

GERAÇÃO SONOQUÍMICA DE OXIDANTES EM SOLUÇÃO AQUOSA SATURADA DE TETRACLORETO DE CARBONO

Sivanildo da Silva Borges

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

Mauro Korn*

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia, Estrada das Barreiras s/n, 41195-001 Salvador - BA

Recebido em 11/6/01; aceito em 8/11/01

SONOCHEMICAL PRODUCTION OF OXIDIZING SPECIES IN WATER SOLUTION SATURATED WITH CARBON TETRACHLORIDE. In this work the CCl_4 degradation in aqueous solution by sonication with 40 kHz commercial ultrasonic bath was investigated. Sonochemical degradation of CCl_4 occur by the cleavage of C-Cl bond into the cavitation bubbles. Oxidation reactions and the pH decreasing in the bulk solution during sonication were attributed to chlorine radicals produced by CCl_4 sonolysis, leading to increase the chloride concentration. The formation of oxidizing agents was evaluated employing I⁻ and Fe²⁺ ion solutions, converted to I₂ and HIO, and Fe³⁺, respectively. The amount of chloride and hydronium ions produced after 3 min of irradiation was 11.52 and 12.19 mmol, respectively, suggesting that the same reaction was involved to produce these ions. Fe²⁺ oxidation and the pH variation were monitored to estimate chlorine radical formation rate in the presence (0.107 $\mu\text{mol s}^{-1}$) and absence (0.092 $\mu\text{mol s}^{-1}$) of metallic ion during the first minute of sonication.

Keywords: sonochemical reactions; oxidizing species generation; carbon tetrachloride sonolysis.

INTRODUÇÃO

Os efeitos químicos provocados pelos ultra-sons ocorrem devido ao fenômeno da cavitação acústica, que é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas ultra-sônicas de baixa frequência (< 1 MHz)¹. As ondas ultra-sônicas se propagam através de um líquido em ciclos alternados de compressão e expansão, porém, caso a onda acústica tenha pressão suficientemente alta, pode vencer as forças intermoleculares num ponto do líquido, criando uma cavidade para a qual podem se difundir, durante a etapa de expansão, os gases e vapores presentes no líquido. Na etapa de compressão os gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando em aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso². O colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas (5200 K) e pressões da ordem de centenas de atmosferas^{3,4}.

O processo de cavitação e as temperaturas geradas no colapso são fortemente dependentes da pressão de vapor do solvente. Assim, moléculas de solventes com altas pressões de vapor (e.g. moléculas de água) podem penetrar nas cavidades e, no momento do colapso, sofrerem sonólise, resultando na formação de novos produtos (e.g. H₂ e H₂O₂).

Propriedades físico-químicas dos gases dissolvidos (condutividade térmica, capacidade calorífica, pressão parcial e solubilidade no solvente) garantirão a eficiência da cavitação e, conseqüentemente, da sonólise^{5,6}. Em outra aproximação, sabe-se que a eficiência de cavitação depende da frequência e amplitude das ondas acústicas, potência do sonificador, bem como da tensão superficial, força iônica

e temperatura do meio solvente⁷. Também, a presença de sólidos favorece à cavitação no meio irradiado^{8,9}.

As reações induzidas pelos ultra-sons iniciam-se com a ativação e/ou sonólise das espécies presentes na fase gasosa, através da geração de espécies que podem reagir com outras presentes na mesma fase, na interface gás-líquido ou presentes no líquido. Estas reações devem levar à produção de espécies quimicamente mais estáveis que aquelas formadas pela sonólise. Em se tratando da água, a alta energia gerada pelo colapso de bolha de cavitação, contendo moléculas de água, leva à formação dos radicais $\cdot\text{H}$ e $\cdot\text{OH}$, pela clivagem homolítica de ligações O-H das moléculas de água¹⁰. Estes podem se combinar produzindo água; ou sofrerem arranjos para a formação de H₂ e H₂O₂. Contudo, outros produtos podem ser formados, caso outras espécies estejam presentes no meio sonificado.

Quando água é sonicada na presença de solvente com maior pressão de vapor, deve ocorrer a sonólise preferencial das moléculas deste. A decomposição sonoquímica de CCl_4 em solução aquosa é baseada neste fundamento, ou seja, moléculas de CCl_4 migram para as bolhas de cavitação e, devido à alta energia gerada no colapso, as ligações C-Cl são homoliticamente rompidas, originando os radicais $\cdot\text{CCl}_3$ e $\cdot\text{Cl}$. Os efeitos da sonólise do CCl_4 vêm sendo objeto de diversos estudos¹¹⁻¹⁷.

O CCl_4 e outros solventes orgânicos clorados são empregados em procedimentos de análise química para a solubilização de alguns reagentes cromogênicos¹⁸ e de outras espécies como tetracloreto de titânio¹⁹, extração por solvente²⁰, para gerar cloretos voláteis em atomização em forno de grafite²¹ e para algumas determinações espectrofotométricas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho.

Os produtos iniciais da sonólise do CCl_4 abrem uma nova perspectiva de aplicação analítica para compostos orgânicos halogenados voláteis, devido ao elevado poder oxidante dos radicais formados. Neste trabalho foi avaliada a produção de oxidantes provenientes da degradação sonoquímica do CCl_4 , empregando sonificador de baixa potência, pela variação do pH do meio e oxidação dos íons Fe²⁺ e I⁻.

*e-mail: mkorn@campus1.uneb.br

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

As medidas de absorvância foram feitas com cubetas de vidro ou poliestireno com 10 mm de caminho ótico, fazendo uso de espectrofotômetro Femto 432 (Brasil).

As sonicações das soluções em estudo foram realizadas empregando béquer de borossilicato de 10 mL (d.i 22 mm, 1,25 mm de espessura da parede e 36 mm de profundidade). O equipamento empregado foi um banho ultra-sônico com capacidade para 2 L da VWR Scientific Instruments, modelo 75D Aquasonic (EUA); frequência de 40 kHz e potência de 200 W, equipado com temporizador, sistema para controle da temperatura e de descarte do líquido do banho. Medidas de pH foram feitas com pHmetro Hanna, Checker 1 (Portugal), equipado com eletrodo de vidro.

Para o preparo da solução saturada de CCl_4 foi empregado agitador magnético Fisatom 752A (Brasil) e baguetas revestidas com Teflon. Para purificação da água foi empregado sistema EasyPure RF D7031 (Barnstead, EUA).

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram sempre preparadas com água desionizada. As soluções saturadas de CCl_4 foram preparadas imediatamente antes dos experimentos pela adição de gotas de CCl_4 (Vetec) em balão volumétrico de 500 mL, completando com água, agitando-se por 1 min. Logo em seguida, foi submetida à agitação magnética por 2 horas, a temperatura ambiente (24 ± 1 °C). Depois de alguns minutos em repouso, a fase aquosa era separada.

Soluções de iodeto foram preparadas pela diluição de solução estoque $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KI (Quimex), para a avaliação da oxidação sonoquímica deste íon e solução de IO_3^- $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada para oxidação do iodeto a iodo, visando comparar com a produção sonoquímica. Solução $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de leuco violeta cristal [4,4',4''-metilidinitris(*N,N*-dimetilnilina)], Eastman, foi preparada em meio fosfórico, para avaliar a formação de ácido hipoiodoso.

Soluções de Fe^{2+} foram obtidas com as diluições adequadas de solução estoque (1000 mg L^{-1}), preparada pela dissolução de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reagen). Soluções aquosas de Fe^{3+} foram preparadas a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck) e para garantir a ausência de Fe^{2+} , foi adicionada solução de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, com concentração de 1 g L^{-1} . Para os testes do Fe^{2+} residual e Fe^{3+} formado foram preparadas soluções de 1,10-fenantrolina e de ácido 5-sulfossalicílico, respectivamente. Para a determinação do cloreto gerado pela sonicação foi preparada solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ Ag^+ .

Procedimentos

Para todos os experimentos, o béquer, recoberto com filme de PVC, foi posicionado na zona central do banho ultra-sônico, onde os efeitos de cavitação foram mais pronunciados²². A água do banho foi continuamente substituída, empregando sistema de refluxo a vazão de 500 mL min^{-1} , garantindo a temperatura da água do banho em 25 ± 1 °C.

A variação do pH da água saturada de CCl_4 durante a sonicação foi feita para 5 mL da solução, sendo este parâmetro medido para até 15 min de irradiação. A avaliação da geração de oxidante pela sonicação da solução de CCl_4 foi conduzida de duas formas distintas: pela avaliação da oxidação de iodeto e de Fe^{2+} . Assim, 5,00 mL desta solução foram misturados a 250 μL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de I^- , sendo sonicados por até 5 min, para posterior extração com

2,00 mL de CCl_4 , seguindo-se a separação da fase orgânica e, o I_2 formado foi determinado pela medida da absorvância em 520 nm. Alternativamente, sem a adição da alíquota de CCl_4 , a absorvância foi medida em 352 nm, para monitorar a formação de I_3^- . Para constatar a conversão de I^- para HIO , alíquotas de 2,00 mL das soluções sonicadas por diferentes intervalos de tempo foram misturadas com 500 μL de solução tampão acetato-ácido acético (pH 4), e 500 μL de leuco violeta cristal $0,25 \text{ g L}^{-1}$, levando à formação de violeta cristal, o qual apresenta máximo de absorção em 592 nm. As medidas de absorvância foram feitas 2 min após a mistura dos reagentes.

Para investigar a eficiência de oxidação do Fe^{2+} , alíquotas contendo até 12,5 μg de Fe^{3+} ou Fe^{2+} foram misturadas a 500 μL de tampão acetato - ácido acético (ajustando o pH para 2,9) e 500 μL de solução 10% (m/v) de ácido 5-sulfossalicílico. Para os experimentos envolvendo soluções de Fe^{3+} e Fe^{2+} foram adicionados 500 μL de solução 1 g L^{-1} em $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e 1,00 mL da solução aquosa de CCl_4 previamente sonicada por 1 min, respectivamente. Em todas as situações o volume foi levado a 5,00 mL e os sinais foram medidos no comprimento de onda de máxima absorção do complexo (490 nm).

Para avaliar a taxa de produção de oxidante pela degradação sonoquímica de CCl_4 , 4,00 mL de água e de solução saturada de CCl_4 foram sonicadas por até 50 s, para posterior mistura com 1,00 mL de solução 40 mg L^{-1} Fe^{2+} . Experimentos foram também realizados, sonicando 4,00 mL de água e solução de CCl_4 com 1,00 mL da mesma solução de Fe^{2+} . Para todas as situações foram determinados os valores de pH, antes e após a sonicação, e a quantidade de Fe^{2+} residual, empregando o método da 1,10-fenantrolina ($\lambda = 508 \text{ nm}$).

A determinação do cloreto produzido pela sonólise do CCl_4 foi realizada empregando método turbidimétrico. Assim, logo após a sonicação de 5,00 mL de solução aquosa saturada de CCl_4 por 3 min foram adicionados 5,00 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 e a leitura foi feita a 540 nm contra água, após 1 min, sendo os resultados comparados com soluções de referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solução aquosa de CCl_4 irradiada por 4 min com ondas ultrassônicas de 40 kHz apresentou diminuição do pH da solução de 4,6 para 2,6 (Figura 1), sendo esta variação de pH um indicio da sonólise do CCl_4 (eq. 1). Esta inferência pode ser justificada pela produção de HCl e, possivelmente, de HClO no meio irradiado, devido à interação do radical cloro com a água (eqs. 2 e 3).



Outra hipótese para a geração desses ácidos está relacionada com a interação do O_2 dissolvido no meio com água e $\cdot\text{CCl}_3$, o que levaria à produção de fósforo, o qual se degrada a CO_2 e Cl_2 , quando a temperatura está acima de 100 °C²³.

Reações envolvendo os radicais $\text{H}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$, produzidos pela sonólise da água, também poderiam originar estes ácidos. Contudo, este mecanismo é menos provável, visto que a maior pressão de vapor do CCl_4 favoreceria a difusão de moléculas deste composto para as cavidades, associando a isto o fato da energia necessária para a clivagem da ligação C-Cl (73 kcal mol^{-1}) ser menor que aquela para o rompimento da ligação O-H das moléculas de água ($119 \text{ kcal mol}^{-1}$).

A sonicação de solução aquosa saturada de CCl_4 , para intervalos de tempo da ordem de dezenas de segundos, produz soluções contendo espécies oxidantes, possivelmente HClO e/ou Cl_2 , sendo que

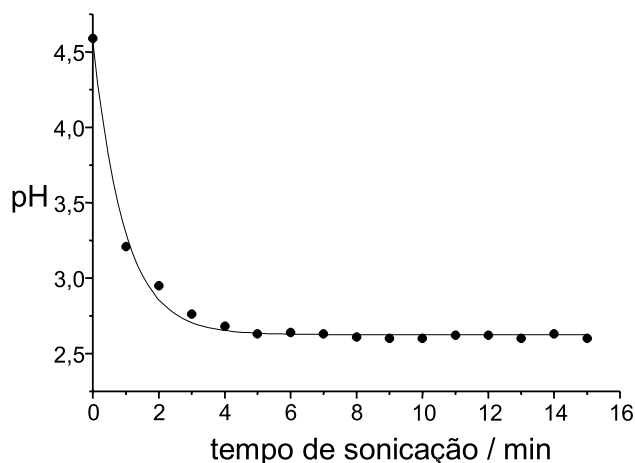


Figura 1. Variação do pH da solução aquosa saturada de CCl_4 com o período de sonicação

esta última pode ser produzida pela combinação de radicais cloro, como indicado na equação 4.



Oxidação de iodeto pela sonicação de soluções aquosas de CCl_4

A oxidação de I^- a I_2 ($E^0 = +0,615 \text{ V}$), provocada pela sonicação, foi um dos primeiros estudos que evidenciaram os efeitos sonoquímicos em soluções. A oxidação ocorre pela ação da hidroxila proveniente da sonólise da água, sendo muito baixo o rendimento da oxidação do iodeto. Contudo, a taxa de conversão de I^- para I_2 é significativamente aumentada quando a solução de I^- é preparada em água saturada com CCl_4 ²⁴.

Quando a mistura bifásica água/ CCl_4 foi exposta ao ultra-som, as fases aquosa e orgânica imediatamente ganharam uma turvação esbranquiçada, provocada pela formação de emulsão nas duas fases e pela formação de Cl_2 . Em presença de KI , pôde ser verificada turvação rosada nas duas fases, devido à oxidação do iodeto a iodo molecular e extração do I_2 para o meio orgânico.

Quando I^- foi sonicado em solução aquosa saturada de CCl_4 , não foram observadas a coloração rosada e a turvação do meio. Contudo, a oxidação de I^- pôde ser caracterizada pela adição posterior de alíquota de CCl_4 para extração do I_2 e leitura da absorbância em 520 nm. Alternativamente, a oxidação de I^- foi realizada monitorando a formação do I_3^- a 352 nm, ou pela oxidação do leuco violeta cristal.

O primeiro procedimento para caracterização de I_2 formado foi baseado na extração deste com CCl_4 , o qual origina uma solução com máximo de absorção a 520 nm. A curva representada na Figura 2 mostra que a oxidação do iodeto foi dependente do período de irradiação. Para 2 min de sonicação, quantidades suficientes de Cl_2 e de radicais cloro foram geradas para produzir I_2 a partir de solução de iodeto $0,476 \text{ mmol L}^{-1}$. Assim, para este período de sonicação, obteve-se conversão de 97,6% do I^- para I_2 . Todavia, pôde ser também verificada a tendência de diminuição do I_2 presente no meio para períodos de sonicação maiores que 2 min (Figura 2), possivelmente devido à volatilização ou oxidação desta espécie.

No segundo procedimento, para a avaliação da formação de I_3^- que absorve em 352 nm, constatou-se que esta espécie prevaleceu para tempos de sonicação inferiores a 1 min (Figura 3). Para tempos de irradiação maiores que 1 min, o I^- presente continua sendo convertido a I_2 , e a solução adquire coloração castanha, característica do I_2 , que não absorve em 352 nm.

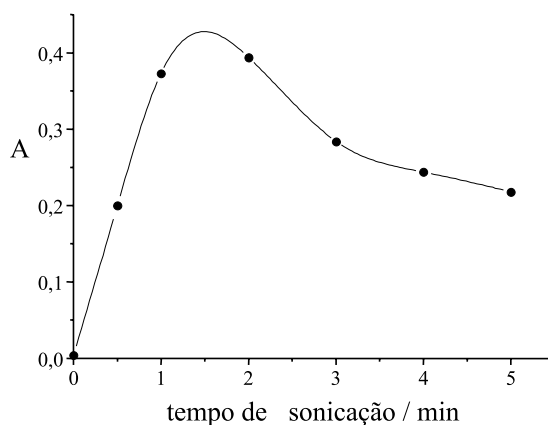


Figura 2. Produção de I_2 pela oxidação de iodeto em solução aquosa saturada de CCl_4 com o período de sonicação

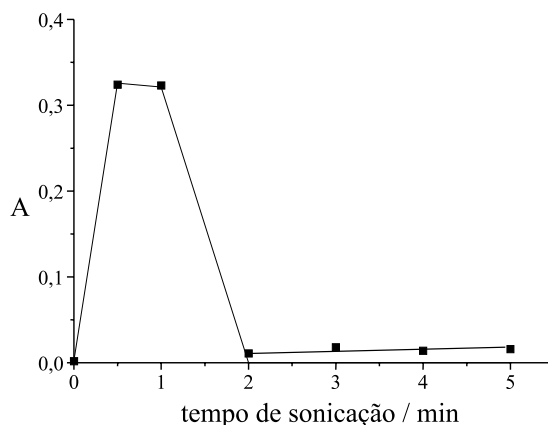


Figura 3. Formação de I_3^- com o intervalo de tempo de sonicação em solução de iodeto saturada com CCl_4

O terceiro procedimento foi baseado na oxidação seletiva de leuco violeta cristal pelo HIO para violeta cristal, que apresenta máxima absorção a 592 nm ($\epsilon \cong 1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{25,26}, sendo comprovada a transição do iodo do estado de oxidação -1 para $+1$, desde os primeiros instantes de sonicação (Figura 4). Esta série de experimentos

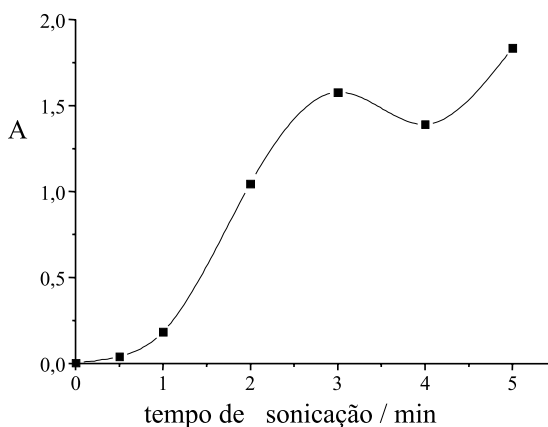


Figura 4. Produção de HIO com o período de sonicação em solução de iodeto saturada com CCl_4

comprovou que a oxidação de iodeto em solução aquosa de CCl_4 sob ação de ondas ultra-sônicas ocorreu por conversões sucessivas para estados de oxidação mais elevados, sendo que para quaisquer períodos de sonicação estudados co-existiram espécies de iodo em diferentes estados de oxidação.

Oxidação sonoquímica de Fe^{2+}

A exposição de uma solução aquosa de Fe^{2+} às ondas ultra-sônicas resulta em oxidação deste íon ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = +0,771 \text{ V}$). Nestas condições, o Fe^{2+} interage com o radical $\cdot\text{OH}$ gerado pela sonólise da água para formar um íon Fe^{3+} e o íon hidróxido^{27,28}, segundo a equação 5:



A sonicação prévia de água, para posterior mistura com a solução de Fe^{2+} , não garantiu a oxidação expressiva destes íons no intervalo de tempo estudado. Por sua vez, a solução oxidante preparada pela sonicação da solução aquosa saturada de CCl_4 mostrou-se eficiente para oxidação quantitativa de Fe^{2+} . O Fe^{3+} produzido após mistura com a solução aquosa de CCl_4 sonicada por 1 min foi determinado em 490 nm, fazendo uso da reação de formação de complexo com ácido 5-sulfossilicólico. Os valores de absorbância para diferentes concentrações de Fe^{3+} produzidos pela ação sonoquímica são apresentados na Tabela 1, na qual podem ser comparados com aqueles obtidos com soluções de Fe^{3+} nas mesmas concentrações.

Tabela 1. Comparação dos valores de absorbância de soluções aquosas de Fe^{3+} e de soluções aquosas de Fe^{2+} misturadas com o produto da sonicação de solução aquosa saturada com CCl_4 por 2 min, após mistura com solução de ácido 5-sulfossilicólico e leitura em 490 nm

Quantidade de Fe (μg)	Absorbância	
	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}/\text{US}^*$
0	0,003	0,003
2,5	0,021	0,021
5,0	0,040	0,038
7,5	0,054	0,056
10,0	0,071	0,071
12,5	0,085	0,086

* $\text{Fe}^{2+}/\text{US} =$ Soluções de Fe^{3+} produzidas pela adição de solução aquosa saturada com CCl_4 sonicada por 1 min a soluções de Fe^{2+} .

Os perfis de oxidação de Fe^{2+} para diferentes tempos de sonicação e em diferentes condições experimentais são apresentados na Figura 5. Com a sonicação prévia da água por até 50 s (curva a, Figura 5) não houve oxidação significativa do Fe^{2+} ($< 1,3\%$), indicando baixa produção de oxidante nestas condições experimentais. Contudo, quando o íon metálico está presente durante a insonação, a oxidação para Fe^{3+} é mais pronunciada (curva b, Figura 5), confirmando a hipótese da participação do radical hidroxila, proveniente da sonólise da água, no mecanismo de oxidação do Fe^{2+} .

Para o caso da adição de solução de Fe^{2+} à água saturada com CCl_4 , previamente sonicada, houve um significativo aumento da concentração de Fe^{3+} (curva c, Figura 5), sendo que após 40 s de sonicação da solução de CCl_4 , 40 μg de Fe^{2+} foram quantitativamente convertidos a Fe^{3+} . A conversão para Fe^{3+} pela sonicação do Fe^{2+} presente na solução aquosa de CCl_4 mostrou-se ainda mais eficaz (curva d, Figura 5), possivelmente devido à interação direta dos radicais cloro com o íon metálico (eq. 6).

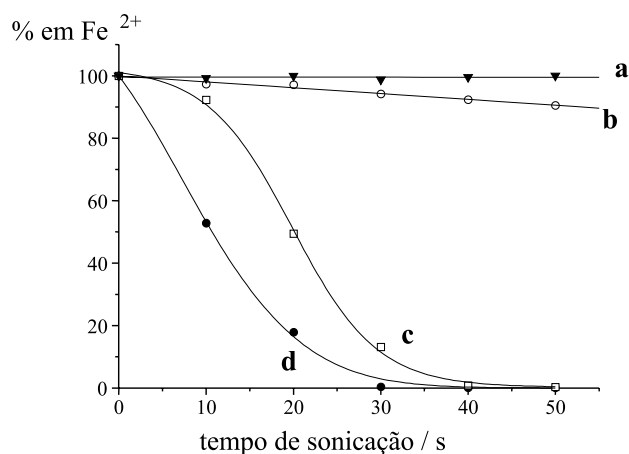


Figura 5. Fe^{2+} residual para diferentes tempos e condições de sonicação. (a) sonicação prévia de água e posterior mistura com solução de Fe^{2+} ; (b) sonicação da solução aquosa de Fe^{2+} ; (c) sonicação prévia de água saturada com CCl_4 para posterior adição da solução de Fe^{2+} ; (d) sonicação de solução aquosa de Fe^{2+} saturada com CCl_4



Taxa de formação de oxidantes

Como o iodo pode estar presente em solução em diversos estados de oxidação, estimativas das taxas de produção de oxidantes, oriundos da sonólise do CCl_4 , foram realizadas baseadas nos estudos realizados com soluções de Fe^{2+} . Assim, pela monitoração da concentração do Fe^{2+} residual e do pH, nas condições de sonicação anteriormente citadas, foi possível determinar as taxas de formação e degradação de algumas espécies, bem como propor equações para estabelecer as quantidades de Fe^{2+} oxidado e H_3O^+ produzido para diferentes tempos de sonicação (Tabela 2). Pela Tabela 2 pode ser constatado que não há diferenças significativas da formação de H^+ e oxidação de Fe^{2+} para a sonicação conjunta, ou não, da solução de Fe^{2+} com água saturada com CCl_4 . Por outro lado, o rendimento associado à produção de H^+ e oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} é maior quando solução saturada com CCl_4 está envolvida no sistema sob sonicação.

A oxidação de Fe^{2+} e a diminuição do pH nesses experimentos são creditadas à ação do radical cloro sobre o Fe^{2+} e H_2O , respectivamente. Em ambas reações, a relação estequiométrica é 1:1 (eqs. 6 e 2), logo a taxa de formação do radical cloro deve ser a soma da taxa de oxidação de Fe^{2+} à de formação de H_3O^+ , ou seja, $0,107 \mu\text{mol s}^{-1}$.

A oxidação de Fe^{2+} para sistema envolvendo a sonicação prévia da solução de CCl_4 seguida da adição de solução deste íon, resulta da

Tabela 2. Equações semi-empíricas para cálculos da quantidade de matéria (Q, mmol) consumida de Fe^{2+} e produzida de H^+ com o tempo de sonicação para os diferentes sistemas irradiados.

Sistemas sonicados	H^+ produzido (μmol)	Fe^{2+} consumido (μmol)
Solução aquosa de Fe^{2+} saturada com CCl_4	$-0,012 + 0,083.t_s$	$0,70 - 0,024.t_s$
Solução aquosa de CCl_4 e adição de solução de Fe^{2+}	$-0,043 + 0,064.t_s$	$0,78 - 0,028.t_s$
Solução aquosa de Fe^{2+}	$-0,026 + 0,027.t_s$	$0,71 - 0,0013.t_s$

interação entre o Cl_2 , gerado durante a irradiação, com o íon ferroso. Desta forma, sabendo-se a relação estequiométrica envolvida na reação de Fe^{2+} com Cl_2 (2:1), foi possível estabelecer a taxa de geração de Cl_2 e do radical cloro. Desta forma, a taxa de formação do Cl_2 será a metade da taxa de oxidação do Fe^{2+} , ou seja, $0,014 \mu\text{mol s}^{-1}$. Como são necessários dois radicais cloro para originar uma molécula de Cl_2 , a taxa de formação de $\cdot\text{Cl}$ será a soma do dobro da taxa de formação de Cl_2 com a de formação de H^+ , ou seja, $0,092 \mu\text{mol s}^{-1}$.

A função linear que relaciona a geração de oxidante com o tempo de sonicação, nas condições estabelecidas, foi válida para intervalos de tempo de irradiação até 50 s, uma vez que com o aumento do período de sonicação diminui a quantidade do CCl_4 . Desta forma, para intervalos de tempo de sonicação maiores, da ordem de centenas de segundos, seria esperada uma brusca queda na taxa de geração de radicais. Deve ser mencionado que respostas diferentes podem ser obtidas empregando diferentes equipamentos, visto que a zona de maior incidência de ultra-sons, bem como a geometria, potência e frequência dos sonificadores e a amplitude das ondas ultrassônicas devem variar, mesmo para equipamentos de mesma marca e modelo.

Produção sonoquímica de cloreto

A avaliação da produção de íons Cl^- em soluções aquosas de CCl_4 irradiadas está intimamente relacionada ao aumento da acidez do meio, dada a provável formação de HCl . A quantidade de cloreto produzido após 3 min de sonicação da solução saturada de CCl_4 foi igual a $12,19 \mu\text{mol}$.

Considerando-se que a produção de H_3O^+ é igual à de Cl^- e, fazendo uso da taxa de formação de H_3O^+ , referente à sonicação prévia da solução de CCl_4 (Tabela 2), a quantidade calculada de cloreto que deveria ser produzida após 3 min de sonicação é $11,52 \mu\text{mol}$. Desta forma foi confirmado que a variação de pH pode ser utilizada para monitorar a sonólise do CCl_4 em solução aquosa, ou seja, sua degradação sonoquímica.

CONCLUSÕES

A exposição de solução aquosa saturada com CCl_4 a ondas ultrassônicas leva à degradação do composto orgânico pela clivagem das ligações C-Cl, gerando radicais $\cdot\text{Cl}$, que podem interagir com moléculas de água, produzindo HCl ; oxidar outras espécies presentes no meio durante a irradiação; bem como, os radicais podem ser combinados, formando Cl_2 . Nos estudos realizados pôde ser constatado que reações de oxidação conduzidas pela sonicação de solução aquosa de CCl_4 apresentaram maior rendimento que aquelas com água. Possivelmente pela maior quantidade de radicais livres produzidos durante a sonólise do CCl_4 .

Além do processo poder ser empregado para a determinação de espécies químicas, a produção *in situ* de oxidantes pela sonicação de soluções pode ser uma alternativa para o preparo de amostras, reduzindo a quantidade de reagentes e o descarte para o ambiente.

Apesar da taxa de produção de oxidante pela sonólise do CCl_4 não ser elevada, devido à baixa solubilidade deste solvente orgânico em água, é possível a aplicação em procedimentos de escala reduzida. Processos para a re-saturação da solução aquosa com CCl_4 , visando a produção de maior quantidade de cloro, estão sendo estudados.

AGRADECIMENTOS

S. S. Borges e M. Korn agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Superintendência de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico da Secretaria de Planejamento, Ciência e Tecnologia do Estado da Bahia (CADCT/SEPLANTEC). Os autores são gratos à Eastman do Brasil pela doação de reagentes.

REFERÊNCIAS

- Mason, T. J.; Lorimer, J. P.; *Sonochemistry: Theory, Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry*, Ellis Horwood: Chichester, 1988, p. 4.
- Suslick, K. S.; *Science* **1990**, *247*, 1439.
- Suslick, K. S.; *Sci. Am.* **1989**, *2*, 80.
- Suslick, K.S.; Hammerton, D. A.; Cline Jr., R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5641.
- Hua, I.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2237.
- Fitzgerald, M. E.; Griffing, V.; Sullivan J.; *J. Chem. Phys.* **1956**, *25*, 926.
- Wakeford, C. A.; Blackburn, R.; Lickiss, P. D.; *Ultrason. Sonochem.* **1999**, *6*, 141.
- Suslick, K. S.; Choe, S. B.; Cichowlas, A. A.; Grinstaff, M. W.; *Nature* **1991**, *353*, 414.
- Doktycz, S. J.; Suslick, K. S.; *Science* **1990**, *247*, 1067.
- Weissler, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *171*, 1007.
- Hua, I.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 864.
- Francony, A.; Pétrier, C.; *Ultrason. Sonochem.* **1996**, *3*, 77.
- Alippi, A.; Cataldo, F.; Galbato, A.; *Ultrasonics* **1992**, *30*, 148.
- Bhatnagar, A.; Cheung, H. M.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1481.
- Cheung, H. M.; Bhatnagar, A.; Jansen, G.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 510.
- Orzechowska, G. E.; Poziomek, E. I.; Hodge, V. F.; Engelmann, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1373.
- Hung, H. M.; Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3011.
- Cheng, K. L.; Ueno, K.; Imamura, T.; *Handbook of Organic Analytical Reagents*, CRC Press: Florida, 1982, p. 331.
- Carvalho, R. M.; Kubota, L. T.; Rohwedder, J. J. R.; Csöregi, E.; Gorton, L.; *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *457*, 83.
- Ninan, S.; Varadarajan, A.; Jadhav, S. B.; Kulkarni, A. J.; Malve, S. P.; *Spectrochim. Acta A* **1999**, *55*, 825.
- Kántor, T.; *Spectrochim. Acta B* **2000**, *55*, 431.
- Nascentes, C. C.; Korn, M.; Sousa, C. S.; Arruda, M. A. Z.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *12*, 57.
- Battin-Leclerc, F.; Baronnet, F.; Paternotte, G.; Leclerc, J. P.; Gourhan, R.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2000**, *53*, 95.
- Weissler, A.; Cooper, H. W.; Snyder, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1769.
- Lambert, J. L.; Hatch, G. L.; Moiser, B.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 915.
- Hatch, G. L.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2238.
- Sehgal, C.; Sutherland, R. G.; Verral, R. E.; *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2920.
- Él'Piner, I. E.; *Ultrasound: Physical, Chemical, and Biological Effects*, Consultants Bureau: New York, 1964, p. 25.