

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

JULIA DA SILVEIRA SALLA

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS E
ALUMÍNIO APLICADAS COMO CATALISADORES NA
OZONIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS**

**FLORIANÓPOLIS
2017**

Julia da Silveira Salla

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS E
ALUMÍNIO APLICADAS COMO CATALISADORES NA
OZONIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS**

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

Coorientador: Prof. Dr. Humberto
Jorge José

Florianópolis
2017

Salla, Julia da Silveira

Nanopartículas de óxido de manganês e alumínio aplicadas como catalisadores na ozonização de ácidos húmicos / Julia da Silveira Salla ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientadora, Humberto Jorge José. - Florianópolis, SC, 2017.

108 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Ozonização catalítica heterogênea. 3. Óxido de manganês. 4. Óxido de alumínio. 5. Ácidos húmicos. 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.

Julia da Silveira Salla

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE MANGANÊS E
ALUMÍNIO APLICADAS COMO CATALISADORES NA
OZONIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS**

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

Florianópolis, 03 de Março de 2017

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

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

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Coorientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Natan Padoin
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Marco Di Luccio
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr.^a Ticiane Sauer Pokryewick
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

*Dedico:
Aos meus pais, Chico e Silvana, a quem devo tudo o que sou hoje.*

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, professora Regina, pelo exemplo profissional, ensinamentos e com quem partilhei o que era broto daquilo que veio a ser esse trabalho.

Ao professor Humberto, pelo apoio e contribuição na coorientação.

Aos meus pais, Chico e Silvana, a quem sou eternamente grata por tudo o que sempre fizeram para que eu fosse uma pessoa boa e feliz.

Ao Bruno, pessoa com quem amo partilhar a vida. Obrigada pelo carinho e por sua capacidade de sempre me trazer paz.

Aos meus colegas do LEMA, Adrieli, Alessandra, Ana Paula, Gabriela, Gidiane, Gisele, Jaqueline, Leticya, Marcos, Nelson, Raquel, Suélen e Thaís, pela amizade, auxílio e apoio, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Ao Leandro e à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelas análises de BET, BJH e FTIR.

Ao Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de ponto de carga zero.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de DRX.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina pelas análises de MEV.

Ao Professor Richard Landers do Laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UNICAMP pelas análises de XPS.

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

A CAPES pela bolsa de estudos.

*“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original”.*
(Albert Einstein)

RESUMO

A ozonização associada ao uso de catalisadores é proposta como uma tecnologia promissora aplicada ao tratamento de águas e efluentes, na qual há a formação de espécies radicalares altamente reativas e não seletivas, que conduzem a um aumento da razão de mineralização dos poluentes orgânicos. Vários óxidos metálicos têm sido propostos como catalisadores, mas ainda existem diversos aspectos relativos a este processo que precisam ser estudados para que se torne uma alternativa tecnológica para aplicação em larga escala. O objetivo deste trabalho é investigar a eficiência dos óxidos de manganês e de alumínio na ozonização catalítica dos ácidos húmicos, avaliando os efeitos das condições operacionais na taxa relativa de mineralização e oxidação parcial. Os catalisadores foram caracterizados através de análise do ponto de carga zero, área superficial específica (BET), espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A cinética de adsorção dos ácidos húmicos revelou que somente o óxido de alumínio é capaz de adsorver os ácidos húmicos, enquanto que a adsorção em óxido de manganês é muito pequena. Na ozonização não catalítica foi avaliada a influência do pH na reação de mineralização dos ácidos húmicos visando a redução de UV_{254} e VIS_{400} . A taxa da ozonização não catalítica aumenta com o aumento do pH e, em pH 5,5, atingiu-se, respectivamente, 81,4% e 89,3% de remoção da matéria orgânica em 1 h em UV_{254} e VIS_{400} . Os catalisadores foram avaliados quanto à atividade catalítica e o emprego do catalisador de óxido de alumínio resultou na maior mineralização dos ácidos húmicos com 98,8% e 97,1% de mineralização em UV_{254} e VIS_{400} , respectivamente. A taxa da ozonização catalítica dos ácidos húmicos aumenta com o aumento da dosagem dos catalisadores na seguinte ordem: $0,5 \text{ g/L Al}_2\text{O}_3 > 0,1 \text{ g/L Al}_2\text{O}_3 > 0,5 \text{ g/L Mn}_2\text{O}_3 \approx 0,1 \text{ g/L Mn}_2\text{O}_3$. Foi observado que o processo de ozonização catalítica utilizando óxido de alumínio apresentou uma taxa de degradação dos ácidos húmicos 2,3 vezes maior do que a da ozonização não catalítica.

Palavras-chave: Ozonização; catalisador; óxido de manganês; óxido de alumínio; ácidos húmicos.

ABSTRACT

The ozonation associated with the use of catalysts is proposed as a promising technology applied to the treatment of water and effluents, in which there is a formation of species radically highly reactive and non-selective, which has an increase in the mineralization ratio of organic pollutants. Several metal oxides have been proposed as catalysts, but there are still several aspects related to this process that need to be studied to become a technological alternative for large scale application. The goal of this work is to investigate the efficiency of manganese and aluminum oxides in the catalytic ozonation of humic acids, evaluating the effects of operational conditions on relative rate and mineralization and partial oxidation. The catalysts were characterized by point of zero charge analysis, BET surface area, infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The adsorption kinetics of humic acids revealed that only aluminum oxide is capable of adsorbing humic acids, whereas the adsorption on manganese oxide is very small. In non-catalytic ozonation the influence of pH on the humic acid mineralization reaction was evaluated aiming at the reduction of UV₂₅₄ and VIS₄₀₀. The rate of non-catalytic ozonation increases with increasing pH and, at pH 5.5, 81.4% and 89.3% removal of the organic matter were achieved in 1 h in UV₂₅₄ and VIS₄₀₀, respectively. The catalysts were evaluated for catalytic activity and the use of the aluminum oxide catalyst resulted in the higher mineralization of humic acids with 98.8% and 97.1% of mineralization in UV₂₅₄ and VIS₄₀₀, respectively. The rate of catalytic ozonation of humic acids increases by increasing catalyst dosage in the following order: 0,5 g/L Al₂O₃ > 0,1 g/L Al₂O₃ > 0,5 g/L Mn₂O₃ ≈ 0,1 g/L Mn₂O₃. It was observed that the catalytic ozonation process using aluminum oxide achieved a mineralization rate of humic acids 2.3 times greater than non-catalytic ozonation.

Keywords: Ozonation; catalyst; manganese oxide; aluminum oxide; humic acids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas de ressonância do O ₃	32
Figura 2 – Geração de ozônio por descarga por efeito corona	33
Figura 3 – Mecanismo direto e indireto de ozonização	34
Figura 4 – Exemplo de reações diretas do ozônio: (a) cicloadição segundo o mecanismo de Criegee e (b) ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático	34
Figura 5 – Possíveis mecanismos da ozonização catalítica dos ácidos húmicos utilizando Mn ₂ O ₃	44
Figura 6 – Mecanismo reacional sugerido durante a ozonização catalítica com Al ₂ O ₃	46
Figura 7 – Estrutura dos ácidos húmicos de Schulten e Schnitzer (1993)	52
Figura 8 – Esquema da ozonização da MON por via direta e via indireta	53
Figura 9 – Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho	56
Figura 10 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K para a) Mn ₂ O ₃ e b) Al ₂ O ₃	64
Figura 11 – Espectro de FTIR do Al ₂ O ₃ .	66
Figura 12 – Espectro FTIR do Mn ₂ O ₃	66
Figura 13 – Análises de MEV: (a) e (b) Al ₂ O ₃ ; (c) e (d) Mn ₂ O ₃ .	67
Figura 14 – Difratogramas de raios X do Al ₂ O ₃ e Mn ₂ O ₃	68
Figura 15 – Espectro XPS do Mn ₂ O ₃ : a) O 1s; b) Mn 2p _{1/2} e Mn 2p _{3/2} antes do tratamento com ozônio	69
Figura 16 – Espectro XPS do Mn ₂ O ₃ após ozonização: a) O 1s; b) Mn 2p _{1/2} e Mn 2p _{3/2}	70
Figura 17 – Espectro XPS do Al ₂ O ₃ : a) O 1s; b) Al 2p antes do tratamento com ozônio	71
Figura 18 – Espectro XPS do Al ₂ O ₃ após ozonização: a) O 1s; b) Al 2p	72
Figura 19 – Efeito do pH na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio (T = 25 °C; vazão de O ₃ = 0,063 m ³ /h)	73
Figura 20 – Decomposição catalítica do ozônio utilizando diferentes dosagens de Mn ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃ (pH = 5,5; T = 25 °C; vazão de O ₃ = 0,063 m ³ /h).	75

Figura 21 – Ajuste da isoterma de adsorção dos ácidos húmicos sobre Al_2O_3 aos modelos de Langmuir e Freundlich (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 1$ a $0,1$ g/L)	78
Figura 22 – Influência do pH na ozonização dos ácidos húmicos (T = 25 °C; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; [AH] = 50 mg/L; UV_{254})	80
Figura 23 – Influência do pH na ozonização dos ácidos húmicos (T = 25 °C; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; [AH] = 50 mg/L; VIS_{400})	80
Figura 24 – Adsorção dos ácidos húmicos na superfície dos catalisadores Mn_2O_3 e Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L $[\text{Mn}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L)	82
Figura 25 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; UV_{254})	84
Figura 26 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; VIS_{400})	84
Figura 27 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Mn_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Mn}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; UV_{254})	86
Figura 28 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Mn_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Mn}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m ³ /h; VIS_{400})	86
Figura 39 – Relação entre as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem $k_{1\text{-HA}}$ e $k_{1\text{-O}_3}$ diferentes catalisadores (pH 5,5)	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns compostos químicos	32
Tabela 2 – Trabalhos reportados na literatura sobre a ozonização catalítica de ácidos húmicos e NOM	39
Tabela 3 – Composição dos ácidos húmicos utilizado neste trabalho	55
Tabela 4 – Parâmetros da caracterização textural e ponto de carga zero dos catalisadores utilizados neste trabalho	63
Tabela 5 – Composição atômica dos óxidos de alumínio e manganês por EDS	68
Tabela 6 – Valores de k_d , k_{LA} , C_{sat} e C_e em reação de ozonização em água destilada em diferentes pHs ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; vazão de $\text{O}_3 = 0,063\text{ m}^3/\text{h}$)	74
Tabela 7 – Valores de k_{LA} reportados na literatura	74
Tabela 8 – Valores de k_{LA} , k_d , C_{sat} , C_e e k_{het} para reações de ozonização em água destilada com diferentes dosagens dos catalisadores ($\text{pH} = 5,5$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3/\text{h}$)	76
Tabela 9 – Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich ($\text{pH} = 5,5$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{AH}] = 50\text{ mg/L}$; $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ e $[\text{Mn}_2\text{O}_3] = 1$ a $0,1\text{ g/L}$).....	78
Tabela 10 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da ozonização dos ácidos húmicos em diferentes pHs ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3/\text{h}$; $[\text{AH}] = 50\text{ mg/L}$)	81
Tabela 11 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da ozonização não catalítica e catalítica dos ácidos húmicos ($\text{pH} = 5,5$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{AH}] = 50\text{ mg/L}$; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1^{(a)}$ e $0,5^{(b)}\text{ g/L}$; $[\text{Mn}_2\text{O}_3] = 0,1^{(c)}$ e $0,5^{(d)}\text{ g/L}$; vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3/\text{h}$).....	88

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS	Absorbância
AH	Ácidos húmicos
b	Constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Holenda
C	Concentração do composto
C ₀	Concentração inicial do composto
C _e	Concentração de ozônio no estado estacionário
C _{eq}	Concentração de soluto no equilíbrio
C _{O3}	Concentração de ozônio dissolvido
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
C _{sat}	Concentração de saturação de ozônio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
k _f	Constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção
k	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
k _d	Constante de decomposição do ozônio
k _{het}	Constante de decomposição catalítica do ozônio
k _{L,a}	Constante de transferência de massa volumétrica
k _T	Constante de velocidade de decomposição do ozônio
L	Caminho óptico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MON	Matéria Orgânica Natural
n	Constante de Freundlich relacionada à intensidade de adsorção
pH _{pzc}	pH no ponto de carga zero
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
q	Massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente
q ₀	Constante de Langmuir que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada
R ²	Coefficiente de determinação
T	Temperatura
t	Tempo

UV ₂₅₄	Absorbância no comprimento de onda de 254 nm
UV-Vis	Ultravioleta-visível
V	Volume
VIS ₄₀₀	Absorbância no comprimento de onda de 400 nm
w	Massa
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
ϵ	Coefficiente de extinção molar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 OBJETIVOS	29
2.1 Objetivo Geral	29
2.2 Objetivos Específicos	29
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
3.1 OZONIZAÇÃO	31
3.1.1 Mecanismos de reação com ozônio	33
3.1.2 Ozonização catalítica	36
3.1.2.1 Ozonização catalítica homogênea	36
3.1.2.2 Ozonização catalítica heterogênea	37
3.2 CATALISADORES NANOESTRUTURADOS APLICADOS AO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	43
3.2.1 Óxido de manganês e óxido de alumínio como catalisadores do processo de ozonização	43
3.3 CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE OZÔNIO	47
3.4 ADSORÇÃO	48
3.5 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	49
3.5.1 Ácidos húmicos	50
3.5.2 Ozonização dos ácidos húmicos	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 MATERIAIS	55
4.1.1 Ácidos húmicos	55
4.1.2 Catalisadores	55
4.1.3 Reator e ozonizador	55
4.2 MÉTODOS	56
4.2.1 Absorção e decomposição não catalítica e catalítica do O₃ em água	56

4.2.2 Determinação da concentração de O₃ dissolvido em água em diferentes pHs.....	57
4.2.3 Avaliação dos parâmetros de transferência de massa e solubilidade do ozônio.....	57
4.2.4 Equilíbrio de adsorção de ácidos húmicos sobre Al₂O₃ e Mn₂O₃.....	58
4.2.5 Cinética de ozonização não catalítica e catalítica dos ácidos húmicos	59
4.3 ANÁLISES	60
4.3.1 pH	60
4.3.2 Medidas espectrofotométricas UV-VIS.....	60
4.3.3 Caracterização dos catalisadores.....	60
4.3.3.1 Área superficial BET, distribuição do diâmetro de poros e volume total de poros.....	60
4.3.3.2 Ponto de Carga Zero.....	61
4.3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	61
4.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS).....	61
4.3.3.5 Difração de Raios-X (DRX).....	61
4.3.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E EFEITO DO OZÔNIO NAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS.....	63
5.1.1 Caracterização Textural e Ponto de Carga Zero	63
5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)	65
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS).....	67

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)	68
5.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	69
5.2 ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO NÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM ÁGUA	72
5.3 ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM ÁGUA	74
5.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM Al₂O₃ E Mn₂O₃	77
5.5 OZONIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS	79
5.5.1 Efeito do pH na ozonização não catalítica dos ácidos húmicos.....	79
5.6 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS	81
6 CONCLUSÕES	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas, principais componentes da matéria orgânica natural (MON) presente tanto no solo quanto na água, são compostos de elevada massa molecular (TURKAY; INAN; DIMOGLO, 2014). Cerca de 80% da composição das substâncias húmicas são de ácidos húmicos (TRELLU et al. 2016). Devido à natureza complexa e à presença de constituintes aromáticos, os ácidos húmicos são altamente resistentes à degradação por métodos de tratamento convencionais das águas (STOYANOVA et al., 2006).

A ozonização é uma importante tecnologia que pode ser aplicada no tratamento de águas de abastecimento, águas residuais e efluentes industriais devido a sua elevada capacidade de oxidação, remoção de cor, odor e desinfecção (ROSAL; RODRIGUEZ; ZERHOUNI, 2006). Por essa razão, a ozonização é uma possibilidade de tratamento para a remoção da cor e para a degradação de compostos orgânicos, dentre eles os ácidos húmicos. Na degradação dos ácidos húmicos, o ozônio provoca diversas alterações estruturais, que contribuem para a remoção da cor e absorção da luz devido à despolimerização, redução do conteúdo de carbono orgânico total, diminuição das frações de alta massa molar e aumento das funções oxigenadas das moléculas orgânicas (SEREDYŃSKA-SOBECKA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2006).

No entanto, a ozonização por si só geralmente não é capaz de atingir a completa remoção da carga orgânica presente no meio devido, principalmente, ao caráter seletivo das reações com ozônio e à baixa solubilidade do gás na água, levando a uma baixa razão entre a quantidade de ozônio necessária e quantidade de matéria degradada (ASSALIN; DURÁN, 2006).

A ozonização associada ao uso de catalisadores tem sido proposta como uma promissora tecnologia aplicada ao tratamento de águas, na qual as propriedades oxidativas do ozônio são combinadas com as propriedades adsorptivas e oxidativas dos catalisadores em fase sólida, levando à formação de espécies radicalares altamente reativas e não seletivas e a um aumento da razão de mineralização dos poluentes orgânicos (ASSALIN; DURÁN, 2006).

Apesar dos diversos trabalhos reportados na literatura sobre a ozonização catalítica, o mecanismo dos processos catalíticos ainda é desconhecido (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010). O entendimento do mecanismo da ozonização catalítica é essencial para que esta tecnologia possa ser utilizada em escala industrial.

Diversos óxidos metálicos são estudados como possíveis catalisadores para processo de ozonização, entre eles estão o óxido de manganês (Mn_2O_3), o óxido de alumínio (Al_2O_3), o dióxido de titânio (TiO_2), óxidos de ferro, cério, cobalto, entre outros.

O emprego dos óxidos de manganês e de alumínio é de grande interesse devido ao baixo custo, ampla disponibilidade natural, baixa toxicidade e bom desempenho quando utilizados em combinação com processos oxidativos (WANG; LIANG; CHANG, 2010; NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

Em trabalhos desenvolvidos pelo Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina, Nogueira (2014) utilizou óxidos de ferro, que se diferenciaram a partir da temperatura aplicada no tratamento térmico, na ozonização catalítica de sulfametoxazol e Scaratti (2015) utilizou hematita dopada com cobre, zinco e prata na ozonização catalítica de um efluente petroquímico sintético. Outros estudos realizados por Centurião (2017) sobre o uso de óxidos de manganês e de cério mostraram que o efeito catalítico é pequeno e que as condições operacionais deveriam ser estudadas com mais detalhes, pois a importância do pH, da adsorção na superfície do sólido e da área superficial BET ainda não foram completamente entendidos.

Tendo em vista esses aspectos e dando continuidade às linhas de pesquisa do Laboratório de Energia e Meio Ambiente da Universidade Federal de Santa Catarina, esse trabalho objetiva investigar a aplicação de nanopartículas de óxido de manganês e de alumínio como catalisadores no tratamento por ozonização dos ácidos húmicos, avaliar suas características físico-químicas e atividade catalítica visando a completa mineralização e remoção da cor de ácidos húmicos dissolvidos em água.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é investigar a atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de manganês (Mn_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3) como catalisadores no tratamento por ozonização de efluentes líquidos, tomando-se os ácidos húmicos como composto modelo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os catalisadores por meio das técnicas de: área superficial específica, ponto de carga zero, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria por energia dispersiva, difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons de raios X.
- Avaliar a influência dos aspectos de transferência de massa do ozônio em água sob diferentes condições de pH, tipo e dosagem de catalisador.
- Avaliar a capacidade adsortiva do Al_2O_3 e do Mn_2O_3 utilizando os ácidos húmicos como composto modelo.
- Avaliar a cinética da ozonização não catalítica dos ácidos húmicos, estudando o efeito do pH inicial.
- Determinar experimentalmente a atividade catalítica das nanopartículas de Mn_2O_3 e Al_2O_3 na ozonização dos ácidos húmicos, estudando o efeito da dosagem e correlacionando-as com as características físico-químicas dos catalisadores.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os POAs são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com alto poder oxidante, capaz de promover a degradação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos de forma rápida e não seletiva, dando início a uma série de reações de degradação que resultam em uma completa oxidação produzindo espécies como CO_2 e H_2O . Quando a oxidação é parcial, devido à presença insuficiente de radicais livres ou alta recalcitrância dos compostos orgânicos, pode ocorrer oxidação parcial, que na maioria das vezes aumenta biodegradabilidade dos poluentes (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

3.1 OZONIZAÇÃO

Dentre os POA conhecidos, a ozonização já é considerada como sendo uma tecnologia de tratamento bastante promissora. Inúmeras aplicações em escala real já podem ser encontradas tanto na área de tratamento de águas de abastecimento como em tratamento de efluentes industriais, devido ao desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala de custo não proibitivo (ALMEIDA et al., 2004; ASSALIN; DURÁN, 2006).

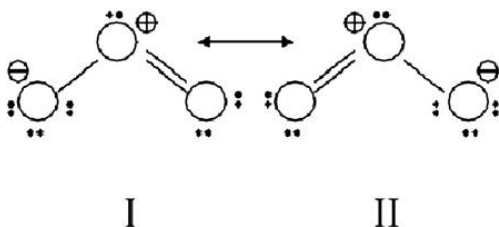
Quando comparado com outros oxidantes, o ozônio possui alta eficiência de remoção de compostos orgânicos, com menor formação de subprodutos e não é considerada uma fonte intrínseca de poluição, diferente de outros oxidantes comumente empregados, como o permanganato e o cloro, que costumam levar à formação de subprodutos (íons de metais pesados e compostos organoclorados, respectivamente). Isso o torna uma excelente técnica para eliminação de microrganismos, uma vez que, seu produto preferencial de degradação é o oxigênio (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

A literatura é bastante extensa na demonstração do uso do ozônio no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, tais como compostos fenólicos (VITTENET et al., 2014), agrotóxicos (QIANG et al., 2010), fármacos (LEE et al. 2014), compostos coloridos (ZHANG et al., 2013; ZHU et al. 2014), MON (TREGUER et al., 2010), entre outros.

O ozônio (O_3), descoberto por Schöbein em 1840, é uma forma alotrópica formada por três átomos de oxigênio (SOUZA, 2010) e sua estrutura pode ser vista na Figura 1. As cargas positivas no átomo central do oxigênio explicam o caráter eletrofílico do ozônio. Por outro lado, o excesso de cargas negativas presentes nos átomos terminais conferem um

caráter nucleofílico ao ozônio. Dessa forma, estas propriedades o tornam um composto extremamente reativo (BELTRÁN, 2004; VAN GELUWE; BRAEKEN; BRUGGEN, 2011).

Figura 1 – Estruturas de ressonância do O₃.



Fonte: Van Geluwe, Braeken e Bruggen (2011).

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010) devido ao seu alto potencial de oxidação, conforme apresentado na Tabela 1.

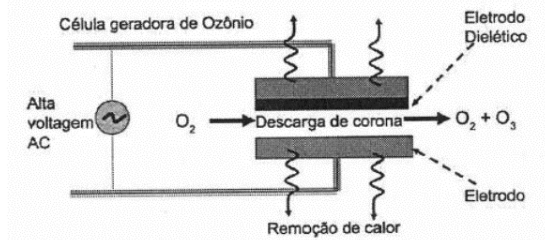
Tabela 1 – Potencial de oxidação de alguns compostos químicos.

Espécie Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
Flúor	2,87
Radical •OH	2,80
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,70
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Oxigênio Molecular	1,23

Fonte: Adaptado de Souza (2010).

Por ser um gás instável sob condições normais de temperatura e pressão, o ozônio é gerado *in situ* e próximo ao ponto em que será utilizado (DEZOTTI, 2008). Atualmente, o método mais empregado para a geração de ozônio é a descarga elétrica, também conhecido por descarga por efeito corona, mostrada na Figura 2.

Figura 2 – Geração de ozônio por descarga por efeito corona.



Fonte: Dezotti (2008).

Neste sistema, 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 (SCARATTI, 2015).

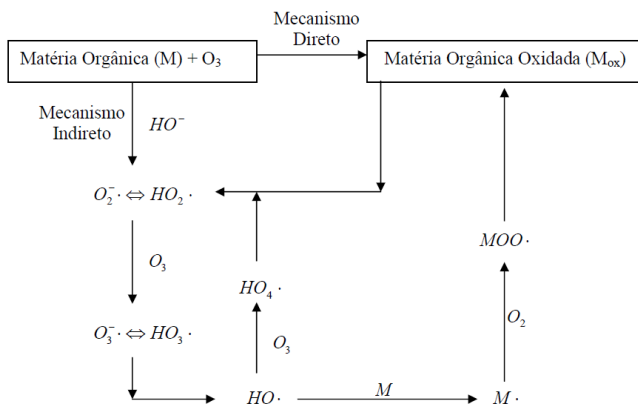


Dentre as principais limitações da ozonização, destaca-se a baixa solubilidade do ozônio em água, diminuindo a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, levando a uma baixa razão entre a concentração de ozônio e a quantidade de matéria degradada. Outro fator é a alta seletividade das reações com o ozônio, especialmente em condições de pH ácido. De modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos poluentes em pH menor que 7, o ozônio reage preferencialmente com compostos insaturados como alquenos, alquinos e anéis aromáticos, por exemplo (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

3.1.1 Mecanismos de reação com ozônio

A ozonização envolve dois mecanismos de reação: o ataque direto do ozônio molecular, que ocorre preferencialmente sob condições ácidas ($pH \leq 4$), e o ataque indireto por meio dos radicais $\bullet OH$ formados na decomposição do ozônio, que ocorre preferencialmente sob condições básicas ($pH \geq 10$). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas) com pH em torno de 7, ambos mecanismos podem estar simultaneamente presentes (Figura 3).

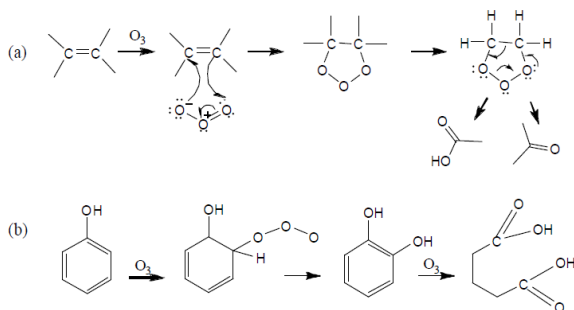
Figura 3 – Mecanismo direto e indireto de ozonização.



Fonte: Adaptado de Mahmoud e Freire (2007).

A velocidade das reações de oxidação por meio da ação do ozônio molecular geralmente tem constantes cinéticas relativamente baixas, com valores típicos entre 10^{-1} e $10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dependendo das espécies envolvidas (BELTRÁN, 2004). Exemplos de mecanismos da ozonização direta podem ser vistos na Figura 4.

Figura 4 – Exemplo de reações diretas do ozônio: (a) cicloadição segundo o mecanismo de Criegee e (b) ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.



Fonte: Mahmoud e Freire (2007).

As reações diretas de cicloadição resultam da combinação de duas moléculas para formar uma terceira. Neste tipo de reação, também

conhecida por ozonólise, o ozônio reage com compostos insaturados segundo o mecanismo de Criegee, apresentado na Figura 4 (a).

Observa-se na Figura 4 (b) que na reação direta via substituição eletrofílica, o ozônio (agente eletrofílico) ataca uma molécula orgânica (composto aromático, por exemplo) na posição nucleofílica, resultando na substituição de uma parte da molécula (por exemplo, átomo ou grupo funcional). Esta reação é base da ozonização de compostos aromáticos como fenóis e aminas. De acordo com a natureza do grupo a ser substituído (por exemplo, grupos OH⁻, NO₂⁻, Cl⁻), a reação de substituição pode ocorrer em diferentes pontos nucleofílicos do anel aromático (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Em geral, as reações de ozonização direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O, sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Essa questão pode ser contornada se a reação de oxidação ocorrer pela reação com radicais livres (especialmente o radical •OH), espécies muito reativas e com baixa seletividade, que reagem com a maior parte das moléculas orgânicas com velocidades elevadas (GLAZE, 1987; ANDREOZZI et al., 1999; NOGUEIRA, 2014). Devido a estas vantagens, o emprego do ozônio visando a formação de radicais livres é muito mais versátil e costuma ser a forma mais empregada. Isso pode ser alcançado quando ozônio é usado em combinação com um catalisador, sob ação da luz UV ou pelo ajuste do pH.

O aumento do pH costuma ser a metodologia mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010). As reações indiretas são predominantes em meio alcalino e ocorrem entre espécies de radicais livres formados pela decomposição do ozônio com compostos presentes na água, sendo o radical •OH a espécie principal (Figura 3). Tratam-se de reações não seletivas, capazes de degradar compostos orgânicos 10⁶ a 10⁹ vezes mais rápido que conhecidos agentes oxidantes, como o H₂O₂ e o próprio O₃ (WEI et al. 2011; NOGUEIRA, 2014).

A composição e propriedades químicas da matéria orgânica dissolvida na água, como a hidrofiliabilidade e a hidrofobicidade e o comportamento ácido/base (GONG; LIU; SUN, 2008; WANG et al., 2017), solubilidade e biodegradabilidade (TREGUER et al., 2010) são alterados durante o processo de ozonização.

3.1.2 Ozonização catalítica

O uso de catalisadores no processo de ozonização tem sido apontado como uma forma de resolver os problemas de seletividade e de transferência de massa existentes no processo de ozonização convencional de contaminantes orgânicos em meio aquoso, aumentando a eficiência do processo com menor consumo de ozônio (BRITTO; RANGEL, 2008).

Esses processos alternativos de ozonização catalisados por metais sob diversas formas (íons, sais, óxidos ou metais suportados) são investigados no tratamento dos compostos orgânicos. Esses processos podem ser classificados como: ozonização catalítica homogênea e ozonização catalítica heterogênea.

3.1.2.1 Ozonização catalítica homogênea

Na ozonização catalítica homogênea, íons metálicos dissolvidos são utilizados como catalisadores do processo de oxidação dos compostos orgânicos. A decomposição do ozônio em meio aquoso pode ser iniciada pela presença de íons metálicos e a sua utilização no tratamento de águas e efluentes por ozônio resultam em um aumento na razão de degradação da carga orgânica e na redução no consumo de ozônio (ASSALIN; DURÁN, 2006).

Diversos íons de metais de transição podem ser empregados para este fim, destacando-se: Fe (II), Mn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Ag (I), Cr (III), Zn (II) (SUI et al., 2012). 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). Como o mecanismo da ozonização catalítica envolve reações com os radicais livres contendo oxigênio, é possível atingir elevadas taxas de mineralização da matéria orgânica (ASSALIN; DURÁN, 2006).

Entretanto, a utilização desses íons como catalisadores deve ser feita com cautela, pois em geral, são tóxicos ao meio ambiente, mesmo em baixas concentrações.

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

Porém, o mecanismo do processo de ozonização catalítica ainda não está completamente estabelecido e pode variar em função do tipo de espécie metálica empregada, pH e composto-alvo (MAHMOUD; FREIRE, 2007).

Algumas limitações como a dificuldade de separação do catalisador solúvel e a necessidade de técnicas de remoção dos íons utilizados devido a sua toxicidade estão associadas ao uso desta técnica. A fim de solucionar os problemas do uso de catalisadores dissolvidos, é proposta a utilização de catalisadores sólidos e insolúveis em meio aquoso.

3.1.2.2 Ozonização catalítica heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea foi desenvolvida por volta de 1970, mas somente nos últimos 20 anos o processo tem despertado o interesse dos pesquisadores. Entre os catalisadores mais utilizados estão Al_2O_3 , óxidos de manganês (MnO_2 , Mn_2O_3), óxidos de ferro, metais (Cu, Ru, Pt, Co) suportados (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2), zeólitas modificadas com metais e carvão ativado (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010).

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

Segundo Nawrocki e Fijolek (2013), existem basicamente três mecanismos possíveis para a ozonização catalítica em sistemas heterogêneos:

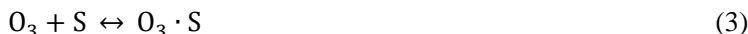
- a) adsorção do ozônio na superfície do catalisador levando à formação de espécies ativas que reagem com moléculas orgânicas não adsorvidas;
- b) adsorção da matéria orgânica na superfície do catalisador e sua posterior reação com ozônio dissolvido;
- c) adsorção do ozônio e da molécula orgânica na superfície do catalisador e sua posterior interação.

A eficiência do processo de ozonização catalítica heterogênea depende de fatores como as propriedades da superfície do catalisador utilizado e o pH da solução, que influenciam diretamente nos sítios ativos da superfície do catalisador, os quais possuem efeito direto sobre a

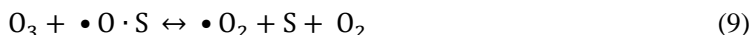
capacidade de adsorção desses óxidos metálicos em relação às moléculas orgânicas, e nas reações de decomposição do ozônio em meio aquoso. Além disso, é necessário que o catalisador seja estável em fase aquosa, sendo completamente insolúvel e sem a possibilidade de liberação de íons metálicos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (MAHMOUD; FREIRE, 2007; LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999).

As Equações 3 a 9 mostram as reações na superfície em meio ácido, que levam à adsorção do ozônio na superfície do óxido metálico resultando na produção de oxigênio, e em meio básico, resultando na decomposição do ozônio em espécies radiculares ($S =$ sítio ativo da superfície do óxido metálico) (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓLEK; NAWROCKI, 2003).

Meio ácido:



Meio básico:



Dentre as vantagens do uso de catalisadores heterogêneos em relação aos homogêneos, pode-se citar a facilidade de separação do catalisador do meio reacional, a possibilidade de reuso do catalisador, além de maiores velocidades de oxidação (ASSALIN; DURÁN et al., 2006).

Na Tabela 2 é possível verificar trabalhos reportados na literatura nos últimos anos, nos quais são utilizados diferentes catalisadores de óxidos metálicos na ozonização dos ácidos húmicos e da MON, indicando também as condições de cada processo e suas principais conclusões.

Tabela 2 – Trabalhos reportados na literatura sobre a ozonização catalítica de ácidos húmicos e MON.

Catalisador	Dosagem do Catalisador	Composto Orgânico	Dosagem do Composto Orgânico	pH	Principais Conclusões	Referências
FeOOH MgO CeO ₂	0,1 g/L	MON	2,68 mg/L	7,5	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção maior para o MgO (9,2%). - Redução UV₂₅₄: O₃/CeO₂ (69,6%) > O₃ (66,8%) > O₃/MgO (49,8%) > O₃/FeOOH (43,1%). - A ozonização direta predominou na reação de degradação da MON. - Segundo os autores, a adsorção da MON na superfície dos catalisadores inibiu a formação de radicais •OH. - A ozonização catalítica contribuiu para a diminuição do tempo de reação e para uma maior eficiência de remoção da NOM. 	Wang et al. (2016)
TiO ₂	0,25 g/L	Ácidos húmicos	25 mg/L	5,5-6,0	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção de 20% dos ácidos húmicos na superfície do TiO₂. - Este fato contribuiu para a eficiência da ozonização catalítica. - Ao final de 2 h, a ozonização catalítica ultrapassou 90% de remoção. 	Turkay, Inan e Dimoglo (2014)
CuO	0,25 g/L	Ácidos húmicos	25 mg/L	5,3	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção pode ser desprezada. - Em 1 h de reação, foram atingidos valores superiores a 90% de degradação dos ácidos húmicos de UV₂₅₄ e VIS₄₀₀. 	Turkay, Inan e Dimoglo (2014)

					<p>- Os autores concluíram que o O₃ se liga à superfície do CuO por meio de transferência de densidade eletrônica.</p> <p>Em seguida, o oxigênio atômico adsorvido reage com H₂O e forma dois radicais •OH, que iniciam a ozonização catalítica heterogênea dos ácidos húmicos. Assim, as reações superficiais entre o ozônio e o catalisador determinam o mecanismo da ozonização catalítica.</p>	
Óxido de Fe-Mn TiO ₂ /α-Al ₂ O ₃	1,25 g/L	MON	8,2 – 11,2 mg/L	8,1- 8,5	<p>- Ozonização levou à remoção de 50% de UV₂₅₄ e 15% de DOC.</p> <p>- Adsorção foi maior para o Fe-Mn e levou à remoção de 31% em relação à UV₂₅₄ e 19% em relação ao DOC.</p> <p>- O óxido de Fe-Mn se mostrou mais eficiente na ozonização catalítica da MON, com remoção de UV₂₅₄ e DOC de 78% e 28%, respectivamente.</p> <p>- Os autores concluíram que o pH_{pzc} do catalisador é um fator importante que influencia os efeitos da ozonização catalítica, uma vez que o pH pode alterar a carga do grupo hidroxilo da superfície do catalisador em estados protonados, desprotonados ou neutros.</p>	Chen e Wang (2014)

					Além disso, o tipo de catalisador, área BET e tamanho de partícula também são fatores importantes na ozonização catalítica.	
FeOOH	0,1 g/L	MON	$10,0 \pm 0,2$ mg/L	7,0	<p>- Quatro frações de MON foram isoladas da água natural de um rio, duas hidrofóbicas e duas hidrofílicas.</p> <p>- Entre 4,2 e 10,2% das frações podem ser adsorvidas na superfície do FeOOH.</p> <p>- Em relação à remoção de COD, a ozonização catalítica apresentou aumento de remoção para todas as frações da MON, tendo seus melhores resultados para as frações hidrofílicas, atingindo 30,9%.</p> <p>- Segundo os autores, na ozonização catalítica das frações hidrofílicas, mais ozônio pode ser decomposto por FeOOH e produzir radicais livres mais eficientes na mineralização da carga orgânica.</p> <p>- Em relação à UV₂₅₄, a ozonização catalítica atinge até 66,7% de remoção contra 41,7% da ozonização não catalítica.</p> <p>- A destruição das estruturas aromáticas e duplas ligações da MON se dá pelo</p>	Zhang et al. (2008)

					ataque eletrofílico do ozônio. A ozonização catalítica melhora a remoção de UV ₂₅₄ devido à geração de radicais •OH, bem como a reação das frações da MON com o ozônio na superfície adsorvida.	
Fe/MgO Fe/Al ₂ O ₃ Fe/SiO ₂ Fe/ZrO ₂	0,25 g/L	Ácido húmicos	50 mg/L	8,5- 9,1	<ul style="list-style-type: none">- O catalisador de Fe/MgO mostrou ser o mais eficiente, apresentando mais de 90% de remoção de UV₂₅₄ em 30 min de reação.- Os autores concluíram, por análise de cromatografia de permeação em gel, que os ácidos húmicos com maior massa molecular são decompostos em compostos orgânicos de menor peso molecular.- Foi proposto pelos autores que os ácidos húmicos adsorvidos na superfície do Fe/MgO podem ser decompostos por radicais ativos nos íons Fe do catalisador.	Lee et al. (2005)

3.2 CATALISADORES NANOESTRUTURADOS APLICADOS AO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

Como já mencionado neste trabalho, a maioria dos catalisadores propostos nos processos de ozonização catalítica heterogênea são óxidos metálicos, tais como: Fe_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , geralmente em dimensões nanométricas (QIN; LI; QI, 2009).

Os nanocatalisadores metálicos exibem alta atividade catalítica devido à melhor relação superfície/volume, e promovem a geração de espécies reativas ricas em elétrons como O_2^\bullet , HO_2^\bullet e HO^\bullet durante o processo de ozonização (ZHAO et al., 2009).

Dessa forma, a utilização de compostos nanoestruturados de óxidos metálicos, como os óxidos de manganês e alumínio tratados nesse trabalho, mostra-se como uma tecnologia propícia ao tratamento de compostos orgânicos via ozonização catalítica.

3.2.1 Óxido de manganês e óxido de alumínio como catalisadores do processo de ozonização

O manganês é um elemento químico do grupo dos elementos de transição. O metal está distribuído em diversos ambientes geológicos e disperso em uma variedade de rochas sob a forma de óxidos. Os óxidos constituem as mais importantes fontes naturais e comerciais do metal, destacando-se a pirolusita (MnO_2) e a manganita (Mn_2O_3), ambos contendo 62% de manganês (SAMPAIO et al., 2008).

Os óxidos de manganês (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e MnO) são frequentemente utilizados como catalisadores altamente eficazes em reações de ozonização catalítica (FARIA et al., 2008).

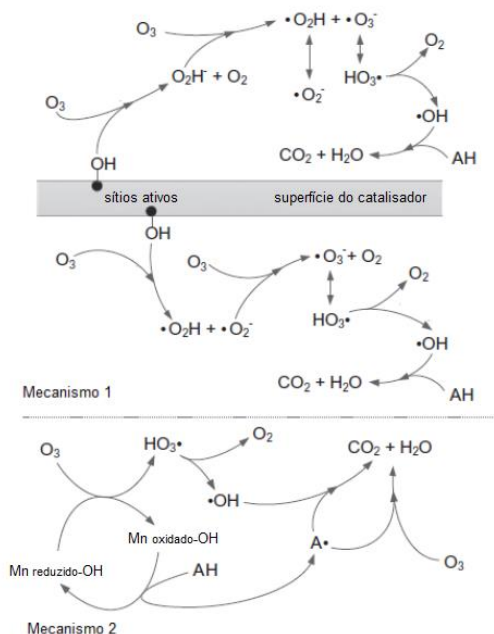
A atividade catalítica dos óxidos de manganês é, principalmente, devida a presença de átomos de oxigênio nas camadas superficiais do sólido. Em óxidos de manganês termodinamicamente menos estáveis, como o $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, essa presença é menor. As estruturas mais estáveis termodinamicamente ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$) são cristalograficamente melhor ordenadas (GIL; GANDÍA; KORILI, 2004).

As principais vantagens dos óxidos de manganês são: baixo custo devido a sua abundância natural, compatibilidade ambiental e baixa toxicidade e, principalmente, atividade catalítica frente a ozonização de compostos orgânicos (FREJLICH, 2015).

Diferentes mecanismos têm sido postulados para explicar o efeito do Mn_2O_3 na ozonização catalítica de compostos orgânicos (HUANG et al., 2017). No mecanismo 1 da Figura 5, a reação se inicia pela adsorção

do ozônio na superfície do Mn_2O_3 seguida pela decomposição catalítica para produzir radicais livres ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, $\bullet\text{O}_2^-$). O ozônio poderia ser decomposto para formar $\bullet\text{O}$, que reage com os grupamentos superficiais OH ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$) para formar O_2H^- . O ânion O_2H^- reage com outra molécula de O_3 para gerar $\bullet\text{O}_2\text{H}$ que, subsequentemente, reage com outra molécula de O_3 para produzir $\bullet\text{O}_3$ ou $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e $\bullet\text{O}_2^-$, e, então, reage com ozônio para formar O_2 e $\bullet\text{OH}$ (ERNST; LURON; SCHROTTER, 2004). Alternativamente, a molécula de O_3 poderia reagir com os grupamentos superficiais OH do catalisador ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$), para formar $\bullet\text{OH}$ (IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERN, 2013).

Figura 5 – Possíveis mecanismos da ozonização catalítica dos ácidos húmicos utilizando Mn_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Huang et al. (2017).

Outra possibilidade (mecanismo 2, Figura 5) envolveria a adsorção e reação do ozônio com os grupos superficiais OH do sólido ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$), seguido pela sua decomposição para formar radicais livres. A existência do manganês em diferentes estados de oxidação teria papel fundamental na atividade catalítica.

O óxido de alumínio (Al_2O_3) é o principal componente da bauxita, minério que contém em sua composição, além do óxido de alumínio, óxido de ferro (Fe_3O_4) e dióxido de silício (SiO_2). Industrialmente, a bauxita é purificada em óxido de alumínio através do processo Bayer, no qual é inicialmente triturada e tratada com uma solução de hidróxido de sódio sob ação do calor. Isso converte a bauxita em hidróxido de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, que se dissolve na solução. Outros componentes da bauxita não se dissolvem e podem ser separados por filtração. Após a precipitação do hidróxido de alumínio, sólidos de Al_2O_3 podem ser obtidos através de calcinação (SHIRAI et al., 2009).

Existem diversas formas em que se pode encontrar o Al_2O_3 , que são diferentes entre si devido ao reordenamento estrutural que cada uma delas exhibe, conferindo-lhes propriedades características (MARCOS, 2008). A $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é a fase mais estável e resistente termicamente, comparada com outros tipos (BAGWELL; MESSING, 1996) obtida por volta de 1000 °C.

O óxido de alumínio atua como catalisador ativo para diversas reações de compostos orgânicos e ainda é muito utilizado como suporte para uma grande quantidade de óxidos metálicos devido à sua característica anfótera, alta estabilidade físico-química e elevada área superficial (BARBOSA; BRAGA, 2015).

A alumina é utilizada como catalisador pela presença de sítios catalíticos ácidos (Al^{3+}) e básicos (O^{2-}) expostos. Esses sítios são muito ativos em reações catalíticas (ATKINS e SHRIVER, 2008).

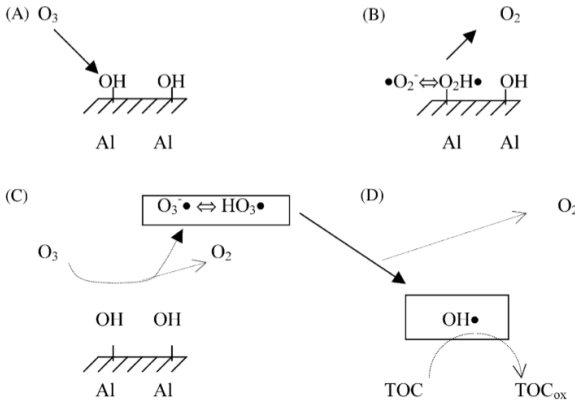
Existem poucas publicações que reportam o uso da alumina na ozonização catalítica em solução aquosa e os resultados são pouco consistentes (AL-HAYEK et al., 1989; COOPER; BURCH, 1999; KASPRZYK; NAWROCKI, 2002). A alumina pura não catalisou a ozonização de soluções aquosas contendo tolueno, clorobenzeno, cumeno ou nitrobenzeno (KASPRZYK; NAWROCKI, 2002), mas o efeito catalítico na ozonização de ácidos húmicos foi observado (KASPRZYK-HORDEN; DABROWSKA; NAWROCKI, 2003). Esses resultados contraditórios podem, de alguma forma, estar relacionados ao tipo de alumina utilizada nos diferentes trabalhos, já que existem 27 materiais denominados alumina, com diferentes cristalinidades e estrutura química (OBERLANDER, 1984). Além das diferenças texturais e de cristalinidade, é necessário que se conheçam outras propriedades, tais como tamanho e distribuição dos poros, tamanho das partículas e características ácido/base da superfície do sólido.

Além disso, é necessário se estabelecer quantitativamente o comportamento da adsorção e das reações de oxidação catalítica, e esta

distinção nem sempre é demonstrada com clareza (ERNST; LURLOT; SCHROTTER, 2004).

Como o mecanismo das reações de ozonização catalisadas por Al_2O_3 não são claros, existem diversas propostas. Inicialmente, é necessário esclarecer se o ozônio ataca os compostos orgânicos diretamente ou indiretamente (via radicalar) na presença do catalisador heterogêneo. Em condições de pH básico, é esperado que o ozônio reaja de acordo com o mecanismo indireto (ERNEST; LURLOT; SCHROTTER, 2004). A adsorção tanto de ozônio quanto das substâncias orgânicas deve exercer um papel importante, como proposto na Figura 6.

Figura 6 – Mecanismo reacional sugerido durante a ozonização catalítica com Al_2O_3 .



Fonte: Ernst, Lurot e Schrotter (2004).

Nesta proposição, o ozônio é adsorvido e se decompõe rapidamente na superfície do catalisador para formar radicais hidroxila devido à presença de grupamentos superficiais OH , dando lugar à formação de oxigênio atômico e a uma série de reações radicalares muito rápidas na superfície do catalisador. Neste caso, a adsorção do poluente orgânico na superfície do sólido não seria um requisito para a reação, mas se o composto orgânico estiver adsorvido na superfície do sólido, até um certo limite, o efeito catalítico seria mais importante. Quantidade excessiva do poluente orgânico adsorvido poderia inibir o efeito catalítico devido ao encobrimento dos grupamentos OH superficiais, responsáveis pela decomposição do ozônio (ERNEST; LURLOT; SCHROTTER, 2004).

3.3 CINÉTICA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DE OZÔNIO

A transferência do ozônio da fase gasosa para a fase líquida é de fundamental importância no estudo dos sistemas de ozonização aplicados ao tratamento de águas. Verifica-se que a transferência de massa de ozônio na fase gasosa para líquida é mais comum mediante bolhas geradas por difusores porosos situados no fundo de uma coluna (MARCHIORETTO; PENALVA, 1999).

A transferência do ozônio para a água se inicia com a dispersão do gás na fase líquida, em forma de pequenas bolhas, por difusão molecular através da sua área interfacial. Quanto menor for o tamanho das bolhas, maior será a área interfacial de contato com o líquido para um mesmo volume de gás (ORNELAS, 2004; SALLA et al., 2011).

Sabe-se que a formação de radicais hidroxila está diretamente relacionada à transferência de massa na decomposição do ozônio em água, que pode ocorrer de forma homogênea e/ou heterogênea.

Num sistema no qual o ozônio é continuamente borbulhado num reator descontínuo, a taxa de acúmulo do ozônio em água pode ser descrita de acordo com a Equação 10 (SULLIVAN; ROTH, 1979).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a \times (C_{sat} - C_{O_3}) - k_d \times C_{O_3} \quad (10)$$

Sendo:

C_{O_3} = concentração de O_3 dissolvido;

$k_L a$ = constante de transferência de massa volumétrica;

C_{sat} = concentração de saturação de O_3 ;

k_d = constante de decomposição do O_3 .

A constante k_d de velocidade de decomposição do ozônio pela reação com os íons hidroxila é dependente do pH (SULLIVAN; ROTH, 1979), como mostrado na Equação 11.

$$k_d = 9,811 \times 10^7 \times [OH^-]^{0,123} \times \exp\left(\frac{-5606}{T}\right) \quad (11)$$

No qual k_d está em min^{-1} , $[OH^-]$ é a concentração de íons hidroxila e T é a temperatura do sistema em kelvin (K).

3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é uma das etapas possíveis da ozonização catalítica heterogênea e, desse modo, as propriedades adsorptivas dos óxidos metálicos são de grande importância ao se discutir a atividade catalítica em superfícies heterogêneas (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

A adsorção é influenciada por diversos fatores, tais como: quantidade e tipo de grupos funcionais presentes na superfície, temperatura, pH, força iônica e carga, tanto das moléculas do soluto quanto das partículas sólidas. Além disso, a área superficial do adsorvente, tamanho das partículas e distribuição dos poros, que permitem um maior contato das moléculas do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente, são fatores extremamente importantes para a definir a capacidade adsorptiva do adsorvente (TOMBÁ CZ et al., 1999; KASPRZYK-HORDERN, 2004; STANDEKER; NOVAK; KNEZ, 2009).

A isoterma de adsorção é o método mais utilizado para avaliar a capacidade de adsorção (DIAS et al., 1998). Um grande número de modelos termodinâmicos de adsorção tem sido empregado para estimar a capacidade máxima de retenção de um composto e suas energias associadas, sendo os mais comumente citados na literatura os propostos por Langmuir e por Freundlich (LINHARES et al., 2008).

A equação de Langmuir tornou-se muito aplicada na área ambiental, pois fornece um parâmetro quantitativo, relacionado à máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação (LINHARES et al., 2008). O modelo se baseia na suposição que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010).

A isoterma de Langmuir é comumente apresentada de acordo com a Equação 12.

$$q = \frac{q_0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (12)$$

No qual q é a massa de soluto adsorvido pela massa do adsorvente, C_{eq} é a concentração do soluto no equilíbrio, q_0 é a constante de Langmuir que representa a capacidade máxima de adsorção atribuída à formação de uma monocamada de adsorvato e b é a constante de Langmuir relacionada

à energia de adsorção e corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

A isoterma de Freundlich é uma relação empírica que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e não assume a capacidade de adsorção em monocamada (CARVALHO; FUNGARO; IZIDORO, 2010). Este modelo pode ser expresso pela Equação 13.

$$q = k_f (C_{eq})^{1/n} \quad (13)$$

No qual q e C_{eq} têm o mesmo significado daqueles definidos para a isoterma de Langmuir; k_f e n são constantes de Freundlich que estão relacionadas à capacidade e intensidade da adsorção, respectivamente.

3.5 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

A matéria orgânica presente em solos, sedimentos e águas naturais apresenta-se como todo material que contém carbono orgânico, incluindo microrganismos, resíduos vegetais e animais em diversos estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica (FONSECA, 2005; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011). Esse material pode ser dividido em dois grupos.

O primeiro grupo são denominados substâncias não-húmicas e são de natureza definida, constituídas por produtos da decomposição de resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano, tais como aminoácidos, carboidratos, lipídios e ácidos graxos, totalizando cerca de 10 a 15% da reserva total de carbono orgânico (CO). O segundo grupo é representado pelas substâncias húmicas, as quais constituem 85 a 90% da reserva total de CO (RAUEN, 2005).

As substâncias húmicas são produtos da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal. Possuem estrutura química complexa e indefinida, coloração escura, elevada massa molecular e variados grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas. Com isso, apresentam grau de aromaticidade elevado e compõe um grupo de compostos heterogêneos (STEVENSON, 1994; FONSECA, 2005). Com base nas suas solubilidades em meio aquoso, elas são classificadas em:

- Ácidos Fúlvicos (AF): fração solúvel em meio alcalino e ácido, possuem estrutura molecular menor e maior número de grupamentos ácidos.

- Ácidos Húmicos (AH): fração solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido, possuem estrutura molecular maior, rica em carbono e relativamente pobre em grupos ácidos.
- Humina: é a fração das substâncias húmicas insolúvel em qualquer valor de pH. Comparado aos AH e AF, existem poucos estudos sobre esta fração.

As substâncias húmicas desempenham um importante papel no meio ambiente por diversas razões. Nos solos e sedimentos, considerando aspectos físicos, por exemplo, ajudam na germinação das sementes e desenvolvimento das raízes, aumentando a retenção de calor pelo solo, graças à coloração, tipicamente escura, que possuem. Também favorecem a aeração do solo, devido aos agregados provenientes de combinações com material argiloso e atuam contra a erosão, pois evitam o escoamento devido à sua alta capacidade de retenção de água (KORDEL et al., 1997; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

Em relação aos aspectos químicos, a presença de grupos funcionais distintos, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, faz com que as substâncias húmicas assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes tamponantes de íons metálicos. Metais como cobre e cádmio, por exemplo, quando complexados com substâncias húmicas são menos tóxicos aos organismos do que em suas formas livres (BRULAND; DONAT; HUTCHINS, 1991).

Em ambientes aquáticos, as substâncias húmicas governam a produtividade primária, estimulando o crescimento do fitoplâncton. Além disso, podem facilitar a remoção de contaminantes orgânicos da água por processos de complexação e floculação (REBHUN; SMEDT; RWETABULA, 1996; REBHUN; MEIR; LAOR, 1998).

3.5.1 Ácidos húmicos

Os ácidos húmicos constituem a fração solúvel em álcali e insolúvel em meio ácido das substâncias húmicas. Participam desse grupo substâncias que apresentam estrutura similar, muitas vezes não idêntica, apresentando os seguintes grupos funcionais: carboxilas, hidroxilas fenólicas, hidroxilas alcoólicas, grupos metóxi e carbolinas (FONSECA, 2005).

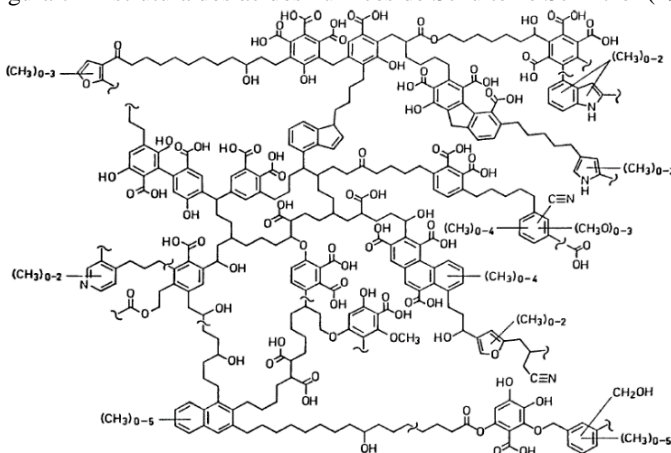
Os principais métodos de extração das substâncias húmicas levam em consideração três propriedades principais: o tamanho, a carga e a hidrofobicidade. Segundo Stevenson (1994), o método ideal de extração é

aquele que permite o isolamento de substâncias húmicas inalteradas e livres de contaminantes inorgânicos, e que pode ser aplicado a qualquer tipo de matriz. Esse método nunca foi desenvolvido e, talvez, nunca seja, devido à complexidade do material. Atualmente, a IHSS recomenda um procedimento baseado em 4 h de extração com solução de NaOH 0,1 mol/L à temperatura ambiente, na razão solo/extrator 1:10 (m/v) (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

A primeira definição da estrutura dos ácidos húmicos foi proposta por Fischer e Scharadner em 1921. Com o passar das décadas, mais detalhes da estrutura química dos ácidos húmicos foram propostos até que, em 1993, Schulten e Schnitzer propuseram um modelo para a estrutura dos ácidos húmicos, incorporando importantes porções alifáticas e grupos funcionais. O modelo se constituiu da série do n-alkilbenzeno, etilmetilbenzeno, metilheptilbenzeno, metiloctilbenzeno, alquilfenantreno, alquilnaftaleno, trimetil e tetrametilbenzeno, além de diversos grupos funcionais (carboxílico, hidroxila aromática e alifática, cetonas e nitrilas) (FONSECA, 2005).

A Figura 7 mostra o modelo da estrutura dos ácidos húmicos proposto por Schulten e Schnitzer (1993). Os símbolos ~ presentes na imagem representam uma sequência de cadeias alifáticas de grande comprimento que podem sofrer variações. Segundo Schulten e Schnitzer (1997), a composição elementar dos ácidos húmicos é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, com massa molecular de 5539,949 g/mol, constituídos por 66,78% de C, 25,99% de O, 5,97% de H e 1,26% de N.

Figura 7 – Estrutura dos ácidos húmicos de Schulten e Schnitzer (1993).



Fonte: Schulten e Schnitzer (1993).

3.5.2 Ozonização dos ácidos húmicos

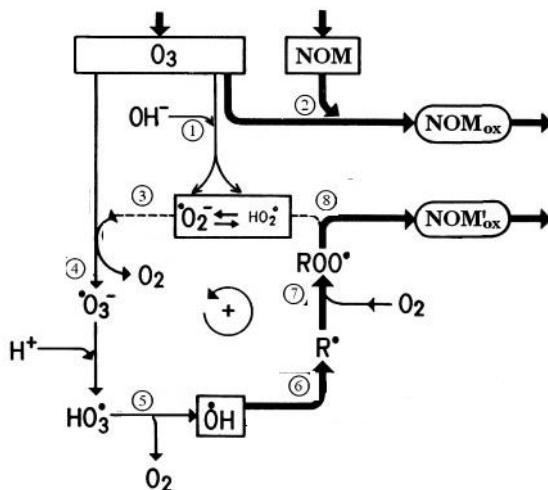
A grande abundância de ligações insaturadas nos ácidos húmicos facilita a sua eficiente degradação por ação do ozônio. A ozonização causa alterações aos ácidos húmicos que incluem: diminuição da cor e da absorvância no UV devido à perda da aromaticidade, redução da concentração total de carbono orgânico, diminuição das frações de massa molecular mais elevada e aumento das ligações saturadas (SEREDYŃSKA-SOBECKA; TOMASZEWSKA; MORAWSKI, 2006; VAN GELUWE et al., 2009; VAN GELUWE et al., 2010).

A degradação dos ácidos húmicos por reação com O_3 se manifesta, na maioria das vezes, por mudanças espectrofotométricas nos comprimentos de onda de 254 nm (UV_{254}) e 400 nm (VIS_{400}) (TURKAY; INAN; DIMOGLO, 2014). Durante essas reações, formam-se intermediários oxidados, de coloração que varia do castanho escuro a amarelo claro. Estas alterações refletem na diminuição do VIS_{400} com o tempo de reação. A reação do ozônio com ligações insaturadas e anéis aromáticos presentes nos ácidos húmicos se manifesta por uma diminuição do UV_{254} (TURKAY; INAN; DIMOGLO, 2014).

Na Figura 8 é apresentado um esquema dos mecanismos que possivelmente ocorrem durante a ozonização da MON, onde o ozônio pode reagir diretamente com os ácidos húmicos por ozonização direta (via molecular) em solução aquosa ou pode se decompor para formar espécies radiculares e oxidar os ácidos húmicos por ação da ozonização indireta (via radicalar) (VAN GELUWE; BRAEKEN; BRUGGEN, 2011).

Como apresentado na Figura 8, a ozonização indireta da MON é iniciada pela decomposição do O_3 pela ação do radical OH^\cdot (1), levando à formação do ânion superóxido ($^\cdot O_2^-$) e do radical hidroperoxil (HO_2^\cdot). A reação de ozonização direta das ligações insaturadas da MON pode se dar pelo O_3 molecular (2). O ânion superóxido também age na decomposição do ozônio em água e leva à formação do radical $^\cdot O_3^-$ (3) que se decompõe por protonação em radicais HO_3^\cdot (4) e $^\cdot OH$ (5). Alguns grupos funcionais presentes na MON reagem com o radical $^\cdot OH$ e levam à formação de moléculas orgânicas radiculares (6). Essas moléculas reagem com O_2 (7) e conduzem à eliminação dos radicais $^\cdot OH_2/^\cdot O_2^-$ (8) e à oxidação da MON (VAN GELUWE; BRAEKEN; BRUGGEN, 2011).

Figura 8 – Esquema da ozonização da MON por via direta e via indireta.



Fonte: Adaptado de Van Geluwe, Braeken e Bruggen (2011).

Os ácidos húmicos influenciam fortemente a qualidade da água e, devido a constante preocupação com a preservação da saúde humana, se faz necessário o desenvolvimento de novos e mais sustentáveis processos de tratamento para a remoção de micropoluentes orgânicos da água, dado que alguns deles, quando em presença da MON, podem ser precursores de substâncias potencialmente cancerígenas e apresentar comportamento refratário às tecnologias convencionais instaladas na maioria das estações de tratamento de água (RIBEIRO; DUARTE; AMORIM, 2014).

O aumento da presença destes compostos orgânicos refratários nas águas tem vindo a conferir um caráter urgente na procura e desenvolvimento de soluções de tratamento, de modo a promover a obtenção de uma água segura para consumo humano. Neste contexto, técnicas de remoção da MON são um relevante e urgente desafio à eficácia os sistemas de tratamento de água. Com efeito, a água bruta contendo ácidos fúlvicos e húmicos, resultantes da decomposição de vegetação, apresentam radicais cetona que podem causar a formação de halofórmios após a reação com o cloro livre disponível, originando a formação de trihalometanos (THM) de elevada toxicidade para o ser humano (MEYER, 1994).

Devido a esses fatores, à natureza complexa e à presença de constituintes aromáticos, os ácidos húmicos são altamente resistentes à degradação por métodos de tratamento convencionais (STOYANOVA et

al., 2006). Desse modo, foi escolhido como composto orgânico modelo no tratamento por ozonização utilizando óxido de manganês e óxido de alumínio como os catalisadores da reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Ácidos húmicos

O composto orgânico modelo utilizado neste trabalho foi o ácido húmico da empresa Sigma-Aldrich (CAS: 1415-93-6). Sua composição está resumida na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição dos ácidos húmicos utilizado neste trabalho.

Análise Elementar	Conteúdo (%)
C	54,47
H	3,82
O	29,26
N	0,75
S	3,80
Conteúdo de cinzas	3,70
Teor de umidade	4,20

Fonte: Adaptado de Kostić et al. (2011).

4.1.2 Catalisadores

Foram utilizadas nanopartículas de Mn_2O_3 e de Al_2O_3 da Skyspring Nanopowder and Nanoparticles (EUA) com dimensões especificadas pelo fabricante de 40 a 60 nm e 40 nm, respectivamente.

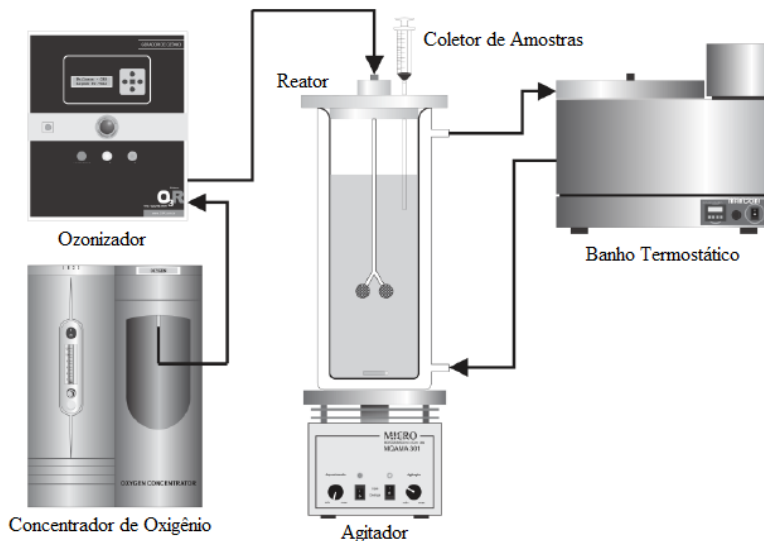
A determinação da área superficial (BET) e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) do Mn_2O_3 antes da ozonização, discutidas na seção 5.1 deste trabalho, foram realizadas e publicadas por Lima et al. (2014). Todas as demais análises de caracterização foram executadas pelo autor.

4.1.3 Reator e ozonizador

Os ensaios foram realizados em um reator cilíndrico de vidro com volume útil de 2,0 L. As suspensões aquosas em estudo foram mantidas a temperatura de 25 °C e sob agitação magnética constante. Ozônio foi borbulhado através de duas pedras porosas dispostas na parte inferior do reator, o qual era gerado por efeito corona em um ozonizador modelo ID-5 (O₃R Philozon, Brasil) com capacidade média de produção de 64 g O₃/m³ utilizando um concentrador de oxigênio com vazão de 1 L/min. Na

Figura 9, tem-se a ilustração do sistema experimental utilizado neste trabalho.

Figura 9 – Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho.



Fonte: Adaptado de Scaratti (2015).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Absorção e decomposição não catalítica e catalítica do O_3 em água

Os experimentos de absorção e decomposição não catalítica e catalítica do ozônio em água foram realizados no aparato experimental apresentado na Figura 9, onde ozônio foi borbulhado para dentro do reator contendo 2,0 L de água destilada em diferentes valores de pH que variaram entre 4 e 10.

Para as reações nas quais havia presença de catalisador em suspensão nas concentrações de 0,1 e 0,5 g/L de Al_2O_3 e Mn_2O_3 , as alíquotas foram filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com tamanho de poro de 0,22 μm .

4.2.2 Determinação da concentração de O₃ dissolvido em água em diferentes pHs

A concentração de O₃ dissolvido em água em valores de pH que variaram entre 4 e 10 foi medida em espectrofotômetro (Shimadzu modelo UV-Vis 1650PC) pela quantificação da absorbância em 258 nm.

A concentração do ozônio dissolvido (C) foi obtida por meio da Equação 14, conhecida por equação da Lei de Lambert Beer.

$$ABS = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (14)$$

Onde ε é o coeficiente de extinção molar = 2950 M⁻¹.cm⁻¹ a 258 nm (APHA, 1995); L é o caminho óptico = 1,0 cm e C é a concentração de ozônio dissolvido (mol/L).

4.2.3 Avaliação dos parâmetros de transferência de massa e solubilidade do ozônio

Os parâmetros de transferência de massa, constante de velocidade de decomposição do ozônio e solubilidade foram determinados por regressão não-linear de acordo com o modelo proposto e descrito nas Equações 10 e 11, também apresentado por Nogueira (2014).

No estado estacionário ($\frac{dC_{O_3}}{dt} = 0$), a concentração de ozônio dissolvido na água atinge o valor de C_e, que representa a concentração de ozônio dissolvido quando se encontra no estado estacionário (Equação 15).

$$k_L a \times C_{sat} = C_e \times (k_L a + k_d) \quad (15)$$

Para o cálculo dos parâmetros, foram definidas duas variáveis auxiliares (k₁ e k₂) (Equações 16 e 17), e o acúmulo do ozônio na água em função do tempo foi reescrito de acordo com a Equação 18.

$$k_1 = k_L a \times C_{sat} \quad (16)$$

$$k_2 = k_L a + k_d \quad (17)$$

$$C_{O_3} = \frac{k_2}{k_1} \times \{1 - \exp[(-k_1) \times t]\} \quad (18)$$

Para o caso em que há presença de catalisador em suspensão, a taxa de acúmulo do ozônio em água foi modelada de acordo com a Equação

19, que considera que o ozônio é absorvido em água e simultaneamente sofre reação de decomposição em água, por reação com os íons hidroxila, e decomposição catalítica na superfície das nanopartículas de sólido.

O desenvolvimento das equações propostas é apresentado em Nogueira (2014).

$$\frac{dC_{O_3}}{dt} = k_L a \times (C_{sat} - C_{O_3}) - k_T \times C_{O_3} \quad (19)$$

Sendo k_T a constante de velocidade de decomposição do ozônio que inclui os termos de decomposição não catalítica (k_d) e catalítica (k_{het}), de acordo com a Equação 20, onde w é a dosagem do catalisador.

$$k_T = k_d + w \times k_{het} \quad (20)$$

Neste caso, também foram definidas variáveis auxiliares (k_1 e k_2), conforme as Equações 16 e 17. Entretanto, o termo de decomposição não catalítica (k_d) da Equação 17 deve ser substituído pelo termo de velocidade de decomposição catalítica do ozônio (k_T).

A determinação das diferentes constantes de decomposição do O_3 (k_d) foram obtidas a partir da Equação 11 e as constantes de transferência de massa volumétricas ($k_L a$) e das concentrações de O_3 (C_{sat} e C_e) foram obtidas a partir das Equações 15 a 18 e ajustadas aos resultados experimentais através de regressão não-linear.

Para as reações nas quais havia presença de catalisador em suspensão, a constante de velocidade de decomposição do ozônio (k_T), incluindo os termos de decomposição não catalítica (k_d) e catalítica (k_{het}), foi obtida a partir da Equação 20.

4.2.4 Equilíbrio de adsorção de ácidos húmicos sobre Al_2O_3 e Mn_2O_3

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados à temperatura constante de 25 °C em um banho termostatizado durante 60 min, onde testes preliminares determinaram que o tempo de reação era suficiente para que o equilíbrio da solução fosse atingido.

Em cada erlenmeyer foi adicionada uma quantidade conhecida de Al_2O_3 ou Mn_2O_3 , na faixa de 250 a 25 mg, em 250 mL de solução aquosa de ácidos húmicos com a concentração inicial conhecida de 50 mg/L.

Os dados de equilíbrio foram obtidos pelo do método estático, no qual as alíquotas de cada solução foram filtradas em membranas de PVDF

0,22 μm (Millipore) e medidas por espectrofotômetro (Shimadzu modelo UV-Vis 1650PC) no comprimento de onda de 254 nm.

A quantidade de composto orgânico adsorvida pelo sólido, q (mg/g), foi calculada pelo do balanço de massa descrito na Equação 21.

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{w} \quad (21)$$

Onde: C_0 e C_{eq} (mg/L) são, respectivamente, as concentrações iniciais e de equilíbrio dos ácidos húmicos na fase líquida, V é o volume de solução (L) e w é a massa de sólido (g).

4.2.5 Cinética de ozonização não catalítica e catalítica dos ácidos húmicos

O estudo cinético da ozonização não catalítica foi realizado com o intuito de estudar a degradação da matéria orgânica e a remoção da cor dos ácidos húmicos somente com ozônio. Em cada experimento, foram adicionados ao reator 2,0 L de solução de ácidos húmicos de concentração de 50 mg/L, em pH que variou de 4 a 10. Durante os 60 min de reação a solução foi mantida sob constante agitação e borbulhamento de ozônio, conforme ilustrado na Figura 9. Alíquotas foram retiradas em tempos determinados e analisadas quanto à absorvância em comprimentos de onda de 254 nm e 400 nm.

Na avaliação da etapa de adsorção foi adicionado ao reator 2,0 L de solução de 50 mg/L de ácidos húmicos juntamente com 0,1 e 0,5 g/L de Al_2O_3 e Mn_2O_3 . Durante os 60 min de reação, a solução foi mantida sob constante agitação, porém sem o borbulhamento de ozônio. Em intervalos determinados de tempo, alíquotas foram retiradas e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com tamanho de poro de 0,22 μm e analisadas quanto a absorvância no comprimento de onda de 254 nm.

Na avaliação da atividade catalítica dos óxidos de alumínio e manganês em suspensão aquosa, 2,0 L de solução de 50 mg/L de ácidos húmicos foram alimentados ao reator juntamente com 0,1 e 0,5 g/L de Al_2O_3 e Mn_2O_3 . Durante os 60 min de reação, a solução foi mantida sob constante agitação e borbulhamento de ozônio, conforme ilustrado na Figura 9. Em intervalos determinados de tempo, alíquotas foram retiradas e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com tamanho de poro de 0,22 μm e analisadas quanto à absorvância em comprimentos de onda de 254 nm e 400 nm.

Para não haver influência do ozônio ($\lambda_{\text{máx}} = 258 \text{ nm}$) na medida de absorbância dos ácidos húmicos em 254 nm, foi adicionada uma solução de 3 g/L de sulfito de sódio às amostras antes da análise. O sulfito de sódio é utilizado para consumir rapidamente o ozônio e cessar as reações que ainda poderiam ocorrer após a retirada da amostra.

4.3 ANÁLISES

4.3.1 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.

4.3.2 Medidas espectrofotométricas UV-VIS

As medidas de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu modelo 1650PC.

A absorbância no espectro UV-Vis é largamente usada para a caracterização de substâncias húmicas, pois esta técnica rápida requer somente um pequeno volume de amostra e não requer pré-tratamento ou equipamentos sofisticados. Por esta técnica, determina-se a absorbância no comprimento de onda 254 nm (UV_{254}), que também pode ser expressa como absorbância UV específica (UV_{254}/COT), que é relacionada com as propriedades das substâncias húmicas, como a aromaticidade e a massa molecular (RODRIGUEZ; SCHLENGER; GARCÍA-VALVERDE, 2015).

Neste trabalho, a concentração dos ácidos húmicos foi relacionada ao parâmetro UV_{254} e as medidas de absorbância nos comprimentos de onda de 254 e 400 nm.

Os resultados obtidos em valores de absorbância foram transformados em valores de concentração para os ácidos húmicos através de uma curva de calibração, elaborada a partir da absorbância referente à diferentes concentrações de solução.

4.3.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.3.1 Área superficial BET, distribuição do diâmetro de poros e volume total de poros

A área superficial BET, a distribuição do diâmetro de poros e o volume total de poros dos catalisadores foram obtidos por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K.

Para o Mn_2O_3 as análises foram realizadas no equipamento Autosorb-3b, Quantachrome, pela *Rice University* (Houston, Texas, EUA) e os resultados obtidos foram publicados por Lima et al. (2014).

Para o Al_2O_3 as análises foram realizadas no equipamento Autosorb-1, Quantachrome, pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

4.3.3.2 Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero foi determinado a partir da relação entre potencial zeta e pH em um equipamento Stabino-Nanoflex situado no Laboratório de Controle de Processos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Para investigar a composição dos catalisadores antes e depois das reações de oxidação, as análises de FTIR foram realizadas pela Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. As amostras sólidas foram preparadas em pastilhas de KBr e analisadas em um equipamento AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer.

4.3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS)

As análises de MEV foram realizadas para a obtenção da morfologia e do tamanho das partículas dos catalisadores. Foram realizadas pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6701F. 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.

4.3.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC utilizando um Difratorômetro de raios-X modelo X-Pert.

4.3.3.6 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Para a determinação do estado de oxidação e composição química superficial dos catalisadores antes e depois das reações de ozonização foram realizadas análises de XPS.

As análises de XPS do Mn_2O_3 antes da reação de ozonização foram realizadas em um equipamento PHI Quantera XPS pela *Rice University* (Houston, Texas, EUA) e os resultados obtidos foram publicados em Lima et al. (2014).

Para o Mn_2O_3 após a reação de ozonização e para o Al_2O_3 , as análises foram realizadas pelo Laboratório de Física de Superfícies do Departamento de Física da UNICAMP (Campinas, São Paulo) em um analisador hemisférico VSW HA-10.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES E EFEITO DO OZÔNIO NAS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS

5.1.1 Caracterização Textural e Ponto de Carga Zero

Os resultados da caracterização textural dos sólidos estão apresentados na Tabela 4, na qual podem ser encontrados os valores da área superficial BET, distribuição do diâmetro de poros e volume total de poros, além do valor do pH no ponto de carga zero dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Tabela 4 – Parâmetros da caracterização textural e ponto de carga zero dos catalisadores utilizados neste trabalho.

	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Área BET (m ² /g)	15,6*	45,8
Volume total de poros (cm ³ /g)	7,89x10 ^{-3*}	1,62x10 ⁻¹
Diâmetro médio de poros (BJH) (nm)	3,78*	23,20
Ponto de carga zero (pH _{pzc})	6,0	4,0

*Fonte: Lima et al. (2014).

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 mesoporos com diâmetro de poro até 50 nm (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Pela Tabela 4, observa-se que o diâmetro médio de poros dos catalisadores se encontra entre 3,78 nm para o Mn₂O₃ e 23,20 nm para o Al₂O₃ sendo, segundo a classificação da IUPAC, característico de materiais mesoporosos (HABER, 1991).

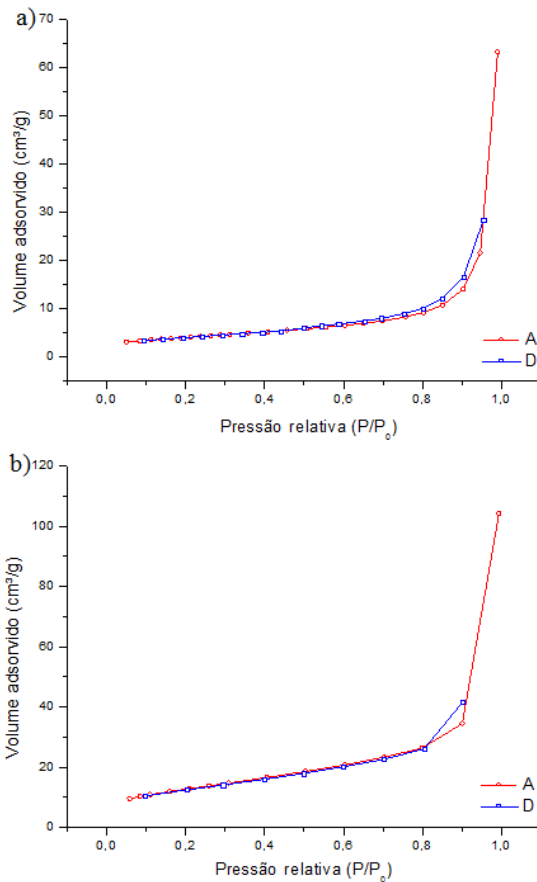
Em relação à área superficial dos catalisadores, foi utilizado o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) por meio de isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, sendo que o óxido de alumínio apresentou área cerca de 3 vezes maior que a do óxido de manganês. Em relação ao volume de poros, o óxido alumínio também apresentou volume maior quando comparado ao óxido de manganês. Ambos resultados indicam que o Al₂O₃ tende a apresentar maior capacidade adsortiva que o Mn₂O₃.

Kiyohara et al. (2000) e Qi et al. (2009) sintetizaram α-Al₂O₃ e obtiveram um produto com área BET em torno de 40 m²/g e, para o Mn₂O₃, Li et al. (2015) obtiveram um produto com área BET de 12 m²/g,

mostrando que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com alguns relatados na literatura.

A isoterma de adsorção/dessorção obtidas para o Mn_2O_3 e Al_2O_3 foram praticamente idênticas (sem histerese) e são apresentadas na Figura 10, onde A representa a isoterma de adsorção e D a isoterma de dessorção. Segundo a IUPAC, as isotermas podem ser classificadas como do tipo III, típica de adsorventes em multicamadas não porosos, macroporosos ou materiais com mesoporos.

Figura 10 – Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para a) Mn_2O_3 e b) Al_2O_3 .



Fonte: a) Lima et al. (2014); b) Este trabalho.

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Segundo Silva et al. (2010), este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar o porquê da adsorção ocorrer de maneira mais eficiente dependendo do pH da solução.

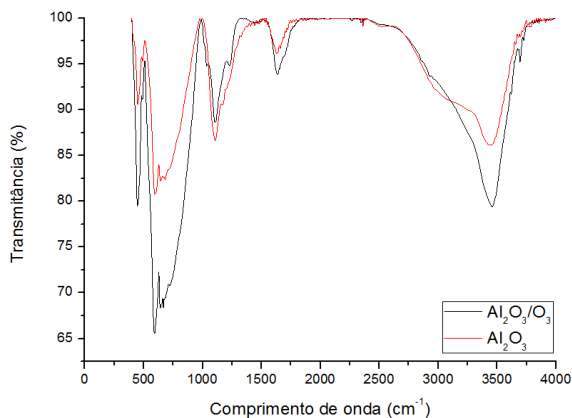
Os resultados mostrados na Tabela 4 indicam que o Al_2O_3 tem caráter mais ácido do que o Mn_2O_3 e, portanto, dependendo do pH do meio reacional a sua superfície adquirirá carga superficial diferente, afetando as características de adsorção dos ácidos húmicos. Como o pKa dos ácidos húmicos utilizados neste trabalho é aproximadamente igual a 7,0, não é esperado que ocorra adsorção dos ácidos húmicos sobre Mn_2O_3 em $6 > \text{pH} > 7$. Por outro lado, poderia ser esperada a adsorção dos ácidos húmicos sobre Al_2O_3 em pH entre 4 e 7, como será mostrado no item 5.4 e 5.6 deste trabalho.

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

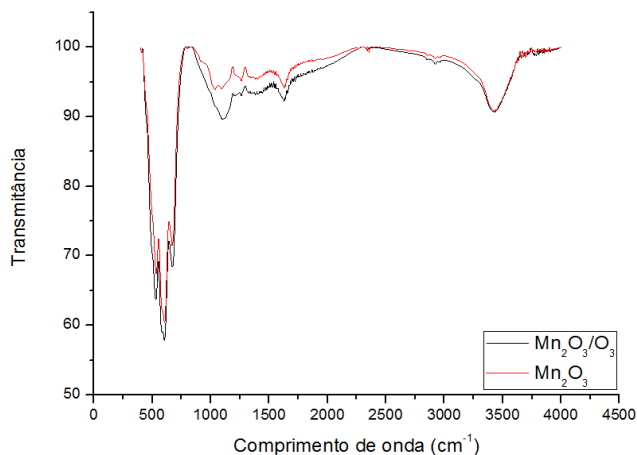
A espectroscopia de infravermelho das amostras de Al_2O_3 e Mn_2O_3 antes e após a ozonização catalítica dos ácidos húmicos se encontram nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Pode-se observar que os espectros vibracionais de absorção dos óxidos de alumínio e manganês não variam após a ozonização, mostrando que os catalisadores permanecem estáveis e que suas composições permanecem inalteradas ao final da reação.

O espectro vibracional de absorção da Figura 11 mostra o aparecimento de bandas largas de absorção em 3450 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupamento OH presente na superfície do óxido metálico. A faixa em aproximadamente 1100 cm^{-1} pode ser atribuída ao agrupamento dos íons Al^{3+} e O^{2-} na superfície vibracional do Al-O. As bandas presentes em 495 cm^{-1} podem ser associadas à deformação angular da ligação Al-O e as bandas entre 550 e 950 cm^{-1} à flexão simétrica O-Al-O, resultados também observados por Salahudeen et al. (2015).

Figura 11 – Análise de FTIR para o Al_2O_3 .

Em relação ao espectro vibracional de absorção do Mn_2O_3 presente na Figura 12, há presença de bandas de absorção entre 500 e 700 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações Mn-O e Mn-O-Mn (SEKHAR; KALAISELVI, 2015). Outros picos foram observados em bandas próximas a 1500 cm^{-1} atribuídas a flexão da molécula da água. Em 3500 cm^{-1} foram determinadas bandas de absorção atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico do grupamento OH presente no composto (TRIVEDI et al., 2015).

Figura 12 – Análise FTIR para o Mn_2O_3 .

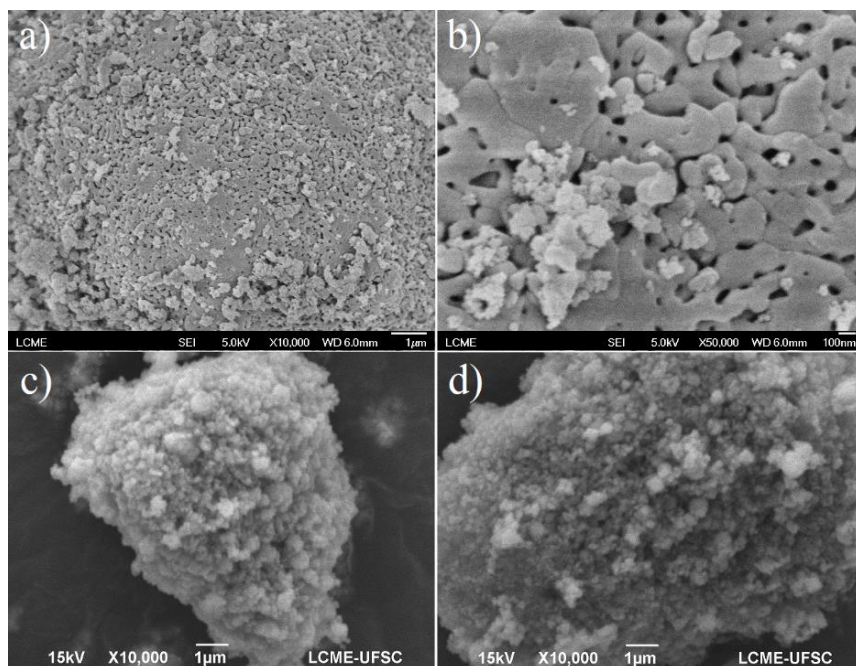
5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria por Energia Dispersiva (EDS)

As análises de MEV para os óxidos de alumínio e manganês são apresentadas na Figura 13.

As imagens da Figura 13 (a) e (b), referentes ao Al_2O_3 , apresentam partículas coalescentes com formato de plaquetas, típicas da estrutura morfológica da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, também observadas por Kiyohara et al. (2000) e Kim et al. (2012). Para o Mn_2O_3 , as partículas da Figura 13 (c) e (d) são semelhantes às sintetizadas por Nathan, Cloke e Prabahan (2008), onde o material se mostrou circular com grãos bem agregados.

Pelos resultados obtidos de MEV é possível perceber que o Al_2O_3 apresenta uma superfície mais porosa que o Mn_2O_3 , o que lhe confere maior capacidade adsorptiva devido à maior área de contato entre o catalisador e a molécula orgânica.

Figura 13 – Análises de MEV: (a) e (b) Al_2O_3 ; (c) e (d) Mn_2O_3 .



Os resultados obtidos pela análise de EDS, apresentados na Tabela 5, permitem avaliar quantitativamente e qualitativamente os componentes presentes na superfície das amostras de Al_2O_3 e Mn_2O_3 . Como ocorre adsorção do oxigênio do ar na superfície das amostras durante a análise, a porcentagem encontrada de oxigênio pela análise de EDS é superior ao esperado, que seria de 60% de oxigênio e 40% do metal em questão.

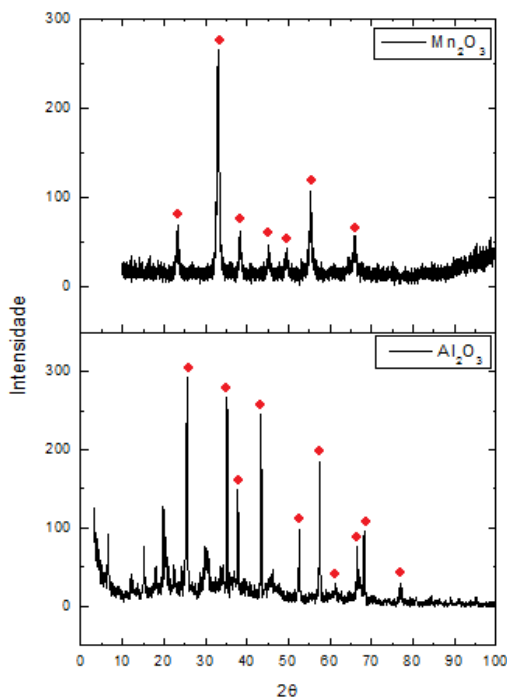
Tabela 5 – Composição atômica dos óxidos de alumínio e manganês por EDS.

Elemento	Al_2O_3	Mn_2O_3
Alumínio	35,45%	-
Oxigênio	64,55%	65,19%
Manganês	-	34,81%

5.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X do óxido de alumínio e do óxido de manganês estão apresentados na Figura 14.

Figura 14 – Difração de raios X do Al_2O_3 e Mn_2O_3 .



Os picos de difração do Mn_2O_3 observados na Figura 14 são para $2\theta = 23,13^\circ; 32,95^\circ; 38,23^\circ; 45,16^\circ; 49,34^\circ; 55,17^\circ$ e $65,77^\circ$ (JCPDS-89-4836), também identificados por Hu et al. (2010) e Zhan et al. (2015), e podem ser todos atribuídos ao Mn_2O_3 puro.

A análise do Al_2O_3 apresentou picos de difração relativos ao óxido de alumínio e ao hidróxido de alumínio, indicando a presença de outro composto na amostra do sólido, muito provavelmente remanescente do processo de obtenção do óxido de alumínio.

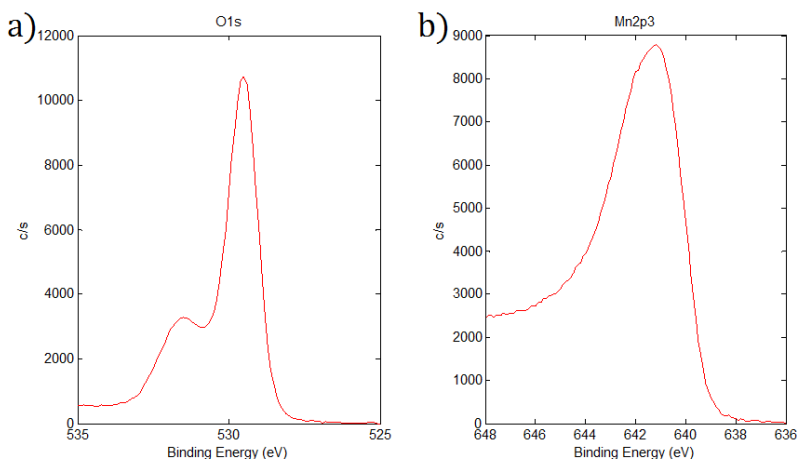
Os picos referentes ao Al_2O_3 são para $2\theta = 25,57^\circ; 35,14^\circ; 37,76^\circ; 43,33^\circ; 52,53^\circ; 57,47^\circ; 61,27^\circ; 66,49^\circ; 68,18^\circ$ e $76,84^\circ$ (JCPDS-88-0826), também identificados por Kim et al. (2012).

Para o $Al(OH)_3$ os picos são em $2\theta = 18,68^\circ; 20,25^\circ; 27,78^\circ; 33,08^\circ; 36,37^\circ; 38,02^\circ; 40,57^\circ; 41,46^\circ; 45,57^\circ; 53,14^\circ; 55,77^\circ; 57,36^\circ; 59,26^\circ; 63,78^\circ$ (JCPDS-15-0138).

5.1.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

As medidas de XPS fornecem informações sobre o estado de oxidação das nanopartículas e podem ser visualizadas nas Figuras 15 e 16 para o Mn_2O_3 antes e depois da ozonização, respectivamente. Para o Al_2O_3 , os espectros de XPS antes e depois da ozonização estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

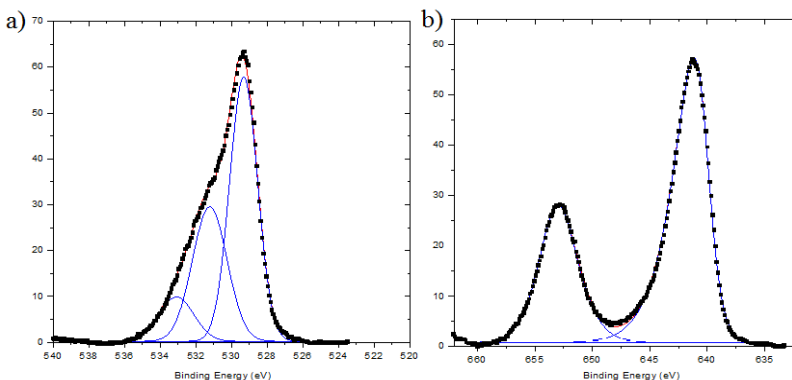
Figura 15 – Espectro XPS do Mn_2O_3 : a) O 1s; b) Mn 2p_{3/2} antes do tratamento com ozônio.



Fonte: Lima et al. (2014).

De acordo com Lima et al. (2014), na Figura 15 o manganês presente na amostra encontra-se no estado de oxidação 3+, devido ao surgimento de um pico com energia de ligação de 641 eV referente ao Mn 2p_{3/2}, e outro em 653 eV (não mostrado), correspondente a Mn 2p_{1/2}.

Figura 16 – Espectro XPS do Mn₂O₃ após ozonização: a) O 1s; b) Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2}.



Em relação ao espectro O 1s da Figura 16 (a), os picos referentes às energias de ligação de 529,3 e 531,2 eV são característicos da ligação Mn-O, e o pico em 533,1 eV refere-se ao oxigênio do grupamento OH presente na superfície do óxido (REIFF; LAVERNE, 2016).

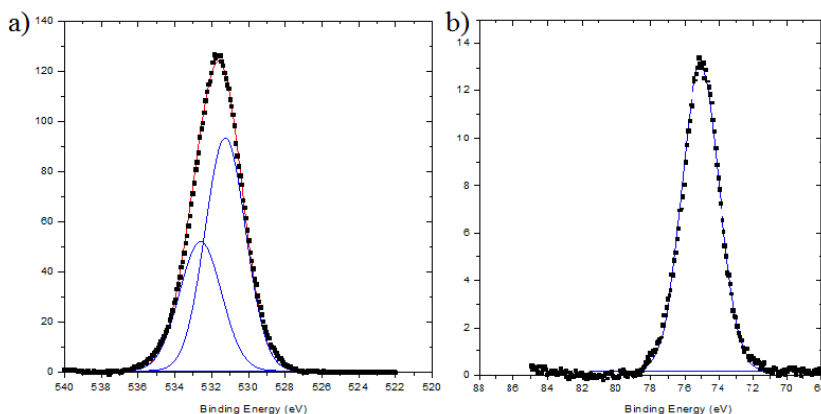
Conforme apresentado na Figura 16 (b), foram identificados picos para o manganês em 653 e 642 eV referentes ao Mn 2p_{1/2} e ao Mn 2p_{3/2}, respectivamente (BIESINGER et. al., 2011). De acordo com a literatura (LI et al., 2004; HUANG et al., 2017), o pico na região do Mn 2p_{3/2} pode ser utilizado para determinar o estado de oxidação do manganês em óxidos. Picos próximos a 640, 641 e 642 eV são atribuídos a Mn²⁺, Mn³⁺ e Mn⁴⁺, respectivamente. Assim, pode-se deduzir que os principais estados de oxidação do manganês nas amostras ozonizadas são Mn³⁺ e Mn⁴⁺.

Como discutido anteriormente (Figura 5), os mecanismos postulados para explicar o efeito catalítico do Mn₂O₃ na ozonização catalítica de compostos orgânicos envolve uma série de reações superficiais com a formação de radicais livres •OH, •O₂H, •O₂⁻ que atacam os poluentes orgânicos dissolvidos. (HUANG et al., 2017; IKHLAQ; BROWN; KASPRZYK-HORDERNC, 2013; ERNST; LUROT; SCHROTTER, 2004).

Como provado pela análise de XPS, neste trabalho o manganês se encontra nos estados de oxidação 3+ e 4+ e a transferência de elétrons entre o óxido metálico (onde os ácidos húmicos poderiam também estar adsorvidos) e as moléculas de ozônio promoveriam a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (HUANG et al., 2017; ZHUANG et al., 2014). Logo, para intensificar o efeito catalítico, os ácidos húmicos deveriam ser também adsorvidos na superfície do sólido, o que acontece somente em pequena extensão.

A Figura 17 apresenta o espectro de XPS do Al_2O_3 antes do processo de ozonização catalítica.

Figura 17 – Espectro XPS do Al_2O_3 : a) O 1s; b) Al 2p antes do tratamento com ozônio.

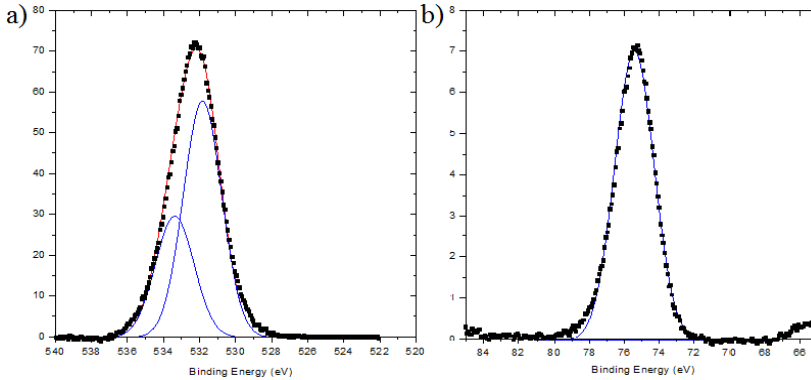


Na região do O 1s da Figura 17 (a), observou-se o surgimento de picos em 531,2 e 532,6 eV, correspondentes a ligação Al-O e ao oxigênio do grupamento OH superficial, respectivamente (REIFF; LAVERNE, 2016).

Na Figura 17 (b), o alumínio apresenta um pico em 75 eV, característico do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este pico refere-se ao Al 2p e é atribuído à existência de Al no estado de oxidação +3 (REIFF; LAVERNE, 2016).

Os espectros XPS do óxido de alumínio após o processo de ozonização são mostrados na Figura 18.

Figura 18 – Espectro XPS do Al_2O_3 após ozonização: a) O 1s; b) Al 2p.



Na região O 1s da Figura 18 (a) observou-se o surgimento de picos com energias de ligação de 531,8 e 533,4 eV, correspondentes aos íons O_2^- e OH^- .

Na Figura 18 (b) identificou-se um pico para o alumínio em 75,4 eV, demonstrando que o nível Al 2p se deslocou para uma energia de ligação superior (OH et al., 2016), o que indica que pode ter havido um aumento do estado de oxidação (JUHONG et al., 2016).

5.2 ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO NÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM ÁGUA

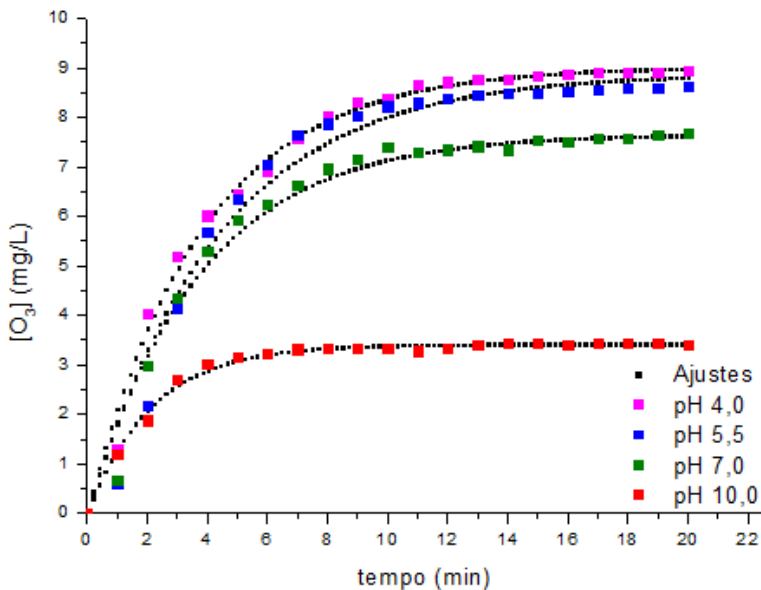
A transferência de ozônio em água se inicia com a dispersão do gás na fase líquida em forma de pequenas bolhas, até que ozônio passa a ser incorporado ao meio aquoso através da interface gás-líquido. O estudo da decomposição do ozônio em reações não catalíticas e catalíticas e os aspectos de transferência de massa proporcionam a otimização do processo, auxiliando no entendimento da influência dos fatores operacionais como o pH, a concentração de O_3 e a velocidade da reação de ozonização (BELTRÁN, 2004; NOGUEIRA, 2014).

Para a determinação das constantes de decomposição do O_3 (k_d), de absorção do gás ($k_{L,a}$) e das concentrações de saturação (C_{sat}), a Equação 10 foi ajustada aos resultados experimentais por meio de regressão não-linear utilizando o software Origin.

O pH foi escolhido para ser a condição experimental a ser variada, devido à sua alta influência na absorção e decomposição do ozônio em meio aquoso (NAWROCKI; FIJOLEK, 2013).

Os ensaios cinéticos da concentração de ozônio em meio aquoso em pH 4,0; 5,5; 7,0 e 10,0 e seus respectivos ajustes ao modelo são apresentados na Figura 19, que mostra a evolução da concentração de ozônio na água em função do tempo em diferentes pHs.

Figura 19 – Efeito do pH na cinética de absorção e decomposição não catalítica do ozônio ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; vazão de $\text{O}_3 = 0,063\text{ m}^3/\text{h}$).



Observa-se que, quando o ozônio é borbulhado em água, sua concentração aumenta até o estado estacionário, no qual a velocidade de absorção de ozônio se iguala à sua velocidade de decomposição por reação com os íons hidroxila da água.

Também é possível visualizar que a concentração de ozônio no meio reacional diminui à medida que o pH aumenta, devido à maior concentração de íons OH^- presentes em meio básico, capazes de iniciar a decomposição do O_3 e desencadear uma série de reações via radicais livres (LOVATO; MARTÍN; CASSANO, 2008), como foi visto na Figura 3.

A Tabela 6 contém os valores dos parâmetros cinéticos ajustados para os diferentes valores de pH.

Tabela 6 – Valores de k_d , $k_{L,a}$, C_{sat} e C_e em reação de ozonização em água destilada em diferentes pHs ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; vazão de $\text{O}_3 = 0,063\text{ m}^3/\text{h}$).

pH	k_d (min^{-1})	$k_{L,a}$ (min^{-1})	C_{sat} (mg/L)	C_e (mg/L)
4,0	0,034	$0,22 \pm 0,02$	$9,66 \pm 1,37$	$9,04 \pm 0,09$
5,5	0,052	$0,22 \pm 0,02$	$9,66 \pm 1,37$	$8,90 \pm 0,19$
7,0	0,080	$0,22 \pm 0,02$	$9,66 \pm 1,37$	$7,68 \pm 0,11$
10,0	0,188	$0,22 \pm 0,02$	$9,66 \pm 1,37$	$3,42 \pm 0,02$

O reator e o sistema de ozonização utilizados permitiram avaliar a média do coeficiente de absorção do gás ($k_{L,a} = 0,22 \pm 0,02\text{ min}^{-1}$) e da concentração de saturação do ozônio ($C_{sat} = 9,66 \pm 1,37\text{ mg/L}$).

Devido à maior concentração de íons OH^- em meio básico e sua capacidade de decompor o O_3 , a constante de decomposição k_d aumenta com o aumento do pH e isto aumenta a velocidade global da reação (BELTRÁN, 2004). Em meio ácido a decomposição é menor, visto que se dispõe de baixas concentrações de íons OH^- para decompor a molécula de O_3 .

Os valores de $k_{L,a}$ obtidos neste trabalho são compatíveis com resultados obtidos por Mochi (2010) e são apresentados na Tabela 7.

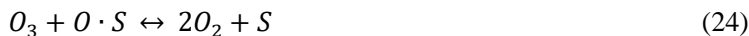
Tabela 7 – Valores de $k_{L,a}$ reportados na literatura.

$k_{L,a}$ (min^{-1})	k_d (min^{-1})	pH	T ($^\circ\text{C}$)	Referência
0,221	0,088	7,7	21	Mochi (2010)
0,220	0,080	7,0	25	Este trabalho

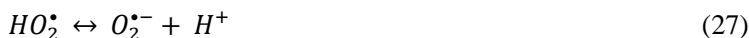
5.3 ABSORÇÃO E DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO OZÔNIO EM ÁGUA

O ajuste das cinéticas de absorção e decomposição do ozônio e transferência de massa em reações utilizando catalisadores, bem como, os cálculos dos parâmetros envolvidos no processo ainda não são completamente estabelecidos e podem variar de acordo com o tipo de espécie empregada, pH, composto alvo, entre outros (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010).

O mecanismo mais conhecido para explicar a decomposição catalítica do ozônio na superfície de um catalisador considera que o ozônio dissolvido na água é adsorvido na superfície do sólido e forma espécies adsorvidas como oxigênio atômico, superóxido e ozonídeo (BELTRÁN, 2004), e subsequentemente, reagem com outra molécula de ozônio, de acordo com as Equações 22 a 24.

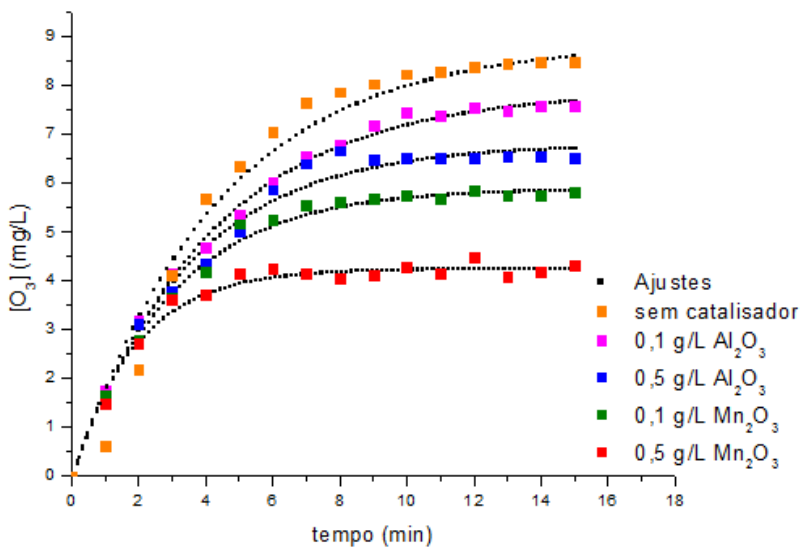


Ao mesmo tempo, o ozônio dissolvido se decompõe em água, de acordo com as Equações 25 a 27 (BELTRÁN, 2004).



A Figura 20 mostra a evolução das concentrações de O_3 dissolvido em função do tempo, em pH 5,5, na presença de diferentes dosagens de óxido de manganês e de alumínio como catalisadores da reação.

Figura 20 – Decomposição catalítica do ozônio utilizando diferentes dosagens de Mn_2O_3 e Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; vazão de O_3 = 0,063 m³/h).



Conforme apresentado na Figura 20, a adição de catalisadores aumenta significativamente a taxa de decomposição do O_3 dissolvido em

meio aquoso. Na ausência dos catalisadores, a concentração de ozônio no estado estacionário é de $8,9 \pm 0,19$ mg/L em pH 5,5, conforme Tabela 6. Observa-se que, na presença de Al_2O_3 e Mn_2O_3 , esta concentração de ozônio dissolvido no estado estacionário é menor, e diminui na seguinte ordem: sem catalisador > Al_2O_3 > Mn_2O_3 .

Zhang et al. (2008) e Qi et al. (2008) reportaram que a superfície neutra da hidroxila presente no catalisador é mais ativa na decomposição catalítica do O_3 para produzir HO^\bullet . O mesmo pode ser visto nos resultados da Figura 20, onde o Mn_2O_3 , que possui superfície neutra ou fracamente carregada devido ao valor do seu pH_{pzc} ser próximo ao pH do meio reacional (Tabela 4), mostrou-se mais ativo na decomposição catalítica do O_3 que o Al_2O_3 , que por sua vez, em pH 5,5, apresenta uma superfície carregada negativamente.

Como a decomposição do O_3 ocorre na superfície do catalisador, um aumento na dosagem de catalisador tende a aumentar a taxa das reações entre o O_3 e os sítios ativos na superfície do catalisador (PARK; CHOI; CHO, 2004; DAI et al., 2014; CHEN; WANG, 2014).

Na Tabela 8, tem-se os valores das constantes obtidas para a reação de absorção e decomposição catalítica do ozônio na presença de catalisadores de óxido de manganês e de óxido de alumínio.

Tabela 8 – Valores de k_{La} , k_d , C_{sat} , C_e e k_{het} para reações de ozonização em água destilada com diferentes dosagens dos catalisadores (pH = 5,5; T = 25 °C; vazão de ozônio = $0,063 \text{ m}^3/\text{h}$).

	Mn_2O_3		Al_2O_3		Sem catalisador
	0,1 g/L	0,5 g/L	0,1 g/L	0,5 g/L	
k_{La} (min^{-1})	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,02$
k_d (min^{-1})	0,052	0,052	0,052	0,052	0,052
C_{sat} (mg/L)	$9,21 \pm 1,11$	$10,29 \pm 1,49$	$10,23 \pm 1,08$	$9,18 \pm 1,39$	$9,66 \pm 1,38$
C_e (mg/L)	$5,92 \pm 0,06$	$4,27 \pm 0,05$	$7,92 \pm 0,08$	$6,83 \pm 0,13$	$8,90 \pm 0,19$
k_{het} ($\text{L}^{-1} \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$)	$0,34 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,05$	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	-

Pode-se observar que o valor de k_{het} é, aproximadamente, 10 vezes maior para o óxido de manganês quando comparado ao óxido de alumínio, indicando que o Mn_2O_3 apresentou maior eficiência na decomposição catalítica do ozônio.

Em conformidade com este resultado, a concentração de O_3 dissolvido em meio aquoso é menor quando se tem Mn_2O_3 atuando na

reação, indicando que houve efeito catalítico na decomposição do ozônio e este se encontra presente na forma de radicais livres.

Mahmoud e Freire (2007) explicam que essa diminuição nos valores de concentração de O_3 ocorre devido ao fato de um catalisador poder iniciar a reação de decomposição do ozônio via geração do íon radical $O_2^{\cdot-}$. A transferência de elétrons de $O_2^{\cdot-}$ para a molécula de O_3 conduz à formação de $O_3^{\cdot-}$ e este, por sua vez, leva à produção de radicais HO^{\cdot} .

As equações propostas mostraram ajuste satisfatório aos resultados obtidos experimentalmente. A partir destes resultados, foi possível determinar condições experimentais a fim de otimizar o estudo cinético do tratamento dos ácidos húmicos por meio dos processos de ozonização catalítica utilizando nanopartículas de óxidos de manganês e de alumínio.

5.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM Al_2O_3 E Mn_2O_3

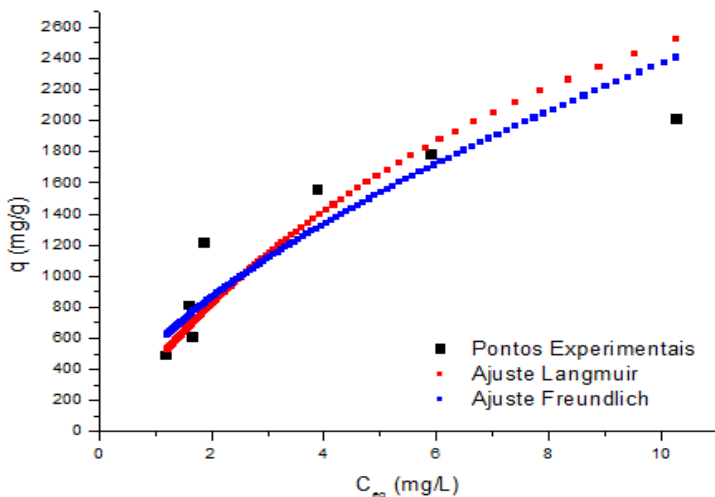
Como reportado na literatura por alguns autores, os efeitos catalíticos dos óxidos metálicos são mais importantes se os compostos a serem degradados também forem adsorvidos na superfície do sólido (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDERN, 2010; NAWROCKI; FIJOLEK, 2013).

Neste trabalho foi realizada uma abordagem da capacidade adsortiva dos ácidos húmicos na superfície do Al_2O_3 e do Mn_2O_3 , correlacionando os dados experimentais de equilíbrio às equações de Langmuir e Freundlich.

O equilíbrio de adsorção do composto orgânico sobre o catalisador foi determinado em pH 5,5 à temperatura de 25 °C pelo tempo de 1 h. Os modelos de Langmuir (Equação 12) e Freundlich (Equação 13) foram ajustados aos dados experimentais e estão apresentados na Figura 21.

Os resultados de adsorção de ácidos húmicos sobre o Mn_2O_3 não são mostrados neste trabalho, pois a quantidade adsorvida é extremamente pequena e dentro do erro experimental.

Figura 21 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich à isoterma de adsorção dos ácidos húmicos sobre Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ = 1 a 0,1 g/L).



Os parâmetros de equilíbrio calculados a partir da regressão não-linear dos dados experimentais ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Constantes das isotermas de Langmuir e Freundlich (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ e $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ = 1 a 0,1 g/L).

	Langmuir			Freundlich		
	q_0 (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (L/g)	n	R^2
Al_2O_3	5.000	0,1	0,841	568,8	1,61	0,819
Mn_2O_3	a	a	-	a	a	-

a – Não se ajusta

Pelos resultados da Tabela 9, observa-se que as constantes de Langmuir e Freundlich apresentam valores não ajustáveis aos modelos para os ácidos húmicos em Mn_2O_3 .

Na Tabela 9 tem-se que a capacidade de adsorção máxima (q_0) dos ácidos húmicos na superfície do Al_2O_3 é de 5.000 mg/g. Segundo Freitas (2005), este valor elevado para o Al_2O_3 pode ser atribuído à elevada e rápida adsorção dos ácidos húmicos em sua superfície.

Em relação à constante de equilíbrio de Langmuir (b), que relaciona a interação entre o soluto e a superfície, o valor dentro do intervalo entre 0 e 1 indica que a adsorção dos ácidos húmicos na superfície do Al_2O_3 ocorre de maneira favorável nas condições experimentais analisadas (SILVA et al., 2013).

No modelo de Freundlich, os valores das constantes k_f e n indicam a capacidade e a intensidade da adsorção, respectivamente (AKSU; KABASAKAL, 2004; SILVA et al., 2013).

O valor da constante k_f encontrado para a adsorção dos ácidos húmicos em Al_2O_3 foi de 568,8 L/g.

Em relação a constante n , o valor encontrado para o Al_2O_3 maior que uma unidade indica a presença de sítios altamente energéticos na superfície do óxido metálico (LINHARES et al., 2008).

5.5 OZONIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS

5.5.1 Efeito do pH na ozonização não catalítica dos ácidos húmicos

Como citado por diferentes autores na literatura (BELTRÁN, 2004; LOVATO; MARTÍN; CASSANO, 2008; NAWROCKI; FIJOŁEK, 2013) e evidenciado pelos resultados apresentados na Figura 19, o pH do meio reacional tem forte influência na decomposição do ozônio.

Desse modo, foi realizada a avaliação da influência dos pHs de 4,0; 5,5; 7,0 e 10 na ozonização dos ácidos húmicos e os resultados, analisados por absorvância nos comprimentos de onda de 254 e 400 nm, encontram-se nas Figuras 22 e 23, respectivamente, nas quais se observa o aumento da velocidade da reação com o aumento do pH do meio reacional.

Figura 22 – Influência do pH na ozonização dos ácidos húmicos (T=25 °C; vazão de ozônio = 0,063 m³/h; [AH] = 50 mg/L; UV₂₅₄).

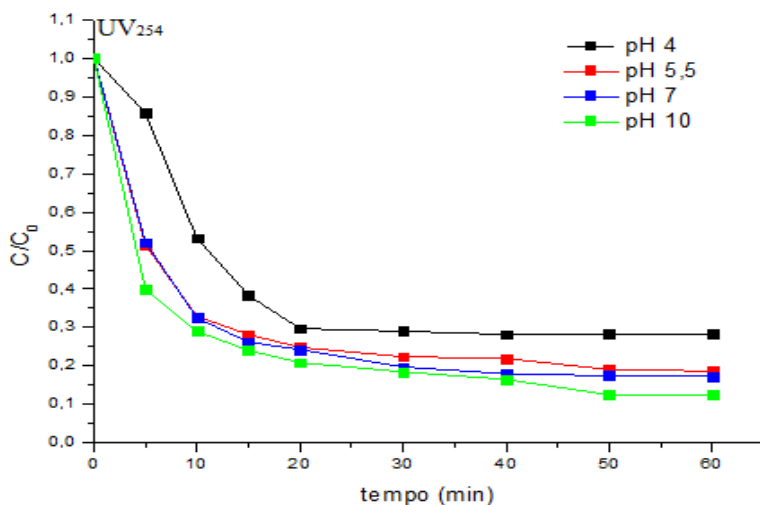
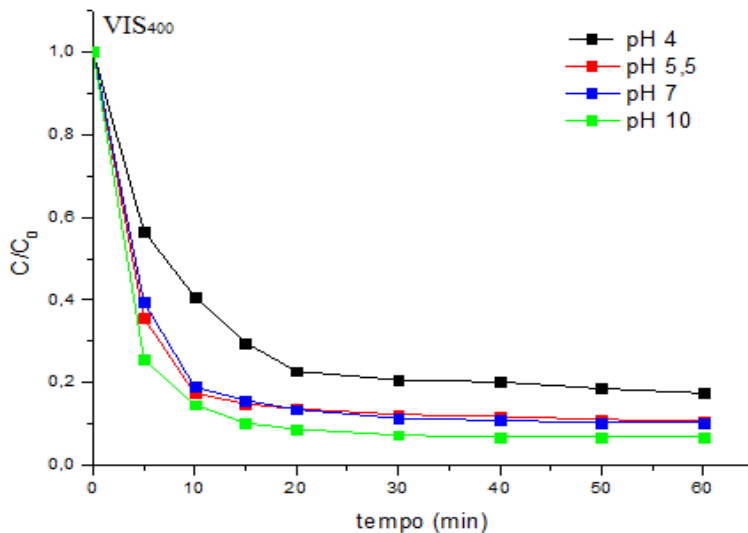


Figura 23 – Influência do pH na ozonização dos ácidos húmicos (T=25 °C; vazão de ozônio = 0,063 m³/h; [AH] = 50 mg/L; VIS₄₀₀).



Nas Figuras 22 e 23, tem-se que os resultados de remoção dos ácidos húmicos foram superiores para pH 10. Como já discutido, reações de ozonização em pH básico são consideradas como processos que ocorrem por via indireta, por meio da produção de um forte agente oxidante, o radical $\bullet\text{OH}$, que aumenta a taxa de degradação da matéria orgânica.

Para o pH 5,5 a remoção foi de 81,4 e 89,3% em UV_{254} e VIS_{400} , respectivamente, após 1 h de reação, com a vantagem de não ser necessário ajuste do pH do meio reacional.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi utilizado para o ajuste aos dados experimentais, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da ozonização dos ácidos húmicos em diferentes pHs ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3/\text{h}$; $[\text{AH}] = 50\text{ mg/L}$).

pH	$k\text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
4,0	$0,056 \pm 0,009$	0,925
5,5	$0,114 \pm 0,006$	0,991
7,0	$0,115 \pm 0,005$	0,994
10,0	$0,134 \pm 0,016$	0,954

Em pH básico, devido à presença de radicais livres altamente reativos em solução, a velocidade de degradação da matéria orgânica tende a ser mais alta quando comparada a valores obtidos em pH ácido, onde o O_3 molecular é o principal responsável pela reação de oxidação. Desse modo, na Tabela 10, os valores da velocidade de degradação dos ácidos húmicos aumentam com o aumento do pH do meio reacional.

5.6 OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DOS ÁCIDOS HÚMICOS

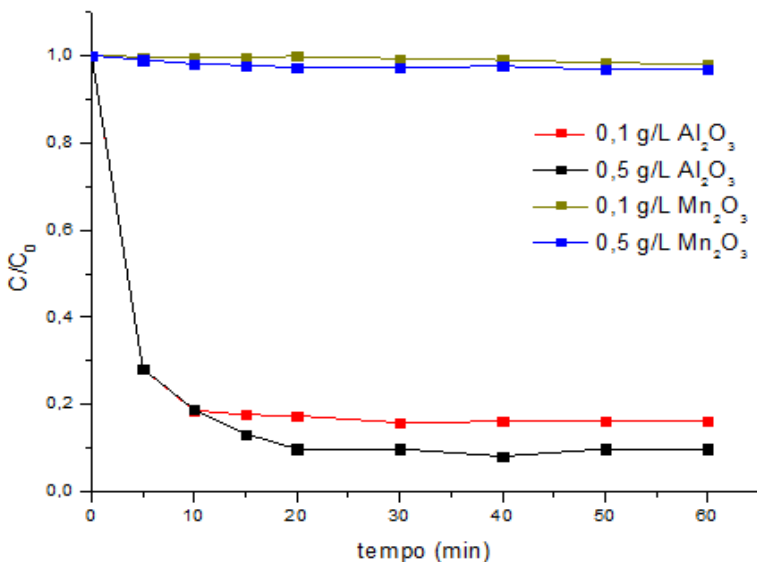
Os óxidos de manganês (Mn_2O_3) e de alumínio (Al_2O_3) foram utilizados como catalisadores da reação de ozonização dos ácidos húmicos com o potencial de promover a degradação completa do composto, num processo que envolveria as seguintes etapas:

- adsorção do ozônio na superfície do catalisador levando à formação de espécies ativas que reagem com moléculas orgânicas não adsorvidas;
- adsorção da matéria orgânica na superfície do catalisador e sua posterior reação com ozônio dissolvido;

- adsorção do ozônio e da molécula orgânica na superfície do catalisador e sua posterior interação.

Para determinar se os compostos orgânicos presentes nos ácidos húmicos eram adsorvidos na superfície dos catalisadores, foram realizados testes sem adição de ozônio, acompanhando a cinética de adsorção dos ácidos húmicos (Figura 24). Os resultados mostraram que, para o Mn_2O_3 , a capacidade de retenção dos compostos orgânicos por adsorção é muito pequena. Já o Al_2O_3 apresenta grande quantidade de ácidos húmicos adsorvido em sua superfície já nos primeiros 10 min de reação.

Figura 24 – Adsorção dos ácidos húmicos na superfície dos catalisadores Mn_2O_3 e Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L [Mn₂O₃] = 0,1 e 0,5 g/L; [Al₂O₃] = 0,1 e 0,5 g/L).



O óxido de alumínio apresenta uma porcentagem considerável de ácidos húmicos adsorvidos em sua superfície. Para a concentração de 0,1 g/L de Al_2O_3 , esta porcentagem se mantém aproximadamente constante a partir de 10 min. Após um tempo suficientemente longo de 60 min, 83,7% da concentração inicial de ácidos húmicos está adsorvida na superfície do catalisador. Para a concentração de 0,5 g/L de Al_2O_3 , esta porcentagem é de 90,2%.

Estes resultados são consistentes com os valores de área superficial BET obtidos para os catalisadores, apresentados na Tabela 4, onde a área superficial do Al_2O_3 é o triplo da área do Mn_2O_3 , indicando que, já que a adsorção é um fenômeno que ocorre na superfície, o Al_2O_3 tende a apresentar maior capacidade adsorviva quando comparado ao Mn_2O_3 .

Além da área superficial, o pH_{pzc} do catalisador é um fator importante que influencia na capacidade de adsorção dos compostos (CHEN; WANG, 2014).

De acordo com a Tabela 4, o pH_{pzc} do Al_2O_3 , inferior ao pH de 5,5 em que foram conduzidos os experimentos, leva a crer que a superfície do catalisador estava carregada negativamente e poderia atrair cátions. Chen e Wang (2014) concluíram em seu estudo que as interações de dispersão são predominantes e favorecidas em soluções com $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$. Os ácidos húmicos utilizados neste trabalho possuem dois pontos correspondentes na determinação do pK_a , um atribuído aos grupamentos OH que apresentam $\text{pK}_a = 10,2$ e outro atribuído aos grupamentos COOH com $\text{pK}_a = 6,7$ (TANAKA, 2012). Dessa forma, os ácidos húmicos estariam, em sua maioria, na forma protonada no meio reacional, podendo ser atraídos e adsorvidos na superfície negativamente carregada do Al_2O_3 . Desse modo, estas interações podem desempenhar papel importante na adsorção dos ácidos húmicos na superfície do Al_2O_3 .

Já para o Mn_2O_3 , que possui pH_{pzc} semelhante ao pH do meio, as interações são fracas entre o catalisador e o composto orgânico e, mesmo havendo-as, ambas são positivas e tendem a se repelir. Desse modo, a baixa área superficial e as fracas forças de repulsão levam o Mn_2O_3 a apresentar quantidades desprezíveis de ácidos húmicos adsorvidos em sua superfície.

Para a avaliação da aplicabilidade dos óxidos de alumínio e de manganês como catalisadores neste trabalho, as Figuras 25 e 26 apresentam as cinéticas de ozonização catalítica dos ácidos húmicos utilizando Al_2O_3 , e as Figuras 27 e 28 utilizando Mn_2O_3 , ambas analisadas em UV_{254} e VIS_{400} .

Figura 25 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m³/h; UV₂₅₄).

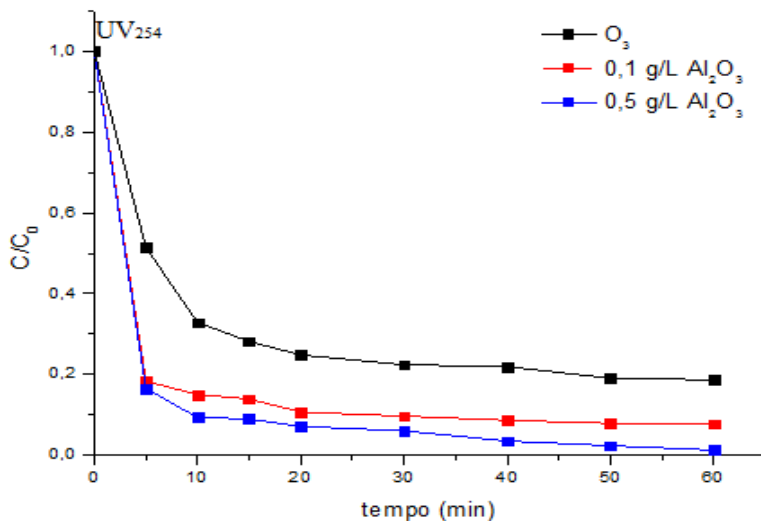
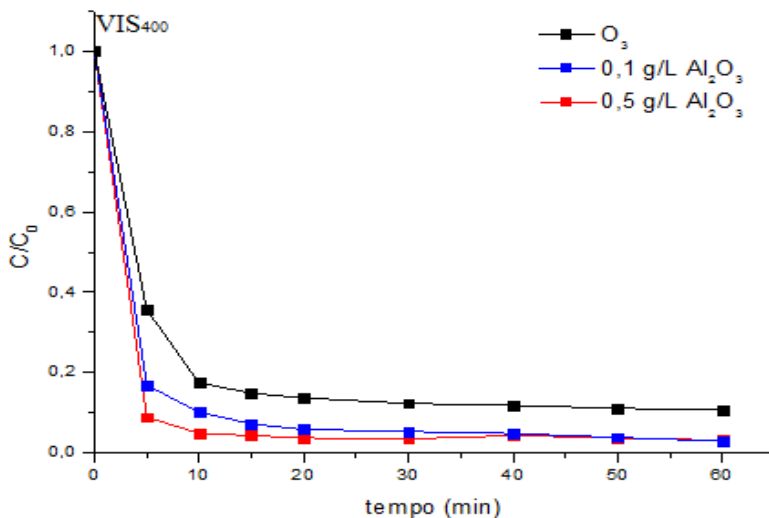


Figura 26 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Al_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Al}_2\text{O}_3] = 0,1$ e $0,5$ g/L; vazão de ozônio = $0,063$ m³/h; VIS₄₀₀).



Nas Figuras 25 e 26 é possível observar que ambas as dosagens utilizadas de Al_2O_3 contribuem para o aumento da eficiência do processo de ozonização no que diz respeito à quantidade de ácidos húmicos degradada ao longo da reação.

De acordo com a Figura 25, na ozonização não catalítica há a degradação de 81,4% dos ácidos húmicos ao final da reação. Utilizando-se 0,1 g/L de Al_2O_3 a porcentagem de degradação aumenta para 92,3% e, utilizando-se 0,5 g/L de Al_2O_3 , este valor sobe para 98,8%.

Ainda que a contribuição da adsorção seja elevada para os ácidos húmicos em Al_2O_3 , como pode ser visto na Figura 24, a ozonização possui o diferencial de degradar o composto orgânico adsorvido na superfície do catalisador e não somente separá-lo por adsorção do efluente que está sendo tratado.

Segundo os resultados apresentados na Figura 26, a ozonização não catalítica apresenta 89,3% de remoção da cor dos ácidos húmicos em 60 min de reação. Já a ozonização catalítica por ação do Al_2O_3 aumenta essa porcentagem em, aproximadamente, 8%, atingindo até 97,1% de remoção da cor inicial da solução de ácidos húmicos após 60 min de reação.

Ernst, Lurot e Schrotter (2004), Beltran, Rivas e Montero-de-Espinosa (2004), Kasprzyk-Hordern et al. (2006) e Álvarez et al. (2007) concluíram em seus estudos que a adsorção dos compostos orgânicos na superfície do catalisador foi uma etapa importante no processo para se observar o efeito catalítico que o óxido metálico apresentou na ozonização. De fato, 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 (NAWROCKI; FIJOLEK, 2013). 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.

Kasprzyk-Hordern et al. (2006) demonstraram alta eficiência de remoção da MON durante ozonização utilizando Al_2O_3 como catalisador. Neste caso, a MON revelou alta capacidade de adsorção na superfície da alumina e a ozonização catalítica resultou em uma eficiência duas vezes maior comparada com a ozonização sem catalisador.

Figura 27 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Mn_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ = 0,1 e 0,5 g/L; vazão de ozônio = 0,063 m³/h; UV₂₅₄).

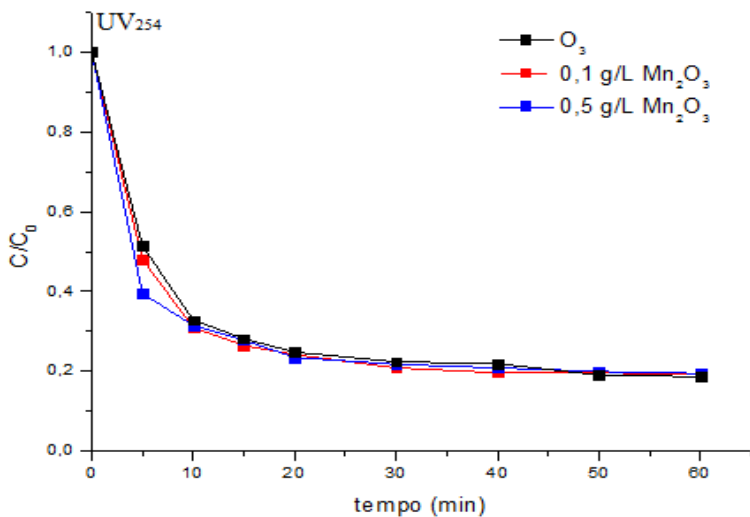
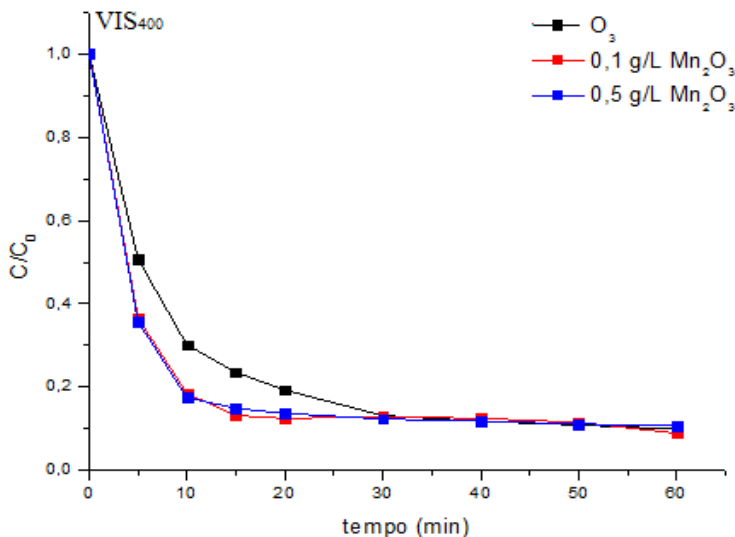


Figura 28 – Cinética de redução da concentração dos ácidos húmicos por ozonização catalítica utilizando Mn_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; $[\text{Mn}_2\text{O}_3]$ = 0,1 e 0,5 g/L; vazão de ozônio = 0,063 m³/h; VIS₄₀₀).



Pelos resultados apresentados nas Figuras 27 e 28 é possível observar que a porcentagem de remoção dos ácidos húmicos ao final da reação não varia entre a ozonização não catalítica e a ozonização catalítica utilizando diferentes dosagens de Mn_2O_3 .

Como pode ser visto na Figura 27, na ozonização não catalítica, há degradação de 81,4% dos ácidos húmicos após 60 min de reação. A utilização de 0,1 e 0,5 g/L de Mn_2O_3 atingiu 81,5 e 81,9% de remoção dos ácidos húmicos, respectivamente.

De acordo com a Figura 28, é possível visualizar que há um aumento na remoção da cor da solução de ácidos húmicos nos primeiros 20 min de reação com a utilização do Mn_2O_3 . Em 5 min, a ozonização não catalítica obteve 50% de remoção, enquanto que a ozonização catalítica com 0,1 e 0,5 g/L de Mn_2O_3 obteve, respectivamente, 63,5 e 64,4% de remoção dos ácidos húmicos. Ao final da reação foram atingidos 89,3% de remoção na ozonização não catalítica e 90,1 e 91,2% de remoção dos ácidos húmicos utilizando 0,1 e 0,5 g/L de Mn_2O_3 , respectivamente.

Este é um importante resultado pois, apesar do Mn_2O_3 ter se mostrado mais ativo na decomposição do ozônio em comparação ao Al_2O_3 (Figura 20), ele não apresentou efeito significativo na degradação dos ácidos húmicos, sendo possível que os radicais livres formados também foram rapidamente decompostos na superfície do Mn_2O_3 e não tenham reagido com as moléculas orgânicas dos ácidos húmicos durante a sua difusão para a fase aquosa, já que estas não se encontravam adsorvidas na superfície do Mn_2O_3 .

Além disso, a relação entre o pH do meio e o pH_{pzc} do catalisador também pode apresentar efeitos sobre a eficiência catalítica durante a ozonização, uma vez que o pH pode alterar a carga da superfície do catalisador em estados protonados, desprotonados ou neutros (QI et al., 2008).

Wen e Chang (2014), realizaram um estudo avaliando a ozonização catalítica da MON utilizando dois tipos de catalisadores e obtiveram resultados semelhantes aos encontrados neste trabalho. O catalisador que possuía valor de $pH_{pzc} < pH$ do meio apresentou melhores resultados, tanto na adsorção quanto na ozonização catalítica do composto orgânico, comparado ao catalisador que possuía valor de $pH_{pzc} \approx pH$ do meio.

Na Tabela 11 estão presentes os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem das cinéticas de ozonização não catalítica e catalítica utilizando Al_2O_3 e Mn_2O_3 .

Tabela 11 – Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da ozonização não catalítica e catalítica dos ácidos húmicos (pH = 5,5; T = 25 °C; [AH] = 50 mg/L; [Al₂O₃] = 0,1^(a) e 0,5^(b) g/L; [Mn₂O₃] = 0,1^(c) e 0,5^(d) g/L; vazão de ozônio = 0,063 m³/h).

	k (min ⁻¹)	R ²
O ₃	0,114 ± 0,006	0,991
Al ₂ O ₃ ^(a)	0,220 ± 0,042	0,895
Al ₂ O ₃ ^(b)	0,262 ± 0,035	0,949
Mn ₂ O ₃ ^(c)	0,123 ± 0,008	0,986
Mn ₂ O ₃ ^(d)	0,129 ± 0,020	0,933

Pelos resultados apresentados na Tabela 11, é possível visualizar que a utilização do Al₂O₃ na ozonização dos ácidos húmicos aumentou significativamente a velocidade da reação, evidenciando seu efeito catalítico. A constante de velocidade da ozonização catalítica dos ácidos húmicos utilizando 0,1 e 0,5 g/L de Al₂O₃ chega a ser 2,3 vezes maior que a velocidade da ozonização não catalítica.

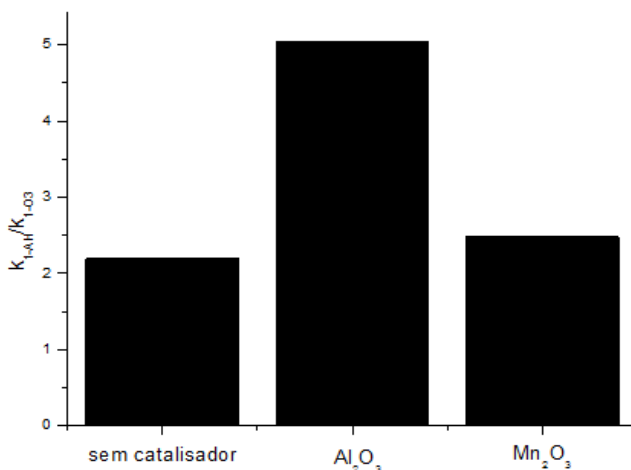
Isso fica evidente pelos resultados apresentados nas Figuras 25 e 26 nos quais, em todos os pontos analisados, a ozonização catalítica utilizando Al₂O₃ apresentou maior degradação dos ácidos húmicos em comparação com a ozonização não catalítica. Nos primeiros 5 min de reação há a maior diferença na concentração de ácidos húmicos degradado, que chega a ser de 35%.

Como já era esperado pelos resultados das Figuras 27 e 28, onde a cinética de degradação dos ácidos húmicos utilizando Mn₂O₃ se mostrou similar à da ozonização não catalítica, na Tabela 11 observa-se que a utilização do óxido de manganês contribuiu ligeiramente para o aumento da velocidade da ozonização catalítica, sendo o valor de sua constante 1,13 vezes maior que o da ozonização sem o uso de catalisador.

Em relação à dosagem de catalisador, na Figura 20 foi visto e discutido que, como a decomposição do O₃ ocorre na superfície do catalisador, um aumento na dosagem tende a aumentar as chances das reações ocorrerem entre o O₃ e os sítios ativos na superfície do catalisador, gerando radicais livres altamente reativos (CHEN; WANG, 2014). Da mesma forma, a adsorção também pode ser favorecida com o aumento da dosagem de catalisador, já que este é um fenômeno que ocorre na superfície do óxido. Então, pelos resultados obtidos na Tabela 11, é possível perceber que o aumento na dosagem de Al₂O₃ e Mn₂O₃ promoveram um aumento da eficiência catalítica na ozonização dos ácidos húmicos na proporção: 0,5 g/L de Al₂O₃ > 0,1 g/L de Al₂O₃ > 0,5 g/L de Mn₂O₃ ≈ 0,1 g/L Mn₂O₃.

A Figura 29 mostra a relação entre as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem de decomposição dos ácidos húmicos (k_{1-HA}) e de decomposição do ozônio (k_{1-O_3}), utilizando-se diferentes catalisadores.

Figura 29 – Relação entre as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem k_{1-HA} e k_{1-O_3} com diferentes catalisadores (pH 5,5).



É possível observar que o maior efeito catalítico desejável, ou seja, a decomposição dos ácidos húmicos, ocorre com o uso do catalisador Al_2O_3 , embora o Mn_2O_3 seja aquele que decompõe o ozônio mais rapidamente. Por outro lado, o Al_2O_3 adsorve ácidos húmicos em grande extensão, comparado ao Mn_2O_3 , que praticamente não é adsorvido. Assim, objetivando alcançar a maior taxa de degradação dos ácidos húmicos com o mínimo consumo de ozônio, o Al_2O_3 é o catalisador mais adequado dentre os utilizados neste trabalho.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados no decorrer deste trabalho, o catalisador Al_2O_3 resultou na melhor atividade catalítica entre os catalisadores estudados para a degradação dos ácidos húmicos, segundo as condições experimentais utilizadas.

- Os catalisadores Mn_2O_3 e Al_2O_3 são nanopartículas de óxidos puros com dimensões na faixa de 40 a 60 nm, área superficial de 15,6 e 45,8 m^2/g e ponto de carga zero de 6,0 e 4,0, respectivamente.
- O reator de ozonização e o sistema de borbulhamento de ozônio permitiram avaliar o coeficiente de absorção do gás ($k_{\text{LA}} = 0,22 \pm 0,02 \text{ min}^{-1}$) e a concentração de saturação do ozônio ($C_{\text{sat}} = 9,66 \pm 1,37 \text{ mg/L}$) utilizando o modelo no qual ozônio é simultaneamente absorvido e decomposto pelos íons hidroxila de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem.
- A concentração de ozônio na fase aquosa diminui com o aumento do pH e da dosagem de catalisador, devido à decomposição por ação do excesso de íons hidroxila ou reação superficial, respectivamente, sendo que o óxido de manganês decompõe cataliticamente o ozônio a uma taxa 10 vezes maior do que o óxido de alumínio.
- O catalisador Al_2O_3 possui elevada capacidade de adsorção dos ácidos húmicos, sendo que a isoterma de equilíbrio de adsorção foi representada pelos modelos de Langmuir e Freundlich. As nanopartículas de Mn_2O_3 não demonstraram capacidade para adsorver os ácidos húmicos em pH 5,5.
- Na ozonização não catalítica foi feita a avaliação da influência do pH na reação de degradação dos ácidos húmicos. Os resultados obtidos foram superiores para pH 10, tanto em UV_{254} quanto em VIS_{400} , em 60 min de reação. Em pH 5,5 a remoção dos ácidos húmicos foi de 81,4% para UV_{254} e 89,3% para VIS_{400} .
- Na ozonização catalítica dos ácidos húmicos foram utilizados os catalisadores Al_2O_3 e Mn_2O_3 em diferentes dosagens e as reações ocorreram em pH 5,5. As melhores taxas de remoção ocorreram para ambos os catalisadores na dosagem de 0,5 g/L. O Al_2O_3 apresentou os melhores resultados e obteve 98,8% de degradação dos ácidos húmicos em UV_{254} e 97,1% em VIS_{400} .
- A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a ozonização não catalítica dos ácidos húmicos ($k = 0,114 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$) apresentou valor próximo ao da constante encontrada para a cinética catalisada pelo Mn_2O_3 ($k_{\text{Mn}_2\text{O}_3} = 0,129 \pm 0,020 \text{ min}^{-1}$). Já a constante

de velocidade para a ozonização catalítica dos ácidos húmicos com Al_2O_3 apresentou valor até 2,3 vezes maior quando comparada com as demais ($k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,262 \pm 0,035 \text{ min}^{-1}$).

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- I. Investigar a influência de outros parâmetros na ozonização catalítica, como pH e concentração de ácidos húmicos, a fim de determinar as melhores condições para o processo.
- II. Investigar a capacidade de reutilização dos catalisadores no processo de ozonização catalítica dos ácidos húmicos.
- III. Realizar estudo utilizando sequestrante de radicais hidroxila, como o t-butanol, para determinar se ocorrem mudanças na velocidade da reação.
- IV. Utilizar efluente natural que contenha ácidos húmicos, como água de rios, por exemplo.
- V. Determinar o consumo de ozônio para cada catalisador estudado a fim de avaliar o custo/benefício do processo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKSU, Z.; KABASAKAL, E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 35, n. 3, p.223-240, 2004.

AL-HAYEK, N.; LEGUBE, B.; DORÉ, M. Ozonation catalytique (FeIII/Al₂O₃) Du phénol et de ses produits d'ozonation. **Environmental Technology Letters**, v. 10, p. 415-426, 1989.

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, p. 818-824, 2004.

ÁLVAREZ, P.M.; BELTRÁN, F. J.; POCOSTALES, J. P.; MASA, F. J. Preparation and structural characterization of Co/Al₂O₃ catalysts for the ozonation of pyruvic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 72, n. 3-4, p.322-330, 2007.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p.51-59, 1999.

APHA. **Standard methods**. American Public Health Association. 19th Edition. 1995.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, v. 26, n. 2, p.76-86, 2006.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**, 4^o Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BAGWELL, R.B; MESSING, G.L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 45-63, 1996.

BARBOSA, F. F.; BRAGA, T. P. **Síntese de catalisadores compostos de óxido de cobre e alumínio: Efeito da temperatura de calcinação e método de impregnação**. In: 1^o SIMPÓSIO NORDESTINO DE QUÍMICA, 2015, Natal.

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, F.; RIVAS, F.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. A $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst to improve the ozonation of oxalic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 2, p.101-109, 28, 2004.

BELTRÁN, F. J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. 1° ed. Spain: Lewis Publishers, 2004.

BIESINGER, M.C.; PAYNE, B.P.; GROSVENOR, A.P.; LAU, L.W.M.; GERSON, A.R.; SMART, R.S.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 2717–2730, 2011.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.114-122, 2008.

BRULAND, K. W.; DONAT, J. R.; HUTCHINS, D. A. Interactive influence of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. **Limnology Oceanography**, v. 36, p. 1555-1577, 1991.

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.

CARVALHO, T. E. M. de; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p.358-363, 2010.

CHEN, K.; WANG, Y. The effects of Fe–Mn oxide and $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the formation of disinfection by-products in catalytic ozonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 253, p.84-92, 2014.

COOPER, C.; BURCH, R. An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation. The research was performed in the Catalysis Research Group, Department of Chemistry,

University of Reading, Berkshire RG6 6AD, U.K. **Water Research**, v. 33, n. 18, p.3695-3700, 1999.

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

DIAS, J. de C. **Adsorção de ácidos carboxílicos em carvão ativado: comparação das isotermas de Freundlich e Freundlich estendida**. 1998. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1998.

ERNST, M.; LUROT, F.; SCHROTTER, J. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 1, p.15-25, 2004.

FARIA, P.C.C.; MONTEIRO, D. C. M.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Chemosphere**, v. 74, p.818-824, 2008.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista do Centro do Ciências Naturais e Exatas - UFSM**, v. 18, n. 1, p.79-91, 2014.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análises das componentes principais**. 2005. 83 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

FREITAS, A. F. de. **Estudo da Adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes Materiais Adsorventes**. 2005. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

FREJLICH, S. W. **Estudo das propriedades eletrocatalíticas de óxidos de manganês puros ou modificados com cobre e bismuto para reação de redução de oxigênio em meio alcalino**. 2015. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de físico-química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

GIL, A.; GANDÍA, L.M.; KORILI, S.A. Effect of the temperature of calcination on the catalytic performance of manganese- and samarium-manganese-based oxides in the complete oxidation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 274, n. 1-2, p.229-235, 2004.

GLAZE, W. H. Drinking-Water Treatment with Ozone. **Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 3, p.224-230, 1987.

GONG, J.; LIU, Y.; SUN, B. O₃ and O₃/UV oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. **Water Research**, v. 42, n. 4-5, p. 1238-1244, 2008.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. **Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications**. 2. ed. Berlin: Wiley-vch, 2010.

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

HU, Y.; QIAN, H.; GUO, C.; MEI, T. Decoration of ZnO nanocrystals on the surface of shuttle-shaped Mn₂O₃ and its magnetic-optical properties. **CrystEngComm**, v. 12, n. 10, p2687-2690, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).

HUANG, Y.; SUN, Y.; XU, Z.; LUO, M.; ZHU, C.; LI, L. Removal of aqueous oxalic acid by heterogeneous catalytic ozonation with MnO₂/sewage sludge-derived activated carbon as catalysts. **Science Of The Total Environment**, v. 575, p.50-57, 2017.

IKHLAQ, A.; BROWN, D. R.; KASPRZYK-HORDERN, B. Mechanisms of catalytic ozonation: An investigation into superoxide ion radical and hydrogen peroxide formation during catalytic ozonation on alumina and zeolites in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 129, p.437-449, 2013.

KASPRZYK-HODERN, B.; DABROWSKA, A.; NAWROCKI, J. **Proceedings of the International ozone association Symposium**, p. 383, Berlin, 2003.

KASPRZYK, B.; NAWROCKI, J. Preliminary Results on Ozonation Enhancement by a Perfluorinated Bonded Alumina Phase. **Ozone: Science & Engineering**, v. 24, n. 1, p.63-68, 2002.

KASPRZYK-HODERN, B.; RACZYK-STANISŁAWIAK, U.; ŚWIETLIK, J.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, n. 3-4, p.345-358, 2006.

KASPRZYK-HODERN, B.; ZIÓŁEK, 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.

KASPRZYK-HODERN, B. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. **Advances In Colloid And Interface Science**, v. 110, n. 1-2, p.19-48, 2004.

KIM, H. S.; PARK, N.; LEE, T. J.; UM, M.; KANG, M. Preparation of Nanosized α -Al₂O₃ Particles Using a Microwave Pretreatment at Mild Temperature. **Advances In Materials Science And Engineering**, v. 2012, p. 1-6, 2012.

KIYOHARA, P. K.; SANTOS, H. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from thermal decomposition of Al(OH)(CH₃COO)₂ Crystals. **Anais Academia Brasileira de Ciência**, v. 72, n. 4, p.1-25, 2000.

KORDEL, W.; DASSENAKIS, M.; LINTELMANN, J.; PADBERG, S. The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, n. 7, p. 1571-1600, 1997.

KOSTIĆ, I.; ANĐELKOVIĆ, T.; NIKOLIĆ, R.; BOJIĆ, A.; PURENOVIĆ, M.; BLAGOJEVIĆ, S.; ANĐELKOVIĆ, D. Copper(II) and lead(II) complexation by humic acid and humic-like ligands. **Journal Of The Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 9, p.1325-1336, 2011.

LEE, J.; JIN, B.; CHO, S.; HAN, S.; JOO, O.; JUNG, K. Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. **Korean Journal Of Chemical Engineering**, v. 22, n. 4, p.536-540, 2005.

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.

LI, F.; ZHANG, L.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 244, n. 1-3, p.169-177, 2004.

LI, P.; HU, C.; NODA, H.; HABAZAKI, H. Synthesis and characterization of carbon black/manganese oxide aircathodes for zinc-air batteries: Effects of the crystalline structure of manganese oxides. **Journal Of Power Sources**, v. 198, p.102-113, 2015.

LIMA, A. P. S.; SCARATTI, G. BAKKAR, J. R.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. Nanopartículas de óxidos de manganês, ferro e cério como catalisadores da ozonização de efluentes de refinaria de petróleo. In: **XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUIMICA**, 20, 2014, Florianópolis. Anais. Florianópolis: COBEQ, 2014. p. 1 - 8.

LINHARES, L. A.; FILHO, F. B. E.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. **Revista Tecnológica**, v. 17, n. 1, p.49-60, 2008.

LOVATO, M. E.; MARTÍN, C. A.; CASSANO, A. E. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, p.487-497, 2008.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MARCHIORETTO, M. M; PENALVA, M. A. Estudo das condições ótimas de coagulação/floculação com sulfato de alumínio visando a flotação da água para abastecimento contendo turbidez elevada e cor moderada. **Revista de Iniciação Científica**. USP, p. 63-70, 1999.

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. 2008. 305 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, USP, São Paulo, 2008.

MEYER, S. T. O uso de cloro na desinfecção de águas, a formação de trihalometanos e os riscos potenciais à saúde pública. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 10, n. 1, p.99-110, 1994.

MOCHI, V. T. **Montagem e Desenvolvimento Experimental de uma Unidade de Ozonização**. 2010. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2010.

NATHAN, T.; CLOKE, M.; PRABAHARAN, S. R. S. Electrode Properties of Mn_2O_3 Nanospheres Synthesized by Combined Sonochemical/Solvothermal Method for Use in Electrochemical Capacitors. **Journal Of Nanomaterials**, p.1-8, 2008.

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

NAWROCKI, J.; FIJOŁEK, L. Effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 533-537, 2013.

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

NOGUEIRA, M. R. C. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol**. 2014. 135 f. Tese (Doutorado) - Programa de pós-

graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. **Applied Industrial Catalysis**, v. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1984.

OH, J.; SHIN, S.; PARK, J.; HAM, G.; JEON, H. Characteristics of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ laminated films deposited by ozone-based atomic layer deposition for organic device encapsulation. **Thin Solid Films**, v. 599, p.119-124, 2016.

ORNELAS, A. **Uso de ozônio no tratamento de efluentes**. 2004. 38f. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, PUCPR, 2004.

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.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. da. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p.1-13, 2011.

QI, F.; XU, B.; CHEN, Z.; MA, J.; SUN, D.; ZHANG, L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole. **Separation and Purification Technology**, v. 66, n. 1, p. 405-410, 2009.

QI, F.; CHEN, Z.; XU, B.; SHEN, J.; MA, J.; JOLL, C.; HEITZ, A. Influence of surface texture and acid–base properties on ozone decomposition catalyzed by aluminum (hydroxyl) oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, n. 3-4, p.684-690, 2008.

QIANG, Z.; LIU, C.; DONG, B.; ZHANG, Y. Degradation mechanism of alachlor during direct ozonation and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 78, n. 5, p. 517-526, 2010.

QIN, W.; LI, X.; QI, J. Y. Experimental and theoretical investigation of the catalytic ozonation on the surface of NiO-CuO nanoparticles. **Langmuir**. v. 25, n. 14, p. 8001–8011, 2009.

RAUEN, T. G. **Estudo, por tensão superficial e fluorescência, das propriedades surfactantes das substâncias húmicas e sua influência na solubilidade de hpas em meio aquoso.** 2005. 100 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

REBHUN, M.; MEIR, S.; LAOR, Y. Using dissolved humic acid to remove hydrophobic contaminants from water by complexation-flocculation process. **Environmental science and technology**, v. 32, p. 981-986, 1998.

REBHUN, M.; SMEDT, F.; RWETABULA, J. Dissolved humic substances for remediation of sites contaminated by organic pollutants. Binding-desorption model predictions. **Water Research**, v. 30, n. 9, p.2027-2038, 1996.

REIFF, S. C.; LAVERNE, J. A. Radiolysis of water with aluminum oxide surfaces. **Radiation Physics And Chemistry**, v. 131, p.46-50, 2016.

RIBEIRO, R. S.; DUARTE, A. A. L. S.; AMORIM, M. T. P. APLICAÇÃO DE NANOMATERIAIS NA OXIDAÇÃO AVANÇADA DE POLUENTES ORGÂNICOS. In: **12.º CONGRESSO DA ÁGUA / 16.º ENASB / XVI SILUBESA**, 2014, Lisboa. Anais. 2014. p. 1 - 10.

RODRIGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and ¹H NMR techniques. **Science Of The Total Environment**, v. 541, p.623-637, 2015.

ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; ZERHOUNI, M. Enhancement of gas-liquid mass transfer during the unsteady-state catalytic decomposition of ozone in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 305, n. 2, p.169-175, 2006.

SALAHUDEEN, N.; AHMED, A. S.; AL-MUHTASEB, A. H.; DAUDA, M.; WAZIRI, S. M.; JIBRIL, B. Y.; AL-SABAHIL, J. Synthesis, characterization and adsorption study of nano-sized activated alumina synthesized from kaolin using novel method. **Powder Technology**, v. 280, p.266-272, 2015.

SALLA, M. R.; PEREIRA, C. E.; PINHEIRO, A. M.; MAGALHÃES, A. A. B.; JÚNIOR, P. S. A. Interferência de partículas sólidas na transferência de massa ar-água em coluna de aeração. **Ciência & Engenharia**. v. 20, n. 2, p. 1-10, 2011.

SAMPAIO, J. A. **Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. Cap. 28. p. 633-648.

SCARATTI, G. **Óxidos de metais de transição aplicados como catalisadores da ozonização de efluente simulado de refinaria de petróleo**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997.

SEKHAR, B. C.; KALAISELVI, N. Pristine hollow microspheres of Mn_2O_3 as a potential anode for lithium-ion batteries. **CrystEngComm**, v. 17, n. 27, p. 5038-5045, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

SEREDYŃSKA-SOBECKA, B.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. Removal of humic acids by the ozonation–biofiltration process. **Desalination**, v. 198, p.265-273, 2006.

SHIRAI, T.; WATANABE H.; FUJI, M.; TAKAHASHI, M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. v. 9, p. 23-31, 2009.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp*). **Cad. Pesq. (São Luiz-MA)**, v. 17, n. 3, p. 71-77, 2010.

SILVA, P.; TEIXEIRA, M.; CHAGAS, B.; BRITO, R.; VERA, G.; FERREIRA, R.; MACHADO, N.; RODRIGUES, E.; ALMEIRA, O.; TENORO, E. Adsorção do extrato metanólico da raiz de derris urucu em coluna de leito fixo. In: **53º CONGRESSO BRASILEIRO DE**

QUÍMICA, 53, 2013, Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CBQ, 2013. p. 1 - 3.

SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p.324-330, 2001.

SOUZA, B. M. de. **Avaliação de processos oxidativos avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Ž. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p.1114-1118, 2009.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. 2nd ed.; New York, Ed. John Wiley and Sons, p. 512, 1994.

STOYANOVA, M.; KONOVA, P.; NIKOLOV, P.; NAYDENOV, A.; CHRISTOSKOVA, S.; MEHANDJIEV, D. Alumina-supported nickel oxide for ozone decomposition and catalytic ozonation of CO and VOCs. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 1-2, p.41-46, 2006.

SUI, M.; XING, S.; SHENG, L.; HUANG, S.; GUO, H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v 227-228, p. 227-236, 2012.

SULLIVAN, D. E.; ROTH, J. A. Kinetics of ozone self-decomposition in aqueous solution. **AIChE Symposium**. Series.79, p. 142-149, 1979.

TOMBÁCZ, E.; DOBOS, A.; SZEKERES, M.; NARRES, H. D.; KLUMPP, E.; DÉKÁNY, I. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. **Colloid And Polymer Science**, v. 278, n. 1, p.337-345, 1999.

TREGUER, R.; TATIN, R.; COUVERT, A.; WOLBERT, D.; TAZI-PAIN, A. Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation – Application to a membrane bioreactor containing

activated carbon for drinking water production. **Water Research**, v. 44, n. 3, p.781-788, 2010.

TRELLU, C.; PÉCHAUD, Y.; OTURAN, N.; MOUSSET, E.; HUGUENOT, D.; VAN HULLEBUSCH, E. D.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 194, p.32-41, 2016.

TRIVEDI, M. K.; NAYAK, G.; PATIL, S.; TALLAPRAGADA, R. M.; LATIYAL, O. Evaluation of Biofield Treatment on Physical, Atomic and Structural Characteristics of Manganese (II, III) Oxide. **Journal of Material Science & Engineering**, v. 04, n. 04, p.1-6, 2015.

TURKAY, O.; INAN, H.; DIMOGLO, A. Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid. **Separation And Purification Technology**, v. 134, p.110-116, 2014.

TURKAY, O.; INAN, H.; DIMOGLO, A. Experimental study of humic acid degradation and theoretical modelling of catalytic ozonation. **Environmental Science Pollution Research**, v. 22, p.202-210, 2014.

VAN GELUWE, S.; VINCKIER, C.; BODU, E.; BRUGGEN, B. Eightfold increased membrane flux of NF 270 by O₃ oxidation of natural humic acids without deteriorated permeate quality. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 1480-1488, 2010.

VAN GELUWE, S.; BRAEKEN, L.; VINCKIER, C.; BRUGGEN, B. Ozonation and perozone of humic acids in nanofiltration concentrates. **Desalination and Water Treatment**, v. 6, p. 217-221, 2009.

VAN GELUWE, S.; BRAEKEN, L.; BRUGGEN, B. Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. **Water Research**, v. 45, n. 12, p. 3551-3570, 2011.

VITTENET, J.; ABOUSSAOU, W.; MENDRET, J.; PIC, J. S.; DEBELLEFONTAINEC, H.; LESAGE, N.; FAUCHER, K.; MANERO, M. H.; THIBAUT-STARZYK, F.; LECLERC, H.; GALARNEAU, A.; BROSILLON, S. Catalytic ozonation with Al₂O₃ to enhance the

degradation of refractory organics in water. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 519-532, 2014.

WANG, H. C.; LIANG, H. S.; CHANG, M. B. Chlorobenzene oxidation using ozone over iron oxide and manganese oxide catalysts. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 186, p.1781-1787, 2010.

WANG, H-W.; LI, X-Y.; HAO, Z-P.; SUN, Y-J.; WANG, Y. N.; LI, W. H.; TSANG, Y. F. Transformation of dissolved organic matter in concentrated leachate from nanofiltration during ozone-based oxidation processes (O_3 , O_3/H_2O_2 and O_3/UV). **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 244-251, 2017.

WANG, Q.; YANG, Z.; CHAI, B.; CHENG, S.; LU, X.; BAI, X. Heterogeneous catalytic ozonation of natural organic matter with goethite, cerium oxide and magnesium oxide. **RSC Advances**, v. 6, n. 18, p.14730-14740, 2016.

WEI, M. C.; WANG, K. S.; HSIAO, T. E.; LIN, I. C.; WU, H. J.; WU, Y. L.; LIU, P. H.; CHANG, S. H. Effects of UV irradiation on humic acid removal by ozonation, Fenton and Fe^0 /air treatment: THMF and biotoxicity evaluation. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 195, p.324-331, 2011.

ZHAN, S.; ZHU, D.; QIU, M.; YU, H.; LI, Y. Highly efficient removal of NO with ordered mesoporous manganese oxide at low temperature. **Royal Society Of Chemistry**, v. 5, p.29353-29361, 2015.

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, p. 493-502, 2013.

ZHANG, T.; LU, J.; MA, J.; QIANG, Z. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1563-1570, 2008.

ZHANG, T.; LI, C.; MA, J.; TIAN, H.; QIANG, Z. Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous

ozone: Property and activity relationship. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, n. 1-2, p.131-137, 2008.

ZHAO, L.; MA, J.; SUN, Z.; LIU, H. Mechanism of heterogeneous catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution with modified ceramic honeycomb. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 89, n. 3-4, p. 326-334, 2009.

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, p. 431-436, 2014.