

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

GIDIANE SCARATTI

**ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO APLICADOS COMO
CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE EFLUENTE
SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

FLORIANÓPOLIS, 2015

Gidiane Scaratti

**ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO APLICADOS COMO
CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE EFLUENTE
SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

**Florianópolis
2015**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Scaratti, Gidiane

ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO APLICADOS COMO
CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE EFLUENTE SIMULADO DE
REFINARIA DE PETRÓLEO / Gidiane Scaratti ; orientadora,
Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador,
Humberto Jorge José. - Florianópolis, SC, 2015.
109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Ozonização. 3. Catalisadores.
4. Toxicidade. 5. Efluente petroquímico. I. Moreira, Regina
de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Gidiane Scaratti

**ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO APLICADOS COMO
CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE EFLUENTE
SIMULADO DE REFINARIA DE PETRÓLEO**

Esta dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 02 de março 2015.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do PosEnq

Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Orientadora

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Cristiane da Costa Bresolin

Prof. Dr. Dachamir Hotza

Prof.^a Dr.^a Ticiane Sauer Pokrywiecki

Dedico:

Aos meus pais, Dirceu e Gislaine, a quem eu devo tudo que sou hoje.

Ao meu irmão, Arthur, por ter tornado a minha vida mais bela.

E ao meu amor, Kenji, por todo carinho, companheirismo e paciência.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelo exemplo de profissional, pelos valiosos ensinamentos e pela confiança.

Ao meu coorientador, Humberto Jorge José, pelos ensinamentos e confiança.

A todos os meus amigos, em especial a Deizi, André e Mônica, por todos os momentos de alegria e tristeza compartilhados.

A todos os meus colegas de laboratório, em especial a Adrieli, Ana Paula, Gabriela, Gisele, Juliana, Thalita e Vanessa, pela amizade, companhia e todos os auxílios prestados.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC pelas análises de FEG e MET.

A Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelas análises de área BET.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

A CAPES, pela bolsa de estudos.

Esse não é o fim.

Não é mesmo o começo do fim.

Porém, é talvez o fim do começo.

(Winston Churchill)

RESUMO

A ozonização catalítica tem sido recentemente proposta como alternativa para o tratamento de efluentes líquidos da indústria petroquímica, mostrando-se eficaz na descontaminação ambiental, reduzindo demanda química de oxigênio (DQO) e o carbono orgânico total (COT). Diferentes catalisadores de metais nobres e não nobres tem sido propostos, mas os resultados ainda estão distantes da realidade para aplicação em larga escala, tanto do ponto de vista tecnológico – para redução da carga orgânica e toxicidade – quanto econômico. Este trabalho objetivou investigar a eficiência de remoção de compostos recalcitrantes presente em um efluente petroquímico sintético, mediante o uso do processo de ozonização catalítica, utilizando onze tipos diferentes de catalisadores, quatro catalisadores comerciais CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e TiO_2 , a goetita proveniente do tratamento da drenagem ácida de mina e mais sete catalisadores produzidos a partir dessa goetita. Um catalisador na fase hematita (H) foi preparado pelo tratamento térmico da goetita e os outros cinco pelo método de impregnação via úmida de metais de transição (HX-Y; X = Cu, Zn, Ag; Y = 5, 10 ou 20 %), seguida por tratamento térmico. Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade catalítica visando à redução de COT e resultou a seguinte ordem de atividade catalítica: $\text{HCu-20} > \text{HCu-10} > \text{HCu-5} > \text{HZn-5} > \text{HAg-5} = \text{H} = \text{CeO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{TiO}_2$. Os catalisadores obtidos a partir do precursor goetita foram caracterizados através de análise termogravimétrica (TGA), área superficial específica (BET), difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) e espectrometria por energia dispersiva (EDS). O catalisador HCu-10 foi utilizado em outros estudos, como estabilidade e toxicidade.. As cinéticas de adsorção mostraram que os compostos dissolvidos no efluente simulado de refinaria de petróleo não apresentam tendência de serem adsorvidos na superfície das partículas do catalisador na ausência de ozônio. A estabilidade demonstrou que este pode ser reutilizado repetidamente no processo de tratamento de efluente simulado de refinaria de petróleo, uma vez que não houve mudança na velocidade de mineralização em até quatro ciclos. Por outro lado, a toxicidade avaliada no bioensaio Microtox® do efluente tratado após reação de ozonização catalítica foi 30,29 unidades tóxicas, 20 % a menos que a reação não catalítica.

Palavras-chave: Efluente petroquímico, ozonização, catalisador, toxicidade.

ABSTRACT

Catalytic ozonation has recently been proposed as an alternative for the treatment of petrochemical wastewater, being effective in environmental decontamination, reducing chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC). Different catalysts of noble metals and non-noble metals have been proposed, but the results are still far from reality for large-scale application, both from the technological point of view – to reduce organic loading and toxicity – as economic. This study aimed to investigate the efficiency of removal of recalcitrant compounds present in a synthetic petrochemical wastewater, through the use of catalytic ozonation process, using eleven different types of catalysts, four commercial catalysts CeO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e TiO_2 , goethite from the treatment of the acid mine drainage and six catalysts produced from the goethite. One of them in the hematite phase (H) was prepared by calcination of goethite and the other five by the wet impregnation method of transition metals (HX-Y; X=Cu, Zn, Ag; Y = 5, 10 or 20 %), followed by heat treatment. The catalysts were evaluated for catalytic activity aiming at reducing the total organic carbon and resulted in the following order of catalytic activity: $\text{HCu-20} > \text{HCu-10} > \text{HCu-5} > \text{HZn-5} > \text{HAg-5} = \text{H} = \text{CeO}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{TiO}_2$. The catalysts obtained from goethite were characterized using BET surface area, X ray diffraction, thermogravimetric analysis, TEM, SEM/FEG-EDS. HCu-10 catalyst was used in other studies, such as adsorption, stability, reusability and toxicity. The adsorption kinetics has shown that dissolved compounds in simulated petrochemical wastewater have no tendency to be adsorbed on the surface of the catalyst particles in the absence of ozone. The stability of this catalyst showed that it can be repeatedly reused in the process of simulated petrochemical wastewater treatment since there was no change in the rate of mineralization in up to four cycles. On the other hand, the toxicity evaluated in Microtox® bioassay showed that toxicity of the HCu-10 catalyst is higher than the toxicity of hematite without copper (catalyst H), possibly due to the presence of copper and after the catalytic ozonation reaction, toxicity of the wastewater treated was 30.29 toxicity units, 20 % less than the non-catalytic reaction.

Key-words: Petrochemical wastewater, ozonation, catalyst, toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Duas possíveis estruturas de ressonância da molécula de ozônio.....	36
Figura 2: Geração de ozônio por descarga corona	37
Figura 3: Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee (a). Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático (b).....	39
Figura 4: Tolerância do ozônio ao ser humano (DI BERNARDO, 1993).	51
Figura 5: Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho...	56
Figura 6: Sistema Microtox® utilizado para medição da luminescência da bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	61
Figura 7: Termogramas da hematita (H) e goetita (G)	63
Figura 8: Termograma dos catalisadores HAg-5, HZn-5 e HCu-5.	64
Figura 9: Termogramas dos catalisadores HCu-5, HCu-10 e HCu-20..	65
Figura 10: Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂	66
Figura 11: Difratogramas de raios-X da goetita (G) e da hematita (H).	68
Figura 12: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com 5% dos metais Cu, Ag ou Zn. (♦ (Cu, Fe)SO ₄ .H ₂ O, ♥ Ag ⁰).	69
Figura 13: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com diferentes concentrações de cobre. (♦ (Cu, Fe)SO ₄ .H ₂ O, ♣CuO).	70
Figura 14: Imagens FEG: (a) Goetita e (b) Hematita	71
Figura 15: Imagens MET: (a) Goetita e (b) Hematita	71
Figura 16: Imagens FEG: (a) HCu-10 e (b) HCu-20.....	72
Figura 17: Imagens MET: (a) HCu-10 e (b) HCu-20.....	72
Figura 18: Cinética de adsorção do ESR utilizando os catalisadores CeO ₂ e goetita. (pH = 7,0 ± 0,5; T = 25 °C; [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	75
Figura 19: Concentração de O ₃ em função do tempo para os catalisadores CeO ₂ , Fe ₂ O ₃ e goetita. (pH = 5,5; T=25 °C; Vazão de ozônio = 0,063 m ³ ·h ⁻¹ ; [catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	76
Figura 20: Cinética de redução de COT utilizando diferentes catalisadores para ozonização do ESR. (pH = 7,0 ± 0,5; T = 25 °C; Vazão de ozônio = 0,063 m ³ ·h ⁻¹ ; [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	76
Figura 21: Remoção de COT pela adsorção, ozonização e ozonização catalítica utilizando o catalisador HCu-10. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063 m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	79

Figura 22: Remoção de COT e DQO pela ozonização catalítica utilizando HCu-5, HAg-5 e HZn-5.(pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	79
Figura 23: Ajustes de pseudo-primeira ordem da reação de mineralização do ESR utilizando diferentes catalisadores. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	80
Figura 24: Remoção de COT e DQO pela ozonização catalítica utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	81
Figura 25: Constante de velocidade de primeira ordem da reação de mineralização do ESR utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	82
Figura 26: Constante de velocidade de mineralização para os catalisadores HCu-5, HCu-10 e HCu-20.(pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	83
Figura 27: Cinética de mineralização do ESR utilizando o catalisador HCu-10 em quatro ciclos consecutivos.(pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	85
Figura 28: Difractogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com 10 % de cobre antes e após o terceiro uso (♦Grossita, ♣CuO).	86
Figura 29: Coloração do efluente nos tempos: 0, 10, 180 e 360 min.(pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	87
Figura 30: Espectros UV-Vis do ESR na reação de ozonização utilizando o catalisador HCu-10 nos tempos: 0, 10, 180 e 360 min. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	87
Figura 31: Espectros de UV-Vis do ESR, reação de ozonização e ozonização catalítica aos 360 min de reação. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	88
Figura 32: Valores de Nitrogênio Total obtidos na reação de ozonização e ozonização catalítica utilizando o catalisador HCu-10.(pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m ³ ·h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,5 g·L ⁻¹).	89
Figura 33: Toxicidade das nanopartículas H450 e HCu-10 filtradas e não filtradas. (NF = não filtrado; F = Filtrado).	90

Figura 34: Toxicidade do ESR no decorrer da reação de ozonização, ozonização catalítica com H e HCu-10 nos tempos 0, 10, 180 e 360 minutos..... 91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição típica de alguns efluentes de refinaria de petróleo.....	34
Tabela 2: Potenciais de oxidação de compostos oxidantes em água.....	36
Tabela 3: Métodos de geração de ozônio, princípios de trabalho e fontes de ozônio.	37
Tabela 4: Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro.	48
Tabela 5: Catalisadores testados na ozonização catalítica e suas respectivas denominações	53
Tabela 6: Composição da solução tampão inorgânica.	57
Tabela 7: Área BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros dos catalisadores.....	67
Tabela 8: Análise elementar pelo método EDS.....	73
Tabela 9: Concentrações de ferro e cobre nos catalisadores dopados com diferentes concentrações de cobre.....	73
Tabela 10: Remoção de COT e DQO, constante de velocidade k de reação com diferentes catalisadores.	80
Tabela 11: Remoção de COT e DQO, constante de velocidade k de reação utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre.....	82
Tabela 12: Concentração de cobre lixiviado no reuso do catalisador por três vezes consecutivas.....	84
Tabela 13: Valores de CE_{50} , UT e classificação das amostras após tratamento de ozonização. (NF = não filtrado; F = Filtrado).	91

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
ABS	Absorbância	-
ATG	Análise Termogravimétrica	-
BET	Brunauer, Emmett e Teller	-
BJH	Barrett, Joyner e Halenda	-
CE	Concentração Efetiva em 50 % dos organismos testados	-
CI	Carbono Inorgânico	mg•L ⁻¹
COT	Carbono Orgânico Total	mg•L ⁻¹
CT	Carbono Total	mg•L ⁻¹
CV	Coefficiente de Variação	-
DAM	Drenagem Ácida de Mina	-
DQO	Demanda Química de Oxigênio	mg•L ⁻¹
DRX	Difração de Raios-X	-
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva	-
ESR	Efluente Simulado de Refinaria	-
F	Filtrado	-
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	-
G	Goetita	-
Gr	Grossita	-
H	Hematita	-
HAg-5	Hematita dopada com 5 % de Ag	-
HCu-5	Hematita dopada com 5 % de Cu	-
HCu-10	Hematita dopada com 10 % de Cu	-
HCu-20	Hematita dopada com 20 % de Cu	-
HZn-5	Hematita dopada com 5 % de Zn	-
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo	-
LT	Levemente tóxico	-
MT	Muito tóxico	-
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão	-
NDIR	Detector de infravermelho não dispersivo	-
NF	Não Filtrado	-

NT	Nitrogênio Total	-
O&G	Óleos e graxas	-
POA	Processos Oxidativos Avançados	-
SS	Sólidos Solúveis	-
t	Tempo	min
T	Tóxico	-
UV	Ultravioleta	-
UT	Unidades Tóxicas	-
λ	Comprimento de onda	-

Sumário

1. INTRODUÇÃO	29
2. OBJETIVOS	31
2.1. OBJETIVO GERAL.....	31
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
3.1. EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	33
3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	34
3.2.1. Reatividade do ozônio.....	35
3.2.2. Reação do Ozônio por Via Direta (Molecular) e Via Indireta (Radicalar)	38
3.2.3. Ozonização Catalítica	41
3.2.3.1. Ozonização Catalítica Homogênea	41
3.2.3.2. Ozonização Catalítica Heterogênea.....	43
3.3. PREPARAÇÃO DE NANOCATALISADORES A PARTIR DE LODOS RESIDUAIS OBTIDOS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO	46
3.4. ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	47
3.5. ECOTOXICOLOGIA.....	49
3.6. TOXICIDADE DO OZÔNIO	50
4. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.1. CATALISADORES	53
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	54
4.2.1. Análise Térmica (ATG).....	54
4.2.2. Determinação da área superficial específica (BET) e porosidade através de fisissorção de nitrogênio	54
4.2.3. Microscopia Eletrônica (FEG e MET) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS).....	55

4.2.4.	Difração de Raios-X (DRX)	55
4.2.5.	Composição Elementar.....	55
4.3.	TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REFINARIA SINTÉTICO POR OZONIZAÇÃO	56
4.3.1.	Efluente simulado de refinaria (ESR)	57
4.3.2.	Tratamento do ESR por ozonização não catalítica.....	57
4.3.3.	Tratamento da ESR por ozonização catalítica com catalisadores em suspensão	58
4.3.4.	Determinação da concentração de ozônio dissolvido em água.....	58
4.3.5.	Avaliação de estabilidade e reuso	60
4.4.	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	60
4.4.1.	pH.....	60
4.4.2.	Análises de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total	60
4.4.3.	Demanda Química de Oxigênio	60
4.5.	ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM <i>VIBRIO FISCHERI</i>	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	63
5.1.1.	Análise Termogravimétrica (ATG).....	63
5.1.2.	Área Superficial (BET).....	65
5.1.3.	Difração de Raios-X.....	68
5.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectrometria por energia dispersiva (EDS)	70
5.1.5.	Composição de Fe e Cu nos catalisadores.....	73
5.2.	AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA MINERALIZAÇÃO DO ESR.....	74
5.3.	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES DOPADOS COM METAIS	78

5.3.1.	Estabilidade	84
5.3.2.	Toxicologia aguda utilizando <i>Vibrio fischeri</i>	89
6.	CONCLUSÃO	93
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1. INTRODUÇÃO

Efluentes petroquímicos são constituídos por diversas substâncias químicas altamente tóxicas, recalcitrantes e difíceis de serem removidas, pois são estáveis a luz e ao calor. As técnicas convencionais de tratamento desses efluentes não permitem a remoção completa dos poluentes orgânicos das águas, portanto, a degradação de poluentes tóxicos só é possível utilizando tecnologias não biológicas (ANDREOZZI et al., 1999b; MARIANO et al., 2001; SANTOS et al., 2006; MA et al., 2009).

A ozonização tem sido citada na literatura como uma tecnologia promissora e inúmeras aplicações em escala real já podem ser encontradas nas áreas de tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais, sendo também associados a processos biológicos (ASSÁLIN; DURÁN, 2007).

Entretanto, a ozonização também tem limitações que afetam, principalmente, a mineralização dos contaminantes. A formação de subprodutos e as reações seletivas do ozônio fazem com que os níveis de redução de carbono orgânico total sejam menores que os obtidos em outros processos oxidativos avançados ou necessitam de mais energia e/ou reagentes, tornando-os desfavoráveis do ponto de vista econômico (ASSÁLIN; DURÁN, 2007; MAHMOUND; FREIRE, 2007; LV et al., 2012).

O uso de catalisadores tem sido proposto para transpor essas dificuldades. Esse processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDEN, 2010). Algumas investigações têm mostrado que a presença de catalisadores sólidos pode aumentar a eficiência de oxidação de uma série de poluentes orgânicos, assim como reduzir o consumo de ozônio (KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006; ZHANG et al., 2013; LEE et al., 2014; ROSHANI et al., 2014;; ZHU et al., 2014).

Os óxidos de ferro são de grande interesse no emprego para o tratamento de efluentes industriais, devido à sua ampla disponibilidade natural, propriedades químicas e físicas, baixa toxicidade e custo relativamente baixo. Alguns estudos têm demonstrado que óxidos de ferro podem degradar satisfatoriamente compostos recalcitrantes quando combinados à aplicação de ozônio (ZHANG; MA, 2008; WANG; LIANG; CHANG, 2011).

Há também estudos que demonstram que o processo de dopagem melhora significativamente a atividade catalítica dos óxidos de ferro. A

co-dopagem da maghemita com cobalto e manganês, melhorou a atividade catalítica na mineralização do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em solução aquosa com ozônio. Esta melhora na atividade catalítica foi atribuída ao aumento de grupos hidroxila superficiais e a quantidade de água quimissorvida (LV et al., 2010). Entretanto, não há um consenso a respeito dos melhores catalisadores ou formas de utilização visando aumentar a eficiência de mineralização e a redução de toxicidade dos subprodutos formados.

Assim, este trabalho tem como objetivo investigar a aplicação de catalisadores de óxidos de ferro, dopados com metais de transição no tratamento de efluente petroquímico simulado utilizando o ozônio como oxidante, avaliando as suas características físico-químicas, estabilidade, reusabilidade e toxicidade.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é investigar a aplicabilidade de nanopartículas de óxidos de ferro dopadas com metais de transição (prata, zinco ou cobre) ao tratamento de efluentes líquidos sintéticos de refinaria de petróleo com ozônio, comparando com o de catalisadores comercialmente disponíveis.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar catalisadores de óxidos de metais de transição aplicáveis à ozonização catalítica;
- Avaliar as características essenciais de catalisadores de óxidos de ferro dopados com prata, cobre ou zinco, que os tornem úteis para a decomposição de compostos tipicamente presentes em efluentes de refinaria de petróleo;
- Determinar a cinética da reação de decomposição de compostos tipicamente presentes em efluente de refinaria de petróleo;
- Avaliar a estabilidade do catalisador que apresentar melhor atividade catalítica;
- Avaliar a toxicidade do efluente petroquímico sintético após o tratamento, bem como a toxicidade do catalisador que apresentar melhor atividade catalítica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão abordados os assuntos pertinentes para a elaboração dessa dissertação: o problema da geração e dificuldades do tratamento dos efluentes líquidos da indústria petroquímica, o uso do ozônio no tratamento de efluentes líquidos, a preparação de nanocatalisadores e aspectos gerais da ecotoxicologia.

3.1. EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A indústria de refino de petróleo converte petróleo bruto em mais de 2500 produtos refinados, incluindo o gás liquefeito de petróleo, gasolina, querosene, combustível de aviação, óleo diesel, óleos combustíveis, óleos lubrificantes e matérias-primas para a indústria petroquímica (BENYAHIA et al., 2006).

O lançamento de efluentes petroquímicos no meio ambiente é estritamente controlado e estes são classificados como contaminantes ambientais prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América. Devido a este nível de contaminação, muitos métodos tem sido sugeridos para o seu tratamento, tais como a ozonização e a incineração (MRAYYAN; BATTIKHI, 2005).

Os efluentes líquidos da indústria petroquímica consistem em água de resfriamento, água de processo, água dos esgotos sanitários e água de chuva. Podem ser classificados em Não Contaminados e Orgânicos, de acordo com as suas características físico-químicas (MARIANO, 2001; MUSTAFA, 1998). São constituídos por diversas substâncias químicas, tais como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos e graxas, fenóis, amônia, compostos de metais pesados, entre outros. Estes produtos orgânicos são altamente tóxicos e recalcitrantes, ou seja, possuem baixa biodegradabilidade, aumentando assim, a demanda de oxigênio dissolvido no meio (SANTOS et al., 2006; MA et al., 2009).

As características típicas de efluentes líquidos de refinaria de petróleo são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição típica de alguns efluentes de refinaria de petróleo.

pH	Composição (mg•L ⁻¹)					
	DQO	O&G	SS	Amônia	Fenóis	Sulfitos
7,0-9,0	300-600	≤50	≤150	15	-	-
8,0	80-120	-	22,8	-	13	-
6,6	596	-	-	-	-	887
6,5-7,5	170-180	-	420-650	-	-	-
8,0-8,2	850-1020	12,7	-	5,1-21,1	98-128	15-23
8,1-8,9	510-911,9	-	-	-	30-30,6	-
6,5	800	3000	100	-	8	17
10,0	80,8	47,5	-	2,3	-	-

Fonte: Adaptado de DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011.

Esses poluentes são difíceis de serem removidos, pois são estáveis a luz e ao calor, diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo a transferência de oxigênio da atmosfera para a água e, assim, causam diversos impactos ambientais, sociais e econômicos (MARIANO, 2001).

As técnicas usualmente adotadas para minimizar a poluição por efluentes petroquímicos consistem em métodos de separação de fase e/ou adsorção em materiais ativos em suspensão, as quais não permitem a remoção completa dos poluentes orgânicos das águas, podendo ainda conter significantes concentrações de contaminantes (ANDREOZZI et al., 1999b).

Muitas vezes a degradação de poluentes tóxicos, bem como de compostos recalcitrantes, só é possível utilizando tecnologias não biológicas, sendo que muitas vezes as técnicas convencionais de separação de fases não proporcionam bons resultados. Sendo assim, tecnologias mais efetivas devem ser aplicadas, tais como os Processos Oxidativos Avançados (POA).

3.2. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POA são sistemas que se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos, que envolve a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que têm a capacidade de reagir com praticamente todas as espécies orgânicas e inorgânicas. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando a oxidação

completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA; LANGE; AMARAL, 2011).

Uma grande vantagem no tratamento de efluentes orgânicos através de processos oxidativos avançados frente aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Neste processo ocorre a degradação total dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema (OLIVEIRA, 2012).

A ozonização é o processo de oxidação mais utilizado atualmente, devido ao desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, com baixos custos de instalação e operação. Quando comparado com outros oxidantes o ozônio possui alta eficiência de remoção de compostos orgânicos, com menor formação de subprodutos, pois não é uma fonte intrínseca de poluição. Isso o torna uma excelente técnica para eliminação de microrganismos, uma vez que, seu produto preferencial de degradação é o oxigênio (ALMEIDA et al., 2004).

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento de desinfecção de águas desde o início do século XX. Na aplicação para o tratamento de efluentes de refinaria, se mostra muito atrativo por envolver reações com alto poder oxidante sem a geração de resíduos (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2000).

A literatura é bastante extensa na demonstração do potencial do uso do ozônio no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, tais como fenóis (KUSIC, KOPRIVANAC E BOZIC, 2006), fármacos (LEE et al. 2014), compostos coloridos (ZHU et al. 2014), entre outros, com eficiência de mineralização que depende das condições operacionais, podendo alcançar valores próximos de 100 %.

3.2.1. Reatividade do ozônio

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio. É um gás incolor de odor pungente. Em fase aquosa se decompõe rapidamente a espécies radiculares e oxigênio, o que é uma grande vantagem porque não gera subprodutos. É um poderoso agente oxidante, seu poder de oxidação é 52 % maior que o do cloro e só é excedido pelo flúor, conforme mostrado na Tabela 2. Participa de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos, podendo reagir com a maioria dos

compostos contendo ligações duplas, como C=C, C=N, N=N, entre outros, mas não com grupos funcionais contendo ligações simples C-C, C-O, O-H, etc. (LIDE, 1993)

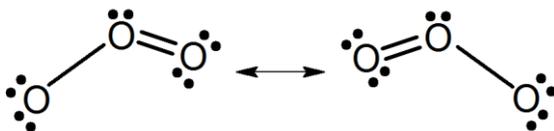
Tabela 2: Potenciais de oxidação de compostos oxidantes em água

Espécie Oxidante	Potencial de Oxidação (Volts)
Flúor	2,87
Radical •OH	2,8
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36

Fonte: Adaptado de LIDE, 1993.

As propriedades químicas do ozônio dependem da sua estrutura molecular, com a possibilidade de ser um agente dipolo, eletrofílico ou nucleofílico. Duas estruturas de ressonância da molécula de ozônio estão apresentadas na Figura 1 (LIDE, 1993).

Figura 1: Duas possíveis estruturas de ressonância da molécula de ozônio



Fonte: LIDE, 1993.

O ozônio é gerado *in situ*, próximo ao ponto de utilização por ser um gás instável sob as condições normais de temperatura e pressão, apresentando uma meia vida na água de segundos a minutos, o que impede o seu armazenamento. A geração de ozônio pode ser realizada de diversas formas, a partir do ar, oxigênio puro e da água altamente pura (DEZOTTI, 2008). A Tabela 3 apresenta os métodos de geração.

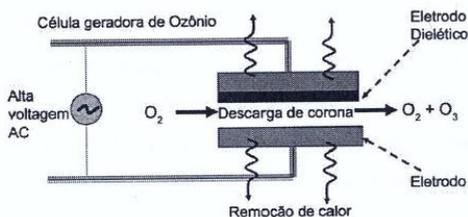
Tabela 3: Métodos de geração de ozônio, princípios de trabalho e fontes de ozônio.

Método de geração	Princípio de trabalho	Fonte de ozônio
Elétrico	Descarga elétrica	Ar e O ₂
Eletroquímico	Eletrólise	Água
Fotoquímico	Irradiação	O ₂ e Água
	(λ= 185nm)	
Radiação química	Raios-X, Radiação de Raios-γ	Água
Térmico	Ionização	Água

Fonte: DEZOTTI (2008).

A técnica mais utilizada na geração de ozônio é a descarga elétrica, mostrada na Figura 2. O ozônio é gerado pela passagem de um gás contendo oxigênio através da alta energia na descarga elétrica (descarga corona) ou através da fonte de radiação UV.

Figura 2: Geração de ozônio por descarga corona



Fonte: DEZOTTI (2008)

Uma corrente elétrica é aplicada em dois eletrodos, que são submetidos a uma diferença de potencial, em uma corrente gasosa de ar seco ou oxigênio. O campo elétrico aplicado fornece energia suficiente para romper as duplas ligações da molécula de oxigênio, conforme as equações 1 e 2 (DEZOTTI, 2008):





A ozonização envolve dois mecanismos de reação, o ataque direto do ozônio e o ataque através dos radicais $\bullet OH$, formados na decomposição do ozônio. A ozonização em pH ácido envolve apenas a reação seletiva do ozônio com compostos orgânicos insaturados. A capacidade oxidante do ozônio é muito menor do que a do radical $\bullet OH$ (Tabela 2), cuja formação é favorecida em $pH > 10$ (GOGATE; PANDIT, 2004). Portanto, o pH básico é mais eficiente que o pH ácido, devido à reação dos compostos orgânicos tanto com o ozônio molecular quanto com radicais oxidantes, incluindo o radical hidroxila.

3.2.2. Reação do Ozônio por Via Direta (Molecular) e Via Indireta (Radicalar)

A reação do ozônio com compostos dissolvidos em água pode se dar de duas formas diferentes, dependendo das condições operacionais.

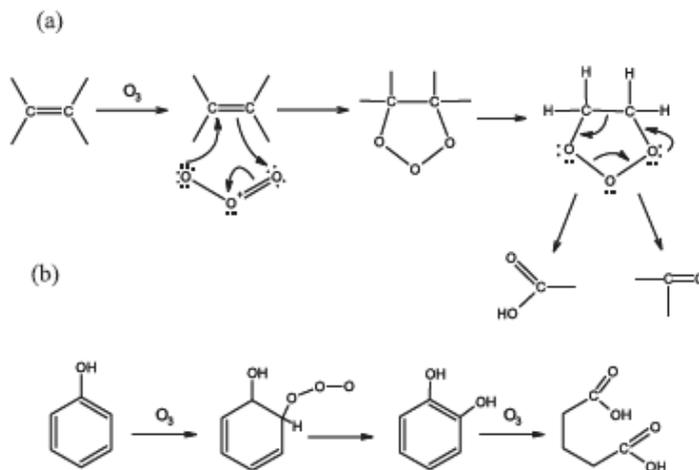
Na reação direta, ocorre o ataque eletrofílico pelo ozônio molecular, que reage com alguma espécie química dissolvida, sejam produtos moleculares ou radicais livres. Este tipo de reação ocorre com compostos que contêm ligações do tipo $C=C$, grupos funcionais específicos ($-OH$, $-CH_3$, $-OCH_3$) e átomos que apresentam densidade de carga negativa (N, P, O e S), predominante em meio ácido (GENENA, 2009).

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 apresentado na Figura 3a. 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 $10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, dependendo das espécies envolvidas (BELTRÁN, 2004).

Compostos aromáticos com grupos substituintes desativadores, como o cloro, sofrem ozonólise mais lentamente do que compostos com grupos ativadores, 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, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Figura 3: Reação direta do ozônio com a matéria orgânica: mecanismo de Criegee (a). Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático (b).



Fonte: (MAHMOUD; FREIRE, 2007)

Na reação direta via substituição eletrofílica (Figura 3b), 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 ou grupo funcional). Esta reação é a base da ozonização de compostos aromáticos. De acordo com a natureza do grupo a ser substituído (por exemplo, grupos OH-, NO₂-, 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 a alta reatividade das reações indiretas do ozônio no meio aquoso (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A reação indireta ocorre entre espécies de radicais livres formados pela decomposição do ozônio com compostos presentes na água, sendo o radical HO· a espécie principal. Trata-se de uma reação

não seletiva, sendo capaz de promover um ataque a compostos orgânicos 10^6 a 10^9 vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio O_3 (BELTRÁN, 2004).

Em se tratando de meio aquoso, o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila (OH^-), sendo que a reação entre O_3 e OH^- provoca uma série de reações radicalares 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 (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

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; FREIRE, 2007).

Muitos trabalhos encontrados na literatura comparam a eficiência do processo de ozonização, na degradação de diferentes substratos, via reação direta e indireta, sendo que alguns deles serão destacados a seguir.

Os autores Soares et al. (2006) estudaram o efeito de vários parâmetros no tratamento de nove corantes têxteis e constataram que a eficiência da descoloração diminui com o aumento do pH, devido a presença de sais provenientes da solução tampão, visto que nos experimentos realizados utilizando soluções de HCl e NaOH para ajuste de pH inicial este fenômeno não ocorreu. Isso seria melhor justificado pelo fato dos grupos de corantes reativos usados como compostos modelo são muito mais fáceis de serem destruídos pelo ataque do ozônio molecular, que foi prejudicado pelo aumento do pH, resultando em conversão significativa de moléculas de ozônio em radicais OH^\bullet , já que nas reações com ajuste de pH inicial o pH final foi o mesmo para ambos os testes.

Zwiener e Frimmel (2010) selecionaram alguns compostos farmacêuticos típicos (ácido clorofibrico, ibuprofeno e diclofenaco) e submeteram à ozonização, em $pH 7,0$, durante 10 min. Neste pH, a reação via radical hidroxila não contribuiu significativamente para o processo de oxidação. Dentre os compostos estudados, apenas o diclofenaco foi degradado rapidamente, mostrando que o ozônio reage seletivamente, sendo o grupo amino, presente na estrutura da molécula, o centro reacional.

Tehrani-Bagha, Mahmoodi e Menger (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 mg·L⁻¹.

Zhang et al. (2013) investigaram o efeito do pH na ozonização através da redução de cor e de carbono orgânico total do azul de metileno, observando que quanto maior o valor de pH, maior a redução das duas variáveis estudadas. Os autores obtiveram uma redução de COT nos pHs 3,0 e 11,0 de 25 % e 60 %, respectivamente, em 150 min de reação.

Pode-se perceber que ambos os mecanismos reacionais apresentados pelo processo de ozonização convencional demonstram limitações, que afetam, principalmente, a mineralização dos contaminantes. A identificação de sistemas catalíticos, 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 (ASSÁLIN; DURÁN, 2007).

3.2.3. Ozonização Catalítica

As reações de ozonização catalítica, podendo ser homogêneas ou heterogêneas, tem sido apontadas na literatura, como uma tecnologia de oxidação bastante promissora, aplicada à remoção de compostos orgânicos usualmente refratários aos tradicionais processos de oxidação (PARK; CHOI; CHO, 2004).

Numerosos metais (Fe, Mn, Ni, Co, Zn e Cr) sob várias formas (sais ou metais reduzidos, óxidos ou metais suportados) são citados na literatura como possíveis catalisadores do processo de ozonização (LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999). De maneira geral, a ozonização catalítica possibilita a otimização do processo convencional, resultando em um aumento na razão de degradação da carga orgânica, redução do consumo de ozônio, além de evitar que determinados ânions (como carbonatos e bicarbonatos) interfiram na eficiência de oxidação dos radicais hidroxilas eventualmente formados no processo (BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2003; PARK. CHOI; CHO, 2004).

3.2.3.1. Ozonização Catalítica Homogênea

A oxidação de compostos orgânicos via ozonização catalítica, foi inicialmente estudada em sistemas homogêneos, nos quais íons

metálicos são utilizados como catalisadores do processo. Inúmeros trabalhos relatam a utilização de sais metálicos de diferentes naturezas, no tratamento de água e efluentes por ozônio, resultando em aumento na razão de degradação da carga orgânica e redução no consumo de ozônio (ANDREOZZI et al., 1992; BELTRÁN; RIVAS. MONTERO-DE-ESPINOSA, 2003).

Diversos íons de metais de transição, como por exemplo, Fe (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr(III), Zn (II) são utilizados nos sistemas catalíticos. A natureza do íon metálico pode influenciar tanto na razão como na seletividade da reação de oxidação, podendo ainda estar relacionado com a concentração de ozônio consumido pelos processos de oxidação (CANTON; ESPLUGAS; CASADO, 2003).

Assálin e Silva (2006) compararam a eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica utilizando íons de Mn II e Cu II na degradação do fenol. Observou-se que a presença dos íons metálicos foi capaz de reduzir o consumo de ozônio necessário para degradação do contaminante. O consumo de ozônio pelos processos catalisados pelos íons Mn^{2+} , Cu^{2+} e convencional foi de 149, 198 e 229 $mg \cdot L^{-1}$, respectivamente. Os autores obtiveram melhores resultados em relação à degradação do fenol e remoção da carga orgânica nos processos catalisados pelo íon Mn^{2+} . A remoção de carga orgânica pelo processo convencional (pH 3) atingiu pouco mais de 50 %, enquanto que no processo catalisado pelo íon de manganês foi superior a 80 %. Quanto à remoção de carga orgânica pelo processo de ozonização na presença de Cu (II) observou-se que o processo é bastante ineficiente. Embora ocorra a degradação do fenol, os compostos intermediários formados são provavelmente mais resistentes à oxidação química em comparação ao composto precursor.

Wu, Kuo e Chang (2008) estudaram a descolorização de corante reativo vermelho RR2 por ozonização catalítica homogênea utilizando Mn(II), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Co(II) e Ni(II) como catalisadores e variando os parâmetros de pH (2,0 e 5,0) e dosagem de catalisador (0,2 mM, 0,6 mM e 1 mM). Os autores concluíram que o melhor pH nestas condições é 2,0 exceto para Fe(III) e a velocidade de reação aumenta com o aumento da dosagem de catalisador somente com o Mn(II) e para o Ni(II) permanece constante.

Zhang, Dong e Yang (2013) também estudaram a eficiência de descolorização do corante reativo RR2 por ozonização catalítica homogênea utilizando o Fe(II) como catalisador. Os autores determinaram que as melhores condições de trabalho foram em pH 7,0,

concentração inicial de corante de 0,45 mM, concentração de catalisador de 0,9 mM e com uma taxa de dosagem de ozônio de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Os autores também concluíram que uma dosagem de catalisador acima de 0,9 mM diminui a eficiência de remoção de corante.

Geralmente, dois processos principais são considerados como hipóteses para o mecanismo da ozonização catalítica homogênea: decomposição do ozônio pelo metal, seguida pela geração de radicais e, a formação de complexos entre o catalisador e o composto orgânico, seguido por uma reação final de oxidação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

O mecanismo do processo de ozonização catalítica ainda não está completamente estabelecido e pode variar em função do tipo de espécie metálica empregada, pH, composto-alvo, matriz, etc. Vários metais foram estudados por diferentes grupos de pesquisa, mostrando que a eficiência destas espécies depende de vários fatores experimentais (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Portanto, são necessários estudos adicionais para esclarecer as condições e mecanismos das reações catalíticas. Além de que, o consumo de ozônio, a toxicidade do metal, possibilidade de reaproveitamento e o custo também devem ser considerados na avaliação do processo. Devido a isso, tem sido proposta a utilização de catalisadores sólidos, de forma a ser mais fácil sua retirada do efluente e por sua vez, a reutilização do mesmo.

3.2.3.2. Ozonização Catalítica Heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea foi definida por Gracia e colaboradores (2000) como um “tipo de oxidação avançada que combina o ozônio com as capacidades adsorptivas e oxidativas de óxidos metálicos empregados como catalisadores no processo, a fim de aumentar a mineralização de compostos orgânicos dissolvidos, a temperatura ambiente”.

Entre os catalisadores mais amplamente utilizados na ozonização catalítica heterogênea estão (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010):

- Óxido de metais (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH e CeO_2);
- Metais (Cu, Ru, Pt e Co) suportados (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 e carvão ativado);
- Zeólitas modificadas com metais;
- Carvão ativado.

A ozonização catalítica heterogênea envolve reações interfaciais entre três estados físicos: sólido (catalisador), líquido (solução contendo a espécie orgânica, sendo também o meio reacional) e gasoso (ozônio). Assim, a eficiência deste processo está intimamente relacionada com as propriedades superficiais do catalisador. O pH da solução também apresenta um efeito direto na eficiência da ozonização catalítica, pois influencia tanto as propriedades dos sítios ativos da superfície do catalisador quanto a decomposição do ozônio em meio aquoso (LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999). As Equações 3 a 9 mostram as reações na superfície em meio ácido e básico (S = sítio ativo da superfície do óxido metálico) (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Reações na superfície em meio ácido:



Reações na superfície em meio básico:



Outro ponto importante a ser discutido são as propriedades catalíticas dos materiais relacionados à acidez e basicidade dos mesmos. Embora grupos hidroxila (-OH) estejam presentes na superfície de todos os óxidos metálicos, a quantidade de hidroxila na superfície do material e as propriedades do óxido são fortemente dependentes do metal. (LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999; KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

A seguir serão apresentados e discutidos alguns exemplos de aplicação dos principais catalisadores usados na ozonização catalítica heterogênea.

Ikhlaq, Brown e Kasprzyk-Hordern (2015) estudaram a eficiência do óxido de alumínio na ozonização catalítica de compostos orgânicos

voláteis, fármacos e ácidos carboxílicos. Os resultados revelaram que a ozonização catalítica utilizando óxido de alumínio como catalisador aumentou a remoção de ibuprofeno e ácido acético quando comparado com a ozonização, mas não catalisou a remoção de compostos orgânicos voláteis. Em pH 7,2 a remoção de ibuprofeno na ozonização e na ozonização catalítica foi de 40 % e 84 %, e para o ácido acético 7 % e 16 % em 30 min de reação, respectivamente.

Dai et al. (2014) prepararam nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$ para avaliar a capacidade catalítica na degradação do ácido acetilsalicílico. O catalisador preparado mostrou alta eficiência na degradação do composto modelo e também mostrou aumento na remoção de COT. A remoção do composto com o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{CeO}_2$ em 60 min de reação alcançou 81 %, enquanto com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ alcançou 67,3 %, 66,1 % com Fe_3O_4 e somente 64,1 % sem a utilização de catalisador.

Há também alguns estudos que comprovam que o desempenho de catalisadores pode ser melhorado através da dopagem com metais de transição. Segundo Pradhan e Parida (2012), a inserção de elementos metálicos em óxidos de ferro pode afetar parâmetros físicos, a reatividade química, o comportamento redox, entre outros.

Lv et al. (2012) prepararam Fe_3O_4 dopado com cobalto pelo método de co-precipitação. O catalisador mostrou elevada atividade catalítica na degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em solução aquosa com ozônio. A ozonização alcançou aproximadamente 30 % de remoção de COT enquanto a reação de ozonização catalítica obteve 98 % de remoção de COT com $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador, ambas as reações em pH 6 e $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de ozônio.

Rezaei et al. (2013) investigaram a adição de dois metais nobres (Pt e Pd) na performance do óxido de manganês suportado na alumina na ozonização catalítica do tolueno na faixa de temperatura de 22 °C a 100 °C. Foi concluído que a adição de platina aumenta a atividade catalítica do óxido de manganês alcançando completa conversão do tolueno a 70 °C. O paládio se mostrou ineficiente no aumento da atividade catalítica do óxido de manganês principalmente por causa da falta de interação atômica entre o paládio e o manganês.

Liu et al. (2013) estudaram a ozonização catalítica da solução de vermelho ácido brilhante na presença do catalisador de Fe-Cu-O sob diferentes condições. O efeito do pH (3 a 11), vazão de ozônio ($3,6$ a $60 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$) e a concentração inicial do corante (100 a $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foram avaliados na remoção de cor e DQO. O ótimo valor de pH e vazão de ozônio foi 6,8 e $30 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. Na presença de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de

Fe-Cu-O, depois de 60 min, a eficiência de remoção de cor e DQO foi 90 % e 70 %, enquanto que para o processo de ozonização foi 66 % e 48 %, respectivamente. A reutilização do catalisador provou que o catalisador Fe-Cu-O tem um bom potencial de reutilização e estabilidade.

3.3. PREPARAÇÃO DE NANOCATALISADORES A PARTIR DE LODOS RESIDUAIS OBTIDOS DA DRENAGEM ÁCIDA DE MINA DE CARVÃO

A drenagem ácida de mina de carvão (DAM) é um problema de poluição das águas associado à indústria de mineração no mundo (JOHNSON; HALLBERG, 2005; MARCELLO et al., 2008). A exposição desse rejeito à água e ao ar conduz à oxidação dos minerais produzindo ácido sulfúrico, o qual solubiliza e lixivia outros metais presentes no meio, gerando assim a drenagem ácida de mina (SIBRELL et al., 2009; MATHIES; APLIN; JARVIS, 2010).

A DAM em sua maioria é composta de metais pesados, principalmente ferro e sulfatos. A contaminação hídrica causada por ela é o impacto ambiental mais significativo das operações de mineração de carvão mineral (MADEIRA, 2010). O tratamento ativo trata-se de um processo sequencial que consiste na combinação de operações consecutivas de neutralização, oxidação e precipitação, removendo compostos como o ferro, alumínio e sulfato, obtendo-se um lodo precipitado com elevado teor de ferro (BERNAL, 2012).

Em torno de 200000 m³ de DAM são tratados mensalmente em uma das mineradoras de carvão de Santa Catarina, produzindo grandes volumes de lodo químico, com 30 % de sólidos. Devido à baixa concentração de sólidos o manuseio é difícil, sendo um problema tanto operacional quanto ambiental causando elevação nos custos (BERNAL, 2012). Por isso, o desenvolvimento de pesquisas para o aproveitamento da DAM e dos lodos químicos obtidos durante seu tratamento é de grande importância. A elevada concentração de ferro presente neste resíduo faz com que a DAM seja uma fonte latente de compostos férricos e ferrosos para aplicações nas mais diversas áreas, como por exemplo, adsorventes e catalisadores (WEI E VIADERO JR., 2007), pigmentos (SCHWARZ et al., 2012) e adsorção (ANJOS et al., 2007)).

O reaproveitamento da DAM tem sido estudado em trabalhos no Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina (LEMA – UFSC), onde a drenagem tem sido testada como fonte de pigmentos de óxido de ferro, de gesso para construção

civil, adsorventes e catalisadores para tratamento de efluentes aquosos e gasosos (MADEIRA, 2010; BERNAL, 2012; ANDERSEN et al., 2012; FLORES et al., 2012)

A utilização de óxido de ferro proveniente da drenagem ácida de mina como catalisador no processo de ozonização de efluente petroquímico sintético será descrita em maiores detalhes, no desenvolvimento desta dissertação, por ser a fonte de estudo deste trabalho.

3.4. ÓXIDOS DE FERRO COMO CATALISADORES DA OZONIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo. Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são: a hematita (α -Fe₂O₃) que possui 70 % em massa de ferro, a maghemita (γ -Fe₂O₃), a goetita (α -FeOOH) com 63 % em massa de ferro e a magnetita (Fe₃O₄) que apresenta teor de ferro de 72 % em massa (GUIMARÃES et al., 2008).

Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se, principalmente, os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse em pesquisas, devido às suas propriedades redutoras e texturais (SCWERTMANN; CORNELL, 2000).

Os óxidos de ferro naturais e sintéticos podem apresentar várias fases, as quais variam de acordo com sua estrutura cristalina e estado de oxidação. Algumas transformações de fases dos óxidos de ferro causadas pelo tratamento térmico estão resumidas na Tabela 4 (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

Tabela 4: Interconversões entre os diferentes óxidos de ferro.

Precursor	Produto	Tipo de transformação	Meio
Goetita	Hematita	Dehidroxilação térmica ou mecânica;	Gás/vácuo; ar; solução
		Dehidroxilação hidrotérmica	
	Maghemita	Dehidroxilação hidrotérmica	Ar + composto orgânico
	Maghemita	Dehidroxilação hidrotérmica	Ar + composto orgânico
Hematita	Magnetita	Redução; Redução - dissolução	Gás redutor; Solução alcalina com N ₂ H ₄
		Reprecipitação	
Magnetita	Maghemita	Oxidação	Ar
	Hematita	Oxidação	Ar
Maghemita	Hematita	Conversão térmica	Ar

Fonte: CORNELL E SCHWERTMANN, 2003

A goetita, por exemplo, pode ser desidratada para formar Fe₂O₃ sob aquecimento ou por stress mecânico, como mostra a reação de dehidroxilação, Equação 10 (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003):



A dehidroxilação da goetita pode acontecer na faixa de temperatura entre 140 – 500 °C, dependendo da natureza do composto, da cristalinidade e da presença de impurezas químicas (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

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. Por terem propriedades anfóteras, eles também podem ser utilizados como catalisadores ácido/base (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003).

Muitos trabalhos utilizando óxidos de ferro para ozonização catalítica vêm sendo reportados nos últimos anos. Alguns já foram citados ao longo dessa revisão bibliográfica e mais dois deles serão citados a seguir.

Zhang e Ma (2008) avaliaram a eficiência da goetita na degradação do nitrobenzeno. A ozonização degradou 20 % do poluente em 20 min de reação. Já na presença do catalisador a remoção foi de 60 %. Os autores também compararam a eficiência da goetita com outros óxidos (CuO, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiO e MnO₂) sendo que o Fe₂O₃ foi o que apresentou maior atividade catalítica.

Wang, Liang e Chang (2011) estudaram a degradação do clorobenzeno por ozonização catalítica utilizando óxido de ferro e óxido de manganês como catalisador. As reações catalíticas foram realizadas na faixa de temperatura de 60 a 210 °C. Na ausência de ozônio a conversão de clorobenzeno na temperatura de 200 °C para os dois catalisadores ficou abaixo de 10 %. Porém, com a adição de 1200 ppm de ozônio a conversão de clorobenzeno alcançou 91,7 % para o óxido de ferro e 81,5 % para o óxido de manganês a 150 °C. Não foi detectado desativação do óxido de ferro, já para o óxido de manganês foi observado uma redução de 3 % na conversão de clorobenzeno.

3.5. ECOTOXICOLOGIA

Algumas etapas no tratamento de efluentes envolvem o uso de nanopartículas, como por exemplo, o fotocatalisador TiO₂ que é o nanomaterial mais estudado para a fotodegradação de compostos orgânicos. Raramente são adicionados diretamente a meios fluidos contaminados, pois as partículas necessitam ser removidas antes do descarte do efluente, o que encarece o processo de descontaminação. Assim, estes nanomateriais são usados principalmente na forma suportada sobre diferentes superfícies como polímeros, vidros e metais. Por mais aderidas que as partículas estejam, o risco do efluente carregar parte do catalisador durante o uso deve ser considerado, principalmente quando o meio em questão é aquoso (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010).

Até recentemente, o monitoramento das águas era feito com base em parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Percebeu-se que a complexidade da mistura interfere nas técnicas analíticas, dificultando a sua caracterização. Com isso os ensaios de toxicidade passaram a ser cada vez mais empregados, auxiliando na identificação de problemas,

sem desprezar a identificação da contaminação, sempre que possível (HIGA, 2008).

Os testes de toxicidade são realizados com diversos organismos e as metodologias já estão padronizadas pelos órgãos ou institutos ambientais. Neste trabalho será utilizado o sistema Microtox® e a bactéria *Vibrio fischeri*.

Vibrio fischeri é uma bactéria bioluminescente de origem marinha, anaeróbia, gram-negativa, pertencente à família das Vibrinaceae, que emite luz e apresenta vida livre ou associada com outros organismos superiores (CARLSON-EKVALL; MORRISON, 1995).

Nessa bactéria, a enzima luciferase catalisa a reação da flavina (mononucleotídeo) com um aldeído e o oxigênio, obtendo um ácido orgânico, água e a emissão de luz. A reação em questão faz parte da cadeia transportadora de elétrons e a emissão de luz está associada ao metabolismo celular. A ação de um tóxico em qualquer nível celular afetará a bioluminescência. A inibição de uma enzima qualquer desse processo irá causar uma diminuição na taxa de emissão de luz, que pode ser quantificada em um sistema com um fotomultiplicador e um fotômetro (FARRÉ et al., 2001).

O teste de toxicidade com bactérias luminescentes mais difundido é o Microtox®, considerado simples e reprodutivo. Os ensaios são rápidos, pois após a exposição a uma pequena amostra, o organismo responde rapidamente a um vasto número de substâncias, podendo o efeito ser determinado num tempo de 5 a 30 minutos.

Velegraki e Mantzavinos (2007) estudaram a toxicidade do ácido benzoico depois do tratamento com fotocatalise utilizando TiO₂ (Degussa P25) como fotocalisador. Os autores concluíram que o ácido benzóico na concentração de 50 mg·L⁻¹ não é tóxico para a bactéria *Vibrio fischeri*, mas a solução fotodegradada apresentou substâncias tóxicas que não foram possíveis de serem identificadas.

García e colaboradores (2011) estudaram a toxicidade de três nanopartículas: óxido de cério, dióxido de titânio e magnetita. Os testes indicaram que o óxido de cério é extremamente tóxico enquanto que o dióxido de titânio e magnetita apresentaram baixa toxicidade.

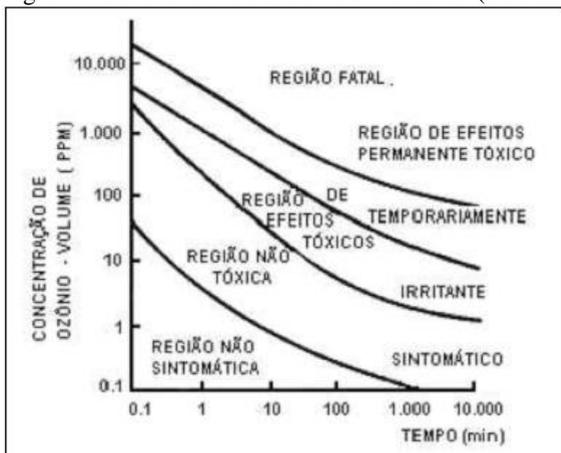
3.6. TOXICIDADE DO OZÔNIO

O ozônio possui alta toxicidade para o ser humano se essa se der por inalação direta do gás. Em contrapartida, a ingestão indireta, através

de água ozonizada, não representa perigo sério, pois a meia vida do ozônio dissolvido em água é relativamente curta (ROSA, 2009).

A tolerância do ser humano quando exposto em local com ozônio no ar pode ser observada na Figura 4. Quando exposto durante cerca de 2 horas a uma dosagem de ozônio no ar da ordem de 2 mg/L, secura na boca, dores no peito, perda de habilidade mental, dificuldade de coordenação e articulação são alguns dos principais sintomas (DI BERNARDO, 1993).

Figura 4: Tolerância do ozônio ao ser humano (DI BERNARDO, 1993).



Fonte: DI BERNARDO, 1993.

No Brasil, os limites de exposição ao gás ozônio, em atividades ou operações nas quais trabalhadores ficam expostos ao gás, são determinadas pela Norma Regulamentadora (NR 15), aprovada pela Portaria N° 3.214/78, por determinações do Ministério do Trabalho e do Emprego. O limite de exposição ao gás ozônio para jornadas de trabalho de até 48 h semanais é de 80 ppb (SANTOS, 2008).

Para diminuir o risco de intoxicação, os locais de trabalho que utilizam o ozônio devem possuir meios de destruição do ozônio residual no ar ambiente e dispositivos de ventilação, de modo que o teor de ozônio no local de trabalho e nas vizinhanças não ultrapasse o valor de 10 ppb (KECHINSKI, 2007).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve a metodologia empregada na realização deste trabalho, tanto na preparação e caracterização dos catalisadores, quanto na descrição detalhada da avaliação da atividade catalítica e os estudos de toxicidade.

4.1. CATALISADORES

A Tabela 5 mostra os catalisadores avaliados neste trabalho, bem como sua origem, além da forma como serão denominados neste trabalho.

Tabela 5: Catalisadores testados na ozonização catalítica e suas respectivas denominações

Catalisador	Denominação	Origem
Dióxido de Titânio	TiO ₂	EvonikDegussa
Óxido de Cério	CeO ₂	SSNANO (EUA)
Hematita Comercial	Fe ₂ O ₃	SSNANO (EUA)
Magnetita Comercial	Fe ₃ O ₄	SSNANO (EUA)
Goetita acicular	G	Carbonífera Criciúma S.A.
Hematita 450 °C	H	Este trabalho
Hematita dopada com 5 % de Prata (m/m)	HAg-5	Este trabalho
Hematita dopada com 5 % de Zinco (m/m)	HZn-5	Este trabalho
Hematita dopada com 5 % de Cobre (m/m)	HCu-5	Este trabalho
Hematita dopada com 10 % de Cobre (m/m)	HCu-10	Este trabalho
Hematita dopada com 20 % de cobre (m/m)	HCu-20	Este trabalho

Os catalisadores dopados (HAg-5; HZn-5; HCu-5; HCu-10 e HCu-20) foram preparados a partir da goetita acicular (G), de acordo com o proposto por Andersen et al., (2011), pelo método de impregnação por via úmida seguido de calcinação utilizando cadinhos de porcelana. Cerca de 5 g de goetita foram imersos em 150 mL de solução aquosa contendo o nitrato do metal de transição a ser impregnado. Os nitratos de metais de transição utilizados foram nitrato de cobre II trihidratado (Vetec), nitrato de prata (Nuclear) e nitrato de zinco hexahidratado (Vetec).

As dispersões foram mantidas sob agitação vigorosa por 24 h e, posteriormente, secas a 110°C por 48 h, moídas e peneiradas (<0,074mm). Finalmente, o sólido obtido foi calcinado a 450°C por 4 h em atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹. Um catalisador sem impregnação de metal (H) também foi preparado, aplicando o mesmo tratamento térmico.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A hematita 450 °C (H), a goetita acicular (G) e os catalisadores dopados (HAg-5; HZn-5; HCu-5; HCu-10 e HCu-20) foram caracterizados por determinação de área superficial BET, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG), espectrometria por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e composição elementar.

4.2.1. Análise Térmica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador termomecânico SHIMADZU modelo DSC/DTG 60, disponível no LEMA/EQA/UFSC, em condições de atmosfera de gás inerte (N₂) com fluxo de 100 mL·min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, da temperatura ambiente até 950 °C.

4.2.2. Determinação da área superficial específica (BET) e porosidade através de fisissorção de nitrogênio

A área superficial BET, a distribuição de diâmetro dos poros e o volume total de poros foram obtidos por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K, no equipamento Autosorb-1, *Quantachrome*, na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e

Engenharia de Alimentos da UFSC. As amostras foram aquecidas previamente a 140°C por 12h. A área superficial específica foi calculada pelo método BET com região de pressão relativa de 0,05 até 0,30 e a distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Emmett e Teller).

4.2.3. Microscopia Eletrônica (FEG e MET) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS)

Para a avaliação do tamanho e morfologia de partícula, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), ambas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6701F e o microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011. Análises de espectrometria por energia dispersiva (EDS) foram realizadas para a determinação semiquantitativa da composição química elementar do espectro, utilizando o NORAN microanálise de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Para as análises de FEG as amostras em pó foram aderidas ao *stub* metálico com fita de carbono para evitar interferências e recobertas com ouro. As amostras para análise de MET foram preparadas colocando-se gotas de suspensões do sólido em etanol em grades de cobre revestidas com carbono deixando secar a temperatura ambiente.

4.2.4. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Materiais da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) utilizando um Difractômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação de cobre, diferença de potencial de 25 kV, corrente de 25 mA e varredura na faixa de 10 a 80 ° (2 θ).

4.2.5. Composição Elementar

A concentração de metais efetivamente presente nos catalisadores foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, utilizando o espectrofotômetro Agilent 240FSAA, disponível no Laboratório de Energia e Meio Ambiente no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

A digestão das amostras foi realizada conforme APHA (1995). Colocou-se em um béquer a concentração desejada de amostra juntamente com uma solução de HNO_3 e HCl , aqueceu-se o sistema com temperatura branda (aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$) até completa digestão, observada pela característica límpida do produto digerido.

4.3. TRATAMENTO DO EFLUENTE DE REFINARIA SINTÉTICO POR OZONIZAÇÃO

Os ensaios de tratamento do efluente de refinaria sintético foram conduzidos em um reator cilíndrico de vidro com volume útil de 1,5L, conforme mostrado esquematicamente da Figura 5. A reação iniciava-se pela aplicação de ozônio, o qual era gerado a partir do ar ambiente em um ozonizador modelo ID-10 (O3R Philozon) provido com concentrador de oxigênio, disponível no LEMA/EQA/UFSC, com capacidade para geração contínua de até $0,5\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. As reações foram realizadas em temperatura ambiente (25°C) e mantidas sob agitação e borbulhamento de ozônio durante todo o período de reação. Alíquotas de 20 mL foram retiradas em intervalos pré-determinados e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com porosidade de $0,22\mu\text{m}$ e em seguida, analisadas quanto a carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e demanda química de oxigênio (DQO), que serão descritos a seguir. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 5: Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho



4.3.1. Efluente simulado de refinaria (ESR)

Preparou-se uma solução aquosa contendo ácido benzóico ($500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e ácido amino benzóico ($100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) proposta por Lin et al., (2001), juntamente com uma solução tampão inorgânica como mostrado na Tabela 6. Esta solução aquosa é designada neste trabalho como ESR.

Tabela 6: Composição da solução tampão inorgânica.

Composição	Concentração (mg/L)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	250
K_2HPO_4	222
KH_2PO_4	8,5
$\text{NaHPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	44,6
NH_4Cl	1,7
$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2,25
NaHCO_3	800
$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,03

4.3.2. Tratamento do ESR por ozonização não catalítica

Experimentos de mineralização por reação de ozonização não catalítica foram realizados para se obter um estudo da degradação da matéria orgânica do ESR somente com ozônio. Em cada experimento, foi adicionado ao reator 1,5L de solução de ESR em pH $7,0\pm 0,5$. Durante a reação, a solução foi mantida constantemente sob agitação e borbulhamento de ozônio, conforme Figura 5. Alíquotas foram retiradas em tempos pré-determinados e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com porosidade de $0,22\mu\text{m}$ e, posteriormente, analisados quanto a DQO, COT e NT.

4.3.3. Tratamento da ESR por ozonização catalítica com catalisadores em suspensão

Na avaliação da atividade catalítica dos óxidos metálicos em suspensão aquosa, 1,5L de ESR era alimentado ao reator juntamente com $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador. O reator era operado de forma semi-contínua, como descrito no item 4.3 e, em intervalos determinados de tempo, uma alíquota era retirada, filtrada para a separação das nanopartículas e submetida às análises de COT, DQO e NT.

4.3.4. Determinação da concentração de ozônio dissolvido em água

A concentração de ozônio solubilizado em água foi medida utilizando espectrofotômetro (HACH DR5000) por meio da quantificação da absorbância (ABS) no comprimento de onda de 258 nm. A concentração do ozônio dissolvido (C) foi obtida pela Equação 11, Lei de Lambert Beer.

$$ABS = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (11)$$

Sendo:

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

L = caminho óptico = 1 cm;

C = Concentração do ozônio dissolvido (M).

Os experimentos foram conduzidos no mesmo aparato experimental das reações de ozonização e ozonização catalítica (Figura 5), era adicionado água e $0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de catalisador (CeO_2 ou G) em pH 5,5 e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$. De um em um minuto alíquotas de 4 mL eram retiradas, filtradas em membrana de PVDF de porosidade de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ e avaliado quanto a absorbância em espectrofotômetro.

O cálculo da concentração de ozônio teórica foi realizado utilizando a Equação 12.

$$\frac{dCO_3}{dt} = k_{La} \cdot (C_{sat} - C_{O_3}) - k_d \cdot C_{O_3} \quad (12)$$

Sendo:

C_{sat} = concentração de ozônio saturado;

CO_3 = concentração de ozônio dissolvido;

k_d = constante de auto-decomposição de ozônio;

k_{La} = constante de transferência de massa volumétrica.

A constante de k_d pode ser conhecida através da correlação empírica descrita pela Equação 13.

$$k_d = 9,811 \cdot 10^7 \cdot [OH^-]^{0,123} \cdot \exp\left(\frac{-5606}{T}\right) \quad (13)$$

Sendo:

k_d em min^{-1} ;

$[OH^-]$ = Concentração de OH^- , sendo que $pH + pOH = 14$ e $pOH = -\log[OH^-]$;

T = temperatura da solução em K.

A partir do balanço de massa do ozônio, a concentração de saturação do ozônio em água pode ser conhecida pela Equação 14, considerando o equilíbrio $dCO_3/dt = 0$:

$$k_{La} \cdot C_{sat} = C_e \cdot (k_{La} + k_d) \quad (14)$$

Sendo C_e o valor experimental no final do teste de decomposição do ozônio, quando a concentração atinge um valor constante.

Para o cálculo da regressão não-linear foram definidas variáveis auxiliares (k_1 e k_2), conforme as Equações 15 e 16, após o rearranjo e integração na Equação 12, obtém-se a Equação 17.

$$k_1 = k_{La} \cdot C_{sat} \quad (15)$$

$$k_2 = k_{La} + k_d \quad (16)$$

$$C_{O_3} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right) \cdot (1 - \exp((-k_1) \cdot t)) \quad (17)$$

Sendo:

CO_3 = concentração de ozônio dissolvido;

t = tempo em minutos.

4.3.5. Avaliação de estabilidade e reuso

Nos testes de estabilidade foi utilizado o mesmo aparato experimental (Figura 5). No final de cada reação, o catalisador foi removido por filtração em membrana (Millipore) PVDF com porosidade de 0,22 μm seguido por uma leve lavagem com água destilada. O catalisador lavado foi seco em estufa a 60 °C durante 18 h e então reutilizado para o estudo de eficiência de mineralização do ESR. O catalisador HCu-10 foi reutilizado em 4 cinéticas consecutivas.

4.4. DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Os parâmetros avaliados neste trabalho foram: pH, carbono orgânico total, nitrogênio total e demanda química de oxigênio. Todos os procedimentos foram realizados segundo metodologia descrita por Standard Methods (APHA, 1995).

4.4.1. pH

O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro Q 400A (Quimis), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0.

4.4.2. Análises de Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

As medidas de COT e NT foram realizadas simultaneamente em um analisador TOC-VCPH (Shimadzu), disponível no LEMA/EQA/UFSC, equipado com um amostrador automático ASI-V e combinado a um módulo de nitrogênio TNM-1. A análise de NT era feita pelo método de quimioluminescência e a de COT pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680°C usando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

4.4.3. Demanda Química de Oxigênio

As determinações de DQO foram feitas utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado. Empregando um bloco digestor de DQO (Hach) e um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach).

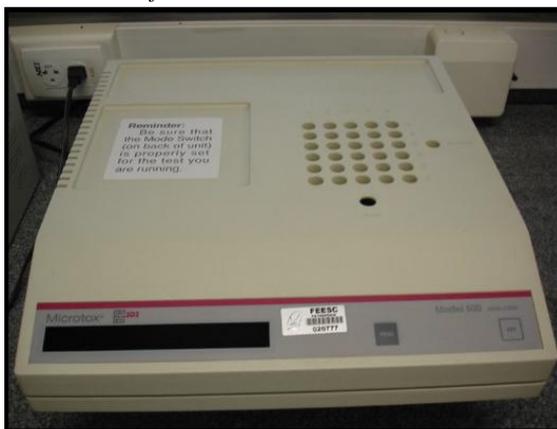
A metodologia consistiu na oxidação da matéria orgânica pelo agente oxidante dicromato de potássio (espécie íon Cr^{6+}), em meio ácido

(H₂SO₄), seguido de determinação espectrofotométrica da espécie reduzida do elemento cromo (Cr³⁺) no comprimento de onda de 600 nm.

4.5. ENSAIOS DE TOXICIDADE AGUDA COM *VIBRIO FISCHERI*

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados no aparelho Microtox® (Figura 6), com bactéria produzida no país pela BIOLUX®, *Vibrio fischeri* Lyo05. Utilizou-se a metodologia proposta pela ISO 11348-3.

Figura 6: Sistema Microtox® utilizado para medição da luminescência da bactéria *Vibriofischeri*.



A bactéria liofilizada foi reidratada com solução tampão de reativação, fornecida pela BIOLUX®, e mantida a $4\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante todo o período de ensaios. A primeira leitura da luminescência da bactéria (I_0) foi realizada antes de serem acrescentadas as amostras nas cubetas. Após a leitura inicial (I_0) foi realizada a transferência de cada amostra para as cubetas contendo a bactéria e 30 minutos depois foi feita a segunda leitura de luminescência (I_{30}).

O ajuste osmótico foi realizado com solução de NaCl 22 %, sendo que para cada 10 mL de amostra foi adicionado 100 μL de solução. A metodologia empregada (ISO 11348-3) é composta por oito diluições: 80 %, 50 %, 33,33 %, 25,0 %, 16,67 %, 12,5 %, 8,33 % e 6,25 %, as quais foram feitas com solução de NaCl 2 %.

Na avaliação da toxicidade das nanopartículas em suspensão aquosa, 1,5 L de água destilada era alimentado ao reator juntamente com

0,5 g·L⁻¹ de catalisador. O reator era operado de forma semi-contínua como descrito no item 4.3 e, em intervalos determinados de tempo, uma alíquota de 20 mL era retirada. Desta alíquota, 10 mL foram filtrados para a separação das nanopartículas e os outros 10 mL foram analisados na presença da nanopartícula com o objetivo de verificar a toxicidade da água após o tratamento com e sem a presença de catalisador. Para avaliação da toxicidade do ESR após tratamentos de oxidação empregou-se a metodologia descrita no item 4.3.3, e as amostras coletadas foram submetidas ao procedimento descrito acima.

O teste de toxicidade fornece o valor de CE_{50,30min}, que é a porcentagem de uma amostra diluída (v/v) que provoca 50 % de redução na bioluminescência das bactérias em 30 minutos de contato.

A variabilidade dos resultados dos ensaios pode ser analisada através do coeficiente de variação (CV) obtida pela Equação 11. O método é considerado bom quando o valor de CV for inferior ou igual a 30 %.

$$CV = \left(\frac{S}{X} \right) * 100 \quad (11)$$

Onde: S = Desvio padrão;
X = Média.

A avaliação da redução da toxicidade aguda foi realizada através da transformação dos valores de CE_{50, 30min} em Unidades Tóxicas (UTs). Os valores de UTs são diretamente proporcionais a toxicidade e foram obtidos pela Equação 12:

$$UT = \frac{100}{CE(50)} \quad (12)$$

Os autores Günesf, Günes e Talinli (2008), estabeleceram uma classificação em escala de UT para os efluentes analisados. De acordo com esta escala, amostras foram classificadas como “não tóxico” (UT = 0; NT), “levemente tóxico” (UT < 1; LT), “tóxico” (UT = 1-10; T), “muito tóxico” (UT = 1-100; MT) e “extremamente tóxico” (UT > 100; ET). Esta classificação será utilizada na discussão dos resultados neste trabalho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

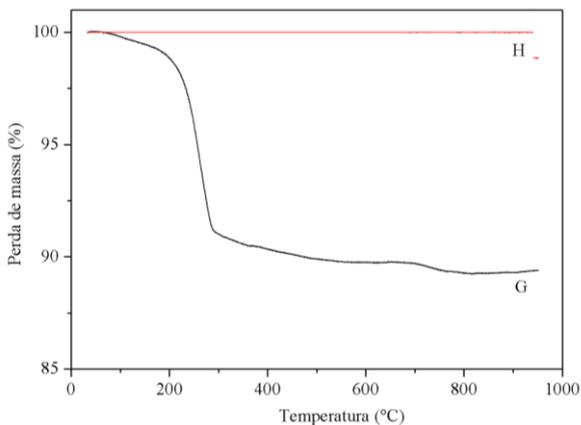
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no desenvolvimento do presente trabalho. Primeiramente serão apresentadas as caracterizações dos principais catalisadores utilizados. Na sequência, será apresentada a avaliação dos catalisadores na mineralização do efluente de refinaria sintético, adsorção destes na superfície dos catalisadores, estabilidade e reuso do catalisador que apresentar melhor atividade catalítica. E, por último, será avaliada a toxicidade do catalisador que apresentou melhor atividade catalítica.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

Na Figura 7 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica para a goetita e a hematita.

Figura 7: Termogramas da hematita (H) e goetita (G)



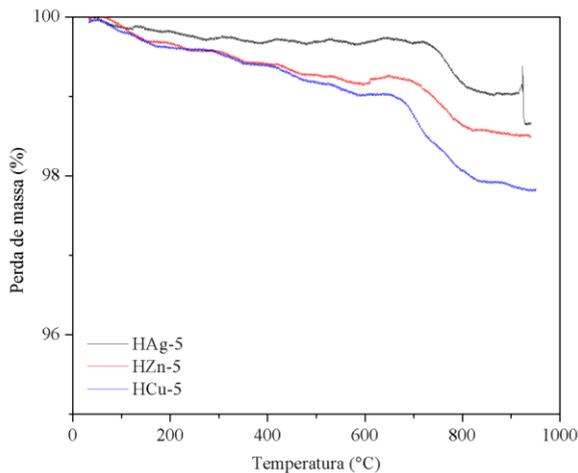
A hematita não apresentou nenhuma perda de massa em toda a faixa de temperatura estudada. Já para a goetita observa-se uma primeira perda de massa de aproximadamente 0,7 % da temperatura ambiente até 164,0 °C. Essa perda é resultante da dessorção da água ligada por pontes de hidrogênio (LIU et al., 2013). A segunda perda de massa ocorreu entre 214,2 °C e 295,0 °C, totalizando uma perda de 8,5 %. Esta diminuição de massa está associada à perda estrutural de grupos

hidroxila e a transformação da goetita em hematita que ocorre na faixa de 200 a 300 °C (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

A terceira perda de massa (2,2 %) ocorreu entre 295 e 950 °C. Esta perda está associada à decomposição de grupos hidroxila estruturais remanescentes e também por unidades de hidroxila não estequiométrica (LIU et al., 2013). Uma evidência que isso pode ser atribuído é a massa total perdida na segunda e terceira etapa. A perda de massa teórica da goetita na transformação em hematita é de 10,1 %, sendo que a massa total perdida nestas duas etapas foi de 10,7 %. Devido a isto, a massa perdida na terceira etapa é atribuída ao excesso de grupos hidroxila presentes na goetita. Estudos anteriores demonstraram a existência de unidade de hidroxilas não estequiométricas em goetita aquecida acima de 300 °C e foi explicada como sendo a formação de hematita hidratada (WOLSKA, 1979; SERNA; IGLESIAS, 1986).

A análise térmica dos catalisadores dopados com 5 % de Ag, Zn e Cu (Figura 8) indicaram que existe uma perda de massa de 1,3 %, 1,5 % e 2,2 %, respectivamente, que pode ser atribuído à decomposição dos nitratos formando os respectivos óxidos (BISWICK et al., 2006; BRAGA, 2012).

Figura 8: Termograma dos catalisadores HAg-5, HZn-5 e HCu-5.



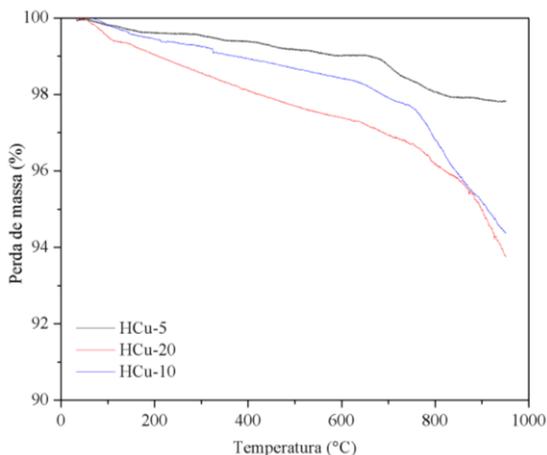
Já na análise térmica dos catalisadores dopados com diferentes concentrações de Cu (Figura 9) nota-se que a perda de massa aumentou com o aumento da concentração do dopante. Ocorreu uma perda de

massa de 2,2 % para HCu-5, 5,4 % para HCu-10 e 6,3 % para HCu-20, devido à decomposição dos nitratos com a formação de óxido de cobre (CuO) identificado nas análises de DRX (Figura 12). Quando a amostra de nitrato de cobre trihidratada é aquecida a reação que ocorre é a seguinte (XIN-BO; LANG-NAN, 2009):



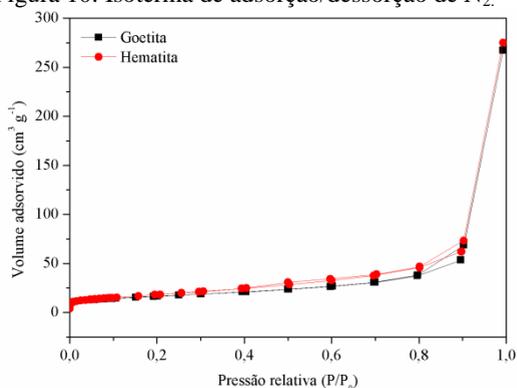
sendo que a perda de massa teórica nessa transformação é em torno de 33,6 %. Neste trabalho, a decomposição do nitrato de cobre para a formação de CuO foi baixa, visto que a perda de massa em toda a faixa de temperatura estudada para os catalisadores dopados com diferentes concentrações do metal não ultrapassa 10 %.

Figura 9: Termogramas dos catalisadores HCu-5, HCu-10 e HCu-20.



5.1.2. Área Superficial (BET)

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K para a goetita e hematita são apresentados na Figura 10.

Figura 10: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 .

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas para todos os catalisadores são praticamente idênticas às isotermas da goetita e hematita, apresentando histerese pouco significativa. Segundo a IUPAC, os catalisadores apresentaram isotermas do tipo II, que correspondem a superfícies não porosas ou macroporosas (SING, 1982).

Para a determinação do diâmetro médio de poros foi utilizado o método Barret, Joyner e Halenda (BJH), por ser o método de distribuição de poros mais indicado para a caracterização de sólidos microporosos ou mesoporosos com diâmetro de poro até 50 nm (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Segundo IUPAC, materiais com tamanho de poros inferior a 2 nm são classificados como microporosos, poros entre 2 – 50 nm são mesoporosos e acima de 50 nm macroporosos (HABER, 1991).

Os resultados das análises de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K estão apresentados na Tabela 7, e também, os valores de área superficial BET dos catalisadores comerciais.

Tabela 7: Área BET, volume total de poros, diâmetro médio de poros dos catalisadores.

Catalisador	Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)
G	58,6	0,414	15,96
H	66,8	0,427	3,62
HAg-5	47,3	0,764	3,61
HZn-5	47,2	0,716	3,60
Hcu-5	51,2	0,584	3,63
Hcu-10	37,3	0,355	15,90
Hcu-20	34,7	0,323	16,00
Fe ₂ O ₃	31,52	-	-
Fe ₃ O ₄ *	40-60	-	-
CeO ₂	17,92	-	-
TiO ₂	52,68	-	-

*Fornecido pelo fabricante.

Como pode ser observado na Tabela 7, os diâmetros médios de poros dos catalisadores estão entre 2 e 16 nm, característico de materiais mesoporosos.

Nota-se através da Tabela 7 que o volume total de poros não variou significativamente de um catalisador para outro, tendo um leve aumento nos catalisadores HAg-5, HZn-5 e HCu-5 e uma pequena diminuição nos catalisadores HCu-10 e HCu-20.

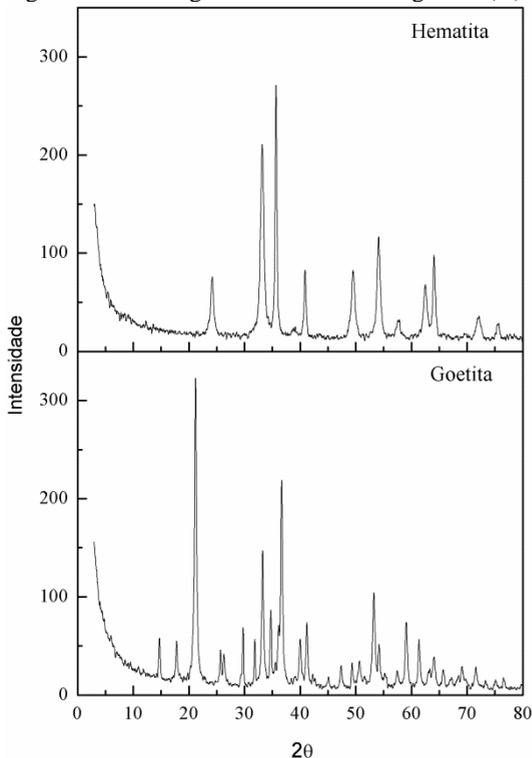
Em relação a área BET, percebe-se que a área superficial da goetita aumentou cerca de 12,0 % com a transformação térmica para a fase hematita. Isso ocorre devido a formação de microporos durante a desidroxilação da goetita. Subsequentemente, a dopagem dos catalisadores também contribui para uma redução ainda maior da área BET, reduziu cerca de 36,0 % a área superficial da goetita com a dopagem de 10 % de cobre, podendo ser atribuído a ocupação dos sítios ativos pelos metais de transição impregnados.

Andersen (2011) realizou a dopagem da goetita com metais de transição via impregnação úmida e também relatou a diminuição da área superficial BET desses catalisadores preparados comparando-os com a hematita pura.

5.1.3. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X da goetita e hematita estão representados na Figura 11.

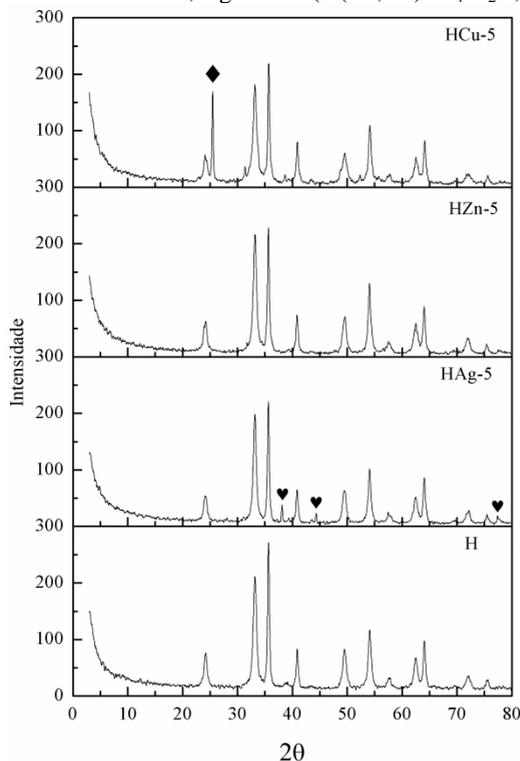
Figura 11: Difratogramas de raios-X da goetita (G) e da hematita (H)



A amostra de goetita apresentou como fase cristalina somente picos relativos à goetita e o tratamento térmico do mesmo a 450 °C mostrou que toda amostra mudou de fase para hematita. Visto que após o tratamento térmico somente os picos de hematita são observados. Os picos referentes à hematita são para $2\theta = 24,35; 33,27; 35,7; 40,93; 49,78; 54,09; 62,55$ e $64,02$ (JCPDS-01-089-0598), também identificados por ANDERSEN et al. (2011), LIU et al. (2013) e LV et al. (2010).

Na Figura 12 estão representados os difratogramas dos catalisadores de hematita dopado com 5 % de cobre, prata ou zinco.

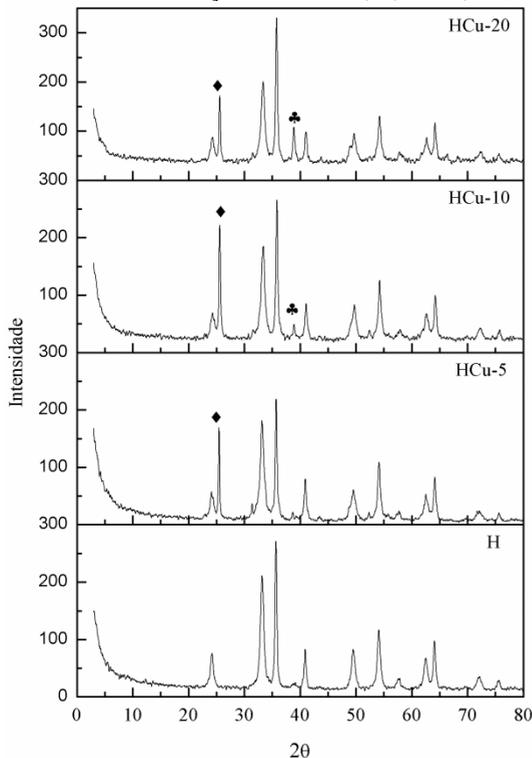
Figura 12: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com 5% dos metais Cu, Ag ou Zn. (♦ $(\text{Cu, Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ♥ Ag^0).



Observa-se que a presença destes metais nas quantidades adicionadas não interfere significativamente na estrutura cristalina ou no grau de cristalinidade da hematita. No difratograma da hematita dopada com prata nota-se a presença de três picos referentes à Ag^0 (representado por ♥) e no difratograma da hematita dopada com cobre há a presença do pico de $(\text{Cu, Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (representado por ♦), provavelmente formado devido a contaminação na etapa de calcinação, visto que foram utilizados cadinhos de porcelana para a síntese dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Os difratogramas dos catalisadores dopados com diferentes concentrações mássicas de cobre estão representados na Figura 13.

Figura 13: Difratogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com diferentes concentrações de cobre. (♦ $(\text{Cu, Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ♣ CuO).



Nota-se que quanto maior a concentração de cobre impregnada maior a evidência de picos referentes ao CuO ($2\theta = 36,2^\circ, 39^\circ$) (LIU et al., 2013). Observa-se também a presença de picos de $(\text{Cu, Fe})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em todas as amostras impregnadas com diferentes concentrações de cobre analisadas.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FEG), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectrometria por energia dispersiva (EDS)

As análises de FEG e MET para a goetita e a hematita são apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente.

Figura 14: Imagens FEG: (a) Goetita e (b) Hematita

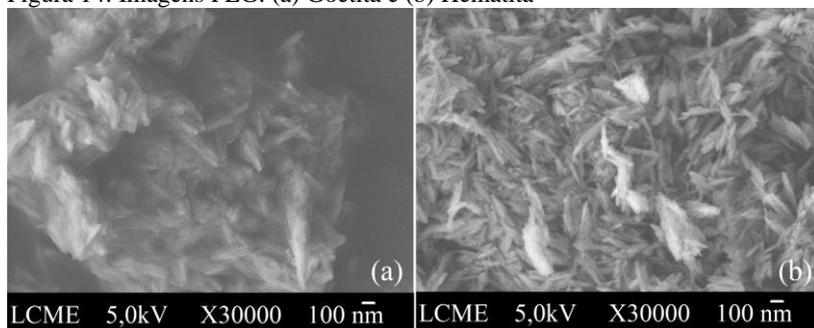
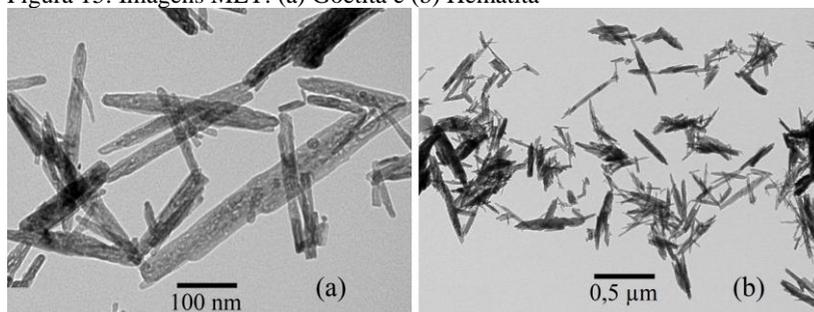


Figura 15: Imagens MET: (a) Goetita e (b) Hematita



Como pode ser observado, a goetita e hematita apresentam geometria acicular, levemente aglomerada nas imagens de FEG, possivelmente por causa da metodologia de preparação das amostras para a análise. O diâmetro médio das partículas de goetita foram medidos através das imagens de MET utilizando um software gratuito (SizeMeter 1.0) e apresentaram diâmetro em torno de 12,2 e 83,6 nm, confirmando serem nanopartículas. Segundo PAS71 (2005), são consideradas nanopartículas as que possuem uma ou mais dimensões menor do que 100 nm.

A morfologia obtida para a hematita foi a mesma observada do precursor goetita e o mesmo ocorreu para os catalisadores HAg-5, HZn-5 e HCu-5. Para os catalisadores dopados com 10 e 20 % de cobre são apresentadas nas Figuras 15 e 16 as imagens de FEG e MET, respectivamente.

Figura 16: Imagens FEG: (a) HCu-10 e (b) HCu-20

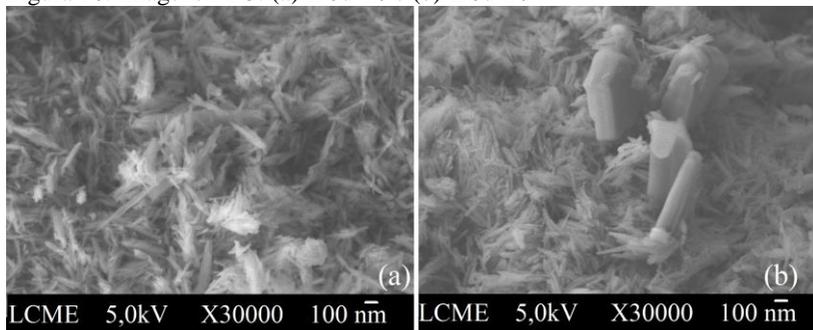
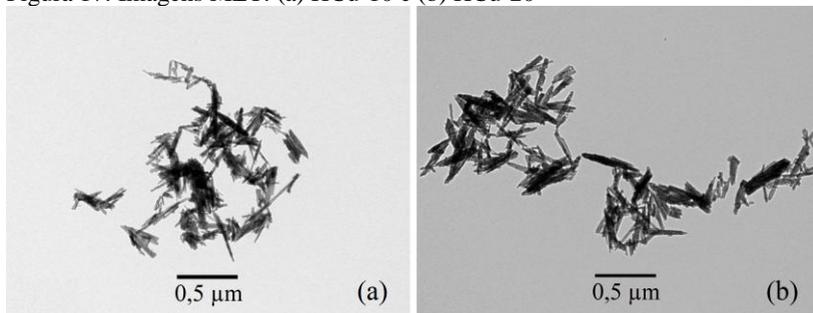


Figura 17: Imagens MET: (a) HCu-10 e (b) HCu-20



Como pode ser observado nas imagens, os catalisadores HCu-10 e HCu-20 apresentaram morfologia menos uniforme que seu precursor, justificando a menor área superficial. Nota-se nas imagens de FEG o surgimento de placas no catalisador HCu-10, sendo mais visível no catalisador HCu-20. Isto ocorreu provavelmente devido a quantidade de cobre impregnada, formando mais moléculas de CuO após o tratamento térmico. Pode também ser devido a presença de resíduos, como pode ser observado nas análises de EDS (Tabela 8), há a presença de alumínio, cálcio e silício em praticamente todas as amostras.

Os resultados de EDS apresentados na Tabela 8 foram obtidos a partir da varredura das imagens obtidas no FEG.

Tabela 8: Análise elementar pelo método EDS.

	G	H	HAg-5	HZn-5	HCu-5	HCu-10	HCu-20
Fe	91,62	91,15	89,39	85,11	86,64	83,59	78,87
O	6,39	8,17	6,75	8,36	9,05	6,72	9,34
Al	0,41	0,68	-	0,24	-	-	0,52
Ca	1,58	-	-	-	-	1,52	0,81
Si	-	-	0,61	-	0,87	0,53	0,94
Ag	-	-	3,26	-	-	-	-
Zn	-	-	-	6,28	-	-	-
Cu	-	-	-	-	3,44	7,63	9,52

Os catalisadores bimetálicos apresentaram concentração abaixo à calculada para a preparação, principalmente o catalisador HCu-20 que apresentou 10 % a menos em relação ao valor teórico.

5.1.5. Composição de Fe e Cu nos catalisadores

A hematita e os catalisadores dopados com diferentes concentrações de cobre foram caracterizados quanto à concentração de Fe e Cu, com o objetivo de verificar a eficiência de dopagem.

Como pode ser observado na Tabela 9 a concentração de cobre foi de 19,05, 42,41 e 83,33 ppm para os catalisadores dopados com 5, 10 e 20 % de cobre, respectivamente.

Tabela 9: Concentrações de ferro e cobre nos catalisadores dopados com diferentes concentrações de cobre.

	H	HCu-5	HCu-10	HCu-20
[Fe] (ppm)	296,56	317,24	260,05	246,37
[Cu] (ppm)	0	19,05	42,41	83,3
[Cu] (%)	0	3,81	8,48	16,7

A concentração de cobre nos catalisadores dopados com diferentes concentrações deste metal foi 76,2 %, 84,8 % e 83,5 % para os catalisadores dopados com 5 %, 10 % e 20 %, respectivamente, em relação ao valor teórico.

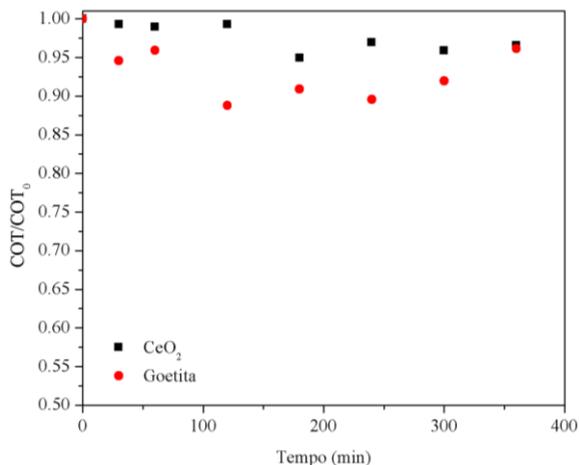
5.2. AVALIAÇÃO DE CATALISADORES PARA MINERALIZAÇÃO DO ESR

Foram analisados seis catalisadores não dopados (CeO_2 , G, H, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e TiO_2) com o potencial de promover a mineralização do efluente simulado de refinaria de petróleo (ESR). A presença dos óxidos de metais de transição em suspensão aquosa contendo compostos orgânicos dissolvidos e ozônio pode desencadear uma série de fenômenos de acordo com Nawrocki (2013):

- a. adsorção e posterior decomposição do ozônio para formar radicais livres (hidroxil e hidroperoxil);
- b. adsorção dos compostos orgânicos presentes no sólido, seguido de reação superficial com ozônio dissolvido;
- c. adsorção simultânea dos compostos orgânicos dissolvidos e do ozônio, seguido de reação superficial;
- d. reação em fase homogênea entre os compostos orgânicos dissolvidos e ozônio molecular dissolvido na água.

Para determinar se os compostos orgânicos presentes no ESR eram adsorvidos na superfície do CeO_2 ou da goetita, foram realizados testes sem adição de ozônio, acompanhando a variação da concentração de COT com o tempo (Figura 18). Os resultados mostraram que a capacidade de retenção dos compostos orgânicos por adsorção é muito pequena. Logo, os fenômenos (b) e (c) listados acima podem não ser importantes para serem considerados nos estudos cinéticos. Resultados semelhantes foram obtidos com o catalisador de hematita dopado com cobre, como será mostrado a seguir.

Figura 18: Cinética de adsorção do ESR utilizando os catalisadores CeO_2 e goetita. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{Catalisador}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Por outro lado, a Figura 19 mostra que, quando ozônio é borbulhado em água, sua concentração aumenta até o estado estacionário, no qual a velocidade de absorção de ozônio se iguala à sua decomposição em fase homogênea e/ou heterogênea. Na ausência dos catalisadores, a concentração de ozônio no estado estacionário é maior (aproximadamente 8 mg/L). Observa-se que, na presença de goetita, hematita ou CeO_2 , a concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário é menor do que na ausência de sólido, e diminui na seguinte ordem: sem catalisador > CeO_2 > Goetita > hematita.

É consenso na literatura que a presença de óxidos de metais de transição catalisam a decomposição do ozônio, que reage com a superfície hidroxilada desses óxidos, formando radicais livres, tais como os radicais hidroperoxil e peroxil (PARK et al., 2004; DAI et al., 2014; BELTRÁN; RIVAS; MONTERO-DE-ESPINOSA, 2015). Desta forma, os fenômenos (a) e (d) reportados acima podem contribuir para as reações de decomposição e mineralização de poluentes dissolvidos em água.

Os catalisadores não dopados utilizados na mineralização do ESR (Figura 19) não provocaram aumento da velocidade de reação, uma vez que apresentam cinética semelhante àquela na ausência de catalisadores, embora a concentração de ozônio dissolvido na água seja menor do que na ausência dos sólidos. Este resultado pode ser atribuído aos dois mecanismos possíveis de oxidação (a) e (d): uma via de ozonização em fase homogênea com o ozônio molecular dissolvido, e outra via reações radicalares entre os radicais livres formados na superfície do sólido e os compostos orgânicos dissolvidos.

Segundo Nawrocki (2013), os efeitos catalíticos dos óxidos metálicos são mais importantes se os compostos a serem degradados também forem adsorvidos na superfície do sólido, na qual os radicais livres são gerados. Como estes radicais livres são altamente instáveis, eles podem se decompor rapidamente e não alcançar as moléculas dos compostos orgânicos dissolvidos durante a sua difusão para a fase aquosa. Desta forma, o efeito catalítico seria desprezível ou pouco importante.

Através dos valores de área BET dos catalisadores não dopados apresentados na Tabela 7 conclui-se que o não aumento da velocidade de reação não está relacionado com o valor de área BET. A área BET do CeO_2 e H possui uma diferença de aproximadamente 73 % e não ocasionou diferenças de remoção de COT nas reações de ozonização catalítica utilizando estes dois catalisadores.

É importante observar na Figura 20, que a mineralização é praticamente completa após um tempo suficientemente longo de reação. Este resultado indica que a reação de oxidação indireta (via radicalar) é mais importante em relação a oxidação molecular, que frequentemente produz aldeídos e cetonas e não chega a alcançar a mineralização completa (MAHMOUD; FREIRE, 2007). Ainda que a concentração de Fe(III) no ESR seja bastante pequena, não é possível eliminar a hipótese de ozonização catalítica homogênea que ocorre devido a presença deste íon metálico (CANTON; ESPLUGAS; CASADO, 2003; WU; KUO; CHANG, 2008)

Os óxidos de ferro vem apresentando elevada atividade catalítica quando combinados com outros metais (LV et al., 2012; REN et al., 2012). A literatura também reporta que os óxidos de ferro podem ser bons suportes de catalisadores, mas sua atividade catalítica em alguns casos quando usado isoladamente, é geralmente baixa em comparação aos catalisadores contendo os metais nobres (LV et al., 2010; LIU et al., 2013). Devido a isto, foi investigado o uso da hematita como um suporte para outros catalisadores. O motivo pelo qual esta foi

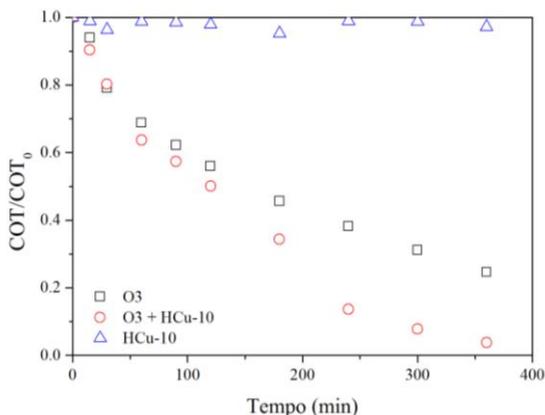
selecionada como o suporte catalítico está relacionado com a continuidade de estudos realizados no LEMA – Laboratório de Energia e Meio Ambiente. A hematita foi produzida pelo tratamento térmico da goetita através de processo patenteado pelos pesquisadores do LEMA.

5.3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES DOPADOS COM METAIS

A literatura tem mostrado que a adição de metais de transição em catalisadores suportados, dopados ou co-dopados com metais de transição pode acelerar as reações de ozonização catalítica. Diversos estudos realizados com a dopagem de cobalto, cobre, zinco, prata, dentre outros, têm demonstrado que a presença desses metais pode aumentar a densidade de cargas superficiais e a quantidade de grupos hidroxilados superficiais, produzindo mais sítios de reação de decomposição do ozônio e conseqüentemente, aumento da atividade do catalisador (MARTINS E QUINTA-FERREIRA, 2009; LV et al., 2010). Em muitos casos, a capacidade de adsorção dos catalisadores mistos e dopados é maior do que com o uso de um catalisador não dopado. (ROUT et al., 2014; ABDEDAYEM, GUIZA E OUEDERNI, 2015).

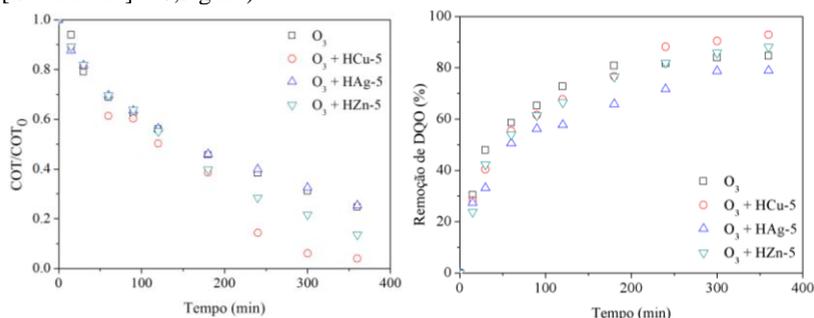
Segundo Nawrocki (2013) o efeito catalítico é observado quando o efeito total da ozonização com a presença de catalisador na redução de COT é maior que a combinação da adsorção com a ozonização não catalítica. Entretanto, neste trabalho não foi verificado o aumento da capacidade de adsorção com o catalisador dopado com cobre (Figura 21), mas a atividade catalítica aumentou com a presença do cobre na superfície da hematita.

Figura 21: Remoção de COT pela adsorção, ozonização e ozonização catalítica utilizando o catalisador HCu-10. (pH = $7,0 \pm 0,5$, T = $25\text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Na Figura 22 são apresentadas as remoções de COT e DQO utilizando a hematita dopada com 5 % de Ag, Zn ou Cu.

Figura 22: Remoção de COT e DQO pela ozonização catalítica utilizando HCu-5, HAg-5 e HZn-5. (pH = $7,0 \pm 0,5$, T = $25\text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

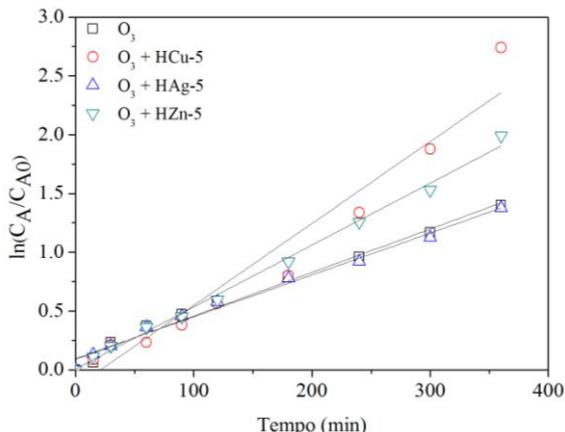


Observa-se que a dopagem com prata não aumentou a atividade catalítica, enquanto a dopagem com Cu e Zn resultou em catalisadores mais ativos que a hematita, com aumento de 20,7 % e 10,97 % na remoção de COT e de 8,25 % e 3,46 % na remoção de DQO, respectivamente, em seis horas de reação.

As cinéticas de mineralização do ESR estão descritas de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à concentração de

carbono orgânico total na presença e na ausência de catalisador, como pode ser visto na Figura 23.

Figura 23: Ajustes de pseudo-primeira ordem da reação de mineralização do ESR utilizando diferentes catalisadores. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



O valor da constante de velocidade aumentou de $0,0037 \text{ min}^{-1}$ (reação sem catalisador) para $0,00527 \text{ min}^{-1}$ e $0,00696 \text{ min}^{-1}$ para os catalisadores dopados com Zn e Cu, respectivamente. A hematita dopada com cobre foi a que obteve maior remoção de COT e DQO e maior constante de velocidade dentre os três catalisadores testados, como pode ser melhor visualizado na Tabela 10.

Tabela 10: Remoção de COT e DQO, constante de velocidade k de reação com diferentes catalisadores.

Catalisador	Remoção COT (%)	Remoção DQO (%)	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
Sem catalisador	75,37	84,6	0,0037	0,985
HAg-5	74,71	78,82	0,00356	0,987
HZn-5	86,34	88,07	0,00527	0,994
HCu-5	93,54	92,47	0,00696	0,943

A Tabela 10 mostra que a remoção de DQO na reação não catalisada é superior à remoção de COT, contrastando com os resultados das reações catalisadas. Este resultado pode indicar mudanças de mecanismos, no qual a reação não-catalisada poderia formar mais

intermediários parcialmente oxidados (reduzindo a DQO) antes de serem completamente mineralizados.

Como o catalisador impregnado com cobre apresentou melhor atividade catalítica, o mesmo foi utilizado para estudar o efeito de diferentes concentrações, sendo assim, o catalisador foi impregnado com 5, 10 e 20 % de cobre.

Nas Figuras 24 e 25 e Tabela 11 são apresentados os resultados obtidos utilizando os catalisadores impregnados com diferentes teores de cobre.

Figura 24: Remoção de COT e DQO pela ozonização catalítica utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, $T = 25^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

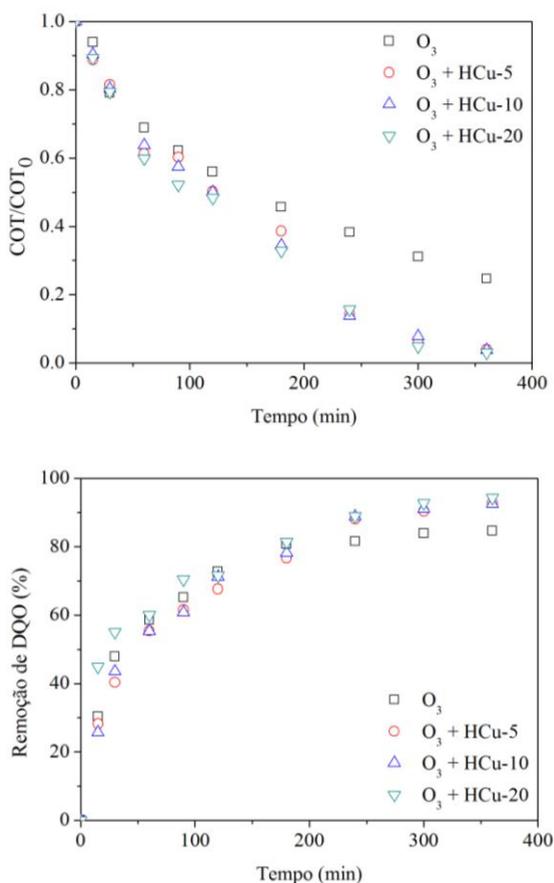


Figura 25: Constante de velocidade de primeira ordem da reação de mineralização do ESR utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre. (pH = 7,0 ± 0,5, T = 25 °C, Vazão de ozônio = 0,063m³·h⁻¹, [Catalisador] = 0,5 g·L⁻¹).

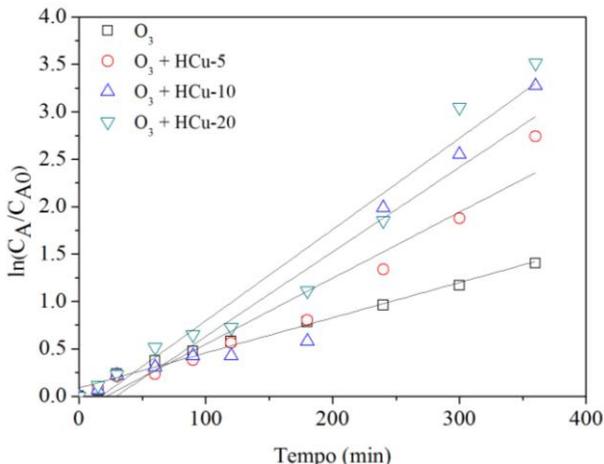
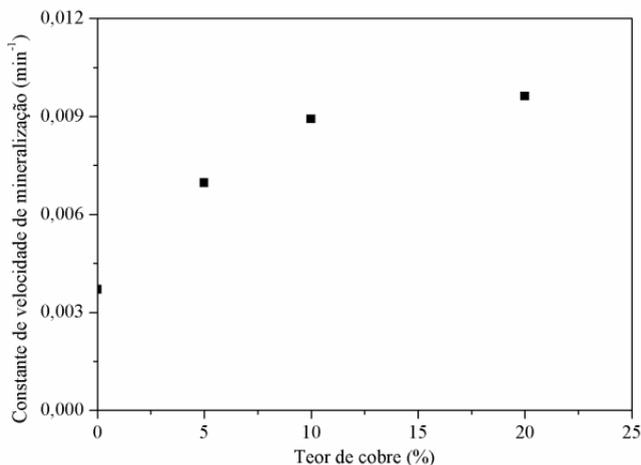


Tabela 11: Remoção de COT e DQO, constante de velocidade k de reação utilizando hematita dopada com diferentes concentrações de cobre.

Catalisador	Remoção COT (%)	Remoção DQO (%)	k (min ⁻¹)	R ²
Sem catalisador	75,37	84,60	0,0037	0,985
HCu-5	93,54	92,47	0,00696	0,943
HCu-10	96,21	92,48	0,00892	0,91
HCu-20	97,10	94,26	0,00962	0,952

As remoções de COT foram de 93,54 %, 96,21 % e 97,1 % para os catalisadores dopados com 5 %, 10 % e 20 % de Cu, respectivamente. A remoção de DQO não aumentou com o aumento de 5 % para 10 % de metal, mas mostrou um aumento de 1,8 % com o aumento de 10 % para 20 % de Cu impregnado. Já a constante de velocidade aumentou 1,88, 2,41 e 2,6 vezes em relação a reação sem catalisador para os catalisadores dopados com 5 %, 10 % e 20 % de Cu, respectivamente. Pode ser melhor observado na Figura 26, que o aumento da constante de velocidade de mineralização com o aumento do teor de cobre tende a um comportamento de saturação.

Figura 26: Constante de velocidade de mineralização para os catalisadores HCu-5, HCu-10 e HCu-20. (pH = $7,0 \pm 0,5$, T = 25 °C, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



A atividade catalítica e a estabilidade de um catalisador para as reações de ozonização depende das propriedades superficiais, como área superficial (MA et al., 2014), quantidade de grupos hidroxilados e água quimissorvida (LV et al., 2010) e carga superficial (MARTINS E QUINTA-FERREIRA, 2009). Os resultados mostrados na Tabela 7 e Figura 26 indicam que não existe uma correlação entre o aumento de atividade e área superficial BET para os catalisadores dopados com cobre. O aumento da concentração de metal no sólido produziu uma diminuição da área superficial BET (Tabela 7), sugerindo que a mineralização do ESR não está associado à área disponível, estando de acordo com o trabalho de Kim (2002).

Os catalisadores dopados com quantidades crescentes de cobre mostraram a presença da fase cristalina CuO (Figura 13), indicando que houve decomposição térmica do nitrato de cobre durante a calcinação a 450°C. Entretanto, como as análises termogravimétricas indicaram, os nitratos não foram completamente decompostos. Assim, uma parte de íons de cobre poderiam lixiviar para a fase aquosa durante as reações, contribuindo para a catálise em fase homogênea.

Para investigar a lixiviação da fase ativa (Cu^{2+}), a importância da reação homogênea e reuso do catalisador foi realizado um estudo de estabilidade e ciclabilidade.

5.3.1. Estabilidade

Dois dos fatores essenciais que devem ser levados em conta antes de uma aplicação em larga escala de processos catalíticos heterogêneos são a estabilidade e a capacidade de reutilização do catalisador. Uma interação fraca entre o catalisador e o suporte irá causar a lixiviação do metal na solução de reação. A perda da parte ativa do catalisador irá reduzir a eficiência de mineralização do composto poluidor. Além da desativação do catalisador, a lixiviação de metais na solução líquida pode tornar-se uma fonte de poluição.

Com o objetivo de quantificar a lixiviação do metal na solução de reação, primeiramente foi analisada a concentração de metal no catalisador por absorção atômica (Tabela 9) e obteve-se uma concentração média de cobre no catalisador HCu-10 igual a 42,41 ppm.

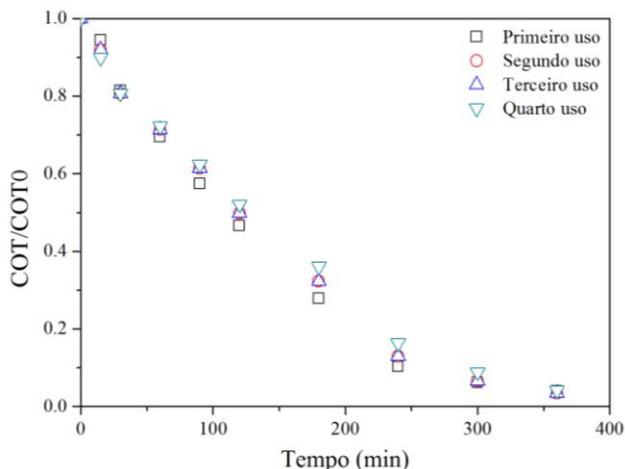
Depois de determinada a concentração de cobre no catalisador, o mesmo foi reutilizado em quatro cinéticas consecutivas. Ao final de cada cinética, amostras da solução de reação foram coletadas e analisadas através de absorção atômica. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos.

Tabela 12: Concentração de cobre lixiviado no reuso do catalisador por três vezes consecutivas.

Reuso	Concentração de cobre lixiviado (ppm)	% de cobre lixiviado
1º uso	0,950	2,24
2º uso	0,654	1,53
3º uso	0,390	0,90
4º uso	0,328	0,77

A fim de estudar o desempenho do cobre, o catalisador foi reutilizado por quatro vezes consecutivas, os resultados obtidos estão apresentados na Figura 27.

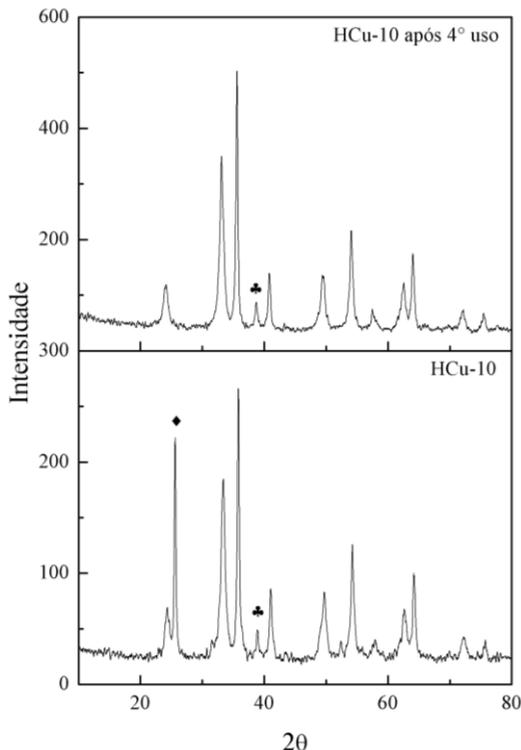
Figura 27: Cinética de mineralização do ESR utilizando o catalisador HCu-10 em quatro ciclos consecutivos. (pH = $7,0 \pm 0,5$, T = 25 °C, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Como mostrado na Figura 27, a reutilização do catalisador indica que há uma progressiva, mas pequena, redução da atividade catalítica, que poderia ser atribuída à pequena lixiviação dos íons cobre do catalisador (Tabela 12). Entretanto, não foi possível determinar se os intermediários produzidos na reação estariam ou não adsorvidos na superfície do catalisador, que também poderia causar diminuição na velocidade da reação.

Após os testes de reutilização, o catalisador foi caracterizado através de DRX para verificar se houve mudanças na estrutura (Figura 28). Analisando os difratogramas do catalisador antes e após o quarto uso verifica-se que não há mudanças na estrutura cristalina da hematita dopada com cobre. A única diferença encontrada é que na amostra de catalisador reutilizado não há presença do composto $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, provavelmente porque foi lixiviado durante as reações. Após os 4 ciclos, ainda é possível verificar que o CuO permanece na estrutura cristalina do catalisador.

Figura 28: Difratomogramas de raios-X dos catalisadores de hematita dopados com 10 % de cobre antes e após o terceiro uso (♦Grossita, ♣CuO).



Os resultados concordam com Liu et al., (2013) que reportaram estudos com catalisadores mistos Fe-Cu-O e concluíram que o catalisador é bastante estável. Outros estudos com catalisadores dopados com manganês ou cobre realizados por Roshaniet al., (2014) indicaram uma pequena lixiviação dos metais da fase ativa, em geral menor do que 1%, com pequena redução da atividade catalítica sendo então também atribuída ao bloqueio dos sítios ativos pelos produtos de oxidação.

5.3.2. Formação de subprodutos: acompanhamento cinético da variação da cor e nitrogênio total

Durante a reação de decomposição catalítica observaram-se alterações de coloração, que rapidamente desapareceram ao longo do tempo, indicando a formação de compostos intermediários de

degradação (Figuras 29 e 30). Trabalhos reportados na literatura sobre a oxidação do ácido benzoico (MANTZAVINOS, 2003; VELEGRAKI E MANTZAVINOS, 2008; PARIENTE, 2008), não apontam alterações colorimétricas durante as reações.

Figura 29: Coloração do efluente nos tempos: 0, 10, 180 e 360 min. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

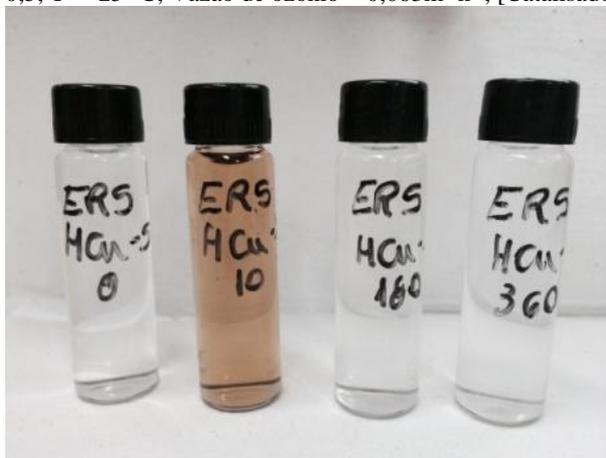
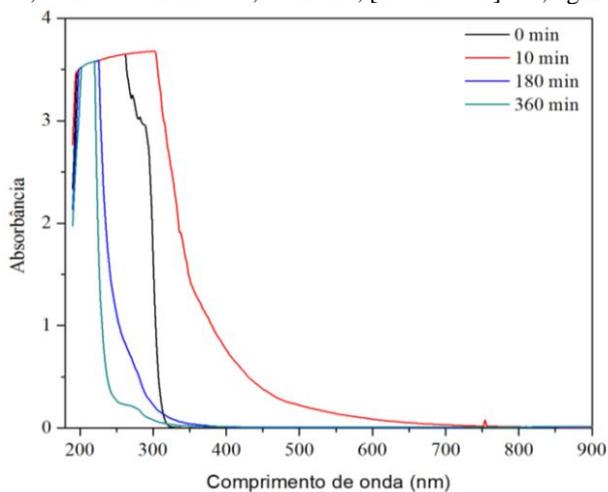
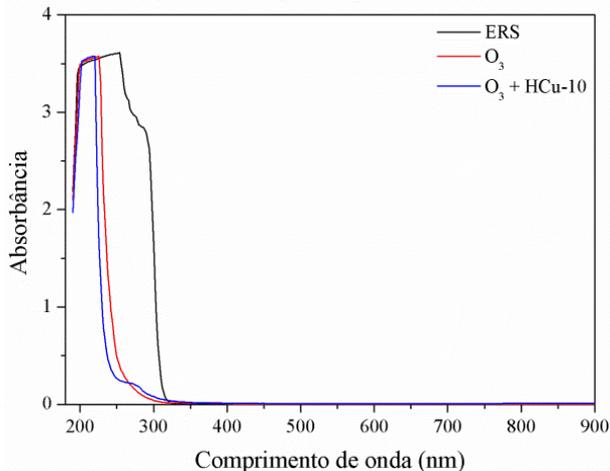


Figura 30: Espectros UV-Vis do ESR na reação de ozonização utilizando o catalisador HCu-10 nos tempos: 0, 10, 180 e 360 min. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Espectros do efluente tratado após 360 minutos de reação na presença e na ausência de catalisador estão apresentados na Figura 31.

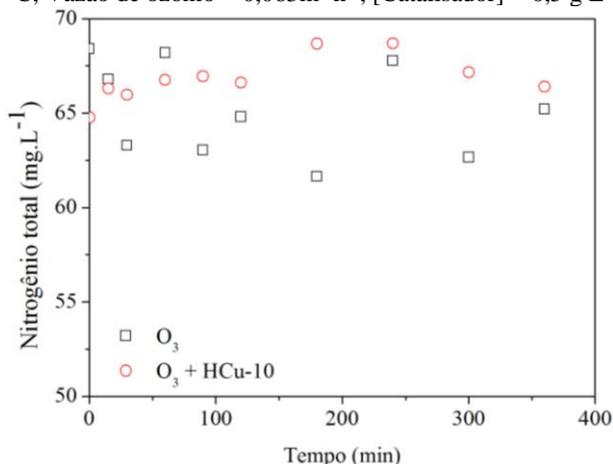
Figura 31: Espectros de UV-Vis do ESR, reação de ozonização e ozonização catalítica aos 360 min de reação. ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).



Nota-se que apesar da reação catalisada mineralizar aproximadamente 21 % a mais que a não catalisada, a degradação do ESR ($\lambda=254\text{ nm}$) é semelhante, ou seja, o que diferencia a reação catalisada da não catalisada são os produtos formados, pois são mais fáceis de degradar.

A remoção de nitrogênio total também foi avaliada e observou-se que este não variou ao longo da reação tanto na reação catalisada quanto na não catalisada (Figura 32).

Figura 32: Valores de Nitrogênio Total obtidos na reação de ozonização e ozonização catalítica utilizando o catalisador HCu-10. (pH = $7,0 \pm 0,5$, T = 25 °C, Vazão de ozônio = $0,063\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$).



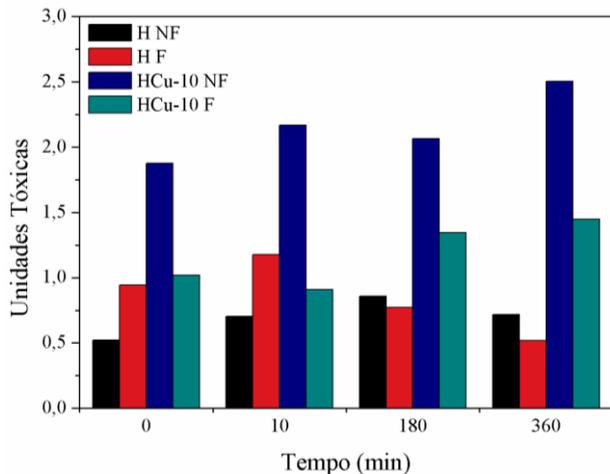
Os valores de NT obtidos simultaneamente com os de COT não apresentaram variação significativa com o decorrer do tempo. Este fato sugere que os átomos de nitrogênio inicialmente presentes nas moléculas de ácido amino benzóico permanecem em solução após a degradação, possivelmente como íons NO_3^- e/ou NH_4^+ ou como subprodutos orgânicos contendo nitrogênio, sem a sua eliminação como nitrogênio gasoso.

5.3.2. Toxicologia aguda utilizando *Vibrio fischeri*

A fim de avaliar a toxicidade aguda das amostras em água ozonizada com e sem catalisador foram determinados os seguintes tempos de coleta: 0, 10, 180 e 360 min. O tempo de 10 min foi escolhido devido a mudança de cor, de incolor para marrom, como já mencionado neste trabalho.

Os resultados obtidos nos testes de toxicidade das nanopartículas estão apresentados na Figura 33.

Figura 33: Toxicidade das nanopartículas H450 e HCu-10 filtradas e não filtradas. (NF = não filtrado; F = Filtrado).

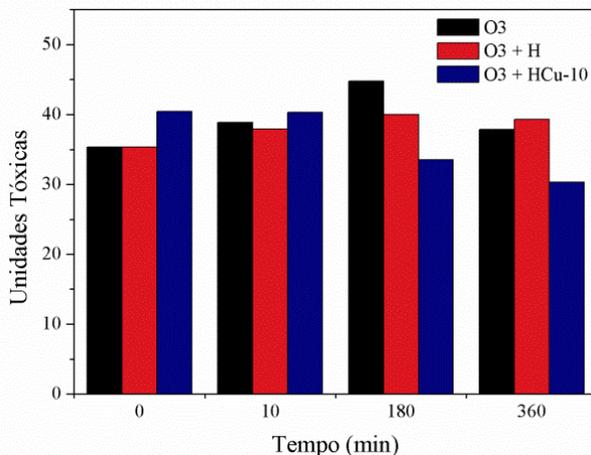


Nota-se que após diferentes tempos de reação as amostras que não foram filtradas (NF) apresentaram unidades tóxicas superiores em relação às amostras filtradas (F). As amostras contendo o catalisador HCu-10 são mais tóxicas que o catalisador não dopado, devido a presença do cobre, aumentando assim a toxicidade do meio.

Para os testes de toxicidade do efluente antes e depois da ozonização catalítica foi necessário diluir 100 vezes as amostras antes das análises, devido a sua alta toxicidade.

Na Figura 33 é possível observar a toxicidade do ESR após tratamento de ozonização na presença ou ausência de catalisador. Após 360 min, observou-se nas reações utilizando catalisador H e sem catalisador praticamente a mesma toxicidade, 39,3 e 37,9 unidades tóxicas, respectivamente. Já a reação com o catalisador HCu-10 apresentou 30,3 unidades tóxicas, cerca de 20 % a menos que a reação de ozonização isenta de catalisador.

Figura 34: Toxicidade do ESR no decorrer da reação de ozonização, ozonização catalítica com H e HCu-10 nos tempos 0, 10, 180 e 360 minutos.



Na Tabela 13 estão apresentados os valores de CE_{50} , UT e a classificação das amostras após o tratamento de ozonização.

Tabela 13: Valores de CE_{50} , UT e classificação das amostras após tratamento de ozonização. (NF = não filtrado; F = Filtrado).

Amostra	CE_{50} (ppm)	UT (100/ CE_{50})	Classificação
H NF	139,70	0,716	LT
H F	193,55	0,517	LT
HCu-10 NF	39,94	2,504	T
HCu-10 F	69,0	1,449	T
O ₃	2,64	37,897	MT
O ₃ + H	2,54	39,299	MT
O ₃ + HCu-10	3,30	30,292	MT

Como já mencionado, a toxicidade final da reação com o catalisador HCu-10 foi 20 % menor que a reação de ozonização, mas não reduziu o suficiente para mudar a classificação, permanecendo muito tóxico como a reação isenta de catalisador.

Observa-se um aumento da toxicidade nos tempos de 10 e 180 minutos para a reação sem a presença de catalisador e a reação catalisada com H. Este aumento de toxicidade também foi evidenciado pelos autores Velegraki e Mantzavinos, (2008), que estudaram a degradação fotocatalítica de uma solução de ácido benzóico $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, utilizando TiO_2 como fotocatalisador. A solução de ácido benzóico

utilizada não apresentou toxicidade aguda utilizando o organismo *Vibrio fischeri*, mas aos 15 e 30 minutos de reação a porcentagem de inibição atingiu valores de 96 e 87 %, respectivamente. Ao decorrer da reação a porcentagem de inibição diminuiu e a solução tornou-se não tóxica aos 60 minutos de reação, provavelmente devido à reação de decomposição dos produtos que foram mineralizados a dióxido de carbono e água.

6. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, a presença dos catalisadores comerciais, da goetita e hematita não aumentaram a velocidade de reação no tratamento do efluente simulado de refinaria utilizando o ozônio como agente oxidante, mas apresentam boa atividade catalítica comprovada através dos testes de decomposição do ozônio.

Dos três metais impregnados, o cobre foi o que apresentou maior atividade catalítica, sendo então realizada a impregnação com diferentes teores deste metal (5, 10 e 20 %). Depois de realizadas as cinéticas e as caracterizações o catalisador HCu-10 foi escolhido para os testes posteriores, visto que através da análise de concentração de metal impregnado realizada no equipamento de absorção atômica este catalisador apresentou uma maior concentração de cobre e alcançou uma constante de velocidade k 1,88 vezes maior que a reação não catalisada.

Os testes de estabilidade e reusabilidade mostraram que ocorre lixiviação do catalisador. Cerca de 5 % de cobre foram lixiviados em quatro reações, ocorrendo uma leve diminuição de velocidade de reação, mas alcançando praticamente o mesmo valor de COT total no final de cada reuso.

Apesar do catalisador HCu-10 apresentar maior toxicidade que a hematita sem a impregnação de metal, ocorreu uma redução de 20 % da toxicidade do efluente tratado em comparação a reação isenta de catalisador.

De uma maneira geral, houve uma redução de dezessete horas de reação em relação à reação isenta de catalisador e uma considerável redução de toxicidade. Conclui-se, portanto, que os catalisadores produzidos a partir dos subprodutos da mineração de carvão são uma alternativa viável para a aplicação na ozonização catalítica.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Investigar o mecanismo de reação de ozonização catalítica com os catalisadores comerciais e os óxidos de ferro obtidos através da drenagem ácida de mina;
2. Investigar as características dos catalisadores que não apresentaram atividade catalítica;
3. Determinar o consumo de ozônio para cada catalisador estudado;
4. Investigar a cinética de ozonização catalítica utilizando nitrato de cobre;
5. Investigar e avaliar o efeito sinérgico dos metais impregnados;
6. Estudar outros métodos de impregnação de metais;
7. Realizar reações utilizando sequestrante de hidroxilas para determinar se ocorrem mudanças na velocidade de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEDAYEM, A.; GUIZA, M.; ABDELMOTTALEB, O. Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: Effect of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 100-109, 2015.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n., p. 818-824, 2004.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION..AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION.WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19. ed. Washington, D.C.: APHA, c1995 1v.

ANDERSEN, S. L. F. **Aplicação de óxidos de ferro produzidos a partir da drenagem ácida de mina na combustação catalítica de compostos orgânicos voláteis**. 2011. 144 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic Properties in Toluene Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2011.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., SANCHIRICO, R., 1999. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters. **WaterResearch**, v. 34, n. 2, p. 620-628, 1999.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; D'AMORE, M. G. The kinetics of Mn(II)-catalysed ozonation of oxalic acid in aqueous solution. **Water Research**, v. 26, n. 7, p. 917-921, 1992.

ANJOS, D. A.; PERUCH, M. G. B.; CASARIL, L.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H.. Synthesis, characterization and adsorption Properties of Iron Oxide Nanoparticles obtained from Acid Mine Drainage. **NanoSMat-Conference**, v. 1, p. 01-08, 2007.

ASSÁLIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, p.76-85, 2007.

ASSÁLIN, Márcia Regina; SILVA, Priscila Lima da. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 24-27, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BELTRÁN, Fernando J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. 1º ed. Badajoz, Spain, Lewis Publishers, 2004.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Ozone-Enhanced Oxidation of Oxalic Acid in Water with Cobalt Catalysts. 2. Heterogeneous Catalytic Ozonation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 14, p. 3218-3224, 2003.

BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Iron type catalyst for the ozonation of oxalic acid in water. **Water Research**, v. 39, p. 3553-3564, 2005.

BENYAHIA, F., ABDULKARIM, M., RAO, M., EMBABY, A **Refinery wastewater treatment: a true technological challenge**, Seventh Annual UAE University Research Conference, 2006.

BERNAL, P. A. M. **Obtenção, caracterização e aplicação de óxidos de ferro como adsorventes para a remoção de contaminantes dissolvidos em água**. 117 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

BISWICK, T.; JONES, W.; PACULA, A.; SERWICKA, E. Synthesis, characterization and anion exchange properties of copper, magnesium, zinc and nickel hydroxyl nitrates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 49-55, 2006.

BRAGA, T. P. **Efeito das propriedades físico-químicas de catalisadores contendo cobre na conversão seletiva do glicerol em**

acetol. 126 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

CANTON, C.; ESPLUGAS, S.; CASADO, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 2, p. 139-149, 2003.

CARLSON-EKVALL, C. E. A.; MORRISON, G. M. Contact toxicity of metals in sewage sludge: evaluation of alternatives to sodium chloride in the microtox® assay. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 17-22, 1995.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Second ed.: Wiley-VCI, 2003. p. 664.

DAI, Q.; WANG, J.; YU, J.; CHEN, J.; CHEN, J. Catalytic ozonation for the degradation of acetylsalicylic acid in aqueous solution by magnetic CeO₂ nanometer catalyst particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 686-693, 2014.

DEZOTTI, Márcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. v.I e II. Ed. Luiz Di Bernardo – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro, Brasil, 1993.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95-105, 2011.

FARRÉ, M. L.; GARCÍA, M. A.-J.; TIRAPU, L.; GINEBREDÁ, A.; BARCELÓ, D. Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert® and Microtox® bioluminescence inhibition assays. **Analytica Chimica Acta**, v. 427, n. 2, p. 181-189, 2001.

FLORES, R. G.; ANDERSEN, S. L. F.; MAIA, L. K. K.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Recovery of iron oxides from acid mine drainage and their application as adsorbent or catalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 53-60, 2012.

GARCÍA, A.; ESPINOSA, R.; DELGADO, L.; CASALS, E.; GONZÁLEZ, E.; PUNTES, V.; BARATA, C.; FONT, X.; SÁNCHEZ, A. Acute toxicity of cerium oxide, titanium oxide and iron oxide nanoparticles using standardized tests. **Desalination**, v. 269, n. 1–3, p. 136-141, 2011.

GENENA, A. K. **Tratamento de efluentes de incubatório de aves por processos de oxidação avançada e avaliação de seus produtos de degradação**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., 2004. A review of technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. Ozonation of Water and Waste Water. Weinheim: Wiley-vch, 2000.

GRACIA, R.; CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; OVELLEIRO, J. L. TiO₂-catalysed ozonation of raw Ebro river water. **Water Research**, v. 34, n. 5, p. 1525-1532, 2000.

GUIMARÃES, I. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; QUEIROZ, P. F.; RAMALHO, T. C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, n. 1, p. 89-93, 2008.

GÜNESF, E. H.; GÜNES, Y.; TALINIE, Í. Toxicity evaluation of industrial and land base sources in a river basin. **Desalination**, v. 226, n. 1–3, p. 348-356, 2008.

HABER, J. Manual on catalyst characterization. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1227-1246, 1991.

HIGA, M. C. **Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos**. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008.

IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Catalytic ozonation for the removal of organic contaminants in water on alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2015.

ISO 11348-3. Determination of the Inhibitory Effect of Water Samples on the Light Emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test), 1999.

JOHNSON, D. B.; HALLBERG, K. B. Acid mine drainage remediation options: a review. **Science of The Total Environment**, v. 338, n. 1-2, p. 3-14, 2005.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639-669, 2003.

KECHINSKI, C. P. **Avaliação do uso de ozônio e de outros tratamentos alternativos para a conservação do mamão papaia (*Carica papaya L.*)**. 2009. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

KIM, S. C. The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. **Journal of hazardous Materials**, v. 91, p. 285-299, 2002.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 123, n. 3, p. 127-137, 10/15/ 2006.

LEE, Y.; KOVALOVA, L.; MCADELL, C. S.; VON GUNTEN, U. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. **Water Research**, v. 64, p. 134-148, 2014.

LEGUBE, B.; KARPEL VEL LEITNER, N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 61-72, 1999.

LIDE, David R. **CRC Handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data.** 74. ed. Boca Raton: CRC Press, 1993.

LIN, C.-K.; TSAI, T.-Y.; LIU, J.-C.; CHEN, M.-C. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and bac advanced treatment system. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 699-704, 2001.

LIU, H.; CHEN, T.; ZOU, X.; QING, C.; FROST, R. L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 115-121, 2013.

LIU, X.; ZHOU, Z.; JING, G.; FANG, J. Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe–Cu–O catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 115, p. 129-135, 2013.

LV, A.; HU, C.; NIE, Y.; QU, J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt and manganese co-doped γ -Fe₂O₃. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 62-67, 2010.

LV, A.; HU, C.; NIE, Y.; QU, J. Catalytic ozonation of toxic pollutants over magnetic cobalt-doped Fe₃O₄ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117–118, p. 246-252, 2012.

MA, F.; GUO, J.-B.; ZHAO, L.-J.; CHANG, C.-C.; CUI, D. Application of bioaugmentation to improve the activated sludge system into the contact oxidation system treating petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 597-602, 2009.

MADEIRA, V. S. **Aproveitamento de resíduos de mineração de carvão para fabricação de produtos com elevado valor agregado.** 2010. 195 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MANTZAVINOS, B. Removal of Benzoic Acid Derivaties from Aqueous Effluents by the Catalytic Decomposition of Hydrogen

peroxide. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 81, n. 2, p. 99-106, 2003.

MARCELLO, R. R.; GALATO, S.; PETERSON, M.; RIELLA, H. G.; BERNARDIN, A. M. Inorganic pigments made from the recycling of coal mine drainage treatment sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 1280-1284, 2008.

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. 2001. 279 f. Dissertação (Mestrado) – Curso Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MARTINS, R. C.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1-2, p. 268-277, 2009.

MATTHIES, R.; APLIN, A. C.; JARVIS, A. P. Performance of a passive treatment system for net-acidic coal mine drainage over five years of operation. **Science of The Total Environment**, v. 408, n. 20, p. 4877-4885, 2010.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, n., p. 1370-1377, 2011.

MRAYYAN, B.; BATTIKHI, M. N. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 120, n. 1-3, p. 127-134, 2005.

MUSTAFA, George Souza. **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**. 1998. 98f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1998.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

NAWROCKI, J. Catalytic ozonation in water: controversis and questions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 465-471, 2013.

OLIVEIRA, Josiane Silva de. **Tratamento da Água Produzida Utilizando a Eletroflotação e o Processo Combinado Eletroflotação/Fenton em Reator de Reciclo Fechado**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2012.

PARIENTE, M. I.; MARTÍNEZ, F.; MELERO, J. A.; BOTAS, J. A.; VELEGRAKI, T.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Heterogeneous photo-fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reactions by-products and coupling with biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1-2, p. 24-32, 2008.

PARK, J.-S.; CHOI, H.; CHO, J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation. **Water Research**, v. 38, n. 9, p. 2285-2292, 2004.

PARK, J.-S.; CHOI, H.; AHN, K-H.; KANG, J-W. Removal mechanism of natural organic matter and organic acid by ozone in the presence of goethite. **Ozone: Science and Engineering**, v. 33, p. 421-430, 2010.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n., p. 421-430, 2010.

PRADHAN, G. K.; PARIDA, K. M. Dramatic enhancement of catalytic activity over transition metal substituted hematite. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 5, p. 1612-1619, 2012.

PUBLICLY AVAILABLE SPECIFICATIONS. Vocabulary – Nanoparticles. PAS71:2005, British Standards, UK.

QI, F.; CHU, W.; XU, B. Ozonation of phenacetin in associated with a magnetic catalyst CuFe₂O₄: The reaction and transformation. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, n. 0, p. 552-562, 2015.

- RECILLAS, S.; GARCÍA, A.; GONZÁLEZ, E.; CASALS, E.; PUNTES, V.; SÁNCHEZ, A.; FONT, X. Use of CeO₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of lead from water: Toxicity of nanoparticles and derived compounds. **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 213-220, 2011.
- REZAEI, E.; SOLTAN, J.; CHEN, N.; LIN, J. Effect of noble metals on activity of MnO_x/γ-alumina catalyst in catalytic ozonation of toluene. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, n. 0, p. 219-228, 2013.
- ROSA, D. F. **Estudo preliminar da degradação de corantes têxteis através de processos oxidativos com ozônio**. 2009. Trabalho de conclusão de curso – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- ROSHANI, B.; MCMASTER, I.; REZAEI, E.; SOLTAN, J. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. **Separation and Purification Technology**, v. 135, n. 0, p. 158-164, 2014.
- ROUT, K.; DASH, A.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Manganese doped goethite: Structural, optical and adsorption properties. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 434-443, 2014.
- SANTOS, J. E. **Difusão e cinética de decomposição do ozônio no processo de fumigação de grãos de milho (*Zea mays*)**. 2008. 64 f. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, 2008.
- SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n., p. 451-460, 2006.
- SCHWARZ, M.; VEVERKA, M.; MICHALKOVÁ, E.; LALÍK, V.; VEVERKOVÁ, D. Utilisation of industrial waste for ferrite pigments production. **Chemical Papers**, v. 66, n. 4, p. 248-258, 2012.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**. Second ed.: Wiley-VCI, 2000. p. 17.

SERNA, C. J.; IGLESIAS, J. E. Nature of protohaematite and hydrohematite. **Journal of Materials Science Letters**, 1986.

SING, K. S.. Reporting physisorption data for gas/solid systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201-2218, 1982.

SOARES, O. S. G. P.; ÓRFÃO, J. J. M.; PORTELA, D.; VIEIRA, A.; PEREIRA, M. F. R. Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1664-1673, 2006.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M.; MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination**, v. 260, n. 1-3, p. 34-38, 2010.

VELEGRAKI, T.; MANTZAVINOS, D. Conversion of benzoic acid during TiO₂-mediated photocatalytic degradation in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 15-21, 2008.

WANG, X.; HUANG, L. A novel one-step method synthesis copper nitrate hydroxide nanorings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. 2, p. s480-s484, 2009.

WANG, H. C.; LIANG, H. S.; CHANG, M. B. Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1781-1787, 2011.

WEI, X.; VIADERO JR, R. C. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for environmental engineering. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 294, n. 1-3, p. 280-286, 2007.

WOLSKA, E. The structure of hydrohematite. **Zeitschrift Fur Kristallographien**, 1979.

WU, C.-H.; KUO, C.-Y.; CHANG, C.-L. Homogeneous catalytic ozonation of C.I. Reactive Red 2 by metallic ions in a bubble column reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 748-755, 6/15/ 2008.

ZHANG, T.; MA, J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 279, n. 1, p. 82-89, 2008.

ZHANG, X.-B.; DONG, W.-Y.; YANG, W. Decolorization efficiency and kinetics of typical reactive azo dye RR2 in the homogeneous Fe(II) catalyzed ozonation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, n. 0, p. 14-23, 2013.

ZHANG, S.; WANG, D.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; FAN, P. Ozonation and Carbon-assisted Ozonation of Methylene Blue as Model Compound: Effect of Solution pH. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, n. 0, p. 493-502, 2013.

ZHU, H.; SHEN, Z.; TANG, Q.; JI, W.; JIA, L. Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 255, n. 0, p. 431-436, 2014.

ZWIENER, C.; FRIMMEL, F. H. Oxidative treatment of pharmaceuticals in water. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1881-1885, 2000.