve uma atualização na legislação brasileira. Em agosto de 2023 foi sancionada uma nova lei brasileira, restringindo o uso de ozonioterapia para atividades odontológicas e estéticas. A lei 14.648/2023 foi aprovada através do projeto do senado PLS 227/17 pela Câmara dos Deputados. Segundo essa lei:

- Somente profissional habilitado da área da saúde com nível superior poderá trabalhar com a ozonioterapia;
- Os equipamentos aplicados para realizar a ozonioterapia devem ser regularizados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária);
- O profissional deve informar ao paciente que a ozonioterapia é um tratamento complementar.

Além do uso em ozonioterapia, em ambientes internos, como os hospitais utilizam geradores de ozônio principalmente para a descontaminação de centros cirúrgicos e, com a pandemia de COVID-19, houve um aumento considerável no interesse para utilizar esses geradores. Entretanto, há uma certa discussão quanto a eficiência de O<sub>3</sub> no combate do Covid-19 (ANVISA, 2020; Ministério da Saúde, 2020).

Para ambientes internos, ao remover contaminantes, odores, vírus, bactérias, fungos e outros poluentes biológicos, os níveis de concentração de ozônio podem ser maiores do que os limites de exposição máximos. Nesses casos pode haver risco a saúde humana e desta forma o ozônio só poderá ser usado como higienizador e como eliminador de odores, em lugares em que não há pessoas ocupando o ambiente interno (FDA, 2019). Portanto, o monitoramento da concentração dos níveis de ozônio nesses ambientes é de grande interesse, em especial por meio de técnicas confiáveis e de menor custo (Lima et., al., 2021; Petrucci et., al., 2022).

### **3.2.1. Efeitos do ozônio no ar de ambientes internos**

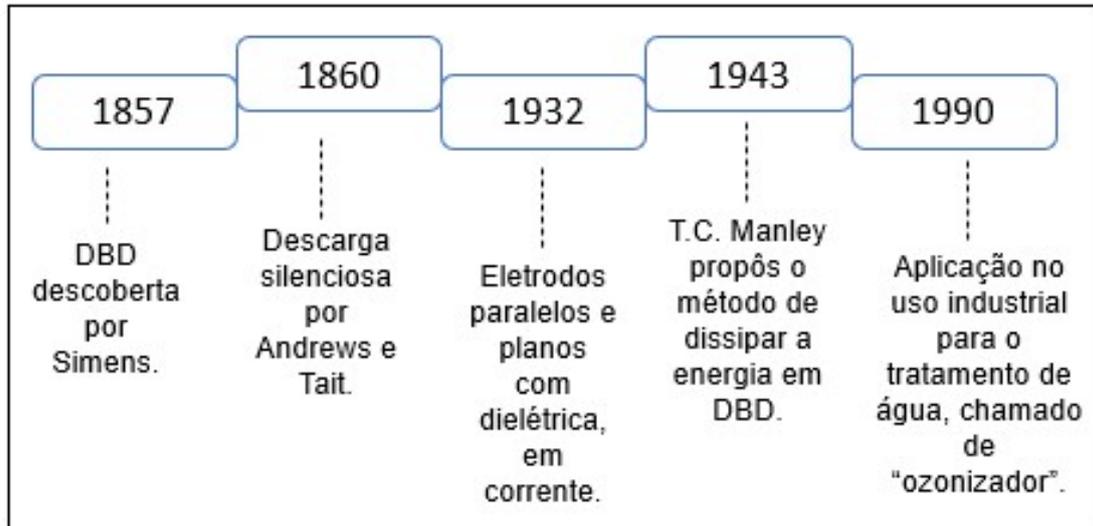
Os efeitos que o ozônio causa sobre as pessoas ocorre de modo gradativo conforme o tempo de exposição a este poluente. Locais como escolas, residências, prédios, escritórios, entre outros ambientes internos, podem estar sujeitos à exposição, causando problemas respiratórios e circulatórios, por exemplo. Em geral nesses locais não há um controle de exposição desse gás (Nazaroff et., al., 2022).

Pesquisas foram realizadas em diferentes regiões do mundo, como Ásia, Europa e América do Norte para detectar níveis de concentração em locais como escolas, residências e escritórios. As medições foram feitas em diferentes estações para permitir comparações entre temperaturas extremas. Em média os resultados dos testes indicaram concentrações de ozônio de 6 ppb (com variação entre 2-11 ppb) em ambientes internos e de 22 ppb (com variação entre 16-35 ppb) em ambientes externos, representando uma média de 25% (com variação entre 11-37%) (Nazaroff et., al., 2022).

No geral, os efeitos da exposição do gás  $O_3$  dependem da concentração e do tempo de exposição. Dependendo do nível de ozônio, podem apresentar problemas agudos e crônicos, desde inflamação das células epiteliais do pulmão até mesmo o desenvolvimento de um câncer de pulmão. Exposição superior a 2 h com concentrações entre 0,05 e 0,005 ppm, tem influência significativa na função respiratória podendo causar inflamação (Lima, et., al., 2021).

### **3.3. Processos de geração industrial de ozônio**

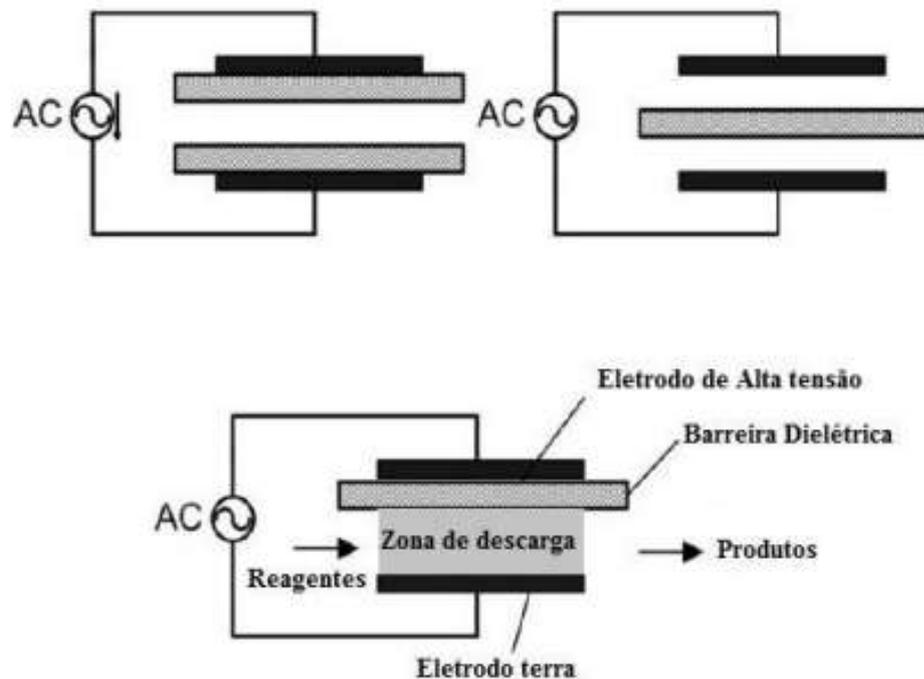
Como já mencionado, os principais métodos para produzir ozônio são por radiação ultravioleta (UV), por descarga elétrica e por processos eletroquímicos (Lima, et., al., 2021). O processo mais utilizado é baseado na descarga de barreira dielétrica (DBD). A Figura 3.1 apresenta uma cronologia das descobertas e produção de ozônio ao longo do tempo (Arpini, 2017):



**Figura 3.1.** Cronologia dos processos de geração de ozônio. Adaptado de Arpini (2017).

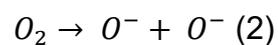
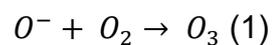
Algumas características da DBD são importantes para contextualizar o sistema (Arpini, 2017):

- são estáveis quando aplicados em tratamentos de diversas superfícies poliméricas, por exemplo, no controle de emissão gasosa e na esterilização de ambientes;
- as propriedades físicas dependem da disposição dos planos com espaços entre si, passando eletrodos em milímetros de distância uns dos outros, neste contexto, a tensão é carregada por uma energia cheia de elétrons e conforme há esse acúmulo de elétrons no local, acontece uma carga de energia onde faz a quebra das ligações dos átomos de ozônio, resultando em pequenas descargas entre os planos em energia;
- Em seguida à DBD, ocorre a ionização desses elétrons com o acúmulo de cargas entre os espaços nos planos, desencadeando uma descarga energética que forma partículas gasosas, incluindo o ozônio. Esse processo pode até mesmo levar à destruição das partículas no ozonizador. Quando a energia é dissipada, pequenas descargas ocorrem em meio a reações químicas, conforme ilustrado na Figura 3.2 de Arpini, 2017.

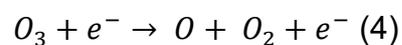
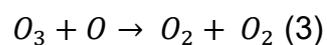


**Figura 3.2.** Configurações de sistemas de descarga de barreira dielétrica. Fonte: Arpini, 2017.

O processo de DBD é afetado por eletricidade, clima, e geometria dos eletrodos. Cada um desses fatores pode contribuir para exercer influência no meio em um ozonizador (Hammadi, 2012). As reações mostradas pelas equações 1 e 2 abaixo, mostram o mecanismo de produção de ozônio pelo processo de DBD:



Na reação 1 ocorre a quebra de ligação O-O, causada por DBD, gerando radicais instáveis de oxigênio. Esses radicais podem reagir com moléculas de  $O_2$  (reação 2) gerando o ozônio. O  $O_3$  formado, por sua vez, pode ser destruído por outras reações (3) e (4) (Abdelaziz et., al., 2019; Kogelschatz et., al., 1987).

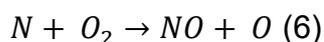
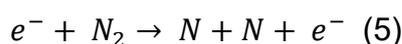


Essas reações ocorrem nos geradores de ozônio (ozonizadores) utilizados na produção desse gás para diferentes aplicações, entre elas a desinfecção do ar e superfícies em ambientes internos (Epelle et., al., 2023; Nazaroff et., al., 2021; Petrucci et., al., 2022), bem como em ozonioterapia (Clavo et., al., 2021; Gallo et., al., 2021).

### 3.3.1 Geração de contaminantes durante a produção de Ozônio

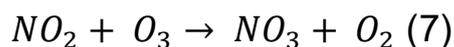
Os principais contaminantes gerados em ozonizadores baseados no efeito DBD são compostos nitrogenados como os óxidos de nitrogênio (NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e N<sub>2</sub>O) e ácidos (nítrico - HNO<sub>3</sub> e nitroso - HNO<sub>2</sub>), que são detectados como nitritos e nitratos nas amostras aquosas. Cabe ainda destacar que o NO<sub>2</sub> (dióxido de nitrogênio) possui odor irritante e forte, sendo um composto oxidante e tóxico, chegando até ser corrosivo. É importante observar essas características devido as diferentes concentrações na atmosfera, variando sua coloração de amarelo para marrom (Bucco, 2010).

As reações apresentadas nas Equações 5 e 6 mostram o mecanismo de quebra da ligação da molécula do gás nitrogênio gerando átomos reativos de nitrogênio quando se utiliza ar ambiente como gás de alimentação do ozonizador. Na sequência átomos de N reagem com o gás oxigênio gerando monóxido de nitrogênio (NO) (Braun, et., al., 1988).

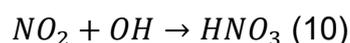
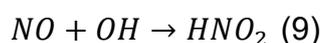
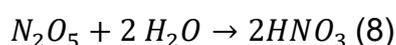


O processo de DBD tem energia suficiente para quebrar a ligação de N-N, resultando na formação de diversos óxidos de nitrogênio, tais como: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> e NyOx; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; N<sub>2</sub>O, entre outros óxidos (Alonso et., al., 2003; Dimitriou, 1990; Kogelschatz, 2003; Yuan et., al., 2016).

Na reação apresentada pela equação 7 o ozônio é consumido ao formar NO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>. É uma reação de oxidação mais forte do NO<sub>2</sub>, sendo consumido o ozônio para formar o NO<sub>3</sub> e com a formação destes subprodutos, a quantidade de O<sub>3</sub> formada diminuiu consideravelmente (Yuan et., al., 2016).



Como o processo de DBD produz ozônio a partir do ar ambiente, há uma energia no sistema que pode levar a quebra da ligação de N-N e conseqüentemente resultar na formação de óxidos de nitrogênio. Com a adição da umidade relativa do ar, esses óxidos podem se transformar em ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (reações 8 a 10) e ácido nitroso ( $HNO_2$ ), conhecidos como Espécies Reativas de Nitrogênio (RNS) e as Espécies Reativas de Oxigênio (ROS), propiciando a formação desses contaminantes em fase aquosa (Abdelaziz, 2019).



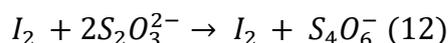
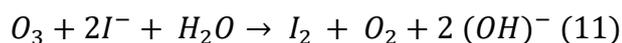
Devido à toxicidade e corrosividade dos ácidos nítrico e nitroso, é necessário ter cautela com os ozonizadores (Kaiga et., al., 1997). O ácido nítrico, em particular, pode causar corrosão e reagir com os contaminantes gerados na entrada do gás no equipamento, facilitando a produção de resíduos químicos na tubulação, com potenciais efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (Braun et., al., 1988; Franzblau, 1991).

### 3.4. Método Iodométrico

Como foi citado anteriormente, existem diferentes métodos para a quantificação de  $O_3$ . Entre elas destaca-se, a técnica de Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta – UV e o método iodométrico.

O método iodométrico, se destaca por seu baixo custo e simplicidade, no qual o ozônio é borbulhado diferentemente em frascos contendo solução de KI, fornecendo resultados mais satisfatórios em comparação com a Espectroscopia UV (Rakness et., al., 1996).

No método iodométrico um, fluxo gasoso contendo ozônio é borbulhado na solução de KI em concentração de 2%. O O<sub>3</sub> reage com a molécula de iodeto a qual é oxidada formando assim o iodo, que é volátil. Esse iodo liberado pode ser determinado por meio da reação com o Tiossulfato de Sódio através de uma titulação. As reações químicas das equações 11 e 12 apresentadas, mostram como ocorre esse processo (Rakness et., al., 1996):



Entretanto, o método iodométrico apresenta uma dificuldade na etapa de identificação da solução após a reação entre O<sub>3</sub> e KI, bem como na titulação com Tiossulfato de sódio, devido à interferência de contaminantes na análise, após a finalização do teste, o que pode resultar em uma mudança significativa de cor após a conclusão do teste, como descrito na metodologia.

### 3.5. Método Espectrofotometria de UV

O Ozônio possui diferentes faixas de absorção espectral em UV, visível e IR, em 4 bandas diferentes na faixa de 200-1100 nm (Gorshelev et., al., 2014). No que diz respeito ao método espectrofométrico na faixa do UV, o espectrofotômetro deve ser calibrado em condições de pressão, temperatura e concentração de ozônio controladas.

O valor da absorvidade molar do ozônio no comprimento de onda de 254 nm, é de  $3002 \pm 27 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Rakness et., al., 1996). Utilizando a equação de Lambert-Beer (reação 13) e o valor da absorbância obtida é possível calcular a concentração do ozônio no fluxo gasoso. Pode-se utilizar cubetas específicas para medição em fluxo com caminhos ótico de 1 a 10 cm. No 254 nm, somente o ozônio apresenta absorção significativa, os demais compostos presentes nas amostras gasosas, em especial compostos nitrogenados, não apresentam absorção significativa não causando interferência na análise. Esse método é confiável, obtendo-se resultados mais precisos e acurados (Abdelaziz et., al., 2019; Gorshelev et., al., 2014; Rakness et., al., 1996).

### 3.6. Degradação de ozônio

Diferentes processos têm sido propostos para degradar o ozônio presente em ambientes internos (Gong et., al., 2018; Zhu et., al., 2021). Entre esses cabe destacar aqueles que usam catalisadores para promover a degradação do O<sub>3</sub> em O<sub>2</sub> utilizando condições ambientais.

Os catalisadores mais utilizados incluem óxidos metálicos (como MnO<sub>4</sub>, NiO, CuO, FeO), alguns metais nobres (Ag, Au e Pd), compostos de carbono (carvão ativado, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido) e zeólitas (Gong et., al., 2018; Li et., al., 2020; Zhu et., al., 2023; Zhu et., al., 2021; Namdari et., al., 2021; Xu et., al., 2022).

Neste cenário, o grafite é um mineral que possui uma estrutura em camadas planares (com orbitais híbridos sp<sup>2</sup> e ligação  $\sigma$  com três átomos adjacentes de carbono) espalhadas em forma hexagonal e, cada átomo nesse formato direciona um elétron, distribuindo na estrutura planar perpendicular ao orbital na estrutura do grafite (Sun et., al., 2011). Isso faz com que o grafite possa ser esfoliado e passar por um processo de oxidação em contato com grupos polares modificando sua estrutura até a chegar no grafeno (Sengupta et., al., 2011).

A produção de grafeno pode ser obtida por diferentes processos, entre eles, a deposição de vapor químico; e o crescimento epitaxial de grafeno com carboneto de Si (Ding et., al., 2012; Sengupta et., al., 2011), esses processos são chamados de “bottom-up” (“sintetização do grafeno a partir de moléculas simples, como metano e etanol”). O grafeno também pode ser obtido pela esfoliação do grafite por método “Scotch”; e por oxidação do grafite, esses métodos são denominados “top-down” (“separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno”), segundo Maraschin, 2016.

A estrutura do grafeno é em escala nano, possuindo em sua composição átomos de carbono hibridizados em sp<sup>2</sup> formando redes hexagonais, em uma monocamada em formato 2D (bidimensional), sendo denominado um hidrocarboneto policíclico (Edwards et., al., 2012; Geim et., al., 2007; Maraschin, 2016; Yuan et., al., 2014).

O grafeno possui eficiência em muitas aplicações como: em catalisadores, supercapacitores, baterias de lítio, compósitos poliméricos, elevada condutividade elétrica, além de aplicações na detecção de gases. Destaca-se as características

como elevada condutividade elétrica, resistência e leveza, sendo encontrados na composição de aviões e satélites (Edwards et., al., 2012; Geim et., al., 2007; Maraschin, 2016; Yuan et., al., 2014).

Nesse sentido, o óxido de grafeno (OG) é obtido por oxidação de flocos de grafite na presença de diferentes agentes oxidantes (clorato de potássio, permanganato de potássio, ácido sulfúrico anidro, ácido nítrico e nitrato de sódio), através de protocolos disponíveis na literatura, como o protocolo apresentado por Hummers, Brodie e Hofmann, e o protocolo Staudenmaier (Sengupta et., al., 2011; Wong et., al., 2014).

A estrutura do OG possui grupos oxigenados como: epóxi, hidroxila, ácidos carboxílicos e carbonila. Além disso, possui formato 3D com uma ampla área superficial, sendo um bom material de adsorção, dispersível e compatível cm matrizes poliméricas (Dreyer et., al., 2010; Maraschin, 2016; Xu et., al., 2022).

O OG é um dos catalisadores utilizados para a degradação de ozônio. Quando esse nanomaterial entra em contato com esse gás, o oxigênio (O) e a hidroxila (OH), se decompõe e se dissociam, formando outras ligações, que também se dissociam posteriormente. Esse processo de dissociação e formação de ligações é influenciado pela adsorção do catalisador OG que já possui em sua estrutura uma quantidade significativa de oxigênio e hidroxila. Isso dificulta a retenção do ozônio pelo catalisador, que já está saturado com esses grupos funcionais (Xu et., al., 2022).

Entretanto, segundo Gong et., al.; 2018, o catalisador mais eficiente na degradação de ozônio é o óxido de grafeno reduzido (OGr), obtido pela redução de óxido de grafeno. Esse processo pode ocorrer por via térmica ou química, sendo a redução térmica mais simples e econômica devido à sua menor complexidade em comparação com o processo químico. A redução térmica modifica a estrutura do material, reduzindo a quantidade de oxigênio presente no OGr (Maraschin, 2016).

Além do OG e OGr existem outros materiais que tem como finalidade degradar o ozônio, para efeito comparativo com o OG e OGr e pela eficiência de cada catalisador, para exercer essa atividade, há os materiais chamados de aluminossilicatos (zeólitas) e o carvão ativado.

No caso das zeólitas, existem de duas formas: naturais e comerciais, e suas características são em: microestruturas (poros uniformes com alta área de superfície interna com capacidade de realizar a troca-iônica), exercem uma adsorção seletiva

capaz de se unirem ao ácido de Lewis fraco ou forte, e estabilidade térmica e química (Ma et., al., 2021; Namdari et., al., 2021).

As zeólitas podem ser modificadas por troca iônica com Mn para aumentar sua eficácia ao degradar o ozônio, além de outros catalisadores como por exemplo, os comerciais que possuem em sua composição óxidos de metais como o manganês para serem mais eficientes nessa atividade com ozônio (Namdari et., al., 2021). Outro catalisador utilizado nessa atividade com ozônio é o carvão ativado que existe no formato de filtros como no formato granular. O formato de filtros permite a conversão do  $O_3$  em  $O_2$  realizando assim a adsorção do sistema (Namdari et., al., 2021).

O presente estudo está dividido em duas partes após a fundamentação teórica, em formato de dois artigos, o Artigo 1: Evaluation of the Generation of acid Contaminants in Small-Scale Ozonators, já submetido na revista “Journal of Brazilian Chemistry Society”. O Artigo 2 ainda não foi submetido em revista, foi intitulado com o nome: Avaliação de catalisadores para a degradação de ozônio presente no ar ambiente em baixas concentrações.

**Artigo 1:** Evaluation of the Generation of acid Contaminants in Small-Scale Ozonators, submetido ao *Journal of Brazilian Chemistry Society*.

**EVALUATION OF THE GENERATION OF ACID CONTAMINANTS IN SMALL-  
SCALE OZONATORS**

Roger F. Baldissera<sup>a</sup>, Francielle Annunziato<sup>a</sup>, Fabio Rahmeier<sup>b</sup>, Vicente Canalli<sup>a</sup>, Marçal J.R.  
Pires<sup>a,\*</sup>

*a –Graduate Program in Materials Engineering and Technology (PGETEMA - PUCRS), Av.  
Ipiranga, 6681, Building 12 B, Room 105, Porto Alegre, RS, Brazil.*

*b - OZEngenharia, Porto Alegre, RS, Brazil.*

mpires@puers.br

## Abstract

The generation of undesirable nitrogenous contaminants has been reported in ozone production by the Dielectric Barrier Discharge process using air as the feed gas. The objective of this study is to evaluate operational and environmental variables in the production of O<sub>3</sub> and the generation of nitrogenous contaminants during the use of small-scale ozonators. The highest production of O<sub>3</sub> occurred intermittently at higher flows, while the increase in relative humidity and temperature decreases its production. The presence of nitrite and nitrate and a decrease in pH were verified in the aqueous phase, suggesting the generation of HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub>. In the intermittent mode there was a lower generation of Total-N and nitrite and a higher production of O<sub>3</sub>. Increasing the flow significantly decreases the generation of contaminants (> 20 L min<sup>-1</sup>, nitrite not generated). The use of ambient air can be a more practical and lower-cost alternative for ozone production.

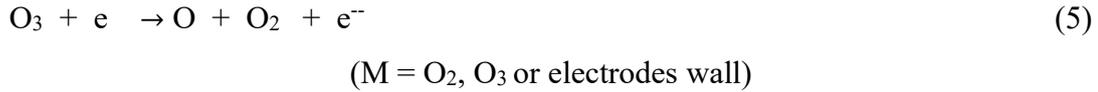
**Keywords: ozone; production; nitric acid; nitrogen compounds; contaminants**

## Introduction

Ozone is used in several applications such as water, soil, and effluent treatment, disinfection/hygiene in agriculture and the food industry, in the treatment of environments and surfaces, and the health area (waste from hospital services, hemodialysis, dentistry and for treatments - Ozone therapy), among others.<sup>1,2</sup> Due to the instability of ozone, its generation must be carried out *in situ*, generally using both pressurized<sup>3</sup> ambient air or oxygen. Different forms of O<sub>3</sub> production have been used, such as electrochemical processes, ultraviolet radiation, corona discharge, and Dielectric Barrier Discharge - DBD. DBD is the most used process, due to its relative constructive simplicity and low cost, for equipment with different production capacities.<sup>3-7</sup> The efficiency of DBD depends on several factors such as the type and flow rate of the gas feed, reactor structure, electrode and dielectric materials, humidity, and gas pressure.<sup>4,7,8</sup>

The mechanisms of formation and destruction of O<sub>3</sub> in DBD are complex, but they can be synthesized in five reactions<sup>9</sup> all indicated below:



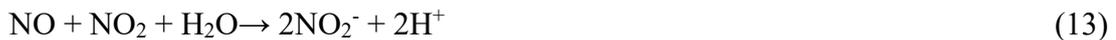


The mechanism starts with the breaking of the bond of oxygen gas, by electrons with enough energy to do so, generating atoms of oxygen, which in turn interact with O<sub>2</sub> and a third body (M) generating O<sub>3</sub> (reaction 2). The ozone formed can be destroyed by a series of reactions (3-5), but under favorable conditions the production balance is positive.

The electrical discharge of the DBD effect can have enough energy to break the bonds of the N<sub>2</sub> molecule. The generated nitrogen atoms can subsequently react with O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> generating nitrogen oxides, reactions (6-10), (NO<sub>x</sub>: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, e N<sub>y</sub>O<sub>x</sub>: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>O, among others)<sup>3-7</sup>.



These Reactive Nitrogen Species (RNS) undergo significant modifications in the presence of water vapor, which in turn produces a series of Reactive Oxygen Species (ROS- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, ...).<sup>8</sup> Under these conditions, the formation of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and nitrous acid (HNO<sub>2</sub>) can occur and their conjugate bases (nitrate and nitrite, respectively) can be formed in the aqueous phase, reactions (11-13).



The DBD can exhibit different modes depending on the main gaseous products namely formed O<sub>3</sub> mode and NO<sub>x</sub> mode.<sup>5,7-10</sup> Xi et al.,<sup>10</sup> reported a transition mode where O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> can be detected simultaneously. The three modes are suitable for different applications due to their different chemical properties. O<sub>3</sub> is a strong oxidizing agent used in industrial and agricultural production, while converting N<sub>2</sub> into NO<sub>x</sub> fixes nitrogen is very important for the

chemical industry. Additionally, the transition mode is more efficient for water activation and sterilization.

HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub>, in addition to being potentially toxic, also cause corrosion.<sup>11</sup> Nitric acid can quickly corrode the ozonator and react with contaminants in the gas supply, which can produce a chemical residue in the pipeline, in addition to having adverse effects on the environment and humans.<sup>12,13</sup> HNO<sub>2</sub>, despite being a weak acid, can contribute to the corrosion of materials.<sup>14,15</sup> It should be noted that in a certain concentration range, the conjugate bases (nitrite and nitrate) of these acids have been studied with high disinfection potential, associated or not with ozone. The ROS and RNS have been generated in cold plasma systems, in general in DBD-type configurations, with several applications in both agriculture and in medical field.<sup>16,17</sup>

The analysis of RONS (reactive oxygen and nitrogen species) in the gaseous phase is complex due to the low concentrations, high reactivity, and instability of several of these compounds.<sup>16</sup> An alternative way of verifying the presence of some of these compounds is their retention in an aqueous solution and subsequent determination of the soluble species present in the gas (e.g.: NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HNO<sub>3</sub>) as well as those resulting from the reaction with water (nitrate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and nitrite NO<sub>2</sub><sup>-</sup>).<sup>18</sup> Several studies have focused on the modifications caused in the aqueous phases under the action of systems containing not only ozone, but RONS species, especially nitrite and nitrate too.<sup>16-18</sup>

The objective of this work is to evaluate the influence of environmental (relative humidity and temperature) and operational parameters (type of feed gas, flow rate and generation modes) on the production of O<sub>3</sub> in small-scale ozonators. The formation of undesirable nitrogenous compounds will also be evaluated, as well as the influence of these parameters on the amount and speciation of the generated compounds.

## **Materials and Methods**

### ***Equipments***

The ozonators used were commercial equipments (Air Life, OzEngenharia, Brazil) using air or oxygen as feed gas. These ozonators are of the DBD type, coaxial built with quartz cells, and are indicated in Table 1. The ozonators OZ01 and OZ02 are made up of cells encapsulated with glass fed with pressurized gas, the OZ03 has a similar construction, however with an open cell and with ambient air supply gas flow through a fan. These three ozonators have a nominal production of 15 mg O<sub>3</sub> h<sup>-1</sup> (flow rate of 2 L min<sup>-1</sup> of air) according to the manufacturer. The

power of the ozonators was measured using a Oscilloscope Agilent 54622A and a current probe form Tektronix A622 and a voltage probe 100:1 1K2V. The values obtained are in Table 1.

For the assembly of the ozonator production test system, silicone or PTFE tubes were used, besides stainless steel couplings and valves. To feed the gaseous flow of the system, Zero Air is used, generated in a compressor and a contaminant removal system (IQ 111, ThermoScientific). Synthetic Air (AirProducts, 99.9%) and Oxygen (AirProducts, 99.995%) were also used in some tests. To control the flow of feed gases, a Multicalibrator (model IQ 146, ThermoScientific) was used. The relative humidity and temperature of the gaseous flow were continuously analyzed during the tests (Sensor model LogBox, Novus, Brazil) at the inlet of the ozonator. This sensor cannot be used to monitor T and RH at the ozonator output, as it is reactive to O<sub>3</sub>. In some tests, the temperature of the outer surface of the DBD cell was monitored using an infrared temperature meter (MultTemp, Incoterm, Brazil).

**Table 1.** Identification of the models of the ozonator used, their codes and main characteristics.

Model	Code	Characteristics	Power (W)
GHR33B	OZ01	Quartz coaxial cell, encapsulated, pressurized gas supply	190,8
GHR66A	OZ02	Quartz coaxial cell, encapsulated,	208,1
GHB44C	OZ03	Open-cell quartz coaxial, supplied with ambient air fan.	324,2

### ***Calculation of the O<sub>3</sub> Production***

The ozonators were evaluated for ozone production and stability of the O<sub>3</sub> generated, as a function of environmental (ambient air temperature and relative humidity) and operational parameters (type and flow rate of the feed gas, moisture content of the gas). For the estimation of ozone production (PO<sub>3</sub>), the average concentration (calculated by the theorem of the mean value, considering peak and stability) of O<sub>3</sub> and the gaseous flow rate were used, as well as the ozone density calculated by the ideal gas equation at the temperature and reference pressure (273.15 K and 1 atm), according to the equation:

$$PO_3 = Q/1000 \times CO_3 \times \rho_{O_3} \times 60 \quad (14)$$

Where:  $PO_3$  is the ozone production:  $\text{mg h}^{-1}$ ;  $Q$  is the flow rate  $\text{L min}^{-1}$ ;  $CO_3$  the ppm concentration;  $\rho$  the specific density of  $O_3$  ( $2.14 \text{ kg m}^{-3}$ , T and P as reference).

### ***Measurement of ozone concentration***

The measurement of the concentration of  $O_3$  produced by the ozonators was carried out in different analyzers depending on the range of concentrations. For lower concentrations, a benchtop analyzer (model IQ 49, ThermoScientific) was used, calibrated with standard  $O_3$  mixtures generated by a Multicalibrator (IQ 146), equipped with a photometer to control the concentration of the  $O_3$  produced. For higher concentrations, a spectrophotometer (UV-330G, Gehaka) was used, equipped with flow cuvettes with optical paths of 1 and 10 cm. The ozone concentration was obtained from the absorbance at 254 nm using the Lambert-Beer equation and molar absorptivity of  $3002 \pm 27 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>19</sup> The responses of both analyzers were tested simultaneously for intermediate concentrations of  $O_3$ . The concentrations measured by the two analyzers were compared using the iodometric method, obtaining non-significant differences ( $p=0.05$ ) in the concentration range from 4 to 2400 ppm.<sup>20</sup> It should be noted that the iodometric method is influenced by the presence of nitrogenous contaminants ( $NO_x$ ,  $N_xO_y$ ,  $HNO_3$ , among others) with oxidizing characteristics, which can be generated when using air as a feed gas. As a result, comparison tests between spectrophotometric analyzes and the iodometric method were performed using pressurized  $O_2$ .

To evaluate the effect of Relative Humidity (RH) on  $O_3$  production, the zero air flow passed through a dehumidification system (liquid nitrogen trap) or humidification system (ultrapure water traps) as shown in Figure S1 (Supplementary Mat.). Zero air flow was obtained with relative humidity of 2, 25, 50, 70 and 90%, which were analyzed continuously using T and relative humidity sensors (LogBox, Novus, Brazil).

### ***Contaminants Production***

Tests to verify the generation of contaminants during ozone production were carried out in a system using a series of three traps connected to the gaseous flow output of the ozonator ( $O_3/O_2$ ,  $N_2$ , and contaminants) (Fig. S1). Ultrapure deionized water (Millipore, MilliQ, 150 mL) was used as the retention solution, and water-soluble compounds such as  $O_3$ , nitrogen oxides, and acids were collected in the traps. The nitrogenous acids (nitric acid -  $HNO_3$  and nitrous acid -  $HNO_2$ ) generated in the gas phase or liquid phase are ionizable, they generate their conjugate bases (nitrate and nitrite) in water and can be analyzed in this form. Zero air, ambient air or

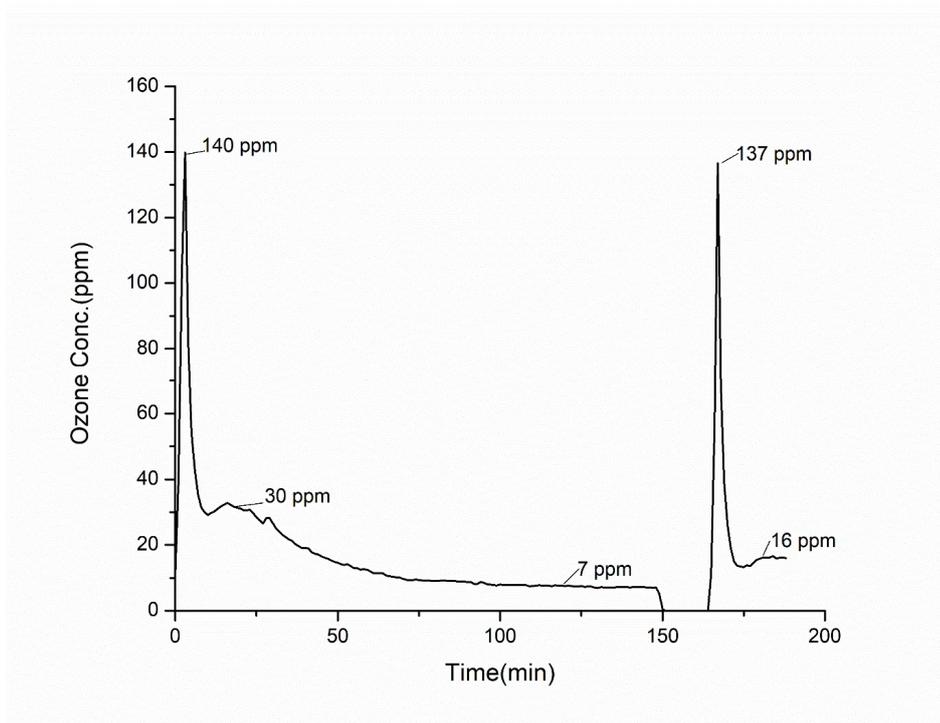
oxygen were used as feed at rates from 2 to 90 L min<sup>-1</sup> for up to 1 hour of collection time. To evaluate the effect of RH on the generation of contaminants, different relative humidities (2 to 90%) were tested in the feed gas, according to the procedure previously described.

Nitrite concentrations were analyzed using a colorimetric method based on the reaction of sulfanilamide in an acid medium.<sup>21</sup> The total inorganic nitrogen concentration was analyzed by an elemental Analyzer (TOC-L/TNM-L, Shimadzu) following the manufacturer's procedures.<sup>22</sup> Some samples were also analyzed by Ionic Chromatography (Dionex DX 500), with determination of nitrite and nitrate contents. All results were expressed as total nitrogen to allow comparison between the different techniques used.

## **Results and Discussion**

### ***Evaluation of Ozone Production***

The O<sub>3</sub> production of the OZ01 ozonator was evaluated based on the ozone concentration and the gas flow at the output of this equipment. Figure 1 shows the temporal profile of O<sub>3</sub> concentration for a flow rate of 2 L min<sup>-1</sup> of zero air, in continuous mode. It is possible to see the generation of an intense peak (140 ppm) in the first 5 min, followed by a rapid drop in concentration (30 ppm). Expanding the monitoring time to 120 min, a slower and continuous decrease is observed, reaching a stabilization in the concentration (plateau) with low values (~7 ppm) after two hours of testing (Fig. 1). The decrease in O<sub>3</sub> concentration over time is related to several factors, including the increase in temperature in the DBD<sup>23,24</sup> cell as well as the mode in which this cell operates (ozone, transition or NO<sub>x</sub> modes). To verify the behavior of the system, the ozonator was turned off for 15 minutes, maintaining the supply gas flow, and turned on again for a 2<sup>nd</sup> O<sub>3</sub> production cycle. There was a second O<sub>3</sub> concentration peak (Fig. 1) with intensity (137 ppm) and amplitude (~5 min) similar to the first one, followed by a more significant drop (16 ppm).



**Figure 1.** Ozone concentration profile generated by the OZ01 ozonator in two long cycles, using  $2 \text{ L min}^{-1}$  of zero air with  $\text{RH } 25 \pm 5\%$ .

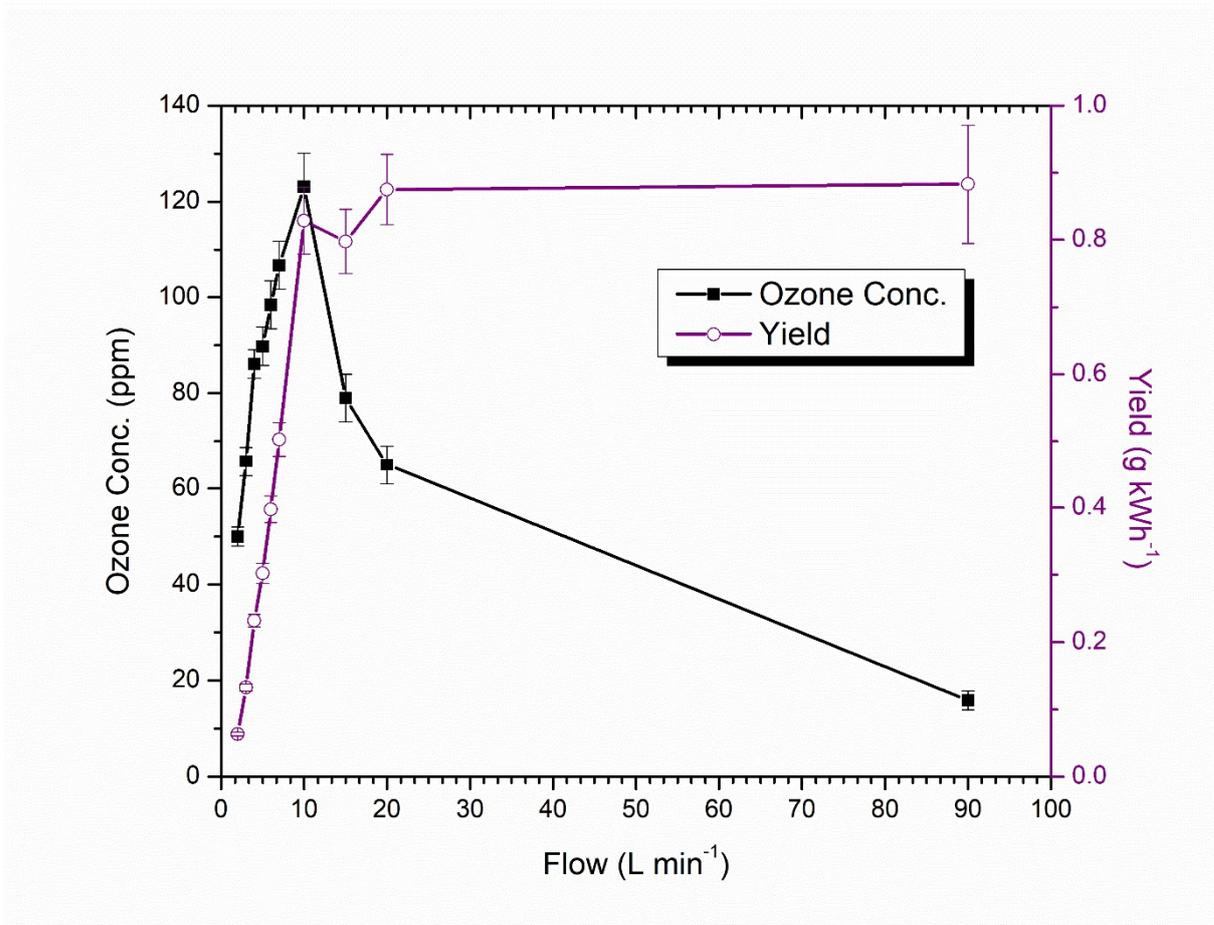
The lowest concentrations in the 2<sup>nd</sup> production cycle suggest that the shutdown time was not enough to decrease the temperature in the cell, also indicating that the continuous use of the ozonator significantly impacts the levels of Ozone generated, and consequently the efficiency of the processes in which the equipment is used. It should be noted that similar behavior was reported by Pékarek et al., 2021 in  $\text{O}_3$  production on surface DBD in cylindrical configuration. These authors observed  $\text{O}_3$  concentration peaks immediately after the discharge ignition.

The intensity of variation between peak and plateau  $\text{O}_3$  concentrations varies as a function of feed gas flow (Figure S2). This figure shows the test results at five different feed gas flows (zero air from 2 to  $6 \text{ L min}^{-1}$ ) for 15 min. The greater the flow, the less intense the decrease in ozone produced, varying only 30 ppm (from 132 to 101 ppm) for the highest flow ( $6 \text{ L min}^{-1}$ ), and 70 ppm for the lowest flow rate ( $2 \text{ L min}^{-1}$ ). However, this behavior is not linear, being more significant among low flows. For higher flow rates, the amount of  $\text{O}_2$  is greater the more efficient the cooling of the cell by the feed gas is, generating higher concentrations of ozone both at the peak and at the plateau.

Under low flow conditions, the available energy per molecule in the gaseous flow is high, being able to break not only  $\text{O}_2$  bonds but also  $\text{N}_2$  bonds, as previously described (see Introduction section). Under these conditions, ozone production decreases and can reach zero entering  $\text{NO}_x$  mode or a region called “Ozone Less”, while higher flows result in greater  $\text{O}_3$

production but with a decrease in concentrations, due to the dilution effect.<sup>16</sup> This behavior can be observed in Figure S3, where the temporal profiles of the O<sub>3</sub> concentrations produced for flows of 2, 20, and 90 L min<sup>-1</sup> are shown. For the flow rate of 20 L min<sup>-1</sup>, a significant concentration peak (135 ppm) with greater amplitude (10 min) is also verified, followed by a less intense decrease, with a plateau of ~ 55 ppm, when compared to the data in lower flow rate (2 L min<sup>-1</sup>, Fig. S2). On the other hand, with an additional increase in flow (90 L min<sup>-1</sup>) the formation of the peak is no longer verified with the presence of a plateau with low and stable concentrations (15.5 to 16.5 ppm) during the entire period evaluated (60 min). The highest flow rate was tested in the OZ03 ozonator, which works with an open cell and ambient air supply through a fan. In these conditions, in addition to the high flow rate, keeping the cell better cooled, the available energy is lower, preventing the degradation of the ozone produced.

Figure 2 shows the concentration (ppm) and O<sub>3</sub> Yield (g kWh<sup>-1</sup>) values as a function of the feed gas flow for all tests. A non-linear behavior is observed between the increase in flow and the concentration and production of O<sub>3</sub> generated. For lower flows (0-10 L min<sup>-1</sup>) both the yield (0,828 g kWh<sup>-1</sup>) and the O<sub>3</sub> concentration (maximum 123 ppm) increase significantly. For intermediate flows (10-20 L min<sup>-1</sup>) there is a decrease in concentration (65 ppm) while continuous production increases (0,875 g kWh<sup>-1</sup>). With the additional increase in flow (90 L min<sup>-1</sup>) the concentration continues to decrease while there is a steady yield (0,883 g kWh<sup>-1</sup>).

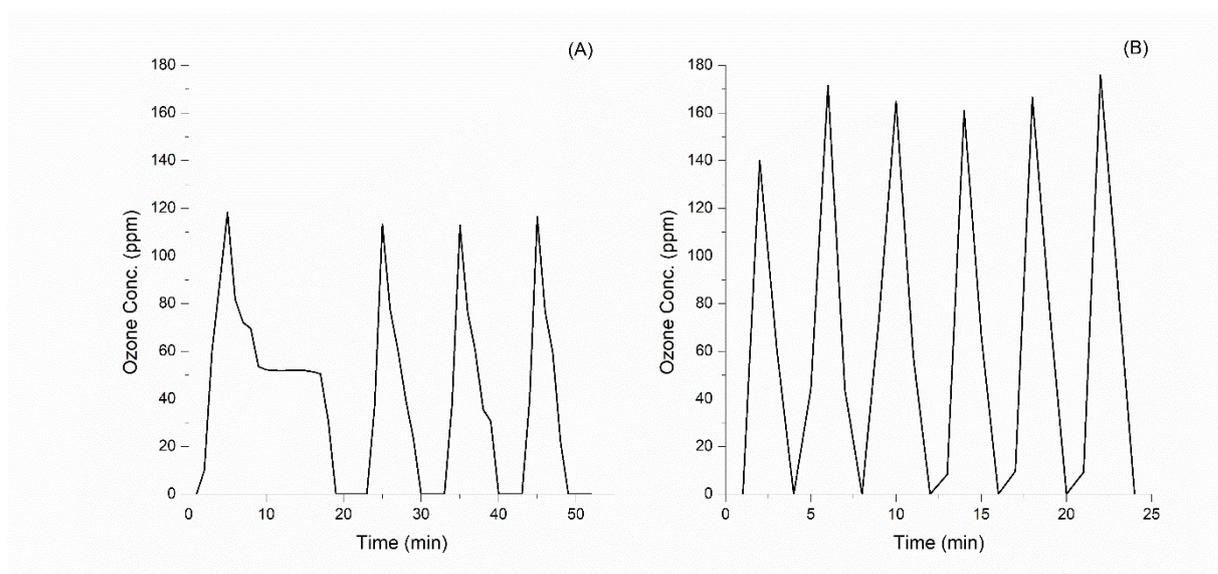


**Figure 2.** Ozone concentration and production were obtained in the OZ01 ozonator for different zero air feed rates (RH  $25 \pm 5$  %).

In the literature, the behavior generally reported is a decrease in concentration and an increase in production (ozone output [ $\text{g h}^{-1}$ ]) or yield (ozone yield [ $\text{g kWh}^{-1}$ ]) with an increase in flow.<sup>26</sup> On the other hand, Homola et al<sup>27</sup> observed behavior similar to that of this study, evaluating the efficiency of ozone production in coplanar DBD. The initial increase in ozone concentration occurs due to the higher volume of working gas necessary until saturation is reached. Subsequently a decrease of ozone concentration with the increasing flow is caused by progressive dilution of ozone and increasing self-cooling of the discharge surface. Eliasson and Kogelschatz<sup>9</sup> reported that from a certain specific energy the ozone formation ceases and the NO concentration reaches a level at which the oxygen atoms react faster with NO and NO<sub>2</sub> than they can react with O<sub>2</sub> to form O<sub>3</sub>. The previously formed ozone is removed in a catalytic ozone destruction process also involving NO and NO<sub>2</sub>.

#### *Continuous and Intermittent Ozone Production Modes*

The production of O<sub>3</sub> in continuous mode can lead, under certain flow conditions, to a decrease in the level of the generated ozone. It should be noted that some commercial equipment is not used continuously, but with the use of on/off cycles. Figure 3 shows the ozone concentration profiles produced in the OZ01 in intermittent production mode. Figure 3A presents the results referring to the operating mode suggested by the manufacturer (named Long Cycle) with an initial time of 15 min with the ozonator on followed by cycles of 5 min on and 5 min off. In Figure 3B, faster cycles were applied with periods of 2 min on followed by 2 min off.



**Figure 3.** Ozone concentration produced in the OZ01 in intermittent mode (A) recommended by the manufacturer (long cycles: 15 min on/5 min off/5 min on) and (B) and short cycles (2 min on/2 min off) , using 2 L min<sup>-1</sup> of zero air with 25±5 % RH.

In the long cycle intermittent mode, it is noted a similar behavior about the one reported in Fig. 1 with ozone production peaks (116 ppm) followed by a fall and plateau (52 ppm). After the off period (5 min), the O<sub>3</sub> concentration grows rapidly with peaks of amplitude and intensity similar to the initial one. For the intermittent mode with a short cycle (2 min) there are only concentration peaks that are more variable and with greater intensity (130 to 175 ppm) when compared to the long cycle.

Considering the average values of concentration over the measurement time (30 min), the highest values are observed for the short cycle (63 ppm) followed by the continuous mode (50 ppm, Fig. 1) and the long cycle showing the lowest value (33 ppm). Ozone production follows the same trend with 9, 13 and 16 mg h<sup>-1</sup> for the long cycle, continuous mode, and short cycle,

respectively. These results suggest that the short intermittent cycle is the most suitable for greater ozone production.

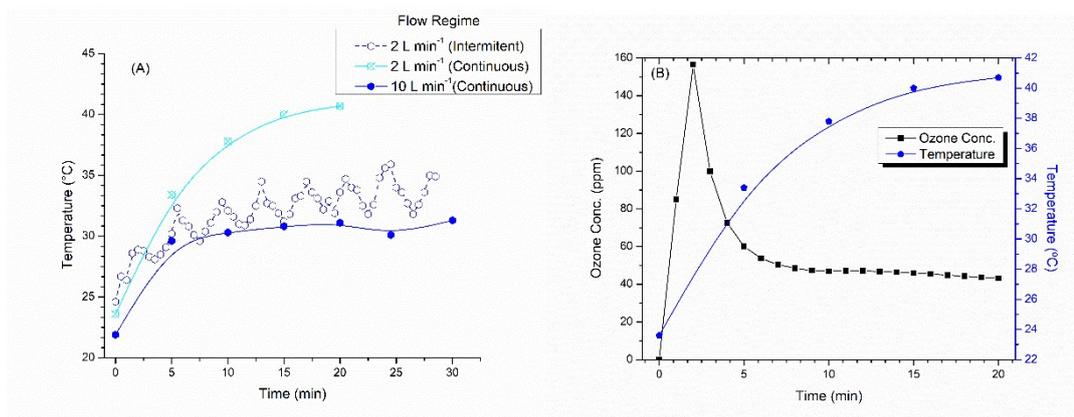
#### *Effect of Humidity*

Humidity is an important parameter in the production of ozone since it interferes not only with the generation of ozone, but also with contaminants.<sup>10</sup> There was a significant increase in O<sub>3</sub> (134 ppm) for dry gas (2% RH) when compared to intermediate humidities (20%, 50 ppm O<sub>3</sub>) (Fig. S4). Subsequent increases in humidity (70-90%) do not cause significant variation in ozone concentration (37-57 ppm). From these data, the O<sub>3</sub> production values were calculated with the lowest value (10 mg h<sup>-1</sup>) observed for the condition of highest relative humidity (90%) while the maximum production occurred for the dry feed gas (37 mg h<sup>-1</sup>). Xi et al.<sup>10</sup> also reported a decrease in O<sub>3</sub> generation in different production modes with increasing humidity.

#### *Effect of Temperature*

Ozone is a thermally unstable compound, showing significant degradation at T above 35 °C.<sup>23</sup> To evaluate the influence of this parameter on the O<sub>3</sub> concentration, measurements of the temperature on the external surface of the DBD cell were carried out. Some of the results obtained from the variation of T with time are shown in Figure 4A for different feed gases and relative humidities in tests with the OZ01 ozonator. For all tests, there is a relatively rapid increase in T from room temperature (23.6 ± 1.2 °C) in the first 15 min of the test, reaching values of 39.6 ± 2.1 °C, which is maintained for longer period measured (30 min). Although the measurement was not made directly in the gaseous flow, the values obtained are indicative of real temperatures in a lower range, due to the slow transfer of heat in the encapsulating glass. It is assumed that the temperature in the DBD cell exceeds 35 °C, which can lead to thermal degradation of part of the ozone produced, corroborating the reported results.

Measurements at different humidities and with oxygen as the feed gas did not show significant differences with the other tests (Figure 4a). High flow rates and intermittent use tended towards less heat build-up. This behavior is exemplified in Figure 4b, which presents the temporal profiles of the concentration of ozone produced and the temperature measured on the surface of the DBD cell. A drop in O<sub>3</sub> concentration is observed after 3 min, which coincides with an increase in T (+10 °C) on the cell surface.



**Figure 4.** (A) Temperature variation in the DBD for different conditions of the feed gas ( $2 \text{ L min}^{-1}$ ) used and (B) Ozone concentration profiles in the outlet gas and temperature, measured in the DBD surface, as a function of the time.

#### *Evaluation of Different Ozonators*

Table 2 shows the average results of concentrations and ozone production for the three evaluated ozonators, using air or oxygen as feed gas. For the OZ01 ozonator, a small increase in the average concentration of  $\text{O}_3$  (50 to 65 ppm) is observed with a ten-fold increase in the feed flow rate (zero air 2 to 20  $\text{L min}^{-1}$ ). On the other hand, ozone production increases 13 times, suggesting that at the highest flow rate, the ozonator is in a less energetic operating range. As expected, the use of oxygen as a feed gas increases both the concentration (211 ppm) and the ozone production ( $544 \text{ mg h}^{-1}$ ) in a ratio of 3.2 times compared to zero air in the same condition.<sup>3</sup>

**Table 2.** The average concentration of ozone produced in the different ozonizers evaluated according to the type of feed gas used.

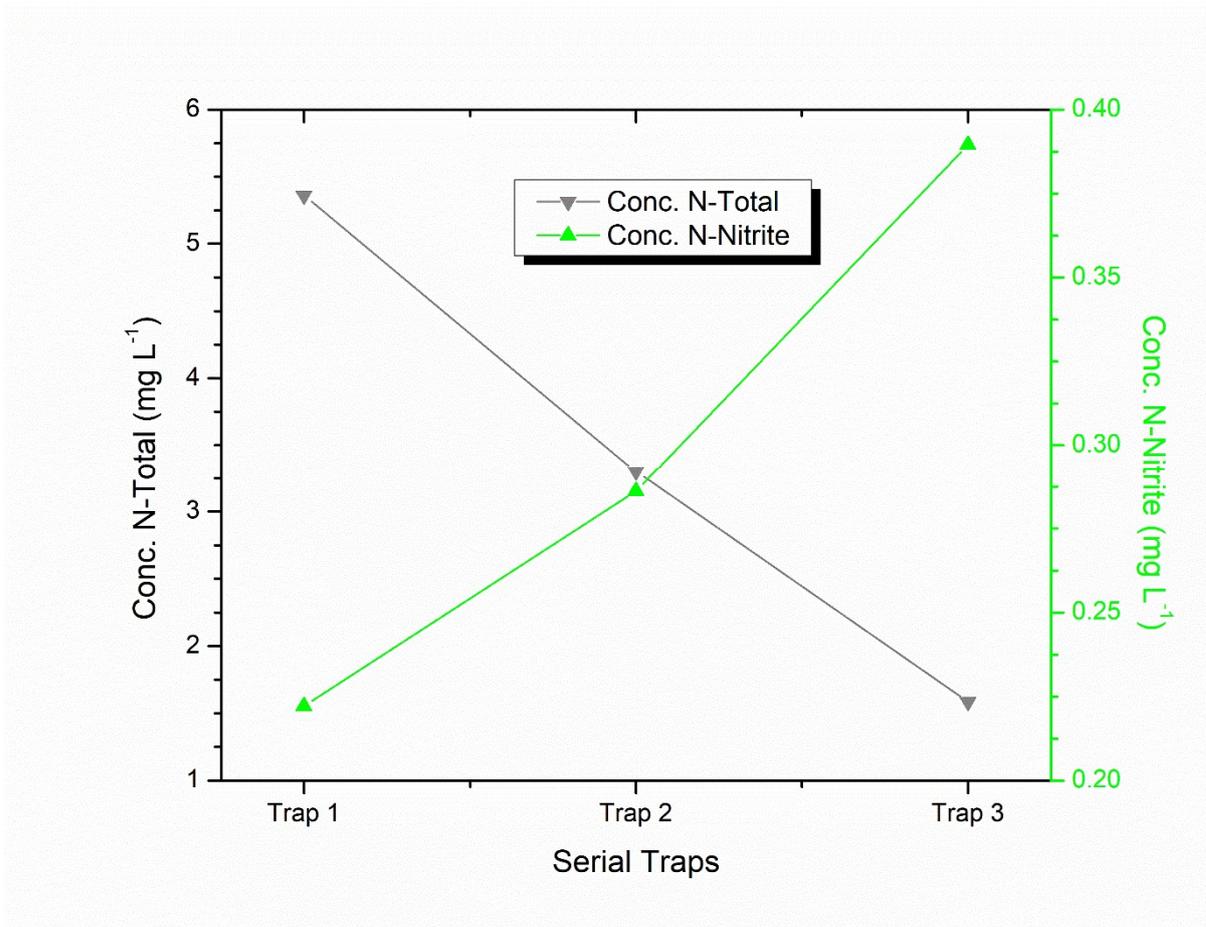
Cod.	Feed gas	Flow ( $\text{L min}^{-1}$ )	Conc. (ppm)	% S.D	Yield ( $\text{g kWh}^{-1}$ )
OZ01	Ar zero	2	50	4	0,068
	Ar zero	20	65	6	0,901
	$\text{O}_2$	20	211	6	2,851
OZ02	Ar zero	2	62	5	0,076
OZ03	Ambient air	90	16	10	0,570

\*OZ01: ozonizer 1; OZ02: ozonizer 2; OZ03: ozonizer 3.

The OZ02 ozonator presented slightly better performance (+23% and +12%) in average concentration (62 ppm) and ozone yield (0,076 g kWh<sup>-1</sup>) when compared to the OZ01 ozonator, of the same model. These results are above the variation observed in the test replicates between the devices (5%) reinforcing the need for control. It should be noted that the temporal concentration profiles of OZ02 (not shown) are similar to those of OZ01 with more important peak values. The results obtained for the OZ03 ozonator, which operates with ambient air at a higher flow rate (90 L min<sup>-1</sup>), indicated a low concentration of O<sub>3</sub> (16 ppm) due to the dilution effect, and almost half yield (0,570 g kWh<sup>-1</sup>) to that of OZ01 (0,901 g kWh<sup>-1</sup>) operating at a flow rate of 20 L min<sup>-1</sup>. The increase of loss of 63% in O<sub>3</sub> production with the flow having been increased by 4.5 times suggests a low performance of OZ03 in the operating conditions used.

### ***Formation of Contaminants***

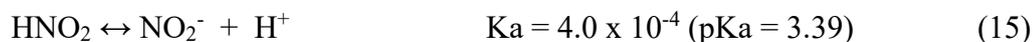
The formation of nitrogenous contaminants in the tested ozonators was evaluated under different conditions by analyzing the concentrations of nitrite and total nitrogen, in addition to the pH, in the water of the collection solutions (traps). Figure 5 shows the concentrations of nitrite (expressed in mg N-NO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) and total nitrogen (mg N L<sup>-1</sup>) in the solutions of each trap. As expected, total-N concentrations decrease from the first trap to the third trap, indicating that the main soluble nitrogen species are efficiently retained in the first and second traps (>84%). On the other hand, nitrite shows an inverse behavior with increased concentrations from the 1<sup>st</sup> to the 3<sup>rd</sup> trap, suggesting a possible loss of this compound with lower retention efficiency. To evaluate this behavior a 4<sup>th</sup> trap was added to the system and the results obtained (not shown) indicated similar nitrite concentration in this trap compared to the preceding one (3<sup>rd</sup> trap, 70% efficiency). As for the N-Total, the same downward trend was observed in the concentration, obtaining retention >94% in the first three traps. This value can be considered adequate for the retention of the species of interest.



**Figure 5.** Concentration of nitrite (expressed as mg N-NO<sub>2</sub>- L<sup>-1</sup>) to total nitrogen, in the solutions of the traps arranged in series (2 L min<sup>-1</sup>, RH 25±5 %).

As expected, there was a decrease in the pH (Figure S5) of the retention solutions of the 1<sup>st</sup> trap (pH 3.39 ±0.01), compared to the ultrapure water of the collection solution (6.08±0.16) suggesting the formation and/or dissolution of acids, probably nitric and nitrous acids. The pH of the collector solutions decreases with less intensity in subsequent traps reaching pH 4.39 in the 4<sup>th</sup> trap.

The unexpected behavior for nitrite may be related to the greater reactivity of the first collection solutions, as observed in the greater intensity of pH decrease in the 1<sup>st</sup> trap. Another aspect to be considered is that unlike nitric acid, which is a strong acid and in solution is completely dissociated into nitrate and hydronium ions, nitrous acid is a weak acid and its dissociation equilibrium<sup>14</sup> is given by:



For pH equal to pKa (3.39) the concentrations of the undissociated acid are equal to the concentration of the conjugate base, nitrite ion. Another aspect to be considered is that the water solubility of nitrous acid is significantly lower (Henry constant,  $H = 49 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ) than the solubility of nitric acid ( $H = 89,166 \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ).<sup>28</sup> Thus, at low pHs (<4.0), the concentration of  $\text{HNO}_2$  in the aqueous phase is significant and, due to its lower solubility, the transfer to the gas phase may be important, implying the transfer to the next trap.

The transfer to the gaseous phase of acidic species was visually observed with the formation of a mist in the upper part of the traps, above the liquid (headspace). This fog was generated more intensely in the 1<sup>st</sup> trap. The pH of this mist was measured with indicator paper, resulting in significantly more acidic values (pH 1 to 2) than those observed for the pH of the solution (3.3 to 3.8). These results contribute to the hypothesis of the migration of part of the acids ( $\text{HNO}_2$  and  $\text{HNO}_3$ ) from the aqueous solution to the gaseous phase. Part of the vapors of these acids condenses and/or is adsorbed on the water droplets deposited on the walls of the traps.

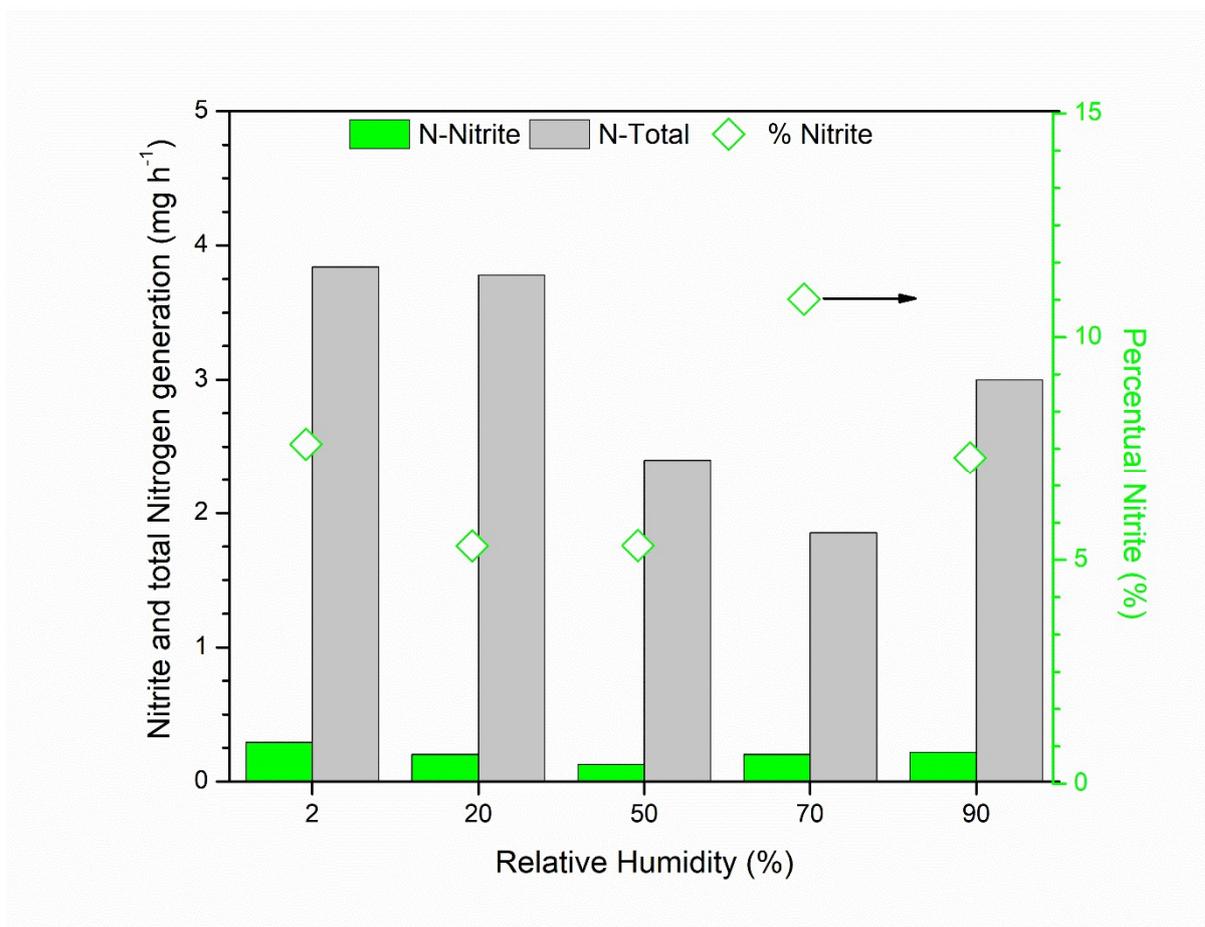
It is worth highlighting the work by Rathore & Nema<sup>18</sup> who observed behavior similar to the one of this study for a DBD plasma used to evaluate the properties of plasma-activated water (PAW). These authors used four traps in series with collection solutions and observed the lowest nitrite concentrations in the 1<sup>st</sup> traps. In addition to the significant decrease in pH, high values of the redox potential (ORP) were observed. According to Rathore & Nema<sup>18</sup>, under these conditions the nitrite ions reacted with dissolved  $\text{O}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  to form stable nitrate ions, conditions that are more intensely observed in the first trap.

It is important to emphasize that complementary analysis of Ionic Chromatography (IC) was performed for a few samples and indicated the presence of nitrate and nitrite. The sum of nitrite and nitrate concentrations obtained by IC ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) are similar to those of Total-N ( $7 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### *Influence of Humidity*

Variation of relative humidity in the feed gas also influences the generation of contaminants. Figure 6 shows the generation of N-nitrite and N-total ( $\text{mg min}^{-1}$ ) for tests with relative humidities from 2 to 90% of the ozonator feed gas (zero air at  $2 \text{ L min}^{-1}$ ). A decrease in the generation of both nitrite and total-N is observed with the increase of humidity from 2 to 70% followed by an increase for higher humidities (90%). It should be noted that the percentage of nitrite varies from 3 to 8% in total nitrogen, with the lowest value for a humidity of 70%.

The observed behavior reinforces the complexity of the mechanisms involved since the increase of humidity in the DBD should provide an increase in the production of nitrogenous acids.

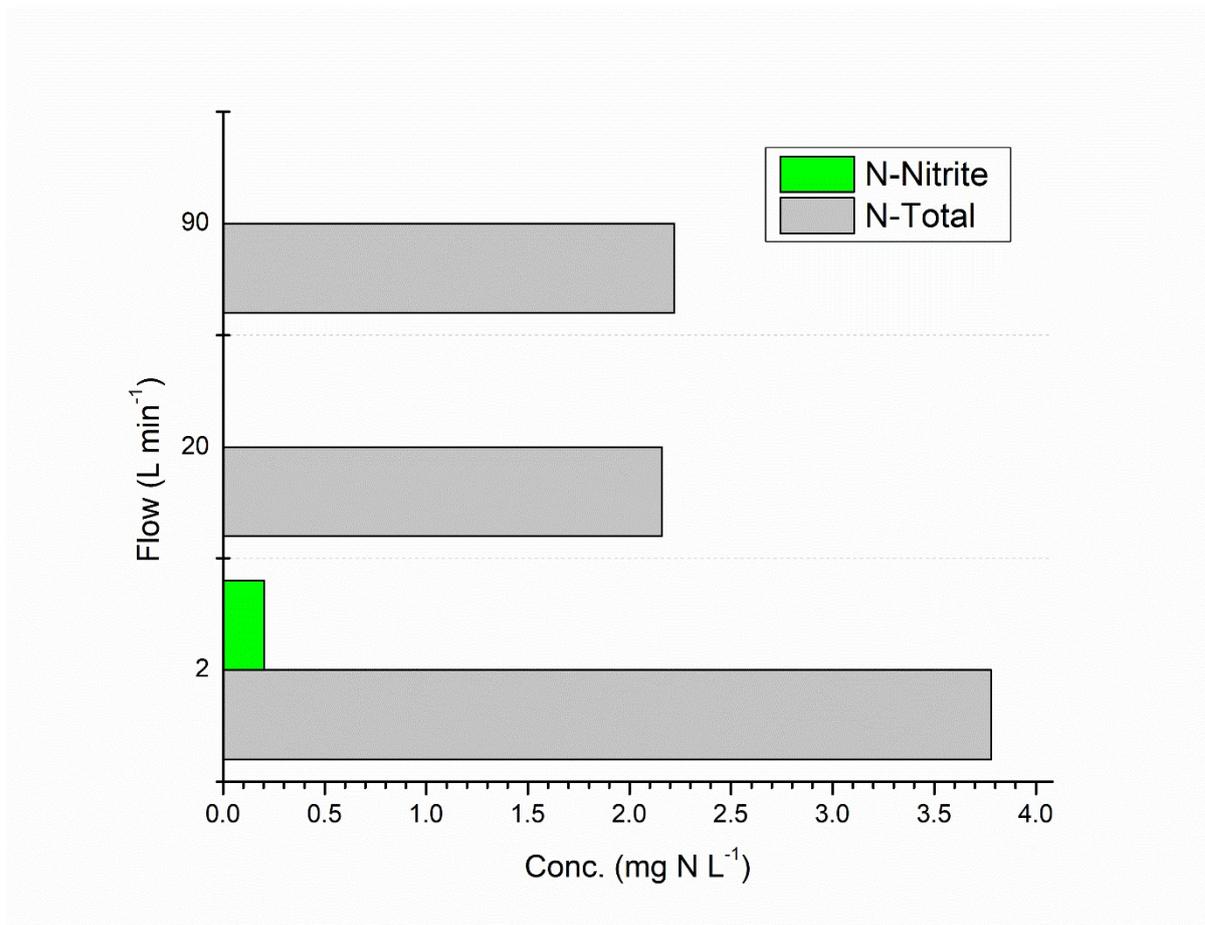


**Figure 6.** Generation of N-Nitrite and Total-Nitrogen in tests with different relative humidities of the feed gas (2 L/min of zero air or ambient air at  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

### *Influence of Flow*

As already discussed in this article, higher feed gas flow rates increase the amount of oxygen available in the DBD cell, decreasing the specific input energy (SIE) available and, consequently, less breakage of the bonds of the  $\text{N}_2$  molecule. This fact has repercussions on the lower generation of contaminants, as seen in Figure 7, with a significant decrease in both total-N ( $0.063$  to  $0.037$  mg N L<sup>-1</sup>) and N-Nitrite ( $0.011$  to  $0$  mg N-NO<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) with the flow increase from  $2$  L min<sup>-1</sup> to  $20$  L min<sup>-1</sup>. An additional increase to  $90$  L min<sup>-1</sup> does not decrease total-N generation, maintaining the condition of no nitrite generation. These results suggest that nitrite generation can be completely suppressed at medium to high flow rates of the feed gas, but the

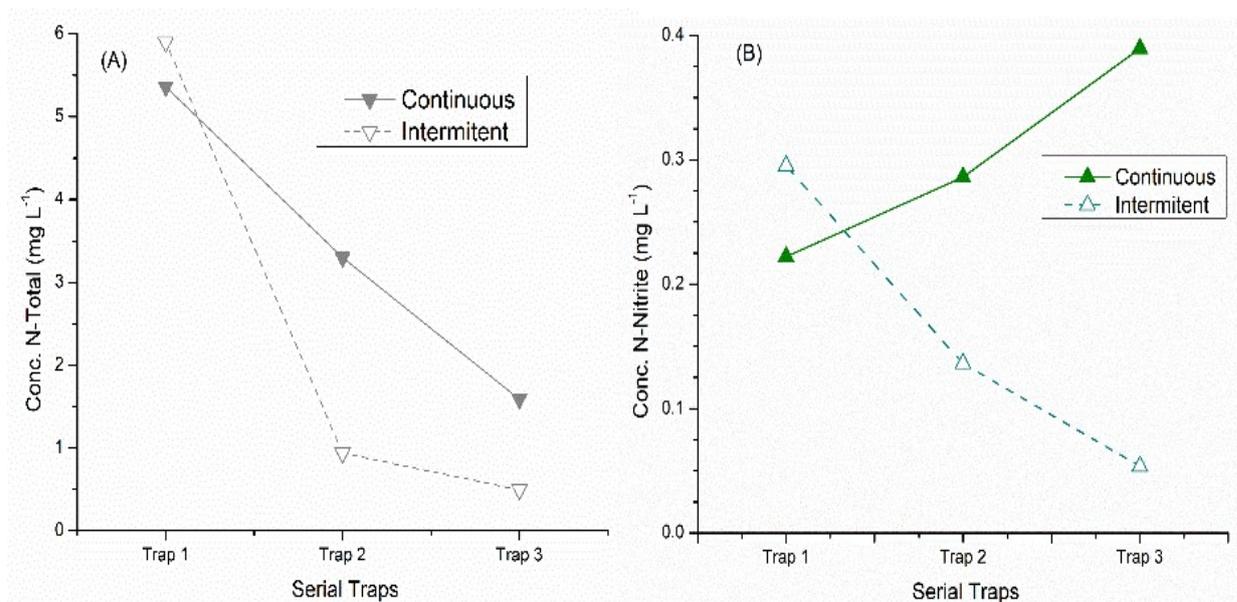
other nitrogenous species are still generated, especially nitrate/nitric acid, inferred by the decrease in the pH of the collecting solutions (pH 4.90 to 5.88).



**Figure 7.** Nitrite and Total nitrogen generation at different zero air (2 and 20 L min<sup>-1</sup>) and ambient air (90 L min<sup>-1</sup>) flow rates.

#### *Influence of the Mode of Production*

The intermittent or continuous production mode significantly affects not only the formation of ozone but also the generation of contaminants. As can be seen in Figure 8A, concentrations of soluble nitrogen species (total-N) are less important in the 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> traps in the intermittent mode (0.5-0.9 mg L<sup>-1</sup>) than in the continuous mode (1.6-3.3 mg L<sup>-1</sup>). On the other hand, while nitrite concentrations in the continuous mode increased from the 1<sup>st</sup> to the 3<sup>rd</sup> trap, in the intermittent mode the opposite behavior was observed (Fig. 8 B). N-nitrite generation ranges from 0.22 to 0.39 mg L<sup>-1</sup> in continuous mode and 0.30 to 0.05 mg L<sup>-1</sup> in intermittent mode.



**Figure 8.** Total-N (A) and N-nitrite (B) concentration in the three serial traps of the continuous and intermittent tests with zero air (2 L min<sup>-1</sup>, RH 25±5 %).

This differentiated behavior of nitrite may be related to the lower pH reduction in the traps of the tests in intermittent mode (Figure S6). While in the continuous mode the pH variation from the 1<sup>st</sup> to the 3<sup>rd</sup> trap is from 3.39 to 4.11, in the intermittent mode the pH varies from 3.49 to 5.05, with the final value closer to the initial pH (6.19). As previously discussed, the decrease in pH can influence the reactions that may occur in the aqueous phase of the other active nitrogenous or oxygenated species present (ROS and RNS) with ozone and hydrogen peroxide, among others.<sup>8</sup>

The presence of nitric acid in the gas generated in ozonators that use ambient air is reported in the literature and the formation mechanisms are known.<sup>8</sup> Instead, the generation of nitrous acid is less known and rarely cited. In this context, the obtained results are important and suggest different formation processes between these two contaminants.<sup>29,30</sup> As the generation of nitrogenous contaminants depends on the presence of nitrogen gas in the feed, supplementary tests were performed using oxygen (medical grade, 99% purity) as the feed gas. As expected, the results obtained in this test (not shown) indicated nitrite and total-N concentrations below the values obtained in the blank tests (ozonators off). It should be noted that in applications such as disinfection of indoor environments or using small-scaled ozonators, the use of ambient air is usual. The use of ambient air (pressurized or not) significantly lowers the cost of ozone production and better knowledge of the mechanisms of production of contaminants and their eventual mitigation may make its use feasible in other applications.

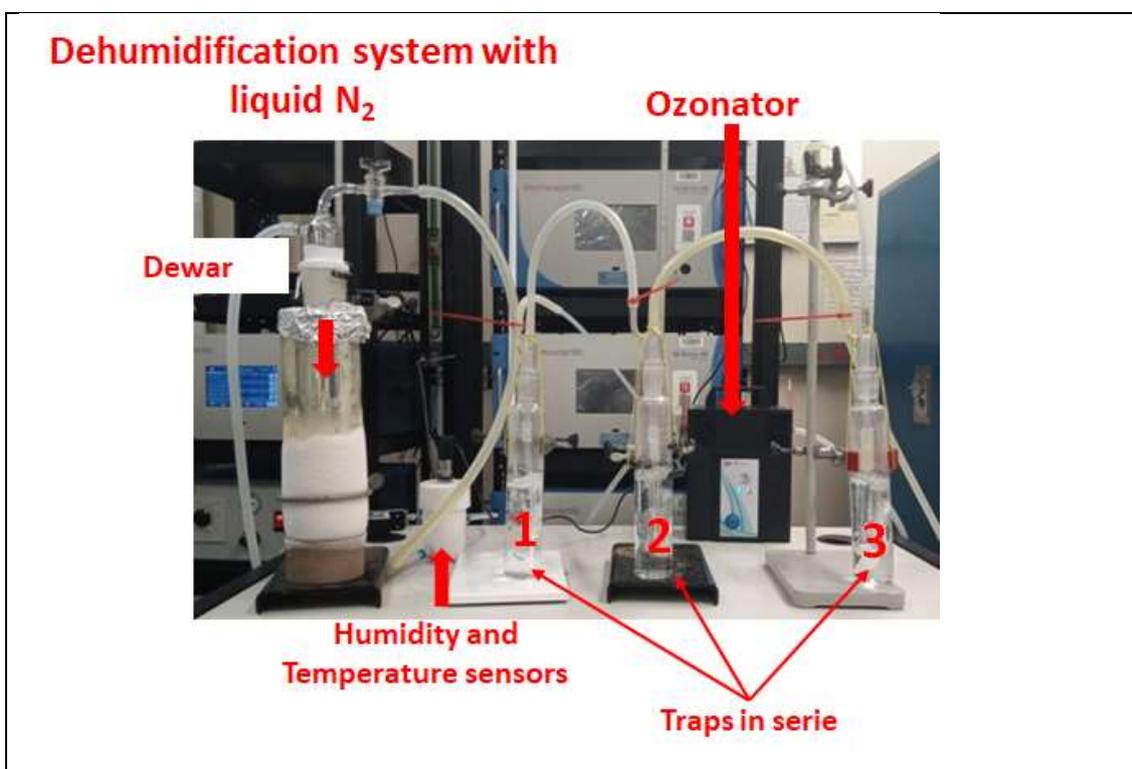
## Conclusion

Regarding the production of ozone, it was found that at lower flow rates of the feed gas there is a peak of O<sub>3</sub> concentration, followed by a plateau, with low ozone production. With the increase in flow, up to 20 L min<sup>-1</sup>, an increase in ozone concentration was observed followed by its stabilization up to 90 L min<sup>-1</sup>. In intermittent operation of the ozonator, in short cycles, the highest production of O<sub>3</sub> occurs, while the increase in relative humidity generates lower concentrations and O<sub>3</sub> production. As expected, the increase in cell temperature contributes in part to the decrease in O<sub>3</sub>, but other factors, such as available specific energy, also contribute to this decrease.

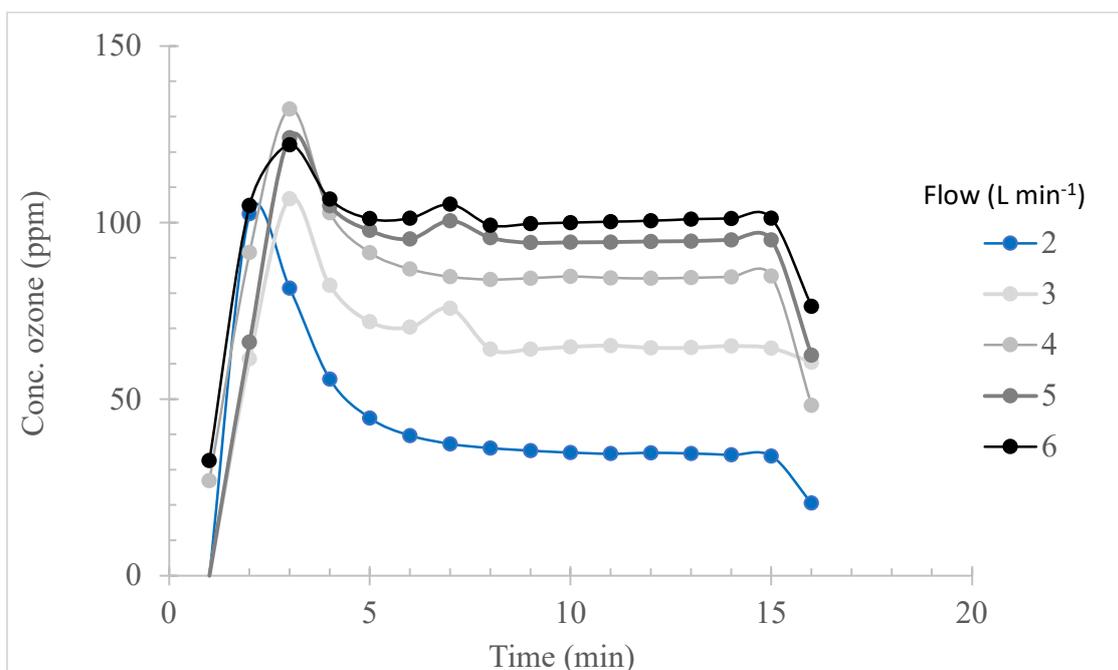
Regarding the generation of contaminants, the presence of nitrite and nitrate and a decrease in pH were verified in the aqueous phase, suggesting the generation of HNO<sub>3</sub> and HNO<sub>2</sub>. It is worth highlighting the differentiated behavior of the nitrite concentration, which increases, unexpectedly, along the bubblers, while the N-total decreases. In the intermittent mode there was a lower generation of Total-N and nitrite and a higher production of O<sub>3</sub>. Otherwise, the increase in flow significantly decreases the generation of contaminants, with no generation of nitrite for flows > 20 L min<sup>-1</sup>.

It was shown that the use of ambient air can be a more practical and lower cost alternative for the intermittent production of ozone, with low levels of contaminants, since adequate conditions are used.

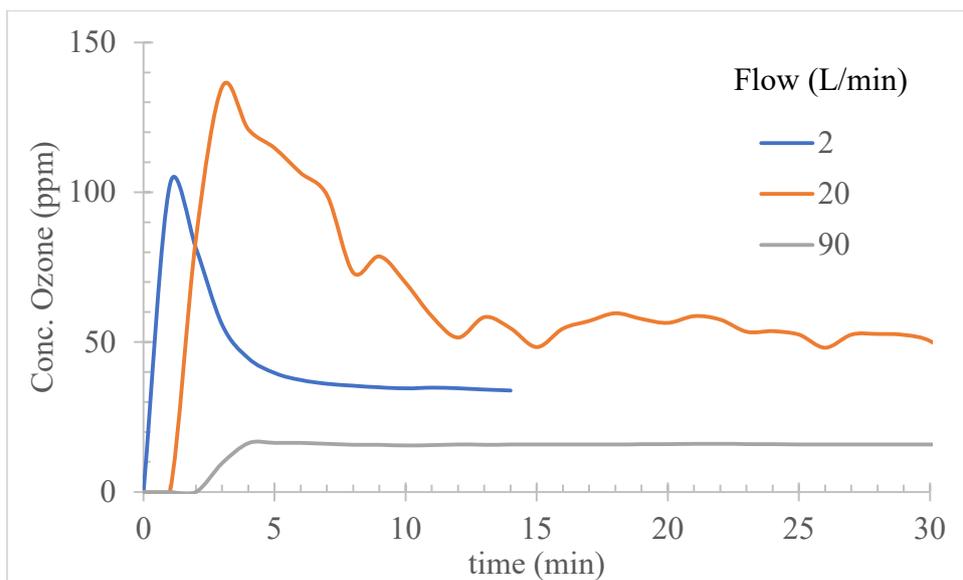
## Supplementary Information



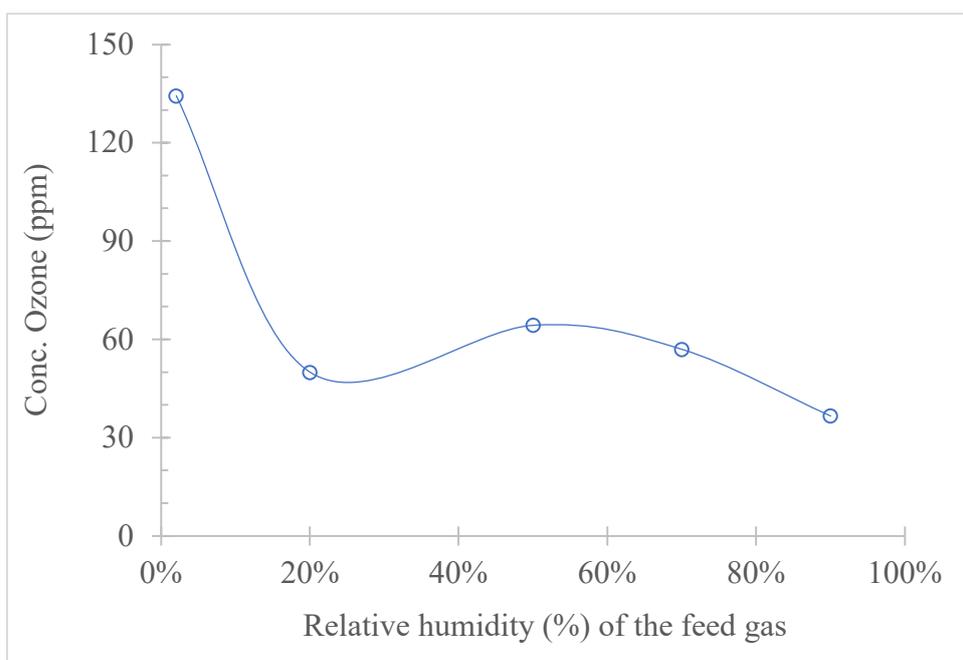
**Figure S1.** Image of the contaminant collection system and the liquid nitrogen trap for removing moisture from the feed gas. ( $L \text{ min}^{-1}$ )



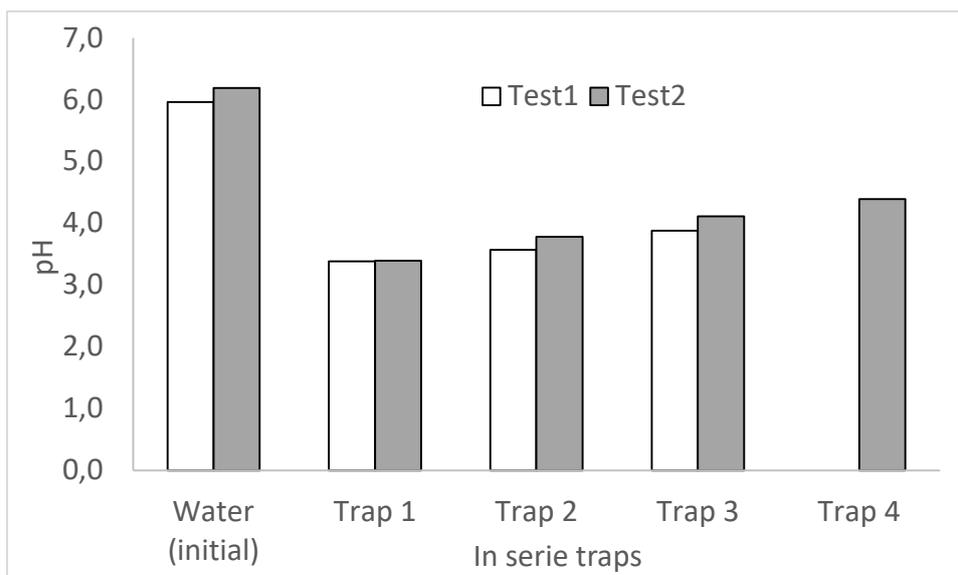
**Figure S2.** Ozone concentration profile generated by the OZ01 ozonizer at different zero air flows ( $RH 25 \pm 5\%$ ).



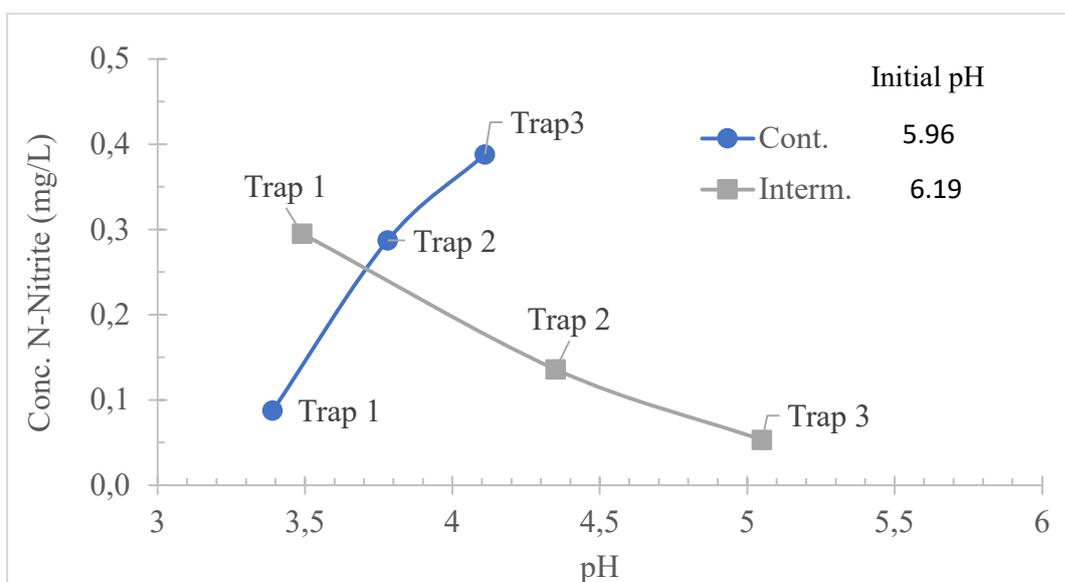
**Figure S3.** Ozone concentration profiles for different feed gas flows (2, 20 and 90 L min<sup>-1</sup>).



**Figure S4.** Ozone concentration produced at different relative humidities of the feed gas (2 L min<sup>-1</sup> of zero air).



**Figure S5.** pH of ultrapure water (initial) and retention solutions at the end of tests with 3 and 4 traps in series, using the OZ01 ozonator with zero air ( $2 \text{ L min}^{-1}$ , RH 25%).



**Figure S6.** Mass of nitrite retained in each trap in tests with ozonators operating in continuous and intermittent mode (short cycle), using zero air ( $2 \text{ L min}^{-1}$ , 25% RH).

## Acknowledgments

The authors would like to thank FAPERGS and OZEngenharia for funding the project and FINEP for providing equipment for the analysis of total nitrogen. MP, RB and FA would like to thank CNPq, FAPERGS and CAPES for the scholarships awarded and for financial support.

## Disclosure Statement

The authors do not have any relevant financial or non-financial competing interests.

## References

1. Suh, Y.; Patel, S.; Kaitlyn, R.; Gandhi, J.; Joshi, G.; Smith, N.; Khan, S.; *Med Gas Res* **2019**, *9*, 163. [<https://doi.org/10.4103/2045-9912.266997>]
2. Epelle, E. I.; Macfarlane, A.; Cusack, M.; Burns, A.; Okolie, J. A.; Mackay, W.; Rateb, M.; Yaseen, M.; *Chemical Engineering Journal* **2023**, *454*, 140188. [<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140188>]
3. Yuan, D.; Wang, Z.; Ding, C.; He, Y.; Whiddon, R.; Cen, K.; *J Phys D Appl Phys* **2016**, *49*, [<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/45/455203>]
4. Dimitriou, M. A.; *International Ozone Association (IOA). Pan American Committee* **1990**
5. Kogelschatz, U.; *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2003**, *23*, [<https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>]
6. Alonso, J. M.; Valdés, M.; Calleja, A. J.; Ribas, J.; Losada, J.; *Ozone Sci Eng* **2003**, *25*, [<https://doi.org/10.1080/01919510390481685>]
7. Torigoe, Y.; Iwasaki, A.; Namihira, T.; Wang, D.; *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology* **2019**, *12*,
8. Abdelaziz, A. A.; Ishijima, T.; Osawa, N.; Seto, T.; *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2019**, *39*, 165. [<https://doi.org/10.1007/s11090-018-9942-y>]
9. Eliasson, B.; Kogelschatz, U.; *IEEE Transactions on Plasma Science* **1991**, *19*, [<https://doi.org/10.1109/27.106829>]
10. Xi, W.; Luo, S.; Liu, D.; Wang, Z.; Liu, Z.; Guo, L.; Wang, X.; Rong, M.; *Phys Plasmas* **2022**, *29*, [<https://doi.org/10.1063/5.0107803>]
11. Kaiga, N.; Takase, O.; Todo, Y.; Yamanashi, I.; *Ozone Sci Eng* **1997**, *19*, [<https://doi.org/10.1080/01919519708547313>]
12. Braun, D.; Kuchler, U.; Pietsch, G.; *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60*, [<https://doi.org/10.1351/pac198860050741>]
13. Franzblau, E.; *J Geophys Res* **1991**, *96*, [<https://doi.org/10.1029/91jd01473>]
14. Park, J. Y.; Lee, Y. N.; *Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, [<https://doi.org/10.1021/j100333a025>]
15. Noori, H.; Raud, J.; Talviste, R.; Jõgi, I.; *Ozone Sci Eng* **2021**, *43*, [<https://doi.org/10.1080/01919512.2020.1839379>]

16. Wang, Z.; Liu, L.; Liu, D.; Zhu, M.; Chen, J.; Zhang, J.; Zhang, F.; Jiang, J.; Guo, L.; Wang, X.; Rong, M.; *Plasma Sources Sci Technol* **2022**, *31*, [https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac60c0]
17. Domonkos, M.; Tichá, P.; Trejbal, J.; Demo, P.; *Applied Sciences* **2021**, *11*, 4809. [https://doi.org/10.3390/app11114809]
18. Rathore, V.; Nema, S. K.; *Phys Plasmas* **2022**, *29*, [https://doi.org/10.1063/5.0078823]
19. Gorshlev, V.; Serdyuchenko, A.; Weber, M.; Chehade, W.; Burrows, J. P.; *Atmos Meas Tech* **2014**, *7*, [https://doi.org/10.5194/amt-7-609-2014]
20. Rakness, K.; Gordon, G.; Langlais, B.; Masschelein, W.; Matsumoto, N.; Richard, Y.; Robson, C. M.; Somiya, I.; *Ozone Sci Eng* **1996**, *18*, [https://doi.org/10.1080/01919519608547327]
21. ABNT, R. de J. N.-12619; *Rio de Janeiro, Brazil* **1992**, 1.
22. Shimadzu; **2018**
23. Peyrous, R.; *Ozone Sci Eng* **1990**, *12*, [https://doi.org/10.1080/01919519008552454]
24. Jodzis, S.; Baran, K.; *Vacuum* **2022**, *195*, [https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110647]
25. Pekárek, S.; Mikeš, J.; Červenka, M.; Hanuš, O.; *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2021**, *41*, 779. [https://doi.org/10.1007/s11090-021-10154-x]
26. Zhang, X.; Lee, B. J.; Im, H. G.; Cha, M. S.; *IEEE Transactions on Plasma Science* **2016**, *44*, [https://doi.org/10.1109/TPS.2016.2601246]
27. Homola, T.; Pongráč, B.; Zemánek, M.; Šimek, M.; *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2019**, *39*, 1227. [https://doi.org/10.1007/s11090-019-09993-6]
28. Sander, R.; *Atmos Chem Phys* **2015**, *15*, [https://doi.org/10.5194/acp-15-4399-2015]
29. Talviste, R.; Raud, S.; Jogi, I.; Plank, T.; Raud, J.; Teesalu, T.; *Plasma Research Express* **2019**, *1*, [https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab4ea9]
30. Tachibana, K.; Nakamura, T.; *Jpn J Appl Phys* **2020**, *59*, 056004. [https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab86fd]

**ARTIGO 2:** AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA A DEGRADAÇÃO DE OZÔNIO PRESENTE NO AR AMBIENTE EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES. A SER SUBMETIDO.

Avaliação de catalisadores para a degradação de ozônio presente no ar ambiente em baixas concentrações.

Francielle Annunziato<sup>2</sup>, Thuany Maraschin <sup>2</sup>, Roger F. Baldissera<sup>2</sup>, Marçal Pires<sup>1-2</sup>

1 - Escola Politécnica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Av. Ipiranga 6681, Porto Alegre, CEP 13565-905, RS. [mpires@puccrs.br](mailto:mpires@puccrs.br)

2 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA - PUCRS), Porto Alegre, RS.

## Resumo

A degradação de ozônio em ambientes internos utilizando catalisadores é pouco utilizado na literatura. O objetivo desse estudo é avaliar a eficiência de diferentes catalisadores em contato com o ozônio em um reator. Foram escolhidos o óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGr), a zeólita 4 A modificada com Mn, o carvão ativado granular e macerado, e por último o catalisador comercial. Houve caracterizações antes e após o contato com ozônio com algumas análises específicas de MEV, EDS, DRX de alguns catalisadores para observar se havia alguma mudança morfológica na amostra em contato com o gás, como também a composição química. No EDS e DRX foi observado contaminação no catalisador comercial, o MEV não apresentou alterações significativas na morfologia dos OG e OGr antes e após a passagem do ozônio. A melhor eficiência na degradação de ozônio foi em OGr e a menor eficiência foi na zeólita 4 A e por isso a introdução de Mn para aumentar a eficiência na degradação de O<sub>3</sub>. Os outros catalisadores mesmo que a taxa de reação fosse baixa, a sua conversão de O<sub>3</sub> foi 100%.

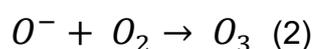
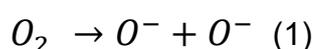
**Palavras-chave:** degradação de ozônio, catalisadores, ambientes internos.

## 1. Introdução

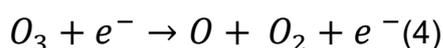
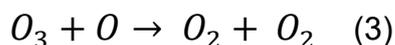
A palavra ozônio vem de uma palavra grega “ozein” que significa “odor”, possuindo um odor forte e característico (Lima et., al., 2021; Weschler, 2000). Devido a instabilidade associada, o ozônio deve ser gerado *in situ* utilizando ar ambiente ou oxigênio pressurizado como precursores (Yuan, et., al., 2016). Sua produção é feita

por três tipos de processos distintos, os processos eletroquímicos, a radiação ultravioleta e a descarga de barreira dielétrica (DBD). A DBD é a mais utilizada por ser de baixo custo e de maior eficiência (Alonso, et., al., 2003; Dimitriou, 1990; Kogelschatz, 2003; Torigoe et., al., 2019; Yuan et., al., 2016). Nesse processo, a produção de ozônio depende do tipo e da vazão do gás de alimentação, da estrutura do equipamento (eletrodos e dielétricos), da umidade e da pressão do gás (Kogelschatz, 2003).

O mecanismo simplificado de geração de produção de  $O_3$  por DBD é mostrado a seguir (Equações 1 e 2) (Abdelaziz et., al., 2019; Kogelschatz et., al., 1987).



Na reação representada pela equação 1 ocorre a quebra de ligação O-O, causada pelo DBD, gerando átomos instáveis de oxigênio. Esses átomos podem reagir com moléculas de  $O_2$  (Equação representada pela reação 2) gerando o ozônio. O  $O_3$  formado, por sua vez, pode ser destruído por outras reações gerando átomos neutros (Equações 3 e 4) (Abdelaziz et., al., 2019; Kogelschatz et., al., 1987).



Essas reações ocorrem nos geradores de ozônio (ozonizadores), utilizados na produção desse gás para diferentes aplicações, entre elas a desinfecção do ar e superfícies em ambientes internos (Epelle et., al., 2023; Nazaroff et., al., 2021; Petrucci et., al., 2022), bem como em ozonioterapia (Clavo et., al., 2021; Gallo et., al., 2021).

Além disso, nos ambientes internos (escritórios, residências, escolas e prédios, etc) é muito comum equipamentos como impressoras a laser e purificadores de ar, que podem gerar ozônio nesses ambientes (Nazaroff et., al., 2021; Xu et., al., 2022). Devido a exposição a longo prazo, a presença de ozônio nesses locais pode trazer problemas de saúde como: asma e outros sintomas respiratórios, problemas cardíacos e de circulação, complicações cerebrais, entre outros (Namdari et., al., 2021; Nazaroff et., al., 2021; Xu, et., al., 2022; Yang et., al., 2016; Weschler, 2000).

Vários países têm demonstrado preocupação em relação ao controle da poluição, em especial, quando se trata de ozônio junto aos compostos orgânicos voláteis (COV) e óxidos de nitrogênio (NOx). A Organização Mundial da Saúde - OMS preconiza um valor máximo de exposição ao O<sub>3</sub> de 100 µg/m<sup>3</sup> (51 ppb) por 8 horas em ambientes ocupacionais (OMS, 2021). Já a Agência Americana de Proteção Ambiental - EPA, indica o limite de 70 ppb para a qualidade do ar externo. Na China o valor limite de 160 µg/m<sup>3</sup> (~ 82 ppb, 8 h) de O<sub>3</sub> é estabelecido para a exposição em ambientes internos, valor muito acima aos estabelecidos pela OMS e pela EPA. Cabe salientar que o O<sub>3</sub> tem um tempo de meia vida de até 3 dias a uma temperatura de 20 °C (Li et., al., 2020), sugerindo que os efeitos desse gás podem perdurar por períodos longos. No Brasil, o valor máximo de exposição do gás ozônio para ambientes internos, é em 0,08 ppm (Norma Regulamentadora 15, Brasil, 2018; Brasil, ANVISA, 2003).

Diferentes processos têm sido propostos para degradar o ozônio presente em ambientes internos (Gong et., al., 2018; Zhu et., al., 2021). Entre esses métodos destaca-se aqueles que usam catalisadores para promover a degradação do O<sub>3</sub> em O<sub>2</sub> utilizando condições ambientais.

Os catalisadores mais utilizados incluem os óxidos metálicos (como MnO<sub>4</sub>, NiO, CuO, FeO), e outros metais como (Ag, Au e Pd), compostos de carbono (carvão ativado, óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido) e zeólitas (Gong et., al., 2018; Li et., al., 2020; Zhu et., al., 2023; Zhu et., al., 2021; Namdari et., al., 2021; Xu et., al., 2022).

Neste cenário, o grafite é um mineral que possui uma estrutura em camadas planares (com orbitais híbridos sp<sup>2</sup> e ligação σ com três átomos adjacentes de carbono) espalhadas em forma hexagonal e, cada átomo nesse formato direciona um elétron, distribuindo na estrutura planar perpendicular ao orbital na estrutura do grafite (Sun et., al., 2011). Isso faz com que o grafite possa ser esfoliado e passar por um processo de oxidação em contato com grupos polares modificando sua estrutura até a chegar no grafeno (Sengupta et., al., 2011).

A produção de grafeno pode ser obtida por diferentes processos, entre eles, a deposição de vapor químico; e o crescimento epitaxial de grafeno com carboneto de Si (Ding et., al., 2012; Sengupta et., al., 2011), esses processos são chamados de “bottom-up” (“sintetização do grafeno a partir de moléculas simples, como metano e

etanol”). O grafeno também pode ser obtido pela esfoliação do grafite por método “Scotch”; e por oxidação do grafite, esses métodos são denominados “top-down” (“separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno”), (Maraschin, 2016, Ding et., al., 2012; Sengupta et., al., 2011).

A estrutura do grafeno é em escala nano, possuindo em sua composição átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  formando redes hexagonais, em uma monocamada em formato 2D (bidimensional), sendo denominado um hidrocarboneto policíclico (Edwards et., al., 2012; Geim et., al., 2007; Maraschin, 2016; Yuan et., al., 2014).

O grafeno possui eficiência em muitas aplicações como: em catalisadores, supercapacitores, baterias de lítio, compósitos poliméricos, elevada condutividade elétrica, além de aplicações na detecção de gases. Destaca-se as características como elevada condutividade elétrica, resistência e leveza, sendo encontrados na composição de aviões e satélites (Edwards et., al., 2012; Geim et., al., 2007; Maraschin, 2016; Yuan et., al., 2014).

Nesse sentido, o óxido de grafeno (OG) é obtido por oxidação de flocos de grafite na presença de diferentes agentes oxidantes (clorato de potássio, permanganato de potássio, ácido sulfúrico anidro, ácido nítrico e nitrato de sódio), através de protocolos disponíveis na literatura, como o protocolo apresentado por Hummers, Brodie e Hofmann, e o protocolo Staudenmaier (Sengupta et., al., 2011; Wong et., al., 2014).

A estrutura do OG possui grupos oxigenados como: epóxi, hidroxila, ácidos carboxílicos e carbonila. Além disso, possui formato 3D com uma ampla área superficial, sendo um bom material de adsorção, dispersível e compatível cm matrizes poliméricas (Dreyer et., al., 2010; Maraschin, 2016; Xu et., al., 2022).

O OG é um dos catalisadores utilizados para a degradação de ozônio. Quando esse nanomaterial entra em contato com esse gás, o oxigênio (O) e a hidroxila (OH), se decompõe e se dissociam, formando outras ligações, que também se dissociam posteriormente. Esse processo de dissociação e formação de ligações é influenciado pela adsorção do catalisador OG que já possui em sua estrutura uma quantidade significativa de oxigênio e hidroxila. Isso dificulta a retenção do ozônio pelo catalisador, que já está saturado com esses grupos funcionais (Xu et., al., 2022).

Entretanto, segundo Gong et., al.; 2018, o catalisador mais eficiente na degradação de ozônio é o óxido de grafeno reduzido (OGr), obtido pela redução de óxido de grafeno. Esse processo pode ocorrer por via térmica ou química, sendo a

redução térmica mais simples e econômica devido à sua menor complexidade em comparação com o processo químico. A redução térmica modifica a estrutura do material, reduzindo a quantidade de oxigênio presente no OGr (Maraschin, 2016).

Além do OG e OGr existem outros materiais que tem como finalidade degradar o ozônio, para efeito comparativo com o OG e OGr e pela eficiência de cada catalisador, para exercer essa atividade, há os materiais chamados de aluminossilicatos (zeólitas) e o carvão ativado.

No caso das zeólitas, existem de duas formas: naturais e comerciais, e suas características são em: microestruturas (poros uniformes com alta área de superfície interna com capacidade de realizar a troca-iônica), exercem uma adsorção seletiva capaz de se unirem ao ácido de Lewis fraco ou forte, e estabilidade térmica e química (Ma et., al., 2021; Namdari et., al., 2021).

As zeólitas podem ser modificadas por troca iônica com Mn para aumentar sua eficácia ao degradar o ozônio, além de outros catalisadores como por exemplo, os comerciais que possuem em sua composição óxidos de metais como o manganês para serem mais eficientes nessa atividade com ozônio (Namdari et., al., 2021). Outro catalisador utilizado nessa atividade com ozônio é o carvão ativado que existe no formato de filtros como no formato granular. O formato de filtros permite a conversão do  $O_3$  em  $O_2$  realizando assim a adsorção do sistema (Namdari et., al., 2021).

O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de diferentes tipos de catalisadores na retenção e degradação do ozônio presente em ambientes internos. Neste sentido, os catalisadores serão caracterizados antes e após o contato com diferentes concentrações de  $O_3$  em reator de leito fixo. O gás será gerado através de um ozonizador de referência.

## **2. Materiais e Métodos**

A preocupação com a exposição de ozônio em ambientes internos, ocorre a partir de estudos para a investigação de processos ao avaliar materiais que possam degradar o ozônio, a exemplo disso, estão os catalisadores que podem auxiliar nessa atividade.

## 2.1 Catalisadores

Os catalisadores foram testados com concentrações de ozônio de 0,077 ppm; 0,5 ppm; 1 ppm e 2 ppm e, vazão de 3 L min<sup>-1</sup> do fluxo de ar contendo O<sub>3</sub> por um período de 60 minutos de teste em ambiente interno controlado. O O<sub>3</sub> gerado passou por um compressor com ar ambiente e em seguida pelo Multicalibrador (IQ 146) e pelo Analisador de ozônio (IQ 49).

### Catalisador comercial

O catalisador comercial utilizado foi comprado para realizar os testes com ozônio, esse catalisador estava em um cilindro chamado “Filtro Destruidor de Ozônio” da empresa (Ozonio Line IND. De Geradores de Ozônio LTDA). As informações sobre o catalisador comercial, não foi fornecido pela empresa pelos meios de comunicação. Visualmente, é um material sólido, com partículas maiores e cor marrom, foi colocado no reator de forma compacta. E por não ter informações sobre esse material, foram realizadas análises em laboratório para averiguar a sua composição química e em imagens por MEV. Sua escolha baseou-se para testar esse material com ozônio e se ele poderia ser eficiente na degradação do mesmo. Geralmente esse material é constituído por MnO e facilita muito na atividade de degradar o O<sub>3</sub>, por esse motivo foi utilizado também zeólitas modificadas com Mn para verificar a eficiência da mesma.

### Óxido de Grafeno e Óxido de Grafeno Reduzido

As formas de grafeno doadas (OG e OGr) foram produzidas segundo o protocolo staudenmayer, otimizado por Maraschin, (2016), para tal, fez-se uma mistura ácida de 160 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 90 mL de HNO<sub>3</sub> em um reator com haste mecânica. Após foi adicionado 10 g de grafite na mistura ácida, sob agitação constante. Posteriormente, foi adicionado 110 g KClO<sub>3</sub>. Esta reação prosseguiu-se por 24 horas sob agitação. Para finalizar a reação, foi adicionado uma solução aquosa de HCl (10% em volume) para remover o excesso de sais por meio de centrifugação (5000 RPM, 15 minutos), descartando o sobrenadante. Para obter o óxido de grafeno (OG), o precipitado foi suspenso em água destilada e submetido a um banho ultrassônico por 4 horas. A suspensão de OG foi seca em estufa a 150°C por três horas e o pós resultante foi armazenado. Algumas características desse material incluem uma condutividade elétrica de 3,1° S/cm e teores de C e O de 70,3 % e 28,7 %, respectivamente.

O óxido de grafeno reduzido (OGr) foi obtido pela redução térmica do OG e produzidos em duas ocasiões diferentes. Esses materiais foram identificados como OGr\_1 e OGr\_2. Os processos se diferenciam por terem sido feitos em épocas diferentes de realização, pelo tempo e umidade do ambiente. O OGr\_1 foi realizado em replicatas em diferentes épocas, assim como o OGr\_2 e por isso os resultados são diferentes.

Os valores encontrados na Análise Elementar do OGr mostram teores de C e O de 89,7% e 10,3%, e a condutividade elétrica de 64,9 S/cm, estão nos dados da ficha técnica encontrados no Apêndice B

### **Zeólita 4A modificada**

A zeólita 4A sintetizada em laboratório, foi modificada da zeólita 4A sódica foi feita utilizando processo de troca iônica com o íon manganês (II), proveniente de uma solução de sulfato de manganês em uma concentração de 2 mol L<sup>-1</sup>. A um volume de 50 mL dessa solução foram adicionados 4 g de zeólitas 4A, sob agitação magnética em um banho de glicerina a 80 °C por um período de 8 horas. Esse processo foi realizado em 2 ciclos consecutivos. O primeiro ciclo separa-se o líquido do sólido e descarta-se a parte líquida com medida de pH. Posteriormente coloca-se 50 mL da solução de troca (sulfato de manganês) seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente.

Após os dois ciclos, o sólido resultante foi seco em temperatura de 100°C por um período de aproximadamente de até 2 horas. Posteriormente, uma alíquota de 1 g desse sólido foi calcinada a 400 °C e utilizada nos testes de degradação do ozônio. O processo da calcinação foi feito realizado com rampas de aquecimento: (100°C → 10 min); (200°C → 20 min); (300°C → 20 min); e (400°C → 20 min). O processo da calcinação foi até 400°C em função da temperatura de fusão do óxido de manganês ser de 450 °C.

### **Carvão ativado granular**

O carvão ativado granular (1,5 mm, Extra puro, Merck) foi utilizado nos testes de degradação do ozônio com finalidade comparativa. Em função dos demais catalisadores terem sido testados no formato de pó com granulometria menor, em

alguns testes foi utilizado o carvão ativado granular após ser macerado e peneirado (32 mesh, <math><500\ \mu\text{m}</math>).

### **3.1 Testes de degradação de ozônio**

#### **3.1.1 Calibração dos ozonizadores**

Os ozonizadores utilizados foram equipamentos de referência da marca Thermo Scientific, sendo o Multicalibrador (IQ 146), o Analisador (IQ 49), o compressor e um sistema de remoção de contaminantes (IQ 111).

Para a montagem do sistema foram utilizados tubos de silicone, engates e válvulas de aço inox. A alimentação de fluxo gasoso começa pelo ar ambiente passando pelo compressor e se encaminhando ao Multicalibrador (IQ 146) transformando-se em ar zero. Esse ar zero é o ar ambiente que passa por um filtro interno do equipamento.

Para o controle do fluxo gasoso foi utilizado o Multicalibrador (IQ 146). Quando o ar ambiente se transforma em ar zero e após é colocada concentração de ozônio, as medições no Analisador de ozônio de referência é em concentrações mais baixas quando comparado ao ozonizador comercial de pequeno porte que tem concentrações mais altas. Os testes foram feitos no Multicalibrador e Analisador de ozônio de referência e por esse motivo as concentrações foram medidas em (0,077 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm e 2,0 ppm). A calibração do sistema utilizou padrões de gás  $\text{O}_3$  gerados pelo Multicalibrador com um fotômetro de controle para a concentração de  $\text{O}_3$  produzida.

A umidade e temperatura foram medidos através de um sensor (modelo LogBox, Novus, Brasil) com ar zero no início e no fim da calibração, uma vez que, o  $\text{O}_3$  é muito reativo e pode danificar o sensor. A Figura 2 mostra o esquema de calibração de  $\text{O}_3$  empregado.



**Figura 2:** 1) Compressor onde passa o ar ambiente; 2) Multicalibrador (IQ 146) onde transforma em ar zero o ar ambiente; 3) A remoção de contaminantes (IQ 111); 4) Analisador de ozônio (IQ 49) onde capta os dados do Multicalibrador.

### 3.1.2 Teste de degradação

O reator escolhido para os testes de degradação de  $O_3$  foi de polipropileno. As especificações do mesmo podem ser observadas na Figura 3.

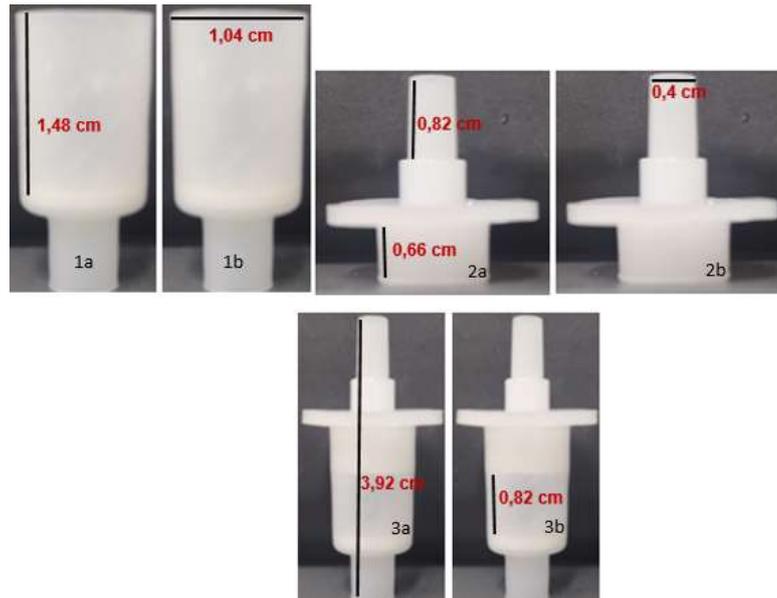
O volume do leito com a tampa onde fica o catalisador compactado, foi calculado pelo diâmetro interno e a altura do leito sendo igual a  $0,69 \text{ cm}^3$  (mL).

Para se calcular o volume, primeiramente foi feito o cálculo da área do círculo, (equação 1), onde foi medido o diâmetro da tampa, nesse caso, (1,04 cm) e após a (equação 2) para obter o raio do círculo (0,52 cm) a partir desse valor foi colocado na (equação 3), volume do leito do reator, como mostram as reações 1 a 3 abaixo:

$$A = \pi x r^2 \quad (1)$$

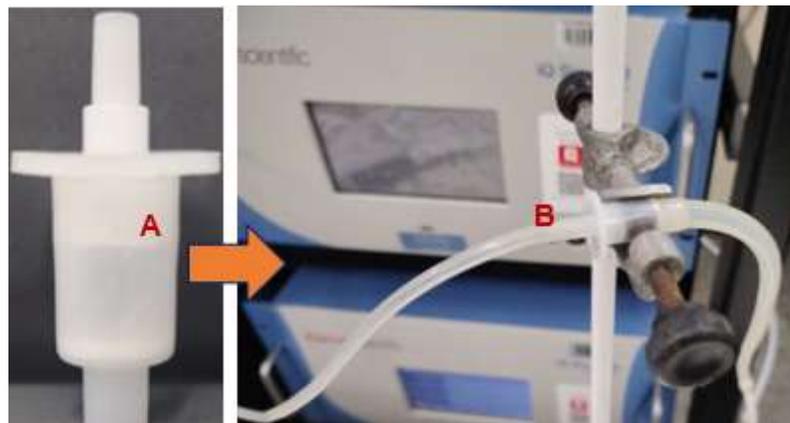
$$v = A x h \quad (2)$$

$$volume \text{ do leito} \rightarrow \pi x (0,52)^2 x 0,82 = 0,69 \text{ cm}^3(\text{mL}) \quad (3)$$



**Figura 3:** Imagens do reator, 1a e 1b reator sem tampa; 2a e 2b tampa do reator; 3a e 3b reator inteiro.

A conexão do reator foi com tubulações entre os equipamentos Multicalibrador e Analisador sem o preenchimento de catalisador. Um fluxo de ar zero foi passado e após a modificação do sistema para ozônio (na concentração de 0,077 ppm) e verificou-se que a concentração do  $O_3$  não variou de forma significativa indicando que o material constituído do reator poderia ser considerado inerte e utilizado nos testes com os catalisadores. O detalhamento do reator utilizado nos testes, assim como as conexões empregadas estão demonstradas na Figura 4.



**Figura 4:** Detalhes do reator (A) e da montagem do sistema (B) com as tubulações e o analisador de ozônio ao fundo.

A Tabela 1 mostra a as condições de massa dos catalisadores e a descrição e código dos mesmos, os testes foram em concentrações de ozônio de 0,077; 0,5; 1,0 e 2,0 ppm com o tempo de 60 minutos.

**Tabela 1** – Descrição dos testes de degradação de ozônio.

Código	Descrição	m <sub>cat</sub> (g)
OG	Óxido de grafeno	0,1750
OGr_1_T1	Processo 1- Teste 1	0,0049
OGr_1_T2	Processo 1 - Teste 2	0,0048
OGr_2	Processo 2	0,0052
Z4A_Mn	Zeólita 4A modificada com Mn	0,6956
CAG	Carvão ativado granular (<1,5 mm)	0,4379
CA_M	Carvão ativado macerado (<0,5 mm)	0,4701
Cat.Com.	Catalisador comercial com MnO	1,238

\* vazão 3 L; temperatura média 25 ± 2°C; umidade relativa média 26 ± 1%.

### 3.1.3 Velocidade espacial por hora de gás (GHSV)

A velocidade espacial por hora de gás (GHSV) pode ser definida por volume do gás de alimentação do reator por unidade de tempo ou vazão (Yoon, et., al., 2007). Pode ser calculada com o uso da equação ???:

$$GHSV = \frac{\text{Velocidade do fluxo volumétrico de gás}}{\text{Volume catalisador}} = V_0/V \quad (1)$$

Onde: Vo é a Velocidade do fluxo volumétrico de gás e V é o volume do catalisador. Esse volume de catalisador pode ser considerado a massa do catalisador (Yoon, et al., 2007). Os termos da equação (1) foram calculados a partir das condições do experimento, conforme indica a equação (2):

$$GHSV \text{ (L } g^{-1}h^{-1}) = \frac{v \cdot t \cdot R}{T \cdot m_{cat}} \quad (2)$$

Onde: v é a vazão (L min<sup>-1</sup>); t é tempo em (min); T e a temperatura (K), R a constante dos gases (L atm K mol) e m<sub>cat</sub> a massa do catalisador em (gramas).

### 3.1.4 Taxa da reação

A taxa da reação com ozônio para todos os catalisadores testados nesse presente estudo, foi calculada na reação do ozônio retido com o tempo que passa o gás para cada catalisador analisado usando a Equação 3:

$$taxa_{reação} (\mu mol g^{-1} min^{-1}) = \frac{Q_{Ozônio} (\mu mol)}{m_{cat} (g) \cdot t (min)} \quad (3)$$

Onde:  $Q_{Ozônio}$  é o ozônio retido;  $m_{cat}$  é a massa do catalisador em (g);  $t$  é o tempo em (min).

### 3.1.5 Taxa de conversão

A taxa de conversão de ozônio foi calculada pelas concentrações de entrada e saída de  $O_3$  no reator, dividido pela concentração de entrada de ozônio e multiplicada por 100, como mostra a equação 4:

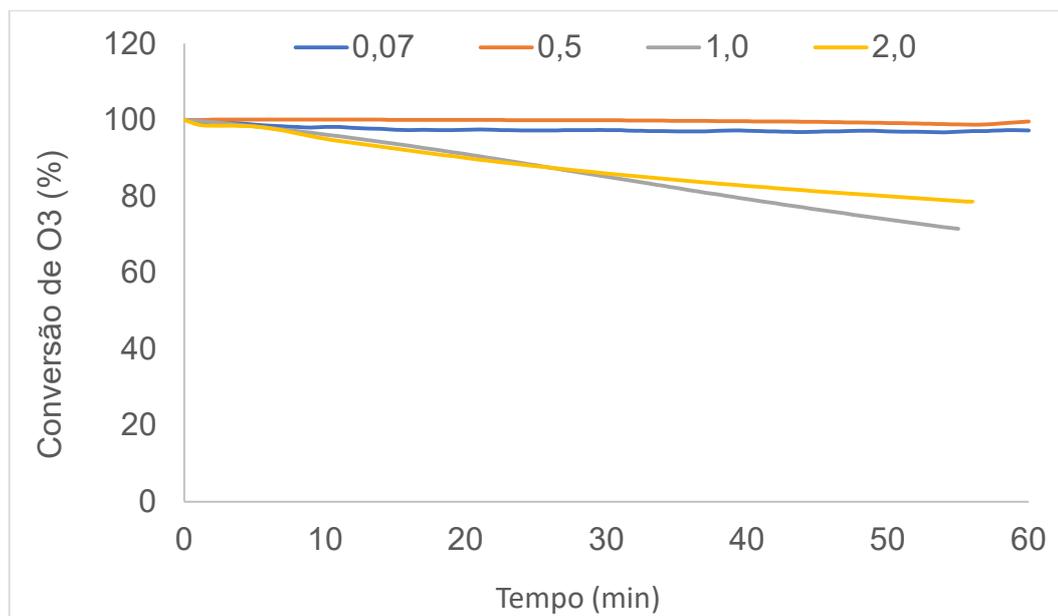
$$Conversão (\%) = \frac{(C_{entrada} - C_{saída})}{C_{entrada}} \times 100 \quad (4)$$

Onde:  $c$  é a concentração de entrada e saída.

## 4. Resultados

### 4.1 Degradação do ozônio

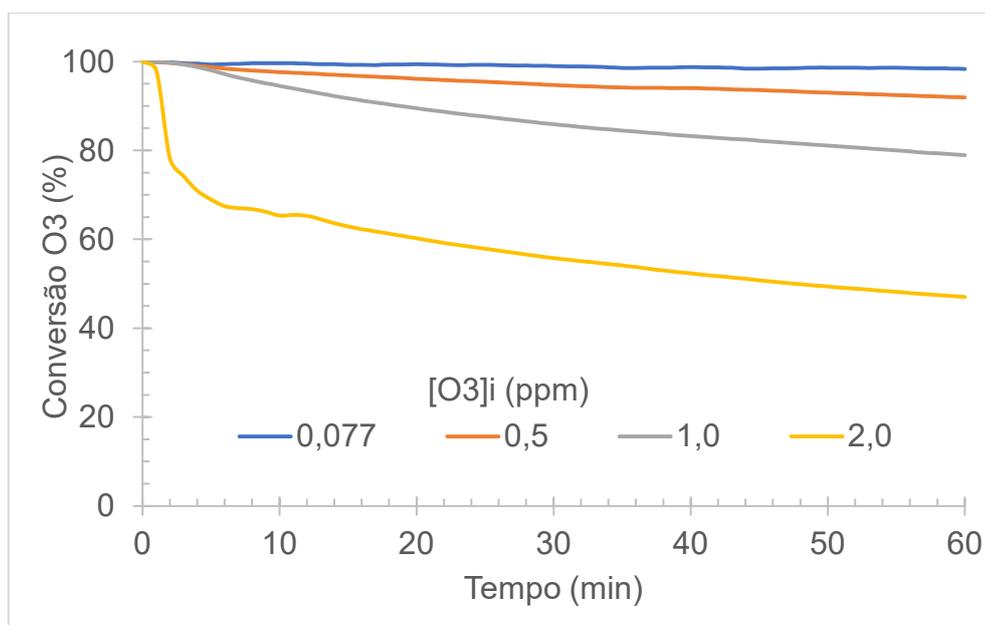
A Figura 5 mostra os resultados dos testes de degradação do O<sub>3</sub> (0,07; 0,5; 1,0; e 2,0 ppm) em contato com o catalisador OGr por 60 minutos. Para as concentrações mais baixas (0,077 ppm e 0,5 ppm) observa-se uma elevada conversão do ozônio (~100%) ao longo de todo o teste. Entretanto, à medida que a concentração do ozônio aumenta, a conversão cai para 79% e 81% para concentrações de 1,0 e 2,0 ppm de O<sub>3</sub>, respectivamente, no tempo final do teste (60 min). Esses resultados sugerem que o OGr se mostra eficiente para reter/destruir o ozônio em concentrações baixas (< 0,5 ppm), normalmente encontradas em ambientes internos. No entanto a eficiência desse catalisador decai em concentrações mais elevadas, indicando uma saturação.



**Figura 5:** Conversão do ozônio em contato com catalisador OGr\_1\_T1 (jan/2023).

Os resultados obtidos para o catalisador comercial, conforme mostrado na (Figura 6) a concentração de 0,077 ppm, foi 100% convertida no tempo total do teste de 60 min. Quando a concentração é aumentada para 0,5 ppm, observa-se uma ligeira redução para 95% de conversão no final do teste (60 minutos). Para as concentrações mais elevadas de O<sub>3</sub> testadas (1,0 ppm e 2,0 ppm), os valores diminuem ainda mais, alcançando 81% e 50% de conversão de ozônio, respectivamente. É importante notar

que a conversão do O<sub>3</sub> diminui rapidamente (70% em 5 minutos) para a concentração mais alta testada. Esse comportamento não foi observado para o OGr, indicando que esse catalisador apresenta um desempenho superior ao catalisador comercial. No entanto, uma comparação direta dos resultados não pode ser feita devido às diferentes características dos catalisadores (massa, tamanho de partícula, etc)



**Figura 6:** Conversão do ozônio em contato com catalisador comercial (nov/2023).

A Tabela 2 apresenta os resultados da velocidade espacial de gás por hora (GHSV, L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>), a conversão de O<sub>3</sub> (%) e a taxa de reação (mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), para as quatro concentrações de ozônio avaliadas (0,077 ppm; 0,50 ppm; 1,0 ppm e 2,0 ppm) no tempo total de teste (60 min).

**Tabela 2:** Resultados da degradação do ozônio pelos diferentes catalisadores estudados.

Código	Conc.O <sub>3</sub> (ppm)	tempo (min)	GHSV (L g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Conversão O <sub>3</sub> (%)	Taxa reação (10 <sup>-6</sup> mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
OG	0,077	60	16	91	0,00
	0,5	60	16	75	0,10
	1,0	60	16	49	0,38
	2,0	60	16	48	0,77

OGr_1_T1	0,077	60	561	97	2
	0,5	60	509	99	12
	1,0	60	529	71	19
	2,0	60	529	79	39
OGr_1_T2	0,077	60	573	100	2
	0,5	60	573	91	13
	1,0	60	573	50	18
	2,0	60	573	54	31
OGr_2	0,077	60	529	97	2
	0,5	60	529	86	11
	1,0	60	529	38	13
	2,0	60	529	54	29
Z4A_Mn	0,077	60	4	93	0,02
	0,5	60	4	82	0,08
	1,0	60	4	67	0,13
	2,0	60	4	62	0,00
CAG	0,077	60	6	99	0,02
	0,5	60	6	100	0,15
	1,0	60	6	100	0,28
	2,0	60	6	100	0,57
CA_M	0,5	60	6	100	0,13
	2	60	7	100	0,63
Cat.Com.	0,077	60	2	98	0,00
	0,5	60	2	92	0,05
	1	60	2	79	0,08
	2	60	2	74	0,17

GHSV – velocidade espacial por hora de gás (do inglês *gas hourly space velocity*).

Pode-se verificar que a conversão do ozônio nos testes com o OG diminui significativamente com o aumento da concentração do O<sub>3</sub>, passando de 91% para 48% na presença de 0,070 e 0,50 ppm de ozônio, respectivamente. A taxa de reação nesse catalisador é baixa (0,00 a 0,77 mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) quando comparada ao OGr. Cabe destacar que GHSV nos testes com OG (16 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) é muito menor que a dos

testes com o OGr ( $529 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ). Esses resultados reforçam um pior desempenho do OG frente ao OGr.

O melhor desempenho do OGr era esperado em função da presença de grupos funcionais na superfície do catalisador que reagem com o  $\text{O}_3$ . Os mecanismos envolvidos são reportados por Zhu et., al., 2021.

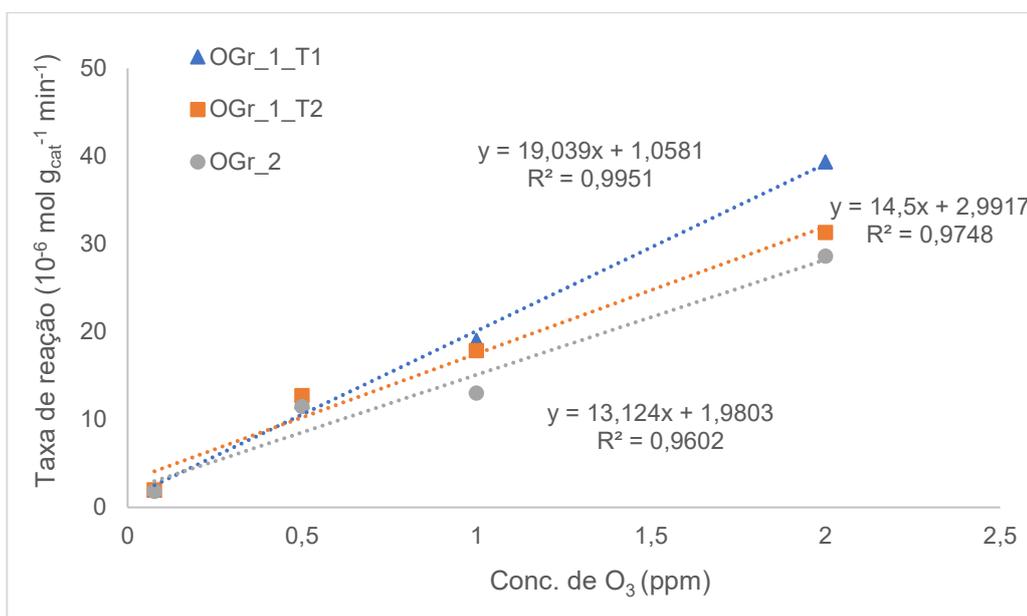
Na Tabela 2 são mostrados três testes feitos com o OGr. O OGr\_1 indica o 1º lote processado desse catalisador que foi testado em janeiro/23 (T1) e novembro/2023 (T2). O teste OGr\_2 corresponde a um 2º lote de OGr feito final de novembro/23. O teste em que o OG apresentou melhor desempenho foi o OGr\_1\_T1 com taxa de reação de  $39 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e conversão de  $\text{O}_3$  em 79 %. Esses resultados são maiores que os observados para esse catalisador após 10 meses de estocagem (OGr\_1\_T2), com taxa de reação de  $31 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e conversão de 54 % do  $\text{O}_3$ .

Esses OGr têm diferenças na conversão de  $\text{O}_3$ , e similaridades nos valores de GHSV e a taxa de reação. É possível que haja uma diminuição devido ao tempo de estocagem, já que os testes foram realizados em períodos diferentes. A umidade e o oxigênio do ar ambiente podem explicar o pior desempenho após a estocagem do catalisador, pode estar relacionado a oxidação dos sítios ativos pelo oxigênio do ar ambiente.

O catalisador OGr\_2 foi obtido por mesmo processo do outro óxido de grafeno, porém testados em épocas diferentes do OGr\_1. Como pode-se observar pelos dados da Tabela 2, o desempenho desse catalisador foi inferior ao OGr\_1 nas mesmas condições testadas (Teste T1). A taxa de reação foi de  $29 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , 25% inferior ao obtido no teste OGr\_1\_T1. A conversão também foi inferior (54% em 60 min) comparada ao mesmo teste (79 %). Os resultados inferiores podem estar relacionados a mudança dos grupamentos na superfície do catalisador OGr\_2, gerado por processo de redução menos intenso. Entretanto, esses resultados são similares aos obtidos no teste OGr\_1\_T2, sugerindo que a variabilidade do desempenho do catalisador deve ser melhor avaliado.

Na Figura 7 são apresentados os resultados das taxas de reação em diferentes concentrações de ozônio para os três testes realizados com o OGr. Verifica-se nos três testes uma relação linear entre a taxa de reação e a concentração do ozônio. As

retas obtidas indicam coeficientes angulares coerentes com o desempenho dos catalisadores de OGr testados.



**Figura 7** - Variação da taxa de reação com a concentração de O<sub>3</sub> para testes de degradação na presença de OGr.

Visando uma comparação dos catalisadores de base carbono (OG e OGr) com um catalisador de referência, foi usado um carvão ativado granular (CAG, 1,5 mm). O CAG foi amplamente utilizado na degradação do O<sub>3</sub> antes do uso de catalisadores baseados em metais e óxidos metálicos (Namdari et., al., 2021; Weschler, 2000). A taxa de reação obtida com carvão ativado avaliado foi baixa ( $0,57 \times 10^{-6}$  mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), 70 vezes menor que a observada para o OGr. Cabe também destacar que o GHSV ( $6 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) é bem inferior aos obtidos nos testes com OGr ( $529 - 573 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ).

Entretanto, observou-se conversões de 100% em todas as condições testadas com o carvão ativado, tanto o granular (CAG) quanto o macerado (CM). O CM foi obtido pela moagem e peneiramento do CAG, visando obter-se uma amostra de granulometria mais fina e próxima dos demais catalisadores. Entretanto, a taxa de reação ( $0,63 \times 10^{-6}$  mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) foi similar a obtida com o CAG, sugerindo que a redução do tamanho da partícula (<1,5 mm para < 0,500 mm do carvão não modifica o desempenho do mesmo frente a degradação do carvão.

Os testes feitos com a zeólita 4A modificada com Mn (Z4A\_Mn) apresentou baixo desempenho com taxa de reação de  $0,14 \times 10^{-6}$  mol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e conversão de 62% no final do teste (60 min). Esse desempenho foi similar ao obtido com o catalisador

comercial tanto para a taxa de reação ( $0,17 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) quanto para a conversão do  $\text{O}_3$  (74 %). Os GHSV nesses testes foram similares (2 a  $4 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) em função das massas próximas testadas (0,6 e 1,4 g). O desempenho observado para o catalisador comercial (contendo óxido de Mn) foi abaixo do esperado e pode estar ligado a composição dele. De todos os catalisadores, o que apresentou melhor desempenho foi o OGr.

#### **4.1.1 Caracterização morfológica dos catalisadores antes e após contato com $\text{O}_3$**

Na Figura 8 são mostradas imagens MEV dos catalisadores com aumento de 10.000 x e para a zeólita 4A modificada com Mn e calcinada a  $400^\circ\text{C}$  em 50.000 X, visando a comparação de morfologia.

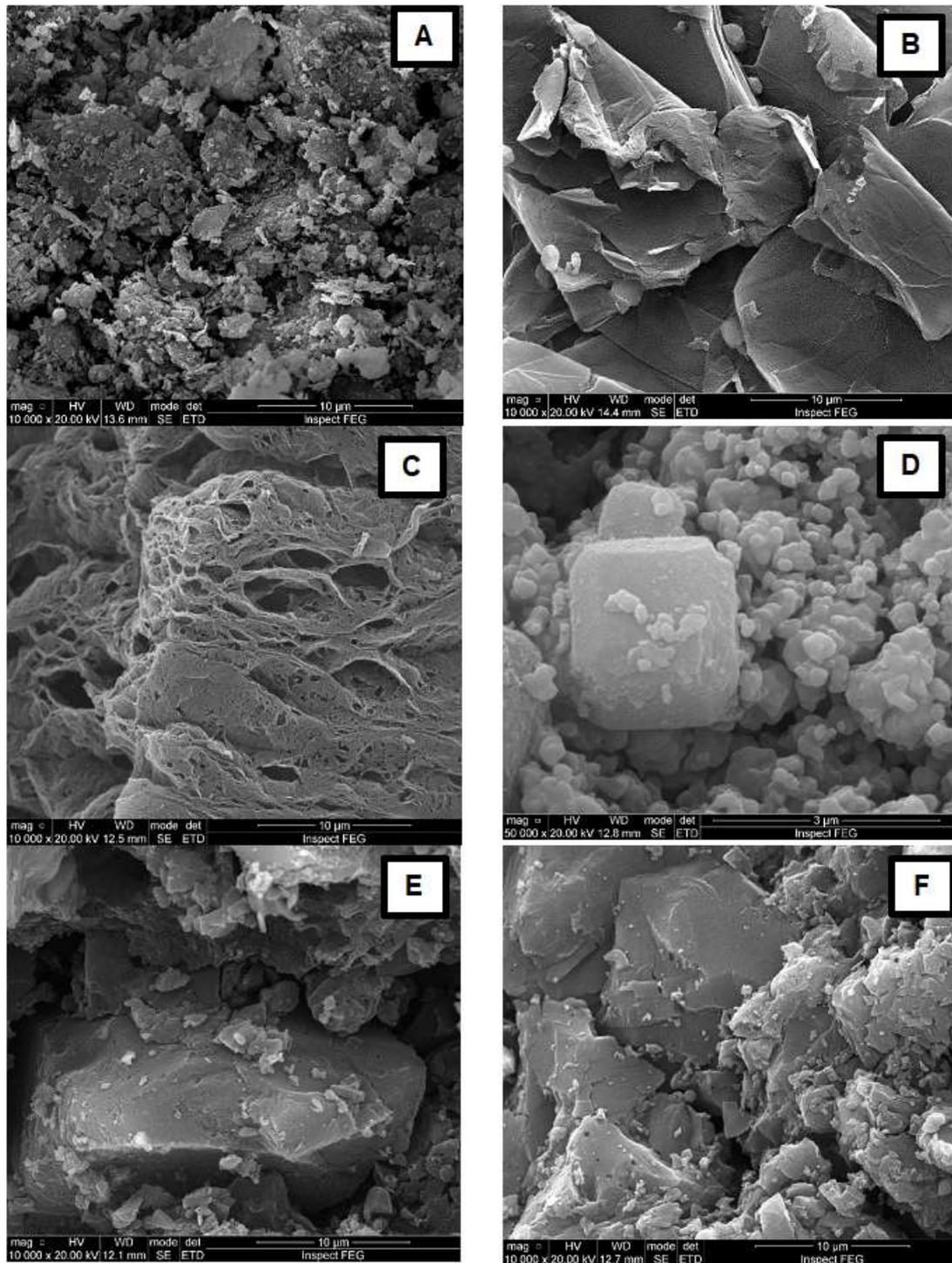
O catalisador comercial (Figura 8A), assim como o carvão ativado é em formato de grão arenoso sólido tem massas similares ao carvão ativado, mas com estruturas diferentes conseguem degradar o ozônio.

A amostra de OG (Figura 8B) apresenta vários formatos de “pequenas folhas” por ser uma amostra mais densa que o OGr pode ser devido a sua estrutura, massa, e composição química diferentes do OGr.

Já, a amostra de OGr (Figura 8C), com formato diferente do OG, não é em folhas, mas são mais esticados e retorcidas em formato de “minhoca”, são mais leves e se dispersam mais facilmente devido sua composição ser reduzida com o tratamento térmico adquirido durante a redução do óxido de grafeno.

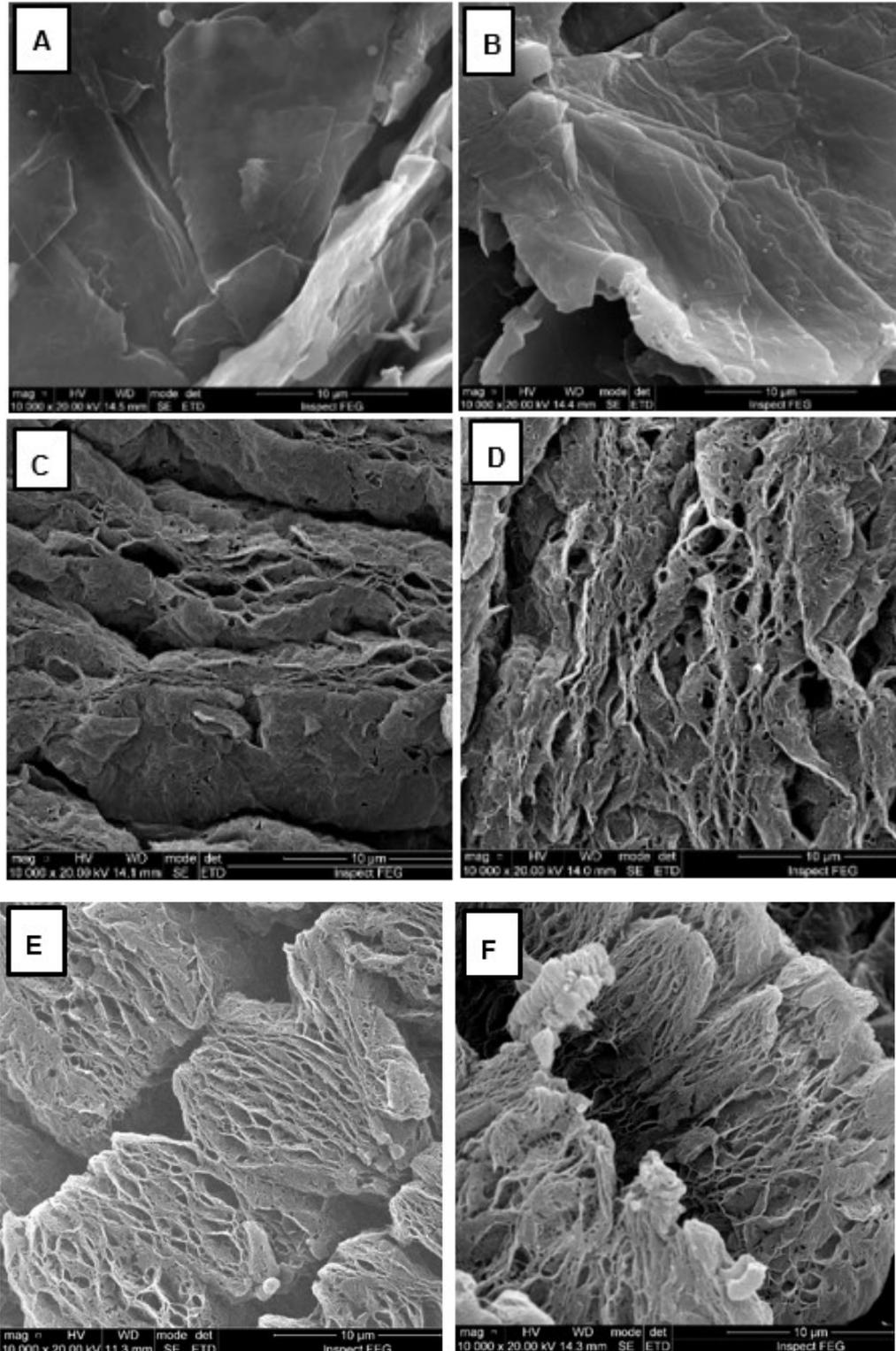
A zeólita (Figura 8D) submetida ao processo de troca iônica aparecem os grãos espalhados, mas com uma dificuldade de ver realmente sua estrutura pois ela sofreu uma troca iônica e calcinada a  $400^\circ\text{C}$ , a composição química, a estrutura modificada e a massa fazem desse catalisador menos eficiente na degradação de ozônio.

O carvão ativado granular (Figura 8E) parece como grãos arenosos e quando é macerada (Figura 8F), aumenta a quantidade de amostra pois diminui o tamanho do grão ao macerar e peneirar (malha de 32 mesh –  $500 \text{ mm } \mu\text{m}$ ) possuem massas diferentes mesmo com a composição química igual.



**Figura 8:** Imagens obtidas por MEV (aumento de 10.000x) de diferentes catalisadores usados e para a zeólita 4A (aumento de 50.000x): (A) catalisador comercial; (B) óxido de grafeno; (C) óxido de grafeno reduzido; (D) zeólita 4A modificada com troca iônica com Sulfato de Manganês, calcinada a 400°C; (E) carvão ativado granular 1,5 mm; (F) carvão ativado macerado e peneirado em (32 mesh).

Alguns catalisadores foram avaliados antes e após o contato com o ozônio visando verificar eventuais modificações morfológicas e na composição. Na Figura 9 são apresentadas as imagens MEV do OG, do OGr e do catalisador comercial (Cat.com.), selecionadas para efeito comparativo sobre quais efeitos o ozônio poderia causar nos catalisadores.



**Figura 9** – Imagens obtidas por MEV dos catalisadores óxido de grafeno (A), óxido de grafeno reduzido do 1º Lote (C) e do 2º Lote (E) originais e após o teste de degradação do O<sub>3</sub> (B, D, F).

As imagens não mostram alterações significativas de variações morfológicas das estruturas de OG (A-B) e OGr\_1 (C-D), OGr\_2 (E-F).

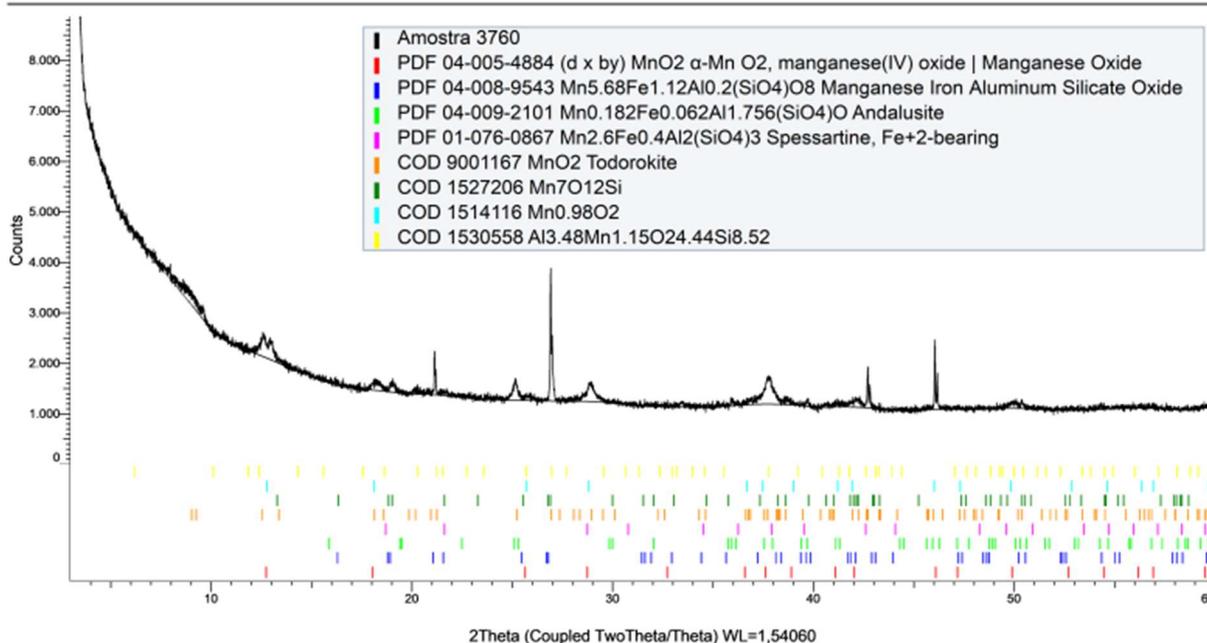
Cabe destacar que o OGr com essa estrutura em pequenas membranas e filamentos entre si em formato de “sanfona”, mesmo que tenham alguns orifícios abertos em sua estrutura, ainda assim, não obteve modificações ao passar o O<sub>3</sub>, fisicamente as estruturas permaneceram sem alterações significativas, ao comparar antes e após esse gás passar.

O catalisador comercial também foi avaliado pela técnica de Detector de Energia Dispersiva (EDS) e, os resultados apresentados na Tabela 3:

**Tabela 3** – Composição química obtida por EDS para o catalisador comercial.

<b>Elemento</b>	<b>Massa %</b>	<b>Molar %</b>
<b>Alumínio</b>	12	12
<b>Silício</b>	11	11
<b>Manganês</b>	30	14
<b>Ferro</b>	10	5
<b>Oxigênio</b>	36	59

Os dados da Tabela 3 sugerem que o manganês e o oxigênio são os elementos majoritários encontrados no catalisador comercial com um percentual em massa de 30% e 36%, respectivamente. Os elementos alumínio, silício e ferro estão presentes em concentrações significativas, indicando uma possível contaminação do catalisador, ou um baixo nível de pureza do mesmo (Lima, 2016). Esses resultados estão bem acima do esperado nos resultados da literatura (Namdari et., al., 2021) observando que esse catalisador comercial tem elementos que possam auxiliar na degradação de ozônio. Essa mesma amostra foi também analisada por DRX (Figura 10) e mostrou que há majoritariamente óxido de manganês e fases minoritárias contendo silício e alumínio, entre outros elementos, evidenciando a contaminação desse catalisador.

**Amostra 3760**

**Figura 10:** Difratoograma de raios-x do catalisador comercial.

#### 4.1.4. Comparação com a literatura

Os dados da Tabela 4 mostram uma comparação dos principais resultados obtidos neste estudo (usando as concentrações de  $O_3$  de 0,077 ppm, 0,5 ppm, 1,0 ppm e 2,0 ppm com 60 minutos de teste, temperatura em média de  $25^\circ C$ , umidade relativa em média de 26%, GHSV, a conversão de  $O_3$  (%) e taxa de reação) com dados da literatura. Os valores típicos de GHSV, dependem de cada catalisador, a exemplo disso, estão os valores:  $60 L g^{-1}h^{-1}$ ,  $540 L g^{-1}h^{-1}$ , esses valores são para (mistura de OGr com  $Cu_2O$ ; e para OG, grafeno, mistura de OG com  $MnO_2$ , 7,50% $MnO_2@GR$ ,  $\alpha$ ), são códigos criados e nomes criados pelos autores (GONG, et, al, 2018; Zhu, et al, 2021).

Cabe destacar que nos testes feitos nesse estudo se utilizou menor concentração de  $O_3$ , em função de que as concentrações residuais esperadas de ozônio, nos ambientes internos de interesse, devem ser  $< 0,5$  ppm. Nos estudos da literatura foram utilizadas maiores concentrações (20 a 50 ppm).

Gong et., al., (2018) sintetizaram um catalisador composto de óxido de cobre e óxido de grafeno reduzido ( $Cu_2O/OGr$ ). O catalisador foi preparado in situ com nanopartículas ultrafinas de  $Cu_2O$  (3 nm). Enquanto o OGr apresentou uma conversão

de 60% após 10 h de teste, o compósito manteve conversão elevada (98%). Mesmo na presença de umidade relativa elevada (90%) o Cu<sub>2</sub>O/OGr mantém a conversão do O<sub>3</sub> com pequena diminuição na taxa de reação ( $0,88 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) quando comparada ao teste feito com o gás seco ( $0,92 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Os autores atribuíram bom desempenho do catalisador às nanopartículas cúbicas ultrafinas de Cu<sub>2</sub>O ancoradas em rGO. O grafeno com defeitos, introduzido no catalisador, promove o transporte de carga e favorece a ativação de espécies moleculares. A alta atividade catalítica do compósito Cu<sub>2</sub>O/OGr pode ser atribuída a algum efeito sinérgico entre as fases sólidas OGr e Cu<sub>2</sub>O ultrafina, o que provavelmente facilita a transferência necessária de densidade eletrônica no processo catalítico.

Zhu et., al., (2021) sintetizaram um catalisador e colocaram essa nomenclatura de (MnO<sub>2</sub>@GR) com estrutura hierárquica constituído de uma nanofibra de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> encapsulada em camadas de grafeno (GR). Os autores avaliaram o catalisador em concentrações elevadas de O<sub>3</sub> (20 e 50 ppm) em diversos tempos de reação (1, 10 20 e 100 h), em temperatura ambiente e em 20 e 90% de umidade relativa. Foram também avaliados individualmente o grafeno (GR), OG, um compósito OG/MnO<sub>2</sub> e  $\alpha$ MnO<sub>2</sub>. O catalisador de pior desempenho foi o OG que apresentou baixa conversão (< 1%) e taxa de reação ( $0,3 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). O  $\alpha$ MnO<sub>2</sub>. OG/MnO<sub>2</sub> apresentaram desempenhos similares ( $10\text{-}11 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) o que confirma a baixa atividade do OG frente ao ozônio. A conversão melhor significativamente (100%, até 20 h) na presença do compósito MnO<sub>2</sub>@GR. O aumento do tempo de reação (100 h) baixa pouco a conversão (80%) com uma alta de taxa de reação ( $91 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Os resultados obtidos nesse trabalho foram coerentes com os reportados na literatura. A baixa reatividade do OG frente ao O<sub>3</sub> foi verificada nesses estudos, enquanto o OGr apresentou bem melhor desempenho. Levando em consideração a taxa de reação obtida somente com o OGr ( $39 \times 10^{-6} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), num tempo curto de reação, pode-se considerar que o mesmo é competitivo com os catalisadores de maior desempenho reportados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Comparação dos principais resultados obtidos na degradação do ozônio com a literatura.

Código	Conc.O <sub>3</sub>	t reação	T	UR	GHSV	Conversão O <sub>3</sub>	taxa de reação	Referência
Catalisador	(ppm)	(h)	(°C)		(L g cat <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	(%)	(10 <sup>-6</sup> mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	
OG	2	1	25± 2°C	26±1%	16	48	0,77	Esse trabalho
OGr	2	1	25±2°C	26±1%	529	79	39,3	"
CAG	2	1	25±2°C	26±1%	6	100	0,6	"
Cat. Comercial	2	1	25±2°C	26±1%	2	74	0,2	"
OGr	20	8	25	gás seco	60	60	nd	Gong et al. (2018a)
Cu <sub>2</sub> O/OGr	20	1	25	90	60	98	0,0149	"
Cu <sub>2</sub> O/OGr	20	10	25	gás seco	60	100	0,0146	"
OG	50	20	25	20	540	<1	0,3	Zhu, et al (2021)
GR	50	20	25	20	540	97	8	"
OG/MnO <sub>2</sub>	50	20	25	20	540	15	10	"
αMnO <sub>2</sub>	50	20	25	20	540	25	11	"
7,50% MnO <sub>2</sub> @GR	50	20	25	20	540	100	18	"
7,50% MnO <sub>2</sub> @GR	50	100	25	20	540	80	91	"

Cu<sub>2</sub>O/rGO - mistura de óxido de cobre com óxido de grafeno reduzido; GO/MnO<sub>2</sub> - óxido de manganês com óxido de grafeno; 7,50%MnO<sub>2</sub>@GR – mistura de óxido de manganês com grafeno; GR – grafeno; OGr – óxido de grafeno reduzido; OG – óxido de grafeno.

## 5. Conclusão

O presente trabalho abordou a degradação de ozônio ( $O_3$ ) em ambientes internos, explorando diferentes catalisadores e métodos de análise. Dentre os diferentes catalisadores testados nesse estudo, o OGr foi o que apresentou melhor desempenho, devido à alta eficiência na degradação do ozônio em concentrações mais baixas, com uma conversão próxima a 100%. No entanto, à medida que a concentração de  $O_3$  aumentou, a eficiência do OGr diminuiu, sugerindo uma saturação do catalisador. Esse comportamento deve estar associado à composição do OGr que apresenta sítios de alta reatividade, gerados durante o tratamento térmico para sua obtenção.

O fraco desempenho do OG pode ser atribuído a presença de espécies oxigenadas na sua superfície, as quais não tem afinidade pelo  $O_3$ , de forma que o mesmo não é retido na superfície do catalisador.

O carvão ativado e o catalisador comercial, mesmo com valores abaixo de taxa de reação, apresentaram conversão de  $O_3$  ~100% na maioria das concentrações testadas. Contudo, os catalisadores demonstraram uma eficiência menor, especialmente em concentrações mais altas de ozônio. Esse comportamento sugere que apesar da baixa reatividade, esses catalisadores conseguem reter o  $O_3$ , a despeito de massas bem maiores de catalisador.

Por outro lado, a zeólita modificada com Mn, não apresenta características desejáveis para ser usada como catalisador. Isso pode ser atribuído a uma combinação de fatores, incluindo a estrutura e composição do material, bem como sua capacidade de interação com ozônio e outros componentes do ambiente. Essas observações ressaltam a importância de selecionar cuidadosamente os materiais catalíticos com base em suas propriedades específicas e potencial de aplicação em processos de remoção de ozônio em ambientes internos.

## Referências

- 1 - Abdelaziz, A. A., Ishijima, T., Osawa, N., & Seto, T. (2019). Quantitative Analysis of Ozone and Nitrogen Oxides Produced by a Low Power Miniaturized Surface Dielectric Barrier Discharge: Effect of Oxygen Content and Humidity Level. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39(1). <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9942-y>
- 2 - Alonso, J. M., Valdés, M., Calleja, A. J., Ribas, J., & Losada, J. (2003). High-Frequency Testing and Modeling of Silent Discharge Ozone Generators. *Ozone: Science and Engineering*, 25(5). <https://doi.org/10.1080/01919510390481685>
- 3 - Clavo, B., Martínez-Sánchez, G., Rodríguez-Esparragón, F., Rodríguez-Abreu, D., Galván, S., Aguiar-Bujanda, D., Díaz-Garrido, J. A., Cañas, S., Torres-Mata, L. B., Fabelo, H., Téllez, T., Santana-Rodríguez, N., Fernández-Pérez, L., & Marrero-Callico, G. (2021). Modulation by ozone therapy of oxidative stress in chemotherapy-induced peripheral neuropathy: The background for a randomized clinical trial. In *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 22, Issue 6). <https://doi.org/10.3390/ijms22062802>
- 4 - Dimitriou, MA. (1990). *Design\_Guidance\_Manual\_for\_Ozone\_Systems*. International Ozone Association (10A). Pan American Committee.
- 5 - Ding, J. N., Liu, Y. B., Yuan, N. Y., Ding, G. Q., Fan, Y., & Yu, C. T. (2012). The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. *Diamond and Related Materials*, 21. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.004>
- 6 - Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 39, Issue 1). <https://doi.org/10.1039/b917103g>
- 7 - Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: Relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1). <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>
- 8 - Epelle, E. I., Macfarlane, A., Cusack, M., Burns, A., Okolie, J. A., Mackay, W., Rateb, M., & Yaseen, M. (2023). Ozone application in different industries: A review of recent developments. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 454). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140188>
- 9 - Gallo, S., & Scribante, A. (2021). Ozone therapy in dentistry: From traditional applications towards innovative ones. A review of the literature. *IOP Conference*

Series: Earth and Environmental Science, 707(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/707/1/012001>

10 - Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3). <https://doi.org/10.1038/nmat1849>

11 - Gong, S., Chen, J., Wu, X., Han, N., & Chen, Y. (2018). In-situ synthesis of Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide composite as an effective catalyst for ozone decomposition. *Catalysis Communications*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.12.003>

12 - Kogelschatz, U., & Baessler, P. (1987). Determination Of Nitrous Oxide And Dinitrogen Pentoxide Concentrations In The Output Of Air-Fed Ozone Generators Of High Power Density. *Ozone: Science & Engineering*, 9(3). <https://doi.org/10.1080/01919518708552335>

13 - Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. In *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (Vol. 23, Issue 1). <https://doi.org/10.1023/A:1022470901385>

14 - Li, X., Ma, J., & He, H. (2020). Recent advances in catalytic decomposition of ozone. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 94, 14–31. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.058>

15 - Lima, M., Felix, E., & Cardoso, A. (2021). APLICAÇÕES E IMPLICAÇÕES DO OZÔNIO NA INDÚSTRIA, AMBIENTE E SAÚDE. *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>

16 - LIMA, M. T. Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica. São Carlos/SP. 2016. 320 p. Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. Brasil.

17 - Ma, J., Cao, R., Dang, Y., & Wang, J. (2021). A recent progress of room-temperature airborne ozone decomposition catalysts. *Chinese Chemical Letters*, 32(10), 2985–2993. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.03.031>.

18 - MARASCHIN, G. T. Preparação de Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. Porto Alegre/RS. 2016. 99p. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

- 19 - Namdari, M., Lee, C.-S., & Haghghat, F. (2021). Active ozone removal technologies for a safe indoor environment: A comprehensive review. *Building and Environment*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107370>
- 20 - Nazaroff, W. W., & Weschler, C. J. (2022). Indoor ozone: Concentrations and influencing factors. In *Indoor Air* (Vol. 32, Issue 1). <https://doi.org/10.1111/ina.12942>.
- 21 - Organização Mundial de Saúde. Disponível em <<https://www.who.int/>> Acesso em: 17 de março de 2024.
- 22 - Petrucci, J. F. da S., Barreto, D. N., Dias, M. A., Felix, E. P., & Cardoso, A. A. (2022). Analytical methods applied for ozone gas detection: A review. In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 149). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116552>.
- 23 - Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 36, Issue 5). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003>.
- 24 - Torigoe, Y., Iwasaki, A., Namihira, T., & Wang, D. (2019). Ethylene decomposition by nanosecond pulsed discharge and evaluation of by-products. *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, 12(2).
- 25 - Weschler, C. J. (2000). Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry. *Indoor Air*, 10(4), 269–288. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0668.2000.010004269.x>
- 26 - An Wong, C. H., Sofer, Z., Kubešová, M., Kučera, J., Matějková, S., & Pumera, M. (2014). Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(38). <https://doi.org/10.1073/pnas.1413389111>
- 27 - Xu, A., Liu, P., Chen, H., Long, D., Lu, M., & Chen, X. (2022). A composite graphene aerogel for real-time degradation of low-concentration ozone: The synergetic effect of defects. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107530>
- 28 - Yang, S., Nie, J., Wei, F., & Yang, X. (2016). Removal of ozone by carbon nanotubes/quartz fiber film. *Environmental Science and Technology*, 50(17). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02563>
- 29 - YUAN, B. et al. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the

crystallization behavior and mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 411–420, 2014.

30 - Yuan, D., Wang, Z., Ding, C., He, Y., Whiddon, R., & Cen, K. (2016). Ozone production in parallel multichannel dielectric barrier discharge from oxygen and air: The influence of gas pressure. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(45). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/45/455203>

31 - Yeo Il Yoon, I. H. B. and S. to P. (n.d.). Enhancement of H<sub>2</sub> Production by Combination with CO<sub>2</sub> Absorption in Steam Methane Reforming in Bench Scale 843.

32 - Zhu, G., Zhu, W., Lou, Y., Ma, J., Yao, W., Zong, R., & Zhu, Y. (2021). Encapsulate  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanofiber within graphene layer to tune surface electronic structure for efficient ozone decomposition. *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24424-x>

33 - Zhu, Y., Yang, L., Ma, J., Fang, Y., Yang, J., Chen, X., Zheng, J., Zhang, S., Chen, W., Pan, C., Zhang, B., Qiu, X., Luo, Z., Wang, J., & Guo, Y. (2023). Rapid Ozone Decomposition over Water-activated Monolithic MoO<sub>3</sub>/Graphdiyne Nanowalls under High Humidity. *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(39). <https://doi.org/10.1002/anie.202309158>

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Formação de Contaminantes

Na implementação de métodos de análise dos contaminantes nitrogenados, incluindo nitrito e N-total em soluções aquosas, obteve-se resultados satisfatórios e esperados na comparação com outros métodos. As curvas de calibração para esses analitos indicaram boa linearidade.

Ao otimizar o Método Iodométrico de análise usando uma solução de tiosulfato de sódio 0,025 M, observou-se resultados mais precisos comparado com a solução de concentração de 0,1 M. A partir desses testes continuou-se com a titulação em 0,025 M no método iodométrico.

Foi observada uma mudança de cor, não esperada, nas soluções de KI 2% ozonizadas e tituladas com tiosulfato de sódio nas duas concentrações testadas (0,1 M e 0,025 M), quando se utilizou ar zero como gás de alimentação. Verificou-se uma mudança de cor de incolor para marrom com intensidades diferentes da cor.

Verificando também o tempo após a finalização das titulações que predominava em 2 e 7 minutos até o surgimento de cor marrom para 0,1 M e 0,025 M, respectivamente, observando que há compostos nitrogenados gerados ao ozonizar KI. Entretanto, quando se utilizou O<sub>2</sub>, mesmo em vazões diferentes (0,5, 2 e 4 L/min), não se verificou o surgimento de coloração marrom, após a titulação, mesmo após um longo período (24 h).

O Método Espectrofotométrico (absorção em 254 nm) revelou-se mais confiável que o método Iodométrico para análise de ozônio, especialmente quando o gás de alimentação foi o Ar Zero. As concentrações medidas por esse método resultaram em valores muito menores de concentração de O<sub>3</sub>, quando comparados com os resultados do método Iodométrico, ao utilizar Ar zero como gás de alimentação. Por outro lado, os resultados de ambos os métodos foram similares quando se utilizou O<sub>2</sub> como gás de alimentação. A presença de contaminantes que reagem com KI foi observada, com a solução de nitrito resultando em mudança de coloração após o ponto final da titulação. Surpreendentemente, a umidade relativa do gás de alimentação, afetou a geração de contaminantes, com a vazão acima de 20 L min<sup>-1</sup> diminuindo a produção de nitrito. A solução de nitrito e nitrato, não ozonizadas, foram

adicionadas a solução de KI, para verificar a possível reação dessas espécies. Esses testes indicaram que somente em presença de nitrito ocorre uma mudança de coloração após a titulação. Ao utilizar o ar zero, contribui por ser de baixo custo e no modo intermitente de ozônio em níveis muito baixos ou até mesmo nulos de contaminantes, e é claro, com condições adequadas ao uso.

O estudo observou-se a geração de contaminantes como nitrito e nitrato em fase aquosa, levando à diminuição do pH devido à presença de HNO<sub>3</sub> e HNO<sub>2</sub>. Surpreendentemente, o nitrito diminuiu em concentrações mais altas do que o esperado nos borbulhadores, comparando com o N-total. No modo intermitente, houve baixa geração de N-total e nitrito, enquanto a produção de ozônio aumentou.

## **6.2 Degradação de Ozônio**

Os diferentes catalisadores testados, incluindo óxido de grafeno, o óxido de grafeno reduzido, zeólitas 4A modificada com manganês, carvão ativado granular e o macerado, além do catalisador comercial, demonstraram desempenhos variados ao longo dos testes. O óxido de grafeno reduzido apresentou o melhor desempenho, atribuído à sua composição com sítios ativos de alta reatividade, facilitando a degradação do ozônio. Por outro lado, o fraco desempenho do óxido de grafeno pode ser atribuído à presença de espécies oxigenadas em sua superfície, com pouca afinidade pelo O<sub>3</sub>.

O carvão ativado e o catalisador comercial, mostraram capacidade de retenção de O<sub>3</sub>, apesar de taxas de reação mais baixas, sugerindo que podem ser eficazes na remoção do ozônio, mesmo com menor quantidade de catalisador. No entanto, a zeólita modificada com Mn não se mostrou promissora como catalisador, devido as características das zeólitas, mesmo modificada com Mn.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELAZIZ, A.A., Ishijima, T., Osawa, N. et al. **Quantitative Analysis of Ozone and Nitrogen Oxides Produced by a Low Power Miniaturized Surface Dielectric Barrier Discharge: Effect of Oxygen Content and Humidity Level.** *Plasma Chem Plasma Process* 39, 165–185 (2019).

ALONSO JM, Valdés M, Calleja AJ, Ribas J, Losada J. **High Frequency Testing and Modeling of Silent Discharge Ozone Generators.** *Ozone: Science & Engineering.* 2003; 25(5):363-376.

ARPINI, C. A. A. **Construção e Aplicação de um Reator de Plasma de Barreira Dielétrica na Degradação de Diclorometano.** Florianópolis, 2017, 101p. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

BOCCI, V., Zanardi, I., & Travagli, V. (2011). **Oxygen/ozone as a medical gas mixture. A critical evaluation of the various methods clarifies positive and negative aspects.** In *Medical Gas Research* (Vol. 1, Issue 1). <https://doi.org/10.1186/2045-9912-1-6>.

BOURGEOIS, I., Peischl, J., Andrew Neuman, J., Brown, S. S., Thompson, C. R., Aikin, K. C., Allen, H. M., Angot, H., Apel, E. C., Baublitz, C. B., Brewer, J. F., Campuzano-Jost, P., Commane, R., Crouse, J. D., Daube, B. C., DiGangi, J. P., Diskin, G. S., Emmons, L. K., Fiore, A. M., ... Ryerson, T. B. (2021). **Large contribution of biomass burning emissions to ozone throughout the global remote troposphere.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 118(52). <https://doi.org/10.1073/pnas.2109628118>

BUCCO, M.V.S. **Construção e Testes de validação de Amostradores Passivos para Dióxido de Nitrogênio e Ozônio.** Curitiba, 2010, 114p. Dissertação (Mestrado em Meio ambiente Urbano e Industrial). Universidade Federal do Paraná, Brasil.

BRASIL. ANVISA. Nova Técnica 108/2020. **O uso do ozônio como produto desinfetante durante a pandemia causada pelo novo coronavírus (Sars-CoV-2)**, 2020.5 p.

BRASIL. Ministério da Economia. Secretaria do Trabalho. **Norma Regulamentadora 15 (NR-15)**, 2018. 82 p.

BRASIL. ANVISA. Resolução-re nº 9, de 16 de janeiro de 2003. **Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior**, 2003. 14 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Utilização do gás ozônio e da ozonioterapia no combate à disseminação da doença causada pelo novo coronavírus (COVID-19)**, Departamento de Gestão e Incorporação de Tecnologias e inovação em saúde – DGITIS/SCTIE. Brasília-DF, abril/2020.

BRAUN, D., Kuchler, U., & Pietsch, G. (1988). **Behaviour of NO<sub>x</sub> in air-fed ozonizers.** *Pure and Applied Chemistry*, 60(5).  
<https://doi.org/10.1351/pac198860050741>.

CLAVO, Bernardino, et al. **Modulation by Ozone Therapy of Oxidative Stress in Chemotherapy-Induced Peripheral Neuropathy: The Background for a Randomized Clinical Trial.** *int.J. Mol. Sci.*2021, 22, 2802.  
<https://doi.org/10.3390/ijms22062802>.

CUEVAS, C. A., Fernandez, R. P., Kinnison, D. E., Li, Q., Lamarque, J. F., Trabelsi, T., Francisco, J. S., Solomon, S., & Saiz-Lopez, A. (2022). **The influence of iodine on the Antarctic stratospheric ozone hole.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 119(7).  
<https://doi.org/10.1073/pnas.2110864119>

DIMITRIOU MA. **Design Guidance Manual for Ozone Systems.** International Ozone Association (10A). Pan American Committee; 1990.

Ding, J. N., Liu, Y. B., Yuan, N. Y., Ding, G. Q., Fan, Y., & Yu, C. T. (2012). **The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction.** Diamond and Related Materials, 21. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.08.004>

Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2010). **The chemistry of graphene oxide.** In Chemical Society Reviews (Vol. 39, Issue 1). <https://doi.org/10.1039/b9171103g>

Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). **Graphene synthesis: Relationship to applications.** Nanoscale, 5(1). <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>

EPA – **United States Environmental Protection Agency.** DISPONÍVEL EM < [Ozone National Ambient Air Quality Standards \(NAAQS\) | US EPA](#) >. Acesso em 04 de abril de 2023.

EPELLE, Emmanuel I., Andrew Macfarlane, Michael Cusack, Anthony Burns, Jude A. Okolie, William Mackay, Mostafa Rateb, Mohammed Yaseen. **Ozone application in different industries: A review of recent developments.** Chemical Engineering Journal, 2023; 454 (2), 140188.

FDA – **Food and Drug Administration, Special Requirements for Specific Devices,** Disponível em < <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=801.415> > Acesso em 25/04/2023.

FRANZBLAU E. **Electrical Discharges Involving The Formation of NO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>.** Journal of Geophysical Research.1991;96(D12):22337-22345.

GALLO, Simone and Scribante, Andrea. **Ozone therapy in dentistry: from traditional applications towards innovative ones. A review of the literature.** IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 707 (2021) 012001.

Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). **The rise of graphene**. *Nature Materials*, 6(3). <https://doi.org/10.1038/nmat1849>

Gong, S., Chen, J., Wu, X., Han, N., & Chen, Y. (2018). **In-situ synthesis of Cu<sub>2</sub>O/reduced graphene oxide composite as effective catalyst for ozone decomposition**. *Catalysis Communications*, 106. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.12.003>

GUO, C., Gao, Z., & Shen, J. (2019). **Emission rates of indoor ozone emission devices: A literature review**. In *Building and Environment* (Vol. 158). <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.05.024>.

HAMMADI, N., Ouiddir, R., Tilmatine, A., Remaoun, S. M., & Medles, K. (2012). **Experimental investigation of the dielectric barrier discharge using design of experiments**. *Scientia Iranica*, 19(3). <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.06.011>.

KAIGAN, Takase O, Todo Y, Yamanashi I. **Corrosion resistance of ozone generator electrode**. *Ozone: Science and Engineering*. 1997;19(2):169-178.

KOGELSCHATZ, U., & Baessler, P. (1987). **Determination Of Nitrous Oxide And Dinitrogen Pentoxide Concentrations In The Output Of Air-Fed Ozone Generators Of High Power Density**. *Ozone: Science & Engineering*, 9(3). <https://doi.org/10.1080/01919518708552335>.

KOGELSCHATZ U. **Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications**. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003;23:1-46.

**LEI 14.648/2023**. Disponível: < <https://www.gov.br> >. Acesso em 05 de março de 2023.

Li, X., Ma, J., & He, H. (2020). **Recent advances in catalytic decomposition of ozone**. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 94, 14–31. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.058>

LIMA, M., Felix, E., & Cardoso, A. (2021). **APLICAÇÕES E IMPLICAÇÕES DO OZÔNIO NA INDÚSTRIA, AMBIENTE E SAÚDE.** *Química Nova*. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170759>.

Namdari, M., Lee, C.-S., & Haghghat, F. (2021). **Active ozone removal technologies for a safe indoor environment: A comprehensive review.** *Building and Environment*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107370>

Ma, J., Cao, R., Dang, Y., & Wang, J. (2021). **A recent progress of room-temperature airborne ozone decomposition catalysts.** *Chinese Chemical Letters*, 32(10), 2985–2993. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.03.031>

MARASCHIN, G. T. **Preparação de Óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável.** Porto Alegre. 2016. 99p. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

NAZAROFF, W. W., & Weschler, C. J. (2022). **Indoor ozone: Concentrations and influencing factors.** In *Indoor Air* (Vol. 32, Issue 1). <https://doi.org/10.1111/ina.12942>.

NETO, F.M. **Eficiência do plasma de descarga em barreira dielétrica nas alterações físico-químicas do polietileno de alta densidade e do titânio.** Natal, 2020, 88p. dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil.

OSHAS-US, (*Occupational Safety and Health Administration*). < [Ozone in Workplace Atmospheres \(Impregnated Glass Fiber Filter\) \(osha.gov\)](https://www.osha.gov)> Acesso em 23 de abril de 2023

PETRUCI, J. F. da S., Barreto, D. N., Dias, M. A., Felix, E. P., & Cardoso, A. A. (2022). **Analytical methods applied for ozone gas detection: A review.** In *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* (Vol. 149). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116552>.

RAKNESS, K., Gordon, G., Langlais, B., Masschelein, W., Matsumoto, N., Richard, Y., Robson, C. M., & Somiya, I. (1996). **Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator.** In *Ozone: Science and Engineering* (Vol. 18, Issue 3). <https://doi.org/10.1080/01919519608547327>.

REI, F., & Farias, V. C. (2018). **30 anos do Protocolo de Montreal: uma história de sucesso do Direito Ambiental Internacional.** *Revista de Direito Internacional*, 14(3). <https://doi.org/10.5102/rdi.v14i3.4684>.

RUBIN, M. B. **The History of Ozone. IV. The Isolation of Pure Ozone and Determination of its Physical Properties (1).** *Bulletin for the History of Chemistry*. Washington, v.29, n.2, p. 99-106, 2004.

Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K. (2011). **A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites.** In *Progress in Polymer Science* (Oxford) (Vol. 36, Issue 5). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003>.

STEINBRECHT, W., Kubistin, D., Plass-Dülmer, C., Davies, J., Tarasick, D. W., von der Gathen, P., Deckelmann, H., Jepsen, N., Kivi, R., Lyall, N., Palm, M., Notholt, J., Kois, B., Oelsner, P., Allaart, M., Piters, A., Gill, M., van Malderen, R., Delcloo, A. W., Cooper, O. R. (2021). **COVID-19 Crisis Reduces Free Tropospheric Ozone Across the Northern Hemisphere.** *Geophysical Research Letters*, 48(5). <https://doi.org/10.1029/2020GL091987>.

Sun, H., Yang, Y., & Huang, Q. (2011). **Preparation and structural variation of graphite oxide and graphene oxide.** *Integrated Ferroelectrics*, 128(1). <https://doi.org/10.1080/10584587.2011.576628>

SUH Y, Patel S, Kaitlyn R, Gandhi J, Joshi G, Smith NL, Khan SA. **Clinical utility of ozone therapy in dental and oral medicine.** Medical Gas Research. 2019 Jul-Sep;9(3):163-167.

VIJAYAN, T., & Patil, J. G. (2010). **High concentration ozone generation in the laboratory for various applications.** *International Journal of Science and Technology Education Research*, 1(6).

WEI, C., Fengzhen Zhang, Yun Hu, Chunhua Feng and Haizhen Wu. **Ozonation in watertreatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application.** Rev Chem Eng 2016.

WILLIAMS, Jonathan. **Como os humanos afetam o ar interno.** Instituto Max Plank Alemanha – Departamento de Química Atmosférica. Disponível em: <[https://www.mpg.de/17915771/mpic\\_jb\\_2021?c=19434836&force\\_lang=de](https://www.mpg.de/17915771/mpic_jb_2021?c=19434836&force_lang=de)>. Acesso em 14 de abril de 2023.

Wong, An C. H., Sofer, Z., Kubešová, M., Kučera, J., Matějková, S., & Pumera, M. (2014). **Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements.** *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(38). <https://doi.org/10.1073/pnas.1413389111>

Xu, A., Liu, P., Chen, H., Long, D., Lu, M., & Chen, X. (2022). **A composite graphene aerogel for real-time degradation of low-concentration ozone: The synergetic effect of defects.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107530>

YUAN D, Wang Z, Ding C, He Y, Whiddon R, Cen K. **Ozone production in parallel multichannel dielectric barrier discharge from oxygen and air: the influence of gas pressure.** *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016;49:455203.

Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K. M., & Hu, Y. (2014). **Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties.** *Chemical Engineering Journal*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.030>

Zhang, H., & Srinivasan, R. (2020). **A systematic review of air quality sensors, guidelines, and measurement studies for indoor air quality management.** In *Sustainability (Switzerland)* (Vol. 12, Issue 21). <https://doi.org/10.3390/su12219045>

ZHENG, Bo, Yu, K., Lu, G., Mao, S., Chen, J., & Fan, F. G. (2010). **Nanoscale discharge electrode for minimizing ozone emission from indoor corona devices.** *Environmental Science and Technology*, 44(16), 6337–6342. <https://doi.org/10.1021/es903917f>.

Zhu, G., Zhu, W., Lou, Y., Ma, J., Yao, W., Zong, R., & Zhu, Y. (2021). **Encapsulate  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanofiber within graphene layer to tune surface electronic structure for efficient ozone decomposition.** *Nature Communications*, 12(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24424-x>

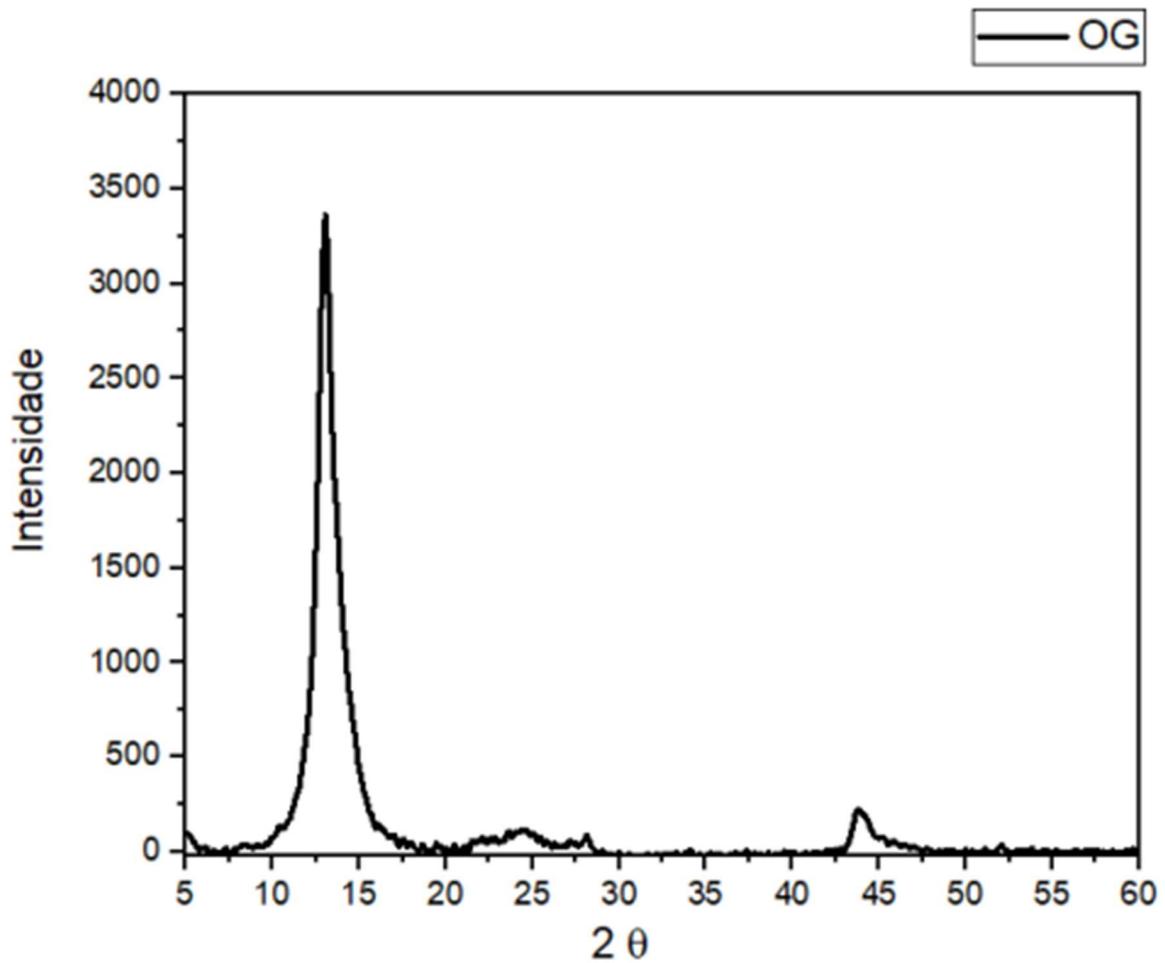
Zhu, Y., Yang, L., Ma, J., Fang, Y., Yang, J., Chen, X., Zheng, J., Zhang, S., Chen, W., Pan, C., Zhang, B., Qiu, X., Luo, Z., Wang, J., & Guo, Y. (2023). **Rapid Ozone Decomposition over Water-activated Monolithic MoO<sub>3</sub>/Graphdiyne Nanowalls under High Humidity.** *Angewandte Chemie - International Edition*, 62(39). <https://doi.org/10.1002/anie.202309158>

## APÊNDICES

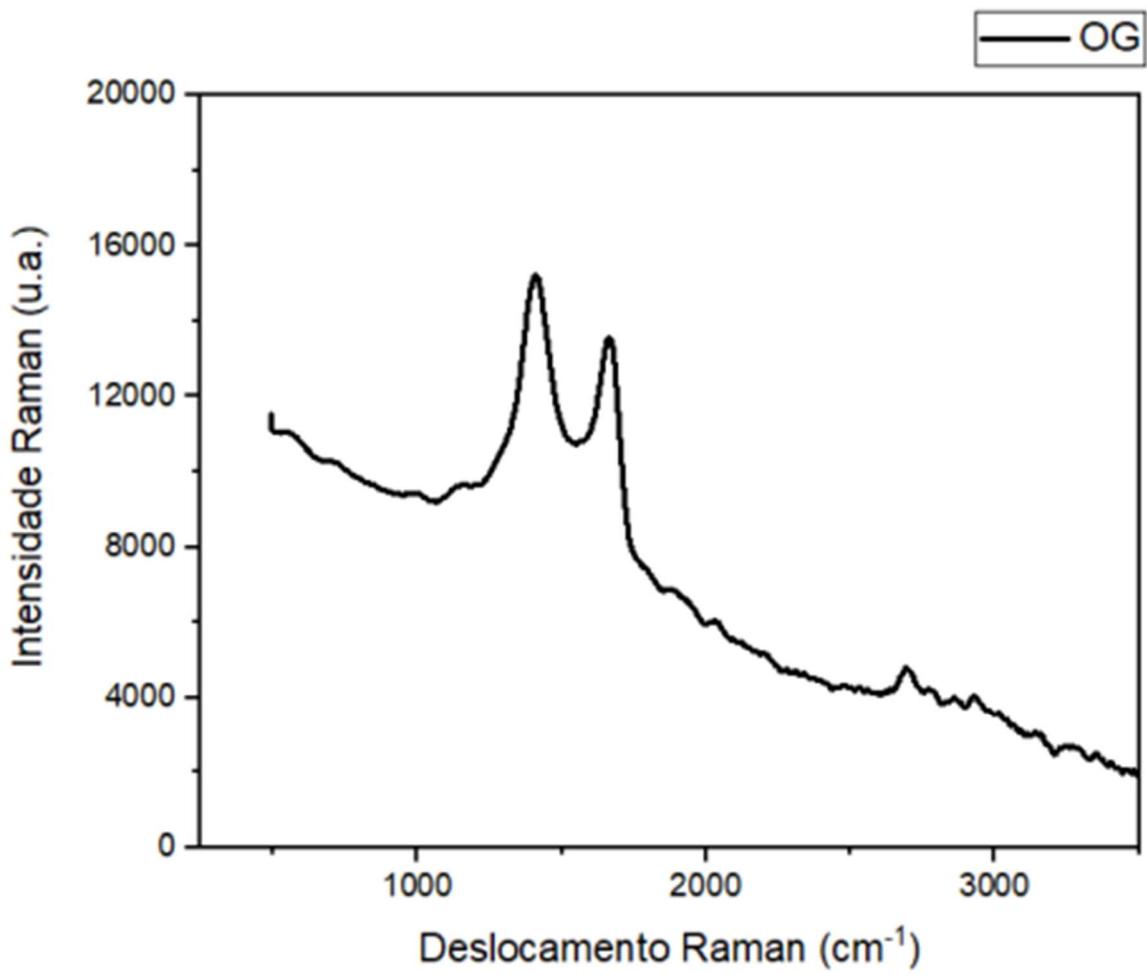
APÊNDICE A: Ficha Técnica de Análise das Amostras OG e OGr (fornecido por Maraschin, 2016)

Nome da Amostra: ÓXIDO DE GRAFENO (OG)

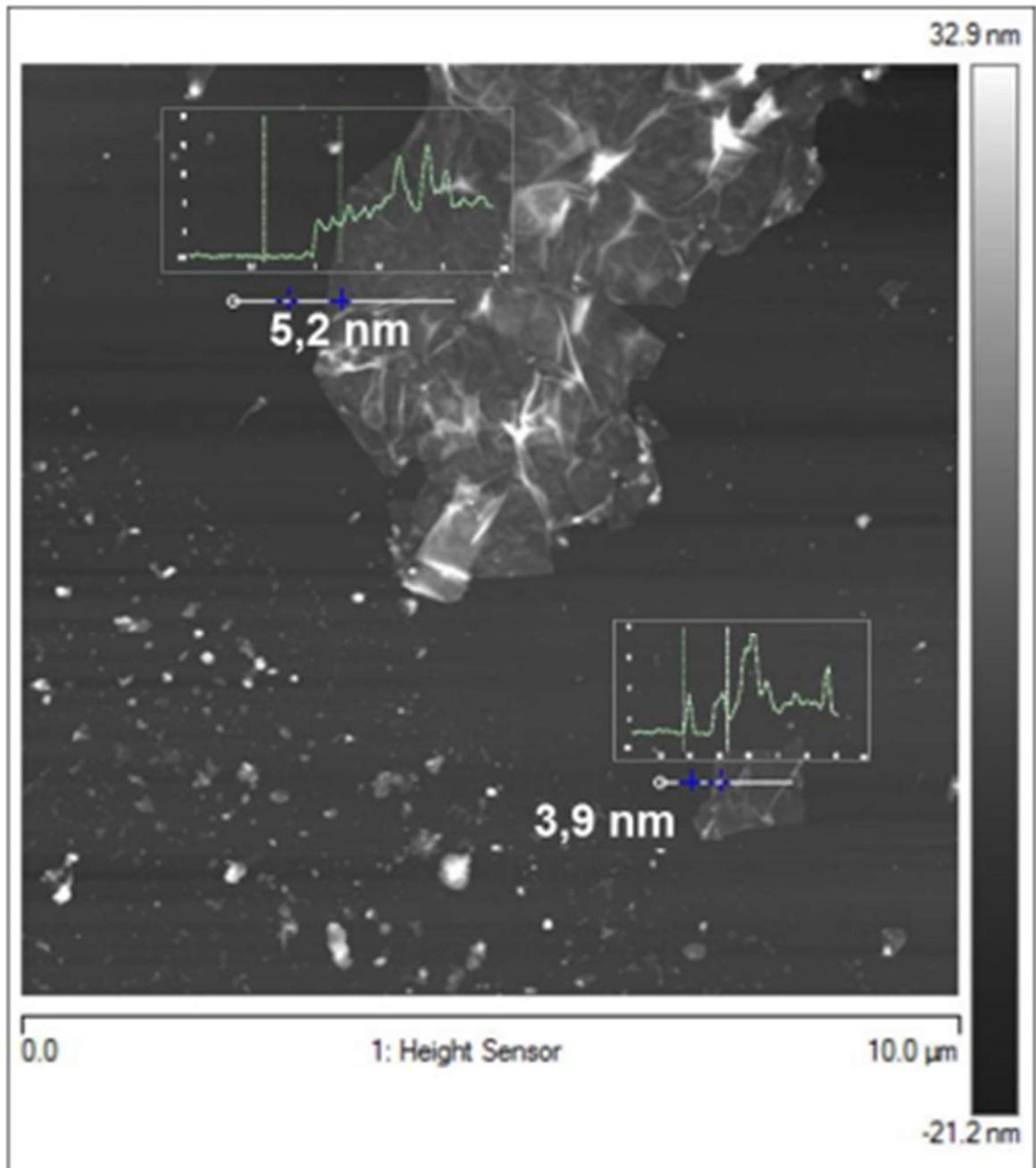
Código da amostra: FN24h



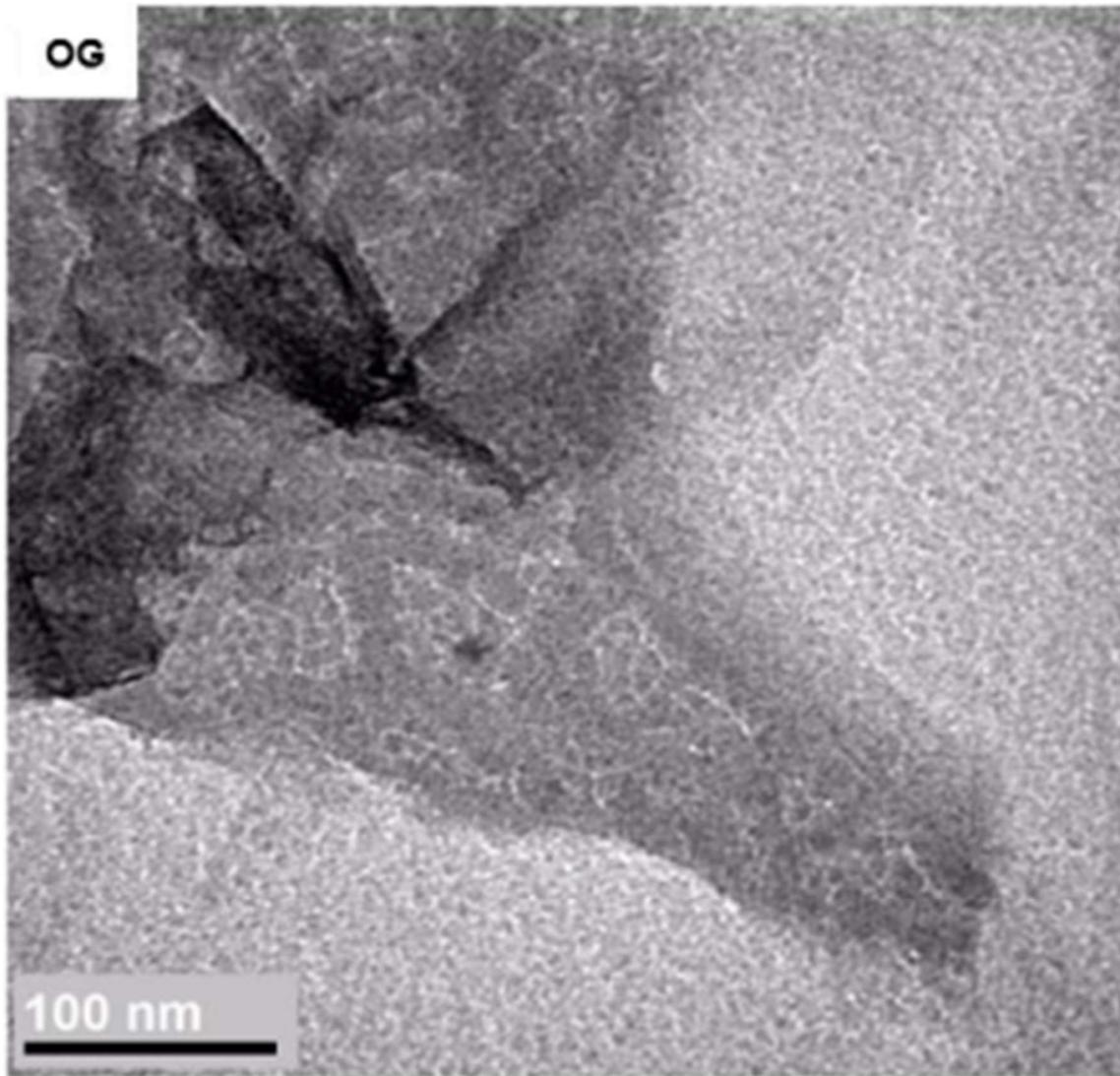
Padrão de DRX para o óxido de grafeno.



Espectro Raman obtido para o óxido de grafeno.



AFM óxido de grafeno.



MET do óxido de grafeno.

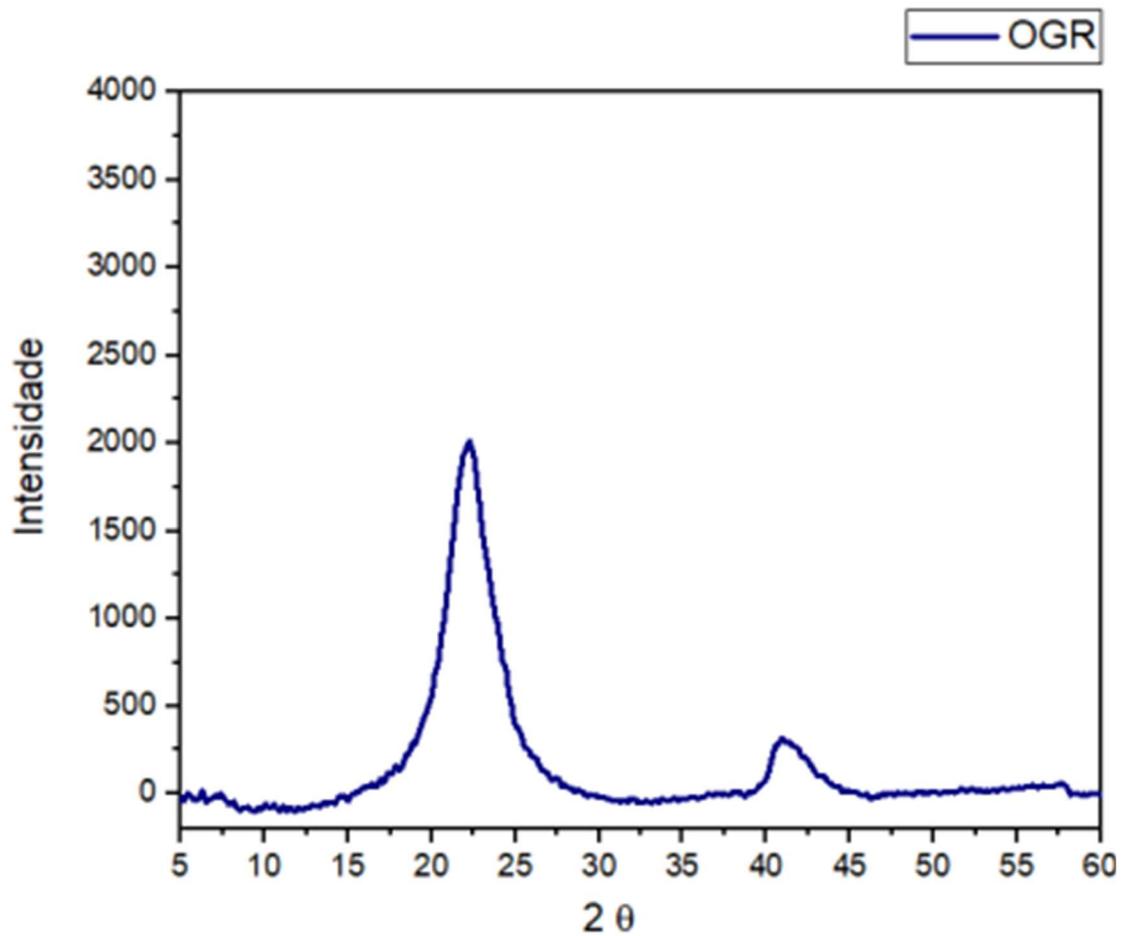
Análise Elementar e Condutividade elétrica

	CHN		Condutividade elétrica (S/cm)
	%C	%O	
GO	70,3	28,7	3,1

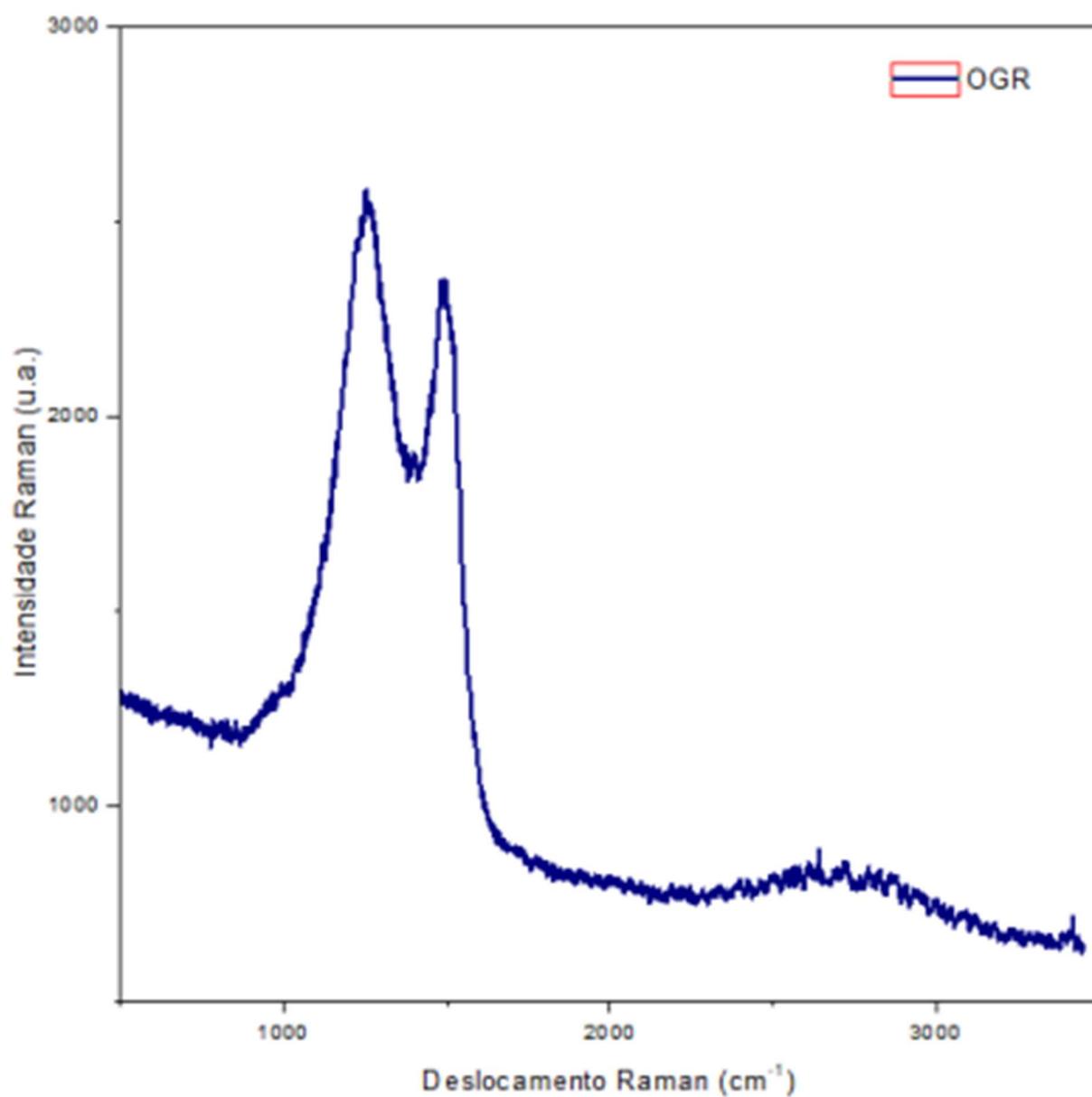
APÊNDICE B: Ficha Técnica de Análise das Amostras OG e OGr (fornecido por Maraschin, 2016)

Nome da Amostra: ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (OGR)

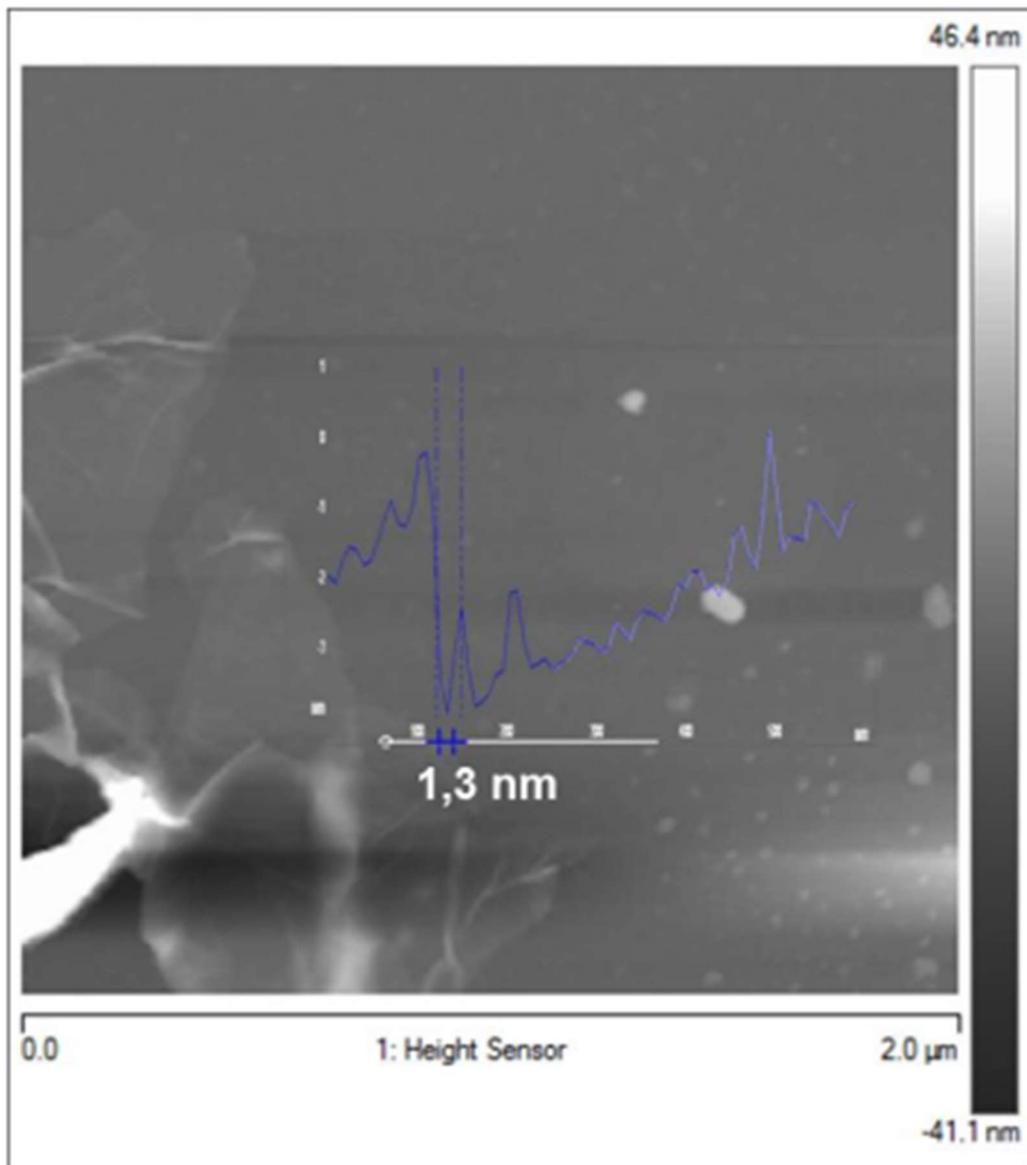
Código da amostra: FN24h10



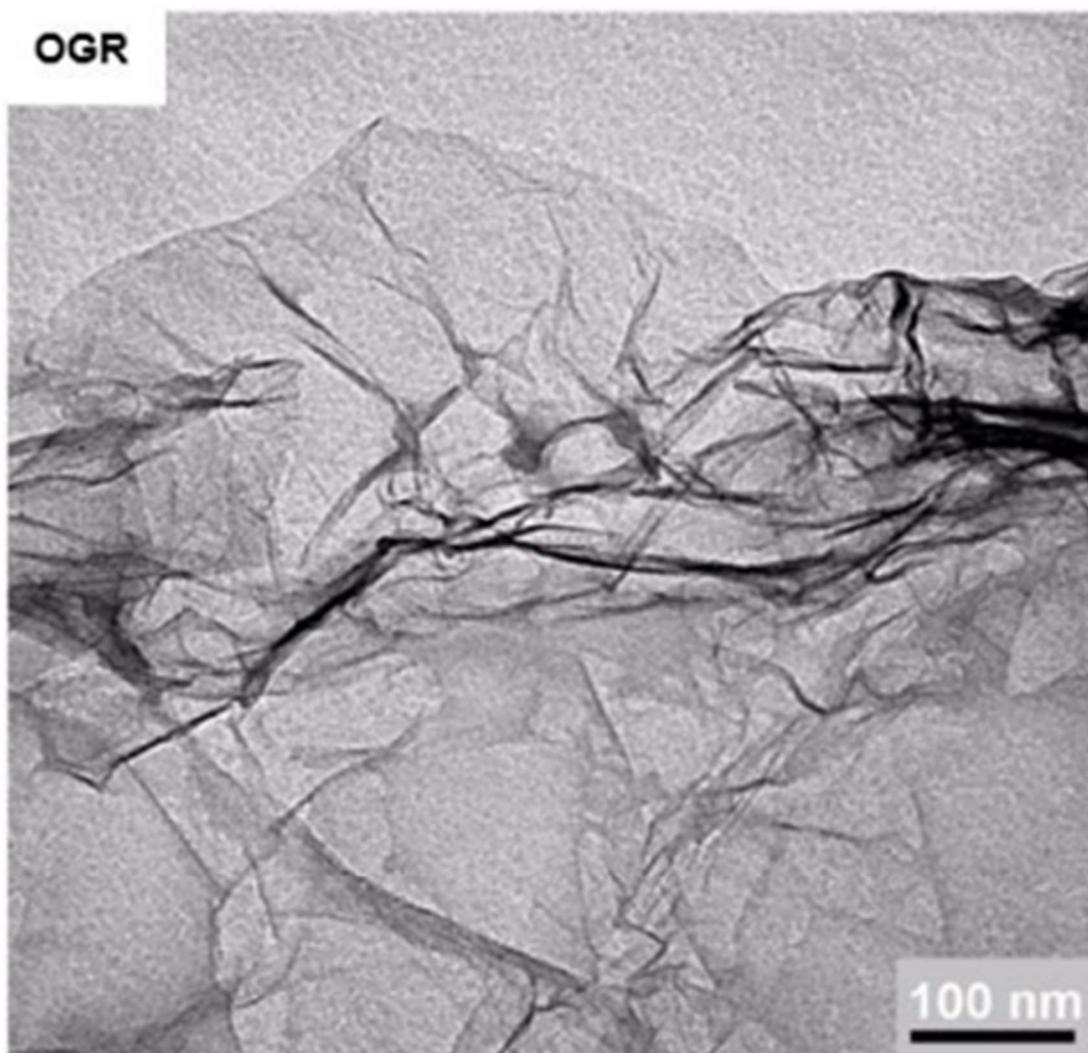
Padrão de DRX para o óxido de grafeno reduzido.



Espectro Raman obtido para o óxido de grafeno reduzido.



AFM do óxido de grafeno reduzido.



MET do óxido de grafeno reduzido.

Análise Elementar e Condutividade elétrica

	CHN		Condutividade elétrica (S/cm)
	%C	%O	
	89,7	10,3	64,9



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo  
Porto Alegre – RS – Brasil  
Fone: (51) 3320-3513  
E-mail: [propesq@pucrs.br](mailto:propesq@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)