



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA**  
**DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO PARA A**  
**OZONIZAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL**

**MARIA RITA CHAVES NOGUEIRA**

**FLORIANÓPOLIS - SC**  
**2014.**



**MARIA RITA CHAVES NOGUEIRA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA  
DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO PARA A  
OZONIZAÇÃO DE SULFAMETOXAZOL**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, D. Sc.

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Aziza Kamal Genena, D. Sc.

Área de Concentração: Engenharia de Reações Químicas e Desenvolvimento de Materiais.

**Florianópolis – SC**

**2014**

Nogueira, Maria Rita Chaves

Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Nanopartículas de Óxidos de Ferro para a Ozonização de Sulfametoxazol / Maria Rita Chaves Nogueira; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira. / coorientadora, Aziza Kamal Genena – Florianópolis, SC.

135 p.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui Referências

1. Engenharia Química. 2. Ozonização catalítica heterogênea. 3. sulfametoxazol. 4. nanocatalisadores. 5. óxidos de ferro. I. Muniz, Regina de Fátima Peralta. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

**Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Nanopartículas de  
Óxidos de Ferro para a Ozonização de Sulfametoxazol**

por

**Maria Rita Chaves Nogueira**

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira  
**orientadora**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aziza Kamal Genena  
**coorientadora**

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
**coordenador**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane da Costa Bresolin

---

Prof. Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula Serafini Immich Boemo

---

Prof. Dr. Jean Carlo Salomé dos Santos Menezes

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Tirzhá Lins Porto Dantas

**Florianópolis, 22 de dezembro de 2014.**

*“Ninguém é tão pequeno  
que não possa aprender,  
nem tão grande que não  
possa ensinar.”*

*Voltaire*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço minha família, meus pais Arlindo e Rita, meu irmão Diego e meu namorado Marcos, pelo apoio incondicional e por estarem sempre ao meu lado. A vocês todo o meu amor.

À professora Regina pelos preciosos ensinamentos, paciência, carinho, incentivo e, sobretudo, por entender e respeitar minhas limitações.

À professora Aziza pela contribuição na co-orientação, e amizade verdadeira.

Ao professor Pedro Alvarez pelo apoio durante a realização de doutorado sanduíche na Rice University, Houston, TX.

Aos professores da banca examinadora pela disponibilidade, dedicação e contribuição na melhoria da presente tese.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PosENQ) pela oportunidade e infraestrutura oferecida.

Aos professores do PosENQ pelo compartilhamento de seus valiosos conhecimentos.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) Ana Paula, Astrid, Carolina, Danielle, Délcio, Elaine, Gabriela, Gidiane, Gisele, Jackson, Jaqueline, Luciane, Michele, Micheline, Paola, Renato, Rúbia, Silvia, Solange, Suélen, Tatiana, Thalita, Valdemar e Vanessa pelo convívio e amizade estabelecida durante o transcorrer destes anos.

Aos alunos de iniciação científica Ana Paula e Julie pelo auxílio e dedicação na realização dos experimentos.

Ao Edevilson, secretário do PosENQ, pela enorme prestatividade.

Ao CNPq pelo suporte financeiro ao projeto CT-Hidro/2010 e pela concessão da bolsa de estudos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta tese.





## RESUMO

Nanopartículas de ferro têm demonstrado bom desempenho como catalisadores e são amplamente utilizadas em diferentes reações químicas, inclusive para degradação de fármacos. É reportado na literatura que oozônio é uma alternativa eficaz para o tratamento de poluentes emergentes, devido ao seu poder oxidante. No entanto, reduzidas taxas de mineralização constituem um verdadeiro empecilho para a popularização deste sistema, sendo a utilização de processos catalíticos capaz de promover um aumento na eficiência do processo de ozonização quanto à remoção de carga orgânica. O objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores de óxidos de ferro (goetita  $\alpha$ -FeOOH e hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na ozonização catalítica de sulfametoxazol. Foram preparados catalisadores de óxido de ferro (H300, H400, H600 e H800) que se diferenciam a partir da temperatura aplicada no tratamento térmico da goetita, proveniente da drenagem ácida de mina (DAM) da Carbonífera Criciúma/SC. Testes de atividade catalítica a 25°C e pH 5.5, mostraram que o catalisador H600 resultou na maior mineralização do sulfametoxazol (71%), seguido do H300 com 55%. O catalisador H600 foi utilizado para avaliação da influência do pH na reação de mineralização do sulfametoxazol. Os resultados obtidos foram superiores para pH 12.0 com 96.7% de remoção de matéria orgânica em 2 horas. Reações de ozonização com  $\text{pH} > 12.0$  são efetivamente consideradas como processos oxidativos avançados (POAs), já que ocorrem por via indireta, por meio da produção de um forte agente oxidante, o radical  $\text{HO}^\bullet$ . Para pH 5.5 a remoção foi de 70.7% em 2 horas, com a vantagem de não ser necessário ajuste ao meio reacional. Para avaliação da dosagem do catalisador o catalisador H600 foi testado em pH 5.5 e 12.0. Os resultados para ambos os pHs mostram que a mineralização nas concentrações de catalisador de 0.25 e 0.50  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  são similares. Os catalisadores preparados neste trabalho se mostraram eficientes para a mineralização de sulfametoxazol, e possuem a vantagem de serem produzidos a partir de matéria-prima abundante e de baixo custo.

**Palavras chaves:** Ozonização catalítica heterogênea; sulfametoxazol; nanocatalisadores; óxidos de ferro.



## ABSTRACT

Iron nanoparticles have shown good performance as catalysts and are widely used in chemical reactions, including drugs degradation. It is reported in literature that ozone is an effective alternative for the emerging pollutants treatment. However, reduced mineralization rates constitute a real obstacle to the popularization of this system, and the catalytic processes can promote an increase in the ozonation process as the organic load removal. The subject of this work is the synthesis, characterization and application of catalytic iron oxides (goethite  $\alpha$ -FeOOH and hematite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in the sulfamethoxazole (SMX) catalytic ozonation. Iron oxide catalysts were prepared (H300, H400, H600 and H800) that differ from the temperature applied for the thermal treatment of goethite, from the Carbonífera Criciúma's acid mine drainage (AMD). Catalytic activity at 25°C and pH 5.5 showed that the H600 catalyst has higher SMX mineralization (71%), followed by H300 with 55%. The H600 catalyst was used to assess the pH influence on the SMX mineralization. The best results were obtained at pH 12.0 with 96.7% of organic matter removal in 2 hours. Ozonation reaction at pH > 12.0 are effectively considered as advanced oxidation processes. This occurs from indirect pathway, through the production of a strong oxidizing agent,  $\text{HO}^\bullet$  radical. To pH 5.5 the organic matter removal was equal to 70.7% in 2 hours, with the advantage of not having to adjust to the reaction medium. To evaluate the catalyst dosage, H600 was tested at pH 5.5 and 12.0. The results showed that SMX mineralization are similar to 0.25 and 0.50  $\text{g.L}^{-1}$  catalyst concentration. Toxicity analyses show that after the reaction end products are innocuous. The catalysts synthesized in this work were effective for the SMX mineralization and have the advantage of being produced by abundant and low cost raw materials.

**Keywords:** Heterogeneous catalytic ozonation; sulfamethoxazole; nanocatalysts, iron oxides.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol.....32
- Figura 2 – Número de publicações tratando do assunto de ozonização de compostos orgânicos no tratamento de águas e efluentes líquidos (Fonte: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), acessado em 25/12/2014)....35
- Figura 3 – Reação direta do ozônio com a matéria orgânica. (a) Mecanismo de Criegee; (b) Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático (Fonte: Beltrán, 2004).....39
- Figura 4 – Esquema do mecanismo proposto para a formação de radicais hidroxila quando ozônio dissolvido interage com os grupos superficiais hidroxilados de catalisador de óxidos de ferro (Zhang et al, 2008a)..... 51
- Figura 5 – Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol.....59
- Figura 6 – Esquema do aparato experimental para os testes realizados neste trabalho.....63
- Figura 7 – Concentração de O<sub>3</sub> em função do tempo para utilizando OZ1 em pH 2,0 (a) e 5,5 (b); e OZ2 em pH 2,0 (c) e 5,5 (d).....73
- Figura 8 – Efeito do pH na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio.....76
- Figura 9 – Comparação entre os resultados deste trabalho e correlação da literatura.....77
- Figura 10 – Efeito da temperatura na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio utilizando OZ2.....78
- Figura 11 – Cinética de decomposição catalítica do ozônio para H600 utilizando OZ2.....87
- Figura 12 – Cinética de decomposição catalítica do ozônio para HC utilizando OZ2.....87
- Figura 13 – Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a mineralização de sulfametoxazol por ozonização não

catalítica na vazão de  $0,064 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . (T:  $25^\circ\text{C}$ ; pH: 5,5; [SFX]:  $\blacklozenge$  50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacksquare$  100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacktriangle$  200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).....90

- Figura 14 – Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a mineralização de sulfametoxazol por ozonização não catalítica na vazão de  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . (T:  $25^\circ\text{C}$ ; pH: 5,5; [SFX]:  $\blacklozenge$  50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacksquare$  100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacktriangle$  200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).....90
- Figura 15 – Reação de mineralização de sulfametoxazol por ozonização catalítica e não-catalítica. (T:  $25^\circ\text{C}$ ; pH: 5,5; [SFX]: 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).....92
- Figura 16 – Cinética de mineralização do sulfametoxazol utilizando diferentes catalisadores. T=  $25^\circ\text{C}$ ; [SMX] =50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; [catalisador]=0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH=5,5.....94
- Figura 17 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET): a) H300\* b) H600.....95
- Figura 18 – Padrões de difração de raios-x: a) goetita; b) H300; c) H60082.....97
- Figura 19 – Cinética de mineralização do sulfametoxazol em diferentes pHs utilizando o catalisador H600. (T=  $25^\circ\text{C}$ ; [SMX] =50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; [catalisador H600]=0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).....99
- Figura 20 – Cinética de mineralização do sulfametoxazol em diferentes pHs utilizando o catalisador HC. (T=  $25^\circ\text{C}$ ; [SMX] =50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; [catalisador HC]=0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).....99
- Figura 21 – Cinética de mineralização do sulfametoxazol com variação da dosagem de catalisador H600. (T=  $25^\circ\text{C}$ ; [SMX]=50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH=5,5).....102
- Figura 22 – Cinética de mineralização do sulfametoxazol com variação da dosagem de catalisador HC. (T=  $25^\circ\text{C}$ ; [SMX]=50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ; pH=5,5).....103
- Figura 23 – Unidades de toxicidade calculadas para ozonização catalítica e não catalítica.....105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol.....	32
Tabela 2 – Catalisadores ativos na ozonização de compostos orgânicos.....	47
Tabela 3 – Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro (Cornell e Schwertmann, 2003).....	57
Tabela 4 – Características do catalisador H300.....	60
Tabela 5 – Propriedades e características comerciais do BIRM® ..	61
Tabela 6 – Propriedades e características catalisador nanohematita comercial (HC).....	61
Tabela 7 – Catalisadores utilizados neste trabalho.....	62
Tabela 8 – Especificação dos ozonizadores OZ1 e OZ2.....	63
Tabela 9 – Determinação da vazão de gás do OZ2*.....	71
Tabela 10 – Produção de ozônio para ozonizadores 1 e 2.....	71
Tabela 11 – Valores de $k_d$ , $C_{sat}$ e $K_{La}$ para reações de ozonização em água destilada em diferentes pHs para OZ1 *.....	74
Tabela 12 – Valores de $k_d$ , $C_{sat}$ e $K_{La}$ em reações de ozonização em água destilada em diferentes pHs para o OZ2*.....	74
Tabela 13 – Valores de $k_{La}$ e $C_{sat}$ reportados na literatura.....	75
Tabela 14 – Valores de $k_{La}$ , $k_d$ , $C_{sat}$ e $C_e$ para reações de ozonização em água destilada em diferentes temperaturas.....	78
Tabela 15 – Valores de $k_{La}$ , $k_d$ , $C_{sat}$ , $C_e$ e $K_{het}$ para reações de ozonização em água destilada em diferentes dosagens dos catalisadores H600 e HC.....	86
Tabela 16 – Valores de $k_{La}$ e de $C_{sat}$ para a reação sem catalisador, e para as reações catalisadas com H600 e HC, em pH 5,5.....	88
Tabela 17 – Efeito da vazão de gás na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de mineralização do SMX (T= 25°C; pH= 5,5).....	91

Tabela 18 – Doses de ozônio para as diversas vazões de entrada de $O_3/O_2$ .....	91
Tabela 19 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação de ozonização catalítica utilizando diferentes catalisadores. $T= 25^{\circ}C$ ; $[SMX]= 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{catalisador}]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ; $pH=5,5$ .....	94
Tabela 20 – Caracterização dos catalisadores H300 e H600.....	96
Tabela 21 – Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem para os catalisadores H600 e HC em diferentes pHs. ( $T= 25^{\circ}C$ ; $[SMX]= 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $[\text{catalisador}]=0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ).....	100
Tabela 22 – Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem. $T= 25^{\circ}C$ ; $[SMX]= 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ; $pH=5,5$ ; $[\text{catalisador}]=0,5\text{g}$ .....	103



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS	absorvância
ads	adsorvido
ANOVA	análise de variância
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C	concentração do composto
C <sub>o</sub>	concentração inicial
C <sub>e</sub>	concentração de ozônio no estado estacionário
CE <sub>20</sub>	concentração efetiva que inibe 20% de bioluminescência
CE <sub>50</sub>	concentração efetiva que inibe 50% de bioluminescência
COT	carbono orgânico total
C <sub>sat</sub>	concentração de saturação de ozônio
DAM	drenagem ácida de mina de carvão
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
DQO	demanda química de oxigênio
DRX	difração de raios X
E	coeficiente de extinção molar
e <sup>-</sup>	elétron
FATMA	Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina
FD	fator de diluição
H300	hematita calcinada a 300°C
H400	hematita calcinada a 400°C
H600	hematita calcinada a 600°C
H800	hematita calcinada a 800°C
HC	hematita comercial
k <sub>d</sub>	constante de decomposição do ozônio
k <sub>het</sub>	constante de decomposição do ozônio na presença de catalisador

$k_{L,a}$	coeficiente de transferência de massa volumétrica
$k_{obs}$	constante de velocidade observada
L	caminho óptico
MET	microscopia eletrônica de transmissão
$M_w$	massa molecular ponderal média
NBR	Norma Brasileira
NDIR	infravermelho não dispersivo
NT	nitrogênio total
OD	oxigênio dissolvido
$OH^\bullet$	radical hidroxila
$pH_{pcz}$	pH de ponto de carga zero
POA	processos oxidativos avançados
PVDF	poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	polivinilpirrolidona
Q	vazão
$R^2$	coeficiente de determinação
SMX	sulfametoxazol
t	tempo
T	temperatura
UT	unidades de toxicidade
UV	ultravioleta
UV-Vis	ultravioleta-visível

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>0000023</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
2.1 Objetivo geral.....	27
2.2 Objetivos específicos.....	27
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
<b>3.1 POLUENTES EMERGENTES.....</b>	<b>29</b>
3.2 A OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	30
3.3 ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL E O MEIO AMBIENTE.....	31
3.4 OZÔNIO.....	34
3.4.1 Ozonização direta.....	36
3.4.2 Ozonização indireta.....	39
3.4.3 Ozonização catalítica.....	44
3.4.3.1 Ozonização catalítica homogênea.....	44
3.4.3.2 Ozonização catalítica heterogênea.....	46
3.4.4 Cinética de transferência de massa e reações de decomposição de ozônio.....	52
3.4.5 Materiais nanoestruturados aplicados em processos de ozonização.....	53
3.5 SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DE FERRO.....	56
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
4.1 MATERIAL.....	59
4.1.1 Sulfametoxazol, outros reagentes e catalisadores.....	59
4.1.2 Reator e ozonizador.....	62
4.2 MÉTODOS.....	63
4.2.1 Produção de ozônio.....	63

4.2.2	Determinação da concentração de $O_3$ dissolvido em água destilada em diferentes pHs.....	64
4.2.3	Cálculo da constante de decomposição do $O_3$ ( $k_d$ ) e da constante de transferência de massa volumétrica( $k_{1a}$ ) para diferentes pHs.....	65
4.2.4	Cinética de ozonização não catalítica e catalítica do sulfametoxazol.....	66
4.2.5	Determinações analíticas.....	67
4.2.5.1	Potencial hidrogeniônico (pH).....	67
4.2.5.2	Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT).....	68
4.2.5.3	Testes de Toxicidade.....	68
4.2.5.4	Caracterização dos catalisadores.....	68
4.2.5.4.1	Medidas de adsorção/dessorção de $N_2$ .....	69
4.2.5.4.2	Difração de raios X (DRX)).....	69
4.2.5.4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	69
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>71</b>
5.1	PRODUÇÃO DE OZÔNIO.....	71
5.2	DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE $O_3$ EM DIFERENTES pHs.....	72
5.3	DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE $O_3$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS.....	77
5.4	EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DE DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE $O_3$ NA FASE AQUOSA EM DIFERENTES pHs NA PRESENÇA DE CATALISADOR.....	79
5.5	CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM FASE AQUOSA.....	85
5.6	REDUÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) EM SOLUÇÃO DE SULFAMETOXAZOL.....	89
5.6.1	Efeito das diferentes concentrações e vazões na cinética de ozonização não catalítica do SMX.....	89
5.6.2	Comparação da atividade catalítica do H300 e catalisador de oxidação contendo manganês (BIRM®).....	92

5.6.3 Catalisadores sintetizados neste trabalho – Efeito das diferentes temperaturas de calcinação na atividade catalítica.....	93
5.6.4 Efeito do pH na atividade catalítica dos sólidos H600 e HC.....	98
5.6.5 Efeito da dosagem do catalisadores (H600 X HC) na cinética de mineralização de SMX.....	101
5.7 TOXICIDADE DO SULFAMETOXAZOL E DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO.....	105
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>0000107</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>111</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>0113</b>



## INTRODUÇÃO

A contaminação dos corpos hídricos por fármacos é proveniente das indústrias químicas farmacêuticas, dos pequenos geradores (instituições de ensino e pesquisa), dos microgeradores (residências e fazendas pecuárias) (Gil et al., 2005), dentre outros. Estes micropoluentes não são removidos por tratamentos biológicos convencionais, e sua ocorrência na superfície das águas está relacionada com efeitos biológicos, como mutação em organismos aquáticos (Herberer et al., 2002; Tambosi et al., 2010). Para evitar a presença desses micropoluentes no meio ambiente, diversos métodos têm sido propostos. Dentre esses, a ozonização é considerada um método bastante eficaz, pois permite a mineralização (eliminação ou degradação completa) de diversos contaminantes produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , ou resulta na degradação parcial desses contaminantes, transformando-os em moléculas menores e de maior biodegradabilidade (Matheswaran e Moon, 2009; Moussavi et al., 2009).

A eficiência de remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização é influenciada por diversos fatores, tais como o tempo de tratamento, a dose de ozônio aplicada, o tipo de substrato e o pH do meio reacional.

Em situações em que uma pequena concentração de íon hidroxila está presente ( $\text{pH} < 3,0$ ) a decomposição do ozônio é pouco sensível às variações de pH (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Nestas condições, a reação ocorre predominantemente via ozônio molecular (reação direta), por meio de adição eletrofílica. Estas reações são, em geral, seletivas, com ataque de ozônio aos centros nucleofílicos.

A presença do íon hidroxila em maiores concentrações (pH alcalino) pode iniciar a decomposição do ozônio molecular, levando a formação do radical hidroxila (reação indireta). Estas reações são extremamente rápidas e não seletivas.

A partir de 1970, diversos pesquisadores passaram a reportar o uso de catalisadores combinados com o ozônio, para melhorar o desempenho e reduzir o tempo de reação (Beltrán et al., 2002a).

A ozonização catalítica foi inicialmente estudada em sistemas homogêneos, nos quais íons metálicos dissolvidos na água são utilizados como catalisadores do processo (Arslan et al., 2002). Inúmeros trabalhos relatam a utilização de sais metálicos como zinco (El-Raady et al.,

2005), cério (Gonçalves et al., 2013b) e ferro (Assalin et al., 2007; Duràn et al., 2007; Wilde et al., 2014), no tratamento de água e efluentes por ozônio, resultando em aumento na razão de degradação da carga orgânica e redução no consumo de ozônio (Andreozzi et al., 1992; Ma et al., 1997; Beltrán et al., 2002a; Addamo et al., 2005; Hug et al., 1994 *apud* Assalin et al., 2007). Entretanto, como os catalisadores são solúveis em água, não podem ser recuperados ao final do tratamento, ou exigem um processo posterior para que possam ser reutilizados.

Somente nos últimos 10 anos a ozonização catalítica tem despertado o interesse dos pesquisadores. Sua principal aplicação é na remoção de compostos refratários ao processo de ozonização convencional, em condições de pH ácido, ou na presença de sequestradores de radical hidroxila, comum em matrizes complexas, como efluentes industriais. Neste processo, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida levando a um aumento na razão de mineralização dos poluentes orgânicos à temperatura ambiente (Assalin et al., 2007).

Dentre as vantagens do uso de catalisadores heterogêneos em relação aos solúveis em água, pode-se citar a facilidade de separação do catalisador do meio reacional (o que possibilita a utilização de íons e óxidos metálicos que eventualmente apresentem caráter tóxico), a possibilidade de reuso do catalisador, além de maiores velocidades de oxidação (Assalin et al., 2007). Por outro lado, tem sido relatado que os catalisadores sólidos podem ser praticamente lixiviados para a fase líquida, podendo levar à perda contínua de atividade.

O antibiótico sulfametoxazol é um dos compostos mais frequentemente encontrados em águas residuárias, efluentes hospitalares, e inclusive águas subterrâneas. Deste modo é extremamente necessário a identificação de métodos de tratamento eficazes para sua degradação.

Existem poucos estudos na literatura que focam na degradação de sulfametoxazol utilizando a ozonização catalítica. Em geral, estes estudos (Gonçalves et al., 2013a; Gonçalves et al., 2013b; Hou 2013) relatam que o sulfametoxazol pode ser expressivamente degradado, embora diferentes subprodutos possam ser formados dependendo das condições operacionais utilizadas. Outro aspecto é que o tempo necessário para atingir uma mineralização eficiente não é suficientemente pequeno para aplicação em larga escala. Além do mais,



estes estudos em sua maioria carecem de informações sobre a cinética das reações.

Um dos desafios deste trabalho é utilizar um catalisador que seja realmente efetivo tanto na mineralização do sulfametoxazol, quanto de seus subprodutos, bem como a diminuição da toxicidade para com o meio. Óxidos de ferro surgiram como potenciais catalisadores, devido ao seu baixo custo, bom desempenho quando utilizado em combinação com outros tratamentos oxidativos, tudo isso associado a sua fácil obtenção na natureza e área superficial relativamente alta (Ahmaruzzaman, 2008; Han et al., 2009; Qiu et al., 2012).

Tendo em vista estes aspectos e dando continuidade às linhas de pesquisa do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina, surgiu a motivação de desenvolver aplicações para os óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão como catalisadores da ozonização do sulfametoxazol. Isto caracteriza um trabalho original, uma vez que não foi reportado – do melhor conhecimento – o uso destes sólidos como catalisadores de ozonização de fármacos, visando a sua completa mineralização e eliminação da toxicidade em água.

O estudo inclui a comparação deste catalisador com catalisadores comerciais, bem como a avaliação da influência da transferência de massa do ozônio quando em conjunto com o sólido, com o objetivo de propôr modelos que contribuam ainda mais para o entendimento das reações de ozonização catalítica.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desta tese é a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores de óxidos de ferro (goetita  $\alpha$ -FeOOH e hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), a partir de um lodo químico proveniente do tratamento da drenagem ácida de mina de carvão (DAM), na ozonização catalítica de poluentes emergentes, tomando-se o antibiótico sulfametoxazol como composto modelo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a partir do lodo químico produzido no tratamento da drenagem ácida de mina de carvão (DAM);
- Caracterizar os catalisadores por meio das técnicas: área BET, ponto isoelétrico, difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Avaliar a atividade catalítica das nanopartículas na ozonização de poluentes emergentes, tomando o antibiótico sulfametoxazol (SMX) como composto modelo;
- Avaliar a cinética da ozonização catalítica do antibiótico sulfametoxazol, estudando o efeito do pH e da dosagem do catalisador;
- Avaliar a eficiência do tratamento conduzindo estudos de toxicidade de efluentes contendo sulfametoxazol (solução aquosa contendo sulfametoxazol) após o tratamento de oxidação catalítica;
- Avaliar a influência de aspectos de transferência de massa do ozônio em água sob diversas condições de temperatura, pH, tipo e concentração de catalisador.
- Propôr equações para o cálculo da cinética de transferência de massa e de decomposição de ozônio em água utilizando catalisadores.



## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 POLUENTES EMERGENTES

Poluentes emergentes podem ser definidos como quaisquer substâncias químicas, naturais ou sintéticas, que historicamente não eram monitoradas nem consideradas como poluentes, mas que mesmo em baixas concentrações podem causar riscos a saúde humana e ao meio ambiente (Najjar et al., 2013; Le-Minh et al., 2010; Bila et al., 2006).

Alguns dos compostos químicos emergentes, ou micropoluentes, são representados por fármacos que agregam princípios ativos utilizados como analgésicos, antibióticos, antiinflamatórios, antiepilépticos, antineoplásicos, antidepressivos, entre outros, e constituem motivo de preocupação, uma vez que são resistentes a tratamentos convencionais de água e esgotos (Hua, 2011).

Os fármacos incluem compostos inorgânicos e orgânicos, e são moderadamente solúveis em água, lipofílicos e biologicamente ativos. Em escala global, medicamentos prescritos e não prescritos são produzidos e distribuídos em quantidades que excedem milhares de toneladas por ano. A maioria dessas drogas são excretadas (até 90% dos medicamentos administrados são excretados do corpo sem serem metabolizados), ou eliminadas em efluentes domésticos, chegando até plantas de tratamento de esgoto, de onde podem ser descarregadas em águas receptoras. No entanto, também devem ser considerados os efluentes de indústrias farmacêuticas, efluentes hospitalares, efluentes de atividades rurais, bem como a presença de fármacos no esterco animal utilizado para adubação de solos e o descarte inadequado de fármacos depois de expirado o prazo de validade (Halling et al., 1998; Heberer, 2002; Bila et al., 2003).

De acordo com Bila et al. (2003), nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) há três destinos possíveis para qualquer fármaco individual:

1. Pode ser biodegradável, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água, como por exemplo, o ácido acetilsalicílico;
2. Pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente, como as penicilinas;
3. Pode ser persistente.

### 3.2 A OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

A presença de fármacos na superfície e águas subterrâneas foi reportada pela primeira vez em 1977 com a detecção de ácido clofibríco em uma planta de tratamentos de esgoto nos EUA (Hignite e Azarnoff, 1977). Os efeitos adversos para organismos aquáticos e terrestres podem ser observados em concentrações tão pequenas quanto  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  (Jorgensen, 2000). Por outro lado, pouco é conhecido sobre o destino e o comportamento dessas substâncias no ambiente aquático, assim não está claro quais organismos são afetados e em que grau.

Inúmeros estudos mostram que fármacos e seus metabólitos estão presentes em ambientes aquáticos em várias partes do mundo como Alemanha (Hirsh et al., 1998; Ternes et al., 1999a; Ternes et al., 1999b; Ternes et al., 2000; Sacher et al., 2001; Kummerr, 2003; Baquero et al., 2008; Dominguez et al., 2011), Brasil (Stumpf et al., 1999; Ternes et al., 1999a; Sodr e et al., 2007; Wilde et al., 2014), Canad a (Ternes et al., 1999a; Winkler et al., 2001), China (Hua et al., 2006; Gulkowska et al., 2008; Xu et al., 2011), Espanha (Pastor et al., 2014), Estados Unidos (Kolpin et al., 2002; Karthikeyan et al., 2006; Sodr e et al., 2007), Holanda (Jonhson et al., 2000, Baronti et al., 2000), Inglaterra (Desbrow et al., 1998; Sodr e et al., 2007), It alia (Jonhson et al., 2000), Japão (Okuda et al., 2008; Najjar et al., 2013), Portugal (Gonçalves et al., 2013a), Suécia (Buser et al., 1998a; Buser et al., 1998b), e Reino Unido (Xiao et al., 2001).

Os antibióticos sulfametoxazol e eritromicina foram detectados por Fern andez et al. (2010) em  guas do rio Tejo em Madrid (Espanha), bem como no rio H jje, no sul da Suécia (Buser et al., 1999), relatando potenciais riscos   biota aquática. De acordo com Sodr e et al. (2007) estas altera es no ambiente aquático podem causar problemas nos sistemas reprodutivos de várias espécies, como a infertilidade em crocodilos (Flórida/EUA), aparecimento de órgão masculino em fêmeas de moluscos (litoral Brasileiro), feminiliza o de peixes (rios da Inglaterra) entre outros.

A ocorrência de fármacos residuais no meio ambiente foi reportada também no Brasil. Stumpf et al. (1999) detectaram antilipêmicos, antiinflamatórios e alguns metabólitos em esgotos, efluentes de ETE e em águas de rio no estado do Rio de Janeiro. Estes resíduos foram derivados principalmente da excre o dos seres

humanos. As taxas de remoção individuais dos fármacos durante a passagem pela ETE variaram de 12 a 90%, em consequência disso, esses fármacos foram encontrados nos rios. A maioria dos fármacos investigados estava em concentrações entre  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  em efluentes de ETEs e  $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$  em rios.

Outro estudo realizado por Ternes et al. (1999a) *apud* Bila et al. (2003) detectaram a presença de estrogênios naturais e contraceptivos sintéticos na ETE de Penha/RJ, nas concentrações de  $0,021 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $0,04 \mu\text{g.L}^{-1}$  respectivamente, em esgoto bruto.

Favier et al. (2007) mostraram em pesquisa realizada em Florianópolis, Santa Catarina, a presença de fármacos em águas potáveis. Dezoito fármacos, ou metabólitos foram encontrados em efluente da ETE de Florianópolis. Entre estes, a 4-acetilaminoantipirina e a **4-formilaminoantipirina** (dois metabólitos da dipirona) estavam presentes em águas superficiais utilizadas para consumo humano com concentrações na faixa de  $91,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Estudos mais recentes realizados por Brenner et al. (2011) mostraram a presença dos antibióticos sulfametoxazol e trimetoprima em efluente hospitalar, nas concentrações de  $27,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $6,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Este resultado representa um risco para a saúde pública, visto que este efluente é descartado em curso d'água que corta toda a cidade de Santa Maria, no estado do Rio Grande do Sul.

### 3.3 ANTIBIÓTICO SULFAMETOXAZOL E O MEIO AMBIENTE

A grande discussão sobre a importância da remoção dos antibióticos em sistemas de tratamento de efluentes se deve ao fato deles promoverem a resistência bacteriana. Uma grande quantidade de trabalhos vem sendo realizada nos Estados Unidos e na Europa, para investigar a ocorrência e o destino de antibactericidas em plantas de tratamento de esgotos e águas superficiais, incluindo antibactericidas da classe das fluorquinolonas (ciprofloxacina, norfloxacina), sulfonamidas (sulfametoxazol), antibióticos macrolidas (claritromicina, dehidro-eritromicina) e da classe das tetraciclinas (Hirsch et al., 1998; Hartig et al., 1999; Göbel et al., 2007; Miao et al., 2012).

O sulfametoxazol (SMX), cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 1, é um antibiótico do grupo das sulfonamidas sintetizado no

início de 1900. É considerado um dos antibióticos mais prescritos no mundo, devido a sua utilização para tratar uma vasta gama de infecções em seres humanos e algumas doenças em animais (Pratt et al., 1986; Peng et al., 2006; Lester et al., 2013), em conjunto com a trimetoprima, é utilizado para o tratamento de infecções respiratórias e do trato urinário (Moore, 1998). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol.

Figura 1: Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol

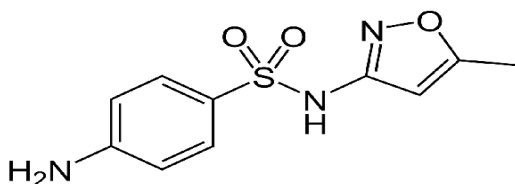


Tabela 1: Propriedades químicas e físicas do antibiótico sulfametoxazol

<b>Sulfametoxazol (SMX)</b>	
N° CAS	723-46-6
Fórmula molecular	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S
Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	253,28
Solubilidade em água (mg.L <sup>-1</sup> )	280
Ponto de fusão (°C)	167

Fonte: Sigma-Aldrich (2011)

O SMX é um dos resíduos fármacos mais encontrados no meio ambiente, em concentrações de até 7,3 µg.L<sup>-1</sup> em amostras de águas subterrâneas (Richardson, 2003). No rio Haihe (China) foram medidas concentrações de 50-370 ng.L<sup>-1</sup> em 2011 (Xu et al., 2011).

Alguns dados estão disponíveis a cerca dos efeitos do SMX no meio ambiente, em humanos e em animais. Em um estudo de resistência de bactérias ao antibiótico, foi reportado que 57 de 120 cepas da bactéria



em fontes da água mineral foram resistentes as sulfonamidas, confirmando a hipótese de que alguns fármacos em água podem tornar bactérias resistentes ao antibiótico (Messi et al., 2005).

Um dos principais motivos para a seleção do SMX como o composto modelo na presente tese é o fato de ter sido detectado em diversos países, tanto em águas potáveis e superficiais, como em águas subterrâneas em concentrações de  $\mu\text{g.L}^{-1}$  e  $\text{ng.L}^{-1}$  (Jen et al., 1998; Hartig et al., 1999; Cleuvers, 2003; Peng et al., 2006; Snyder et al., 2006; Babic et al., 2007; Kummerer, 2009). Na Alemanha, o SMX foi detectado em águas superficiais em concentrações de  $0,008 \mu\text{g.L}^{-1}$  e em efluentes primários e secundários da ETE entre 30 e  $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$  (Hartig et al., 1999). Em efluentes de ETES da China, concentrações de SMX variaram entre  $10 \text{ng.L}^{-1}$  e  $2054 \text{ng.L}^{-1}$  (Xu et al., 2011) e concentrações maiores do que  $1000 \text{ng.L}^{-1}$  foram detectadas em águas subterrâneas da Alemanha (Holm et al., 1995).

O Brasil tem mais de 90 substâncias antimicrobianas registradas, sendo quatro delas (amoxicilina, azitromicina, cefalexina e sulfametoxazol) as que são vendidas em maior quantidade. Em 2009, por exemplo, a venda de antibióticos movimentou cerca de R\$ 1,6 bilhão no país, mesmo quando dados da Organização Mundial da Saúde (OMS) mostram que mais da metade das prescrições mundiais de antibióticos são inadequadas (ANVISA, 2010). Em Santa Maria/RS, Brenner et al. (2011) encontraram a concentração de  $27,8 \mu\text{g.L}^{-1}$  de SMX em efluente hospitalar.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) vem há alguns anos avaliando a aplicação de processos oxidativos para degradação de antibióticos e antiinflamatórios (Genena et al., 2008; Luiz et al., 2009; Sena et al., 2009; Tambosi et al., 2009). Os resultados indicaram que a ozonização é, em geral, um dos tratamentos mais eficientes para tratamento de águas contaminadas com estes fármacos.

Pesquisas reportam a persistência do SMX à processos de biodegradação (Alexis et al., 2004; Benotti e Brownawell, 2009). Outros estudos detalhados da oxidação avançada do SMX revelaram a formação de compostos intermediários de oxidação por meio da fotocatalise heterogênea (Abellan et al. 2007; Hu et al. 2008). Enquanto isso, tratamentos realizados com  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (Andreozzi et al., 2004; Liu et al., 2012) e por ozonização (Tambosi, 2009; Liu et al., 2012;

Gonçalves et al., 2013a), permitem oxidar o SMX sem a formação de intermediários detectáveis.

Os estudos relacionados com o antibiótico sulfametoxazol têm em comum o fato de considerar que este fármaco vêm sendo frequentemente detectado em águas subterrâneas, efluentes e em rios, e persistente em sistemas de tratamento de água. Além disso todos os trabalhos relatam os problemas decorrentes a essa persistência, principalmente a resistência das bactérias ao antibiótico. Desta forma, é fundamental a realização de pesquisas que visam a eliminação do SMX.

A utilização de processos de decomposição de SMX por ozônio tem atraído o interesse da comunidade científica por serem altamente reativos, interagindo muito rapidamente com compostos orgânicos solúveis, porém problemas relacionados a seletividade deste tratamento, a formação de alguns subprodutos de reação, bem como o alto custo de sua implementação são fatores ainda limitantes do processo.

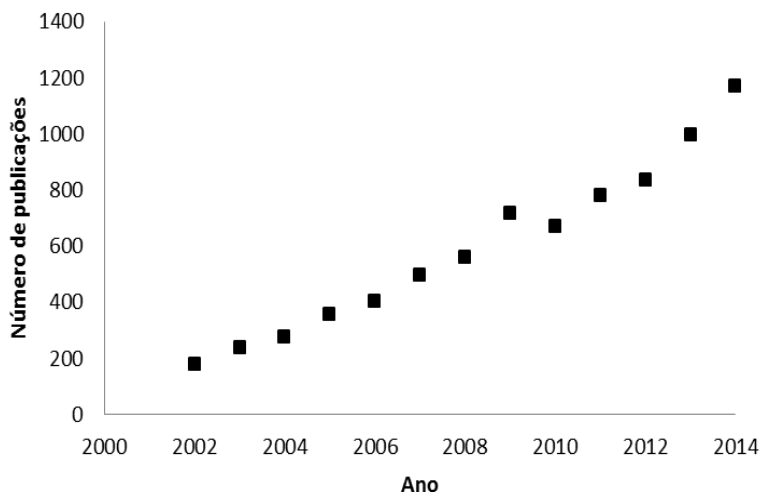
### 3.4 OZÔNIO

O ozônio ( $O_3$ ), descoberto por Schöbein em 1840, é uma forma alotrópica formada por três átomos de oxigênio. Por ser uma espécie diamagnética, não tem comportamento de radical livre e a temperatura ambiente é um gás instável. Seus átomos formam um ângulo entre seus orbitais de  $116^{\circ}49 \pm 30'$  e a distância das ligações entre os átomos de oxigênio é de  $1,278 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Uma vez que a distância da ligação O–O no  $H_2O_2$  é igual a  $1,49 \text{ \AA}$  e no  $O_2$  é  $1,21 \text{ \AA}$ , as ligações no  $O_3$  devem ter um caráter de ligação dupla considerável. (Cotton et al., 1988 apud Azevedo, 2003).

A Figura 2 permite observar um aumento notável no número de publicações relacionadas ao estudo das relações entre ozônio e numerosos compostos orgânicos e inorgânicos na última década, (Ikehata et al., 2006; Lei et al., 2007; Qu et al., 2007; Zhang et al., 2008a; Moussavi et al., 2009; Wang et al., 2009; Zhang et al., 2008b; Li et al., 2010; Tabrizi et al., 2011; Nawrocki e Fijolek, 2013; Orge et al., 2013; Shin et al., 2013; Fan et al., 2014), dando atenção às reações de ozonização em fármacos (Akhtara et al., 2011; Sui et al., 2012; Najjar et al., 2013; Aguinaco et al., 2014; Pastor et al., 2014; Wilde et al., 2014), em particular o sulfametoxazol (Tambosi, 2009; Luiz et al., 2010; Pocostales et al., 2010; Rodayan et al., 2010; Beltrán et al., 2011;

Gómez-Ramos et al., 2011; Liu et al., 2012; Gonçalves et al., 2013a; Hou et al., 2013a).

Figura 2: Número de publicações tratando do assunto de ozonização de compostos orgânicos no tratamento de águas e efluentes líquidos (Fonte: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), acessado em 25/11/2014)



Como é altamente reativo, o ozônio pode interagir muito rapidamente com compostos orgânicos solúveis e oxidá-los a moléculas menores ou menos tóxicas. Assim, os processos de ozonização podem ser mais bem controlados para gerar subprodutos favoráveis e menos tóxicos pelo consumo do ozônio. (Matheswaran e Moon, 2009).

Apesar das inúmeras pesquisas, a utilização do ozônio no tratamento de águas e efluentes líquidos ainda não é considerada uma tecnologia consolidada. Dentre as principais limitações destaca-se a baixa solubilidade do ozônio, que diminui a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, levando a uma baixa razão entre concentração de ozônio/quantidade de matéria degradada. Além disso, o custo de implementação dos sistemas de ozonização também contribuem para restringir a aplicabilidade do ozônio (Nawrocki e Kasprzyk-Hodern, 2010).

Outro desafio está na necessidade de um rígido controle da temperatura de reação, pois a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da temperatura, e consequentemente, a quantidade de ozônio disponível para a reação é reduzida, resultando no decaimento da degradação (Jyoti e Pandit, 2004).

Estudos relacionados a variação do pH no meio reacional também merece maior atenção. Essa abordagem costuma a mais simples (embora não a mais eficiente) para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente, sob condições ácidas ( $\text{pH} \leq 4$ ) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares) (Mahmoud e Freire, 2007). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes, porém outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles e é extremamente importante que essas características estejam definidas pelos grupos de pesquisa para a otimização do processo. De modo geral, o uso de metais de transição aumenta a eficiência deste processo, principalmente por meio da geração de espécies radicalares com características fortemente oxidantes e não seletivas.

A motivação deste trabalho está em aplicar a ozonização catalítica heterogênea, utilizando um óxido de ferro sintetizado em laboratório, como uma tecnologia alternativa para promover a degradação do sulfametoxazol (SMX), um poluente emergente, refratário a tratamentos biológicos convencionais e frequentemente encontrado em plantas de tratamento de efluentes. Espera-se que os resultados alcançados possam contribuir para o desenvolvimento da tecnologia de tratamento de efluentes por meio da ozonização catalítica.

### 3.4.1 Ozonização direta

De forma simultânea, ou não, dependendo das condições da reação e da composição química das substâncias dissolvidas na água, quando o ozônio está dissolvido em água, podem ocorrer diversas reações (Matheswaran e Moon, 2009):

- Reação direta com compostos dissolvidos;
- Decomposição em oxidantes secundários altamente reativos;

- Formação de oxidantes secundários, a partir da reação do ozônio com outros solutos;
- Subseqüentes reações destes oxidantes secundários com solutos.

A reação direta implica no ataque eletrofílico pelo ozônio molecular que reage com substâncias dissolvidas, sejam produtos moleculares ou radicais livres. Este tipo de reação é atribuído a compostos que contêm ligações do tipo C=C, grupos funcionais específicos (-OH, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S). Ocorre predominante em meio ácido. (Genena, 2009; Tambosi, 2009).

As reações via ozônio molecular, geralmente resultam em menores taxas de remoção de carga orgânica, comparativamente aos processos realizados via reação indireta. É bem estabelecido na literatura, que o aparecimento e acúmulo de compostos oxigenados de massa molar reduzida, como ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, interferem no processo de mineralização da matéria orgânica (Andreozzi et al., 2000; Canton et al., 2002; Tong et al., 2003). Estes compostos são os principais subprodutos formados nas reações de oxidação por ozônio, e são refratários ao processo. Como exemplo, pode-se citar a ozonização de substratos aromáticos, que devido à formação de subprodutos (ácido oxálico e glicoxálico) refratários, resulta numa reduzida taxa de remoção de carga orgânica (Assalin, 2007).

As reações diretas acontecem via reações do tipo: redox, cicloadição bipolar, substituição eletrofílica, ou reação nucleofílica (sistemas não- aquosos).

As reações do tipo redox (Equações 1 e 2) são caracterizadas pela transferência de elétrons de uma espécie (reduzida) para outra (oxidante), estando diretamente ligada ao potencial de oxidação padrão ( $E^0$ ), que no caso do ozônio é  $E^0 = 2,07V$ , conferindo à molécula uma alta capacidade de reagir com inúmeros compostos.





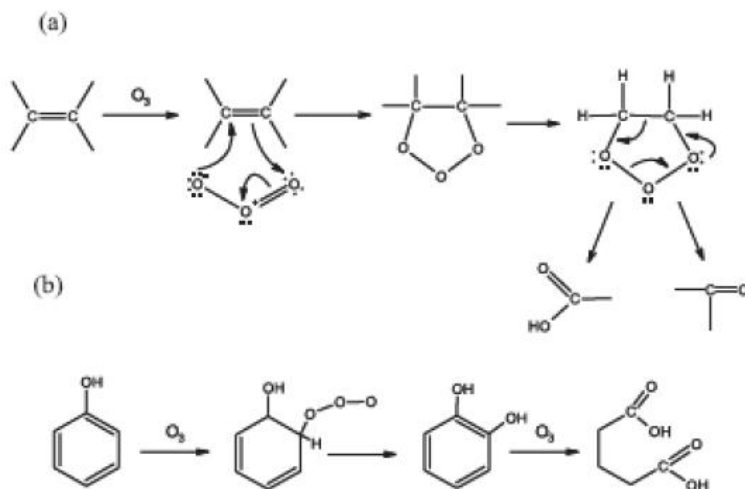
A estabilidade do ozônio no meio aquoso depende, dentre diversos fatores, do pH, uma vez que, os íons hidroxila ( $HO^-$ ) iniciam o processo de decomposição do ozônio, conforme mostrado na Equação 1. Este processo pode ser acelerado pelo aumento do pH, ou pela adição de peróxido de hidrogênio (Beltrán et al., 2002a).

As reações diretas de cicloadição resultam da combinação de duas moléculas para formar uma terceira. Neste tipo de reação o ozônio reage com quaisquer compostos insaturados segundo o mecanismo de Criegee (ou simplesmente ozonólise), apresentado na Figura 3. A oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente baixas, com valores típicos entre  $10^{-1}$  e  $10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , dependendo das espécies envolvidas (Beltrán, 2004).

Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como o cloro, sofrem ozonólise mais lentamente do que compostos com grupos ativantes, como o grupo hidroxila. Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas não dissociadas. Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até  $CO_2$  e  $H_2O$ , sendo aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (Mahmoud e Freire, 2007).

Podemos observar, a partir da Figura 3, que na reação direta via substituição eletrofílica, o ozônio (agente eletrofílico) ataca uma molécula orgânica (por exemplo, compostos aromáticos) na posição nucleofílica, resultando na substituição de uma parte da molécula (por exemplo, átomo, grupo funcional). Esta reação é base da ozonização de compostos aromáticos como fenóis, cresóis e aminas. De acordo com a natureza do grupo a ser substituído (por exemplo, grupos  $OH$ ,  $NO_2^-$ ,  $Cl^-$ ), a reação de substituição poderá ocorrer em diferentes pontos nucleofílicos do anel aromático (Beltrán, 2004). As limitações cinéticas, alta seletividade na degradação e baixa eficiência na mineralização de compostos poluentes por meio das reações diretas com ozônio, podem ser contornadas utilizando-se a alta reatividade das reações indiretas do ozônio no meio aquoso.

Figura 3: Reação direta do ozônio com a matéria orgânica. (a) Mecanismo de Criegee; (b) Exemplo de um ataque eletrofilico do ozônio a um composto aromático (Fonte: Beltrán, 2004).



### 3.4.2 Ozonização indireta

A reação indireta ocorre entre espécies de radicais livres formados pela decomposição do ozônio com compostos presentes na água, sendo o radical  $\text{HO}^\bullet$  a espécie principal. Trata-se de uma reação não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos  $10^6$ - $10^9$  vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o próprio  $\text{O}_3$ . Esta reação ocorre predominante em meio alcalino. (Tambosi, 2009)

No meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), sendo que a reação entre  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}^-$  provoca uma série de reações radiculares que levam à formação de radicais hidroxila. Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes. De maneira simplificada, o mecanismo pode ser dividido em três partes: iniciação, propagação e terminação (Mahmoud e Freire, 2007).

### *Iniciação*

A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido  $O_2^{\cdot-}$  e o radical hidroperoxila  $HO_2^{\cdot}$  (Equação 3):

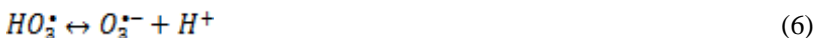


Na Equação 4, o radical hidroperoxila apresenta equilíbrio ácido-base:



### *Propagação*

O ânion radical ozonóide ( $O_3^{\cdot-}$ ), formado da reação entre o ozônio ( $O_3$ ) e o ânion radical superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ) decompõe-se rapidamente para formar os radicais hidroxila (Equações 5 a 7):



O  $HO^{\cdot}$  pode reagir com o ozônio conforme as Equações 8 e 9:



Com o decaimento do  $HO_4^{\cdot}$  para  $O_2$  e  $HO_2^{\cdot}$ , a reação em cadeia pode recomeçar. Substâncias que convertem  $HO^{\cdot}$  em radicais superóxido  $O_2^{\cdot-}$  e/ou hidroperoxila  $HO_2^{\cdot}$ , promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamadas de promotoras. Moléculas orgânicas, R, também podem agir como promotoras, conforme a Equação 10:





Caso o oxigênio esteja presente, radicais orgânicos peroxi  $ROO^\bullet$  podem ser formados e podem reagir em seguida, eliminando  $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$  e entrando na reação em cadeia (Equações 11 a 13):



### *Terminação*

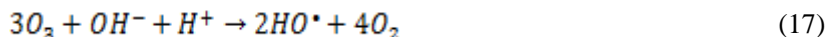
As Equações 14 e 15 mostram como algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila, formando radicais secundários que não produzem  $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$  e atuam como inibidores das reações em cadeia.



Outra possibilidade para a reação de terminação é a reação entre dois radicais, como mostra a Equação 16:



A combinação destas reações (Equações 14 a 16) mostra que 3 mols de ozônio produzem 2 mols de radicais hidroxila (Equação 17):



A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente sob condições ácidas ( $pH < 3,0$ ) o mecanismo direto (ozonólise) predomina. Acima de  $pH$  10,0 o mecanismo torna-se

predominantemente indireto (reações radicalares) (Mahmoud e Freire, 2007).

Muitos trabalhos encontrados na literatura comparam a eficiência do processo de ozonização, na degradação de diferentes substratos, via reação direta e indireta. Alguns deles serão destacados a seguir, devido à pertinência no levantamento do estado da arte da presente tese.

Souza et al. (2010) compararam a eficiência do processo de ozonização de corante têxtil azo, hidrolizado, realizado em meio ácido ( $O_3$ /pH 3,0) e alcalino ( $HO^{\bullet}$ /pH 10,0). Os parâmetros estabelecidos para comparação dos processos foram: remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e cor. Tanto o processo via reação direta, quanto o processo indireto, não apresentaram diferenças marcantes quanto à remoção de cor, porém os autores revelam a não utilização de tampão nas soluções e o possível decréscimo do pH inicial no momento da ozonização. Isto pode ter ocorrido devido à geração de subprodutos de natureza ácida, como ânions inorgânicos e ácidos orgânicos, durante o processo.

Tehrani-Bagha et al. (2010), obtiveram resultado semelhante para o tratamento de corantes orgânicos persistentes. O pH não teve efeito significativo na eficiência da remoção do corante por ozonização. A redução de DQO e COT foram de 55% e 17% respectivamente, em um tempo de ozonização de 90 minutos e concentração de corante de  $800\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estas reduções parciais representam a produção de pequenos fragmentos orgânicos moleculares e mineralização incompleta.

Mahmoud e Freire (2007) compararam a eficiência do processo de ozonização no tratamento de efluente papelero Kraft E, realizado em meio ácido (pH 3,0) e meio básico (pH 10,0). Os parâmetros avaliados foram a remoção de carbono orgânico total (COT), fenóis totais e cor. O processo realizado via reação indireta foi mais efetivo, tanto na descoloração do efluente, como na remoção de fenóis totais. No entanto, a eficiência de remoção de COT foi inferior a 10% tanto para o processo realizado via reação direta, quanto indireta.

Estudos realizados por Balcioglu e Otker (2005) mostraram que, dependendo do substrato e do mecanismo reacional, o processo de ozonização pode atingir elevadas taxas de mineralização de matéria orgânica. A ozonização de efluentes farmacêuticos contendo alguns antibióticos de uso humano resultou em 24% e 71% de remoção de DQO para processos realizados em pH 3,0 e 11,0, respectivamente.

Gómez-Ramos et al. (2011) avaliaram a evolução química e toxicológica do antibiótico SMX em água e verificaram que independente do pH, houve completa remoção do SMX. Porém, em condições que favoreceram a formação de radicais (pH 8,0 e pH 8,0 + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) esta remoção foi maior. Os autores também revelaram a formação de subprodutos tóxicos após o tratamento e sugeriram a caracterização toxicológica das amostras ozonizadas para melhor entendimento dos resultados.

Pastor et al. (2014), realizaram um estudo de degradação de Ibuprofeno por ozonização, bem como o estudo de toxicidade. Após 20 minutos de reação, pH 9 e temperatura ambiente, a degradação do fármaco por ozônio não foi alcançada. Além disso a formação de subprodutos resultou em taxas de toxicidade maiores do que a da solução padrão.

Pode-se perceber que os mecanismos reacionais apresentados pelo processo de ozonização convencional demonstram limitações, que afetam principalmente a mineralização dos contaminantes. A identificação de catalisadores capazes de promover um aumento na eficiência do processo de ozonização quanto à remoção de carga orgânica, são extremamente relevantes do ponto de vista de descontaminação ambiental.

Dessa forma, a ozonização catalítica vem se tornando uma das mais interessantes tecnologias de oxidação. Esse processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo, objetivando o aumento da eficiência das reações de ozonização, permitindo a formação de radicais hidroxila inclusive em baixos pHs (Nawrocki e Kasprzyk-Hodern, 2010; Sui et al., 2012; Orge et al., 2013; Fan et al., 2014; Wilde et al., 2014).

Contudo, características de reações catalíticas utilizando ozônio e seus principais mecanismos ainda são escassos, e muito pouca informação se encontra disponível. Existe também um entendimento acerca da necessidade da avaliação da toxicidade de cada tipo de tratamento.

### 3.4.3 Ozonização catalítica

Novos tratamentos baseados na adição de catalisadores homogêneos, ou heterogêneos foram reportados. Acredita-se que a ozonização catalítica seja capaz de mineralizar os compostos orgânicos com menor consumo de ozônio, com formação mínima de produtos intermediários e que as reações sejam pouco sensíveis às condições operacionais tais como: o pH e temperatura. Por outro lado, ainda não há um consenso sobre esses aspectos, além de não se dispor de um catalisador que permaneça ativo em qualquer condição de pH, sem perda por lixiviação da fase ativa. Isto motiva a busca de novos catalisadores aplicáveis ao tratamento de águas naturais e residuárias.

#### 3.4.3.1 Ozonização catalítica homogênea

A literatura reporta que a presença de metais de transição pode aumentar a eficiência da oxidação de uma série de espécies de poluentes orgânicos por ozônio em meio aquoso. Vários metais de transição podem ser empregados para este fim, destacando-se: Fe, Mn, Ni, Co, Cd, Cu, Ag, Cr e Zn (Sui et al., 2012). O tipo de metal de transição utilizado no processo de ozonização e a natureza da matriz a ser remediada influenciam na velocidade da reação, na seletividade, no consumo de ozônio, na taxa de degradação/mineralização e no mecanismo de reação (Kasprzyk-Hordern, 2003). Entre esses catalisadores, considerando os aspectos ambientais e de toxicidade, os mais adequados são os de ferro.

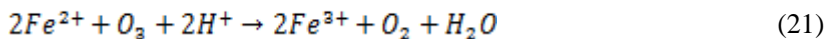
O mecanismo da ozonização catalítica ainda não está completamente estabelecido e pode variar de acordo com o tipo de espécie empregada, pH, composto alvo, matriz, entre outros.

O ozônio molecular reage com um grande número de compostos inorgânicos (mais de 50 espécies), apresentando constantes cinéticas de segunda ordem. Alguns destes são muito reativos, independente do pH (como o sulfito, sulfeto e nitrito), enquanto outros exibem constante cinética baixa em meio ácido e um aumento significativo na reatividade com o aumento do pH (como ácido hipocloroso, ácido hipobromoso e amônia).

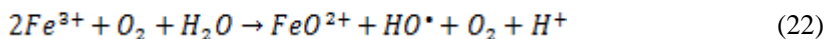
O ferro, que está presente em águas naturais, pode ser prontamente oxidado por ozônio gerando óxidos insolúveis, facilmente removíveis por filtração. Este metal é muito utilizado em processos de ozonização catalítica homogênea. Vale ressaltar que a utilização do Fe(II) nestes processos é restringida a meios ácidos, uma vez que em valores de pH superiores ocorre a precipitação desses íons (Durán et al., 2006; Assalin et al., 2007). As Equações 18 a 21 mostram os mecanismos de reação do Fe(II) com ozônio propostos por Legube e Karpel Vel Leitner (1999).



Balanco global:



Beltrán (2004) propôs um mecanismo de reação entre o Fe(III) e o ozônio com subsequente formação de radical hidroxila, descrito na Equação 22:



De acordo com as Equações 21 e 22, o mecanismo de reação consiste na transferência de elétrons do metal reduzido para o ozônio, formando Fe(III) e o íon radicalar  $O_3^-$ , e a partir deste o radical hidroxila. De uma maneira geral, a aplicação da ozonização catalítica homogênea deve estar associada a alguma técnica de remoção do íon metálico do efluente tratado. O caráter tóxico de determinados metais pode restringir a aplicação desse tipo de processo. Além disso, a presença de íons, menos preocupantes do ponto de vista toxicológico, como o ferro, pode estar associada a efeitos indesejáveis, como o aparecimento de manchas em roupas, sabor e odor desagradável na água, entre outros (Durán et al., 2006; Assalin et al., 2007)

Apesar da ozonização catalítica homogênea de compostos orgânicos resultar em maior velocidade de degradação, alguns autores demonstraram que a eficiência de degradação de compostos orgânicos em sistemas  $O_3/Ni^{2+}$ ,  $O_3/Zn^{2+}$  e  $O_3/Fe^{2+}$  não excedem a ozonização direta, sugerindo que o desempenho do catalisador é bastante seletivo nos compostos (El-Raady et al., 2005) e portanto são necessários estudos adicionais para esclarecer as condições e mecanismos das reações catalíticas. Além disso, algumas considerações devem ser feitas quanto às implicações da aplicação deste processo, tais como:

- Solubilidade do catalisador no meio reacional;
- Dificuldade de reuso dos catalisadores empregados;
- Necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter tóxico dos mesmos.

A fim de solucionar os inconvenientes derivados da utilização de catalisadores dissolvidos em água, tem sido proposta a utilização de catalisadores sólidos, de forma a ser mais fácil sua retirada da fase líquida.

#### 3.4.3.2 Ozonização catalítica heterogênea

Neste processo, as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida, levando a um aumento na razão de mineralização dos poluentes orgânicos à temperatura ambiente (Nawrocki e Kasprzyk-Hodern, 2010).

Óxidos metálicos que têm sido aplicados como catalisadores da ozonização de compostos orgânicos são sumariamente apresentados na Tabela 2. Os catalisadores são geralmente  $MnO_2$ ,  $Al_2O_3$ , óxidos e ferro e óxidos metálicos mistos. Além da alta atividade na ozonização catalítica sob condições de pH neutro, é necessário que o catalisador seja estável em fase aquosa, sendo completamente insolúvel, e sem a possibilidade de liberação de íons metálicos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

Tabela 2: Catalisadores ativos na ozonização de compostos orgânicos

<b>Catalisador</b>	<b>Composto orgânico degradado</b>	<b>Referência</b>
Óxidos de ferro	Efluente hospitalar	Wilde et al. (2014)
Óxidos de manganês	Tolueno	Rezaei e Soltan (2014)
Carvão ativado	Amoxicilina	Yaghmaeian et al. (2014)
Óxidos La-Co e La-Cu	Acetato de etila	Chen et al. (2014)
Óxidos de ferro	Matéria orgânica	Chen et al. (2014)
Óxidos de manganês	Ácido oxálico	Sun et al. (2014)
CeO <sub>2</sub>	Ácido <i>p</i> -toluenossulfônico	Dai et al. (2014a)
CeO <sub>2</sub>	Ácido acetilsalicílico	Dai et al. (2014b)
Nanotubos de carbono	Atrazina	Fan et al. (2014)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Sulfametoxazol	Hou et al. (2013a)
Nanotubos de carbono	Sulfametoxazol	Gonçalves et al. (2013a)
CeO <sub>2</sub>	Sulfametoxazol	Gonçalves et al. (2013b)
Óxidos de manganês	Benzeno	Einaga et al. (2013)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tetraciclina	Hou et al. (2013b)
Carvão ativado	Compostos orgânicos	Nawrocki e Fijolek (2013)

Lantânio contendo perovskitas	Ácido oxálico e corante Reactive Blue 5	Orge et al. (2013)
Nanotubos de carbono	Sulfametoxazol	Gonçalves et al. (2012)
Nanotubos de carbono	Ciprofloxacino	Sui et al. (2012)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	Sulfametoxazol	Akhtrara et al. (2011)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cloro e compostos nitroaromáticos	Li et al. (2010)
Óxidos de ferro	Monoclorobenzeno	Wang et al. (2011)
Membranas de TiO <sub>2</sub>	Compostos orgânicos	Zhu et al. (2010)
Zeólita natural	Corante azul de metileno	Valdes et al. (2010)
MnO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido fenofibrico	Rosal et al. (2010)
Nanocristais de MgO	Fenol	Moussavi. (2010)
Nanopartículas de NiO-CuO	Ácido dicloroacético	Qin et al. (2009)
Bauxita	2,4,6-tricloroanisola	Qi et al. (2009)
Mn-Ce-O	Ácidos fenólicos	Martins e Ferreira (2009)
Rutênio impregnado em carvão ativado	Dimetilftalato e cloro	Wang et al. (2009)
MnO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Compostos farmacêuticos	Yang et al. (2009)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corante têxtil e anilina	Faria et al. (2009)



Óxidos de manganês	2,4 Diclorofenoxiacético	Hu et al. (2008)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Corante vermelho ácido e remazol azul	Erol e Özbelge (2008)
Goetita	Corante azul de metileno	Zhang et al. (2008a)
Goetita	Nitrobenzeno	Zhang et al. (2008b)
Óxidos de cobalto	Fenol	Gruttadauria et al. (2007)
Compostos de cobalto	Fenol	Liotta et al. (2006)
Goetita	Ácido p-clorobenzóico	Lim et al. (2002)

Os óxidos férricos são caracterizados por sua fraca dissolução ( $K_{ps} = 3 \times 10^{-39}$ ) em água e têm sido amplamente utilizados como adsorventes e trocadores de íons em água (Elisarova et al., 2000). Em dimensões nanométricas, os óxidos e hidróxidos de ferro têm merecido a atenção tanto em processos químicos quanto biológicos devido ao fato que as nanopartículas têm elevada razão área/volume; e a estrutura e propriedades podem diferir das partículas em maior escala. Então, reduzindo o tamanho das partículas de óxidos de ferro poderia ser aumentada a reatividade superficial. (Jung et al., 2008).

Ainda não existem aplicações difundidas em larga escala para os óxidos de ferro como catalisadores no tratamento de água. Estudos em escala de laboratório têm demonstrado que a goetita comercial pode ser capaz de promover a oxidação de alguns contaminantes pelo peróxido de hidrogênio (Nogueira, 2010) sugerindo que a goetita seria um catalisador promissor para a destruição de poluentes.

Dentre os trabalhos sobre ozonização catalítica, alguns resultados mostram que os óxidos metálicos adsorvem fortemente moléculas de água quando presentes na dispersão aquosa. As moléculas de água podem ionizar em íons  $H^+$  e  $OH^-$ , formando grupos superficiais hidroxilados com os cátions e ânions oxigênio superficiais, respectivamente. De acordo com Zhang et al. (2008a), esses grupos superficiais podem interagir com o  $O_3$  na interface água/catalisador e o composto orgânico na ozonização catalítica. Os autores ainda revelam que, em relação à goetita que possui alta densidade superficial de grupos hidroxila, sua atividade catalítica na ozonização é maior comparada a outros óxidos metálicos.

Um possível mecanismo para explicar a atividade catalítica da goetita foi proposto por Zhang et al. (2008a) (Figura 4).

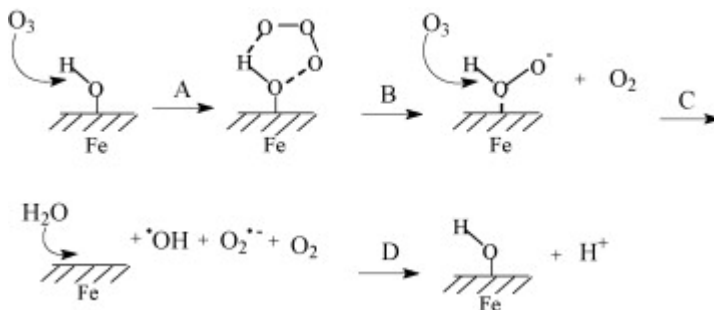
Como o ozônio tem características nucleofílicas ou eletrofílicas, como um agente dipolo (Légube, 1981), a molécula de ozônio pode combinar-se com os grupos hidroxila superficiais (Etapa A do mecanismo).

As espécies combinadas posteriormente decompõem-se para formar  $HO_2^-$  na superfície (Etapa B). O ânion  $HO_2^-$  reagiria com outra molécula de ozônio para formar o radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ) e  $O_2^{\bullet-}$  (Etapa C). O ânion superóxido  $O_2^{\bullet-}$  poderia posteriormente reagir com ozônio, que finalmente produziria outro radical hidroxila  $HO^\bullet$  (von Gunten, 2003).

Os sítios superficiais de Fe(III) poderiam adsorver outra molécula de água, que subseqüentemente dissociaria-se em grupo hidróxido superficial (Etapa D).

Se os grupos superficiais hidroxila estiverem protonados, diminui a nucleofilicidade dos átomos de oxigênio superficiais e assim a protonação da superfície dificultaria a ligação do ozônio na Etapa A. Por outro lado, a desprotonação dos grupos hidroxila superficiais não pode fornecer o caráter eletrofílico do hidrogênio superficial, o que também prejudicaria o processo proposto, indicando que em pH próximo da neutralidade, ou em pH onde a carga líquida na superfície é zero (pH<sub>pcz</sub>), a ozonização catalítica deveria resultar em maior velocidade de decomposição dos compostos orgânicos.

Figura 4: Esquema do mecanismo proposto para a formação de radicais hidroxila quando o ozônio dissolvido interage com os grupos superficiais hidroxilados de catalisador de óxidos de ferro (Zhang et al, 2008a).



Sui et al. (2012) estudaram a utilização da ozonização catalítica heterogênea para a degradação de ciprofloxacino em água. Óxidos de manganês promoveram a degradação e mineralização do composto e a ozonização catalítica inibiu a toxicidade, diferente do ocorrido na ozonização não catalítica. Os bons resultados foram creditados a grande produção de radicais hidroxila produzidos na superfície dos catalisadores, o que pôde ser comprovado a partir de análise de ressonância de spin eletrônico (RSE).

Em relação ao antibiótico sulfametoxazol, alguns trabalhos utilizando a ozonização catalítica heterogênea também foram

reportados. Gonçalves et al. (2013b) estudou a decomposição de sulfametoxazol por ozônio, utilizando  $\text{CeO}_2$  como catalisador. Não foram identificadas diferenças significativas para a degradação de SMX entre as ozonizações catalíticas e não catalíticas. Contudo, avaliações mostraram que a ozonização catalítica reduziu consideravelmente a toxicidade nos primeiros 30 minutos de reação, enquanto a ozonização não catalítica manteve níveis altíssimos de toxicidade. Gonçalves et al. (2013a) também estudou a degradação de SMX utilizando nanotubos de carbono e obteve os mesmos resultados em relação a toxicidade, porém a atividade catalítica aumentou a mineralização, quando comparada com a atividade não catalítica. Isso pode ter ocorrido devido a alta área superficial e as propriedades levemente básicas dos nanotubos.

O comportamento das reações não catalisadas e catalisadas, características de catalisadores, bem como aspectos de transferência de massa podem ajudar a elucidar muitos dos resultados obtidos nos diversos tratamentos propostos. Dados relacionados a transferência de massa utilizando catalisadores são extremamente escassos na literatura, e estudos específicos para cada tipo de catalisador são necessários.

#### 3.4.4 Cinética de transferência de massa e reações de decomposição de ozônio

Os estudos dos aspectos de transferência de massa e cinética de decomposição de ozônio em reações não catalíticas foram reportados em alguns trabalhos (Beltrán, 2004; Salla et al., 2011; Nawrocki e Fijolek, 2013) e a partir de modelos propostos, permite o controle e otimização do processo.

Nas unidades de tratamento de água de abastecimento, ou águas residuárias verifica-se que a transferência de massa de ozônio na fase gasosa para líquida é mais comum mediante bolhas geradas por difusores porosos situados no fundo do tanque (Rice e Netzer, 1982 apud Marchioretto, 1999).

As bolhas geradas pelos difusores transferem ozônio para água por difusão molecular através da sua área interfacial. Quanto menor for o tamanho das bolhas, maior será a área interfacial de contato com o líquido para um mesmo volume de gás (Salla et al., 2011). Isto mostra que um estudo das características do reator em relação à transferência de

massa do gás para o líquido são relevantes para entender a dependência entre as relações geométricas intrínsecas e o movimento dos fluidos.

Os fatores que influenciam a transferência de ozônio para a fase líquida são: temperatura, pH, pressão, concentração de ozônio gasoso e método de transferência. Além disso, reações catalíticas podem ser motivo de alterações na decomposição de ozônio, porém não são relatados na literaturas equações que considerem este tipo de processo.

A velocidade de decomposição do ozônio em água via catálise heterogênea pode ser limitada por dois fatores básicos: reação na superfície do catalisador e/ou transferência de massa. O transporte da molécula de ozônio da bolha de gás até a superfície do catalisador pode ser dividido nas seguintes etapas (Fogler, 2009):

1. Difusão no interior da bolha de gás para a interface gás-líquido
2. Transferência de massa da interface gás-líquido para o seio da solução (absorção gasosa)
3. Transferência de massa do seio da solução para a superfície do catalisador
4. Transferência da superfície para o interior do catalisador (difusão interna)
5. Adsorção
6. Reação na superfície

Sabe-se que a formação de radicais hidroxila está diretamente relacionada à decomposição do ozônio em água, que pode ocorrer tanto de forma homogênea, como de forma heterogênea, com a utilização de catalisadores. Dessa forma a presente tese busca, a partir de equacionamentos propostos, calcular as constantes de transferência de massa e decomposição de ozônio para processos de ozonização não catalítica e catalítica.

### 3.4.5 Materiais nanoestruturados aplicados em processos de ozonização

Como mencionado anteriormente, a maioria dos catalisadores propostos nos processos de ozonização catalítica heterogênea são óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Todavia, para tais catalisadores

convencionais, tem sido dada atenção à síntese de nanocatalisadores com diâmetros menores do que 100nm, os quais tem grande potencial para aplicação em reatores devido a baixa interferência dos processos de transferência de massa (Qin et al., 2009).

Nanoestruturas de metais/óxidos metálicos melhoram a geração de espécies ricas em elétrons como  $O^{\bullet}$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^{\bullet}$  e  $HO^{\bullet}$  durante a ozonização (Zhao et al., 2009). Os nanocatalisadores metálicos exibem melhorias na atividade catalítica devido à melhor relação superfície/volume (Zhao et al., 2009; Wu et al., 2009).

Foi reportado também que as nanopartículas têm sua melhora significativa nas propriedades redox devido à fácil criação e difusão de vacâncias de oxigênio na superfície. Por meio do controle durante a síntese de uma nanoestrutura específica, é possível promover a exposição de planos cristalográficos que contenham um maior número de sítios ativos para algumas reações catalíticas (Reddy et al., 2009).

Yang et al., (2007) estudaram a degradação do nitrobenzeno (NB) pela ozonização catalítica com partículas nano-TiO<sub>2</sub> preparado pelo método sol-gel e, constataram que, para concentração de 60 µg L<sup>-1</sup> de NB e 20°C, a ausência de catalisador foi prejudicial na degradação da matéria orgânica, obtendo redução máxima de 10% em 20 min de reação. Na presença do TiO<sub>2</sub>, no entanto, alcançou-se conversão aproximadamente 60% tanto para 100, 200 e 300mg do catalisador. Valores baixos de pH demonstraram ser insatisfatórios ao processo oxidativo.

Lv et al. (2010) avaliaram a ozonização catalítica de ácidos orgânicos a partir de nanocatalisadores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados com Mn e Co. Os resultados indicaram que a introdução de Mn e Co, não só aumentou a produção de sítios ácidos de Lewis na superfície, gerando mais grupos hidroxila superficiais, mas também aumentaram a transferência de elétrons através da interface, resultando em maior atividade.

Zhai et al. (2010) estudaram a utilização de nanocatalisadores de óxido de zinco na ozonização catalítica de ácido dicloroacético em solução aquosa. Os resultados mostraram que a adsorção e a ozonização convencional não foram eficazes na remoção do ácido. Já a utilização de nanocatalisadores de ZnO aumentou em 22,8% a degradação após 25 minutos de reação. Além disso, os autores testaram o aumento da dosagem de catalisador, o que causou aumento proporcional na eficiência de degradação. Concluíram que as reações das moléculas de

ozônio na superfície do catalisador contribuíram para a geração de radicais HO<sup>•</sup> melhorando o processo de degradação.

Mahmoodi (2011) preparou nanopartículas de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de co-precipitação para utilizar na ozonização fotocatalítica de corantes. Os resultados mostraram que a ozonização utilizando nanopartículas de cobre ferrita foi muito eficiente na degradação dos corantes, podendo ser utilizada em tratamentos de grandes volumes de efluentes de indústrias têxteis, sem a necessidade de utilizar oxigênio em alta pressão e aquecimento.

Orge et al. (2012) sintetizaram nanopartículas de CeO<sub>2</sub> pelo método de precipitação controlada e método hidrotérmico, obtendo duas estruturas de formas distintas: nanopartículas e nanotubos. Estas estruturas foram utilizadas na ozonização catalítica de ácido oxálico, anilina e o corante têxtil *C.I. Reactive Blue 5*. Independente da estrutura do catalisador foi possível encontrar o par redox Ce(IV)/Ce(III). Os melhores resultados foram encontrados para a degradação de ácido oxálico, seguido pela anilina que obteve mineralização muito mais efetiva comparado ao processo não catalítico em 30 min. Já o corante obteve sua mineralização total após 2 horas de ozonização.

Gonçalves et al. (2013a), realizaram um estudo da degradação de sulfametoxazol utilizando ozônio e CeO<sub>2</sub>. As nanopartículas foram sintetizadas a partir da dispersão do óxido de cério em materiais carbonosos pelo método de precipitação. Foi observado um aumento na mineralização do sulfametoxazol utilizando os catalisadores preparados, bem como uma diminuição da toxicidade quando comparado ao processo não catalítico.

Os avanços nos estudos de preparação de nanocatalisadores pode ajudar na melhoria da seletividade dos catalisadores. A seletividade, isto é, a formação de um entre outros produtos termodinamicamente possíveis, é menos entendida que a atividade. Isto se deve a diversos fatores, que têm sido documentados ao longo do tempo, entre eles a estrutura do catalisador em escala atômica. O aumento de investimento e atenção em nanociência e nanotecnologia representa uma oportunidade para o renascimento da ciência catalítica. Novos métodos de preparação devem ser desenvolvidos e novos métodos de caracterização, sob as condições da reação, devem ser empregados e criados.

### 3.5 SÍNTESE DE NANOCATALISADORES DE FERRO

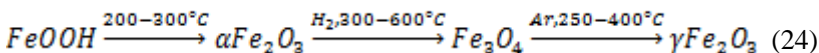
Vários procedimentos de síntese visando à obtenção de óxidos de ferro nanoparticulados são relatados na literatura e, dentre eles, os mais empregados são métodos químicos, sol-gel, micelas diversas, molde anfitrião, co-precipitação, tratamento hidrotérmico, etc (Cheng et al., 2011).

Nanopartículas de ferro, especificamente na forma hematita ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ) e magnetita ( $Fe_3O_4$ ), têm demonstrado bom desempenho como catalisador. A síntese de óxidos de ferro nanoparticulados, com tamanhos apropriados e uniformidade é um dos tópicos de pesquisa de maior importância para o entendimento de propriedades destes nanomateriais (Li et al., 2003).

A goetita, por exemplo, pode ser desidratada para formar  $Fe_2O_3$  sob influência do calor ou por stress mecânico, como mostra a reação de desidroxilação (Equação 23).



A desidroxilação do FeOOH pode acontecer na faixa de temperatura entre 140-500 °C, dependendo da natureza do composto, da cristalinidade e da presença de impurezas químicas. A conversão de goetita para magnetita e maghemita está representada na Equação 24.



Os óxidos de ferro são amplamente utilizados como catalisadores em diferentes reações químicas. Os principais óxidos de ferro utilizados em reações catalíticas industriais são a magnetita e a hematita. Ambos são semicondutores e podem catalisar reações de oxidação e redução (Cornell e Schwertmann, 2003).

Algumas transformações entre as fases dos óxidos de ferro estão resumidas na Tabela 3 (Cornell e Schwertmann, 2003).



Tabela 3: Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro (Cornell e Schwertmann, 2003).

<b>Precursor</b>	<b>Produto</b>	<b>Tipo de transformação</b>	<b>Meio</b>
Goetita	Hematita	Dehidroxilação térmica	Gás/vácuo; ar;
		Dehidroxilação hidrotérmica	Solução
Maghemita	Maghemita	Dehidroxilação hidrotérmica	Ar atmosférico+ composto orgânico
		Redução; Redução – dissolução reprecipitação	Gás redutor; Solução alcalina com N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Hematita	Magnetita	Oxidação	Ar atmosférico
		Oxidação	Ar atmosférico
Maghemita	Hematita	Conversão térmica	Ar atmosférico

Muitos trabalhos utilizando os óxidos metálicos para ozonização catalítica vêm sendo reportados nos últimos anos (Qu et al., 2007; Zang et al., 2008; Wang et al., 2009; Kasprzyk – Hodern et al., 2010; Wang et al., 2011).

Akhtara et al. (2011) avaliaram a combinação entre adsorção e ozonização catalítica para remoção do antibiótico SMX utilizando carvão ativado impregnado com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>. A ozonização catalítica mostrou superioridade comparada a ozonização não catalítica na remoção do antibiótico e ainda revelou ser um processo mais eficiente

com consumo menor de ozônio. Análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (CG-MS) demonstraram quantidade suficiente de SMX após ozonização não catalítica. Já para ozonização catalítica, o SMX não foi detectado após o processo.

Recentemente, foi reportado que é possível produzir nanopartículas aciculares de hematita de alta pureza a partir da drenagem ácida de mina de carvão. As propriedades especiais destes materiais foram bem descritas por Flores et al., (2012) que demonstrou seu potencial de aplicação como catalisador de peroxidação de compostos orgânicos dissolvidos em efluentes líquidos. Entretanto, apesar daqueles autores terem demonstrado uma elevada atividade catalítica na mineralização, o uso de altas concentrações de peróxido de hidrogênio poderia inibir as reações, sugerindo que outros agentes oxidantes com maior potencial redox deveriam ser utilizados para se alcançar altas taxas de mineralização.

A ozonização catalítica é eficaz na remoção de vários compostos orgânicos presentes em águas para consumo e águas residuais. A combinação do uso do ozônio e catalisadores de óxidos de ferro em um único processo de tratamento tem sido proposto como uma opção atrativa para o tratamento de poluentes emergentes e será objeto de estudo da presente tese.

A partir dos bons resultados obtidos em trabalhos utilizando óxidos de ferro (Boreen et al., 2004; Wang et al., 2011; Akhtara et al., 2011) e o conhecido bom desempenho deste catalisador em combinação a processos de oxidação, escolhemos neste trabalho sintetizar catalisadores de óxidos de ferro (goetita  $\alpha$ -FeOOH e hematita  $Fe_2O_3$ ), a partir de um lodo químico proveniente do tratamento da drenagem ácida de mina da Carbonífera Criciúma S.A.

O diferencial deste trabalho está na produção deste nanocatalisador a partir de um resíduo rico em metais, majoritariamente o ferro, de baixo custo e abundante. Além disso, apesar do grande volume de trabalhos sobre nanocatalisadores, ainda existe carência do conhecimento da atuação desses materiais e de técnicas de síntese que permitam produzir e garantir a reprodutibilidade destes sólidos.

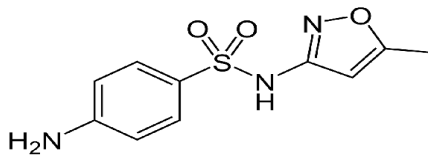
## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

#### 4.1.1 Sulfametoxazol, outros reagentes e catalisadores

O composto modelo utilizado na realização deste trabalho foi o fármaco sulfametoxazol (Massa molar=  $253,28 \text{ g mol}^{-1}$ ) produzido pela Sigma-Aldrich (>99,9% pureza), cuja fórmula molecular é  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  e fórmula estrutural mostrada na Figura 5.

Figura 5: Fórmula estrutural do antibiótico sulfametoxazol



Esse composto foi escolhido em função do seu alto volume de consumo, toxicidade e persistência no meio ambiente (Tambosi, 2009).

O nanocatalisador utilizado, denominado H300, foi preparado a partir do lodo químico industrial oriundo do tratamento ativo da DAM da Carbonífera Criciúma S.A. e foi o precursor para o preparo dos demais catalisadores utilizados neste trabalho. Os óxidos de ferro foram lavados em pH ácido (1,0-3,0), secos a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora e, posteriormente, calcinados a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas em atmosfera oxidante para obtenção da hematita.

De acordo com Monsalve (2012), análises morfológicas mostraram que os sólidos obtidos a partir do tratamento térmico do lodo da DAM são materiais cristalinos conformados por nanopartículas aciculares e na forma de pó. A análise elementar confirmou a presença de Fe como maior constituinte dos adsorventes (~80% m/m), acompanhado por traços de outros elementos típicos nas drenagens ácidas. As análises de difração de raios x evidenciaram que o tratamento

térmico a 573 K conduz à mudança das fases cristalinas, sendo a hematita a forma predominante.

A Tabela 4 apresenta as características do sólido.

Tabela 4: Características do catalisador H300

Área superficial ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	88,22
Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )	5-6
Fase cristalina	Hematita
Morfologia	Partículas aciculares
Composição (% m/m)	48,9

O catalisador precursos (H300) foi submetido a tratamento térmico nas temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C, originando os catalisadores H400, H600 e H800, respectivamente. Além disso, também foram realizados testes com o catalisador Hematita + Mn5%. Este catalisador já foi utilizado em trabalhos anteriores, e consiste em um sólido bimetálico com base em óxido de ferro, impregnado com 5% Mn, pré-tratado a 450°C durante 2 horas em fluxo de ar sintético (Andersen, 2011).

Ainda, testes comparativos foram realizados entre o catalisador H300 e o catalisador comercial BIRM® fornecido pela Clack Corporation (USA). Este sólido possui óxido de manganês e é comercializado como catalisador de oxidação de  $\text{Fe}^{+2}$  /  $\text{Fe}^{+3}$  na presença de oxigênio (Clack Corporation, 2012). Os dados do fabricante estão especificados na Tabela 5.

Tabela 5: Propriedades e características comerciais do BIRM®.

Tamanho efetivo (mm)	0,48
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	2,0
% em peso de dióxido de manganês	7-15
% em peso de silicato de alumínio	15-40
% em peso de sílica cristalina	40-70

Fonte: Clark Corporation (2012)

Por fim, com o objetivo de elucidar melhor os resultados, escolhemos um último objeto de comparação, que consiste numa nanohematita comercial (HC) com 99% de pureza, fabricado pela SkySpringNanomaterials, Inc. (EUA). Suas características são descritas na Tabela 6.

Tabela 6: Propriedades e características do catalisador nanohematita comercial (HC)

Área superficial	32 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Ponto de carga zero (pH <sub>pcz</sub> )	6,0±0,5
Fase cristalina	Hematita
Tamanho de partícula	40X20 nm
Morfologia	Partículas romboédricas (esféricas)

A Tabela 7 resume os catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 7: Catalisadores utilizados neste trabalho

<b>Catalisadores</b>	<b>Origem/ eferência</b>
H300	Este trabalho
H400	Este trabalho
H600	Este trabalho
H800	Este trabalho
Hematita+Mn5%	Andersen, 2011
BIRM	Clack Corporation
Nanohematita comercial	SkySpringNanomaterials

Todos os demais reagentes utilizados nas análises químicas eram de pureza analítica.

#### 4.1.2 Reator e ozonizador

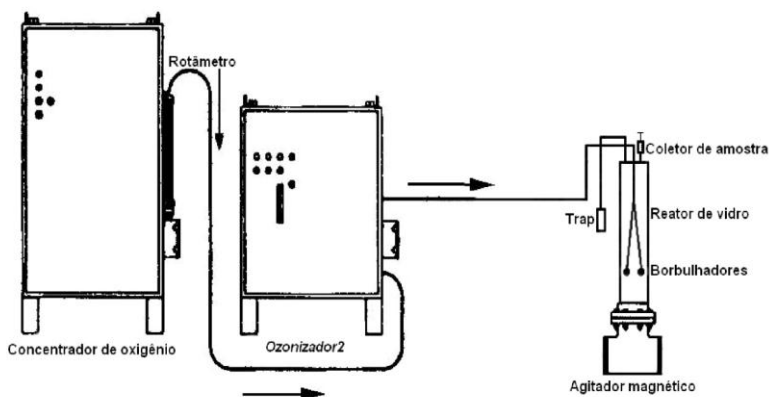
Nos experimentos de ozonização catalítica heterogênea utilizou-se um reator constituído por um tubo de vidro com volume útil de 1,5 L. As suspensões aquosas em estudo eram mantidas sob agitação magnética e o ozônio era borbulhado através de duas pedras porosas dispostas na parte inferior do reator. A temperatura da reação era mantida em 25°C por meio de recirculação de água.

Os testes preliminares foram realizados em ozonizador de menor capacidade, denominado OZ1 com vazão de 1,1L.h<sup>-1</sup> alimentado por ar ambiente.

Para os demais testes o ozônio foi gerado a partir de um gerador de ozônio (fabricado pela O<sub>3</sub>R, Brasil) denominado OZ2, com capacidade média de produção de 64 gO<sub>3</sub>.m<sup>3</sup> utilizando um concentrador de oxigênio com fluxo de 65L.h<sup>-1</sup> registrado em rotâmetro (mínimo: 95% de pureza de O<sub>2</sub>).

A ilustração esquemática do sistema de ozonização utilizado para as reações com o OZ2 é apresentada na Figura 6.

Figura 6: Esquema do aparato experimental para os testes realizados neste trabalho.



## 4.2 MÉTODOS

### 4.2.1 Produção de ozônio

A vazão de ozônio foi medida em um rotâmetro e bolhômetro. O bolhômetro foi conectado entre a saída do gás do ozonizador e a entrada do reator. Os valores foram comparados com os obtidos utilizando o rotâmetro para fins de calibração.

Na Tabela 8 estão descritas as especificações de OZ1 e OZ2.

Tabela 8: Especificação dos ozonizadores OZ1 e OZ2

	OZ1	OZ2
Concentração de O <sub>3</sub> no gás	0,5 a 1 mg.L <sup>-1</sup>	5 a 60 mg.L <sup>-1</sup>
Vazão máxima de O <sub>3</sub>	2,5x10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	6,5x10 <sup>-2</sup> ** a 0,5 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
Tecnologia de produção	Corona	Corona
Meio de produção de O <sub>3</sub>	Ar ambiente	Concentrador de O <sub>2</sub> *

\*Concentrador de O<sub>2</sub>: Mín 95% pureza de O<sub>2</sub>, com vazão máxima de 8L.min<sup>-1</sup>.

\*\*Valor para vazão de O<sub>2</sub> utilizada no trabalho: 1L.min<sup>-1</sup> (medido com rotâmetro).

Após o ajuste da vazão, foi medida a produção mássica de ozônio para OZ2, e também o tempo necessário para que a produção de ozônio atingisse o estado estacionário.

#### 4.2.2 Determinação da concentração de O<sub>3</sub> dissolvido em água destilada em diferentes pHs

A leitura das diferentes concentrações de O<sub>3</sub> foram realizadas em espectrofotômetro UV-Vis Hach DR 5000, em um comprimento de onda de 258 nm, em alíquotas colhidas em intervalos regulares de tempo, sob diferentes pHs da solução. A determinação das diferentes constantes de decomposição do O<sub>3</sub> ( $k_d$ ), constantes de transferência de massa volumétricas ( $k_{La}$ ) e das concentrações de O<sub>3</sub> ( $C_{sat}$ ) foram obtidas a partir das Equações 29 a 31 e ajustadas aos resultados experimentais através de regressão não-linear.

Para as reações nas quais o catalisador era adicionado em suspensão, as alíquotas foram filtradas em membrana de fluoreto de *polivi*-nilideno (PVDF) de 0,22  $\mu\text{m}$  e posteriormente levadas ao espectrofotômetro para leitura da absorbância. As equações utilizadas para o cálculo das constantes ( foram propostas por este trabalho e estão descritas no próximo capítulo.

A concentração do ozônio dissolvido (C) foi obtida por meio da Equação 25, conhecida por equação da Lei de Lambert Beer.

$$ABS = \epsilon . L . C \quad (25)$$

Em que:

$\epsilon$  = coeficiente de extinção molar ( $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 2950  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  a 258nm (APHA, 1995)

L= caminho óptico (cm) = 1 cm

C= concentração de ozônio dissolvido ( $\text{M} = \text{mol. L}^{-1}$ )

Os experimentos com água destilada foram conduzidos em pH que variaram entre 2,0 e 10,0. Os mesmos foram medidos utilizando pHmetro digital e corrigidos, quando necessário, com NaOH e HCl. A



medição do pH da água destilada foi realizada antes do processo de ozonização e após o término do mesmo, bem como a temperatura que, para estes experimentos, eram 25°C controlada pela utilização de banho termostático. Foi observado que a temperatura e o pH se mantiveram inalterados ao término da ozonização.

#### 4.2.3 Cálculo da constante de decomposição do O<sub>3</sub> (k<sub>d</sub>) e da constante de transferência de massa volumétrica(k<sub>L</sub>a) para diferentes pHs

O cálculos do k<sub>L</sub>a e k<sub>d</sub> foram realizados por meio de regressão não-linear a partir da Equação 26. Em virtude da intensa movimentação das moléculas de gás do O<sub>3</sub>, a resistência à transferência de massa pode ser considerada desprezível:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_{L}a (C_{sat} - C_{O_3}) - k_d C \quad (26)$$

Sendo:

$C_{sat}$  = concentração de ozônio saturado

$C_{O_3}$  = concentração de ozônio dissolvido

$k_d$  = constante de auto – decomposição de ozônio

$k_La$  = constante de transferência de massa volumétrica

$C$  = concentração do composto-alvo

A constante k<sub>d</sub> pode ser conhecida a partir de correlações propostas na literatura por Sullivan et al. (1979), e descrita pela Equação 27.

$$k_d = 9,811 * 10^7 * [OH^-]^{0,123} * \exp\left(\frac{-5606}{T}\right) \quad (27)$$

em que:

k<sub>d</sub> está em min<sup>-1</sup>

[OH<sup>-</sup>] = concentração de OH<sup>-</sup>,

T = temperatura da solução em K

No estado estacionário ( $\frac{dc_{O_3}}{dt} = 0$ ), a concentração de ozônio na solução atinge o valor de  $C_e$ , que representa a concentração máxima de ozônio na fase aquosa (Equação 28).

$$k_L a \cdot C_{sat} = C_e [k_L a + k_d] \quad (28)$$

em que  $C_e$  é o valor experimental da concentração de ozônio no estado estacionário.

Para o cálculo da regressão não-linear foram definidas variáveis auxiliares ( $k_1$  e  $k_2$ ), de acordo com as Equações 29 e 30, assim após rearranjo e integração na Equação 26, obtêm-se a Equação 31:

$$k_1 = k_L a \cdot C_{sat} \quad (29)$$

$$k_2 = k_L a + k_d \quad (30)$$

$$C_{O_3} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right) * [1 - \exp\{(-k_1) * t\}] \quad (31)$$

em que:

$C_{O_3}$  = Concentração de ozônio ( $mg.L^{-1}$ )

t = tempo em minutos

Os experimentos para quantificação de ozônio solubilizado em água foram realizados em na faixa de pH de 3 a 9, e em diferentes temperaturas (15, 20, 25 e 30°C). Os experimentos para avaliação da decomposição de ozônio em meio aquoso na presença de catalisador foram feitos a partir de variações na dosagem (0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 g), temperatura (15, 20, 25 e 30°C); pH (2 a 8).

#### 4.2.4 Cinética de ozonização não catalítica e catalítica do sulfametoxazol

Os ensaios de mineralização por ozonização não catalítica e catalítica do sulfametoxazol foram conduzidos com o intuito de definir o

melhor catalisador e avaliar a influência de parâmetros operacionais.

O estudo cinético de ozonização foi realizado em um reator com capacidade de 1,5 L, sob agitação magnética, no qual ozônio era continuamente borbulhado na fase aquosa através de duas pedras porosas dispostas na parte inferior do reator. A temperatura do meio reacional era mantida em 25°C com a utilização de circulação de água em uma camisa ao redor do reator. O ozônio foi gerado a partir de um gerador de ozônio (Philozon, O<sub>3</sub>R, Brasil) que tem capacidade de produção de 64 gO<sub>3</sub>.m<sup>-3</sup>.

Em cada ensaio, foi adicionado ao reator 1 L de solução sulfametoxazol em diferentes concentrações (200-50mg.L<sup>-1</sup>) e pHs (2,0-12,0). O pH da solução era ajustado com NaOH e HCl 1N. Para a ozonização catalítica osólido (0,25-1,0 g.L<sup>-1</sup>) era acrescentado ao reator sob agitação e iniciava-se a reação.

Durante o tempo de reação de 120 minutos a solução era mantida constantemente sob agitação e borbulhamento de ozônio. Alíquotas eram retiradas em tempos pré-determinados, filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com porosidade de 0,22 µm e posteriormente analisadas para determinação da quantidade remanescente de carbono orgânico total.

#### 4.2.5 Determinações analíticas

##### 4.2.5.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico utilizando-se um pHmetro Micronal B474, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0.

#### 4.2.5.2 Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT)

As medidas de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) foram realizadas simultaneamente em um analisador Shimadzu modelo TOC-VCPH combinado a um módulo de nitrogênio TNM-1 e equipado com um amostrador automático ASI-V. A análise de NT foi feita pelo método de quimioluminescência e a de COT pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680°C utilizando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

#### 4.2.5.3 Testes de Toxicidade

Testes de toxicidade aguda foram realizados para avaliar se os produtos gerados na degradação do sulfametoxazol por ozônio eram inócuos. Os testes foram feitos de acordo com o padrão ISO/DIS 11348-3 e a NBR 15411-3:2006, utilizando a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* e um analisador Microtox Modelo 500 Analyzer.

Esse teste mede a inibição das bactérias bioluminescentes a partir das emissões de luz. Essa inibição é causada por efeitos tóxicos em testes químicos, durante um período de incubação de 5, 15 e 30 min na temperatura de 15°C.

A concentração efetiva das bactérias (EC50, mg L<sup>-1</sup>) foi quantificada utilizando o software Microtox Omni 4.0. A avaliação da eficiência do tratamento por ozonização catalítica e não catalítica foi realizada a partir da transformação dos valores de EC50 para unidades tóxicas (UT).

Nas amostras testadas adicionou-se previamente uma pequena quantidade de sulfito de sódio 0,025 N para remoção de O<sub>3</sub> residual.

#### 4.2.5.4 Caracterização dos catalisadores

A caracterização físico-química dos sólidos precursores e dos catalisadores foi realizada por meio de análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>a 77 K para determinação de área superficial a partir do método Brunauer–Emmett–Teller (BET), além de difração de raios-X (DRX) e

microscopia eletrônica de transmissão (MET).

#### 4.2.5.4.1 Medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>

A adsorção (fisissorção) de N<sub>2</sub> a 77 K foi utilizada como técnica de caracterização textural. O volume total de poros, o volume de microporos e a área superficial BET foram determinados no Laboratório Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC, utilizando o equipamento Autosorb-1, Quantachrome. O Autosorb-1 determina a quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido à temperatura de 77 K e/ou dessorvido na superfície de um sólido, em condições de equilíbrio, pelo método volumétrico estático. O equipamento tem a capacidade de medir volumes adsorvidos ou dessorvidos de N<sub>2</sub> em pressões relativas com limite inferior de  $1 \times 10^{-6}$ . Para a determinação da área BET, a região de pressão relativa foi limitada na região de 0,10 até 0,30 (Quantachrome, 2000).

#### 4.2.5.4.2 Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas dos catalisadores foram identificadas pela análise de difração de raios X (DRX). As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC utilizando um Difractômetro Shimadzu 6100 e radiação de Cu K $\alpha$ . As fases cristalinas foram identificadas com referência nos dados de difração de pó (JCPDS 1993). O diâmetro médio dos cristalitos (Ls) foi determinado pela ampliação do pico de maior intensidade dos difratogramas de raio X através da equação de Sherrer (Park e Ledford, 1998), que prevê o tamanho dos cristalitos desde que eles sejam menores que 1.000 Å.

#### 4.2.5.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia do sólido foi observada a partir de análise em microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011, do Laboratório central de microscopia eletrônica da UFSC. As amostras foram previamente desaglomeradas com pistilo e almofariz, diluídas em

solução de álcool isopropílico, sob ultra-som e então depositadas em uma grade de cobre. Esta grade foi acoplada ao microscópio e as imagens exibidas, em resolução significativamente maior em comparação com microscópios óticos, foram registradas.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 PRODUÇÃO DE OZÔNIO

A Tabela 9 exemplifica as medidas realizadas para calibração do equipamento quanto a vazão máxima para o OZ2. O mesmo procedimento foi realizado para o OZ1.

Tabela 9: Determinação da vazão de gás do OZ2\*

Média da vazão (mL.s <sup>-1</sup> )	17,70±0,97
Valor ajustado no rotâmetro (mL.s <sup>-1</sup> )	16,70
Desvio médio da leitura do bolhômetro (%)	5,8
Densidade ozônio (kg.m <sup>-3</sup> )	2,14
d x vazão medida (g.h <sup>-1</sup> )	139,82
Vazão medida (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,064±0,97

\*Dado do fabricante: fonte de O<sub>2</sub> concentrado de 10 g.m<sup>-3</sup> a 0,064 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.

Além da vazão, foi avaliada a produção mássica de ozônio. Os dados foram contabilizados somente após a produção de ozônio alcançar o estado estacionário. Os resultados obtidos para OZ1 e OZ2 são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Produção de ozônio para ozonizadores 1 e 2

	OZ1	OZ2
Vazão (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,001	0,064
Tempo para estado estacionário (min)	9	4
Produção de ozônio (g.h <sup>-1</sup> )	2,41	139,82

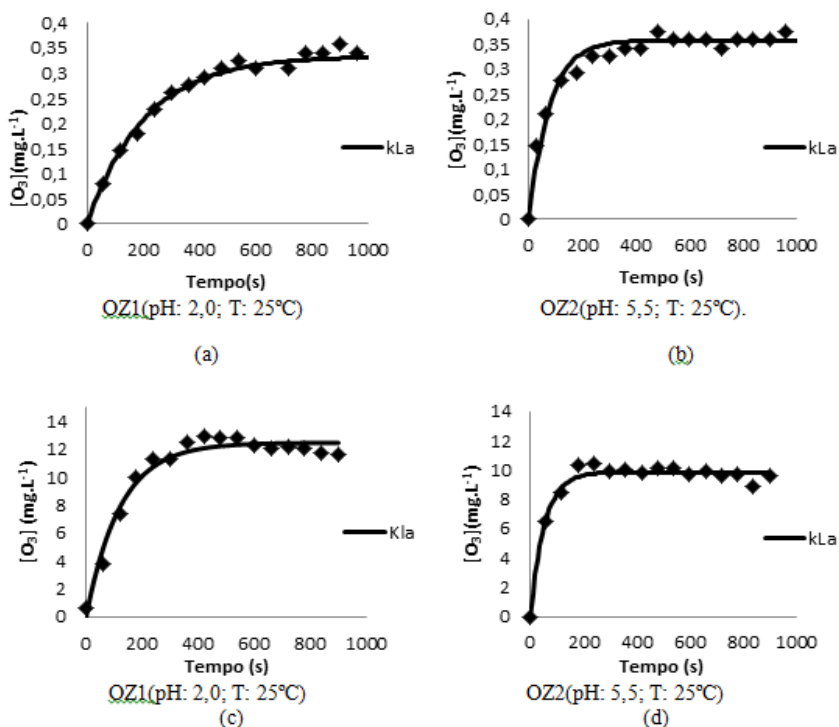
## 5.2 DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE O<sub>3</sub> EM DIFERENTES pHs

A transferência de ozônio em água se inicia com a dispersão do gás na fase líquida em forma de pequenas bolhas, até que ozônio passa a ser incorporado ao meio aquoso através da interface gás-líquido. O passo inicial da decomposição do ozônio em água pura ocorre a partir dos íons hidroxila (HO<sup>•</sup>) gerados, os quais reagem rapidamente tanto com o ozônio quanto com os substratos (Beltrán 2004). O estudo de aspectos de transferência de massa e cinética de decomposição de ozônio em reações catalíticas e não catalíticas permitem a otimização desse processo, auxiliando no entendimento da influência de fatores como: pH, temperatura e concentração de ozônio, na velocidade da ozonização catalítica. Além disso, as reações catalíticas podem modificar a decomposição do ozônio, porém estudos que consideram a presença de catalisador em meio aquoso praticamente inexistem.

Para a obtenção das constantes de decomposição ( $k_d$ ), de absorção do gás ( $k_{L,a}$ ) e das concentrações de saturação ( $C_{sat}$ ), a Equação 31 foi ajustada aos resultados experimentais por meio de regressão não-linear. A variação da concentração de ozônio na fase aquosa em função do tempo em pH 2,0 e 5,5 para o OZ1e OZ2 são mostradas na Figura 7.



Figura 7: Concentração de  $O_3$  em função do tempo para utilizando OZ1 em pH 2,0 (a) e 5,5 (b); e OZ2 em pH 2,0 (c) e 5,5 (d)



Os ensaios cinéticos de absorção de ozônio em pHs 3,0; 4,0; 6,0; 7,0 e 8,0 foram conduzidos de forma análoga aos descritos para as reações em pH 2,0 e 5,5. A partir desses resultados foram ajustadas as constantes de acordo com a Equação 31.

As Tabelas 11 e 12 mostram os valores dos parâmetros ajustados em diferentes pHs de reação para o OZ1 e OZ2, respectivamente.

Tabela 11: Valores de  $k_d$ ,  $C_{sat}$  e  $K_{L,a}$  para reações de ozonização em água destilada em diferentes pHs para OZ1\*.

pH	$k_d(\text{min}^{-1})$	$K_{L,a}(\text{min}^{-1})$	$C_{sat}(\text{mg.L}^{-1})$	$C_e(\text{mg.L}^{-1})$
2,0	0,0222	0,3260	0,3307	0,3096
3,0	0,0301	0,3116	0,3725	0,3232
4,0	0,0392	0,3199	0,3880	0,3456
5,5	0,0530	0,3124	0,3697	0,3161
6,0	0,0692	0,3156	0,3925	0,3019
7,0	0,0919	0,3007	0,3827	0,2931
8,0	0,1219	0,2948	0,3771	0,2668

\* Vazão:  $0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; T:  $25^\circ\text{C}$ . Ozônio gerado a partir do ar ambiente.

Tabela 12: Valores de  $k_d$ ,  $C_{sat}$  e  $K_{L,a}$  em reações de ozonização em água destilada em diferentes pHs para o OZ2\*.

pH	$k_d(\text{min}^{-1})$	$K_{L,a}(\text{min}^{-1})$	$C_{sat}(\text{mg.L}^{-1})$	$C_e(\text{mg.L}^{-1})$
2,0	0,022	0,556	12,811	12,255
3,0	0,029	0,490	9,918	9,424
4,0	0,039	0,487	10,33	9,685
5,5	0,060	0,468	10,17	9,655
5,5**	0,060	1,311	5,021	4,802
7,0	0,091	0,460	9,720	8,122
7,0**	0,091	1,158	5,100	4,727
8,0	0,121	0,421	9,840	7,678

\* Vazão:  $0,064 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; T:  $25^\circ\text{C}$ . Ozônio gerado a partir de concentrador de  $\text{O}_2$ .

\*\* Vazão:  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ; T:  $25^\circ\text{C}$ . Ozônio gerado a partir de concentrador de  $\text{O}_2$ .

Para OZ1, a média do coeficiente de absorção do gás ( $k_{L,a}$ ) foi de  $0,30 \pm 0,12 \text{ min}^{-1}$  e a da concentração de saturação do ozônio ( $C_{sat}$ ) foi de  $0,32 \pm 0,17 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Nota-se na Tabela 12 que com o aumento da vazão de  $0,064$

$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  para  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (pHs 5,5 e 7,0) houve uma diminuição na concentração de saturação, bem como na concentração de equilíbrio do  $\text{O}_3$  em água. Isso ocorre porque em vazões maiores o tempo de contato do  $\text{O}_2$  com a descarga corona é menor, resultando em menor produção de  $\text{O}_3$ .

O reator de ozonização e sistema de borbulhamento de ozônio permitiram avaliar para o OZ2 a média do coeficiente de absorção do gás ( $k_{L,a}=0,49 \pm 0,06 \text{ min}^{-1}$ ) e da concentração de saturação do ozônio ( $C_{\text{sat}} = 10,17 \pm 1,13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) utilizando o modelo no qual ozônio é simultaneamente absorvido e decomposto pelos íons hidroxila de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem em relação a concentração de ozônio.

Os valores de  $k_{L,a}$  obtidos na presente proposta de tese são altos, comparados a outros trabalhos (Tabela 13) e representam elevada taxa de transferência de gás no reator utilizado.

Tabela 13: Valores de  $k_{L,a}$  e  $C_{\text{sat}}$  reportados na literatura.

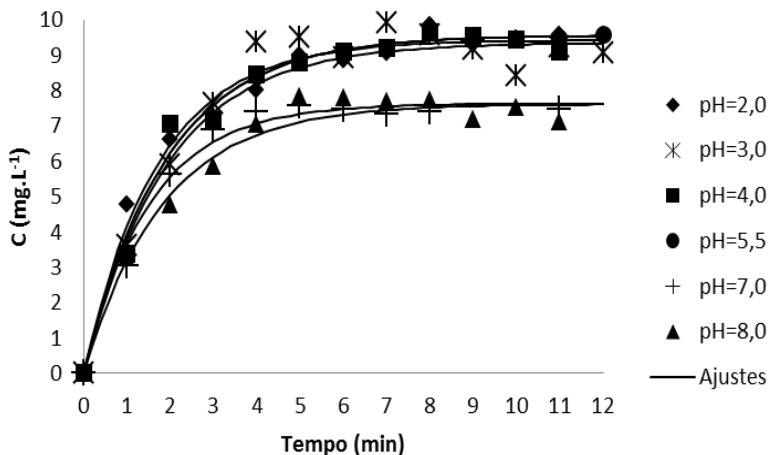
$k_{L,a}(\text{min}^{-1})$	$C_{\text{sat}}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	pH	Referência
0,433	3,5	28,3	8,0	Pacheco, et al, 2010
1,528	3,4	27,3	7,8	Pacheco, et al, 2010
0,912	3,3	27,5	7,8	Pacheco, et al, 2010
0,453	9,6	25,0	8,0	Este trabalho (OZ2)
0,197	5,7	26,0	2,0	Kunz, et al., 1999
0,556	9,8	25,0	2,0	Este trabalho (OZ2)

Os dados coletados experimentalmente e os ajustes do modelo proposto são apresentados na Figura 8.

Devido à reação de  $\text{O}_3$  com os íons hidroxila, é sabido que a constante de decomposição  $k_d$  aumenta com o pH, e isto aumenta a velocidade global de decomposição do ozônio (Beltrán, 2004). Além disso, a concentração de saturação ( $C_{\text{sat}}$ ) e o coeficiente de absorção ( $k_{L,a}$ ) do gás se mostram independentes do pH. Em meio ácido a decomposição é menor, visto que se dispõe de baixas concentrações de

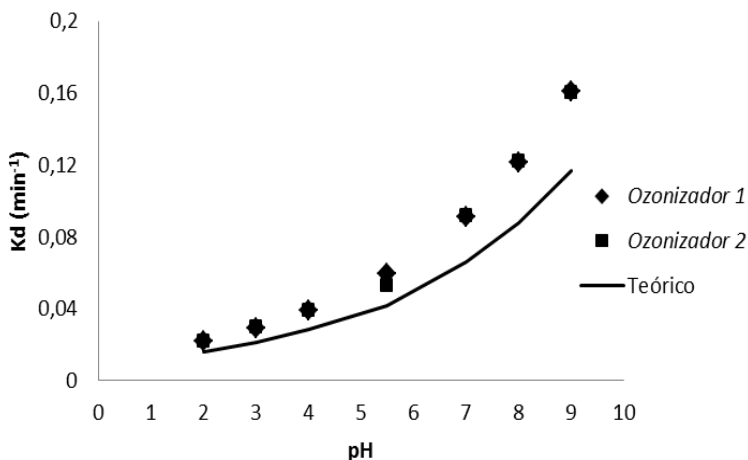
íons  $\text{OH}^-$  para decompor a molécula de  $\text{O}_3$ . Silva (2009), destaca que a concentração de  $\text{O}_3$  dissolvido diminui à medida que o pH do meio é aumentado, devido à maior concentração de íons  $\text{OH}^-$  presentes em meio básico, visto que estes íons iniciam a decomposição do  $\text{O}_3$ .

Figura 8. Efeito do pH na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio.



A comparação dos valores da constante de decomposição do ozônio (experimental e teórico) para os ozonizadores 1 e 2 é mostrada na Figura 9. O valor de  $k_d$  é calculado a partir de correlação empírica descrita na Equação 27 dessa tese.

Figura 9: Comparação entre os resultados deste trabalho e  $k_d$  teórico.



Nota-se uma boa concordância dos valores preditos e ajustados para a constante de decomposição do  $O_3$ . Observa-se também que os dois ozonizadores resultaram em valores idênticos das constantes de decomposição, embora a concentração de saturação do OZ1 seja bem menor do que no OZ2. Este resultado era esperado, visto que a constante de decomposição aumenta com aumento do pH.

O OZ2 apresentou elevada transferência de ozônio da fase líquida para a fase gasosa, bem como maior rapidez para chegar ao estado estacionário.

A partir dos bons resultados obtidos para a transferência de massa do  $O_3$  da fase gasosa para a líquida em pHs distintos, o OZ2 foi selecionado para a continuação dos testes utilizando catalisador.

### 5.3 DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE $O_3$ EM DIFERENTES TEMPERATURAS

A partir dessa etapa, todos os testes foram realizados utilizando o ozonizador OZ2 na vazão de  $0,064 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , parâmetro este escolhido por resultar em maior produção de ozônio em fase líquida.

De acordo com a Equação 31 é possível ajustar os valores dos parâmetros experimentais em reações de decomposição de ozônio em água sem a utilização de catalisador. A Tabela 14 mostra estes valores.

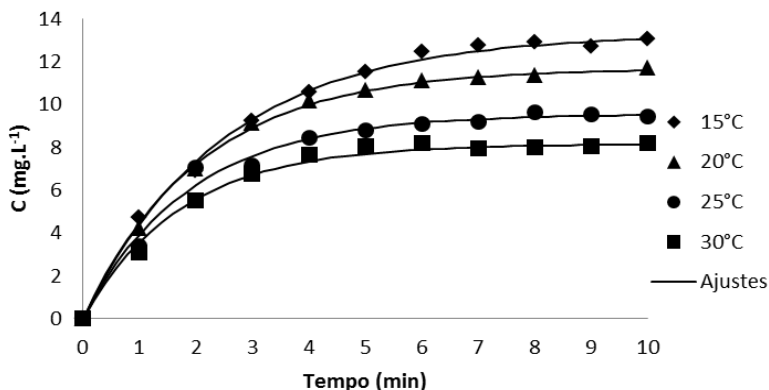
Tabela 14. Valores de  $k_L a$ ,  $k_d$ ,  $C_{sat}$  e  $C_e$  para reações de ozonização em água destilada em diferentes temperaturas e pH 5,5.

T(°C)	$k_L a(\text{min}^{-1})$	$k_d(\text{min}^{-1}) \times 10^2$	$C_{sat}(\text{mg.L}^{-1})$	$C_e(\text{mg.L}^{-1})$
15	0,371	3,108	14,4	13,4
20	0,437	4,333	12,8	11,7
25	0,468	5,974	10,8	9,56
30	0,493	8,196	9,51	8,16

A Figura 10 apresenta os gráficos e as curvas de ajuste dos pontos coletados experimentalmente.

A solubilidade do ozônio em líquidos é conhecida por obedecer a Lei de Henry, no qual a concentração de ozônio em solução é proporcional à sua pressão parcial sobre a solução (Levanov et al., 2008). Também, sabe-se que em baixas temperaturas a solubilidade dos gases aumenta.

Figura 10: Efeito da temperatura na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio em pH 5,5 utilizando OZ2.



Pode-se observar pela Tabela 14 e pela Figura 10, que quanto maior é a temperatura do meio líquido, menor é a concentração no estado estacionário ( $C_e$ ) na fase líquida, como consequência do aumento da constante de decomposição do ozônio ( $k_d$ ) com a temperatura e diminuição da constante de Henry. Considerando a dependência da constante de decomposição do ozônio em fase líquida com a reação com íons hidroxila, determinou-se a energia de ativação de  $11,21 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

#### 5.4 EQUAÇÕES PROPOSTAS PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DE DECOMPOSIÇÃO, TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CONCENTRAÇÃO DE $O_3$ NA FASE AQUOSA EM DIFERENTES pHs NA PRESENÇA DE CATALISADOR

Cálculos para cinéticas de transferência de massa, decomposição de concentração de ozônio em reações utilizando catalisadores ainda não estão completamente estabelecidos e podem variar de acordo com o tipo de espécie empregada, pH, composto alvo, matriz, entre outros.

O estudo dessas constantes é necessário para a validação de modelos propostos. Assim, uma vez formulada a correta interpretação dos dados, tem-se o controle e a otimização do processo.

A velocidade de decomposição do ozônio em água via catálise heterogênea pode ser limitada por dois fatores básicos: reação na superfície do catalisador e/ou transferência de massa (Fogler, 2009):

De acordo com Beltrán (2004), para sistemas de ozonização, a resistência à transferência de massa do ozônio no interior da bolha gasosa é negligenciável e, portanto, este termo será desprezado na modelagem desenvolvida neste trabalho.

A análise do comportamento do sistema deve começar pelo balanço de massa no seio da solução. Sendo assim, a primeira etapa corresponde à absorção do ozônio no meio líquido e a taxa com a qual isto ocorre pode ser expressa pela Equação 32.

$$R_{O_3} = k_L a (C_{O_3 \text{ sat}} - C_{O_3}) \quad (32)$$

em que:

$k_L a$  = coeficiente global de transferência de massa para a absorção do ozônio na fase líquida vezes a área da bolha de gás.

$C_{O_3 sat}$  = concentração de saturação do ozônio na fase líquida.

Considerando que o reator seja perfeitamente agitado, ou seja, não há gradientes de concentração ao longo da solução, a transferência de massa da fase bulk para a superfície do catalisador pode ser expressa em termos da interface sólido-líquido (transferência através do filme líquido) pela Equação 33:

$$R_{O_3} = k_c a_c \cdot (C_{O_3} - C_{O_3 sup}) \quad (33)$$

Sendo:

$k_c a_c$  = coeficiente de transferência de massa para a película na superfície do sólido vezes a área superficial do sólido por unidade de volume do leito ( $\text{min}^{-1}$ ).

$C_{O_3 sup}$  = concentração de ozônio imediatamente a superfície do sólido ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ).

Além da transferência de massa no meio líquido, o ozônio sofre reação de decomposição, cuja taxa pode ser expressa pela Equação 34:

$$R_{O_3} = r_{O_3 hom} V \quad (34)$$

em que  $r_{O_3 hom}$  relaciona-se à decomposição do ozônio em meio homogêneo, ou seja, sem a participação do catalisador sólido, em  $\text{mol.dm}^{-3}.\text{min}^{-1}$ .

Quando estuda-se a decomposição de ozônio na presença de catalisador deve-se considerar o balanço molar para o interior do sólido, o qual leva em conta dois fatores: transferência de massa e reação na



superfície. Para o primeiro caso, dois fenômenos ainda podem ser considerados: difusão e convecção. Como na maioria dos casos os catalisadores possuem poros pequenos, a convecção pode ser desprezada e o balanço pode então ser expresso pela Equação 35:

$$\frac{\partial(C_{O_3,p} \cdot V_c)}{\partial t} = v_{entra} - v_{sai} + r'' \cdot s_g \cdot \rho_p \cdot V_c \quad (35)$$

Sendo:

$v$  = vazão molar que entra ou sai do volume de controle ( $\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$C_{O_3,p}$  = concentração de ozônio no interior da partícula

$V_c$  = volume de controle ( $\text{dm}^3$ )

$r''_{O_3}$  = taxa de reação por unidade de área superficial do catalisador ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$s_g$  = área superficial por unidade de massa do catalisador ( $\text{dm}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )

$\rho_p$  = massa específica do catalisador ( $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

A expansão da Equação (35) depende de algumas considerações, aqui citadas:

- A partícula possui geometria esférica
- A transferência ocorre apenas por difusão
- O fluxo molar é unidirecional, apenas em  $r$ , portanto

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \phi} = 0$$

- Difusividade efetiva constante

A expressão para a vazão molar de saída pode ser obtida por meio da expansão em série de Taylor (Equação 36), portanto:

$$v_{r+dr} = v_r + \frac{\partial v_r}{\partial r} \cdot dr \quad (36)$$

A substituição de (35) em (36) fornece:

$$\frac{\partial(C_{O_3,p} \cdot V_c)}{\partial t} = -\frac{\partial v_r}{\partial r} \cdot dr + r_{O_3}'' \cdot s_g \cdot \rho_p \cdot V_c \quad (37)$$

Ainda, a vazão molar pode ser expressa pela Equação 38, onde o fluxo é multiplicado pela área do volume de controle a partir da primeira lei de Fick:

$$v_r = N_r \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 = -D_e \cdot \frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial r} \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \quad \dots\dots\dots(38)$$

Onde:

$N_r$  = Fluxo molar na direção radial (mol.dm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>)

$D_e$  = Difusividade efetiva do ozônio no interior do catalisador (dm<sup>2</sup>.min<sup>-1</sup>)

Volume do volume de controle:

$$V_c = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \cdot dr \quad \dots\dots\dots(39)$$

Em que:

$\varepsilon$  = porosidade do catalisador

A substituição das Equações 38 e 39 em 37 resulta na Equação 40:

$$4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \cdot dr \frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial t} = D_e \cdot 4 \cdot \pi \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial r} \cdot r^2 \right) \cdot dr + r_{O_3}'' \cdot s_g \cdot \rho_p \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \varepsilon \cdot dr \quad (40)$$

A simplificação da Equação 40 fornece:

$$\frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial r} \cdot r^2 \right) + r_{O_3}'' \cdot s_g \cdot \rho_p \quad (41)$$

Por fim, a velocidade de decomposição heterogênea do ozônio pode ser limitada pelas etapas de adsorção, reação na superfície ou dessorção. Admitindo que seja limitada pela reação na superfície, pode-se demonstrar esta velocidade em termos do coeficiente de efetividade interna ( $\square$ ), que expressa a taxa de reação como se a concentração no interior da partícula fosse igual à concentração da superfície do catalisador, o que leva a Equação 42:

$$\frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial C_{O_3,p}}{\partial r} \cdot r^2 \right) + r_{O_3,sup}'' \cdot \eta \cdot \rho_p \cdot s_g \quad (42)$$

Considerando que a partícula de catalisador seja pequena o suficiente e que a agitação seja alta o suficiente para que se possam desprezar efeitos de transferência de massa interna ( $\eta=1$ ) e externa (resistência do filme líquido desprezível), e ainda considerando o volume da solução constante, o balanço molar para o ozônio na fase bulk pode ser simplificado de acordo com a Equação 43.

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3,sat} - C_{O_3}) + r_{O_3,hom} + r_{O_3,het}' \cdot w \quad (43)$$

Uma vez que a concentração no interior da partícula passa a ser igual à concentração da fase bulk, ou seja, não há resistência à transferência de massa.

em que  $r_{O_3,het}'$  refere-se à taxa de decomposição do ozônio por unidade de massa de catalisador em meio heterogêneo e  $w$  à concentração de catalisador no meio.

Admitindo leis de velocidade de primeira ordem, de acordo com os resultados obtidos por Beltrán et al. (2002a), a Equação 43 pode ser reescrita para a seguinte forma (Equação 44):

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3, sat} - C_{O_3}) + k_{hom} C_{O_3} + k'_{het} C_{O_3} w \quad (44)$$

Onde:

$k'_{het}$  = constante da velocidade de decomposição do ozônio em meio heterogêneo ( $dm^3 \cdot g_{cat}^{-1} \cdot min^{-1}$ ).

Rearranjando a Equação 44, temos:

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a (C_{O_3, sat} - C_{O_3}) + k_T C_{O_3} \quad (45)$$

$$k_T = k_{hom} + w \cdot k'_{het} \quad (46)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_1 - k_2 \cdot C_{O_3} \quad (47)$$

$$k_1 = k_L a \cdot C_{O_3, sat} \quad (48)$$

$$k_2 = k_L a + k_T \quad (49)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_1 - k_2 \cdot C_{O_3} = 0 \therefore C_e = \frac{k_1}{k_2} \quad (50)$$

Por fim a integração da Equação 50 fornece:

$$C_{O_3} = C_e [1 - \exp(-k_2 \cdot t)] \quad (51)$$

Realizando a regressão não linear dos dados experimentais, a partir da Equação (20), podemos obter valores para os parâmetros  $k_L a$ ,  $k_{hom}$ ,  $k'_{het}$ ,  $C_e$  e  $C_{O_3, sat}$ . As variáveis  $k_1$  e  $k_2$  foram definidas pelas Equações (52) e (53):

$$k_1 = k_L a \cdot C_{sat} \quad (52)$$

$$k_2 = k_L a + k_T \quad (53)$$

Além disso, as variáveis  $k_T$  e  $k'_{het}$  foram definidas utilizando-se as Equações 55 e 56. O  $k_T$  é uma variável auxiliar e o  $k'_{het}$ , é a constante de decomposição de ozônio na presença de catalisador.

$$k_T = k_2 - k_L a \quad (55)$$

$$k'_{het} = \frac{kt - kd}{w} \quad (56)$$

Sendo  $w$  a massa de catalisador.

A constante  $k_d$  foi calculada pela correlação empírica proposta por Sullivan et al. (1979), descrita na Equação 57.

$$k_d = 9,811 * 10^7 * [OH^-]^{0,123} * \exp\left(\frac{-5606}{T}\right) \quad (57)$$

Onde  $[OH^-]$  = concentração de íons  $OH^-$  e  $T$  é a temperatura da solução em K.

Todas essas equações serviram como base para os cálculos de decomposição de ozônio na presença de catalisador, como pode ser visto a seguir.

## 5.5 CINÉTICA DE ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM FASE AQUOSA

Foram realizados testes para a determinação dos parâmetros ajustados, para a ozonização catalítica. Pode-se observar na Tabela 15 os valores obtidos para o nanocatalisador de hematita calcinado a 600°C (H600) e para a nanocatalisador de hematita comercial (HC), em diferentes dosagens dos sólidos.

Tabela 15. Valores de  $k_{L,a}$ ,  $k_d$ ,  $C_{sat}$ ,  $C_e$  e  $K_{het}$  para reações de ozonização em água destilada em diferentes dosagens dos catalisadores H600 e HC.

		<b>Massa do catalisador (g)</b>			
		0,25	0,50	0,75	1,00
<b>H600</b>	$k_{L,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,468	0,468	0,468	0,468
	$k_d(\text{min}^{-1}) \times 10^2$	5,974	5,974	5,974	5,974
	$C_{sat}(\text{mg.L}^{-1})$	7,201	8,338	8,651	10,654
	$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	5,540	5,538	5,160	5,790
	$k_{het}(\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1})$	0,322	0,354	0,342	0,333
<b>HC</b>	$k_{L,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,468	0,468	0,468	0,468
	$k_d(\text{min}^{-1}) \times 10^2$	5,974	5,974	5,974	5,974
	$C_{sat}(\text{mg.L}^{-1})$	8,108	9,169	10,993	11,104
	$C_e(\text{mg.L}^{-1})$	5,815	5,800	5,766	5,494
	$k_{het}(\text{L}^{-1}.\text{min}^{-1}.\text{g}^{-1})$	0,499	0,424	0,486	0,418

Nas Figuras 11e 12 são apresentados os pontos experimentais para a variação das massas dos catalisadores H600 e HC, respectivamente.

Figura 11. Cinética de decomposição catalítica do ozônio para H600 utilizando OZ2

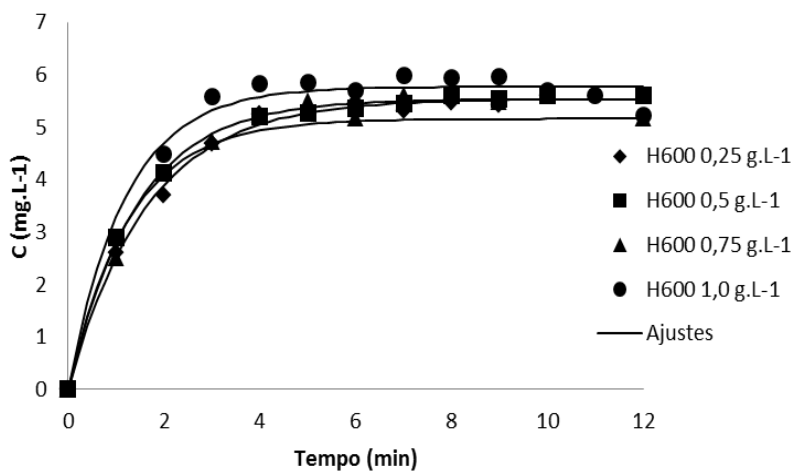
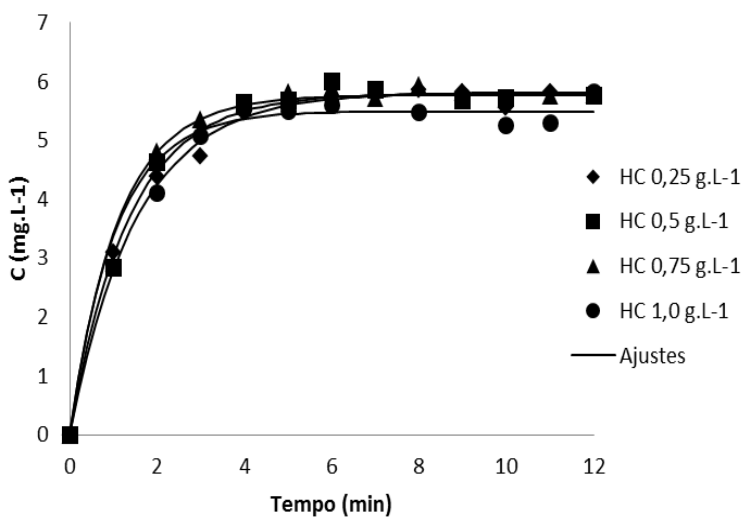


Figura 12. Cinética de decomposição catalítica do ozônio para HC utilizando OZ2



Na Tabela 16, estão apresentadas as médias do coeficiente de absorção do gás ( $k_{L,a}$ ) e da concentração de saturação ( $C_{sat}$ ) para a cinética com a utilização do catalisador H600 e HC comparados com os valores das cinéticas sem catalisador.

Tabela 16. Valores de  $k_{L,a}$  e de  $C_{sat}$  para a reação sem catalisador, e para as reações catalisadas com H600 e HC, em pH 5,5.

	<b>Sem catalisador</b>	<b>H600</b>	<b>HC</b>
$k_{L,a}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,468	0,468	0,468
$C_{sat}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	10,17± 1,13	8,331±1,44	9,169±1,46
$k_{het}$ ( $\text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	-	0,338±0,010	0,457±0,036

Pode ser observada uma tendência a diminuição na concentração de saturação quando o catalisador encontra-se em suspensão na água. Mahmoud e Freire (2007) explicam que essa diminuição nos valores de  $C_{sat}$  ocorre devido ao fato de que um catalisador poder iniciar a reação de decomposição do ozônio via geração do íon radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$ . A transferência de elétrons de  $\text{O}_2^{\cdot-}$  para a molécula de  $\text{O}_3$  conduz a formação de  $\text{O}_3^{\cdot-}$  e este, por sua vez, leva a produção de radicais  $\text{HO}^{\cdot}$ . Ainda assim, a transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida permanece elevada.

Zhang et al. (2008a) mostra em seu trabalho que óxidos metálicos adsorvem fortemente moléculas de água quando presentes na dispersão aquosa. Estas moléculas se dissociam em íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , formando grupos superficiais hidroxilados que interagem com o  $\text{O}_3$  na interface água/catalisador. A maior produção de radicais é diretamente relacionada com a decomposição do  $\text{O}_3$  neste mecanismo proposto.

Os resultados obtidos mostraram bom ajuste dos pontos experimentais com as equações propostas, permitindo que, no presente trabalho, fossem realizados estudos de transferência de massa eficientes, visando aperfeiçoar o sistema de ozonização utilizado na pesquisa. A partir destes resultados, foi possível a otimização para o estudo cinético de mineralização do fármaco sulfametoxazol, em reator trifásico, por meio dos processos de ozonização catalítica, utilizando nanopartículas aciculares de hematita.



Os valores de  $k_{\text{het}}$  (Tabela 16) ajustados com o uso dos catalisadores HC e H600 são semelhantes, indicando que o catalisador preparado nesta tese é tão útil na decomposição catalítica quanto o catalisador comercial HC. A constante de velocidade de decomposição catalítica do ozônio no HC é aproximadamente 35% maior do que no catalisador H600, e pode estar relacionada à maior área superficial do HC em comparação ao H600 ( $A_{\text{HC}}/A_{\text{H600}} = 1,19$  a  $1,79$ ).

## 5.6 REDUÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) EM SOLUÇÃO DE SULFAMETOXAZOL

### 5.6.1 Efeito das diferentes concentrações e vazões na cinética de ozonização não catalítica do SMX

Foram realizados testes de decomposição de sulfametoxazol modificando a vazão do OZ2 de  $0,064 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  para  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , e valores de concentração de sulfametoxazol de 50, 100 e  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  em pH 5,5. Os resultados estão mostrados nas Figuras 13 e 14. Estes testes serviram para avaliar o comportamento da velocidade da reação em relação ao aumento de concentração de fármaco e ao aumento da vazão do ozonizador.

Primeiramente, é importante esclarecer que a vazão de entrada de gás  $\text{O}_3/\text{O}_2$  no reator é correspondente à vazão de entrada de gás  $\text{O}_2$  no gerador de ozônio. Considerando que durante a produção de ozônio a descarga por efeito corona é sempre a mesma, quanto maior for a vazão de entrada de gás oxigênio para produzir ozônio, menor será a proporção de  $\text{O}_3$  em relação ao  $\text{O}_2$  na saída do gerador de ozônio e, por conseguinte, na entrada do fotorreator. Isto resulta em uma menor pressão parcial de  $\text{O}_3$  na fase gasosa e, como o equilíbrio entre as concentrações de  $\text{O}_3$  em fase líquida e gasosa pode ser dado pela lei de Henry (Atkins, 1999), quanto menor a pressão parcial de  $\text{O}_3$  na fase gasosa, menor será a concentração de  $\text{O}_3$  dissolvido em água.

A velocidade de mineralização apresentou um decaimento típico de reação de pseudo-primeira ordem, onde a velocidade de reação não depende da concentração inicial do sulfametoxazol (Figuras 13 e 14).

Figura 13: Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a mineralização de sulfametoxazol por ozonização não catalítica na vazão de  $0,064 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . (T:  $25^\circ\text{C}$ ; pH: 5,5; [SFX]:  $\blacklozenge$  50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacksquare$  100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacktriangle$  200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

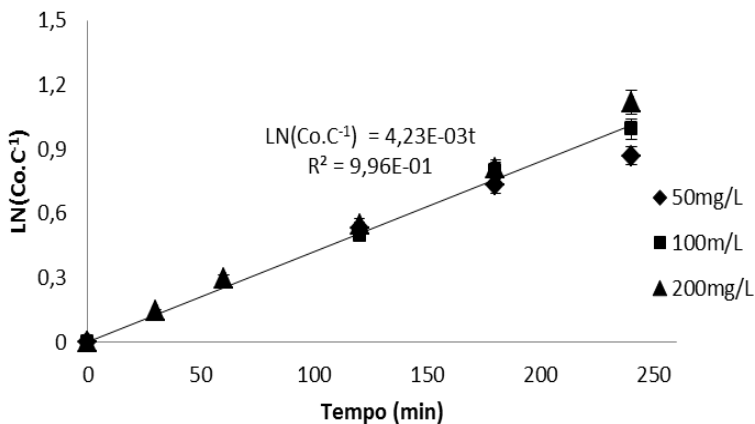
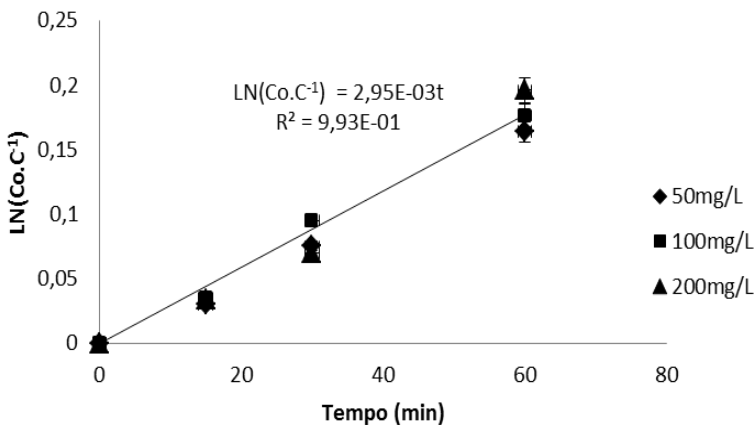


Figura 14: Ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem para a mineralização de sulfametoxazol por ozonização não catalítica na vazão de  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . (T:  $25^\circ\text{C}$ ; pH: 5,5; [SFX]:  $\blacklozenge$  50  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacksquare$  100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\blacktriangle$  200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )



Assim, para a vazão de  $0,24 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  foi observado o mesmo comportamento da reação com menor vazão, porém a velocidade de reação foi menor para todas as concentrações de sulfametoxazol devido

a menor produção de ozônio e conseqüente menor quantidade de radicais hidroxila no meio (Tabela 17).

Tabela 17. Efeito da vazão de gás na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de mineralização do SMX (T= 25°C; pH= 5,5)

<b>Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>)</b>	
Vazão de O <sub>3</sub> : 0,064 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	Vazão de O <sub>3</sub> : 0,24 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
4,23X10 <sup>-3</sup>	2,95X10 <sup>-3</sup>

As doses de ozônio presentes em cada uma das vazões testadas foram determinadas por titulação iodométrica e, os resultados encontrados são mostrados na Tabela 18. Os dados indicam que as doses de ozônio são similares para todas as vazões de entrada de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, o que era esperado, já que a descarga por efeito corona é a mesma para todas as vazões.

Entretanto, a concentração de ozônio no gás produzido diminui a medida que se aumentou a vazão de gás. Assim, a diminuição da constante de pseudoprimeira ordem de mineralização do SMX mostrados na Tabela 16 podem estar relacionados com a diminuição da concentração de ozônio alimentada ao reator a medida que se aumentou a vazão do gás.

Tabela 18. Doses de ozônio para as diversas vazões de entrada de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>.

Vazão de Entrada de O <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Concentração de O <sub>3</sub> (g .m <sup>3</sup> )*	Vazão mássica de O <sub>3</sub> (mg.min <sup>-1</sup> )
0,064	60	46,8 ± 0,1
0,24	20	48,3 ± 0,0

\* Concentração de ozônio na fase gasosa – dados fornecidos pelo fabricante do ozonizador.

Dessa forma, a vazão de entrada de 0,064 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> foi selecionada para ser aplicada nos tratamentos de ozonização catalítica e não catalítica, uma vez que pode fornecer a maior quantidade de O<sub>3</sub> solubilizado.

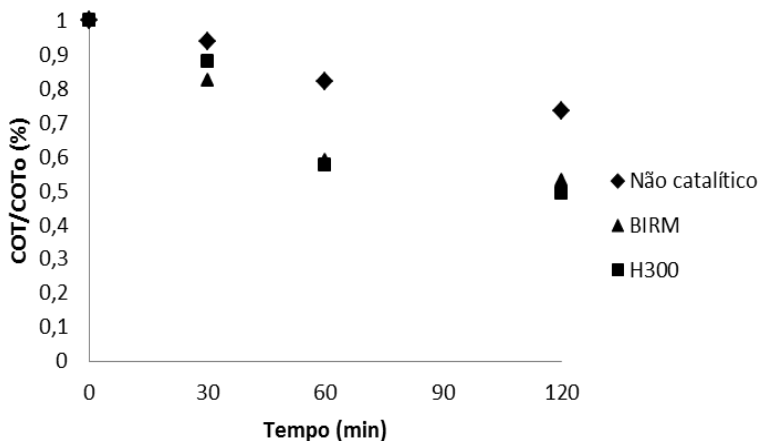
### 5.6.2 Comparação da atividade catalítica do H300 e catalisador de oxidação contendo manganês (BIRM®)

Como mostrado na Tabela 2, os catalisadores de manganês são bastante ativos na ozonização catalítica de compostos orgânicos. A Figura 15 mostra a comparação da cinética de mineralização de SMX do catalisador comercial (BIRM®) e do catalisador H300.

Os resultados mostram que a presença de um catalisador heterogêneo (BIRM® ou H300) aumenta a velocidade de mineralização, ainda que as condições de reação não estejam otimizadas. Ao final de 2 horas de reação houve uma degradação de matéria orgânica de 26,6% para a reação sem catalisador, de 50,26% para a catalisada com BIRM® e 55,3% para a catalisada com H300.

Assim, o catalisador de óxidos de ferro H300 foi selecionado para dar continuidade aos estudos de degradação do SMX.

Figura 15: Reação de mineralização de sulfametoxazol por ozonização catalítica e não-catalítica. (T: 25°C; pH: 5,5; [SFX]: 200mg.L<sup>-1</sup>)



### 5.6.3 Catalisadores sintetizados neste trabalho – Efeito das diferentes temperaturas de calcinação na atividade catalítica

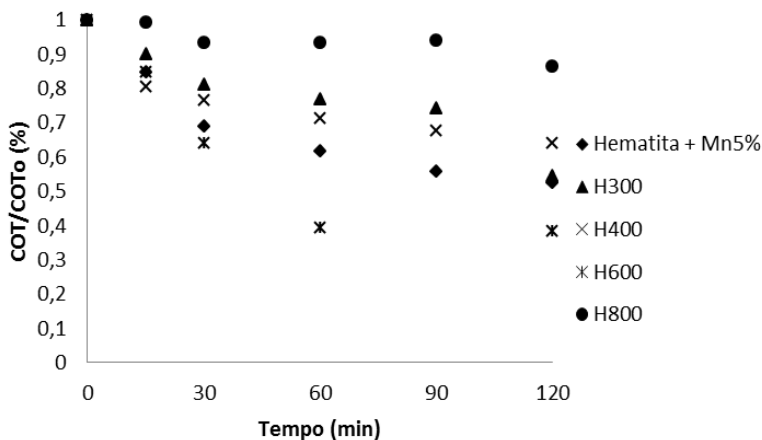
Diferentes catalisadores foram preparados por meio de tratamentos térmicos nas temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C por 4 horas, a partir do precursor H300, originando os catalisadores H400, H600 e H800. Além disso, foi testado o catalisador contendo manganês (Hematita + Mn5%).

As curvas do estudo cinético de degradação do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa, utilizando os diferentes catalisadores são mostradas na Figura 16.

Reações de ozônio com materiais orgânicos levam a formação de aldeídos e ácidos carboxílicos, compostos que não reagem com o ozônio. Este fator é limitante da reação, pois a mineralização total da matéria orgânica não é alcançada.

Zhang et al. (2008a) sugerem que os sítios superficiais de óxidos de ferro poderiam auxiliar na interação entre O<sub>3</sub> e a interface água/catalisador, promovendo a produção de radicais hidroxila e conseqüentemente melhorando a oxidação de matéria orgânica. Em relação ao sulfametoxazol é reportado que a formação de aldeídos e ácidos carboxílicos ocorrem a partir do início da ozonização e, dependendo da natureza do catalisador utilizado, e dos seus parâmetros químicos e físicos, ocorrerá uma diminuição das concentrações dos subprodutos da reação (Beltrán et al., 2008; Akhtara et al., 2011).

Figura 16: Cinética de mineralização do sulfametoxazol utilizando diferentes catalisadores. T= 25°C; [SMX] =50 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador]=0,5 g.L<sup>-1</sup>; pH=5,5.



O bom desempenho de óxidos de ferro na forma hematita para a degradação de compostos orgânicos é reportado em alguns trabalhos (Li et al., 2003; Flores, 2012), que mostram inclusive sua eficiência quando utilizados em pHs próximos da neutralidade.

Na Tabela 19 são mostrados os valores das constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem das reações de mineralização do SMX utilizando diferentes catalisadores.

Tabela 19. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação de ozonização catalítica utilizando diferentes catalisadores. T= 25°C; [SMX]= 50 mg.L<sup>-1</sup>; [catalisador]=0,5 g.L<sup>-1</sup>; pH=5,5.

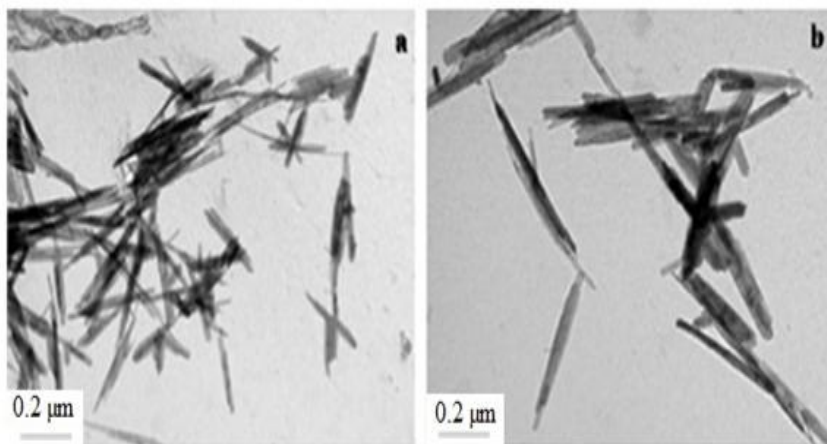
Catalisador	Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem (min <sup>-1</sup> ) . 10 <sup>3</sup>
Hematita+Mn5%	6,14±0,05
H300	4,53±0,02
H400	4,30±0,05
H600	1,50±0,00
H800	1,00±0,03

Observa-se na Tabela 19 que a mineralização ocorre mais rapidamente com a utilização do catalisador H600, com constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de  $1,5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . A hematita caracteriza-se pela alta estabilidade termodinâmica e pode apresentar características diferentes e dependentes do método de preparação, do tempo e da temperatura de calcinação (Flores, 2012). Essa dependência pode ser evidenciada nas análises de caracterização dos sólidos.

Os resultados para microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores H300 e H600 são mostrados na Figura 17.

Observa-se que os dois sólidos são constituídos de nanopartículas aciculares alongadas e a morfologia não é alterada no tratamento térmico.

Figura 17: Microscopia eletrônica de transmissão (MET): a) H300; b) H600



Cornell e Schwertmann (2003) reportaram que a hematita obtida em baixas temperaturas mantém a morfologia de seu precursor, porém em temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  ocorre o processo de sinterização, levando a formação de partículas irregulares de hematita.

A caracterização do H300 e do catalisador H600 é mostrada na Tabela 20.

Tabela 20. Caracterização dos catalisadores H300 e H600.

	<b>H300</b>	<b>H600</b>
Área superficial	88,2 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	33,5 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Tamanho de partícula	520x36 nm	520x36 nm
Ponto de carga zero	5,5±0,5	5,5±0,5
Fase cristalina	Hematita	Hematita
Morfologia	Partículas aciculares	Partículas aciculares

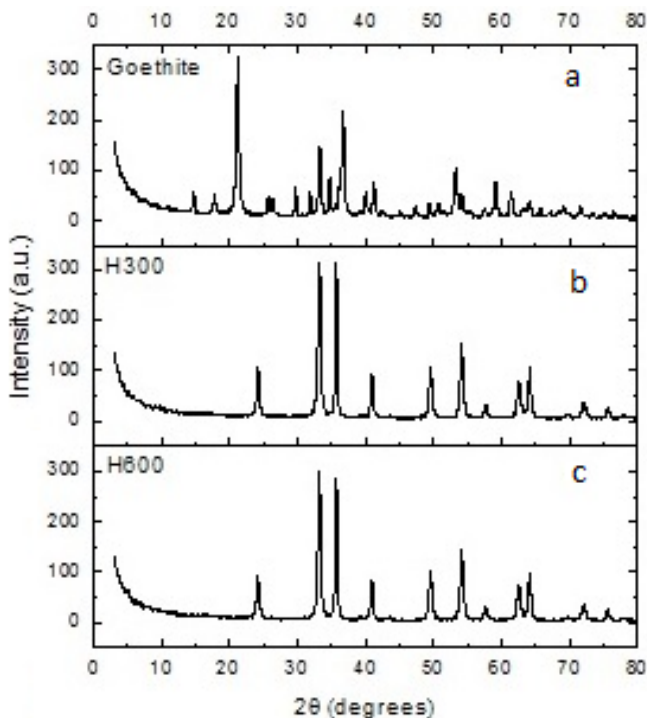
Nota-se que a área superficial também é diminuída com o tratamento térmico, de 88,2 para 33,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para os catalisadores H300 e H600, respectivamente. Isso ocorre devido a diminuição de sítios por dehidroxilação e condensação dos grupos OH adjacentes com o aumento da temperatura, o que explica a perda de atividade catalítica do sólido a partir do tratamento a 800°C. O tamanho para ambas as nanopartículas H300 e H600 foi de ±520x36 nm, e estão de acordo com o tamanho dos cristallitos estimados a partir das micrografias da MET.

O ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) encontrado para o catalisador H600 é igual a 5,5±0,5. Alguns autores reportaram que o ponto de carga zero de catalisadores de óxidos de ferro é, em geral, perto do pH neutro. Huang et al. (2000) encontraram valores de 7,5 para goetita e 5,4 para hematita.

A Figura 18 mostra o DRX obtido para as amostras de óxido de ferro calcinadas, comparadas com a goetita.



Figura 18: Padrões de difração de raios-x: a) goetita; b) H300; c) H600



Nota-se que o resultado das difrações de raios-X confirma o perfil característico para goetita (Jaiswal et al., 2013) e para as hematitas (Rocha et al., 2014). A formação da hematita após o tratamento térmico da goetita nas temperaturas de 300°C e 600°C mostra algumas mudanças, identificadas a partir da abstração dos picos característicos da goetita (aproximadamente a  $2\theta$  nas posições 22 e 37).

Nas Figuras 18b e 18c, ligeiros desvios dos picos podem ser atribuídos aos padrões de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  associados aos ruídos da máquina, ou a presença de outros óxidos de ferro.

O catalisador H600 apresenta diminuição na área superficial, porém demonstra possuir boa cristalinidade, o que confere melhor estabilidade térmica. Essas características podem estar relacionadas com a maior atividade catalítica deste sólido, como foi mostrado nos resultados da Figura 16.

Em comparação ao tratamento realizado sem a utilização de

catalisador, com redução de matéria orgânica de 26,6%, a reação utilizando o catalisador H600 resultou em redução de 70,7% de matéria orgânica em pH 5,5 e 120 minutos, indicando a mineralização tanto do composto alvo, quanto dos produtos da reação.

A partir dos bons resultados obtidos, o H600 foi selecionado para a avaliação das condições operacionais na cinética de mineralização do SMX.

### 5.6.3 Efeito do pH na atividade catalítica dos sólidos H600 e HC

Como mostrado na Figura 8 deste trabalho e reportado por diversos pesquisadores, o pH da solução afeta a decomposição de  $O_3$  (Lim, 2002; Rivas et al., 2003; Beltrán et al., 2004) em meio aquoso. Os radicais hidroxila são formados a partir da decomposição do  $O_3$  a valores de pH elevados, enquanto que o  $O_3$  molecular permanece como principal oxidante a baixos valores de pH.

Silva (2009), destaca que a concentração de  $O_3$  dissolvido diminui à medida que o pH do meio aumenta, devido à maior concentração de íons  $OH^-$  presentes em meio básico, visto que estes íons iniciam a decomposição do  $O_3$ . Já em meio ácido a decomposição é menor, visto que se dispõe de baixas concentrações de íons  $OH^-$  para decompor a molécula de  $O_3$ .

Porém os testes descritos foram realizados somente em água, não existindo estudos que avaliassem o efeito do pH do meio reacional na cinética de mineralização do SMX utilizando o catalisador H600.

Assim, a avaliação da influência do pH na degradação do SMX utilizando o H600 foi realizada em comparação aos valores obtidos pela ozonização catalítica utilizando o catalisador hematita comercial (HC) fornecido pela SkySpringNanomaterials. Os resultados são mostrados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Cinética de mineralização do sulfametoxazol em diferentes pHs utilizando o catalisador H600. ( $T= 25^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{SMX}] = 50\text{mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador H600}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ).

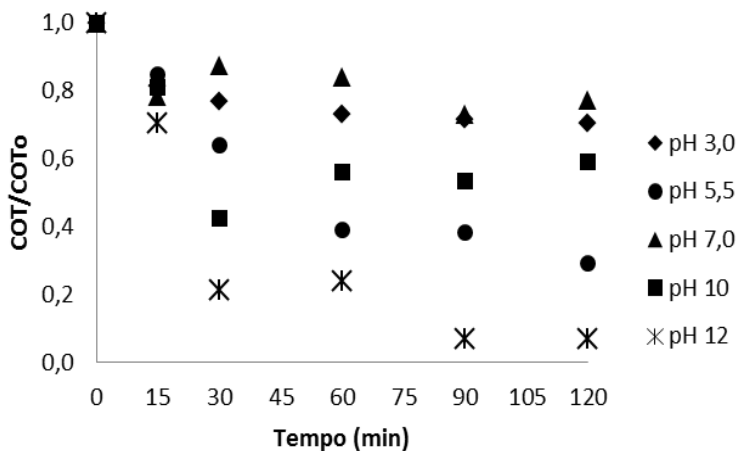
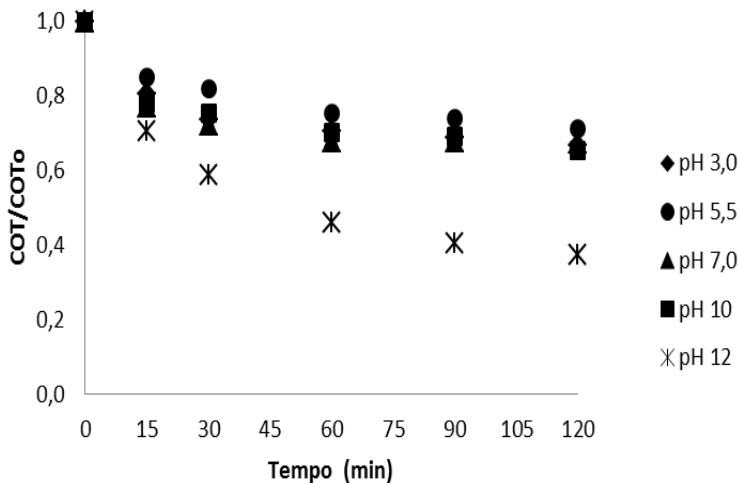


Figura 20: Cinética de mineralização do sulfametoxazol em diferentes pHs utilizando o catalisador HC. ( $T= 25^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{SMX}] = 50\text{mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador HC}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$ ).



O aumento do pH no meio reacional de 3,0 para 12,0, na presença dos catalisadores, interfere na promoção do aumento da velocidade de degradação do sulfametoxazol.

Os resultados apresentados na Figura 19 permitem observar que a diminuição da concentração de carbono orgânico total é maior em pH 12,0, com 96,7% de remoção em 120 minutos e, que o catalisador H600 é mais ativo do que o HC. Este é um importante resultado pois, apesar do HC ser mais ativo na decomposição do ozônio, é possível que se formem radicais livres em menor quantidade ou que estes sejam rapidamente decompostos na superfície do HC do que quando se utilizou o H600.

Beltrán et al. (2004) reportaram que em pHs abaixo de 12,0, as reações por ozonização indireta se desenvolvem em regime cinético lento de absorção de ozônio. Já as reações com  $\text{pH} > 12,0$  podem ser consideradas como processos oxidativos avançados (POAs) efetivamente, onde a ozonização ocorre mesmo sem a presença de iniciadores, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radiação UV e catalisadores sólidos e a produção de radicais  $\text{HO}^\bullet$  é maior, pois não há a interferência de ozônio molecular no meio reacional.

Em pH 5,5 a remoção de carbono orgânico foi de 70,7% para o H600, 28,7% para o HC e 27,10% para a cinética sem catalisador, após 120 minutos de reação.

Na Tabela 21 são mostrados os valores das constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem dos catalisadores H600 e HC em diferentes pHs.

Tabela 21. Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem para os catalisadores H600 e HC em diferentes pHs.  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $[\text{SMX}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $[\text{catalisador}] = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$

pH	Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )	
	H600	HC
3,0	$3,51 \times 10^{-3} \pm 0,01$	$4,08 \times 10^{-3} \pm 0,03$
5,5	$1,5 \times 10^{-2} \pm 0,00$	$3,36 \times 10^{-3} \pm 0,03$
7,0	$2,72 \times 10^{-3} \pm 0,02$	$4,42 \times 10^{-3} \pm 0,02$
10	$7,92 \times 10^{-3} \pm 0,02$	$4,04 \times 10^{-3} \pm 0,05$
12	$2,51 \times 10^{-2} \pm 0,01$	$1,6 \times 10^{-2} \pm 0,00$

Alguns autores obtiveram alta eficiência na degradação de sulfametoxazol utilizando óxidos metálicos em pH neutro. Beltrán et al. (2009) avaliaram a degradação de SMX por ozonização catalítica utilizando a perovskita e obtiveram os melhores resultados em pH próximo ao  $pH_{pcz}$  do sólido.

Zhang et al. (2008a) relataram que as cargas da superfície da goetita são neutras em pH próximo do  $pH_{pcz}$ , porém a superfície desses óxidos podem protonar, ou desprotonar quando o pH da solução estiver abaixo, ou acima do  $pH_{pcz}$ . Além disso, os autores demonstraram em seus resultados que no  $pH_{pcz}$  a goetita é mais ativa na produção de radicais hidroxila, do que quando está com sua superfície protonada, ou desprotonada.

De acordo com a Legislação Ambiental Básica do Estado de Santa Catarina, atualizada em maio de 1995 – Decreto nº 14.250, de 5 de junho de 1981 e pela Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições: pH entre 5,0 a 9,0.

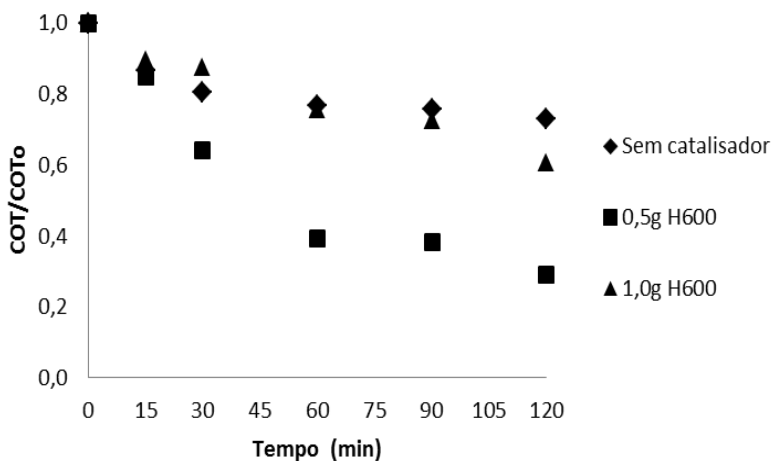
Portanto, trabalhar em um pH ao redor do ponto de carga zero do H600, mostrou ser o mais indicado para a degradação de sulfametoxazol, facilitando as operações já que não há necessidade de ajustado meio reacional. Outrossim, reações em pH 12,0, que mostraram os melhores resultados, não seriam viáveis devido a razões ambientais e econômicas.

Após os estudos para avaliação da influência do pH foram realizados testes para a avaliação do efeito da dosagem do catalisador na cinética de mineralização.

#### 5.6.4 Efeito da dosagem dos catalisadores (H600 X HC) na cinética de mineralização de SMX

Os ensaios para avaliar o efeito da dosagem de catalisador na mineralização do SMX são mostrados nas Figuras 21 e 22, com o uso dos catalisadores H600 e HC em comparação a reação não catalítica, respectivamente.

Figura 21: Cinética de mineralização do sulfametoxazol com variação da dosagem de catalisador H600. (T= 25°C; [SMX]=50 mg.L<sup>-1</sup>; pH=5,5).



A Figura 21 mostra que, na presença do catalisador H600, a curva de degradação para a dosagem de 0,5 g apresenta melhores resultados do que para a dosagem de 1,0g (70,75% e 39,17% de mineralização de carbono orgânico, respectivamente).

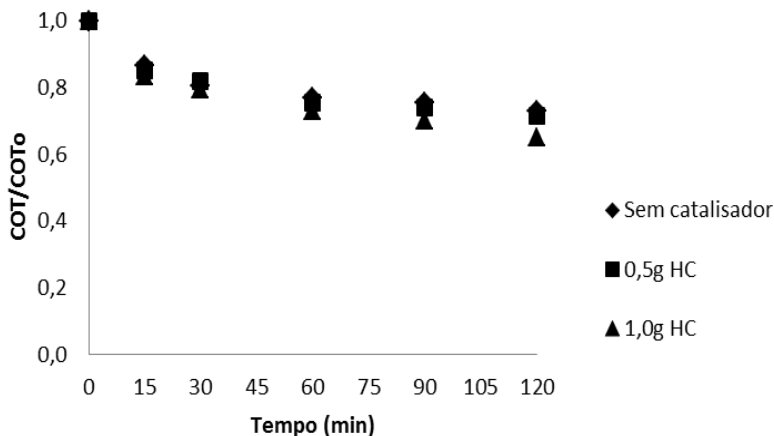
Embora fosse esperado que aumentando a quantidade de catalisador, aumentaria também a superfície de sítios ativos, a ocorrência de uma restrição difusional externa faz com que a alta quantidade de sólidos permaneça menos dispersa na suspensão.

Além disso, Carbajo et al. (2007) e Chen et al. (2013) relataram a existência de uma dosagem ótima para as reações catalíticas que envolvam degradação de matéria orgânica. Hou et al. (2013a) observaram uma diminuição na degradação de SMX com o aumento da dosagem de magnetita nas reações de ozonização. Os autores chegaram à conclusão de que uma superdosagem do catalisador pode inibir as colisões entre os radicais hidroxila e os compostos orgânicos.

Já na Figura 22 com a utilização do catalisador HC, em ambas as dosagens, observamos que os resultados são muito próximos do obtido na reação sem a utilização de catalisador. Este resultado, juntamente com os resultados obtidos anteriormente para o catalisador HC mostram que o sólido atua na decomposição de O<sub>3</sub>, porém não

apresenta uma boa atividade catalítica para a remoção e degradação do fármaco sulfametoxazol.

Figura 22: Cinética de mineralização do sulfametoxazol com variação da dosagem de catalisador HC. (T= 25°C; [SMX]=50 mg.L<sup>-1</sup>; pH=5,5).



Estes valores podem ser justificados avaliando a Tabela 22, que mostra as constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem para as cinéticas de ozonização catalítica e não catalítica.

Tabela 22: Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem. T= 25°C; [SMX]= 50 mg.L<sup>-1</sup>; pH=5,5; [catalisador]=0,5g.

Catalisador	Constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem (min <sup>-1</sup> )
Sem catalisador	$4,23 \times 10^{-3} \pm 0,03$
H600	$1,5 \times 10^{-2} \pm 0,00$
HC	$3,36 \times 10^{-3} \pm 0,03$

A constante de velocidade de degradação do SMX sem a utilização de catalisador é muito próxima à constante de velocidade do HC, porém é três vezes menor do que o valor encontrado para o catalisador H600.

Os experimentos realizados neste trabalho mostram que o catalisador H600 é mais eficiente para a degradação de sulfametoxazol quando comparado a catalisadores comerciais, com a vantagem de ser produzido a partir de um resíduo industrial de baixo custo. Oliveira et al. (2013) consideram que a hematita possui uma eficiência superior aos catalisadores de ferro em condições de temperatura e pressão e, também, apresenta uma resistência mecânica alta.

Wan et al. (2013) avaliaram a atividade catalítica de óxidos de níquel para a hidrogenação de benzeno e obtiveram melhora na conversão quando aumentaram a temperatura de calcinação do sólido. Porém um aumento muito brusco dessa temperatura provocou a diminuição da conversão de benzeno, evidenciando a existência de uma temperatura ótima para maximização da cristalinidade do sólido. A influência da cristalinidade do catalisador também foi observada por Oliver et al. (2004), onde a conversão de propano, utilizando óxidos metálicos mistos, melhorou com o aumento da cristalinidade dos catalisadores.

Em relação a hematita, Oliveira et al. (2013) mostraram que o aumento da temperatura de calcinação do catalisador provoca uma redução da área superficial, e aumento da cristalinidade. Os autores revelaram melhores constantes de velocidade na decomposição de  $H_2O_2$  quando as áreas superficiais diminuíram, relacionando a eficiência catalítica com a cristalinidade.

Portanto, conclui-se que, além do comumente aceito efeito da área superficial do catalisador, o fator chamado “qualidade da superfície” impulsiona a eficiência catalítica. A literatura se torna um apoio indireto às conclusões de que o H600 possui uma maior exposição dos planos cristalinos, afetando a eficiência dos processos catalíticos de forma mais significativa do que fatores tradicionalmente aceitos, como a alta área superficial BET.

Após os estudos cinéticos, testes de toxicidade foram realizados para garantir a qualidade do processo de degradação. Os resultados são mostrados no capítulo a seguir.



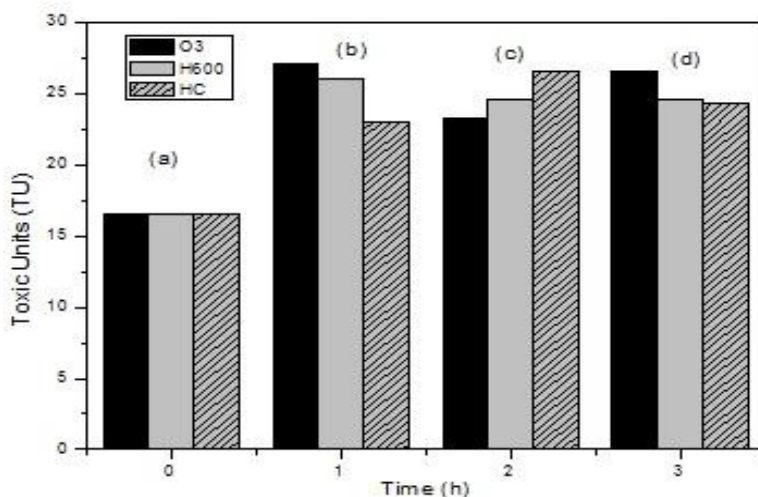
## 5.7 TOXICIDADE DO SULFAMETOXAZOL E DE SEUS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO

Testes de toxicidade com a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri* foram realizados para avaliar a toxicidade de amostras tratadas pelo processo de ozonização utilizando os catalisadores H600 e HC com concentração de SMX de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  em reações de 60,120 e 180 minutos.

A toxicidade foi analisada por meio da concentração efetiva de amostra que causa 50% de inibição ( $CE_{50}$ ) na bioluminescência das bactérias. Existe ainda uma escala de classificação de toxicidade indicada por Güneş, Güneş e Talınlı (2008), na qual as amostras são classificadas em unidades de toxicidade (UT) calculadas por  $100/CE_{50}$ . De acordo com essa escala, as amostras são classificadas como: não tóxica (0 UT), levemente tóxica ( $< 1$  UT), tóxica (1-10 UT), muito tóxica (11-100 UT) e extremamente tóxica ( $> 100$  UT).

A Figura 23 mostra as UT na degradação de SMX por ozonização catalítica e não catalítica utilizando os catalisadores H600 e HC, após um período de incubação de 15 minutos.

Figura 23: Unidades de toxicidade calculadas para ozonização catalítica e não catalítica



Todos os processos utilizados para degradação de SMX por ozonização resultaram em um aumento na toxicidade da solução em relação ao SMX não tratado. Durante o tratamento, as reações utilizando nanocatalisadores H600 e HC mostraram ser um pouco menos tóxicas, quando comparadas à reação com ausência de partículas.

No estágio final de avaliação da toxicidade, ambas as reações utilizando os catalisadores H600 e HC foram similares, isto é, não demonstraram diferenças consideráveis em níveis de UT.

Esses resultados corroboram com os estudos de outros autores. Eles realizaram reações de degradação de SMX utilizando outros catalisadores, bem como outros processos de oxidação avançada e os resultados de níveis de toxicidade após o tratamento foram maiores do que os obtidos anteriormente (Shang et al., 2006; Trovó et al., 2009; Gonçalves et al., 2013a; Gonçalves et al., 2013b).

Estudos complementares reproduzindo tratamentos por ozonização sem a presença de SMX, porém com a presença dos nanocatalisadores H600 e HC na concentração de  $500\text{mg.L}^{-1}$ , foram realizados. Os resultados para HC (UT = 1,16) e H600 (UT = 0,58) se mostraram baixos, não interferindo nos níveis de toxicidade.

As análises de toxicidade durante a degradação de sulfametoxazol por ozonização, utilizando nanotubos de carbono, foram reportadas por Gonçalves et al. (2013a). Houve um aumento nos níveis de toxicidade nos primeiros minutos de reação, alcançando 70% de inibição pela formação de compostos cíclicos.

Shang et al. (2006) mostraram que a toxicidade aumenta durante a ozonização devido a formação de aldeídos e ácidos carboxílicos.

Gonçalves et al. (2013b) avaliaram a toxicidade do SMX após ozonização utilizando óxido de cério como catalisador. Os resultados revelaram que houve uma maior inibição das bactérias nos primeiros 30 minutos de reação, o que pode estar relacionado com a presença de compostos aromáticos na solução.

Os intermediários das reações não foram identificados, pois não era o objetivo do trabalho, porém estudos relacionados a identificação destes intermediários são objeto de trabalhos futuros

## 6 CONCLUSÕES

O catalisador H600 resultou na melhor atividade catalítica entre todos os catalisadores estudados para a degradação do fármaco sulfametoxazol, segundo as condições experimentais utilizadas.

O pH altera a solubilidade do ozônio na água e, portanto, a determinação das constantes de decomposição do  $O_3$  ( $k_d$ ), da constante de transferência de massa volumétrica ( $k_{La}$ ) e da concentração em que o  $O_3$  ( $C_{sat}$ ) em água foi afetada neste estudo, principalmente em  $pH > 10,0$  onde não foi possível mensurar os valores das constantes e concentração devido a instabilidade do ozônio em pH alcalino.

O reator de ozonização e sistema de borbulhamento de ozônio permitiram avaliar o coeficiente de absorção do gás ( $k_{La} = 0,49 \pm 0,06 \text{ min}^{-1}$ ) e da concentração de saturação do ozônio ( $C_{sat} = 10,17 \pm 1,13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) utilizando o modelo no qual ozônio é simultaneamente absorvido e decomposto pelos íons hidroxila de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem. Para a ozonização catalítica os valores encontrados foram  $k_{La} = 0,468 \text{ min}^{-1}$  e  $C_{sat} = 8,34 \pm 1,44 \text{ mg.L}^{-1}$  para o catalisador H600 e  $k_{La} = 0,468 \text{ min}^{-1}$  e  $C_{sat} = 9,17 \pm 1,46 \text{ mg.L}^{-1}$  para o HC.

Os testes de avaliação do comportamento da velocidade de reação de mineralização em relação ao aumento da concentração do fármaco ( $50\text{-}200 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e aumento da vazão do ozonizador ( $0,064 - 0,24 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ ) mostraram que para a vazão mínima, aumentar a concentração dos reagentes significa aumentar a quantidade deste reagente por unidade de volume. Quanto maior for o número de partículas nos reagentes, maior será o número de choques entre elas, conseqüentemente maior será a velocidade da reação. Porém para vazão máxima o tempo de residência do  $O_2$  dentro da descarga corona é menor, diminuindo o taxa de produção de ozônio.

O mesmo comportamento da reação foi observado com menor vazão, porém a velocidade de reação foi menor para todas as concentrações de sulfametoxazol devido à menor produção de ozônio e conseqüente menor quantidade de radicais hidroxila no meio.

A mineralização do sulfametoxazol foi testada utilizando catalisador H300 e catalisador comercial BIRM<sup>®</sup> nas concentrações de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e a concentração SMX de  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Comparando-se a reação não catalisada com as reações catalisadas, ao final de 2 horas de reação houve degradação de matéria orgânica de 26,6% para não catalisada, de

50,26% para a catalisada com BIRM e 55,3% para a catalisada com hematita.

A cinética de mineralização do fármaco sulfametoxazol em solução aquosa, utilizando os catalisadores Hematita + Mn5% e H300, H400, H600 e H800, foi medida com a concentração inicial de sulfametoxazol de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , dosagem de catalisador de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  e temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , em pH 5,5 e observou-se que a mineralização ocorre mais rapidamente com a utilização do catalisador H600 (71% em 120 minutos), que possui maior cristalinidade, melhor estabilidade térmica, e portanto maior atividade catalítica.

O catalisador H600 foi utilizado para avaliação da influência do pH na reação de mineralização do sulfametoxazol. Os resultados obtidos foram superiores para pH 12,0 com 96,7% de remoção em 120 minutos. Reações com  $\text{pH} > 12,0$  podem ser consideradas como processos oxidativos avançados (POAs) efetivamente, onde a ozonização ocorre mesmo sem a presença de iniciadores, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radiação UV e catalisadores sólidos e a produção de radicais  $\text{HO}^\bullet$  é maior, pois não há a interferência de ozônio molecular no meio reacional.

Em pH 5,5, em 120 minutos de reação a remoção de carbono orgânico foi de 70,7% para o H600, 28,7% para o HC e 27,10% para a cinética sem catalisador, com a vantagem de não ser necessário a correção do pH.

Para avaliação da dosagem do catalisador os catalisadores H600 e HC foram testados em pH 5,5. Com o catalisador H600 a melhor remoção ocorreu na dosagem de 0,5 g, sendo observada uma redução na velocidade de mineralização com o aumento da dosagem de catalisador. Com o catalisador HC a melhor remoção ocorreu na dosagem de 1,0g.

Embora fosse esperado que o aumento da quantidade de catalisador, aumentaria também a superfície de sítios ativos, a partir da concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  ocorre uma diminuição na mineralização do sulfametoxazol. Este fato pode ser explicado pela taxa de fluxo de gás que pode não ser suficiente para fluidizar as partículas de catalisador efetivamente.

É possível também que a adsorção e posterior decomposição catalítica do ozônio em maiores dosagens de catalisador possam competir com a adsorção do sulfametoxazol, conduzindo a reação superficial entre os radicais livres produzidos da decomposição do ozônio, com as moléculas do sulfametoxazol adsorvidos na fase sólida.

Possivelmente, para aumentar a velocidade de mineralização, seria necessário que o aumento da dosagem de catalisador fosse acompanhado do aumento em igual proporção da concentração de ozônio, de forma a produzir proporcionalmente mais radicais livres.

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a ozonização não catalítica apresentou valor muito próximo da constante encontrada para a cinética catalisada pela Hematita Comercial. Já a constante de velocidade para a ozonização catalítica com H600 apresentou valor três vezes maior, quando comparada com as demais, ( $K_{H600}=1,5 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ).

As análises de toxicidade à *Vibrio fischeri* mostraram que as reações utilizando catalisador H600 e catalisador HC geram um efluente tratado que valor de UT similar. Esse resultado corrobora com o reportado por inúmeros autores. Os subprodutos gerados pela reação, bem como sua identificação são objeto de estudo para trabalhos futuros.

O catalisador utilizado e o sistema operacional proposto neste trabalho se mostraram eficientes para a mineralização de sulfametoxazol. O catalisador H600 apresentou alta atividade catalítica, o que pôde ser comprovado quando os testes foram realizados em comparação com o catalisador de origem comercial.

Os estudos sobre poluentes emergentes ainda é muito recente, hoje os riscos e as conseqüências futuras não são totalmente conhecidos. Quando buscamos as normativas que determinam fatores de potabilidade da água, a lista que engloba os poluentes emergentes é muito vaga. Espera-se que em um futuro muito próximo o problema passe realmente a ser tratado da forma como deveria ser.

O processo de ozonização catalítica utilizando o catalisador H600 se mostrou uma alternativa promissora para a solução dos problemas gerados pelos poluentes emergentes. A vantagem da utilização desse catalisador está no fato dele ser produzido a partir de um rejeito industrial, uma matéria-prima abundante e de baixo custo. Além disso foi comprovada a eficiência do processo na mineralização de SMX sem a necessidade da correção pH.



## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Apresentam-se como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar estudos com efluentes reais que contenham SMX e/ou outros poluentes emergentes. Ao mesmo tempo, avaliar a influência de outras variáveis experimentais como tamanho de bolhas de gás, otimização da dosagem de catalisador e presença de outros sais dissolvidos no efluente.
- Identificar os intermediários produzidos pela reação de decomposição catalítica do SMX.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abellán, M.N.; Bayarri, B.; Giménez, J.; Costa, J. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B-Environmental* . 74, p. 233-241 (2007).

Addamo, M.; Augugliaro, V.; Di Paola, A.; García-López, E.; Loddo, V.; Marci, G.; Palmisano, L. **Preparation and Photoactivity of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Particles Obtained by Hydrolysis of TiCl<sub>4</sub>, Colloids and Surfaces.***Physicoche: Eng. Aspects.* 265, p. 23-31 (2005).

Aguinaco, A.; Beltrán, F.; Sagasti, J.; Gimeno, O. **In situ generation of hydrogen peroxide from pharmaceuticals single ozonation: A comparative study of its application on Fenton like systems.** *Chemical Engineering Journal.* 235, p. 46-51 (2014).

Ahmaruzzaman, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 143, p. 48–67 (2008).

Akhtara, J.; Amina, N.S.; Arisb, A. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> loaded activated carbon. *Chemical Engineering Journal.* 170, p. 136–144 (2011).

Alexis, N.; Becker, S.; Bromberg, P.; Devlin, R.; Peden, D. **Circulating CD11b expression correlates with the neutrophil response and airway mCD14 expression is enhanced following ozone exposure in humans.** *Clin Immunol.* 111, p. 126–131 (2004).

Andreozzi, R.; Caprio, V.; D'Amore, G.; Insola, A. **The kinetics of Mn(II) catalyzed ozonation of oxalic acid in aqueous solution.** *Wat. Res.* 26, p. 917–921 (1992).

Andreozzi, R.; Marotta, R.; Sanchirico, R. Manganese catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions. *J. Chem. Technol Biotechnol.* 75, p. 59-65 (2000).

Andreozzi, R.; Campanella, B.; Fraysse, B.; Garric, J.; Gonnella, A.; Giudice, R.; Marotta, R.; Pinto, G.; Pollio, A. Effects of

advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. *Water Sci. Technol.* 50, p.23-28 (2004).

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <[http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/ouvidoria!/ut/p/c4/04\\_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwN\\_Dz8DA09\\_c19vrwAXAwNDE\\_2CbEdFADPcr4A1/?WCM\\_PORTLET=PC\\_7\\_CGAH47L00OHN00IO7MKJPD00H4\\_WCM&WCM\\_GLOBAL\\_CONTEXT=/wps/wcm/connect/anvisa/anvisa/sala+de+imprensa/noticias/anvisa+recebe+sugestoes+para+proposta+que+aumenta+controle+sobre+venda+de+antibioticos](http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/ouvidoria!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwN_Dz8DA09_c19vrwAXAwNDE_2CbEdFADPcr4A1/?WCM_PORTLET=PC_7_CGAH47L00OHN00IO7MKJPD00H4_WCM&WCM_GLOBAL_CONTEXT=/wps/wcm/connect/anvisa/anvisa/sala+de+imprensa/noticias/anvisa+recebe+sugestoes+para+proposta+que+aumenta+controle+sobre+venda+de+antibioticos)>. Acesso em 13 de setembro de 2011.

APHA. Standard methods. *American Public Health Association*. 19<sup>th</sup> Edition. (1995).

Arslan, I.; Bacioglu, I. A. Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and TiO<sub>2</sub>/UV-A. *Water Sci. Technol.* 43, p. 221. (2002).

Assalin, M. R.; Durán, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Revista Analytica*. 26, p. 76-86 (2007).

Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. p. 173, 6<sup>th</sup> edition (1999)

Babic, S.; Mutavdzic, D.; Asperger, D.; Horvat, A. J. M.; Kastelan-Macan, M. Determination of Veterinary Pharmaceuticals in Production Wastewater by HPTLC Videodensitometry. *Chromatographia*. 65 p. 105-110 (2007).

Baquero, F.; Martinez, J.L.; Canton, R. **Antibiotics and antibiotic resistance in water environments**. *Curr. Opin. Biotechnol.* **19**, p. 260–265 (2008).

Balcioglu, I.A.; Otker, M. **Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O-3 and O-3/H2O2 processes**. *Chemosphere*. 50, p.85-95, 2005.

Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research*. 42, p. 3799-3808 (2008).

Beltrán, F.J.; Rivas, J.; Álvarez, P.; Montero-de-Espinosa, R. Kinetics of Heterogeneous Catalytic Ozone Decomposition in Water on an Activated Carbon. *Ozone Sci. Eng.* 24, p. 227-237 (2002a).

Beltrán, F.J.; Rivas, F.J.; Fernandez, L.A.; Alvarez, P.M.; Montero-de-Espinosa, R. Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, p.6510-6517, (2002b).

Beltrán, F.J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. *Lewis Publishers.* 356p (2004).

Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research.* 42, p. 3799-3808 (2008).

Beltrán, F.J.; Aguinaco, A.; García-Araya, J.F.; Oropesa, A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Research.* 42, p. 3799-3808 (2011).

Benotti, M.; Brownawell B. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environ Pollut.* 157, p. 994-1002 (2009).

Benotti, Mark J.; Trenholm, Rebecca A.; Vanderford, Brett J.; Holady, Janie C.; Stanford, Benjamin D.; Snyder, Shane A. **Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds n US drinking water.** *Environ. Sci. Technol.* 43, p. 597–603, (2009).

Bermond, A.; Camel, V. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Wat. Res.* 32, p. 3208-3222 (1998).

Bila, D.M.; Dezotti, M. Fármacos no meio ambiente. *Quím. Nova.* 26, p. 523-530 (2003).

BIRM®. CLACK CORPORATION. Disponível em: <[http://www.clackcorp.com/downloads/ion\\_exchange\\_resin\\_and\\_filter\\_media/birm\\_2350.pdf](http://www.clackcorp.com/downloads/ion_exchange_resin_and_filter_media/birm_2350.pdf)>. Acesso em: 27 jul. 2011.

Boreen, A.L.; Arnold, W.; McNeil, K. Photochemical fate of sulfa drugs in the aquatic environment: Sulfa drugs containing five-membered heterocyclic groups. *Environ. Sci. Tech.* 38, p. 3933-3940 (2004).

Boxall, A. B. A.; Kolpin, D. W.; Halling-Sorensen, B.; Tolls, J. Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environmental Science and Technology*. 37, p. 286-294 (2003).

Brenner, C.G.B.; Mallmann, C.A.; Arsand, D.R.; Mayer, F.M.; Martins, A.F. Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim and Their Metabolites in Hospital Effluent. *Clean – Soil, Air, Water*. 39, p. 28–34 (2011).

Buser, H. R.; Muller, M.D.; Theobald, N. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32, p. 188-192 (1998a).

Buser, H.R.; Poiger, T.; Müller, M.D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.* 32, p.3449-3456 (1998b).

Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M. D. Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 33, p. 2529-2535 (1999).

Buxton, G.V.; Greenstock, C.L.; Helman, W.P.; Ross, A.B. **Critical review of data constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution.** *J. Phys. Chem.* 17, p. 513-886, (1988).

Canton, C.; Esplugas, S.; Casado, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis*. 1320, p. 1-11 (2002).

Carbajo, M., Beltrán, F.J, Gimeno, O., Acedo, B., Rivas, F.J. **Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst.** *Appl Catal B-Environ.* 74, p. 203–210 (2007).

Chen, X.; Carabineiro, S.; Tavares, P.B.; Orfão, J.M.; Pereira, M.; Figueiredo, J.L. **Catalytic oxidation of ethyl acetate over La-Co and La-Cu oxides.** *Journal of Environ. Chem. Engineering*.2, p.344-355 (2014).

Chen, X.; Carabineiro, S.; Bastos, S.; Tavares, P.B.; Orfão, J.M.; Pereira, M.; Figueiredo, J.L. **Catalytic oxidation of ethyl acetate on cerium-containing mixed oxides.** *Applied Catalysis A: General*.472, p.101-112 (2014).

Cheng, S.; Jang, C.; Dempsey, B.A.; Logan, B.E. Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Water Research*.45, p. 303-307 (2011).

Clack Corporation. Water Treatment. Disponível em: <http://www.clackcorp.com/water-treatment/>. Acesso em 22 de novembro de 2013.

Cleuvers, M. Aquatic Ecotoxicity of Pharmaceuticals including the Assessment of Combination Effects. *Toxicology Letters*. 142, p. 185-194 (2003).

Cornell, R.M.; Schwertmann, U. The iron oxides – structure, properties, reactions, occurrences and uses. *Blackwell Scientific Publications*.2 ed., 416 p. (2003).

Cotton, J.L.; Vollrath D.A.; Froggatt K.L.; Lengnick-Hall M.L.; & Jennings, K.R. **Employee Participation: Diverse Forms and Different Outcomes.** *Academy of Management Review*.13, p. 8–22 (1988).

Craig, C. R.; Stitzel, r. E. Modern Pharmacology. New York: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data (1994).

Dai, A.; Wang, J.; Chen, J.; Chen, J. Ozonation catalyzed by cerium supported on activated carbon for the degradation of typical pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*.127, p. 112–120 (2014a).

Dai, A.; Wang, J.; Yu, J.; Chen, J.; Chen, J. **Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic**

**CeO<sub>2</sub> nanometer catalyst particles.** *Applied Catalysis B: Environmental.* 144, p. 686-693(2014b).

Daughton, Christian G.; Ternes, Thomas A. **Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?***Environ. Health Perspect.*107(6), p. 907–938 (1999).

De Sena, R.F.; Tambosi, J.L.; Genena, A.K.; Moreira, R.F.P.M.; Schroeder, H.F.; José, H.J. Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC–MS and LC–MS. *Chemical Engineering Journal.* 152, p. 151–157 (2009).

Desbrow, C.; Routledge, E. J.; Brighty, G. C.; Sumpter, J. P.; Waldock, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening.*Environ. Sci. Technol.* 32, p. 1549-1558 (1998).

Domínguez, J.R.; González, T.; Palo, P.; Cuerda-Correa, E.M. Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs.*Desalination.*269, p. 231–238 (2011).

Duran, N.; Mattoso, L. H. C.; Morais, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.*Artliber Editora.* 208p. (2006) .

Einaga, H.; Maeda, N.; Teraoka, Y. **Effect of catalyst composition and preparation conditions on catalytic properties of unsupported manganese oxides for benzene oxidation with ozone.***Applied Catalysis B: Environmental.*143, p.406-413(2013).

Elizarova, G. L.; Zhidomirov, G. M.; Parmon, V. M. Hydroxides of transition metals as artificial catalysts for oxidation of water to dioxygen.*Catalysis Today.*58 p. 71-88 (2000).

Erol, F.; Özbelge, T.**Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor.***Chemical Engineering Journal.*139, p.272-283 (2008).

Fan, X.; Restivo, J.; Orfão, J.M.; Pereira, M.F.R.; Lapkin, A.A. **The role of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in the catalytic ozonation of atrazine.***Chemical Engineering Journal.* 241, p. 66-76 (2014).

Faria, P.C.C.; Monteiro, D.C.M.; Orfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. **Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds.***Chemosphere.*74, p. 818-824 (2009).

FATMA. Portaria n.º 017/02, de 18 de abril de 2002. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. *Diário Oficial do Estado de Santa Catarina.* Florianópolis, 23 abr. 2002. Disponível em: <http://sistemas.sc.gov.br/fatma/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em: 17 jan. 2014.

Favier, M.; Sena, R. F.; José, H. J.; Bieling, U.; Schröder, H. F. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the screening of pharmaceuticals and metabolites in various water bodies in Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. *International Conference on Sustainable Sanitation, "Food and Water Security for Latin America"*, Fortaleza, Brasil. (2007).

Flores, R.G.; Andersen, S.L.F.; Maia, L.K.K.; José, H.J.; Moreira, R.F.P.M. **Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst.***Journal of Environmental Management.* 111, p. 53-60(2012).

Flores, R.G. Catalisadores e adsorventes produzidos a partir da drenagem ácida de mina de carvão e aplicação ao tratamento de efluentes líquidos.(Tese de Doutorado),Universidade Federal de Santa Catarina (2012).

Focazio, M.J.; Kolpin, D.W.; Barnes, K.K.; Furlong, E.T.; Meyer, M.T.; Zaugg, S.D.; Barber, L.B.; Thurman, M.E. **A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources.** *Sci. Total Environ.*402, p. 201–216 (2008).

Fogler, H.S. **Elements Of Chemical Reaction Engineering.** New Jersey (2009).

Garoma, T.; Umamaheshwar, S.K.; Mumper, A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*.79, p. 814 (2010).

Genena, A.K. Tratamento de efluentes de incubatório de aves por processos de oxidação avançada e avaliação de seus produtos de degradação.(Tese de Doutorado),Universidade Federal de Santa Catarina (2009).

Genena, A.K.; Hense, H.; Smânia, A.;Souza, S.M. **Rosemary (Rosmarinus officinalis): a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide.** *Ciênc. Tecnol. Aliment.* [online]. 28 (2008).

Gil, E. S.; Mathias, R. O. Classificação e riscos associados aos resíduos químicos – farmacêuticos. *Revista Eletrônica de Farmácia*. 2, p.87-93 (2005).

Göbel, A.; McArdell, C.S.; Joss, A.; Siegrist, H.; Girger, W. **Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies.** *Science of The Total Environment*. 372, p. 361-371 (2007).

Gómez-Ramos, M.; Mezcuca, M.; Agüera, A.; Fernández-Alba, A.R.; Gonzalo, S.; Rodríguez, A.; Rosal, R. Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *Journal of Hazardous Materials*.192, p. 18-25 (2011).

Gonçalves, A.G.; Orfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. Catalytic ozonation of sulfamethoxazole in the presence of carbon materials: catalytic performance and reaction pathways. *Journal of Haz. Mat.* 240, p. 167-174 (2012).

Gonçalves, A.G.; Orfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. Ozonation of sulfamethoxazole promoted by MWCNT. *Catalysis Comm.* 35, p. 82-87 (2013a).

Gonçalves, A.G.; Orfão, J.J.M.; Pereira, M.F.R. Ceria dispersed on carbon materials for the catalytic ozonation of sulfamethoxazole. *Journal of Env. Chem. Eng.* 1, p. 260-269 (2013b).



Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D. Wastewater treatment plants as a pathway for aquatic contamination by pharmaceuticals in the Ebro river basin (northeast Spain), *Environmental Toxicology and Chemistry*.26, p. 1553 (2007).

Gruttadauria, M.; Liotta, L.F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Deganello, G.; Lo Meo, P.; Aprile, C. Noto, R. **Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone**.*Applied Catalysis B: Environmental*. 75, p. 281-289 (2007).

Gulkowska, A.; Leung, H.W.; So, M.K.; Taniyasu,S.; Yamashita, N.; Yeunq, L.W.Y.; Richardson, B.J.; Lei, A.P.; Giesy, J.P.; Lam,P.K.S. Removal of antibiotics from wastewater by sewage treatment facilities in Hong Kong and Shenzhen (China).*WaterResearch*.42, p. 395 (2008).

Günes H.E., Günes Y., Talinli I. Toxicity evaluation of industrial and land based sources in a river basin.*Desalination*.226, p. 348-356 (2008).

Halling-Sorensen, B.; Nielsen, S. N.; Lanzky, P. F.; Ingerslev, F.; Holten-Lutzhoft, H. C.; Jorgensen, S. E. Occurrence, fate and effects of pharmaceuticals in the environment. A review.*Chemosphere*.36, p. 357 (1998).

Han, R.; Zou, L.; Zhao, X.; Xu, Y.; Xu, F.; Li, Y.; Wang, Y.**Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column**. *Chemical Engineering Journal*.149, p.123-131 (2009).

Hartig, C.; Storm, T.; Jekel, M. **Detection and identification of sulphonamide drugs in municipal waste water by liquid chromatography coupled with electrospray ionisation tandem mass spectrometry**.*J. Chromatogr., A*. 854, p. 163-173 (1999).

Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of a recent research data.*Toxicol. Lett*.131, p. 5 (2002).

Hernando, M. D.; Mezcuá, M.; Fernández-Alba, A. R.; Barceló, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*.69, p.334-342 (2006).

Hignite, C.; Azarnoff, D.L. **Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent.** *Life Science*.20, p. 337-341 (1977).

Hirsch, R.; Ternes, T. A.; Haberer, K.; Mehlich, A.; Ballwanz, F.; Kratz, K. **Determination of antibiotics in different water compartments via liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry.** *J. Chromatogr., A*. p. 815, 213 (1998).

Holm, J. V.; Rugge, K.; Bjerg, P. L.; Christensen, T. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landfill (Grindsted, Denmark).*Environmental Science & Technology*. 29, p. 1415-1420 (1995).

Hou, L.; Zhang, H.; Wang, L.; Chen, L.; Xiong, Y.; Xue, X. **Removal of sulfamethoxazole from aqueous solution by sono-ozonation in the presence of a magnetic catalyst.** *Separation and Purification Technology*.117, p. 46-52 (2013a).

Hou, L.; Zhang, H.; Wang, L.; Chen, L. **Ultrasound-enhanced magnetite catalytic ozonation of tetracycline in water.***Chemical Engineering Journal*.229, p. 577-584(2013b).

Hu, C.; Xing, S.; Qu, J.Q.; He, H. **Catalytic ozonation of herbicide 2,4-D over cobalt oxide supported on mesoporous zirconia.***Journal of Physical Chemistry C*. **112**, p. 5978–5983 (2008).

Hua, W.; Bennett, E.R.; Letcher, R.J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada.*Water Research*. 40, p. 2259-2266 (2006).

Huang, K.; Hou, P.Y.; Goodenough, J.B. **Characterization of iron-based alloy interconnects for reduced temperature solid oxide fuel cells.** *Solid State Ionics*.129, p. 237-250 (2000).

Hug, S. J.; Sulzberger, B. In situ Fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO<sub>2</sub> in the aqueous phase, *Langmuir*.10, p. 3587-3597 (1994).

Jaiswal A.; Banerjee S.; Mani R.; Chattopadhyaya M. C. Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent. *J. Environ. Chem. Eng.* 1 281-289 (2013).

Jen, J. F.; Lee, H. L.; Lee, B. N. Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by high performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A.* 793, p. 378-382 (1998).

Jyoti, K. K.; Pandit, A. B. **Ozone and cavitation for water disinfection.** *Biochemical Engineering Journal.* 18, p. 9-19 (2004).

Jonhson, A. C.; Belfroid, A.; Di Corcia, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ.* 256, p. 163-173 (2000).

Jorgensen, S.E.; Halling-Sorensen, B. Drugs in the Environment. *Chemosphere.* 40, p.691 (2000).

Jung, H.; Kim, J.; Choi, h.; Lee, J.; Hur, H. Synthesis of nanosized biogenic magnetite and comparison of its catalytic activity in ozonation. *Appl. Catal. B-Environ.* 83, p. 208-213 (2008).

Karthikeyan, K.G. ; Meyer, M.T. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin (USA). *The Science of the Total Environment.* 361, p. 196 (2006).

Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. **The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters.** *Water Research.* 44, p. 2688-2690 (2010).

Kasprzyk-Hordern, B.; Ziolek, M.; Nawrocki, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B-Environ.* 46, p. 639-669 (2003).

Kolpin, D. W.; Furlog, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T. **Response to comment on "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000-A national reconnaissance.** *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 4007-4008 (2002).

Kramer, S.; Leung, S. Desinfection with ozone. Disponível em: <<http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/wtprimer/ozone/ozone.html>>. Acesso em 18 de agosto de 2011.

Kummerer, K.; Steger-Hartmann, T.; Meyer, M. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Res.* 31, p.2705-2710 (1997).

Kummerer, K. **Significance of antibiotics in the environment.** *J. Antimicrob. Chemothe.* 52, p. 5-7 (2003).

Kummerer, K. Resistance in the environment. *Pharmaceuticals in the environment.* 2, p. 223-231 (2004).

Kummerer, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management.* 90, p. 2354-2366 (2009a).

Kummerer, K. Antibiotics in the Aquatic Environment - A Review - Part II. *Chemosphere.* 75, p. 435-441 (2009b).

Kunz, A.; Freire, R. S.; Rohwedder, J. R.; Duran, N. Construção de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Química Nova.* 22, p. 425-429 (1999).

Ikehata, K.; Naghashkar N.J.; El-Din, M.G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and engineering.* 28, p. 353-414 (2006).

Larsson, D. G. J.; Pedro, C.; Paxeus, N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials.* 148, p. 751-755 (2007).

Larsson, D. G. J.; Fick, J. Transparency throughout the production chain - a way to reduce pollution from the manufacturing of

pharmaceuticals? *Regulatory Toxicology and Pharmacology*.53, p. 161-163 (2009).

Le-Minh, N.; Khan, S.J.; Drewes, J.E.; Stuetz, R.M. **Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes.** *Water Research*.44, p. 4295-4323 (2010).

Légube, B.; Langlais, B.; Doré, M. **Reactions of ozone with aromatics in dilute aqueous solution: reactivity and biodegradability of oxidation products.** *Water Pollution Research and Development*. p. 553-570 (1981).

Légube, B.; Karpel Vel Leitner, N. **Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment.** *Catalysis Today*.53, p. 61-72 (1999).

Lei, L.; Gu, L.; Zhang, X.W.; Su, Y.L. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. *Applied Catalysis A: General*. 327, p. 287-294 (2007).

Lester, Y.; Mamane, H.; Zucker, I.; Avisar, D. **Treating wastewater from a pharmaceutical formulation facility by biological process and ozone.** *Water Research*.47, p. 4349-4356 (2013).

Levanov, A.V.; Kuskov, I.V.; Antipenko, E.E.; Lunin, V.V. The solubility of ozone in aqueous solutions of sulfuric, phosphoric, and perchloric acids. *Russian Journal of Physics Chemical A*.82, p. 1126-1131 (2008).

Li, P.; Miser, D. E.; Rabiei, S.; Yadav, R. T.; Hajaligol, M. R. **The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles.** *Applied Catalysis B: Environmental*.43, p. 151-162 (2003).

Li, B.; Xu, X.; Zhu, L.; Ding, W.; Mahmood, Q. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling. *Desalination*.254, p. 90-98 (2010).

Lim, H.; Choi, H.; Hwang, T.; Kang, J. **Characterization of ozone decomposition in a Liottasoil slurry: kinetics and mechanism**

*Water Research*. 36, p. 219-229 (2002).

Lindqvist, N.; Tuhkanen, T.; Kronberg, L. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Res.* 39, p. 2219-2228 (2005).

Liotta, L. F.; Di Carlo, G.; Pantaleo, G.; Venezia, A. M.; Deganello, G.; Borla, E. M.; Pidria, M. **Supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> monoliths: Effect of preparation method and Pd-Pt promotion on the CO/CH<sub>4</sub> oxidation activity**. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 162, p. 657-664 (2006).

Liu, X.; Garoma, T.; Chen, Z.; Wang, L.; Wu, Y. **SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study**. *Chemosphere*. 87, p. 1134-1140 (2012).

Luiz, D.B.; Genena, A.K.; Moreira, R.F.P.M.; Schroeder, H.F.; José, H.J.

Tertiary treatment of slaughterhouse effluent: degradation kinetics applying UV radiation or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Water Sci. Technol.* 60, p. 1869-1874 (2009).

Luiz, D.B.; Genena, A.K.; Virmond, E.; Moreira, R.F.P.M.; Schroeder, H.F.; José, H.J.; Gebhardt, W. Identification of Degradation Products of Erythromycin A Arising from Ozone and Advanced Oxidation Process Treatment. *Water Environment Research*. 82, p. 797-805 (2010).

Lv, Aihua; Nie Yulun; Qu, Jihui. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental* 100, p. 62-67 (2010).

Ma, J.; *Graham, N.J.D.* Preliminary Investigation of Manganese-Catalysed Ozonation for the Destruction of Atrazine. *Ozone Sci. Eng.* 19, p. 227-240 (1997).

Mahmoodi.N. M. **Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method**. *Desalination*. 279, p. 332-337 (2011).

Mahmoud, A.; Freire, R. **Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas.** *Química Nova*. 30, p. 198-205 (2007).

Marchioretto, M. M. **Estudo das condições ótimas de coagulação/floculação com sulfato de alumínio visando a flotação da água para abastecimento contendo turbidez elevada e cor moderada.** *Rev. Ini. Cient. USP*. 1, p. 63-70 (1999).

Martins, R. C.; Ferreira, R. M. Q. **Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst** *Applied Catalysis B: Environmental*. 90, p. 268-277 (2009).

Matheswaran, M.; Moon, I. S. **Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15, p. 287-292 (2009).

Messi, P.; Guerrieri, E.; Bondi, M. Antibiotic Resistance and Antibacterial Activity in Heterotrophic Bacteria of Mineral Water Origin. *Science of The Total Environment*. 346, p. 213-219 (2005).

Miao, Y.; Zhu, H.; Chen, D.; Wang, R.; Tjiu, W. W.; Liu, T. **Electrospun fibers of layered double hydroxide/biopolymer nanocomposites as effective drug delivery systems.** *Materials Chemistry and Physics*. 134, p. 623-630 (2012).

Monsalve, P. Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para remoção de contaminantes dissolvidos em água. Dissertação de mestrado. Dissertação de mestrado, UFSC (2012).

Moore, D. E. Mechanism of Photosensitization by Phototoxic Drugs. *Mutation Research*. 422, p. 165-173 (1998).

Moussavi, G.; Khavanin, A.; Alizadeh, R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 171, p. 175-181 (2009).

Moussavi, G.; Khavanin, A.; Alizadeh, R. **The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation**

**for the removal of phenol from saline wastewater.***Applied Catalysis B: Environmental.* 97, p. 160-167 (2010).

Najjar, N. H.; Touffet, A.; Deborde, M.; Journel, R.; Leitner, N. K. V. **Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity.** *Chemosphere.*93, p. 604-611 (2013).

Nawrocki, J.; Kasprzyk-Hodern, B. **The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation***Applied Catalysis B: Environmental.* 99, p. 27-42 (2010).

Nawrocki, J.; Fijolek, L. **Catalytic ozonation—Effect of carbon contaminants on the process of ozone decomposition.***Applied Catalysis B: Environmental.*142–143, p. 07-314 (2013).

Ngomsik, A.; Bee, A.; Dray, M.; Cote, G.; Cabuil, V. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: a review.*Comptes Rendus Chimie.*8, p. 963-970 (2005).

Nogueira, M. R. C. Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês. 91f. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina (2010).

Okuda, T.; Kobayashi, Y.; Nagao, R.; Yamashita, N.; Tanaka, H.; Tanaka, S.; Fujii, S.; Konishi, C.; Houwa, I. Removal efficiency of 66 pharmaceuticals during wastewater treatment process in Japan.*Water Science and Technology.* 57, p. 65 (2008).

Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova.* 36, p. 123-130 (2013).

Oliver, J. M.; Nieto, J. M. L.; Botella, P. **Selective oxidation and ammoxidation of propane on a Mo–V–Te–Nb–O mixed metal oxide catalyst: a comparative study.** *Catalysis Today.* 96, p. 241-249 (2004).

Orge, C. A.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R.; Barbero, B. P.; Cadús, L. E. **Lanthanum-based perovskites as catalysts for the ozonation of**



**selected organic compounds**. *Applied Catalysis B: Environmental*. 140–141, p. 426-432 (2013).

Orge, C. A.; Órfão, J. J. M.; Pereira, M. F. R.; Farias, A. M. D.; Fraga, M. A. **Ceria and cerium-based mixed oxides as ozonation catalysts**. *Chemical Engineering Journal*. 200–202, p. 499-505 (2012).

Pacheco, J. R.; Cremasco, M. A. Obtenção de coeficientes globais de transferência de massa para ozonização em coluna de borbulhamento. *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química* (2010).

Park, P. W.; Ledford, J. S. **The influence of surface structure on the catalytic activity of alumina supported copper oxide catalysts. Oxidation of carbon monoxide and methane**. *Applied Catalysis B: Environmental*. 15, p. 221-231 (1998).

Pastor, M. J.; Garrido-Perez, M. C.; Acevedo, A.; Quiroga, J. M. **Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study**. *Science of The Total Environment*. 466–467, p. 957-964 (2014).

Peng, X.; Wang, Z.; Kuang, W.; Tan, J.; Li, K. A Preliminary Study on the Occurrence and Behavior of Sulfonamides, Ofloxacin and Chloramphenicol Antimicrobials in Wastewaters of Two Sewage Treatment Plants in Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*. 371, p. 314-322 (2006).

Pocostales, J.P.; Alvarez, P.M.; Beltrán, F.J. Kinetic modeling of powdered activated carbon ozonation of sulfamethoxazole in water. *Chemical Engineering Journal*. 164, p. 70-76 (2010).

Polubesova, T.; Zadaka, D.; Groisman, L.; Nir, S. Water Remediation by Micelle- Clay System: Case Study for Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics. *Water Research*. 40, p. 2369-2374 (2006).

Pratt, W. B.; Fekety, R. *The Antimicrobial Drugs*. New York: Oxford University Press (1986).

Putschew, A.; Wischnack, S.; Jekel, M. Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 255, p. 129-134 (2000).

Qu, X.; Zheng, J.; Zhang, Y. Catalytic ozonation of phenolic wastewater with activated carbon fiber in a fluid bed reactor. *Journal of Colloid and Interface Science*.309, p. 429-434 (2007).

Qi, F.; Xu, B.; Chen, Z.; Ma, J. Ozonation catalyzed by the raw bauxite for the degradation of 2,4,6-trichloroanisole in drinking water. *J Hazard Mater*.168, p. 246–252 (2009).

Qin, W.; Li, X.; Qi, J. Y. Experimental and theoretical investigation of the catalytic ozonation on the surface of NiO-CuO nanoparticles. *Langmuir*. 25, p. 8001–8011 (2009).

Qiu, H.; Zhang, S.; Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L. **Effect of sulfate on Cu(II) sorption to polymer-supported nano-iron oxides: Behavior and XPS study**. *Journal of Colloid and Interface Science*. 366, p. 37-43 (2012).

Reddy, B. M.; Saikia, P.; Bharali, P.; Katta, L.; Thrimurthulu, G. **Highly dispersed ceria and ceria-zirconia nanocomposites over silica surface for catalytic applications**. *Catalysis Today*.141, p. 109-114 (2009).

Rezaei, E.; Soltan, J. **EXAFS and kinetic study of MnO<sub>x</sub>/γ-alumina in gas phase catalytic oxidation of toluene by ozone**. *Applied Catalysis B: Environmental*. 148–149, p. 70-79 (2014).

Richardson, S. D. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*. 75, p. 2831-2857 (2003).

Rivas, F. J.; Beltrán, F.; Gimeno, O.; Acedo, B.; Carvalho, F. **Stabilized leachates: ozone-activated carbon treatment and kinetics**. *Water Research*.37, p. 4823-4834 (2003).

Rocha V.M. da S.; Pereira M. de G.; Teles L.R.; Souza M.O. da G. Effect of copper on the photocatalytic activity of semiconductor-based titanium dioxide (anatase) and hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Mat. Sci. Eng. B* 185 13–20 (2014).

Rodayan, A.; Roy, R.; Yargeau, V. Oxidation products of sulfamethoxazole in ozonated secondary effluent. *Journal of Hazardous Materials*.177, p. 237-243 (2010).

Rosal, R.; Gonzalo, M. S.; Rodríguez, A.; Calvo, E. G. **Catalytic ozonation of fenofibric acid over alumina-supported manganese oxide**. *Journal of Hazardous Materials*. 183, p. 271-278 (2010).

Sacher, F.; Lange, F.T.; Brauch, H-J.; Blankenhorn, I. Pharmaceuticals in groundwater – analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography* . 938, p. 199-210 (2001).

Salla, M. R.; Pereira, C. E.; Pinheiro, A. M.; Magalhães, A. A. B.; Andrade Jr., P. S. Interferência de partículas sólidas na transferência de massa ar-água em coluna de aeração. *J. Cien. Eng.* 20, p. 01-10 (2011).

Sena, R. F.; Tambosi, J. L.; Genena, A. K.; Moreira, R. F. P. M.; Schröder, H. F.; José, H. J. **Treatment of meat industry wastewater using dissolved air flotation and advanced oxidation processes monitored by GC-MS and LC-MS**. *Chemical Engineering Journal*. 152, p. 151-157 (2009).

Shang, N.; Yu, Y.; Ma, H.; Chang, C.; Liou, M. **Toxicity measurements in aqueous solution during ozonation of monochlorophenols**. *Journal of Environmental Management*. 78, p. 216-222 (2006).

Shin, D.; Jang, M.; Cui, M.; Na, S.; Khim, J. **Enhanced removal of dichloroacetonitrile from drinking water by the combination of solar-photocatalysis and ozonation**. *Chemosphere*. 93, p. 2901-2908 (2013).

Sigma-Aldrich. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html> >. Acesso em 05 de dezembro de 2011.

Silva, A. L. Interferentes endócrinos no meio ambiente: um estudo de caso em amostras de água in natura e efluente de estação de tratamento de esgotos da região metropolitana de São Paulo. (Tese de doutorado), 203f., Universidade de São Paulo (2009).

SkySpringNanomaterials, Inc. Disponível em: <http://www.ssnano.com/>>. Acesso em 15 de dezembro de 2013.

Smyder, S. A.; Wert, E. C.; Rexing, D. J.; Zegers, R. E.; Drury, D. D. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*. 28, p. 445-460 (2006).

Sodré, F. F.; Locatelli, M. A.F.; Montagner, C. C.; Jardim, W. F.; Interferentes Endócrinos no Ambiente. *Carderno Temático*. 6 (2007).

Souza, S. M. A. G. U.; Bonilla, K. A. S.; Souza, A. A. U. **Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment.** *Journal of Hazardous Materials*. 179, p. 35-42 (2010).

Stumpf, M.; Ternes, T. A.; Wilken, R.-D.; Rodrigues, S. V.; Baumann, W. Polar drug residues in sewage and natural Waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ*. 225, p. 135-141 (1999).

Sui, Q.; Huang, J.; Deng, S.; Yu, G.; Fan, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Research*. 44, p. 417-426 (2010).

Sui, M.; Xing, S.; Sheng, L.; Huang, S.; Guo, H. **Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst.** *Journal of Hazardous Materials*. 227-228, p. 227-236 (2012).

Sullivan, D. E.; Roth, J. A. Kinetics of ozone self-decomposition in aqueous solution. *AIChE Symp. Series*. 79, p. 142-149 (1979).

Sun, Q.; Li, L.; Yan, H.; Hong, X.; Hui, K. S.; Pan, Z. **Influence of the surface hydroxyl groups of MnO<sub>2</sub>/SBA-15 on heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid.** *Chemical Engineering Journal*. 242, p. 348-356 (2014).

Tabrizi, M.T.F.; Glasser, D.; Hildebrandt, D. Wastewater treatment of reactive dyestuffs by ozonation in a semi-batch reactor. *Chemical Engineering Journal*. 166, p. 662-668 (2011).

Tambosi, J.L. Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento. (Tese de doutorado), Universidade Federal de Santa Catarina. (2009).

Tehrani-Bagha, A. R.; Mahmoodi, N. M.; Menger, F. M. **Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation**. *Desalination*. 260, p. 34-38 (2010).

Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, p. 3245-3260 (1998).

Ternes, T. A.; Stumpf, M.; Mueller, J.; Haberer, K.; Wilken, R.-D.; Servos, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants--I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci. Total Environ.* 225, p. 81 (1999a).

Ternes, T. A.; Kreckel, P.; Mueller, J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants II. Aerobic batch experiments with activated sludge. *Sci. Total Environ.* 225, p. 91-99 (1999b).

Ternes, T. A.; Hirsch, R. Occurrence and behavior of X-ray contrast media in sewage facilities and the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, p. 2741-2748 (2000).

Ternes, Thomas A.; Meisenheimer, Martin; McDowell, Derek; Brauch, Heinz-Jurg en; Haist-Gulde, B.; Pruess, G.; Wilme, U.; Zulei-Seibert, N. **Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment**. *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 3855-3863 (2002).

Ternes, T. A. Human Pharmaceuticals, hormones and Fragrances – The Challenge of micropolluants in urban water management. *IWA Publishing*. (2007).

Tong, S. P.; Leng, W. H.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. Characteristics of MnO<sub>2</sub> catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. *Ozone: Sci. Eng.* 24, p. 1359-1364 (2003).

Trov  A.G.; Nogueira R.F.P.; Aguera A.; Fernandez-Alba A.R.; Sirtori C.; Malato S. Degradation of sulphamethoxazole in water by solar photo-phenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Res.* 43, p. 3922-3931 (2009).

Valdes, H.; Tard n, R.; Zaror, C. **Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of**

methylene blue contaminated waters. *Chemical Engineering Journal*. 211–212, p. 388-395 (2010).

Von Gunten, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*. 37, p. 1443-1467 (2003).

Wan, Y.; Chen, C.; Xiao, W.; Jian, L.; Zhang, N. **Ni/MIL-120: An efficient metal-organic framework catalyst for hydrogenation of benzene to cyclohexane.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 171, p. 9-13(2013).

Wang, J.; Zhou, Y.; Zhu, W.; He, X. Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC. *Journal of Hazardous Materials*. 166, p. 502-507 (2009).

Wang, H. C.; Liang, H. S.; Chang, M. B. **Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts.** *Journal of Hazardous Materials*. 186, p. 1781-1787 (2011).

Wilde, M. L.; Montipó, S.; Martins, A. F. **Degradation of  $\beta$ -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and  $Fe^{2+}$ /ozonation.** *Water Research*. 48, p. 280-295 (2014).

Winkler, M.; Lawrence, J. R.; Neu, T. R. Selective degradation of ibuprofen and clofibrac acid in two model river biofilm systems. *Water Res.* 35, p. 3197-3205 (2001).

Wu, Z.; Sheng, Z.; Liu, Y.; Wang, H.; Tang, N.; Wang, J. **Characterization and activity of Pd-modified  $TiO_2$  catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase.** *Journal of Hazardous Materials*. 164, p. 542-548 (2009).

Xiao, X.-Y.; Mccalley, D. V.; McEvoy, J. Analysis of estrogens in river water and effluents using solid-phase extraction and gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry of the pentafluorobenzoyl derivatives. *J. Chromatogr., A*. 923, p. 195-204 (2001).

Xu, B.; Mao, D.; Luo, Y.; Xu, L. **Sulfamethoxazole biodegradation and biotransformation in the water-sediment system of a natural river.** *Bioresource Technology*. 102, p. 7069-7076 (2011).

Yaghmaeian, K.; Moussavi, G.; Alahabadi, A. **Removal of amoxicillin from contaminated water using NH<sub>4</sub>Cl-activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration.** *Chemical Engineering Journal*.236, p. 538-544 (2014).

Yang, Y.; Ma, J.; Qin, Q.; Zhai, X. **Degradation of nitrobenzene by nano-TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation.***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 267, p. 41-48 (2007).

Yang, L.; Hu, C.; Nie, Y.; Qu, J. **Surface acidity and reactivity of  $\beta$ -FeOOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for pharmaceuticals degradation with ozone: In situ ATR FTIR studies.** *Applied Catalysis B: Environmental*. 97, p. 340-346 (2009).

Zhai, X.; Chen, Z.; Zhao, S.; Wang, H.; Yang, L. **Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders.***Journal of Environmental Sciences*.22, p. 1527-1533 (2010).

Zhang, T.; Ma, J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite.*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 279, p. 82-89 (2008a).

Zhang, J.; Lee, K.; Cui, L.; Jeong, T. Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15, p. 185-189 (2008b).

Zhao, L.; Ma, J.; Sun, Z.; Liu, H. **Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb.***Applied Catalysis B: Environmental*. 89, p. 326-334 (2009).

Zhu, H.; Wen, X.; Huang, X. **Membrane organic fouling and the effect of pre-ozonation in microfiltration of secondary effluent organic matter.***Journal of Membrane Science*.352, p.213-221 (2010).

Zou, S.; Xu, W.; Zhang, R.; Tang, J.; Chen, Y.; Zhang, G. Occurrence and distribution of antibiotics in coastal water of the Bohai Bay, China: Impacts of river discharge and aquaculture activities. *Environmental Pollution*. 159, p. 2913-2920 (2011).