

Ana Paula Soares de Lima Centurião

**OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DE UM EFLUENTE SIMULADO
DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZANDO Mn_2O_3 , $FeOOH$
OU CeO_2 EM SUSPENSÃO AQUOSA OU IMOBILIZADO EM
MEMBRANA CERÂMICA**

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

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

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis
2017

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

Centurião, Ana Paula Soares de Lima

Ozonização catalítica de um efluente simulado de refinaria de petróleo utilizando Mn_2O_3 , FeOOH ou CeO_2 em suspensão aquosa ou imobilizado em membrana cerâmica / Ana Paula Soares de Lima Centurião ; orientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira ; coorientador, Humberto Jorge José – Florianópolis, SC, 2017.

159 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Reações de ozonização. 3. Processo híbrido filtração ozonização. 4. Nanocatalizadores. I. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. II. José, Humberto Jorge. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

ANA PAULA SOARES DE LIMA CENTURIÃO

**OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DE UM EFLUENTE SIMULADO
DE REFINARIA DE PETRÓLEO UTILIZANDO Mn_2O_3 , $FeOOH$
OU CeO_2 EM SUSPENSÃO AQUOSA OU IMOBILIZADO EM
MEMBRANA CERÂMICA**

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

Florianópolis, 06 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.^a Dr.^a Ticiane Sauer Pokryewick
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.^a Dr. Edson Luiz Foletto
Universidade Federal de Santa Maria

Prof.^a Dr.^a Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr. Hugo Moreira Soares
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Dr. Natan Padoin
Universidade Federal de Santa Catarina

Para a minha pequena e amada Beatriz.

AGRADECIMENTOS

À minha família, que tanto amo, meu esposo Marcelo e minha filha Beatriz, e minha companheira Fuzarka, por todo amor, paciência e incentivo para que eu prosseguisse na realização desta Tese.

Aos meus pais, Cláudio e Suzinara e minha irmã Ana Cláudia, por estarem sempre ao meu lado.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, que admiro muito, pelo incentivo e por acreditar na realização desta Tese, minha eterna gratidão pelo carinho, paciência e compreensão. Obrigada por todo o apoio intelectual e emocional.

Ao professor, Humberto Jorge José, pela orientação.

A todos os meus colegas e amigos do LEMA, Gisele, Gidiane, Suélen, Maria Rita, Rúbia, Gabriela, Adrieli, Néelson, Júlia, Letícia, Alessandra, Joice, meus companheiros e que tornaram meus dias de trabalho muito mais felizes.

Ao Professor Pedro Alvarez pela orientação, atenção e por me receber em seu laboratório durante o doutorado sanduíche na Rice University.

À querida família Javornik Di Luccio, Gisele, Marco, Guilherme e Sirlei, por terem me acolhido com tanto carinho.

A minha colega e amiga, Vanessa Zanon Baldissarelli, pela paciência e pelo apoio neste trabalho.

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

À Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC pelas análises de FTIR.

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

A CAPES e CNPQ, pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram com a realização desta Tese e que acreditaram que eu seria capaz, o meu muito obrigada.

*“Não está na natureza das coisas
qualquer homem fazer
uma descoberta súbita e violenta,
a ciência vai passo a passo,
e cada homem depende
do trabalho de seus antecessores.”*

Ernest Rutherford

RESUMO

A atividade catalítica de nanopartículas de Mn_2O_3 , CeO_2 e $FeOOH$ para tratar efluente simulado de refinaria de petróleo (ESRP) usando O_3 em um reator descontínuo foi avaliada em $25\text{ }^\circ\text{C}$ e pH 5,5. Os catalisadores foram caracterizados através de fisissorção de N_2 , difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (TEM), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X e análise termogravométrica (ATG). Os resultados mostraram que a ozonização catalítica do ESRP na presença de nanopartículas de Mn_2O_3 , CeO_2 e $FeOOH$, apresentou maior remoção tanto do carbono orgânico total (COT) quanto da demanda química de oxigênio (DQO) quando comparada com a ozonização não catalítica. Entre os três catalisadores, o Mn_2O_3 foi o que apresentou a maior atividade catalítica e, por isso, foi feito um estudo detalhado do processo catalítico quando este foi empregado como catalisador. Nesse estudo detalhado para o Mn_2O_3 , foram avaliados parâmetros como a influência da dosagem do catalisador e o efeito do pH inicial do ESRP na ozonização catalítica do efluente. Observou-se que a fração orgânica mineralizada (COT) aumentou progressivamente no processo catalítico, enquanto que no processo não-catalítico observou-se uma constância na taxa de mineralização. A relação entre a taxa de mineralização e a taxa de oxidação (DQO) mostrou que a taxa de mineralização é menor que a taxa de oxidação devido à formação de subprodutos parcialmente oxidados e depende da dosagem de catalisador e do pH inicial do efluente. Foi proposto um possível mecanismo de ozonização catalítica de ESRP sobre o catalisador de Mn_2O_3 . O processo de oxidação catalítica também foi avaliado no processo híbrido ozonização-ultrafiltração em membranas cerâmicas como suporte para os catalisadores de óxidos metálicos (Mn_2O_3 e $FeOOH$). Testes de permeação na membrana não catalítica indicaram que a retenção física é desprezível e não contribui para a redução da concentração de COT e DQO. A deposição layer-by-layer das nanopartículas de Mn_2O_3 e $FeOOH$ resultou na produção de membranas estáveis à permeação do soluto. Na presença de O_3 , observou-se que o fluxo de permeado permanece inalterado por um tempo maior de operação do que com o uso da membrana não catalítica, indicando que as reações superficiais com O_3 contribuem para a diminuição do *fouling* e aumento do tempo de vida útil da membrana.

Palavras chaves: ozonização catalítica; tratamento de efluentes; processos de separação por membranas; nanopartículas.

ABSTRACT

The catalytic activity of Mn_2O_3 , CeO_2 and FeOOH nanoparticles to treat Simulated Petroleum Refinery Wastewater (SPRW) using O_3 in a batch reactor was evaluated at 25 °C and pH 5.5. The catalysts were characterized by N_2 adsorption/desorption isotherm, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that SPRW catalytic ozonation in the presence of Mn_2O_3 , CeO_2 and FeOOH nanoparticles showed higher removal of total organic carbon (TOC) and chemical oxygen demand (COD) when compared to non-catalytic ozonation. Among the three catalysts, Mn_2O_3 was the one that presented the highest catalytic activity and, therefore, a detailed study of the catalytic process was done when Mn_2O_3 was used as catalyst. In this detailed study for Mn_2O_3 , parameters such as the influence of the catalyst dosage and the effect of the initial pH of the SPRW on the catalytic ozonation of the wastewater were evaluated. It was observed that the mineralized fraction (TOC) increased progressively in the catalytic process, whereas in the non-catalytic process a constancy in the mineralization rate was observed. The relationship between the mineralization and the oxidation rate (COD) has shown that the mineralization rate is less than the oxidation rate due to the formation of partially oxidized byproducts and depends on the wastewater catalyst dosage and the initial pH. A possible mechanism of SPRW catalytic ozonation over the Mn_2O_3 catalyst has been proposed. The catalytic oxidation process was also evaluated in the hybrid ozonation-ultrafiltration process in ceramic membranes as a support for the metal oxide catalysts (Mn_2O_3 and FeOOH). Permeation tests on the non-catalytic membrane indicated that the physical retention is negligible, and does not contribute to the reduction of the concentration of TOC and COD. The layer-by-layer deposition of Mn_2O_3 and FeOOH nanoparticles, resulted in the production of stable membranes to solute permeation. In the presence of O_3 , it was observed that the permeate flux remains unchanged for a longer time of operation than with the use of the non-catalytic membrane, indicating that the superficial reactions with O_3 contribute to the fouling decrease and membrane life time increase.

Keywords: catalytic ozonation; wastewater treatment; membrane separation processes; Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Duas estruturas de ressonância da molécula de ozônio..... | 37 |
| Figura 2 - Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica..... | 38 |
| Figura 3 - Mecanismo proposto para formação de radicais •OH quando o ozônio interage com grupos superficiais hidroxilados de catalisadores de FeOOH..... | 44 |
| Figura 4 – Classificação dos Processos de Separação com Membranas quanto a sua seletividade..... | 57 |
| Figura 5 - Princípio de operação de um contactor RMC interfacial usado na operação Watercatox..... | 63 |
| Figura 6 - Detalhe do catalisador suportado em membrana cerâmica.... | 64 |
| Figura 7 – Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho.. | 73 |
| Figura 8 - Esquema do sistema experimental para avaliação da permeabilidade de membranas catalíticas e não-catalíticas. 1. Agitador magnético; 2. Reservatório de 3 L; 3. Bomba de engrenagem; 4. manômetro; 5. Módulo de Membrana; 6. Coletor de Amostra..... | 77 |
| Figura 9 – Esquema experimental do recobrimento das membranas catalíticas pela técnica <i>layer-by-layer</i> (LVOV et al., 2000)..... | 78 |
| Figura 10 – Esquema do sistema experimental para o tratamento híbrido de ozonização catalítica/filtração: 1. Concentrador de oxigênio; 2: Ozonizador; 3. Reator de 2 L; 4: Borbulhadores de ozônio; 5: Ponto de amostragem; 6. Agitador magnético; 7. Bomba de engrenagem; 8. Regulador de Pressão; 9. Módulo de Membrana; 10. Coletor de Amostra..... | 79 |
| Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K: (a) Mn ₂ O ₃ , (b) FeOOH e (c) CeO ₂ | 81 |
| Figura 12 – Difratoograma de raios-X: (a) Mn ₂ O ₃ , (b) FeOOH e (c) CeO ₂ | 84 |
| Figura 13 - TGA dos catalisadores: (a) Mn ₂ O ₃ , (b) FeOOH e (c) CeO ₂ | 87 |
| Figura 14 - Espectro dos catalisadores: (a1 e a2) Mn ₂ O ₃ , (b1 e b2) FeOOH e (c1 e c2) CeO ₂ obtidos por XPS..... | 90 |
| Figura 15 - Imagens de MEV do Mn ₂ O ₃ (a e b); imagens de TEM do Mn ₂ O ₃ (c e d)..... | 91 |
| Figura 16 - Imagens de MEV do FeOOH (a e b); imagens de TEM do FeOOH (c e d)..... | 92 |
| Figura 17 - Imagens de MEV do CeO ₂ (a e b); imagens de MET do CeO ₂ (c e d)..... | 93 |

| | |
|---|-----|
| Figura 18 - Mecanismo de Eley-Rideal..... | 94 |
| Figura 19 - Cinética de adsorção do ESRP para os catalisadores Mn_2O_3 , $FeOOH$ e CeO_2 (pH = 5,5; T = 25 °C; [Catalisador] = 0,5 g L ⁻¹)..... | 95 |
| Figura 20 - Cinética da redução da matéria orgânica presente no ESRP através do processo de ozonização catalítica: (a) mineralização – COT, (b) oxidação - DQO (pH = 5,5; T = 25 °C; [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹ ; vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹)..... | 96 |
| Figura 21 - Efeito do pH inicial na ozonização não catalítica: (a1) mineralização e (b1) oxidação parcial, e catalítica: (a2) mineralização e (b2) oxidação parcial do ESRP utilizando nanopartículas de Mn_2O_3 (pH = 4,0; 5,5, 7,0, 8,5, T = 25 °C, vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,25 g L ⁻¹)..... | 101 |
| Figura 22 - Relação das constantes de pseudo-primeira ordem em diferentes valores de pH (vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,25 g L ⁻¹)..... | 105 |
| Figura 23 - Avaliação da dosagem do Mn_2O_3 no processo de ozonização catalítica do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0, 060 g L ⁻¹ , 0,10 g L ⁻¹ , 0,25 g L ⁻¹ , 0,50 g L ⁻¹ , 1,0 g L ⁻¹ , 3,0 g L ⁻¹)..... | 107 |
| Figura 24 - Relação entre a constante de pseudo-primeira ordem de mineralização e oxidação para o processo de ozonização catalítica utilizando diferentes dosagens de catalisador Mn_2O_3 (pH = 5,5; T = 25 °C, vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,25 g L ⁻¹ , 0,50 g L ⁻¹ , 1,0 g L ⁻¹ , 3,0 g L ⁻¹)..... | 109 |
| Figura 25 - Cinética da remoção catalítica e não catalítica do COT do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, Fluxo de ozônio = 0,063m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,25 g L ⁻¹)..... | 110 |
| Figura 26 - Cinética da remoção catalítica e não catalítica da DQO do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, Fluxo de ozônio = 0,063m ³ h ⁻¹ , [Catalisador] = 0,25 g L ⁻¹)..... | 111 |
| Figura 27 – Mecanismo proposto para ozonização catalítica do Mn_2O_3 | 112 |
| Figura 28 - Espectro de infravermelho FTIR da amostra de nanopartículas de Mn_2O_3 antes e após o contato com ozônio (condições de reação: pH 5,5)..... | 113 |
| Figura 29 - Espectro XPS do Mn_2O_3 após ozonização: a) O 1s; b) Mn 2p1/2 e Mn 2p3/2..... | 114 |
| Figura 30 - Vazão de permeado em função do tempo no experimento de condicionamento da membrana em água deionizada (pressão = 1,7 bar)..... | 115 |

| | |
|---|-----|
| Figura 31 - Permeabilidade hidráulica das membranas não catalíticas no estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP..... | 116 |
| Figura 32 - Permeabilidade hidráulica das membranas catalíticas para estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP: (a) M-FeOOH e (b) M-Mn ₂ O ₃ | 117 |
| Figura 33 - Potencial zeta da Goetita..... | 120 |
| Figura 34 - Esquema proposto por WANG et al. (2015) para explicar o efeito das membranas catalíticas na ozonização de poluentes orgânicos..... | 121 |
| Figura 35 - Cinética de remoção de COT na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de Mn ₂ O ₃ (P= 0,5 bar; pH = 7,0; T = 25 °C; vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹)..... | 124 |
| Figura 36 - Remoção de DQO na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de Mn ₂ O ₃ . (P= 0,5 bar; pH = 7,0; T = 25 °C; vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹)..... | 124 |
| Figura 37 - Cinética de remoção de COT na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de FeOOH (P= 3,2 bar; pH = 7,0; T = 25 °C; [catalisador] = 0,5 g L ⁻¹ ; vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹)..... | 126 |
| Figura 38 - Remoção de DQO na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de FeOOH. (P= 3,2 bar; pH = 7,0; T = 25 °C;; vazão de ozônio = 0,063 m ³ h ⁻¹)..... | 126 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1-Composição típica de alguns ERP. | 35 |
| Tabela 2- Métodos de geração de ozônio, princípios de trabalho e fonte de ozônio | 37 |
| Tabela 3 - Alguns catalisadores de óxidos metálicos utilizados na ozonização catalítica de efluentes líquidos..... | 51 |
| Tabela 4 - Composição da solução de sais inorgânicos. | 69 |
| Tabela 5 - Área superficial BET e volume total de poros dos catalisadores Mn_2O_3 , $FeOOH$ e CeO_2 | 84 |
| Tabela 6 - Porcentagem de redução de COT e DQO após 5 h de reação catalítica e não catalítica ($pH=5,5$; $T=25\text{ }^\circ C$; vazão de ozônio= $0,063m^3 \cdot h^{-1}$; [catalisador]= $0,5\text{ g} \cdot L^{-1}$ | 97 |
| Tabela 7 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem do processo de ozonização catalítica do ESRP ($pH = 5,5$, $T = 25\text{ }^\circ C$; Vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$; [catalisador] = $0,5\text{ g L}^{-1}$ | 98 |
| Tabela 8 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT e DQO no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP em diferentes valores de pH ($T = 25\text{ }^\circ C$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$). | 104 |
| Tabela 9 - Efeito da dosagem de Mn_2O_3 nas constantes k_{1-COT} e k_{1-DQO} no processo de ozonização catalítica do ESRP ($pH = 5,5$, $T = 25\text{ }^\circ C$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$)..... | 108 |
| Tabela 10 – Permeabilidade hidráulica (Lp) ($L\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}\text{ kPa}^{-1}$) das membranas catalíticas e não catalíticas para estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP. | 119 |
| Tabela 11 - Remoção de de COT, CI e DQO da membrana não catalítica (M) após permeação com o ESRP..... | 122 |
| Tabela 12 - Remoção de COT, CI e DQO utilizando M- $FeOOH$ após permeação com o ESRP. | 122 |
| Tabela 13 - Remoção de COT, CI e DQO utilizando M- Mn_2O_3 após permeação com o ESRP (sem adição de ozônio). | 123 |
| Tabela 14 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT (k_{1-COT}) e para DQO (k_{1-DQO}) no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP e de UF em membrana cerâmica catalítica e não catalítica ($pH = 7,0$, $T = 25\text{ }^\circ C$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$)..... | 125 |
| Tabela 15 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT (k_{1-COT}) e para DQO (k_{1-DQO}) no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP e de UF em membrana cerâmica catalítica e não catalítica ($pH = 7,0$, $T = 25\text{ }^\circ C$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$)..... | 127 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

| | |
|----------------------------------|--|
| Δp | diferença de pressão entre os lados da membrana |
| Δx | espessura da membrana [m] |
| μ | viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s) |
| ε | porosidade da membrana |
| τ | fator de tortuosidade dos poros |
| A | área de permeação |
| API | American Petroleum Institute |
| ATG | Análise Termogravimétrica |
| BET | Brunauer, Emmett e Teller |
| BJH | Barrett, Joyner e Holenda |
| COD | carbono orgânico dissolvido (mg.L ⁻¹) |
| COT | carbono orgânico total (mg.L ⁻¹) |
| COV | compostos orgânicos voláteis |
| CPI | separador de placas corrugadas |
| CT | carbono total |
| Da | Dalton, unidade de massa molar, 1 Da = 1 g.mol ⁻¹ |
| DRX | difração de raios X |
| DQO | demanda química de oxigênio (mg.L ⁻¹) |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| ETE | estação de tratamento de efluentes |
| ERP | efluente de refinaria de petróleo |
| ESRP | efluente simulado de refinaria de petróleo |
| FeOOH | goetita |
| FTIR | Espectroscopia de Infravermelho |
| J | fluxo volumétrico (L m ⁻² h ⁻¹) |
| L_p | permeabilidade hidráulica (m.Pa ⁻¹ .s ⁻¹) |
| mbpd | milhões de barris de petróleo ao dia |
| MET | microscopia eletrônica de transmissão |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| M-Mn ₂ O ₃ | membrana catalítica com Mn ₂ O ₃ |
| M-FeOOH | membrana catalítica com FeOOH |
| MF | microfiltração |
| NF | nanofiltração |
| NT | nitrogênio total (mg.L ⁻¹) |
| [•] OH | radical hidroxila |
| OI | osmose inversa |
| OUC | oxidação úmida catalítica |
| pH _{pzc} | pH no ponto de carga zero |

| | |
|-----------|--|
| POA | processos oxidativos avançados |
| PPI | separador de placas paralelas |
| PSM | processos de separação com membranas |
| PVDF | poli(fluoreto de vinilideno) |
| Q | vazão ($L.h^{-1}$) |
| Rm | resistência da membrana (m^{-1}) |
| RMC | reator com membranas catalíticas |
| <i>Rp</i> | raio do poro (m). |
| TGA | análise termogravimétrica |
| THM | trihalometanos |
| TPI | separador de placas inclinadas |
| UF | ultrafiltração |
| UV | ultravioleta |
| UV-Vis | ultravioleta-visível |
| XPS | espectroscopia fotoeletrônica de raios-X |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 27 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO..... | 27 |
| 1.2 CONTRIBUIÇÃO DA TESE..... | 30 |
| 2 OBJETIVOS | 31 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 31 |
| 2.2 Objetivos Específicos..... | 31 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 33 |
| 3.1 EFLUENTES LÍQUIDOS DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO..... | 33 |
| 3.1.1. Características dos Efluentes de Refinaria de Petróleo (ERP)..... | 33 |
| 3.2 OZÔNIO..... | 36 |
| 3.2.2. Geração de Ozônio..... | 37 |
| 3.2.3. Ozonização aplicada ao tratamento de efluentes líquidos industriais..... | 39 |
| 3.2.4. Ozonização Catalítica..... | 41 |
| 3.2.4.1 Ozonização Catalítica Homogênea..... | 41 |
| 3.2.4.1 Ozonização Catalítica Heterogênea..... | 41 |
| 3.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE EFLUENTES LÍQUIDOS..... | 43 |
| 3.3.1 Catalisadores de óxidos de ferro – Goetita (FeOOH)..... | 43 |
| 3.3.2 Catalisadores de óxidos de manganês..... | 44 |
| 3.3.3 Catalisadores de óxidos de cério..... | 46 |
| 3.4 ESTADO DA ARTE: NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE EFLUENTES LÍQUIDOS..... | 49 |
| 3.4 FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS CERÂMICAS..... | 56 |
| 3.4.1. Fluxo do Permeado e Permeabilidade Hidráulica..... | 57 |
| 3.4.2. <i>Fouling</i> | 58 |
| 3.4.2. Aplicação dos PSM ao Tratamento de Efluentes de Refinaria..... | 58 |
| 3.4.3 Oxidação Catalítica e Reatores com Membranas Catalíticas..... | 62 |
| 3.5. ESTADO DA ARTE: PROCESSO HÍBRIDO FILTRAÇÃO-OZONIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ERP..... | 64 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 69 |
| 4.1. CATALISADORES E EFLUENTE SIMULADO..... | 69 |
| 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 70 |
| 4.2.1 Fisissorção de N ₂ | 70 |
| 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)..... | 70 |
| 4.2.3 Difração de raios x..... | 71 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS)..... | 71 |
| 4.2.5 Análise térmica dos catalisadores (ATG)..... | 71 |
| 4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)..... | 72 |
| 4.3 TRATAMENTO DO ESRP POR OZONIZAÇÃO..... | 72 |
| 4.3.1 Ozonização não catalítica do ESRP..... | 73 |
| 4.3.2 Ozonização catalítica do ESRP..... | 74 |
| 4.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS..... | 74 |
| 4.5. TRATAMENTO DE ESRP UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS..... | 75 |
| 4.5.1 Características das Membranas Cerâmicas..... | 75 |
| 4.5.2 Condicionamento inicial..... | 75 |
| 4.5.2.1 Limpeza das Membranas..... | 75 |
| 4.5.3 Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica..... | 76 |
| 4.5.4 Preparação das Membranas Catalíticas..... | 77 |
| 4.5.5 Tratamento de ESRP por filtração em membrana cerâmica e membrana catalítica..... | 78 |
| 4.5.6 Tratamento de ERS por processo híbrido ozonização catalítica-filtração em membrana..... | 78 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 81 |
| 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES..... | 81 |
| 5.1.1 Fisissorção de N ₂ | 81 |
| 5.1.2 Difração de raios x (DRX)..... | 84 |
| 5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 86 |
| 5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)..... | 88 |
| 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)..... | 90 |
| 5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO Mn ₂ O ₃ , FeOOH E CeO ₂ NA OZONIZAÇÃO DO ESRP..... | 93 |
| 5.2.1 Testes de adsorção..... | 93 |
| 5.2.2 Cinética da ozonização catalítica do ESRP..... | 95 |
| 5.3 ESTUDO DETALHADO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA E NÃO CATALÍTICA PARA O CATALISADOR Mn ₂ O ₃ | 99 |
| 5.3.2 Avaliação do pH inicial do meio na ozonização catalítica (Mn ₂ O ₃) e não-catalítica..... | 100 |
| 5.3.3 Avaliação do efeito da dosagem de Mn ₂ O ₃ no processo de ozonização catalítica do ESRP..... | 106 |
| 5.3.4 Comparação entre a ozonização catalítica (Mn ₂ O ₃) e não catalítica do ESRP nas melhores condições experimentais determinadas..... | 109 |

| | |
|---|------------|
| 5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO Mn_2O_3 APÓS A REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO ESRP..... | 112 |
| 5.5 MEMBRANAS CATALÍTICAS DE $FeOOH$ E Mn_2O_3 | 114 |
| 5.5.1 Condicionamento inicial das membranas..... | 114 |
| 5.5.2 Testes de Permeação para obtenção do Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica das membranas não catalíticas e catalíticas..... | 115 |
| 5.5.3 Análise da remoção do COT e DQO dos testes de permeação (sem adição de ozônio)..... | 122 |
| 5.5.4 Aplicação do processo híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica..... | 123 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 129 |
| 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 131 |
| REFERÊNCIAS..... | 133 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

Efluentes de refinaria de petróleo possuem uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia, cloretos, mercaptanos e óleos (ALVA-ARGÁEZ, 2007). Muitos dos compostos tóxicos presentes nos efluentes líquidos das refinarias podem causar danos à biota de ambientes terrestres ou aquáticos, mesmo em baixas concentrações (ALVA-ARGÁEZ, 2007), resultando em graves problemas ambientais e danos ao ecossistema (SHARIATI *et al.*, 2011; HARA e MARIN-MORALES, 2017).

Várias soluções alternativas foram já propostas para o tratamento de efluentes de refinaria, incluindo o uso de novos agentes coagulantes (DEMIRCI *et al.*, 1998; EL-NAAS *et al.*, 2009b; SANTO *et al.*, 2012;), ultrafiltração (ELMALEH e GHAFOR, 1996; LEIKNES e SEMMENS, 2000; RAHMAN e EL-MALAK, 2006; LOTHONGKUM *et al.*, 2011, ZHANG, 2016a) ou processos de adsorção (KOH e DIXON, 2001; EL-NAAS *et al.*, 2010).

No entanto, essas técnicas não se mostram eficazes ao tratamento de efluentes contaminados, com DQO acima de 1.000 mg L^{-1} ou apresentam o inconveniente de gerar resíduos sólidos secundários. Assim, há ainda a necessidade da aplicação de técnicas avançadas para remover material não biodegradável presente em altas concentrações nos efluentes de refinaria de petróleo, devido às limitações e inconvenientes provocados pela degradação parcial da matéria orgânica, que produziria intermediários potencialmente tóxicos, necessidade de fonte externa de energia e/ou geração de fases secundárias que contribuiriam para custo adicional no processo de tratamento.

Uma das alternativas viáveis para tratar os poluentes orgânicos deste tipo de águas residuais é a ozonização, um processo que não introduz substâncias estranhas na matriz aquosa (CARBAJO, 2007; YANG *et al.*, 2009; GUO *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2012; HUANG *et al.*, 2015; PAPAGEORGIOU, 2017). Os processos oxidativos avançados são alternativas ainda não plenamente exploradas pela indústria do petróleo (ALMEIDA *et al.*, 2004; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011) e são considerados como tecnologias limpas que minimizam a geração de poluição secundária. Apesar de todas as vantagens, o processo de ozonização isoladamente não é capaz de remover completamente a matéria orgânica do meio, e isso se deve em parte a baixa solubilidade

do gás ozônio em água, que leva a uma baixa razão entre a quantidade de ozônio necessária e a quantidade de matéria orgânica degradada (ASSALIN; DURÁN, 2006).

O uso de catalisadores sólidos no processo de ozonização pode promover melhorias significativas na redução da matéria orgânica, uma vez que eles supostamente favorecem a adsorção, prolongando o tempo de contato no meio líquido (SHAHIDI, 2015) e podem produzir radicais oxidantes mais potentes e não seletivos permitindo que a ozonização catalítica alcance altas taxas de mineralização (KHUNTIA *et al.*, 2016).

Estudos recentes têm demonstrado que a presença de catalisadores sólidos de metais não nobres, podem aumentar a eficiência de oxidação de uma série de poluentes orgânicos, assim como reduzir o consumo de ozônio e custos operacionais (KUSIC; KOPRIVANAC; BOZIC, 2006; ZHANG *et al.*, 2013; LEE *et al.*, 2014; ROSHANI *et al.*, 2014; ZHU *et al.*, 2014; ABDEDAYEM *et al.*, 2015; YAN, 2016; HUANG, 2017). Esse processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalisadores do processo (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDEN, 2010).

Apesar dos diversos trabalhos reportados na literatura, o mecanismo dos processos catalíticos por ozonização ainda é desconhecido (NAWROCKI; KASPRZYK-HORDEN, 2010) e não existe um consenso a respeito da recuperação do catalisador e das condições operacionais ótimas para a mineralização e/ou oxidação parcial de poluentes oriundos de refinarias de petróleo dissolvidos em água, e seu entendimento é essencial para que esta tecnologia possa ser utilizada em larga escala.

Devido às limitações e inconvenientes provocados pela degradação parcial da matéria orgânica, torna-se necessário o uso de uma fonte externa de energia e/ou geração de fases secundárias que contribuiriam para custo adicional no processo de tratamento.

Acoplar a oxidação avançada utilizando catalisadores metálicos às técnicas com membranas poderia transpor esses inconvenientes, uma vez que a membrana teria tanto a função de uma barreira simples para o catalisador, como de uma barreira seletiva para as moléculas a serem degradadas.

Soluções interessantes resultam do uso de membranas para manter as partículas de catalisador em suspensão ou imobilizá-las na membrana dentro do reator. Entretanto, esses processos ainda requerem pressurização do reator e o entupimento das membranas poderia limitar a eficiência dessas combinações (IOJOIU *et al.*, 2006).

Entre os óxidos mais atraentes para aplicações práticas estão óxidos de manganês ou de ferro devido ao seu baixo custo, abundância natural e propriedades ambientalmente amigáveis (GUO et al., 2016; NASSAR, 2016).

O grupo de pesquisa do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) da Universidade Federal de Santa Catarina, tem estudado a aplicação dos processos de ozonização em efluentes industriais associados ao uso de catalisadores, como Nogueira (2014) que utilizou óxidos de ferro, que se diferenciaram a partir da temperatura aplicada no tratamento térmico, na ozonização catalítica de sulfametoxazol e Scaratti (2015) que utilizou hematita dopada com cobre, zinco e prata na ozonização catalítica de um efluente petroquímico sintético onde o efeito catalítico encontrado foi pequeno e que as condições operacionais deveriam ser estudadas com mais detalhes, pois a importância do pH, da adsorção na superfície do sólido, da área superficial BET ainda não foram completamente entendidos.

Assim, esse trabalho tem a motivação de propor o estudo da aplicação e expansão do uso de tecnologias avançadas para o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo utilizando o acoplamento da oxidação química, através da ozonização, com filtração por membranas catalíticas através do método *layer-by-layer*. A investigação deste processo híbrido ainda contribui com a otimização do desempenho desse processo, o que diretamente implica a redução dos custos operacionais e o aumento da viabilidade de sua aplicação.

Foi realizado um estudo detalhado da mineralização e oxidação parcial da ozonização através da atividade catalítica de nanopartículas de Mn_2O_3 , CeO_2 ou $FeOOH$ (goetita) e o estudo do efeito dos parâmetros operacionais como pH e dosagem de catalisador, para o tratamento de efluente simulado de refinaria de petróleo (ESRP) utilizando ozônio em um reator descontínuo. Como o comportamento dos catalisadores de dimensões nanométricas depende fortemente da forma e tamanho, e estes são os fatores chave para o desempenho final e aplicação desses materiais (MOHANDES, 2015), as nanopartículas de todos os catalisadores foram caracterizadas através da composição textural e química, para propor um mecanismo da ozonização catalítica. A utilização de um ESRP como padrão de águas residuais foi útil para esclarecer o efeito da dosagem de catalisador e do efeito do pH inicial sobre a relação mineralização e processos de oxidação química.

1.2 CONTRIBUIÇÃO DA TESE

A inovação desta Tese é a aplicação de catalisadores de metais não-nobres para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo (ERP), devido ao seu baixo custo, bom desempenho quando utilizado em combinação com outros tratamentos oxidativos, tudo isso associado a sua fácil obtenção na natureza e área superficial relativamente alta, substituindo os catalisadores de metais nobres e explorar a nova tecnologia de tratamento pelo processo híbrido, combinando o processo por separação de membranas e o processo de ozonização.

Os processos de separação por membranas têm sido desenvolvidos e explorados de maneira intensiva nos últimos anos. Entretanto, na literatura ainda há poucos trabalhos publicados utilizando o sistema híbrido de ozonização-filtração, utilizando membranas catalíticas. A maioria dos trabalhos que ainda descrevem o sistema híbrido descreve o tratamento de águas naturais. Dessa forma esse trabalho também teve como propósito o desenvolvimento de uma nova metodologia para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo, acoplando o processo de ozonização com membranas cerâmicas de ultrafiltração impregnadas com catalisadores de metais não nobres.

A demonstração do processo híbrido foi de fundamental importância para se apresentar as dificuldades e desvantagens do processo que combina ozônio com a filtração em membrana cerâmica, visto que ainda não é um processo totalmente consolidado para aplicação em grande escala.

2 OBJETIVOS

Neste tópico, serão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos propostos neste trabalho.

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a efetividade do uso de catalisadores de óxidos metálicos (Mn_2O_3 , CeO_2 ou FeOOH) no processo de ozonização para o tratamento de efluente simulado de refinaria de petróleo (ESRP) em suspensão aquosa ou imobilizado em membrana cerâmica.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as nanopartículas de Mn_2O_3 , FeOOH e CeO_2 , potencialmente aplicáveis na oxidação catalítica de compostos orgânicos presentes no efluente simulado de refinaria de petróleo;
- Determinar a cinética de ozonização não catalítica e catalítica do ESRP utilizando Mn_2O_3 , FeOOH ou CeO_2 .
- Estudar o efeito da dosagem de catalisador e do pH inicial do meio na cinética de mineralização e oxidação parcial do ESRP através da ozonização catalítica, com o uso Mn_2O_3 em suspensão aquosa;
- Avaliar a mineralização e oxidação parcial do ESRP, utilizando os catalisadores (Mn_2O_3 , FeOOH e CeO_2) em suspensão aquosa, comparando os resultados com a ozonização não catalítica;
- Estabelecer uma relação entre a taxa de mineralização e oxidação;
- Proposta de mecanismo da ozonização catalítica utilizando óxidos metálicos de metais não nobres bem caracterizados;
- Avaliar a eficiência do uso de catalisadores (Mn_2O_3 e FeOOH) suportados em membrana cerâmica num processo híbrido ozonização-filtração em membrana, apresentando as dificuldades e desvantagens deste processo inovador.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será feita uma revisão sobre os aspectos importantes dos processos oxidativos avançados.

Será apresentada uma rápida contextualização da indústria do petróleo e uma revisão bibliográfica sobre os processos utilizados no presente trabalho: ozonização, oxidação catalítica, filtração com membranas e aplicação do processo híbrido ozonização-filtração.

3.1 EFLUENTES LÍQUIDOS DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO

As leis ambientais têm se tornado cada vez mais rigorosas com as indústrias de refino de petróleo (MARIANO, 2001; BARBOSA, 2007), visto que o impacto ambiental gerado por uma refinaria de petróleo se dá através do descarte de água produzida (SILVA, 2008). Esse resíduo aquoso contém quantidades elevadas de produtos químicos tóxicos adicionados durante o processo de extração, que são nocivos à atmosfera e à saúde da população (ROCHA et al., 2012; HARA e MARIN-MORALES, 2017).

Estima-se que seja usado um volume de 246 a 340 L de água por barril de óleo bruto (ALVA-ARGÁEZ et al., 2007). Conseqüentemente, a indústria de refino gera volumes expressivos de efluentes (PERES, 2003; COELHO et al., 2006), em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado (PIRAS, 2000; COELHO et al., 2006; DIYA'UDDEEN et al., 2011). Considerando a produção mundial de 84 milhões de barris por dia (mbpd) de óleo bruto, a quantidade estimada de efluentes líquidos é de cerca de 33,6 mbpd.

3.1.1. Características dos Efluentes de Refinaria de Petróleo (ERP)

Os ERP são definidos como qualquer água ou vapor condensado que tenha entrado em contato com óleo e que podem conter óleo ou outros contaminantes químicos, tais como soluções ácidas, águas de lavagem de petróleo cru e derivados, água proveniente da etapa de dessalinização, condensados resultantes da retificação a vapor e da destilação, água de limpeza/regeneração a vapor dos catalisadores de processo (YAN et al., 2014). A composição química dessas águas residuárias pode variar em função do tipo de petróleo processado, da configuração da planta dos processos de operação de cada refinaria (SAIEN e NEJATI, 2007; MIZZOURI e SHABAAN, 2013).

Os ERP são classificados de acordo com as suas características físico-químicas (não contaminados ou orgânicos) e quanto ao regime de fluxo (contínuos ou intermitentes). Os efluentes contínuos são permanentemente gerados, conforme a necessidade do processo. Os efluentes intermitentes são gerados apenas durante alguma operação ~~anormal~~, manutenção de equipamentos e sistemas e em operações especiais não contínuas, como por exemplo, hidrojateamento e passivação de trocadores de calor, regeneração de catalisador, lavagem e limpeza química de equipamentos (MUSTAFA, 1998).

De maneira geral, os ERP podem ser divididos em quatro grupos (SCHNEIDER, 2010):

- Águas superficiais: oriundas de vazamentos, derramamentos e qualquer efluente coletado nas canaletas de drenagem.
- Águas de resfriamento: representam a maior parcela, devido às altas temperaturas utilizadas na etapa de refino. Não entram em contato direto com as correntes oleosas e contém a menor concentração de contaminantes.
- Águas de processo: provenientes das etapas de dessalgação do óleo cru, das operações de *stripping*, das bombas de resfriamento, da drenagem dos tambores de refluxo de topo e condensadores. Apresentam alta contaminação, por estarem em contato direto com o óleo cru;
- Esgoto sanitário.

Os principais poluentes encontrados nos efluentes líquidos das indústrias petroquímicas podem ser classificados como: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e outros compostos orgânicos dissolvidos. O efluente produzido é constituído de diversas substâncias químicas com alta concentração de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo óleos e graxas, fenóis, sulfetos, amônia, sólidos em suspensão, cianetos, compostos nitrogenados e compostos de metais pesados como o cromo, ferro, o níquel, o cobre, o molibdênio, o selênio, o vanádio e o zinco (COTE, 1976 *apud* WAKE, 2005; ALVA-ARGÁEZ, 2007; SANTAELLA et al., 2009; SANTOS et al., 2013; MANSOURI et al., 2014).

Um efluente de refinaria contém diferentes concentrações de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos provenientes do petróleo (SAIEN e SHAHREZAEI, 2012). Esses efluentes tendem a ter mais hidrocarbonetos leves do que o petróleo bruto, porém contêm mais

compostos aromáticos policíclicos que tendem a ser mais tóxicos e mais persistentes no meio ambiente, visto que a fração aromática não é facilmente degradada pelos tratamentos convencionais (MRAYYANA e BATTIKHI, 2005; WAKE, 2005; SAIEN e NEJATI, 2007). Esses compostos aromáticos são acumulados nos corpos receptores devido às suas características recalcitrantes, causando o aumento da demanda de oxigênio dissolvido no meio (STEPNOWSKI et al., 2002 *apud* FELIX et al., 2006).

Geralmente os ERP contém altos valores de DQO (na faixa de 300 - 1.000 mg L⁻¹), fenóis (20-200 mg L⁻¹), benzeno (1 - 100 mg L⁻¹), metais pesados (0,1 - 100 mg L⁻¹ de cromo; 0,2-10 mg L⁻¹ de chumbo, dentre outros) e outros poluentes como mostrado na Tabela 1 (YAN et al., 2010; YAVUS et al., 2010).

Tabela 1-Composição típica de alguns ERP.

| pH | Composição mg L ⁻¹ | | | | | |
|---------|-------------------------------|----------------|-------------------|----------|---------|----------|
| | DQO | Óleos e Graxas | Sólidos suspensos | Amônia | Fenóis | Sulfitos |
| 7,0-9,0 | 300-600 | <50 | <150 | 15 | - | - |
| 8,0 | 80-120 | - | 22,8 | - | 13 | - |
| 6,6 | 596 | - | 120 | - | - | 887 |
| 6,5-7,5 | 170-180 | - | 420-650 | - | - | - |
| 8,0-8,2 | 850-1020 | 12,7 | - | 5,1-21,1 | 98-128 | 15-23 |
| 8,1-8,9 | 510-911,9 | - | - | - | 30-30,6 | - |
| 6,5 | 800 | 3000 | 100 | - | 8 | 17 |
| 10,0 | 80,8 | 47,5 | - | 2,3 | - | - |

Fonte: Adaptado de YAVUS et al., 2010; DIYA'UDDEEN et al., 2011

Alguns desses poluentes, mesmo presentes em pequenas quantidades, são difíceis de serem removidos, pois são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis; diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico (impedindo a transferência de oxigênio da atmosfera para a água) (SANTOS et al., 2013). Podem, também, causar diversos impactos ambientais, sociais e econômicos, tais

como: prejuízo ao abastecimento humano e a outros usos da água, gastos com tratamento de água, desequilíbrios ecológicos e piora na qualidade de vida da população, dentre outros (MARIANO, 2001; HARA e MARIN-MORALES, 2017).

Os métodos mais utilizados no tratamento de ERP são: a coagulação (EL-NAAS et al., 2009b; SANTO et al., 2012; HARIZ et al., 2013; VASUDEVAN e OTURAN, 2014), adsorção (KOH & DIXON, 2001; EI-NAAS et al., 2009a; EL-NAAS et al., 2010; CHEN et al., 2014) e técnicas biológicas (RAHMAN e AL-MALACK, 2006; MA et al., 2009; SURKATTI et al., 2014;). Novas tecnologias, como filtração por membranas (ELMALEH e GHAFFOR, 1996; LEIKNES e SEMMENS, 2000; LI et al., 2006; RAHMAN e AL-MALACK, 2006; LOTHONGKUM et al., 2011, ZHANG, 2016a) e oxidação catalítica (SUN et al., 2008; ABDELWAHAB et al., 2009) também têm sido relatadas.

3.2 OZÔNIO

O ozônio (O_3), um gás incolor de odor característico, parcialmente solúvel em água, é uma molécula formada por três átomos de oxigênio unidos por ligações híbridas, com comprimento médio de ligação de 0,128 nm, formando um ângulo de $116^{\circ}49'$ (McMURRY, 2010).

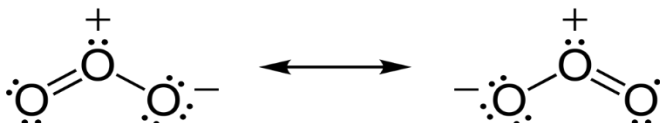
É uma forma alotrópica do oxigênio, formada naturalmente na estratosfera, quando moléculas de oxigênio são irradiadas por raios UV, clivando as ligações do O_2 e formando átomos de oxigênio que reagem com outras moléculas de O_2 e formam o ozônio.

O ozônio vem sendo utilizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX (GOTTSCHALK et al., 2010; PAPAGEORGIU et al., 2017), devido à sua grande vantagem de ser um forte agente oxidante, possuindo um alto potencial de oxidação (2,07 eV).

Na aplicação para o tratamento de efluentes de refinaria, o ozônio se mostra muito atrativo por envolver reações com alto poder oxidante sem a geração de resíduos. Geralmente, os compostos encontrados em efluente de refinaria são compostos orgânicos insaturados. Dessa forma, as ligações instauradas podem ser rompidas, formando moléculas menores e, tornando o efluente mais biodegradável (MUSTAFA, 1998; BÉLTRANN et al., 2004; CHEN, 2010; NAWROCKI e KASPRZYK-HODERN, 2010).

As propriedades químicas do ozônio dependem da sua estrutura molecular, com a possibilidade de ser um agente eletrofílico ou nucleofílico. Duas estruturas de ressonância da molécula de ozônio estão apresentadas na Figura 1 (McMURRY, 2010).

Figura 1 – Duas estruturas de ressonância da molécula de ozônio.



Fonte: McMURRY, 2010.

3.2.1. Geração de Ozônio

O ozônio é instável sob as condições normais de temperatura e pressão, apresentando um tempo de meia vida na água de segundos a minutos, o que impede seu armazenamento, sendo necessária sua geração *in situ* junto ao ponto de utilização (DEZOTTI, 2008). A sua decomposição em água pura é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase na qual a concentração de ozônio diminui segundo uma cinética de primeira ordem, sendo que o principal produto de decomposição do ozônio é o radical $\bullet\text{OH}$ (McDONALD, 2007; IKHLAQ et al., 2013; KHUNTIA et al., 2016).

A geração de ozônio pode ser realizada de diversas formas, a partir do ar, do oxigênio puro e da água altamente pura. A Tabela 3 mostra os métodos de geração de ozônio.

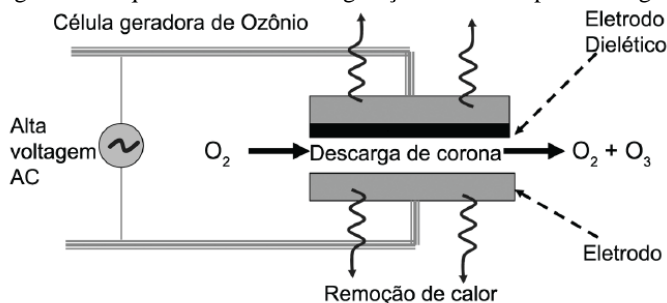
Tabela 2- Métodos de geração de ozônio, princípios de trabalho e fonte de ozônio

| Método de Geração | Princípio de Trabalho | Fonte de Ozônio |
|---|------------------------------|-----------------|
| Elétrico | Descarga elétrica | Ar e oxigênio |
| Eletroquímico | Eletrólise | Água |
| Fotoquímico ($\lambda=185\text{nm}$) | Irradiação | Oxigênio e água |
| Radiação química | Raios-X, Radiação de Raios-Y | Água |
| Térmico | Ionização | Água |

Fonte: Adaptado de Dezotti, 2008.

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

Figura 2 - Esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica.



Fonte: Dezotti, 2008.

Uma corrente elétrica é aplicada em dois eletrodos, que são submetidos a uma diferença de potencial, em uma corrente gasosa de ar seco ou oxigênio. O campo elétrico aplicado fornece energia suficiente para romper as duplas ligações da molécula de oxigênio, conforme as Equações 1 e 2. Essas reações também podem ser catalisadas por radiação, ultrassom, peróxido de hidrogênio ou catalisadores homogêneos (metais) (DEZOTTI, 2008).



A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH, temperatura e composição do meio. O aumento do pH ou a adição de peróxido de hidrogênio pode acelerar a decomposição do ozônio, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas Equações 3 e 4 (DEZOTTI, 2008; NAWROCKI e KASPRZYK-HODERN, 2003).



Assim, no processo de ozonização podem ocorrer dois tipos de reações de oxidação: as reações diretas e as reações indiretas. Nas reações diretas, o ozônio molecular reage diretamente com os compostos e, a reação ocorre predominante em meio ácido ($\text{pH} \leq 4$). Nas reações indiretas, ocorre a decomposição do ozônio molecular em radicais $\bullet\text{OH}$, que então, irão reagir com os compostos, predominante em meio alcalino ($\text{pH} \geq 10$). Para águas naturais (superficiais ou subterrâneas), com $\text{pH} 7$, ambos os mecanismos podem ser observados (DEZOTTI, 2008; NAWROCKI & KASPRZYK-HODERN, 2010).

Embora na prática haja contribuição dos dois mecanismos, a reação direta é atribuída a compostos que contêm ligações duplas entre carbonos, grupos funcionais específicos (OH , CH_3 , OCH_3) e átomos que apresentem densidade de carga negativa (N, P, O e S). A reação indireta é não seletiva, sendo capaz de promover um ataque muito mais rápido a compostos orgânicos, do que conhecidos agentes oxidantes, como o H_2O_2 e o próprio O_3 (ALMEIDA et al., 2004).

Assim, cada uma das espécies oxidantes assume diferentes graus de importância, em função da aplicação específica do ozônio. Enquanto processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por meio do ozônio molecular como do radical $\bullet\text{OH}$ (ALMEIDA et al., 2004).

A ozonização é o processo de oxidação mais utilizado atualmente, devido ao desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, com baixos custos de instalação e operação (ASSALIN e DURÁN, 2006). Quando comparado com outros oxidantes, o ozônio possui alta eficiência de remoção de compostos orgânicos, com menor formação de subprodutos (íons de metais pesados e/ou compostos organoclorados), pois não é uma fonte intrínseca de poluição. Isso o torna uma excelente técnica para eliminação de microrganismos, uma vez que, seu produto preferencial de degradação é o oxigênio (ALMEIDA et al., 2004; MAHMOUD & FREIRE, 2007; CHEN et al., 2010; HUANG et al., 2015).

3.2.2. Ozonização aplicada ao tratamento de efluentes líquidos industriais

Os processos avançados de oxidação tem se tornando cada vez mais como uma alternativa atraente para o tratamento de águas residuais recalcitrantes com altos valores de DQO (PARILTI e AKTEN, 2010), por serem considerados tecnologias ambientalmente limpas que

minimizam a geração de resíduos secundários, uma vez que, o produto final descartado é ambientalmente benigno (NEYENS e BAEYENS, 2003; KLAMERTH et al., 2010).

O processo de ozonização é utilizado para a mineralização de contaminantes recalcitrantes de águas residuárias contendo compostos orgânicos, como herbicidas (QIANG et al., 2010), produtos farmacêuticos (LEE et al. 2014) e poluentes orgânicos persistentes (IKEHATA et al., 2008; CHEN et al., 2010).

Vários avanços significativos foram feitos através de abordagens inovadoras para o tratamento de efluentes de refinaria de petróleo através da redução da DQO. As reações de oxidação avançadas são uma alternativa viável, porém, a indústria do petróleo ainda não se beneficiou das muitas oportunidades que esses processos podem oferecer (DIYAÚDDEEN et al., 2011).

Muitos estudos mostram que a utilização de processos oxidativos isoladamente não é economicamente viável quando é necessário o tratamento de um volume grande de efluente, visto que, a ozonização pode promover uma redução na DQO e no COT, porém, geralmente, os níveis de redução de matéria orgânica são menores que os obtidos com outros processos oxidativos (DIYAÚDDEEN et al., 2011).

As principais desvantagens do uso da ozonização aplicada ao tratamento de efluentes de refinaria, destaca-se o alto custo energético, mineralização limitada de DQO e 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 (CHEN et al., 2010; NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010; HUANG et al., 2015).

Assim, os processos oxidativos são normalmente utilizados de forma conjunta com outros processos, como a combinação de ozônio com peróxido e radiação UV (STEPNOWSKI et al., 2002; COELHO et al., 2006; DIYA'UDDEEN et al., 2012; AUDENAERT et al., 2013), com catalisadores (KASPRZYK-HORDEN et al., 2003; BAI et al., 2016; KHUNTHIA et al., 2016; REZAEI et al., 2016), processos com membranas (ZHANG et al., 2016a; TANG et al., 2017) e processos biológicos (MOUSSAVI et al., 2009; KNOPP et al., 2016; DUDASOVA et al., 2017), permitindo uma remoção mais rápida de poluentes orgânicos.

3.2.3. Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica é um método promissor para aumentar a eficiência de remoção de contaminantes orgânicos de efluentes, através da geração de radicais $\bullet\text{OH}$ a partir do ozônio e menor consumo de ozônio (KHUNTIA et al., 2016).

Um dos principais fatores que afetam diretamente a eficiência de remoção de compostos orgânicos dos efluentes e a taxa de decomposição do ozônio é o tipo de catalisador utilizado (REZAEI et al., 2016).

Os processos de ozonização catalítica podem ser divididos como: ozonização catalítica homogênea e ozonização catalítica heterogênea.

3.2.3.1 Ozonização Catalítica Homogênea

A ozonização catalítica homogênea baseia-se na decomposição do ozônio através do uso de íons de metais de transição dissolvidos em solução aquosa (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010).

O mecanismo da ozonização catalítica homogênea se dá através da decomposição do ozônio pelos íons metálicos, levando a geração de radicais livres ou pela transformação de complexos entre as moléculas orgânicas e o catalisador, seguido pela oxidação do complexo formado (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010).

Pode-se citar diversos íons metálicos que já foram empregados como catalisadores na ozonização catalítica de forma eficaz, entre eles: Co(II), Cu(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mn (II), Ni (II) e Zn (II) (BÉLTRAN et al., 2004).

A ozonização catalítica homogênea não é tão popular quanto a ozonização catalítica heterogênea, visto que, nem todos os processos de mecanismos que ocorrem são completamente compreendidos e também há a dificuldade de separar o catalisador solúvel após o tratamento (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010). A fim de solucionar os problemas do uso de catalisadores dissolvidos, é proposta a utilização de catalisadores sólidos e insolúveis em meio aquoso.

3.2.3.2 Ozonização Catalítica Heterogênea

A ozonização catalítica heterogênea foi desenvolvida para superar as limitações dos processos de ozonização, através de uma

maior remoção de poluentes tóxicos dos efluentes líquidos, visto que não promove a formação de subprodutos e as reações seletivas do ozônio destinadas a aumentar a produção de radicais $\bullet\text{OH}$, conhecidos como oxidantes não seletivos (LEGUBE e LEITNER 1999; LVOV et al., 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).

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

Os metais e óxidos metálicos suportados e não suportados são os catalisadores mais comumente utilizados na ozonização de compostos orgânicos, entre eles, destacam-se os íons metálicos (Cu, Co, Pt), catalisadores suportados (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2), óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeOOH e CeO_2) e carbono ativado (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010).

Na ozonização catalítica heterogênea, predomina-se a decomposição do ozônio em espécies mais reativas e/ou através da adsorção de ozônio e moléculas poluentes na superfície do catalisador para promover uma maior eficiência de transferência de massa (BAI et al., 2016).

Dentre os diferentes mecanismos propostos para a ozonização catalítica heterogênea (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010), na literatura tem-se:

- Adsorção do O_3 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 O_3 dissolvido;
- Adsorção do O_3 e da molécula orgânica na superfície do catalisador e sua posterior interação.

A eficiência do processo de ozonização catalítica heterogênea depende de diversos fatores como, as propriedades da superfície do catalisador utilizado e pH da solução, que influencia 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 que não seja lixiviado para a fase aquosa e alta atividade catalítica sob condições de pH neutro (LEGUBE; KARPEL VEL LEITNER, 1999; MAHMOUD; FREIRE, 2007; QIN et al., 2009).

3.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE EFLUENTES LÍQUIDOS

3.3.1 Catalisadores de óxidos de ferro – Goetita (FeOOH)

Os óxidos de ferro constituem um importante grupo de catalisadores industriais devido às suas propriedades químicas e ao seu baixo custo (LIU et al., 2013). Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são: a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), que possui 70 % em massa de ferro, a goetita (αFeOOH), com 63 % em massa de ferro e a magnetita que apresenta teor de ferro de 72 % em massa (GUIMARÃES et al., 2008).

A goetita é um composto cristalino termodinamicamente estável e é produto da oxidação, decomposição, intemperização e hidrólise de pirita, siderita, magnetita e silicatos contendo Fe (LIU et al., 2013)

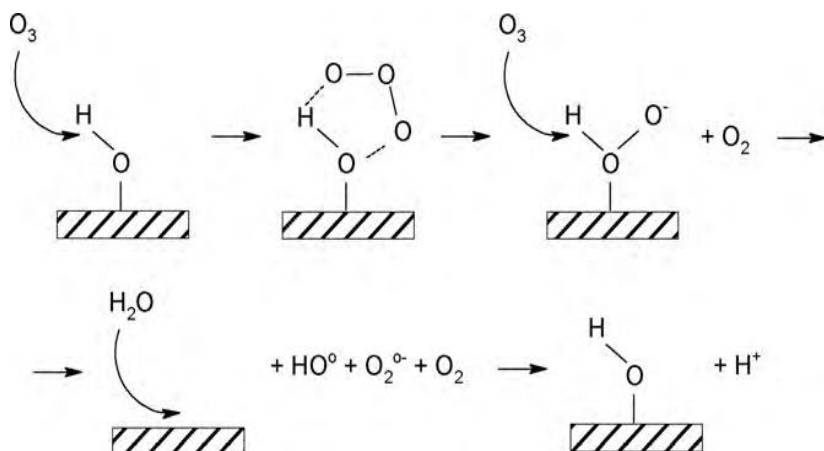
Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se, principalmente, os processos envolvendo adsorção e catálise, que têm atraído grande interesse em pesquisas, devido, principalmente, às suas propriedades redutoras (SCWERTMANN e CORNELL, 2000).

A goetita é o tipo de mineral de ferro mais difundido em sistemas naturais (GAO e MUCCI, 2001). Possui estrutura ortorrômbica, com íons Fe^{3+} ocupando os sítios octaédricos, num arranjo compacto. É um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente. Porém, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação, formando a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PEREIRA et al., 2011). A goetita possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro. Isso faz com que a substituição isomórfica na sua estrutura seja mais eficiente, o que contribui para um considerável aumento da sua atividade catalítica (KOMULSKI et al., 2004).

Diversos trabalhos sobre ozonização catalítica utilizando a goetita relatam que os óxidos metálicos adsorvem fortemente moléculas de

água quando presentes na dispersão aquosa (BÉLTRAN e RIVAS, 2004; PARK et al., 2004; ZHANG e MA, 2008; ZHANG et al., 2008a ; ZHANG et al., 2008b; SUI et al., 2010). As moléculas de água podem dissociar-se em íons H^+ e OH^- , formando grupos superficiais hidroxilados com os cátions e ânions oxigênio superficiais, respectivamente. Esses grupos superficiais podem interagir com o ozônio na interface água/catalisador e o composto orgânico na ozonização catalítica. Também é relatado que como a goetita possui alta densidade superficial de grupos hidroxila, sua atividade catalítica na ozonização é maior comparada a outros óxidos metálicos (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010). Um possível mecanismo (Figura 3), para explicar a atividade catalítica da goetita foi proposto (ZHANG et al., 2008c).

Figura 3 - Mecanismo proposto para formação de radicais $\bullet OH$ quando o ozônio interage com grupos superficiais hidroxilados de catalisadores de $FeOOH$.



Fonte: ZHANG et al., 2008c.

3.3.2 Catalisadores de óxidos de manganês

O manganês é o elemento que exibe a maior faixa de estados de oxidação, variando de (-3) a (+7). Quase todos os compostos de manganês apresentam cor. O íon Mn^{2+} é rosa pálido e o MnO_2 é preto, devido a transições d-d. Os íons no estado (+7), os permanganatos

(MnO_4^-), que deveriam ser incolores por causa da configuração d0, são intesamente coloridos e a cor púrpura destes compostos é devido a transições de transferência de carga. 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., 2009).

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).

A atividade catalítica dos óxidos de manganês é, principalmente, devida à presença de átomos de oxigênio nas camadas superficiais do sólido e é menor em óxidos de manganês termodinamicamente menos estáveis, como $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. As estruturas mais estáveis termodinamicamente ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$) são cristalograficamente melhores ordenadas (GIL et al., 2004).

Atualmente, há diferentes mecanismos propostos para explicar o efeito do Mn_2O_3 no processo de ozonização catalítica de compostos orgânicos (ERNST et al., 2004; HUANG et al., 2017). De forma geral, propõe-se que a reação é iniciada pela adsorção do ozônio na superfície do catalisador, seguido pela decomposição catalítica, formando radicais livres: ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, $\bullet\text{O}_2^-$). Em seguida, ocorreria a decomposição do ozônio para formar o radical $\bullet\text{O}$, que reage com os grupamentos superficiais OH ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$) para formar $\text{O}_2\text{H}^\bullet$. O ânion $\text{O}_2\text{H}^\bullet$ reagiria com outra molécula de ozônio, gerando um radical $\bullet\text{O}_2\text{H}$ que, logo em seguida, reage com outra molécula de ozônio, produzindo: $\bullet\text{O}_3$ ou $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e $\bullet\text{O}_2^-$, e então reage com ozônio para formar O_2 e $\bullet\text{OH}$. Outro caminho reacional, é proposto por IKHLAQ et al., (2013), onde, a molécula de ozônio poderia reagir com os grupamentos superficiais OH do catalisador ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$), para formar radicais $\bullet\text{OH}$.

Dentre os trabalhos apresentados na literatura, o de MA e GRAHAM (1997) que mostraram que uma pequena quantidade de manganês melhora a degradação de pesticidas por ozonização. A eficiência da transferência do ozônio para a água também foi maior com o aumento das doses de manganês formado *in situ*, via reação entre ozônio e Mn (II), mostrando uma relação linear.

PELUSO et al. (2008) também comprovaram a eficiência

catalítica dos óxidos de manganês na eliminação de poluentes, porém relataram que a atividade está associada à presença de íons Mn^{3+}/Mn^{4+} e a formação de grupos $\bullet OH$, sendo a concentração de Mn^{3+} dependente do método de preparação.

3.3.3 Catalisadores de óxidos de cério

Os óxidos dos elementos terras-raras têm sido amplamente estudados como promotores estruturais e eletrônicos para melhorar a atividade, seletividade e estabilidade térmica de catalisadores.

No estado tetravalente, o cério é um forte agente oxidante, estável em solução aquosa, porém, a influência da carga maior e tamanho iônico menor faz com que os sais do íon Ce^{4+} sejam hidrolisados em soluções aquosas com grande facilidade e, em consequência disso, estas soluções são fortemente ácidas (KILBOURN, 1993).

A habilidade de liberação e absorção de oxigênio durante as condições alternadas dos processos de oxi-redução, é uma das principais características do CeO_2 . Durante o período de baixa concentração de combustível, o cério estoca o excesso de oxigênio e, o libera em condições de altas concentrações para a oxidação de monóxido de carbono e hidrocarbonetos. Isso acontece devido a sua capacidade de troca entre os estados de oxidação Ce^{4+} e Ce^{3+} , dependendo da pressão parcial de oxigênio na exaustão da composição do gás (MARTINS et al., 2007).

O uso do cério nos processos de catálise tem atraído considerável atenção nos últimos anos, em uma vasta gama de aplicações (BERNAL et al., 1999), como na ozonização catalítica de anilina e ácido sulfanílico (FARIA et al., 2009).

Os atuais trabalhos encontrados na literatura estão resumidos na Tabela 4.

OLIVIERO et al., (2001) avaliaram a eficiência de catalisadores à base de cério pelo processo de Oxidação Catalítica Úmida (OCU) na degradação de compostos recalcitrantes. Ao estudar a oxidação do ácido maléico por CeO_2/Ru , os autores observaram um aumento na degradação do ácido em cerca de 40 % e mineralização 4,5 vezes maior quando na presença do catalisador.

Os catalisadores de cério também podem ser utilizados em técnicas de oxidação úmida catalítica (OUC) no tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV), no qual, a função principal do CeO_2 é fornecer, transportar e ativar o oxigênio durante o processo de

oxidação (MARTINS et al., 2007).

LIN et al., (2003) realizaram um estudo empregando diferentes concentrações iniciais de fenol (de 400 até 5000 mg L⁻¹). Foi observado que a mineralização da matéria orgânica foi superior a 90 % para todas as concentrações de fenol, exceto para a concentração de 5.000 mg L⁻¹, para a qual foi obtida uma máxima redução de 75 %. Estes valores de degradação e mineralização foram obtidos empregando-se entre 1 e 2 g de CeO₂ para cada litro de solução de fenol; pressão parcial de oxigênio de 1 a 1,5 MPa e temperatura de aproximadamente 180 °C.

MARTINS e QUINTA-FERREIRA (2009a) verificaram que os óxidos de cério são eficazes na ozonização de águas residuais sintéticas contendo compostos fenólicos. A acidificação com ácido succínico sobre óxido de cério, que se caracterizou por uma área superficial elevada (~ 200 m² g⁻¹) e resultou numa adsorção de ácido, revelou ser um processo eficaz.

MARTINS e QUINTA-FERREIRA (2009b) também estudaram o mecanismo de ozonização catalítica de águas residuais fenólicas na presença de óxido de manganês depositado no catalisador de CeO₂. Observou-se que o pH e a adsorção de produtos orgânicos na superfície do catalisador desempenham um importante papel no processo catalítico: os compostos orgânicos foram melhor degradados em baixos valores de pH, em contraste com a ozonização isolada. É bem conhecido que o pH da solução determina as propriedades de superfície do catalisador e ionização de produtos orgânicos. Como o pH_{PZC} para o catalisador estudado foi 4,8, a um pH mais elevado o catalisador será carregado negativamente bem como os ácidos fenólicos e carboxílicos (com um pKa em torno de 4,0 - 4,5), criando interações eletrostáticas repulsivas entre o catalisador e os poluentes que inibem as reações superficiais. Adicionalmente, a presença de radicais sequestrantes (t-butanol, carbonato) não influenciou a eficiência do processo, o que indica que o catalisador não promoveu a decomposição do ozônio aos radicais hidroxil. Propôs-se, por conseguinte, que a degradação catalítica dos ácidos fenólicos pelo ozônio possa seguir principalmente um mecanismo de reações superficiais envolvendo a adsorção de ozônio e de poluentes.

ORGE et al., (2011), avaliaram a ozonização de alguns poluentes orgânicos (ácido oxálico, anilina e corante CI reativo azul 5), na presença de diferentes óxidos de cério nanoestruturados, preparados com morfologia controlada por precipitação e síntese hidrotermal sem revestimento. Houve um aumento da atividade catalítica do ácido

oxálico, com o aumento da porcentagem de Ce (III) na superfície. A ozonização catalítica permitiu a remoção total da anilina após 30 min de reação. O óxido de cério preparado pelo método de precipitação foi o melhor catalisador para promover a mineralização de soluções de anilina e, para a ozonização do corante reativo, foram obtidas remoções de COT próximas a 100 % em todos os casos em que se utilizaram óxidos de cério como catalisadores.

GONÇALVES et al., (2012), avaliaram amostras contendo óxido de cério/carvão ativado, como catalisadores para ozonização de ácido oxálico ácido carboxílico e anilina. O ácido oxálico foi selecionado porque é um produto de oxidação final comum, resultante de vários poluentes orgânicos e geralmente é refratário à ozonização não catalítica. A anilina é uma amina aromática que se verificou ser facilmente oxidada por ozonização isolada, numa ampla gama de valores de pH da solução, mas a sua mineralização requer o uso de processos de oxidação avançados. Para fins de comparação, foram também incluídos os resultados experimentais obtidos com as amostras de carvão ativado utilizadas para a preparação de catalisadores. Os resultados de ozonização foram comparados com os obtidos na ausência de catalisador e na presença dos carvão ativado utilizado para a preparação destes materiais. Os catalisadores preparados apresentaram um melhor desempenho quando comparados ao uso de carvão ativado, indicando um efeito sinérgico claro entre carvão ativado e óxido de cério. A eficiência dos catalisadores é afetada principalmente pela quantidade de espécies de Ce^{3+} na superfície. No entanto, na ozonização do ácido oxálico, a área de superfície específica e o diâmetro de partícula de óxido de metal também desempenharam um papel importante. O uso de carvão ativado como suporte favoreceu a remoção de ambos os compostos orgânicos estudados. O óxido de cério disperso em carvão ativado apresentou melhor desempenho catalítico do que um composto com a mesma composição.

DAI et al., (2014), avaliaram a atividade catalítica do catalisador combinado de $Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2$ para a ozonização do ácido acetilsalicílico. Os catalisadores apresentaram uma alta eficiência na ozonização catalítica na degradação do ácido acetilsalicílico. Quanto a remoção de COT, o catalisador combinado $Fe_3O_4-SiO_2-CeO_2$ alcançou uma remoção de COT de 81% em 60min de reação, enquanto o catalisador isolado de Fe_3O_4 removeu 67,3 %, 66,1 % com o catalisador SiO_2 e apenas 64,1 % com a ozonização não catalítica. O efeito dos radicais sequestrantes, mostrou que a alta eficiência de remoção da

ozonização catalítica sobre $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-CeO}_2$, pode ser atribuída principalmente a reações superficiais.

3.4 ESTADO DA ARTE: NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE EFLUENTES LÍQUIDOS

A literatura tem reportado diversos estudos envolvendo o uso de óxidos metálicos como catalisadores no processo de ozonização heterogênea, como relatado anteriormente neste trabalho.

Esses catalisadores geralmente são utilizados na forma de nanopartículas de óxidos metálicos, dentre eles: Fe_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 , TiO_2 e Mn_2O_3 (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010; QIN et al., 2009).

A alta atividade catalítica apresentada pelos óxidos metálicos nanoparticulados, se deve à melhor relação superfície/volume, e promovem a geração de espécies reativas ricas em elétrons como $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} e $\bullet\text{OH}$ durante o processo de ozonização (ZHAO et al., 2009).

Apesar do crescente estudo, a ozonização catalítica ainda tem muitas controvérsias em relação a eficiência dos catalisadores. Frequentemente, os mesmos catalisadores, estudados por diferentes grupos de pesquisa, apresentam resultados diferentes, às vezes contraditórios quando comparados uns aos outros. Portanto, para que os processos de ozonização catalítica sejam aplicados em escala industrial, necessita-se entender melhor os processos ocorridos durante a ozonização catalítica (NAWROCKI; KASPRZYK-HODERN, 2010).

A Tabela 4 apresenta um resumo dos avanços da aplicação dos catalisadores utilizados neste trabalho na ozonização catalítica.

Através da Tabela 3, percebe-se que há muitos estudos envolvendo os catalisadores nas reações de ozonização, porém ainda não há um consenso do tipo de mecanismo proposto, assim como pH ótimo de trabalho e dosagem ótima de catalisador.

O catalisador de Mn_2O_3 apresenta poucos relatos na literatura, e o trabalho proposto por AN e colaboradores (2013), apresenta somente o estudo da dosagem ótima de catalisador, sem levar em conta o estudo do pH do meio reacional, além de que não há muitos trabalhos com ácido benzóico e amino benzóico.

Dessa forma, o desenvolvimento deste trabalho busca melhorar a compreensão do mecanismo reacional da ozonização catalítica, utilizando os catalisadores de metais não nobres, ao invés de

catalisadores de metais nobres. Outra proposta é aumentar a atividade catalítica dos catalisadores, através de condições experimentais otimizadas.

Tabela 3 - Alguns catalisadores de óxidos metálicos utilizados na ozonização catalítica de efluentes líquidos.

| Processo Catalítico | Composto Orgânico | Reação do efeito catalítico | pH | Principais Conclusões | Referências |
|------------------------------|--------------------------|--|------------|--|----------------------|
| FeOOH + O₃ | Ácido p-clorobenzoico | •OH em interface | 2 < pH < 7 | - Adsorção de O ₃ e do ácido p-clorobenzoico sobre FeOOH. | PARK et al., 2004 |
| FeOOH + O₃ | Ácido oxálico (AO) | Reação do O ₃ com superfície do complexo de AO com Fe ₂ O ₃ | 2,5 | - Radicais •OH não estão envolvidos na reação. - Os resultados mostraram que a degradação de Nitrobenzeno ocorreu pela decomposição do ozônio que gerou mais radicais •OH em pH neutro. - A goetita também foi comparada com outros típicos catalisadores (CuO, Co ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , NiO e MnO ₂) e apresentou maior eficácia na ozonização catalítica. | BÉLTRAN et al., 2005 |
| FeOOH + O₃ | Nitrobenzeno | Decomposição do O ₃ em radicais •OH não dissociados | 6,7 | - Grupos hidroxilas neutros e positivamente carregados fazem a decomposição do O ₃ formando radicais •OH. | ZHANG e MA (2008) |
| FeOOH + O₃ | Ácido oxálico (AO) | Adsorção do ozônio em sítios de Lewis | 4,0 e 7,0 | | SUI et al., 2010 |

| | | | | | |
|---------------------------------------|--|---|---------------|---|--------------------------|
| MnO₂+ O₃ | Ácido oxálico | Formação do complexo AO-MnO ₂ na superfície que reage com O ₃ . | 3,2-7,0 | <p>O catalisador MnO₂ não apresentou atividade na ozonização catalítica quando o pH da solução foi maior que seu pH_{pzc}. A alta reatividade da reação ocorreu em pH 3,2</p> <p>- Nenhum efeito catalítico observado na reação de ozonização.</p> <p>- Efeito similar ao da ozonização homogênea na presença de Mn²⁺</p> <p>Os resultados indicaram que a atividade dos catalisadores que tiveram o manganês incorporado, foi maior quando comparada aos outros catalisadores.</p> | ANDREOZZI et al., 1996 |
| MnO₂+ O₃ | Ácido pirúvico e atrazina | Resultados iguais a ozonização isolada. A adsorção do soluto MnO ₂ in situ não foi avaliada. | 2,0-4,0 e 7,0 | | ANDREOZZI et al., 1998 |
| MnO₂+ O₃ | Fenol | Decomposição do O ₃ em radicais •OH não dissociados | 4,5 | <p>Todos os catalisadores de manganês suportados exibiram alta atividade catalítica em relação ao MnO₂, puro.</p> <p>- Sem efeito catalítico em pH 6,8</p> | VILLASEÑO R et al., 2002 |
| MnO₂+ O₃ | ácido propiónico Ácido acetilsalicílico | Sem efeito/ Complexo de superfície MnO ₂ -ASS | 1,0 e 6,8 | <p>- Baixo efeito catalítico em pH 1,0</p> | TONG et al., 2003 |

| | | | | | |
|---|------------------------------------|---|------------------------|---|--------------------|
| MnO₂+ O₃ | Nitrobenzeno | Catalisador decompõe O ₃ . O catalisador não influencia oxidação catalítica. | Não houve estudo do pH | <ul style="list-style-type: none"> - Radicais •OH não são responsáveis pelo efeito catalítico. <p>A remoção de COT alcançou 100% após 30 min de reação.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Taxa de remoção melhor do que comparada ao processo de ozonização não-catalítico. - Radicais •OH não são responsáveis pelo efeito catalítico. | MA et al., 2005 |
| MnO₂+ O₃ | Ácido oxálico (10 ⁻³ M) | Formação do complexo AO-MnO ₂ na superfície que reage com O ₃ . | 3,0 | <ul style="list-style-type: none"> - O catalisador α-Mn₂O₃, mostrou-se como o catalisador mais ativo para oxidar o benzeno, apresentando alta atividade catalítica, na dosagem de 5% (m/m), enquanto que, a dosagem de 15 % (m/m) exibiu uma baixa atividade catalítica; - A ordem de atividade catalítica foi: Mn₂O₃ > MnO₂ > MnO - Os diversos óxidos de manganês tiveram boas atividades catalíticas. As taxas de remoção, em 45 min | ORGE et al., 2012 |
| α-Mn₂O₃+ O₃ | Benzeno | Maior remoção em menor dosagem de catalisador | Não houve estudo do pH | <ul style="list-style-type: none"> - A ordem de atividade catalítica foi: Mn₂O₃ > MnO₂ > MnO | AN et al., 2013 |
| MnO₂+ O₃ | 4-Nitrofenol | Decomposição do O ₃ em radicais •OH não dissociados | 7,0 | | NAWAZ et al., 2016 |

| | | | | | |
|---|--|--|---------------------|--|----------------------------------|
| Mn-Ce-O + O₃ | Compostos fenólicos | Ozonização por reações superficiais | 3,4; 5,0; 7,0 e 9,4 | de reação foram: 99,3%, 86,4%, 93,3%, 96,6%, 90,0% e 89,8% para as espécies α -, β -, γ -, δ -, λ - e ϵ -MnO ₂ , respectivamente, em 90 min de reação. - Remoção de COT por oxidação catalítica e não por adsorção. Maior remoção de COT em pH 3,4 | MARTINS e QUINTA-FERREIRA, 2009b |
| CeO₂+ O₃ | Ácido oxálico e anilina | Decomposição do ozônio em radicais HO• | 3,0 e 6,0 | - Interação do O ₃ com a superfície do CeO ₂ - Remoção mais lenta comparada à ozonização isolada | ORGE et al., 2011 |
| CeO₂+ O₃+ Carvão Ativado | Ácido oxálico (10 ⁻³ M) e anilina | Decomposição do ozônio em radicais HO• | 3,0 e 6,4 | Remoção de COT de 85% após 3h de reação. - A alta remoção se deu através dos elétrons livres na superfície que podem ter contribuído para formação de espécies de Ce ³⁺ que são efetivas na decomposição do ozônio em radicais •OH. - Mecanismo da ozonização por reações superficiais, como às que ocorrem com ozonização com carvão | GONÇALVES et al., 2012 |

CeO_2 - MnO_2 + O_3 Ácido acetilsalicílico Decomposição do ozônio em radicais • OH 6,5 ativado, e também reações no volume líquido envolvendo radicais HO •, resultantes não apenas do catalisador - Composto adsorvido na superfície do catalisador e oxidado por radicais ativos. XING et al., 2016

3.4 FILTRAÇÃO EM MEMBRANAS CERÂMICAS

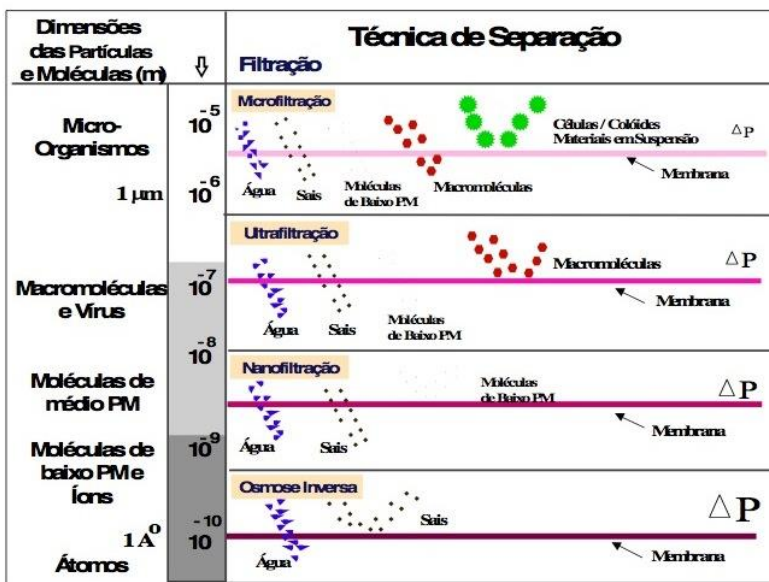
Os processos de separação com membranas (PSM) têm sido utilizados de maneira crescente, cada vez mais despontando como uma importante alternativa de inovação aos processos clássicos de separação, purificação, fracionamento e concentração utilizados nas indústrias químicas, farmacêuticas, biotecnológicas, têxteis e de alimentos, visto que produzem consistentemente efluentes de qualidade de descarga aceitável e é um processo operacional simples. (HAMZA *et al.*, 1997; MAZID, 1988 *apud* SILVA, 2005; JI, 2015).

Os PSM apresentam uma série de vantagens que os permitem competirem com as técnicas convencionais de separação (RAVANCHI *et al.*, 2009; PADAKI, *et al.*, 2015). Dentre essas principais vantagens, podemos citar o baixo consumo energético, pois promovem a separação sem que ocorra mudança de fase, a seletividade e a simplicidade de operação e de aumento de escala, visto que os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos piloto operando com módulos de membrana de mesma dimensão daqueles utilizados industrialmente. Apresentam a possibilidade de emprego em sistemas contínuos e podem ser combinados com outros processos de separação, além de apresentarem uma maior eficiência na separação e na obtenção de produtos finais com melhor qualidade sem adição de produtos químicos adicionais (BERNARDO e DRIOLI, 2010; JI, 2015).

Em função da natureza e do tipo de solutos e da presença ou não de partículas em suspensão, as membranas podem ser classificadas de acordo com a diminuição de poros como: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) (HABERT, BORGES E NÓBREGA, 1997). De acordo com a Figura 4, à medida que se diminui o diâmetro médio dos poros das membranas tem-se o aumento da pressão (TEIXEIRA, 2001).

A UF é um processo utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas (massa molar $> 2\text{kDa}$). As membranas para ultrafiltração apresentam diâmetro dos poros mais fechados que as membranas de MF, entre 1 e 100 nm e a diferença de pressão aplicada no processo é de 1 a 10 bar e podem ser classificadas pela massa molar de corte (MMC), que é a massa molar das moléculas que são retidas em 90% pela membrana (COT, 1988).

Figura 4 – Classificação dos Processos de Separação com Membranas quanto a sua seletividade.^[1]



Fonte: Habert, Borges e Nóbrega (1997)

3.4.1. Fluxo do Permeado e Permeabilidade Hidráulica

O desempenho de uma membrana é caracterizado pelo fluxo do permeado e pela retenção e passagem de espécies químicas. Nas operações realizadas com aplicação de pressão, a passagem de espécies para o permeado dependerá de suas dimensões ou massas moleculares médias. Durante a separação das fases, o desempenho da membrana pode mudar, apresentando um decréscimo do fluxo em função do tempo (NOBLE; STERN, 1995).

De acordo com Marshall e Daufin (1995), a curva do fluxo de permeado pelo tempo, pode ser descrita, basicamente, em três estágios. O primeiro estágio, onde ocorre uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos, devido à polarização dos solutos por concentração. A perda do fluxo é reversível, podendo ser reestabelecida através de mudanças nas condições operacionais.

No segundo estágio, o fluxo de permeado continua a cair devido ao *fouling*, ocorrendo a precipitação de solutos acumulados,

bloqueio dos poros e adsorção de componentes ao material da membrana.

E no estágio III, observa-se um estado quase estacionário, onde o declínio do fluxo é bastante lento. Este último estágio é caracterizado pela deposição de partículas na superfície da membrana e consolidação do *fouling*.

3.4.2. Fouling

Dentre algumas limitações do uso dos PSM, podemos citar a obstrução das membranas devido ao bloqueio dos poros da membrana, adsorção de partículas nos poros, deposição de proteínas e minerais e incrustações profundas (JAMES e CHEN, 2003; POPOVIC et al., 2010; ANAND et al., 2012).

É muito comum observar uma queda contínua do fluxo permeado com o tempo, indicando que outros fenômenos, além da polarização por concentração, devem estar presentes durante o processamento (BAKER, 2004). A polarização da concentração diminui a força do fluxo através da membrana, que é completamente reversível e poderia ser reduzida modificando o fluxo sobre a membrana (JI, 2015).

Essa variação continuada do fluxo permeado com o tempo é atribuída a possíveis alterações na membrana provocada pelas espécies presentes na solução de alimentação. O conjunto dessas alterações é conhecido como *fouling* da membrana e, em alguns casos, pode levar a fluxos permeados tão baixos que chega a inviabilizar uma dada aplicação.

A ocorrência do *fouling* é afetada por vários fatores, como o retro-pulsamento, a lavagem cruzada, a retro-lavagem, o tamanho de partícula, a química da superfície da membrana e a força iônica (HUIMIN et al., 2001). Pode-se minimizar este problema através da limpeza regular de membranas em intervalos de tempo regulares, módulos de membrana com alturas de canal adequadas, aplicação de alta pressão, aplicação de potencial elétrico, ultrassom, micro-turbulência, uso de fluxo turbulento de líquidos (SABOYA e MAUBOIS, 2000, DURIYABUNLENG et al., 2001; DING et al., 2002; WAKEMAN e WILLIAMS, 2002).

3.4.2. Aplicação dos PSM ao Tratamento de Efluentes de Refinaria

As técnicas de separação com membranas, têm se mostrado cada vez mais eficaz no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo, pois

oferecem uma separação eficiente, boa estabilidade mecânica, térmica e química, baixo custo operacional e um design compacto, resultando em baixo consumo energético, simplicidade de operação, empregos em sistemas contínuos, possibilidade de acoplamento com outros processos e obtenção de um produto final com melhor qualidade para descarte (EBRAHIMI et al., 2009; EMANI et al., 2014; KUMAR et al., 2015).

A aplicação de membrana mais importante e bem sucedida na indústria do petróleo reportada na literatura é a remoção de compostos provenientes da gasolina (BERNARDO e DRIOLLI, 2010). O PSM também estão sendo muito utilizados para a recuperação de olefinas, como etileno e propileno na produção de poliolefina. Novas aplicações desenvolvidas incluem a recuperação de solventes na fabricação de óleo lubrificante (processo Max-DeWax licenciado pela ExxonMobil) (BAKER, 2004).

Vários estudos baseados na separação de emulsões sintéticas e nos efluentes oleosos de refinarias têm sido realizados, sendo que os mais relevantes serão resumidos a seguir.

KOLTUNIEWICZ et al. (1995) demonstraram que membranas cerâmicas ou poliméricas hidrofílicas são mais efetivas na aplicação dos métodos de UF e MF no tratamento desses efluentes.

NAZZAL e WIESNER (1996) investigaram os efeitos do pH, força iônica, pressão e do tamanho do poro na performance da membrana. Os autores relataram que abaixo da pressão crítica, a rejeição ao óleo pode ser maximizada. Inversamente, se a pressão aplicada for acima da pressão crítica, permite que as gotas de óleo molhem a membrana e iniciem a coalescência ou deformem-se e passem através da membrana.

De acordo com CHERYAN e RAJAGOPALAN (1998), a metodologia de UF, NF, OI e MF têm sido as técnicas mais utilizadas recentemente pelas refinarias, devido às suas principais vantagens, de aplicação em diferentes tipos de indústrias, qualidade do permeado obtido, não necessita a utilização de agentes químicos, o que torna a recuperação do óleo mais fácil; a possibilidade de reciclo da água e plantas automatizadas e mais compactas. Os autores citaram que efluentes contendo 0,1 a 1 % de óleo tiveram uma redução de volume de 1/40 a 1/200 do volume do efluente na alimentação e, que concentrações de óleo acima de 40-70 % poderiam ser obtidas por UF e MF.

LIN e LAN (1998) investigaram a aplicação de PSM na separação de emulsões industriais com baixa concentração de óleo e compararam a separação de suspensões com emulsões, citando fenômenos adicionais, como a deformação das gotas ou inversão de

fases.

TEODOSIU et al. (1999) apresentaram uma avaliação das possibilidades de uso da UF como um pré-tratamento para OR. Este estudo centrou-se em estabelecer a influência das condições do processo, como a pressão, duração da incrustação, frequência e duração de retro-lavagem e limpeza química.

A UF mostrou-se como um tratamento viável para tratamento de efluentes biologicamente tratados de refinaria, com remoção quase completa dos sólidos suspensos e coloides (98 % de turbidez) e remoção parcial de compostos orgânicos ligados aos sólidos em suspensão (30 % como DQO).

FRATILA-APACHITEI et al. (2001) estudaram o efeito da morfologia da superfície de membranas de UF, de um efluente de refinaria após o tratamento biológico com alta turbidez. A UF foi utilizada como pré-tratamento para a OR. Os experimentos foram realizados com pressão de 0,2 bar e, quando era alcançado 20 % de diminuição do fluxo de permeado, era realizada uma retro-lavagem com água desmineralizada em pressão maior que a de operação, 1,4 bar, por 30 segundos. Duas diferentes membranas de UF (50 e 150 kDa), foram testadas sob condições experimentais similares para o tratamento do efluente. O desempenho de filtração, ou seja, a taxa de diminuição de fluxo, das duas membranas foi muito diferente, com resultados superiores para a membrana de 50 kDa.

HONG et al. (2002) relataram que a maior parte dos estudos tem sido focada no uso de membranas de UF e MF para rejeição de gotas de óleo. Idealmente em cada modo de operação, as gotas de óleo são completamente retidas e a fase continua é permeada.

HU et al. (2002) utilizaram uma emulsão estável, proveniente de uma indústria petroquímica que continha óleo de máquinas, surfactantes e outros componentes, e investigaram a possibilidade de recuperação da permeabilidade da membrana de UF através de limpeza com solução micelar, contendo dodecil sulfato de sódio, n-pentanol e água, que foi eficiente para remover o óleo na superfície da membrana.

LIU et al. (2008) utilizaram uma membrana zeólita do tipo MFI suportada por alumina via cristalização *in situ* na superfície interna de membranas cerâmicas tubulares para a remoção de produtos orgânicos da água. Quando testadas para o tratamento da água, as membranas revestidas exibiram um fluxo de água de $0,33 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, com um rejeição orgânica de 96,5 %. Observou-se que a rejeição orgânica e o fluxo de água foram afetados pela concentração orgânica. Á medida que a concentração de ácido pentanóico aumentou de 100 ppm para 500

ppm, tanto a rejeição orgânica como o fluxo de água diminuíram ligeiramente.

ABBASI et al. (2010) investigaram os diferentes parâmetros de operação, como pressão, taxa de fluxo (vazão), concentrações de óleo e sal, temperatura e incrustação das membranas de efluentes oleosos reais e simulados. De acordo com os resultados obtidos, concluíram que membranas cerâmicas tubulares de MF nesses efluentes, podem ser usadas como um método avançado de pré-tratamento desses efluentes.

EBRAHIMI et al. (2010) verificaram o desempenho de um processo combinado de tratamento de águas oleosas de refinarias. O processo consiste num tratamento prévio utilizando MF de fluxo cruzado e/ou flotação de ar e, um pós-tratamento utilizando UF e NF. Este processo mostrou-se eficiente na remoção de óleo, apresentando uma taxa de remoção superior a 93 % para MF como pré-tratamento e 99,5 % por UF seguido de tratamento final com NF.

VATAI et al., (2009), fizeram um estudo de comparação direta entre membranas poliméricas e membranas cerâmicas de UF (poliariletercetona e zircônia, respectivamente) para a separação da emulsão óleo e água. As duas membranas foram comparadas sob vários parâmetros de funcionamento e as membranas cerâmicas são sensíveis à penetração de óleo a velocidade de fluxo cruzado e pressão transmembrana elevada. Em comparação com a membrana polimérica, o desempenho ótimo das membranas cerâmicas foi encontrado sob baixa taxa de fluxo de alimentação e pressão transmembrana. Foi relatado que mais estudos necessários, a fim de compreender os sistemas plenamente.

EBRAHIMI et al. (2013) utilizaram membrana cerâmica comercialmente disponível de MF (tamanho de poro de 0,2 μm) e UF (tamanho de poro de 7 nm) para o tratamento de efluentes de refinaria. Para o estudo foram utilizados dois efluentes diferentes: águas de desidratação de tanques e solução oleosa, proveniente de óleo cru. As águas dos tanques de desidratação apresentaram um alto valor de poluentes, quando comparadas as soluções oleosas, com características de óleo disperso 200-1000 mg L^{-1} , condutividade de 20.000-80.000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, COT de 200 – 2.000 mg L^{-1} , ferro 66 mg L^{-1} e zinco 0,55 mg L^{-1} . Foi demonstrado que mais de 99 % de óleo e mais de 98 % de COT podem ser removidos dos efluentes pela membrana cerâmica de UF. A velocidade de rotação do filtro de disco afetou o desempenho da membrana. Na rotação de alta velocidade, observou-se um maior fluxo de permeação e menos incrustação. Também foi relatado que a eficiência de rejeição era independente da velocidade de rotação da membrana.

LOGANATHAN et al., (2015) avaliaram o efeito do pré-tratamento sobre o desempenho de membrana cerâmica de UF para o tratamento de águas de reciclagem da lagoa de rejeitos de areias oleosas. Foram utilizados dois métodos diferentes de pré-tratamento. O primeiro tratamento, através do uso de coagulantes, removeu completamente os sólidos, enquanto o segundo método, utilizou-se o coagulante com um agente amaciador (sistema MultifloTM). O uso de agente amaciador ajudou a reduzir a incrustação da membrana, removendo a dureza causada pelos íons, a um nível desprezível. Mais de 99 % de turbidez e menos de 20 % de COT foram removidos pelo pré-tratamento. Assim, a água pré-tratada apresentou um fluxo relativamente elevado, de 120 L m⁻² h⁻¹, com uma recuperação de mais de 90 % de água na UF cerâmica.

3.4.3 Oxidação Catalítica e Reatores com Membranas Catalíticas

Recentemente, no tratamento de águas residuais oleosas, o método de PSM combinado a outros métodos, tem se tornado uma técnica mais promissora para o tratamento de águas residuais oleosas, com mais de 3.000 instalações poliméricas UF/MF e mais de 75 unidades inorgânicas/cerâmicas em todo o mundo (BILSTAD e ESPEDAL, 1996; CIARAPICA e GIACCHETTA, 2006; LI et al., 2006; JIANG, 2008).

Em sistemas combinados, diferentes métodos físicos, químicos, biológicos e reatores de membrana catalítica, têm sido utilizados para o pré-tratamento de efluentes de refinaria. É consenso que, os métodos combinados são eficientes na purificação, porém, são métodos de processamento com custo elevado. Para satisfazer os padrões de qualidade da água potável a partir de água produzida em campos petrolíferos, são necessários diferentes pré-tratamentos físicos e químicos antes do tratamento com membranas (PADAKI et al., 2015).

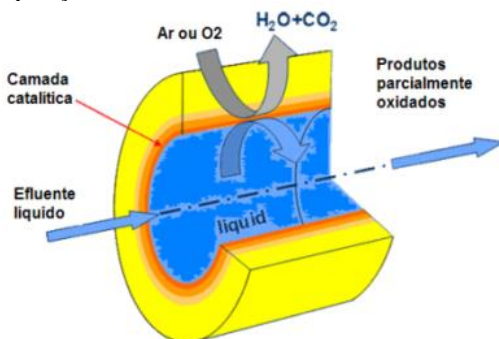
ANDERSON et al. (1988) publicaram o trabalho pioneiro na fabricação de membranas cerâmicas utilizando o catalisador de dióxido de titânio (TiO₂). Outros estudos foram posteriormente realizados para fabricar membranas, principalmente utilizando TiO₂ pelo recobrimento sobre vários suportes (CHOI et al., 2006; DING et al., 2006; MEULENBERT et al., 2006; TEEKATEERAWAJ et al., 2006; CHOI et al., 2007). Porém, geralmente a eficiência fotocatalítica dessas membranas recobertas com TiO₂ é menor do que quando comparadas às nanopartículas de TiO₂ em suspensão (ZHANG et al., 2008a).

O termo RMC - Reator com membranas catalíticas – descreve vários tipos de reatores com diferentes configurações e que contém uma

membrana. PEREZ et al. (2001) propuseram uma classificação de reatores com membranas baseada no papel desempenhado pela membrana, categorizando os RMC's como extratores, distribuidores e contactores. De acordo com a classificação sugerida, o modo *contactor interfacial* do RMC seria o mais adequado para os processos de oxidação catalítica com ar úmido ou ozônio. Neste caso, as membranas usadas não precisariam ser permeseletivas, além de ser evitado o problema de recuperação do catalisador que frequentemente ocorre nos reatores de lama convencionais.

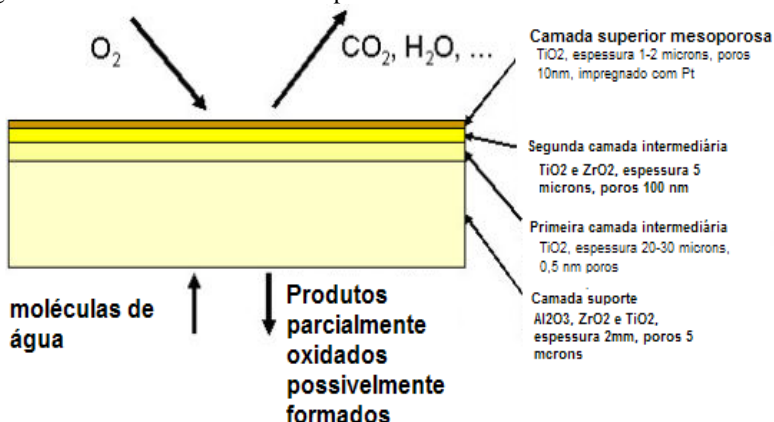
O processo *Watercattox* (IOJOIU et al., 2006) foi reportado como o primeiro contactor com membrana catalítica em escala piloto (Figura 5). O princípio de funcionamento é a oxidação de moléculas dissolvidas na água usando ar, com auxílio de um contactor da membrana catalítica porosa. A eficiência de tratamento mostrou-se competitiva com outras tecnologias, quando operado com temperaturas na faixa de 20 a 80 °C, e pressão transmembrana diferencial na faixa de 5 a 15 bar. A membrana catalítica continha TiO_2 e ZrO_2 , suportados em uma membrana cerâmica de Al_2O_3 , ZrO_2 e TiO_2 (Figura 6) (RAEDER et al., 2003; IOJOIU et al., 2006).

Figura 5 - Princípio de operação de um contactor RMC interfacial usado na operação *Watercattox*.



Fonte: IOJOIU, 2006.

Figura 6 - Detalhe do catalisador suportado em membrana cerâmica.



Fonte: RAEDER, 2003.

Embora a oxidação catalítica com ar seja mais barata do que com o uso de oxidantes como ozônio ou peróxido de hidrogênio, este processo ainda requer temperatura e pressão acima das condições ambientais. Na oxidação catalítica com peróxido de hidrogênio ou com ozônio, os compostos orgânicos poderiam ser degradados à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Os catalisadores eficientes utilizados na ozonização catalítica, e utilizados neste trabalho, foram apresentados anteriormente na Tabela 4.

3.5. ESTADO DA ARTE: PROCESSO HÍBRIDO FILTRAÇÃO-OZONIZAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ERP

Nos processos híbridos, diferentes métodos físicos, químicos e biológicos são usados em combinação com os PSM, criando efeitos sinérgicos (HO et al., 2012; HE et al., 2013; GUO et al., 2014; CHEN et al., 2015; ZHANG et al., 2016a; ZHANG et al., 2016b; GUO et al., 2016). Como exemplo, pode-se citar o pré-tratamento químico e/ou biológico (DURASAMY et al., 2013) necessário antes da aplicação do processo de Osmose Inversa.

Embora a tecnologia das membranas catalíticas não seja recente, ainda existem diversos aspectos a serem esclarecidos para que esta possa ser utilizada em larga escala no tratamento de efluentes líquidos industriais, especialmente quando o ozônio é utilizado. Neste caso, o número de trabalhos reportados na literatura é limitado, visto que a

maioria dos trabalhos reportados é o tratamento de águas naturais. Os principais catalisadores utilizados no processo híbrido já investigados são: a zeólita ZSM-5 (HO et al., 2012); óxido de ferro (KARNIK et al., 2005), $MnO_2-Co_3O_4$ (GUO et al., 2016); polioxometalato (YAO et al., 2016); TiO_2 (IOJOIU et al., 2006; ZHANG et al., 2016a); sílica-alumina (WANG et al., 2015); alumina e alumina recoberta com TiO_2 e $Ti-Mn/TiO_2$ (CHEN et al., 2015).

KARNIK et al. (2005), avaliaram o potencial da aplicação do sistema conjugado para membranas catalíticas em combinação ozonização/UF para desinfecção e remoção de águas naturais. As membranas cerâmicas comercialmente disponíveis foram revestidos através da técnica *layer-by-layer* com nanopartículas de óxido de ferro (4-6 nm de diâmetro). A camada de revestimento tem uma resistência desprezível e não modificou a permeabilidade da membrana. As membranas serviram como catalisadores na degradação do ozônio de subprodutos de matéria orgânica natural e desinfecção. Especificamente, trihalometanos totais e ácidos acéticos halogenados foram removidos em até 90 e 85 %, respectivamente. O mecanismo proposto pelo qual essa degradação ocorre foi o mesmo para as reações em suspensão aquosa contendo o catalisador, que propõe a decomposição do ozônio nas superfícies de revestimento do óxido de ferro, aumentando a produção de radicais hidroxila e, portanto, a degradação.

PEREZ et al. (2001) propuseram uma classificação de reatores com membranas baseado no papel desempenhado pela membrana, categorizando os Reatores com Membranas Catalíticas (RMC) como extratores, distribuidores e contactores. De acordo com a classificação sugerida, o modo *contactor interfacial* do RMC seria o mais adequado para os processos de oxidação catalítica com ar úmido ou ozônio. Neste caso, as membranas usadas não precisariam ser permeseletivas, além de ser evitado o problema de recuperação do catalisador que frequentemente ocorre nos reatores de lama convencionais.

KIM et al. (2008) investigaram o efeito da dosagem de ozônio sobre o fluxo de permeado no processo híbrido filtração-ozonização no sistema de membranas cerâmicas para tratamento de águas naturais. A concentração de COT diminuiu com o aumento da dosagem de ozônio, o que causou a redução do *fouling* da membrana, demonstrando assim, a aplicabilidade do método.

BYUN et al. (2011) investigaram a performance de membranas catalíticas com catalisador de MnO_2 ou Fe_2O_3 no processo híbrido de filtração-ozonização de águas naturais. Houve uma maior redução de COT no permeado quando utilizado o óxido de manganês como

catalisador do que qualquer outro metal, incluindo óxidos de ferro.

CORNEAL et al. (2011) caracterizaram membranas cerâmicas com óxido de manganês no processo híbrido de filtração-ozonização, utilizando a técnica de impregnação *layer-by-layer*. O óxido de manganês atuou como catalisador na oxidação do carbono orgânico em suspensão e dissolvido, no tratamento de águas naturais. Esta atividade catalítica apresentou melhor recuperação do fluxo de permeado, devido à oxidação de incrustações orgânicas que ficaram depositadas sobre a superfície da membrana.

GUO et al., 2016, desenvolveram uma nova membrana cerâmica revestida com nanopartículas de $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, fabricada por ozonização catalítica para a degradação da benzofenona-3. A membrana cerâmica revestida com nanopartículas de $\text{MnO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ mostrou atividade notável na ozonização catalítica. O desempenho da membrana e suas camadas de nanopartículas de superfície foram estáveis e a concentração de íons metálicos lixiviados foi baixa. Após ozonização catalítica com a membrana cerâmica revestida, observou-se uma redução na toxicidade.

TANG et al., (2017), investigaram sistematicamente o efeito das propriedades de uma liquor misto por ozonização, especialmente com dosagens elevadas de incrustação de membrana de UF no tratamento de águas residuais. A filtrabilidade da membrana do liquor misto após a pré-ozonização (65 mg L^{-1}) aumentou e a correspondente incrustação da membrana foi atenuada. Após a pré-ozonização, o lodo ativado apresentou melhor sedimentação e maior tamanho de flocos. Entretanto, verificou-se uma notável redução do teor de carbono orgânico dissolvido (COD), de produtos microbianos solúveis e de substâncias poliméricas extracelulares após a pré-ozonização.

É bastante extensa a lista de catalisadores utilizados na literatura para a ozonização catalítica (Tabela 4), bem como as diferentes técnicas de impregnação/imobilização na membrana suporte. Dentre elas, ainda não se tem claro qual seria o catalisador ideal, qual seria o método de impregnação/suporte, tipo de membrana, espessura de camada de catalisador, etc. O uso do catalisador imobilizado eliminaria a necessidade de um processo de separação posterior, mas introduziria restrições de transferência de massa que poderiam reduzir a velocidade de mineralização/oxidação dos poluentes. Entretanto, o efeito oposto foi verificado por HO et al. (2012), que demonstrou que o tempo necessário para a degradação do ftalato de potássio no reator de membrana catalítica (zeólita ZSM-5) é menor do que num reator tradicional de ozonização (semibatelada). No reator de membrana catalítica foi possível eliminar completamente o ftalato de potássio, mas a remoção

carbono orgânico total ficou limitada a 60% no máximo, devido à formação de produtos intermediários de baixo peso molecular, que podem atravessar a membrana porosa (0,2 μm de tamanho de poro).

Outros aspectos frequentemente mostrados na literatura é a possibilidade do uso das membranas catalíticas para melhorar a distribuição do ozônio no reator (que poderia resultar no menor consumo de ozônio e, conseqüentemente reduzir os custos do processo), além de reduzir o fouling (HO et al., 2012), permitindo manter por um tempo prolongado a operação em estado estacionário.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CATALISADORES E EFLUENTE SIMULADO

A goetita (FeOOH) foi fornecida pela empresa Carbonífera Criciúma S.A, e os catalisadores Mn_2O_3 e CeO_2 foram obtidos da SSNANO (Houston, Texas, EUA). Todos os catalisadores foram utilizados no trabalho sem qualquer tratamento prévio.

Para simular a composição de um efluente de refinaria de petróleo, para ser utilizado no processo de tratamento terciário de ERP, foi preparada uma solução aquosa contendo ácido benzóico e ácido aminobenzóico, com concentrações de 500 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} , respectivamente, juntamente com uma solução de sais inorgânicos (Tabela 4), simulando os sais presentes nos resíduos das refinarias, e o pH foi ajustado para 4,0; 5,5; 7,0 ou 8,5 (LIN et al., 2001). A DQO teórica dessa solução aquosa é $1.146,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o COT teórico é de 410 mg L^{-1} . Essa solução de ESRP seria coletada após o tratamento secundário de ERP, com o objetivo de realizar a etapa do tratamento terciário nesse efluente.

Essa solução de efluente simulado foi escolhida após diversos testes com outras substâncias orgânicas presentes na solução, como hidrocarbonetos de maior peso molecular, porém devido ao alto peso molecular, era necessário o uso de surfactantes no meio reacional, a fim de solubilizar os compostos em água, o que impedia a reação com o ozônio no reator devido a formação de espuma, impossibilitando a continuidade do processo. Assim, a escolha do ácido benzóico e ácido aminobenzóico, mostrou-se eficiente quanto a carga orgânica desejada em solução e solubilidade em água.

Tabela 4 - Composição da solução de sais inorgânicos.

| Composição | Concentração (mg L^{-1}) |
|----------------------|-------------------------------------|
| $(NH_4)_2SO_4$ | 250 |
| K_2HPO_4 | 222 |
| KH_2PO_4 | 8,5 |
| $NaHPO_4 \cdot H_2O$ | 44,6 |
| NH_4Cl | 1,7 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 2,25 |
| $NaHCO_3$ | 800 |
| $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0,03 |

Fonte: LIN et al. (2001).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Fisissorção de N₂

A área superficial específica (BET) e distribuição de diâmetro de poros pelo método BJH dos catalisadores foi realizada por isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K, utilizando um adsorptômetro Autosorb-3b BET, Quantachrome, no Instituto de Ciências e Tecnologia em Nanoescala, do Departamento de Química, da Rice University em Houston, TX, EUA.

Na análise, uma fração do catalisador de massa conhecida foi mantida por 2h a 300 °C, a fim de promover a volatilização dos vapores de água. Posteriormente, N₂ gasoso entra em contato com a amostra e a sua pressão é aumentada gradativamente ocorrendo então a adsorção do gás na amostra na temperatura do N₂ líquido (77 K). O volume de N₂ adsorvido é medido após cada equilíbrio alcançado.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

As análises por MEV foram realizadas em um equipamento MEV - JEOL JSM-6390LV JEOL 6500F equipado com detector de espectrometria por energia dispersiva EDX, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. Para as análises de MEV as amostras em pó foram aderidas ao *stub* metálico com fita de carbono, para evitar interferências, e recobertas com ouro. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento, obtendo-se assim, informações morfológicas sobre as amostras analisadas.

As análises de MET foram realizadas em um equipamento MET - JEM-1011 TEM no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. As amostras para análise de MET foram preparadas pela suspensão do catalisador em etanol e depois colocada uma gota em grade de cobre revestidas com carbono.

4.2.3 Difração de raios x

A difração de raios x é usada para obter informações importantes sobre a estrutura cristalina de um composto qualquer. Estas informações são geradas pelo fenômeno físico da difração e também da interferência, ou seja, quando os raios incidem sobre um cristal, ocorre a penetração do raio na rede cristalina e, a partir disso, teremos várias difrações e interferências construtivas e destrutivas. Assim, os raios x irão interagir com os elétrons da rede cristalina e serão difratados, permitindo através desta leitura detectar e traçar o desenho da estrutura cristalina, obter informações como presença de fases características e parâmetros de rede.

As análises de difração de raios x (DRX) foram realizadas em um difratômetro de raios x Rigaku D/Max Ultima II Powder XRD 1s, equipado com goniômetro vertical theta/theta e monocromador de grafite, com radiação Cu-K α a 40 kV e 40 mA, geometria $\theta - 2\theta$, com velocidade de varredura de 2θ , de 10° a 90° , passo de $0,05^\circ$ e tempo de passo de 1s, localizado na Rice University, Houston, TX, EUA.

4.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios x (XPS)

A técnica consiste em iluminar uma amostra com raios x e em coletar os fotoelétrons emitidos em um analisador de elétrons, dispositivo esse capaz de resolvê-los em função das respectivas velocidades (energias cinéticas) e de, então, contá-los. Um gráfico de contagem de elétrons versus velocidade (corrente versus energia cinética) é estabelecido por varredura, geralmente através de um mecanismo de coleta de dados automatizado, e um espectro de XPS é obtido (WATTS & WOLSTENHOLME, 2003).

Para determinar a composição química e superficial dos catalisadores antes e após as oxidações, espectros XPS foram realizados em um equipamento PHI Quantera XPS, com radiação monocromática de Al K α de 1486,6 eV como fonte de raio x, operando com voltagem de 40 kV e corrente de emissão de 40 mA, localizado na Rice University, Houston, TX, EUA. Para todas as análises o ângulo de saída dos fotoelétrons foi de 45° .

4.2.5 Análise térmica dos catalisadores (ATG)

A análise térmica baseia-se na identificação das mudanças da amostra ocasionadas pela evolução térmica, determinada através da

curva termogravimétrica e sua derivada (ATG/ATD).

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu DSC/DTG 60, disponível no LEMA/EQA/UFSC em condições de atmosfera de gás inerte (N_2) com fluxo de 100 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.6 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

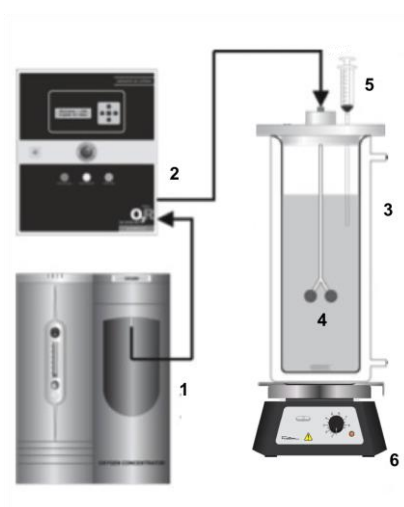
As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção molecular na região IV com transformada de Fourier Agilent Technologies – Cary 600 Series, localizado na Central de Análises do EQA/UFSC, através do uso de pastilhas prensadas a vácuo contendo $0,200 \text{ g}$ de KBr e $0,0013 \text{ g}$ de amostra pulverizada.

4.3 TRATAMENTO DO ESRP POR OZONIZAÇÃO

A ozonização do ESRP foi realizada através de um gerador de ozônio modelo ID-10 O_3R Philozon, disponível no LEMA/EQA/UFSC, com concentrador de oxigênio e capacidade de geração contínua de até $0,5 \text{ kg h}^{-1}$ de ozônio, em um reator cilíndrico de vidro com volume útil de $1,5 \text{ L}$ conforme a Figura 7.

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e mantidos sob agitação e borbulhamento de ozônio durante todo o período de reação. Alíquotas de 20 mL foram retiradas em intervalos pré-determinados de tempo e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com porosidade de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ para a determinação analítica de COT e DQO. Todos os experimentos descritos foram realizados em triplicata.

Figura 7 – Esquema do sistema experimental utilizado neste trabalho. 1. Concentrador de oxigênio; 2: Ozonizador; 3. Reator de 2 L; 4: Borbulhadores de ozônio; 5: Ponto de amostragem; 6. Agitador magnético.



Fonte: Adaptado de SCARATTI, 2015.

4.3.1 Ozonização não catalítica do ESRP

A ozonização não catalítica do ESRP foi realizada no esquema mostrado na Figura 7, sem a presença de catalisador. O efeito do pH inicial do meio foi estudado a fim de selecionar as melhores condições reacionais para os estudos de ozonização catalítica, uma vez que o pH é um dos fatores que influenciam a transferência do ozônio para a fase líquida. Em cada experimento, foi adicionado ao reator 1,5 L de solução de ESRP em pH ajustado para 4,0; 5,5; 7,0 e 8,5 com ácido fosfórico H_3PO_4 1 mol L^{-1} , para um tempo de reação total de 30 h, porém para efeitos de estudo, são apresentados os dados reacionais para até 5 h de reação, visto que é o tempo onde ocorre a maior degradação de matéria orgânica e, após esse tempo a reação atinge, praticamente, um equilíbrio de remoção de COT e DQO, onde a remoção aproxima-se do erro experimental do equipamento.

Durante o tempo de reação, a solução foi mantida constantemente sob agitação e borbulhamento de ozônio. Alíquotas de 20 mL foram retiradas em tempos pré-determinados ($t=0, 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240$ e 300 min) e filtradas em membrana de PVDF (Millipore) com

porosidade de 0,22 μm e posteriormente, analisadas para determinação de COT e DQO.

4.3.2 Ozonização catalítica do ESRP

Na avaliação da atividade catalítica dos óxidos metálicos em suspensão aquosa, o ESRP foi alimentado ao reator mostrado na Figura 7, juntamente com uma determinada dosagem de catalisador (0,25; 0,5; 1,0 e 3,0 g L^{-1}). O reator foi operado de forma semi-contínua e em intervalos determinados de tempo, uma alíquota era retirada do reator e submetida às análises de COT e DQO.

O estudo da dosagem de catalisador foi realizado com o Mn_2O_3 , e após selecionada a melhor dosagem, foi aplicado o mesmo tratamento aos catalisadores de CeO_2 e a FeOOH , visto que em testes preliminares, foi realizado um estudo de dosagem dos três catalisadores em pH 7,0 também, e assim como em pH 5,5, ambos catalisadores apresentaram resultados semelhantes, por isso, não foi realizado estudos de dosagem nos valores de pH em 4,0 e 8,5.

4.4 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

A degradação do ESRP foi avaliada através do monitoramento de parâmetros como pH, COT e DQO. O pH das amostras foi determinado pelo método potenciométrico utilizando um pHmetro Q 400A (Quimis/Brasil).

A determinação experimental da DQO, COT e concentração de nitrogênio total (NT) foi realizada de acordo com metodologia padrão descrita no Standards Methods (APHA, 2005). A determinação da DQO foi feita utilizando o método colorimétrico de refluxo fechado, utilizando um bloco digestor de DQO (Hach) e um espectrofotômetro UV-Vis DR5000 (Hach). A metodologia consistiu na oxidação da matéria orgânica pelo agente oxidante dicromato de potássio (espécie íon Cr^{6+}), em meio ácido (H_2SO_4), seguido de determinação espectrofotométrica da espécie reduzida do elemento cromo (Cr^{3+}) em comprimento de onda de 600 nm.

As análises de COT e NT foram realizadas em um analisador TOC-VCPH (Shimadzu), disponível no LEMA/EQA/UFSC, equipado com amostrador automático ASI-V, pelo método de oxidação catalítica por combustão a 680 $^\circ\text{C}$ usando um detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

4.5. TRATAMENTO DE ESRP UTILIZANDO MEMBRANAS CERÂMICAS

4.5.1 Características das Membranas Cerâmicas

Foram utilizadas membranas cerâmicas tubulares (monocanais) Membralox®, de ultrafiltração com 25 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno, com valores de porosidade de 35 a 40 %, raio de poro 25 nm, massa molar de corte de 20 kDa e 47,12 cm² de área de permeação. As membranas foram escolhidas por essas características serem as ideais ao sistema de filtração do efluente em estudo. Foram realizados experimentos para estudo do fluxo de permeado, permeabilidade hidráulica e retenção da solução.

4.5.2 Condicionamento inicial

Os ensaios de permeação iniciaram-se com a etapa de condicionamento das membranas. O condicionamento das membranas é uma fase importante do processo e tem por objetivo promover o contato da membrana com o solvente, facilitando a permeação e aumentando o desempenho da membrana com a obtenção de valores de fluxo e de retenção mais precisos.

Os experimentos de condicionamento foram realizados através da aplicação de uma pressão até que o fluxo de água tornou-se constante com o tempo.

No presente trabalho, o condicionamento da membrana foi realizado à pressão de 1,7 bar com água deionizada. O método adotado para medir a vazão do sistema de filtração foi através da medida de um volume de água coletado em determinado intervalos de tempo de 20 s, conforme Fig. 8. As medidas de vazão volumétrica foram feitas em mL s⁻¹, convertidas para L h⁻¹ e, como a área de permeação da membrana é dada em m², foi calculado o fluxo volumétrico em L m⁻² h⁻¹. As medidas de Δp foram leituras diretas do manômetro de pressão hidrostática, em bar.

4.5.2.1 Limpeza das Membranas

A limpeza das membranas foi realizada conforme instruções do fabricante, pela permeação de água deionizada, a elevada velocidade e baixa pressão por 30 min. Em situações em que não é suficiente a permeação de água pura, o fabricante sugere a utilização de hidróxido de

sódio (NaOH) ou de um ácido mineral em concentração de até 0,5 %.

4.5.3 Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica

O fluxo representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área de permeação da membrana. Para o fluxo volumétrico (J), a Equação 5 define o volume que permeia por unidade de tempo (Q) e unidade de área de permeação (A), obtendo-se para cada ensaio uma curva de fluxo de permeado em função do tempo.

$$J = \frac{Q}{A} \quad (5)$$

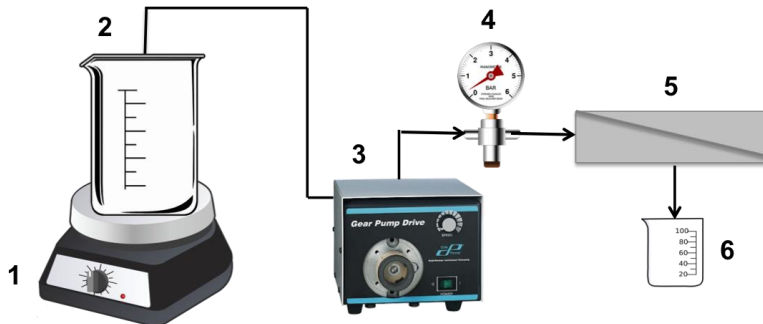
Onde: J = Fluxo volumétrico ($L\ m^{-2}\ h^{-1}$ ou $m^3\ s^{-1}$); Q = volume que permeia por unidade de tempo; A = unidade de área de permeação.

O fluxo de permeado e a permeabilidade das membranas cerâmicas com e sem as camadas de catalisador foram determinados utilizando soluções de água deionizada e de ESPR em diferentes pressões: 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5 bar sem a utilização de ozônio, através da coleta de volume de permeado em um intervalo de tempo determinado, medidos em proveta graduada. O sistema de filtração é constituído de um frasco com capacidade de 3 L, uma bomba de engrenagem e um módulo de aço inoxidável, para membranas tubulares, conforme Figura 8.

Para que as membranas sejam acopladas em um sistema operacional, deve-se acondicioná-las em um módulo de membrana. O módulo utilizado é de aço inoxidável e foi totalmente desenvolvido neste trabalho, onde realizou-se um projeto de fabricação especialmente para os tamanhos das membranas utilizadas, levando em consideração alguns fatores como: promoção de um bom contato da membrana com a solução de permeação, a economia de manufatura da peça, possibilidade de troca das membranas e resistência ao *fouling*.

A permeabilidade hidráulica, L_p depende não só das características da membrana, como material e morfologia, mas também da solução e da temperatura de operação. A L_p é o coeficiente angular da regressão linear dos pontos do gráfico do fluxo de permeado versus pressão transmembrana.

Figura 8 - Esquema do sistema experimental para avaliação da permeabilidade de membranas catalíticas e não-catalíticas. 1. Agitador magnético; 2. Reservatório de 3 L; 3. Bomba de engrenagem; 4. manômetro; 5. Módulo de Membrana; 6. Coletor de Amostra.



Fonte: Próprio autor.

4.5.4 Preparação das Membranas Catalíticas

Após os testes de permeação com água deionizada e ESRP, as membranas foram submetidas a impregnação dos catalisadores de óxido de manganês e goetita, para posteriores testes de estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP com a membrana catalítica. O recobrimento das membranas com as nanopartículas de FeOOH e Mn₂O₃, foi realizado pela técnica *layer-by-layer* (LVOV et al.; 2000), que consiste em cobrir membranas cerâmicas com nanopartículas de óxidos metálicos, conforme a Figura 9.

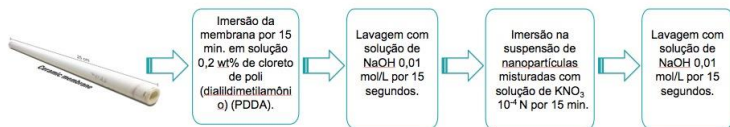
Os diferentes óxidos foram misturados, separadamente, com solução 0,1 mM de KNO₃ e sonificados por 30 minutos para que ocorresse a dispersão das nanopartículas.

Cada módulo de membrana foi imerso em solução aquosa de ligante aniônico, contendo 0,2 % (em massa) de cloreto de poli(dialilmetilamônia) (PDDA) e permaneceu em contato com a solução por 15 min. Após, a membrana foi submersa em solução 0,01 M de NaOH por 15 s. Em seguida, a membrana foi submersa na solução de nanopartículas, para que o canal da membrana fosse preenchido com a suspensão das nanopartículas de óxidos metálicos (FeOOH e Mn₂O₃), permanecendo submersa por 15 min, e, novamente repetido o procedimento de lavagem com NaOH 0,01M por 15 s.

Essa sequência de submersões correspondem a uma camada de catalisador e seguindo a metodologia proposta por LVOV e

colaboradores (2000), a etapa de recobrimento foi realizada 40 vezes, para se obter 40 camadas.

Figura 9 – Esquema experimental do recobrimento das membranas catalíticas pela técnica *layer-by-layer* (LVOV et al., 2000).



Fonte: Próprio autor.

4.5.5 Tratamento de ESRP por filtração em membrana cerâmica e membrana catalítica

Utilizando o sistema experimental apresentado na Figura 8, a permeabilidade da membrana (catalítica e não catalítica) foi determinada nas mesmas condições relatadas anteriormente no item 4.5.3. A L_p foi obtida através do coeficiente angular da regressão linear dos pontos do gráfico do fluxo de permeado versus pressão transmembrana. Após a filtração, o permeado foi analisado para determinação de COT e DQO.

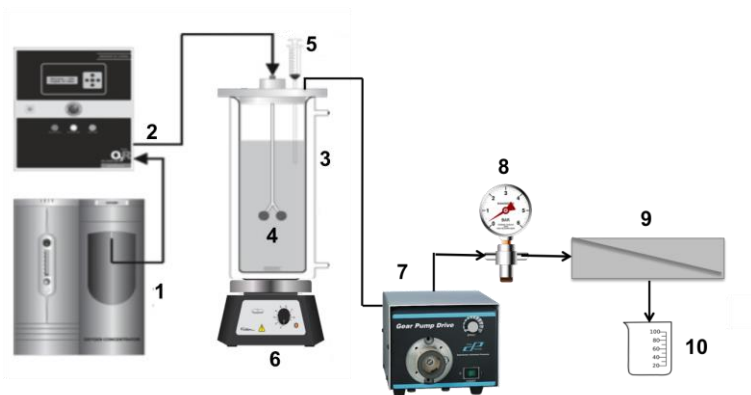
4.5.6 Tratamento de ERS por processo híbrido ozonização catalítica-filtração em membrana

O sistema híbrido de ozonização-filtração construído, está esquematizado na Figura 10. O O_3 foi borbulhado continuamente no reator contendo o ESRP e, então, o ESRP ozonizado foi alimentado à membrana catalítica para posterior saída do permeado.

A vazão volumétrica de permeado era constantemente medida e, em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas do permeado para determinação de DQO e COT.

O tempo total de reação foi de 3 h, que era o tempo máximo necessário para que se tivesse solução de ESRP no reator.

Figura 10 – Esquema do sistema experimental para o tratamento híbrido de ozonização catalítica/filtração: 1. Concentrador de oxigênio; 2. Ozonizador; 3. Reator de 2 L; 4. Borbulhadores de ozônio; 5. Ponto de amostragem; 6. Agitador magnético; 7. Bomba de engrenagem; 8. Regulador de Pressão; 9. Módulo de Membrana; 10. Coletor de Amostra.



Fonte: Adaptado de SCARATTI, 2015.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

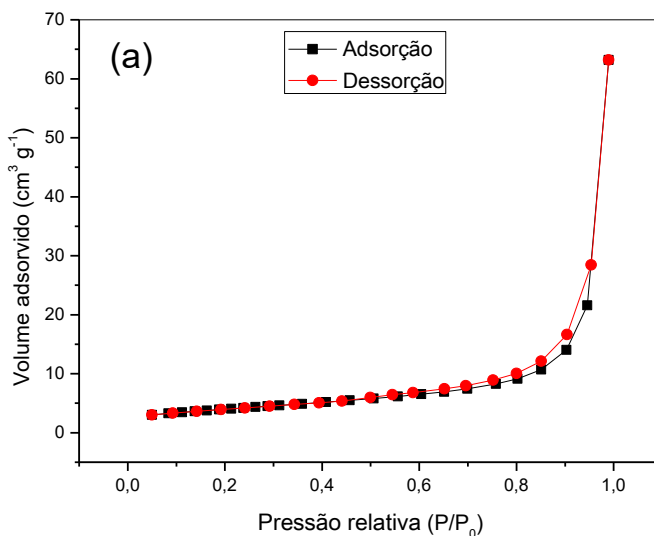
Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental composto pela caracterização dos catalisadores, cinética de degradação de COT e DQO dos catalisadores em suspensão aquosa e imobilizados em membrana cerâmica.

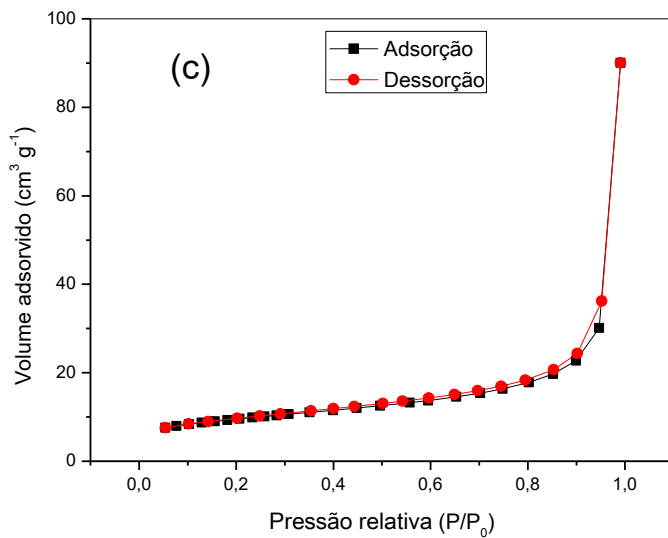
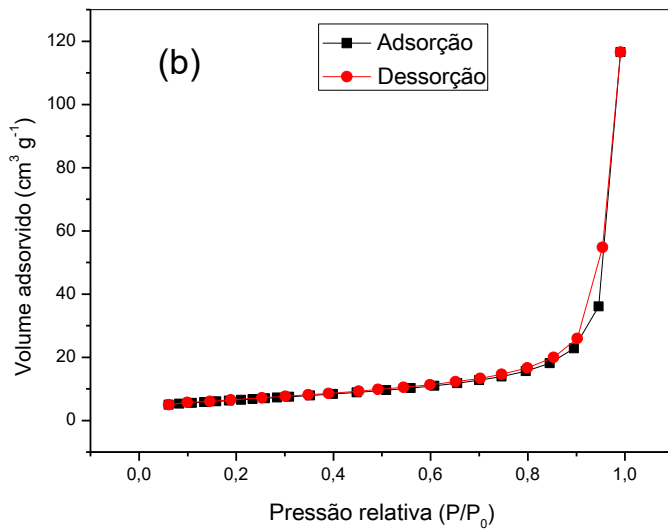
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1.1 Fisissorção de N_2

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 , a 77 K, dos catalisadores Mn_2O_3 , $FeOOH$ e CeO_2 são apresentadas na Figura 11.

Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K: (a) Mn_2O_3 , (b) $FeOOH$ e (c) CeO_2 .





Fonte: Próprio autor

Os resultados mostraram que, para os três catalisadores, as isotermas apresentam comportamento semelhante, sem histerese, característico da ausência de mesoporos. Segundo a IUPAC (1994), as isotermas de fisissorção de N_2 dos três catalisadores podem ser classificadas como tipo II, típica de adsorventes não porosos ou macroporosos (SING, 1982).

A Tabela 6 mostra os resultados obtidos de área superficial BET (S_{BET}) e volume total de poros (V_p) dos catalisadores. A área superficial dos sólidos é pequena e decresce na ordem: $FeOOH \sim CeO_2 > Mn_2O_3$, e a mesma tendência foi encontrada para o volume total de poros dos catalisadores. Estes resultados estão de acordo com a área BET determinada para vários outros materiais nanoestruturados. Se for assumido que as partículas são esféricas e a distribuição do tamanho de partículas for estreita, a área superficial específica (S_{BET}) pode ser correlacionada com o tamanho das partículas (d_{BET}) de acordo com a Equação 6 (AKBARI et al., 2011):

$$d_{BET} = 6000 / \rho S_{BET} \quad (6)$$

onde ρ é a massa específica ($g\ cm^{-3}$) e d_{BET} é o tamanho das partículas. Se as partículas não estão muito aglomeradas, então o gás N_2 pode acessar a maior parte da área superficial das partículas e fornece uma boa medida do tamanho real das partículas, independente da aglomeração.

A distribuição de tamanho médio de poros dos três catalisadores determinada pelo método BJH a partir das isotermas de fisissorção de N_2 , mostrou que o diâmetro médio de poros das amostras está entre 2 e 10 nm, cuja relação com o diâmetro médio das nanopartículas (d_{BET}) é característico de partículas de dimensões nanométricas, típica de adsorventes não porosos, que apresentam baixa área superficial e baixo volume específico de poros, conforme a isoterma de adsorção mostrada anteriormente.

Tabela 5 - Área superficial BET e volume total de poros dos catalisadores Mn_2O_3 , $FeOOH$ e CeO_2 .

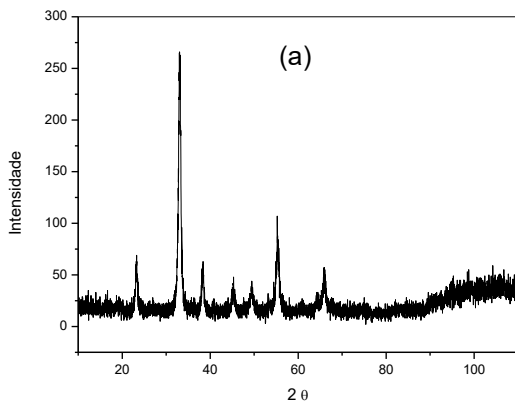
| Catalisador or | S_{BET} ($m^2 g^{-1}$) | V_p ($cm^3 g^{-1}$) | Massa específica (g/cm^3)* | d_{BET} (nm) |
|-------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|----------------|
| Mn_2O_3 | 15,6 | $7,89 \times 10^{-3}$ | 4,50 | 85,47 |
| $FeOOH$ | 55,7 | $2,80 \times 10^{-2}$ | 4,80 | 22,44 |
| CeO_2 | 51,4 | $2,60 \times 10^{-2}$ | 7,13 | 16,37 |

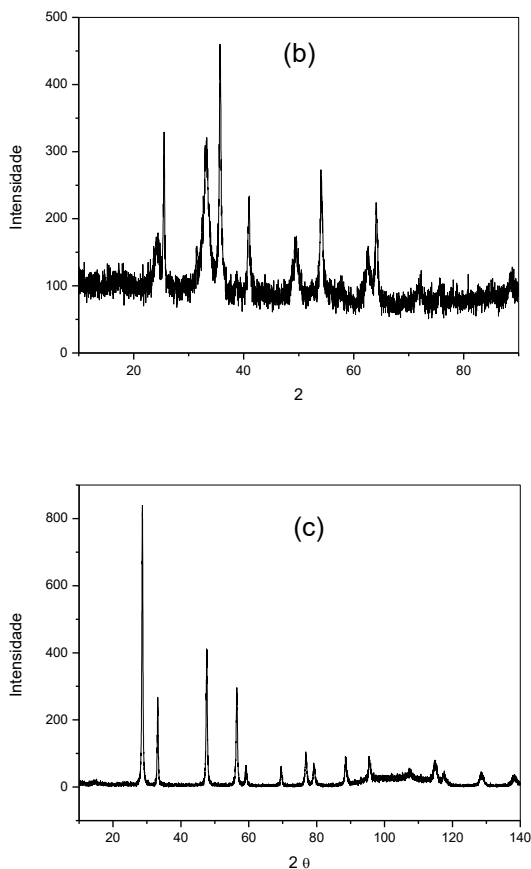
Fonte: Próprio autor / *Dados do fabricante

5.1.2 Difração de raios x (DRX)

O difratograma de raios x do Mn_2O_3 , $FeOOH$ e do CeO_2 são apresentados na Figura 12 (a), (b) e (c), respectivamente.

Figura 12 – Difratograma de raios-X: (a) Mn_2O_3 , (b) $FeOOH$ e (c) CeO_2 .





Fonte: Próprio autor

Pelos resultados obtidos pela difração de raios x, (Figura 12a, 11b e 11c), mostra-se que todos os catalisadores são cristalinos na sua composição, sem a presença de impurezas, justificando a utilização dos mesmos como catalisadores para o processo de ozonização. A cristalinidade dos óxidos é um fator importante na escolha do catalisador, para garantir uma boa atividade catalítica, pois quanto mais cristalino, menor a probabilidade de ocorrência de defeitos de superfície, beneficiando assim a transferência de cargas e diminuindo a recombinação do par elétron-lacuna (WANG et al., 2013).

O difratograma de raios x do Mn_2O_3 (Figura 12a) mostra que todos os picos de difração ($2\theta = 23,1^\circ, 32,9^\circ, 38,2^\circ, 45,1^\circ, 49,3^\circ, 55,1^\circ$ e $65,7^\circ$) são atribuídos ao Mn_2O_3 (JCPDS-89-4836; MANIGANDAN, 2014).

O difratograma de raios x do FeOOH (Figura 12b) apresentou como fase cristalina somente picos relativos à goetita ($2\theta = 24,3^\circ; 33,3^\circ; 35,7^\circ; 40,9^\circ; 49,8^\circ; 54,1^\circ; 62,5^\circ$ e $64,0^\circ$) (JCPDS-01-089-059; LV et al. 2010; ANDERSEN et al. 2011, LIU et al. 2013).

O padrão DRX do CeO_2 (Figura 12c) consiste em seis reflexões principais ($2\theta = 28,6^\circ; 33,2^\circ; 47,5^\circ; 56,5^\circ; 59,1^\circ$ e $69,6^\circ$) correspondendo aos planos (111), (200), (220), (311), (222) e (400), respectivamente. Os picos de difração são característicos da fase cúbica de cério com estrutura de fluorita (LIU et al., 2014).

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os óxidos metálicos também foram caracterizados quanto à sua estabilidade e composição através de análises térmicas. As curvas das análises termogravimétricas (TGA) são apresentadas na Figura 13 a, 13b e 13c.

A Figura 13a mostra que para o catalisador Mn_2O_3 , inicialmente ocorre uma perda de massa de água, e para temperaturas superiores a 675°C ocorre a transformação de $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (DING et al., 2005; REIS, 2010; DOSE e DONNE, 2011).

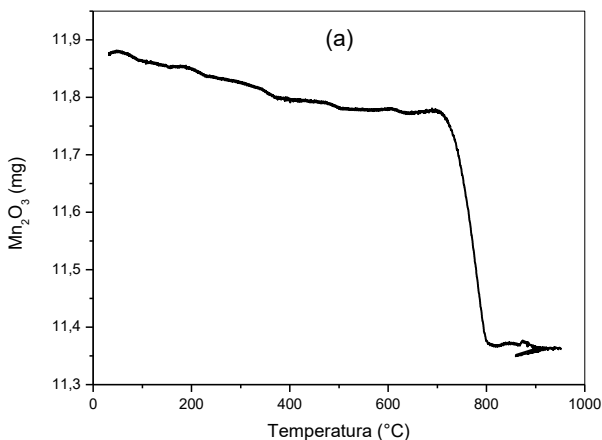
A análise termogravimétrica do FeOOH (Figura 13b) mostra três perdas de massa. A primeira perda de massa ocorre em 164°C , é resultante da perda de moléculas de água da superfície do catalisador, ligadas por ligações de hidrogênio (LIU et al., 2013). A segunda perda de massa, entre 214°C e 295°C , está associada à perda estrutural de grupos hidroxila e a transformação da goetita em hematita, que ocorre na faixa de 260°C a 300°C (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). A terceira perda de massa, entre 295°C e 950°C , está associada à decomposição de grupos hidroxila estruturais remanescentes (LIU et al., 2013). Uma evidência que justifica essa atribuição é a massa total perdida na segunda e terceira etapa. A perda de massa teórica da goetita na transformação em hematita é de 10,1 %, sendo que a massa total perdida nestas duas etapas foi de 10,7 %. Devido a isto, a massa perdida na terceira etapa é atribuída ao excesso de grupos hidroxila presentes na goetita. Estudos anteriores demonstraram a existência de unidades de hidroxilas não estequiométricas em goetita aquecida acima de 300°C , e foi explicada como sendo a formação de hematita hidratada (WOLSKA,

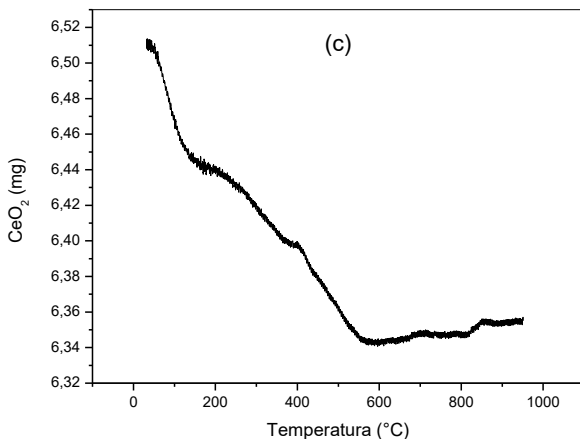
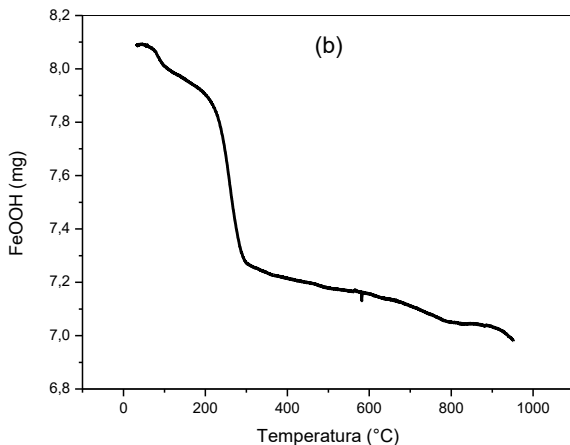
1979).

A Figura 13c mostra a análise TGA do CeO_2 , indicando que ocorre uma perda de massa inicial até $600\text{ }^\circ\text{C}$ relacionada à perda de água, e, após, a amostra se mostra termicamente estável.

Segundo Cornell e Schwertmann (2003), a temperatura de mudança de fase da varia conforme a cristalinidade de cada fase, ou seja, quanto maior a cristalinidade da fase, maior a temperatura para que ocorra a mudança de fase. Neste caso, o Mn_2O_3 apresentou a maior temperatura de mudança de fase, indicando que ele possui alta cristalinidade, conforme apresentado anteriormente nos difratogramas de raios x.

Figura 13 - TGA dos catalisadores: (a) Mn_2O_3 , (b) FeOOH e (c) CeO_2 .





Fonte: Próprio autor

5.1.4 Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS)

As medidas de XPS são importantes porque fornecem informações sobre o estado de oxidação das nanopartículas. A Figura 14 mostra o espectro do Mn_2O_3 (Figura 13 a1 e a2), do $FeOOH$ (Figura 14 b1 e b2) e do CeO_2 (Figura 14 c1 e c2) obtidos por XPS antes das

reações de ozonização.

As Figuras 14 a1, b1 e c1 apresentam os espectros referente ao O (1s) dos três catalisadores. Foi detectada uma alta percentagem de oxigênio em todas as amostras. Parte desse oxigênio é proveniente do O₂ adsorvido nas amostras, por isso são obtidos dois picos de oxigênio.

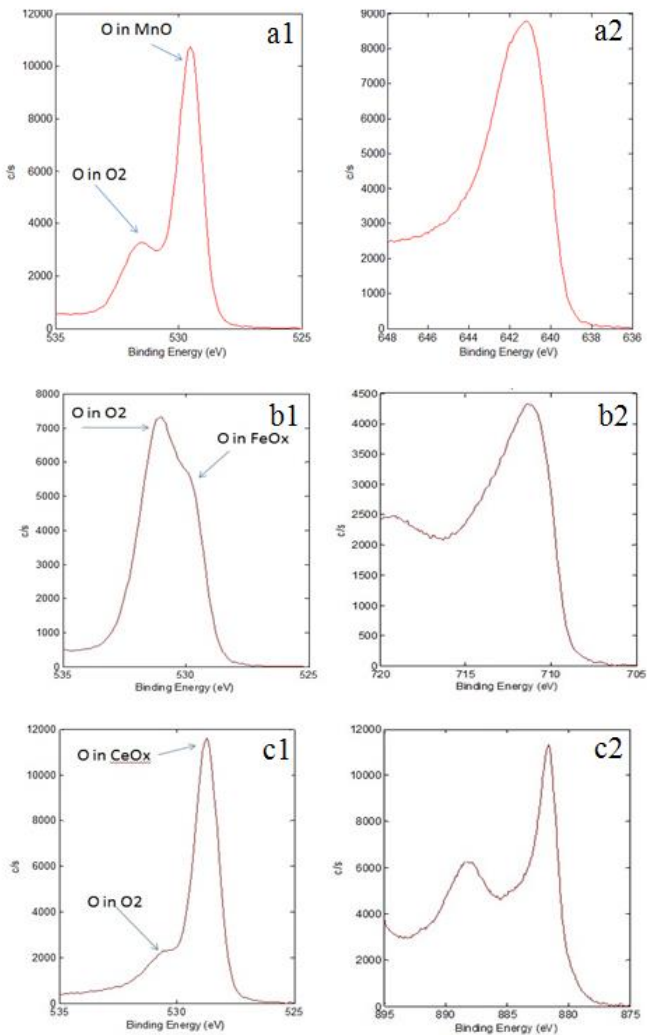
Para o Mn₂O₃, os picos localizados em 531,1 e 531,8 eV (Figura 14 a1) podem ser atribuídos ao oxigênio superficial e aos grupos hidroxila de superfície (OH), enquanto que o pico a 529,3 - 529,5 eV (Figura 14 a1) é atribuído ao oxigênio cristalino que tem sido apontado na literatura com os sítios ativos de reações catalíticas de ozonização (JIN et al., 2011). O Mn₂O₃ apresentou concentração atômica de O (1s) (Figura 14 a1) de 65,96 %. O manganês apresenta picos em aproximadamente 653 eV (não mostrado) e 641 eV (Figura 14 a1), que são referentes a Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2}, respectivamente, e indicam a existência de manganês no estado de oxidação +3 (KAR, 2015). A concentração atômica do Mn determinada através do XPS foi de 34,04 %.

O catalisador FeOOH apresentou concentração atômica de O (1s) (Figura 14 b1) de 82,41 %. A presença do pico de Fe (2p_{3/2}) com energia de ligação em 711 eV (Figura 13 b1) indica que o Fe está no estado de oxidação Fe (III) e concentração atômica de 17,59 % (ARONNIEMI et al., 2008).

O CeO₂ apresentou concentração atômica de O (1s) (Figura 14 c1) de 80,99 % e os picos em aproximadamente 880 (Figura 14 c2) e 902 eV (não mostrado) referem-se ao Ce 3d_{3/2} e 3d_{5/2}, respectivamente, indicando a presença de Ce (III) (SWIATOWSKA et al, 2011). A concentração atômica do Ce (3d_{5/2}) é de 19,01 %.

As análises de XPS, confirmaram que todos os catalisadores estavam no estado de oxidação desejável para a realização do trabalho.

Figura 14 - Espectro dos catalisadores: (a1 e a2) Mn_2O_3 , (b1 e b2) $FeOOH$ e (c1 e c2) CeO_2 obtidos por XPS.



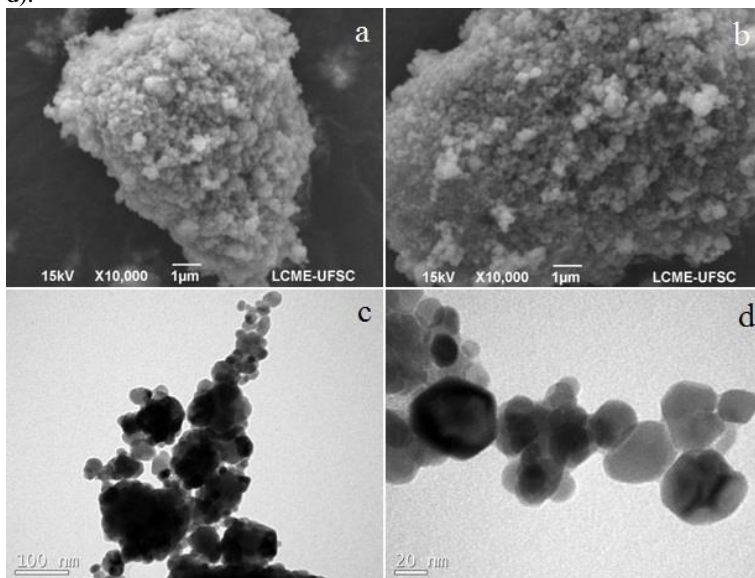
Fonte: Próprio autor

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

As análises de MEV e MET para o Mn_2O_3 são mostradas na

Figura 15. As imagens de MEV (Figuras 15a e 15b) mostram a formação de agregados de nanopartículas de Mn_2O_3 . Este perfil também foi relatado por Manigandan, 2014. As imagens de TEM (Figuras 15c e 15d) mostram a presença de partículas irregulares com larga distribuição de diâmetro de partículas. O diâmetro médio da nanopartícula de Mn_2O_3 foi cerca de 40 nm.

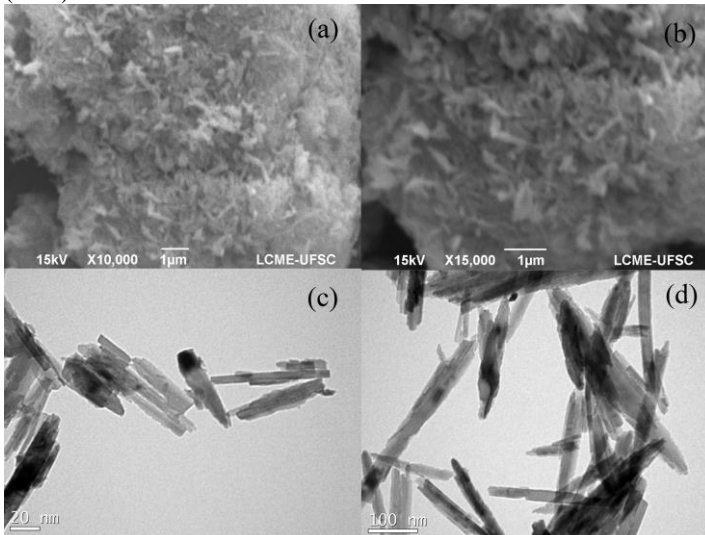
Figura 15 - Imagens de MEV do Mn_2O_3 (a e b); imagens de TEM do Mn_2O_3 (c e d).



Fonte: Próprio autor

A Figura 16 mostra as imagens de MEV e TEM obtidas para o $FeOOH$, onde foi possível observar que as partículas da goetita formam aglomerados (Figuras 16a e 16b). As imagens de TEM permitiram verificar que as partículas do $FeOOH$ são na forma de feixes (Figura 16c e 16d) com tamanho médio em torno de 20 - 30 nm, confirmando o perfil de material nanoestruturado. Apesar de não existir uma única definição do termo nanopartículas, tem sido aceito o conceito de que as nanopartículas têm uma ou mais dimensões menor do que 100 nm (PAS71, 2005).

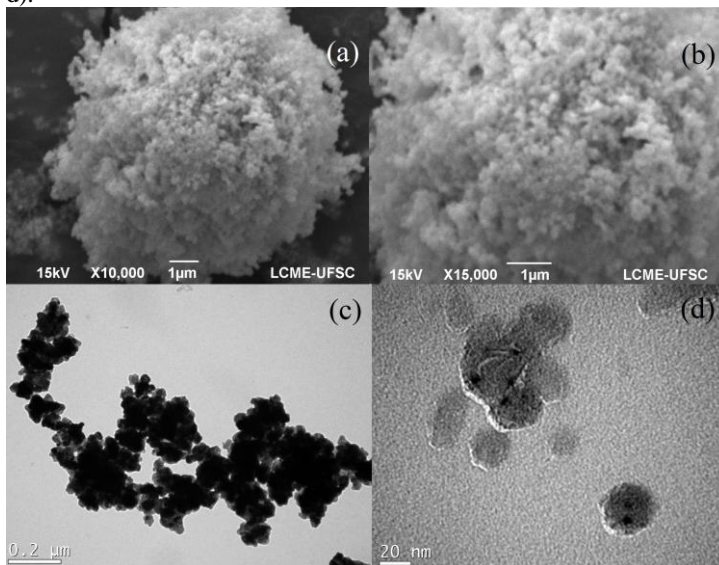
Figura 16 - Imagens de MEV do FeOOH (a e b); imagens de TEM do FeOOH (c e d).



Fonte: Próprio autor

As imagens de MEV e MET para o CeO_2 são apresentadas na Figura 17. As Figuras 17a e 17b mostram a formação de agregados de nanopartículas de CeO_2 . As imagens de MET (Figuras 17c e 17d) mostram a presença de partículas irregulares com diâmetro médio entre 20 – 30 nm.

Figura 17 - Imagens de MEV do CeO_2 (a e b); imagens de MET do CeO_2 (c e d).



Fonte: Próprio autor

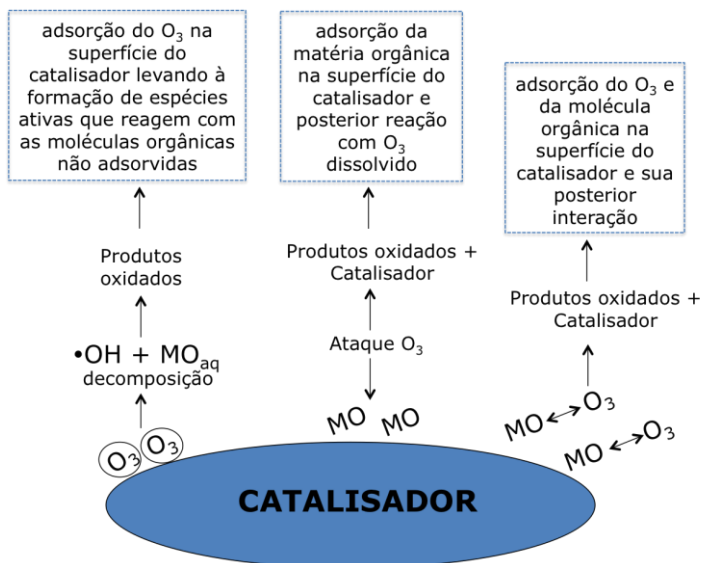
Os resultados de diâmetro médio de partículas obtidos nas imagens MET são aproximadamente iguais daqueles mostrados na Tabela 6 e obedecem a seguinte ordem: $d_{\text{CeO}_2} \sim d_{\text{FeOOH}} < d_{\text{Mn}_2\text{O}_3}$. Embora as técnicas sejam bastante diferentes, verifica-se que a aglomeração das nanopartículas é um aspecto comum que poderia interferir nos valores medidos por cada uma delas.

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO Mn_2O_3 , FeOOH E CeO_2 NA OZONIZAÇÃO DO ESRP

5.2.1 Testes de adsorção

A capacidade adsorptiva de um catalisador é de grande importância quando se discute a atividade catalítica, uma vez que diferentes mecanismos para a ozonização catalítica em sistemas heterogêneos são aceitos, destacando-se nesse trabalho o mecanismo de Eley-Rideal (Figura 18).

Figura 18 - Mecanismo de Eley-Rideal



Fonte: Adaptado de Nawrocki e Fijolek, 2013.

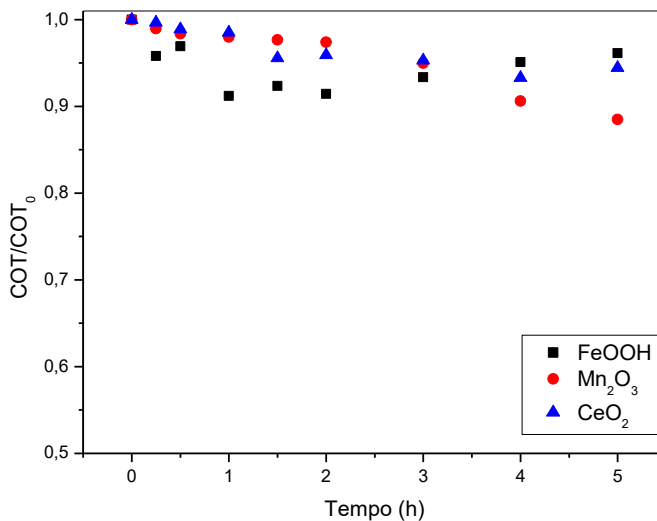
O primeiro mecanismo supõe a adsorção do O_3 na superfície do catalisador, levando à formação de espécies ativas que reagem com moléculas orgânicas não adsorvidas; a segunda proposição leva em conta a adsorção das moléculas orgânicas na superfície do catalisador e posterior reação com o O_3 dissolvido, e o terceiro mecanismo propõe a adsorção do O_3 e da molécula orgânica na superfície do catalisador e sua posterior interação (NAWROCKI e FIJOLEK, 2013). Então, se no mecanismo da reação estiver envolvida a adsorção da molécula orgânica na superfície do catalisador, é de suma importância determinar a capacidade adsorptiva do mesmo.

Para determinar se os compostos orgânicos presentes no ESRP (ácido benzóico e ácido amino benzóico) foram adsorvidos na superfície do Mn_2O_3 , foram realizados testes sem adição de O_3 , monitorando a variação do COT com o tempo (Figura 18).

A Figura 19 mostra que para os três catalisadores, a taxa de adsorção do ácido benzóico e do ácido amino benzóico é baixa em relação à taxa de reação (como será mostrado a seguir). Isso pode ser devido à presença de fracas interações entre a superfície dos catalisadores e as moléculas orgânicas. O papel da adsorção na

degradação do ácido benzóico e amino benzóico será discutido posteriormente, através da taxa de remoção da matéria orgânica para cada catalisador estudado.

Figura 19 - Cinética de adsorção do ESRP para os catalisadores Mn_2O_3 , $FeOOH$ e CeO_2 (pH = 5,5; T = 25 °C; [Catalisador] = 0,5 g L⁻¹).

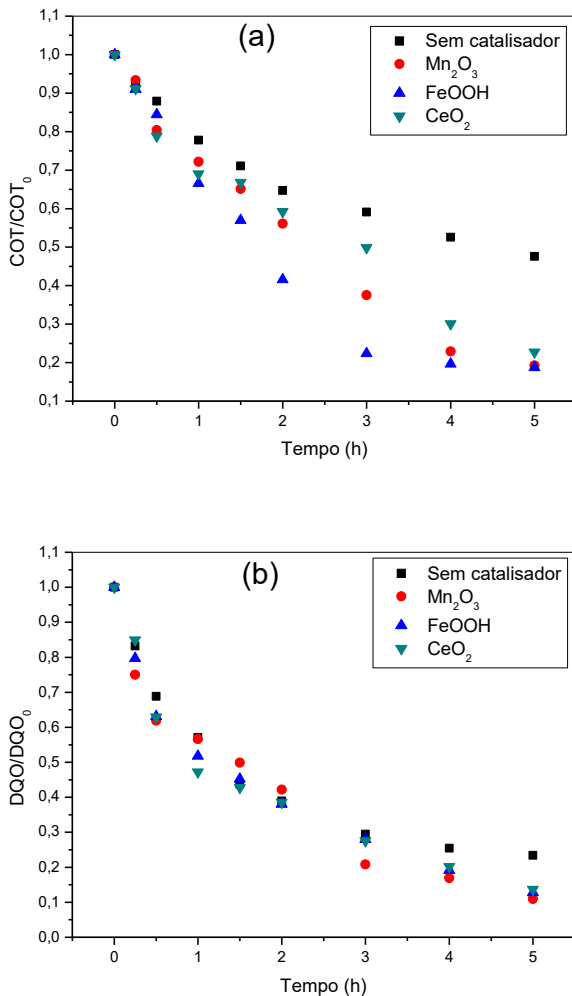


Fonte: Próprio autor

5.2.2 Cinética da ozonização catalítica do ESRP

A cinética de degradação do ESRP através da ozonização catalítica foi monitorada tanto em termos da mineralização quanto da oxidação parcial (Figura 20).

Figura 20 - Cinética da redução da matéria orgânica presente no ESRP através do processo de ozonização catalítica: (a) mineralização – COT, (b) oxidação - DQO ($\text{pH} = 5,5$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{catalisador}] = 0,5\text{ g L}^{-1}$; vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$).



Fonte: Próprio autor

Os resultados mostram que, na presença de um catalisador, a mineralização é mais rápida do que a reação não catalisada (Tabela 7 e

8). Entretanto, o acompanhamento da reação pela medida da DQO indica que diversas reações de oxidação parcial devem ocorrer e o efeito catalítico é pouco evidenciado, ou seja, o catalisador promove mineralização, mas não oxidação.

A presença de metais de transição no meio reacional leva a um aumento na geração de radicais $\bullet\text{OH}$ e a oxidação da matéria orgânica ocorre por via direta e indireta. De fato, o efeito principal do catalisador seria aumentar significativamente o papel do mecanismo indireto, no qual as reações de mineralização seriam mais efetivas devido à ação dos radicais $\bullet\text{OH}$, como reportado por Khuntia et al. (2016).

Observa-se, também, que a taxa de remoção do COT e da DQO após 5 h de reação, para os três catalisadores estudados e em ambas as reações, são bastante semelhantes quando compara-se um catalisador com o outro (Tabela 7).

As reações de ozonização com os catalisadores em suspensão foram realizadas até 30 h após o início da reação, para se ter uma previsão do tempo de reação, e observou-se que ocorreu um aumento da mineralização em até 10 h de reação e após esse tempo, a reação atingiu um equilíbrio de mineralização, alcançando uma remoção de cerca de 94% de COT.

Tabela 6 - Porcentagem de redução de COT e DQO após 5 h de reação catalítica e não catalítica (pH=5,5; T=25 °C; vazão de ozônio=0,063m³.h⁻¹; [catalisador]=0,5 g.L⁻¹).

| Catalisador | % remoção do COT | % remoção da DQO |
|--------------------------------|------------------|------------------|
| Sem catalisador | 52,94 | 76,60 |
| Mn ₂ O ₃ | 81,03 | 89,05 |
| FeOOH | 82,47 | 87,23 |
| CeO ₂ | 77,27 | 86,31 |

Fonte: Próprio autor

Embora a porcentagem de remoção do COT e da DQO ao final do processo seja um parâmetro importante, a atividade catalítica de um catalisador para determinado sistema e ambiente químico é feita em termos da constante de velocidade das reações, nesse caso, as reações de mineralização e oxidação. As constantes de velocidade de mineralização do ESRP ($k_{1-\text{COT}}$) no processo de ozonização catalítica foram obtidas de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem, expresso pela Equação 7 e as constantes de velocidade de oxidação do ESRP ($k_{1-\text{DQO}}$) foram obtidas de acordo com a Equação 8, também modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\ln(\text{COT}_0/\text{COT}_t)=k_{1-\text{COT}}t \quad (7)$$

$$\ln(\text{DQO}_0/\text{DQO}_t)=k_{1-\text{DQO}}t, \quad (8)$$

onde COT_t é o carbono orgânico total para um dado tempo de reação; COT_0 é o carbono orgânico total inicial; $k_{1-\text{COT}}$ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de mineralização (h^{-1}); DQO_t é a demanda química de oxigênio em um dado tempo de reação; DQO_0 é a demanda química de oxigênio inicial e $k_{1-\text{DQO}}$ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de oxidação (h^{-1}).

Ao traçar $\ln(\text{COT}_0/\text{COT}_t)$ ou $\ln(\text{DQO}_0/\text{DQO}_t)$ em função do tempo, a inclinação da reta fornece ($k_{1-\text{COT}}$) ou ($k_{1-\text{DQO}}$) para a ozonização catalítica e não catalítica a 25 °C (Tabela 8).

Tabela 7 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem do processo de ozonização catalítica do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C; Vazão de ozônio = 0,063 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$; [catalisador] = 0,5 g L^{-1}).

| Catalisador | $k_{1-\text{COT}}$ (h^{-1}) | R^2 | $k_{1-\text{DQO}}$ (h^{-1}) | R^2 |
|-------------------------|--|--------|--|--------|
| Sem catalisador | 0,1468 | 0,9685 | 0,2874 | 0,9195 |
| Mn_2O_3 | 0,3505 | 0,9881 | 0,4214 | 0,9799 |
| FeOOH | 0,3155 | 0,9577 | 0,3790 | 0,9835 |
| CeO_2 | 0,2804 | 0,9745 | 0,3663 | 0,9668 |

Fonte: Próprio autor

Com base nos resultados apresentados na Tabela 8, verifica-se que tanto $k_{1-\text{COT}}$ quanto $k_{1-\text{DQO}}$ aumentam na presença de catalisador em relação à reação não catalisada, o que evidencia o efeito catalítico do Mn_2O_3 , FeOOH e CeO_2 na reação de mineralização e também na reação de oxidação da matéria orgânica presente no ESRP.

Na reação de mineralização, $k_{1-\text{COT}}$ é 2,39 vezes maior na presença do Mn_2O_3 em relação à reação sem catalisador; 2,15 vezes maior quando FeOOH foi utilizado como catalisador; e 1,91 vezes maior com CeO_2 como catalisador. Já $k_{1-\text{DQO}}$, que está relacionada à oxidação da matéria orgânica presente no ESRP, aumentou por um fator igual a 1,47 quando Mn_2O_3 foi o catalisador da reação, 1,32 empregando FeOOH como catalisador e 1,27 com CeO_2 como catalisador. A diferença entre os valores está relacionada à formação de compostos parcialmente oxidados (tanto por via direta – pela reação com ozônio molecular; quanto via indireta – pela reação com os radicais livres).

Desse modo, é possível concluir que para ambas as reações, o catalisador Mn_2O_3 apresentou a maior atividade catalítica,

proporcionando o maior aumento na velocidade das reações em relação à reação não catalisada e às reações realizadas com FeOOH e CeO₂.

Apesar do Mn₂O₃ apresentar uma menor área BET quando comparado aos outros catalisadores (Tabela 6), ele apresentou uma melhor atividade catalítica, portanto, conclui-se que, a área superficial BET não teve influência sobre a atividade catalítica. Na sequência, aparece o FeOOH, sendo que o CeO₂ foi o catalisador com menor atividade catalítica.

Os múltiplos estados de oxidação do Mn podem aumentar a transferência de elétrons ou vacâncias de oxigênio na superfície do óxido de manganês, fatores que contribuem para o seu potencial catalítico (XING et al., 2016; JIN et al., 2011). Desta forma, o Mn₂O₃ foi selecionado neste estudo para investigar o efeito dos parâmetros operacionais (pH e dosagem de catalisador) na eficiência do processo de ozonização catalítica.

5.3 ESTUDO DETALHADO DO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA E NÃO CATALÍTICA PARA O CATALISADOR Mn₂O₃

Conforme discussão na seção anterior, entre os três catalisadores empregados, o Mn₂O₃ foi o catalisador que apresentou a maior atividade catalítica e, além disso, ele é, entre os três catalisadores, o menos citado em trabalhos científicos publicados internacionalmente em reações de ozonização. Sendo assim, foi feito um estudo detalhado da ozonização catalítica do ESRP empregando Mn₂O₃ como catalisador, cuja discussão é mostrada nas seções que seguem.

Para determinar se as moléculas orgânicas presentes no ESRP (ácido benzóico e ácido amino benzóico) foram adsorvidas na superfície do Mn₂O₃ foram realizados testes sem adição de ozônio, acompanhando a variação do COT com o tempo, mostrados anteriormente na Figura 19.

O resultado (Figura 19) mostrou que a capacidade de retenção dos compostos orgânicos por adsorção é baixa. Logo, os fenômenos de adsorção dos compostos orgânicos no sólido, seguido de reação superficial com ozônio dissolvido e o fenômeno de adsorção simultânea dos compostos orgânicos dissolvidos e do ozônio, seguido de reação superficial, podem não ser importantes para serem considerados nos estudos cinéticos. O ponto de carga zero do Mn₂O₃ (pH_{PZC} = 6,0) (SALLA, 2017) e os valores de pH da solução podem influenciar o estado dos grupos hidroxil da superfície, o que pode causar alteração na eficiência de adsorção. Assim, a superfície das nanopartículas de Mn₂O₃

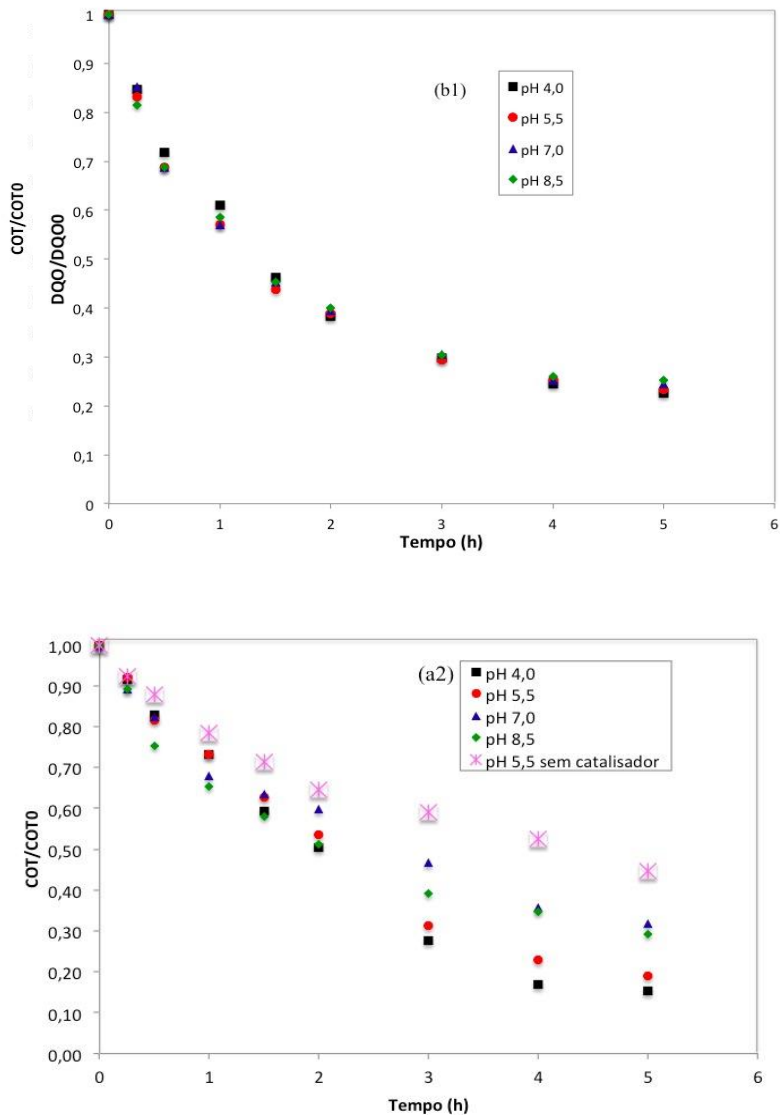
torna-se protonada e atua como trocador de ânions quando o pH é menor do que 6,0. Quando o pH é maior do que 6,0, pode tornar-se desprotonado e, então, atua como trocador de cátions. O estado neutro é obtido quando o pH da solução está próximo ao ponto de carga zero. Como os valores de pKa do ácido benzóico e do ácido aminobenzóico são 4,21 e 2,38 (HAYNES, 2016), respectivamente, espera-se que a adsorção alcance um máximo na faixa de pH ligeiramente ácido (pH 4 – 6). Valores elevados de pH produziram uma carga negativa líquida (devido à adsorção de -OH) na superfície sólida, o que poderia inibir a adsorção dos adsorventes aniônicos (WANG e BAI, 2017).

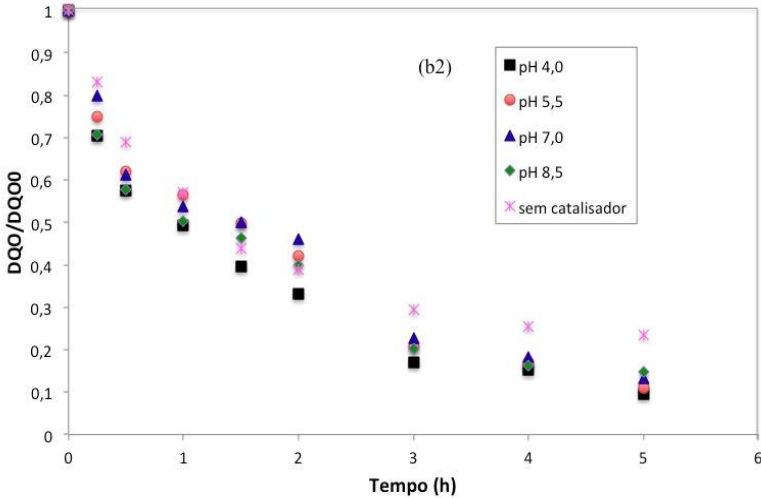
5.3.2 Avaliação do pH inicial do meio na ozonização catalítica (Mn₂O₃) e não-catalítica

O pH tem um efeito significativo na degradação da matéria orgânica porque a superfície do catalisador e a carga de compostos orgânicos em solução podem assumir diferentes estados de ionização e afetar a extensão de adsorção do substrato sobre a superfície do catalisador e a quantidade de radicais hidroxil na superfície sólida (WANG e BAI, 2017).

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio no processo de ozonização catalítica e não catalítica, os experimentos foram conduzidos a 25 °C e a dosagem de catalisador foi igual a 0,25 g L⁻¹. As curvas de decaimento do COT e DQO para os diferentes valores iniciais de pH do ESRP são mostradas na Figura 21.

Figura 21 - Efeito do pH inicial na ozonização não catalítica: (a1) mineralização e (b1) oxidação parcial, e catalítica: (a2) mineralização e (b2) oxidação parcial do ESRP utilizando nanopartículas de Mn_2O_3 (pH = 4,0; 5,5, 7,0, 8,5, T = 25 °C, vazão de ozônio = $0,063 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, [Catalisador] = $0,25 \text{ g L}^{-1}$).





Fonte: Próprio autor

Os resultados da ozonização não catalítica (Figura 21a1) mostraram que a remoção do COT aumenta com o aumento do pH. A eficiência de degradação da matéria orgânica é de 44,3 % (pH 4,0), 53,0 % (pH 5,5), 60,1 % (pH 7,0) e 63,1 % (pH 8,5), enquanto na oxidação parcial (Figura 20a2), a degradação aumenta com a diminuição do pH: 77,4 % (pH 4,0), 76,6 % (pH 5,5), 75,4 % (pH 7,0) e 74,7 % (pH 8,5). A Figura 21a2 mostra os resultados da ozonização catalítica em diferentes valores de pH inicial e dosagem de catalisador de 0,25 g.L⁻¹, e demonstra que a remoção do COT aumenta com a diminuição do pH, o mesmo efeito encontrado na oxidação parcial. A eficiência de degradação da matéria orgânica é de 84,6 % (pH 4,0), 81,1 % (pH 5,5), 68,3 % (pH 7,0) e 70,7 % (pH 8,5). Para a oxidação parcial (Figura 21b2), a degradação foi de: 90,5 % (pH 4,0), 89,1 % (pH 5,5), 86,8 % (pH 7,0) e 85,3 % (pH 8,5).

O ozônio é um poderoso oxidante (2,07 V) e pode degradar os poluentes orgânicos através de duas maneiras: (1) pela oxidação direta (via O₃ molecular) e (2) por radicais como •OH, que são gerados através do processo de decomposição do ozônio (NAWROCKI, 2010; WANG, 2016).

Sabe-se que em baixos valores de pH a produção não-catalítica de •OH a partir do O₃ diminui consideravelmente e óxidos metálicos

podem ser utilizados para melhorar a geração de $\bullet\text{OH}$ a partir de O_3 sob condições ácidas, na superfície do catalisador, principalmente. Além disso, as moléculas substituídas com COOH , tais como o ácido benzóico e o ácido amino benzóico podem ser eficazmente oxidados por radicais $\bullet\text{OH}$, acompanhados pela formação de radicais $\bullet\text{OH}$ de adição. Assim, os radicais $\bullet\text{OH}$ de adição podem, então, participar da formação do íon ozônio (O_3^-), um precursor do $\bullet\text{OH}$, e aumentar a produção de $\bullet\text{OH}$ na ozonização em condições ácidas (HUANG et al., 2015).

As constantes de velocidade de mineralização do ESRP ($k_{1-\text{COT}}$) foram determinadas através da Equação 11 e as constantes de velocidade de oxidação parcial ($k_{1-\text{DQO}}$) foram obtidas de acordo com a Equação 12.

Os valores das constantes cinéticas $k_{1-\text{COT}}$ e $k_{1-\text{DQO}}$ para a degradação catalítica e não catalítica do ESRP utilizando Mn_2O_3 como catalisador são apresentadas na Tabela 9.

De acordo com a Tabela 9, os maiores e menores valores da constante de velocidade foram obtidos em pH 4,0 e pH 7,0, respectivamente. Neste trabalho, optou-se por seguir os trabalhos em pH 5,5, uma vez que esse valor de pH é o mais próximo ao pH original da solução de trabalho de ESRP e os estudos cinéticos mostraram bons valores de $k_{1-\text{COT}}$, $k_{1-\text{DQO}}$ e percentual de degradação.

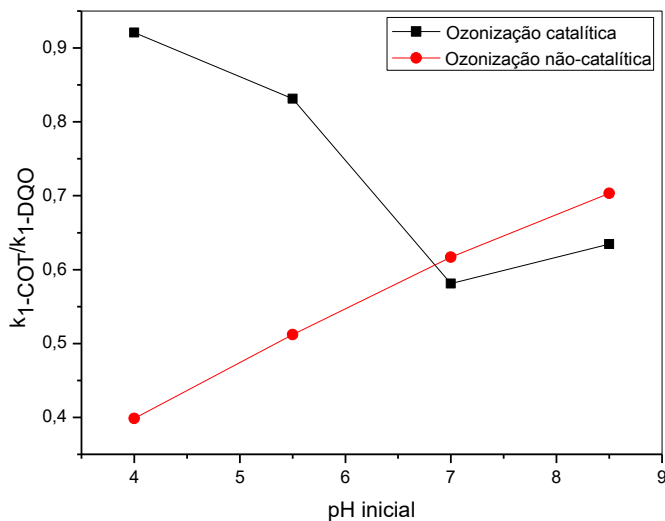
A relação entre $k_{1-\text{COT}}/k_{1-\text{DQO}}$ em diferentes valores de pH é apresentada na Figura 22 e mostra que a ozonização não-catalítica do ESRP aumenta à medida que o pH aumenta, uma vez que as reações indiretas dos poluentes com radicais livres se tornam mais importantes do que reações diretas (KASPRZYK -HORDERN et al., 2003).

Tabela 8 - Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT e DQO no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP em diferentes valores de pH ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$).

| pH | Ozonização Catalítica [Mn_2O_3] = $0,25\text{ g L}^{-1}$) | | Ozonização não- catalítica | | Ozonização Catalítica [Mn_2O_3] = $0,25\text{ g L}^{-1}$), | | Ozonização não- catalítica | |
|-----|---|-------|--|-------|--|-------|--|-------|
| | $k_{1-\text{cor}}$ (h^{-1}) | R^2 | $k_{1-\text{cor}}$ (h^{-1}) | R^2 | $k_{1-\text{DQO}}$ (h^{-1}) | R^2 | $k_{1-\text{DQO}}$ (h^{-1}) | R^2 |
| 4,0 | 0,408 | 0,981 | 0,120 | 0,960 | 0,443 | 0,972 | 0,301 | 0,937 |
| 5,5 | 0,350 | 0,988 | 0,147 | 0,968 | 0,421 | 0,979 | 0,287 | 0,920 |
| 7,0 | 0,226 | 0,983 | 0,174 | 0,945 | 0,389 | 0,976 | 0,282 | 0,916 |
| 8,5 | 0,238 | 0,964 | 0,192 | 0,985 | 0,375 | 0,950 | 0,273 | 0,913 |

Fonte: Próprio autor

Figura 22 - Relação das constantes de pseudo-primeira ordem em diferentes valores de pH (vazão de ozônio = $0,063 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,25 \text{ g L}^{-1}$).

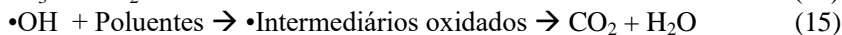


Fonte: Próprio autor

Diferentes mecanismos têm sido postulados para explicar o efeito catalítico do Mn_2O_3 sobre a ozonização de compostos orgânicos, que começa com a adsorção de O_3 seguida de decomposição catalítica produzindo radicais livres ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, $\bullet\text{O}_2^-$), como mostrado nas Equações 9 – 16 (HUANG et al., 2017). O ozônio pode ser decomposto para formar $\bullet\text{O}$ que reage com os grupos de superfície hidroxil ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$) formando o ânion O_2H^- . O ânion O_2H^- então reage com outro O_3 para gerar $\bullet\text{O}_2\text{H}$, que subsequente reage com outra molécula de O_3 para produzir um radical O_3 ou $\bullet\text{O}_2\text{H}$. Isto é transformado em $\bullet\text{O}_2^-$ que reage com ozônio para produzir $\bullet\text{O}_3$, que se decompõe em O_2 e o radical livre $\bullet\text{OH}$ (ERNST et al., 2004). Alternativamente, a molécula de O_3 pode reagir com os grupos hidroxilas superficiais do catalisador ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-OH}$), levando à formação de $\bullet\text{OH}$ (IKHLAQ et al., 2012). Nos dois mecanismos, o efeito catalítico é dependente da quantidade de grupos hidroxilas na superfície sólida, a qual por sua vez depende do pH e do número de sítios ativos disponíveis para a reação. Supõe-se que a quantidade de grupos hidroxilas aumenta à medida que o pH aumenta,

mas a decomposição não produtiva do ozônio na fase aquosa pode diminuir a quantidade de radicais hidroxilas na fase aquosa.

Este trabalho propõem que o mecanismo de ozonização catalítica é menos sensível ao pH devido à formação de radicais livres mesmo em condições ácidas (Equações 9-16). Existem grupos hidroxil superficiais mais protonados (Mn-OH_2^+) quando o pH da solução é inferior ao pH_{pzc} do catalisador, o que facilita o início da produção de radicais $\bullet\text{OH}$ (WANG et al., 2016).



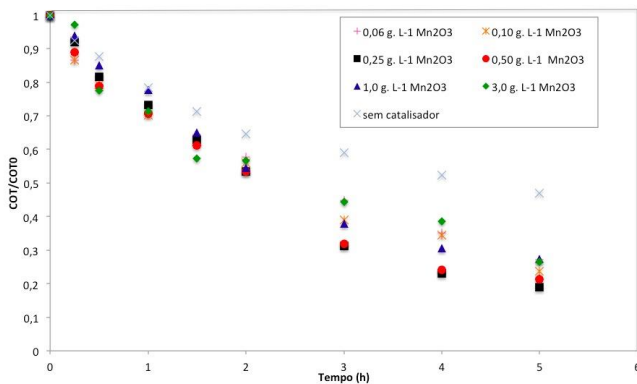
5.3.3 Avaliação do efeito da dosagem de Mn_2O_3 no processo de ozonização catalítica do ESRP

A investigação da dosagem ótima de catalisador para uma reação e sistema específicos é essencial na ozonização catalítica, por que os catalisadores podem proporcionar locais ativos para as reações catalíticas ou adsorptivas entre água, ozônio e compostos orgânicos (WANG e BAI, 2017).

CARBAJO et al. (2007) relataram a importância do estudo da dosagem ótima para reações catalíticas envolvendo a degradação da matéria orgânica, uma vez que o uso excessivo de catalisador pode não trazer um benefício adicional na melhoria da eficiência da remoção de compostos orgânicos, e sim, apenas o aumento no custo do processo.

A Figura 23 mostra o efeito da dosagem de catalisador no processo de ozonização catalítica do ESRP.

Figura 23 - Avaliação da dosagem do Mn_2O_3 no processo de ozonização catalítica do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, vazão de ozônio = $0,063 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,060 \text{ g L}^{-1}, 0,10 \text{ g L}^{-1}, 0,25 \text{ g L}^{-1}, 0,50 \text{ g L}^{-1}, 1,0 \text{ g L}^{-1}, 3,0 \text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Próprio autor

Os resultados (Figura 23) mostraram que a melhor porcentagem de degradação do ESRP foi encontrada para a dosagem de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de Mn_2O_3 , a qual apresentou uma maior constante de velocidade, comprovando a importância do estudo da dosagem ótima de catalisador, apresentando remoção de COT igual a 81,1 %. Por isso, neste trabalho usou-se a concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ como dosagem ótima para as reações de ozonização dos três catalisadores, visto que, em estudos anteriores (não mostrados), realizou-se um estudo de dosagem com valores de pH 7,0 e 5,5 com os três catalisadores, e obteve-se resultados muito semelhantes, então prosseguiu-se os estudos tendo o Mn_2O_3 como parâmetro, assumindo comportamento semelhante dos três catalisadores, confirmados por testes realizados anteriormente neste trabalho.

As constantes de velocidade de mineralização do ESRP ($k_{1-\text{COT}}$) e as constantes de velocidade de oxidação ($k_{1-\text{DQO}}$) sob diferentes dosagens de catalisador foram obtidas de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem (Equações 7 e 8, respectivamente) a 25 °C (Tabela 10). Embora seja esperado que o aumento da quantidade de nanopartículas de Mn_2O_3 aumentasse a quantidade de sítios ativos e melhorasse a degradação do ESRP, isto não foi observado neste

trabalho, onde a dosagem ótima do catalisador não foi a maior concentração.

A hipótese proposta por CARBAJO (2007) é que a quantidade mínima de catalisador oferece um número suficiente de sítios ativos permitindo que a reação prossiga com a taxa mais rápida. Um aumento na dosagem do catalisador não exerce qualquer efeito apreciável uma vez que os locais ativos já estão em excesso, assumindo que o processo é controlado pela reação química. Outra hipótese, também proposta por CARBAJO (2007), é que ocorrem dois efeitos opostos quando a dosagem do catalisador aumenta: um, é o aumento da concentração do catalisador conduziria a uma oxidação mais elevada das moléculas orgânicas adsorvidas no sólido, e o outro efeito é que uma concentração mais elevada de Mn_2O_3 também facilitaria a decomposição ineficaz do ozônio em oxigênio molecular, resultando em uma dosagem ótima para atingir uma degradação elevada.

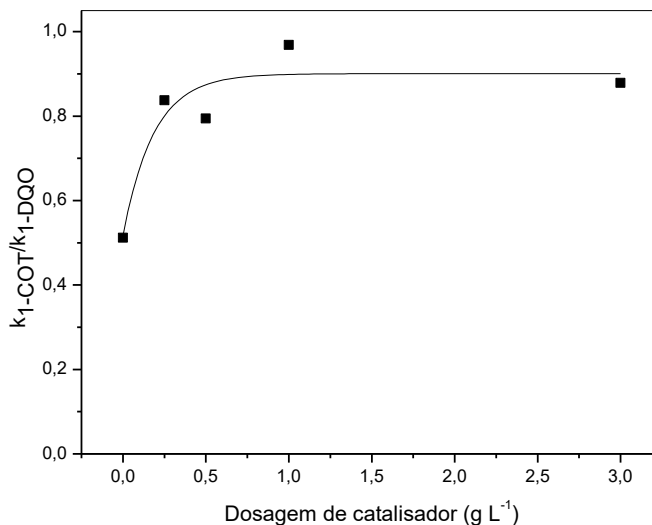
Tabela 9 - Efeito da dosagem de Mn_2O_3 nas constantes k_{1-COT} e k_{1-DQO} no processo de ozonização catalítica do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, vazão de ozônio = $0,063 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).

| Dosagem de catalisador (g L^{-1}) | k_{1-COT} (h^{-1}) | R^2 | k_{1-DQO} (h^{-1}) | R^2 |
|--|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 0 | 0,147 | 0,968 | 0,287 | 0,920 |
| 0,060 | 0,266 | 0,983 | 0,331 | 0,966 |
| 0,10 | 0,268 | 0,988 | 0,309 | 0,981 |
| 0,25 | 0,350 | 0,988 | 0,418 | 0,968 |
| 0,50 | 0,324 | 0,982 | 0,408 | 0,930 |
| 1,00 | 0,278 | 0,982 | 0,287 | 0,942 |
| 3,00 | 0,246 | 0,971 | 0,280 | 0,907 |

Fonte: Próprio autor

Para fins de visualização, sem ajuste de modelo cinético, traçou-se a razão entre as constantes de velocidade de pseudo primeira ordem de mineralização e de oxidação (k_{1-COT}/k_{1-DQO}) com a dosagem do Mn_2O_3 é mostrada na Figura 24. Observa-se que, como esperado, a taxa de mineralização é menor do que a taxa de oxidação ($k_{1-COT}/k_{1-DQO} < 1$) devido à formação de subprodutos parcialmente oxidados. A razão k_{1-COT}/k_{1-DQO} aproxima-se de 1 à medida que aumenta a dosagem do catalisador, indicando que a reação entre o O_3 molecular e o ESRP torna-se menos evidente do que as reações indiretas através de radicais livres, confirmando as Equações 9-16.

Figura 24 - Relação entre a constante de pseudo-primeira ordem de mineralização e oxidação para o processo de ozonização catalítica utilizando diferentes dosagens de catalisador Mn_2O_3 ($\text{pH} = 5,5$; $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, vazão de ozônio = $0,063\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$, $[\text{Catalisador}] = 0,25\text{ g L}^{-1}$, $0,50\text{ g L}^{-1}$, $1,0\text{ g L}^{-1}$, $3,0\text{ g L}^{-1}$).



Fonte: Próprio autor

5.3.4 Comparação entre a ozonização catalítica (Mn_2O_3) e não catalítica do ESRP nas melhores condições experimentais determinadas.

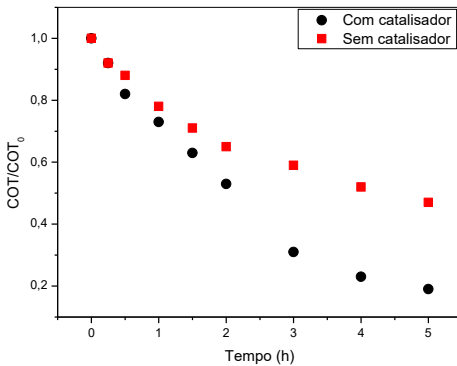
Para comparar a eficiência de remoção do COT e DQO do ESRP no processo catalítico e não catalítico, as condições experimentais empregadas foram: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,5$ e $0,25\text{ g L}^{-1}$ de Mn_2O_3 .

A ozonização catalítica geralmente exibe alta eficácia na mineralização de poluentes orgânicos. Os dados indicam claramente que a ozonização catalítica de ESRP na presença de nanopartículas de Mn_2O_3 mostram maior remoção, como mostrado anteriormente na Figura 20a para COT e na Figura 20b para DQO. Para uma melhor visualização dos resultados apresentados nas Figuras 20 a e b, os resultados são novamente apresentados para remoção de COT com e sem catalisador (Figura 25) e remoção de DQO (Figura 26).

Quando comparada com a ozonização sem catalisador. O percentual de remoção do COT e DQO no processo de ozonização catalítica foi de 81,1 % e 89,05 % respectivamente, enquanto na reação não catalisada, a porcentagem de remoção do COT e DQO foi de 52,9 % e 76,61 % respectivamente.

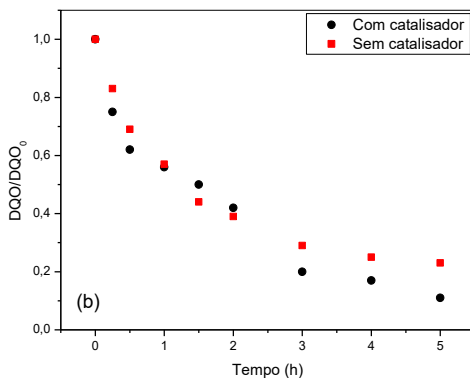
A presença de nanopartículas de óxido de manganês no processo de ozonização aumenta a geração de radicais livres e a oxidação da matéria orgânica ocorre diretamente e indiretamente, além de aumentar a remoção do COT (KHUNTIA, 2016). A fração mineralizada aumenta progressivamente no processo catalítico, enquanto que o processo não-catalítico apresenta constância na mineralização.

Figura 25 - Cinética da remoção catalítica e não catalítica do COT do ERSP (pH = 5,5, T = 25 °C, Fluxo de ozônio = 0,063m h⁻¹, [Catalisador] = 0,25 g L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

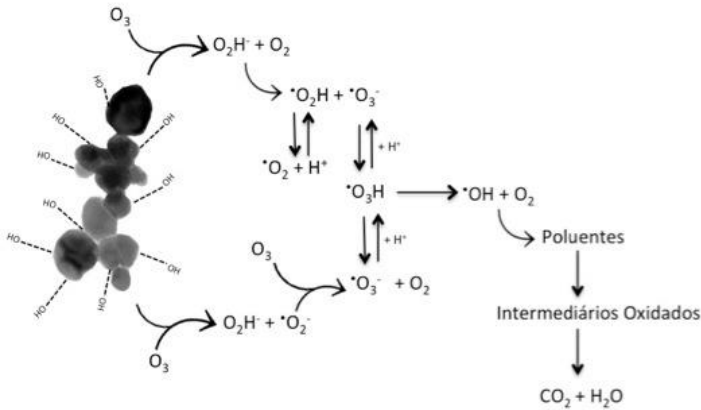
Figura 26 - Cinética da remoção catalítica e não catalítica da DQO do ESRP (pH = 5,5, T = 25 °C, Fluxo de ozônio = 0,063m h⁻¹, [Catalisador] = 0,25 g L⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Diferentes mecanismos são propostos na literatura para explicar o efeito catalítico do Mn_2O_3 na ozonização de compostos orgânicos, que começa com a adsorção do O_3 seguida da sua decomposição catalítica com produção de radicais livres ($\bullet OH$, $\bullet O_2H$, $\bullet O_2$), como mostrado nas Equações 9 - 16 (WANG et al., 2016). Conforme a Figura 27, o mecanismo proposto para ozonização catalítica do Mn_2O_3 neste trabalho é: ozônio pode ser decomposto para formar $\bullet O$ (ERNST et al., 2004), que reage com os grupamentos hidroxila superficiais (Mn_2O_3-OH) originando O_2H . O ânion O_2H^- reage então com outro O_3 para gerar $\bullet O_2H$, que reage com outra molécula O_3 para produzir um radical $\bullet O_3$ ou $\bullet O_2H$. Isto é transformado em $\bullet O_2^-$ que reage com o ozônio para produzir $\bullet O_3$, que se decompõe em O_2 e $\bullet OH$ (ERNST et al., 2004). Alternativamente, a molécula de O_3 poderia reagir com os grupos hidroxila superficiais do catalisador (Mn_2O_3-OH), levando à formação de $\bullet OH$ (IKHLAQ, et al., 2013), como observado neste trabalho, comprovando o tipo de mecanismo proposto.

Figura 27 – Mecanismo proposto para ozonização catalítica do Mn_2O_3 .



Fonte: Adaptado de ERNST et al., 2004.

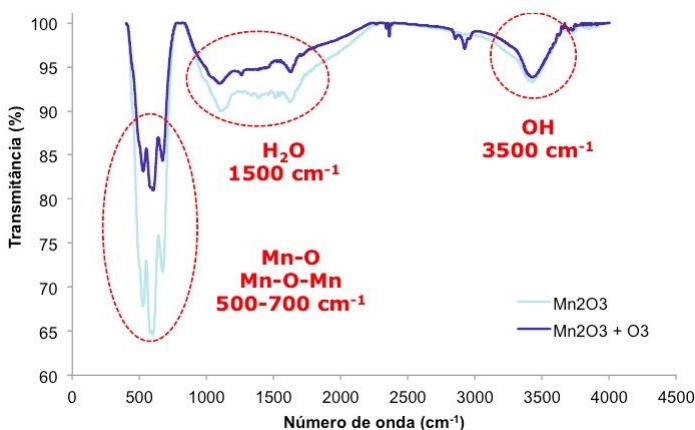
Nos dois mecanismos, o efeito catalítico é dependente da quantidade de grupos hidroxila na superfície sólida, que por sua vez depende do pH e do número de sítios ativos disponíveis para a reação. Supõe-se que a quantidade de grupos hidroxila aumenta à medida que o pH aumenta, mas a decomposição não produtiva do O_3 pode diminuir a quantidade de radicais hidroxila na fase aquosa, confirmando que um aumento dos valores de pH, diminuem a degradação de COT, como demonstrado anteriormente neste trabalho.

5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO Mn_2O_3 APÓS A REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA DO ESRP

A Figura 28 mostra o espectro de infravermelho FTIR da amostra de nanopartículas de Mn_2O_3 antes e após o tratamento do ESRP em pH 5,5. O óxido de manganês apresentou os modos vibracionais em torno de 715, 695, 661, 565 e 431 cm^{-1} . Os modos de bandas mais intensas podem ser associados às vibrações metal-oxigênio O-H. Os resultados de caracterização por FTIR do Mn_2O_3 após as reações em diferentes pH's foram idênticos (resultados não mostrados), indicando que não é possível observar a presença de compostos orgânicos adsorvidos na superfície do sólido utilizando esta técnica, ou por estarem presentes em pequena quantidade (abaixo do limite de detecção), ou por terem sido

completamente destruídos pela ação do ozônio.

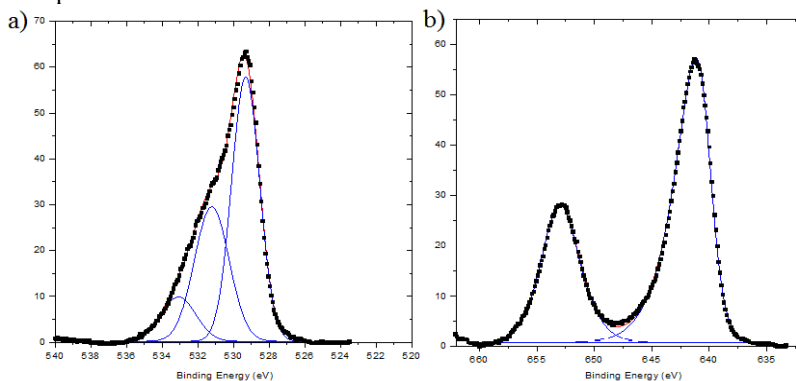
Figura 28 - Espectro de infravermelho FTIR da amostra de nanopartículas de Mn_2O_3 antes e após o contato com ozônio (condições de reação: pH 5,5).



Fonte: próprio autor.

Através de análises de XPS, após as reações de ozonização, SALLA (2017) demonstrou que, após o contato do Mn_2O_3 com a solução aquosa contendo ozônio ocorrem alterações no estado de oxidação do íon manganês, como mostrado na Figura 29. Através da análise de XPS, identificou-se 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), e o pico na região do $Mn\ 2p_{3/2}$ é utilizado para determinar o estado de oxidação do manganês em seus óxidos (HUANG et al., 2017; LI et al., 2004). Picos próximos a 640, 641 e 642 eV são atribuídos a Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+} , respectivamente. Assim, pode-se deduzir que os principais estados de oxidação do manganês nas amostras ozonizadas são Mn^{3+} e Mn^{4+} (SALLA, 2017).

Figura 29 - Espectro XPS do Mn_2O_3 após ozonização: a) O 1s; b) Mn 2p_{1/2} e Mn 2p_{3/2}.



Fonte: SALLA, 2017.

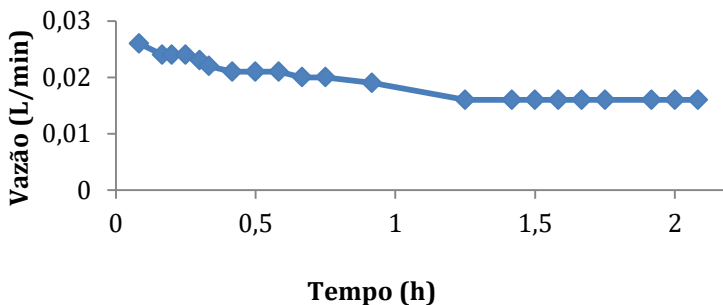
A existência do manganês em diferentes estados de oxidação teria papel fundamental na atividade catalítica (SALLA, 2017), pois permitiria a transferência de elétrons entre os óxidos metálicos (onde os poluentes e/ou seus produtos de oxidação parcial e ozônio poderiam também estar adsorvidos, promovendo a formação de radicais $\bullet OH$ (HUANG et al., 2017; ZHUANG et al., 2014).

5.5 MEMBRANAS CATALÍTICAS DE $FeOOH$ E Mn_2O_3

5.5.1 Condicionamento inicial das membranas

A avaliação do condicionamento das membranas foi realizada da mesma forma para três unidades idênticas das membranas (Figura 30).

Figura 30 - Vazão de permeado em função do tempo no experimento de condicionamento da membrana em água deionizada (pressão = 1,7 bar).



Fonte: próprio autor.

O comportamento das membranas apresentou, claramente, o decaimento do volume de permeado com o tempo até atingir o estado estacionário, que ocorre em, aproximadamente, 1h 30 min de permeação. Observa-se que a queda no fluxo em função do tempo de operação do sistema se ajusta a uma curva exponencial, típica de processos de micro e ultrafiltração.

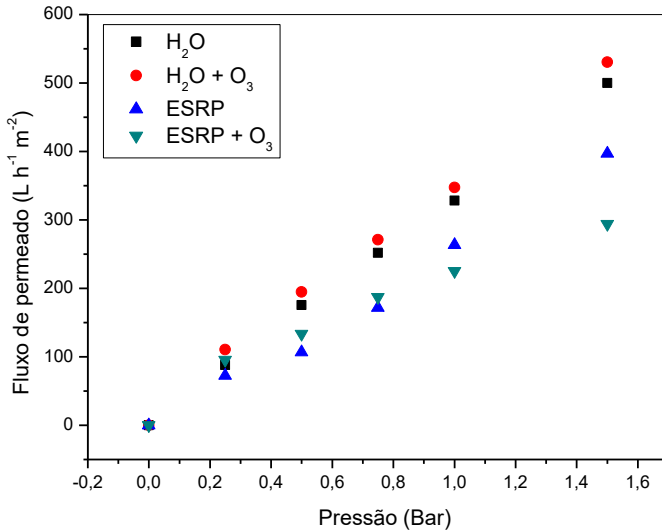
Conforme relatado por Marshall e Daufin (1995), os resultados mostram que a queda do fluxo de permeado, ocorre com maior intensidade nos instantes iniciais do processo.

Quando as medidas de volume se tornam constantes, ou seja, não mudam mais com o tempo decorrido, considera-se que a membrana atingiu o grau máximo de condicionamento. A membrana era, então, deixada em repouso por, aproximadamente, 12 h e, então, o experimento era repetido.

5.5.2 Testes de Permeação para obtenção do Fluxo de Permeado e Permeabilidade Hidráulica das membranas não catalíticas e catalíticas

O efeito da composição da membrana no fluxo de permeado é mostrado nas Figuras 31, sem a presença de catalisadores nas membranas, com e sem ozônio.

Figura 31 - Permeabilidade hidráulica das membranas não catalíticas no estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP.

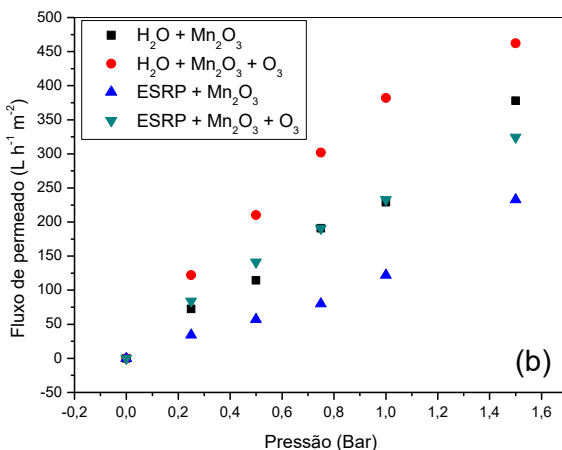
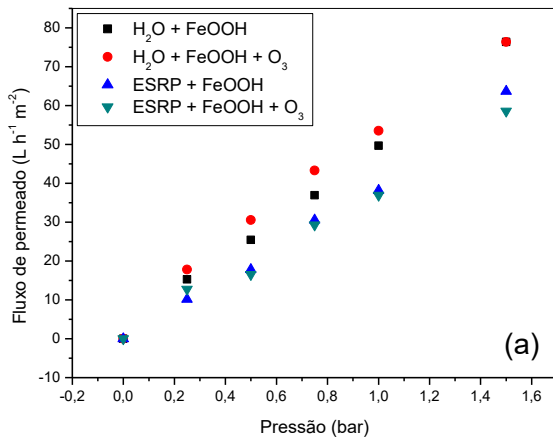


Fonte: próprio autor.

De acordo com a Figura 31, observou-se que ocorre uma diminuição do fluxo de permeado quando a solução de passagem é o ESRP e não água deionizada, comprovando a resistência da membrana à permeação do ESRP.

As Figuras 32 a e b, apresentam o efeito da composição da membrana no fluxo de permeado na presença dos catalisadores Mn₂O₃ e FeOOH impregnado nas membranas, com e sem a presença de ozônio.

Figura 32 - Permeabilidade hidráulica das membranas catalíticas para estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP: (a) M-FeOOH e (b) M-Mn₂O₃.



Fonte: próprio autor.

A membrana contendo Mn₂O₃ (M-Mn₂O₃) apresenta um menor efeito de redução da permeabilidade do que a membrana M-FeOOH. Entretanto, como não foi possível medir a quantidade de óxido metálico depositada efetivamente nas diferentes membranas, essa redução da

permeabilidade poderia estar associada às possíveis diferenças na quantidade de material depositada e/ou porosidade da camada de catalisador sobre a membrana.

Os valores de Lp das membranas catalíticas e não catalíticas, com e sem a presença de ozônio, para estudo do fluxo de permeado com água deionizada mostradas anteriormente nas Figuras 30 e 31 a e b, estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 10 – Permeabilidade hidráulica (Lp) ($L m^{-2} h^{-1} kPa^{-1}$) das membranas catalíticas e não catalíticas para estudo do fluxo de permeado com água deionizada e ESRP.

| Membranas | H ₂ O | | ESRP | |
|----------------------------------|------------------|--------------|-------------|--------------|
| | sem ozônio | com ozônio | sem ozônio | com ozônio |
| Não-catalítica | 333,81±2,49 | 356,71±6,41 | 256,77±7,46 | 217,45±13,89 |
| M-FeOOH | 50,54±0,66 | 53,4±1,7 | 40,74±0,97 | 38,34±0,99 |
| M-Mn ₂ O ₃ | 245,90±5,40 | 348,41±20,81 | 149,19±8,81 | 231,33±12,3 |

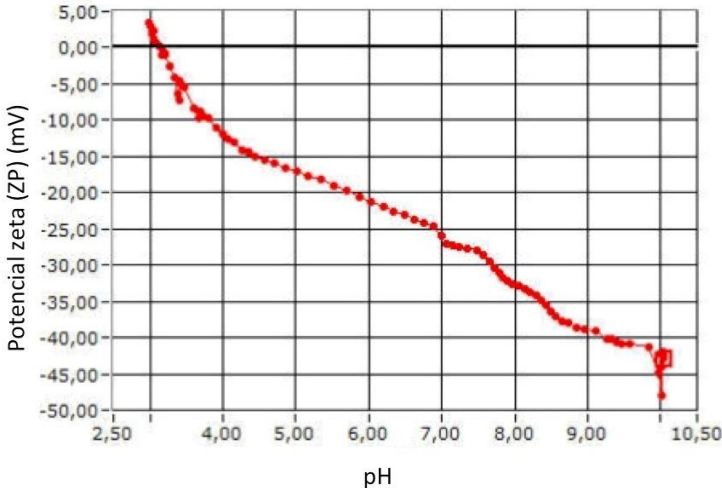
Fonte: Próprio autor

A redução do fluxo permeado pode ser explicada devido à polarização por concentração, a incrustação e/ou bloqueio dos poros da membrana (CARNEIRO et al., 2002).

A membrana revestida com 40 camadas causou uma diminuição no fluxo de permeado, a permeabilidade hidráulica para a membrana não revestida passou de $330,01 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, para $50,54 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, para M-FeOOH e $245,90 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ kPa}^{-1}$, para M-Mn₂O₃.

Baseado nos resultados acima, conclui-se que, as diferentes interações eletrostáticas causadas pela deposição dos óxidos metálicos com as moléculas dos poluentes presentes no ESRP podem modificar o *fouling* e conduzir à redução da permeabilidade das membranas. Como discutido previamente, o efeito de repulsão eletrostática das nanopartículas de Mn₂O₃ em pH 5,5 poderia ser maior do que quando FeOOH foi utilizado, já que a densidade de carga é praticamente zero em toda faixa de pH, como mostra o potencial zeta da Goetita na Figura 33 (SCARATTI, 2017).

Figura 33 - Potencial zeta da Goetita.



Fonte: SCARATTI, 2017.

Então, a superfície do óxido de manganês provavelmente teria uma densidade de carga negativa ligeiramente maior do que FeOOH. Como resultado, as forças repulsivas entre os ácidos benzóico e aminobenzóico (desprotonados em pH 5,5) deveriam aumentar na seguinte ordem: FeOOH < Mn₂O₃, que é a mesma ordem daquela

5.5.3 Análise da remoção do COT e DQO dos testes de permeação (sem adição de ozônio).

As permeações de ESRP na membrana cerâmica sem e com catalisador, apresentaram uma baixa remoção de COT e DQO, indicando que a maior parte dos compostos solúveis não é retirada somente utilizando a membrana de UF. As Tabelas 12, 13 e 14 apresentam a remoção de COT, DQO e carbono inorgânico (CI), para a membrana não catalítica (M), M-Mn₂O₃ e M-FeOOH, respectivamente.

Tabela 11 - Remoção de de COT, CI e DQO da membrana não catalítica (M) após permeação com o ESRP.

| Pressão (bar) | COT/COT ₀ | CI/CI ₀ | DQO/DQO ₀ |
|---------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 0,25 | 1,0 | 0,8 | 1,0 |
| 0,50 | 1,0 | 0,9 | 0,9 |
| 0,75 | 1,0 | 0,9 | 1,0 |
| 1,00 | 0,9 | 0,9 | 1,0 |
| 1,50 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

Fonte: Próprio trabalho

Tabela 12 - Remoção de COT, CI e DQO utilizando M-FeOOH após permeação com o ESRP.

| Pressão (bar) | COT/COT ₀ | CI/CI ₀ | DQO/DQO ₀ |
|---------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 0,25 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 0,50 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 0,75 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 1,00 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 1,50 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |

Fonte: Próprio autor

Tabela 13 - Remoção de COT, CI e DQO utilizando M- Mn_2O_3 após permeação com o ESRP (sem adição de ozônio).

| Pressão (bar) | COT/COT ₀ | CI/CI ₀ | DQO/DQO ₀ |
|---------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| 0,25 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 0,50 | 1,0 | 0,7 | 1,1 |
| 0,75 | 1,0 | 0,8 | 1,0 |
| 1,00 | 1,0 | 0,8 | 1,0 |
| 1,50 | 1,0 | 0,8 | 1,0 |

Fonte: Próprio autor

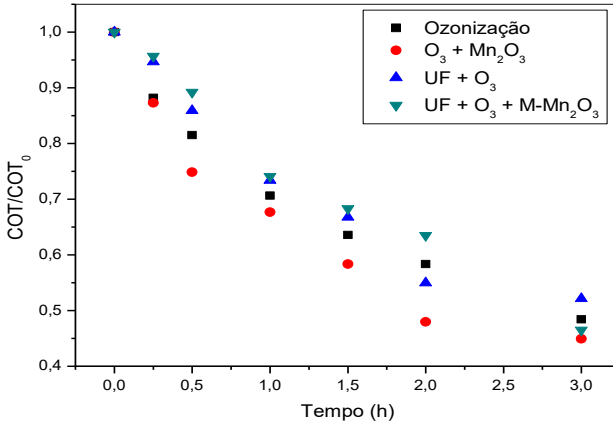
5.5.4 Aplicação do processo híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica

As Figuras 35 (remoção de COT) e 36 (remoção da DQO) apresentam os resultados obtidos para a membrana M- Mn_2O_3 . As reações foram realizadas conforme o item 4.5.6. Observa-se que a reação com o ozônio molecular é a principal responsável pela degradação do ESRP, pois em todos os demais processos (adição do Mn_2O_3 no reator em suspensão; filtração na membrana M- Mn_2O_3 com adição de ozônio) resultaram em diminuição da concentração de carbono orgânico total (Figura 35) ou DQO (Figura 36), porém com pouca diferença de remoção quando comparados os resultados da membrana catalítica e não catalítica.

Como mostrado na Tabela 9, em pH 7,0 a degradação do ESRP é principalmente devido às reações homogêneas em fase aquosa, mas também depende da dosagem de catalisador (Tabela 10). Logo, os resultados do processo híbrido são consistentes com aqueles obtidos com o catalisador em suspensão, indicando que a mineralização na membrana M- Mn_2O_3 ocorre, porém, devido à baixa quantidade de catalisador imobilizado (não medida, mas visualmente observada), apresentou baixa atividade catalítica. Além disso, como não há retenção física na membrana dos compostos originalmente presentes no ESRP, visto que a membrana retornava as mesmas condições de permeação após deixada em repouso e após as lavagens de limpeza. Dessa forma, como não há retenção física, tampouco é esperada que a membrana seja capaz de reter os compostos parcialmente oxidados no tratamento.

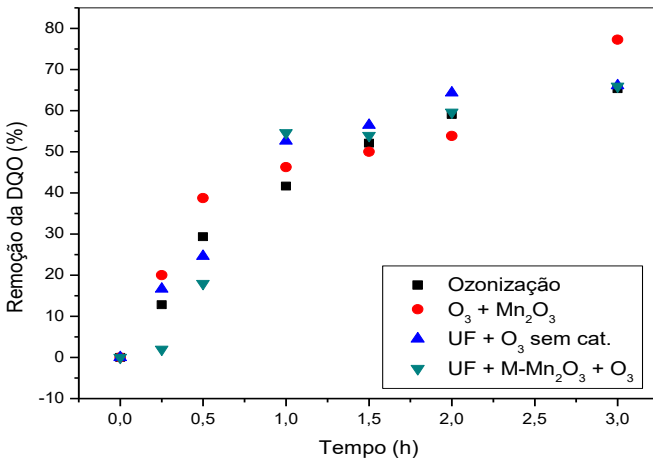
A quantidade de catalisador impregnado na membrana poderia ser analisada por MEV, porém, nesse trabalho não foi possível realizar esse tipo de análise, visto que as membranas não poderiam ser utilizadas novamente para os experimentos.

Figura 35 - Cinética de remoção de COT na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de Mn_2O_3 ($P = 0,5$ bar; $pH = 7,0$; $T = 25$ °C; vazão de ozônio = $0,063$ m^3 h^{-1}).



Fonte: Próprio autor

Figura 36 - Remoção de DQO na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de Mn_2O_3 ($P = 0,5$ bar; $pH = 7,0$; $T = 25$ °C; vazão de ozônio = $0,063$ m^3 h^{-1}).



Fonte: Próprio autor

As constantes de velocidade de mineralização do ESRP (k_{1-COT}) e as constantes de velocidade de oxidação (k_{1-DQO}), das reações de ozonização, ozonização catalítica, UF com ozônio sem catalisador e UF com membrana cerâmica e ozonização, são mostradas na Tabela 15.

Tabela 14 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT (k_{1-COT}) e para DQO (k_{1-DQO}) no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP e de UF em membrana cerâmica catalítica e não catalítica (pH = 7,0, T = 25 °C, vazão de ozônio = 0,063 m³ h⁻¹).

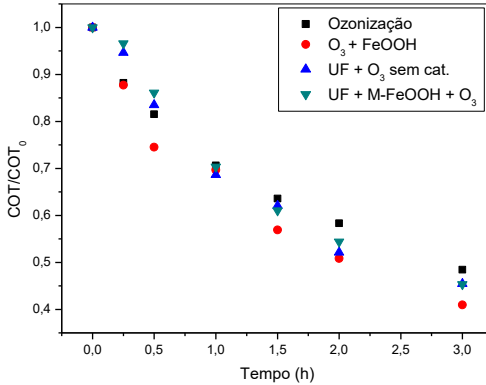
| | k_{1-COT} (h ⁻¹) | R ² | k_{1-DQO} (h ⁻¹) | R ² |
|---|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| Ozonização | 0,232 | 0,973 | 0,357 | 0,943 |
| O ₃ +Mn ₂ O ₃ | 0,269 | 0,931 | 0,424 | 0,928 |
| UF + O ₃ sem catalisador | 0,233 | 0,946 | 0,380 | 0,962 |
| UF + M- Mn ₂ O ₃ + O ₃ | 0,251 | 0,987 | 0,389 | 0,948 |

Fonte: Próprio autor

De acordo com a Tabela 15, a maior constante de velocidade de mineralização do ESRP (k_{1-COT}) apresentada foi da reação do catalisador em suspensão, porém as constantes dos outros processos foram muito semelhantes entre si, assim como, a mesma tendência foi observada para as constantes de velocidade de oxidação (k_{1-DQO}). Logo, o processo híbrido de filtração-ozonização catalítica é altamente dependente da velocidade de mineralização e oxidação parcial catalítica e o Mn₂O₃, nas condições do ensaio, exibe uma baixa atividade para esta aplicação. Entretanto, o processo poderia ser otimizado através do estudo da espessura ótima de catalisador depositado na membrana, ressaltando que o fluxo de permeado não diminua além daquele mostrado neste trabalho, para que possa ser viabilizado economicamente.

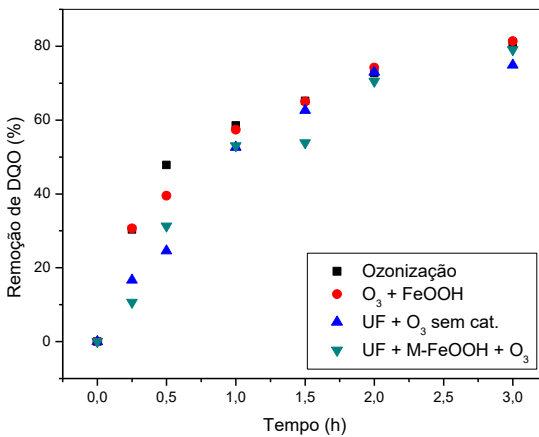
As Figuras 37 e 38 apresentam os resultados obtidos para a membrana catalítica impregnada com nanopartículas do catalisador de FeOOH. As reações foram realizadas conforme o item 4.5.6.

Figura 37 - Cinética de remoção de COT na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de FeOOH (P= 3,2 bar; pH = 7,0; T = 25 °C; [catalisador] = 0,5 g L⁻¹; vazão de ozônio = 0,063 m³ h⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Figura 38 - Remoção de DQO na aplicação do Processo Híbrido ozonização-ultrafiltração em membrana catalítica de FeOOH (P= 3,2 bar; pH = 7,0; T = 25 °C;; vazão de ozônio = 0,063 m³ h⁻¹).



Fonte: Próprio autor

Conforme mostrado nas Figuras 37 e 38, também não houve um

aumento na taxa de oxidação e mineralização do ESRP com a membrana catalítica M-FeOOH, visto que apresentaram cinética similar quando comparado ao processo sem recobrimento, e os mesmos fenômenos observados na membrana M-Mn₂O₃ estão envolvidos como uso da membrana M-FeOOH.

As constantes de velocidade de mineralização do ESRP (k_{1-COT}) e as constantes de velocidade de oxidação (k_{1-DQO}), das reações de ozonização, ozonização catalítica, UF com ozônio sem catalisador e UF com membrana cerâmica e ozonização, são mostradas na Tabela 16.

Tabela 15 – Constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem para COT (k_{1-COT}) e para DQO (k_{1-DQO}) no processo de ozonização catalítica e não catalítica do ESRP e de UF em membrana cerâmica catalítica e não catalítica (pH = 7,0, T = 25 °C, vazão de ozônio = 0,063 m³ h⁻¹).

| | k_{1-COT} (h ⁻¹) | R ² | k_{1-DQO} (h ⁻¹) | R ² |
|-------------------------------------|--------------------------------|----------------|--------------------------------|----------------|
| Ozonização | 0,232 | 0,973 | 0,357 | 0,943 |
| O ₃ +FeOOH | 0,289 | 0,970 | 0,379 | 0,983 |
| UF + O ₃ sem catalisador | 0,275 | 0,965 | 0,500 | 0,921 |
| UF + M- FeOOH + O ₃ | 0,278 | 0,973 | 0,527 | 0,967 |

Fonte: Próprio autor

De acordo com a Tabela 16, a maior constante de velocidade de mineralização do ESRP (k_{1-COT}) apresentada foi da reação de ozonização em suspensão, porém, as constantes dos outros processos foram muito semelhantes entre si, assim como, a mesma tendência foi observada para as constantes de velocidade de oxidação (k_{1-DQO}).

Da mesma forma relatada anteriormente com M-Mn₂O₃, a membrana impregnada com FeOOH no processo híbrido de filtração-ozonização catalítica é altamente dependente da velocidade de mineralização e oxidação parcial catalítica e o FeOOH, nas condições do ensaio, exibiu uma baixa atividade para esta aplicação.

Assim, a membrana, com essa quantidade de catalisador, serviu como um suporte para os catalisadores, a fim de não deixar o catalisador em suspensão na solução.

6. CONCLUSÕES

Os catalisadores: Mn_2O_3 , CeO_2 e FeOOH , apresentaram dimensões nanométricas de 85,47; 16,37 e 22,44 nm e área BET de 15,6; 51,4 e 55,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente, confirmando serem nanopartículas. Apesar da área BET do Mn_2O_3 ser, significativamente, menor, em relação aos outros catalisadores utilizados, este apresentou a maior atividade catalítica.

De acordo com os resultados apresentados no decorrer deste trabalho, o catalisador Mn_2O_3 apresentou melhor atividade catalítica entre os catalisadores estudados para a degradação de um efluente simulado de refinaria de petróleo (ESRP), segundo as condições experimentais utilizadas, de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem.

Os compostos orgânicos presentes no ESRP foram facilmente oxidados pela ação do ozônio, sendo que a razão entre a velocidade de mineralização e a velocidade de oxidação parcial aumentou com o aumento do pH.

A ozonização catalítica heterogênea com os catalisadores de Mn_2O_3 , CeO_2 e FeOOH , em suspensão aumentou consideravelmente a remoção de compostos orgânicos presentes no ESRP sob condições ácidas em pH 5,5 e o aumento da dosagem de catalisador não exerceu um efeito apreciável de aumento de degradação de matéria orgânica, assim, foi confirmada a dosagem ótima de catalisador em $0,25 \text{ g L}^{-1}$.

O efeito catalítico do catalisador Mn_2O_3 sobre a ozonização de compostos orgânicos no ESRP iniciou-se com a adsorção de O_3 , seguida de sua decomposição catalítica, produzindo radicais livres ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$, $\bullet\text{O}_2$). Este efeito é dependente da quantidade de grupos hidroxilas e água quimiosorvida na superfície sólida, que por sua vez depende do pH e do número de sítios ativos disponíveis para a reação, confirmados através da dosagem ótima de catalisador encontrada. A proporção da taxa de mineralização para a taxa de oxidação química aproximou-se de 1 à medida que o pH diminuiu ou a dosagem do catalisador aumentou, devido à formação de grandes quantidades de radicais livres, que degradam os compostos orgânicos.

Os catalisadores Mn_2O_3 e FeOOH foram imobilizados na superfície de membranas cerâmicas de ultrafiltração produzindo uma diminuição da permeabilidade da membrana devido ao aumento da resistência ao escoamento causado pela deposição das partículas nos poros da membrana.

A deposição *layer-by-layer* das nanopartículas de FeOOH e Mn₂O₃, resultou na produção de membranas estáveis às condições de operação de permeação do soluto. Na presença de ozônio, observou-se que o fluxo de permeado permaneceu inalterado por um tempo maior de filtração do que com o uso da membrana não catalítica, indicando que as reações superficiais com ozônio poderiam contribuir para a diminuição do *fouling* e aumento do tempo de vida útil da membrana.

A permeação do ESRP na membrana cerâmica sem catalisador ou com catalisador (M-FeOOH ou M-Mn₂O₃), com e sem aplicação de ozônio, ao sistema híbrido, indicou que a retenção física é desprezível. A membrana catalítica mostrou-se como um potencial meio de separação, visto que as constantes de velocidades dos processos foram muito semelhantes, porém, nas condições reacionais estudadas, como não houve tempo suficiente para ocorrer a degradação dos compostos antes que o permeado passasse pela membrana, e o tempo de contato do catalisador e ozônio com a solução, foi menor quando comparado à reação em suspensão, as reações do Processo Híbrido não apresentaram uma maior remoção de COT e DQO como era esperado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sintetizar um catalisador de Mn_2O_3 para comparação com o catalisador commercial utilizado neste trabalho;
- Avaliar a dosagem de catalisador para os valores de pH 4,0 e 8,5, comparando com os resultados realizados em pH 5,5 e 7,0;
- Realizar estudo utilizando sequestrante de radicais hidroxila, como o t-butanol, para determinar se ocorrem mudanças na velocidade da reação;
- Determinar o consumo de ozônio para cada catalisador estudado a fim de avaliar o custo/benefício do processo;
- Avaliar o efeito do aumento de camadas de catalisador através da técnica *layer-by-layer* na membrana, para se obter um estudo da dosagem ótima de catalisador;
- Realizar análises de MEV nas membranas impregnadas com 40 camadas de catalisador, com a finalidade de verificar a quantidade de massa de catalisador impregnada, efetivamente na membrana;
- Avaliar o Processo Híbrido com sistema de reciclo de permeado, a fim de se aumentar o tempo da solução com o ozônio e o catalisador impregnado na membrana, pelo mesmo tempo de reação utilizado no processo em suspensão;
- Utilizar um efluente real de refinaria de petróleo, nas mesmas condições reacionais estudadas.

REFERÊNCIAS

- ABBASI, M., MIRFENDERESKI, M., NIKBAKHT, M., GOLSHENAS, M., MOHAMMADI, T. Performance study of mullite and mullite-alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment. **Desalination**, v. 259, n. 1, p. 169-178, 2010.
- ABDEDAYEM, A.; GUIZA, M.; ABDELMOTTALEB, O. Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: Effect of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 100-109, 2015.
- AKBARI, B.; PIRHADI TAVANDASHTI, M.; ZANDRAHIMI, M. Particle size characterization of nanoparticles – a practical approach. **Iranian Journal of Materials Science & Engineering**, v. 8, p. 48-56, 2011.
- ABDELWAHAB, O., AMIN, N. K., EL-ASHTOUKHY, E-S. Z. Removal of phenol from oil refinery wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 711-716, 2009.
- ALICIEO, T. V. R., MENDES, S. M., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D., ALVES, J. A. Avaliação do fouling na microfiltração de cerveja – estudo das resistências. **Acta Scientiarum Technology**, v.29, n. 2, p. 151-156, 2007.
- ALMASI, A.; DARGAHI, A.; AMRANE, A., FAZLZADEH, M.; MAHMOUDI, M.; HASHEMIAN, M. Effect of retention time and the phenol concentration on the stabilization pond efficiency in the treatment of oil refinery wastewater. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 23, p. 2541-2549, 2014.
- ALMEIDA, E., ASSALIN, R., ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.27, n. 5, p. 818-824, 2004.
- ANDERSEN, S. L. F.; FLORES, R. G.; MADEIRA, V. S.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Synthesis and Characterization of Acicular Iron Oxide Particles Obtained from Acid Mine Drainage and Their Catalytic

Properties in Toluene Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 767-774, 2011.

ANDERSON, M. A., GIESELMANN, M. J., XU, Q. Titania and alumina ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 39, p. 243-258, 1988.

ALVA-ARGÁEZ, A. A., KOKOSSIS, A.C., SMITH, R. The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v.128, n.1, p. 33-46, 2007.

AN, H. B.; KIM, J. M.; JUNG, J.; BAE, G-N.; JEON, J-K.; PARK, S. H.; PARK, Y-K. Catalytic oxidation of benzene using mesoporous Mn_2O_3 . **Journal of Nanoscience and nanotechnology**, v. 13, p. 7472-7476, 2013.

ANAND, S.; HASSAN, A.; AVADHANULA, M. The effects os biofilms formed on whey reverse osmosis membranes on the microbial quality of the concentrated product. **International Journal of Dairy Technology**, v. 65, p. 451-455, 2012.

ANDREOZZI, R.; INSOLA, A.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R.; TUFANO, V. The use of manganese dioxide as heterogeneuos catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution. **Applied Catalysis A**, v. 138, p. 75-81, 1996.

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

ARONNIEMI, M.; SAINO, J.; LAHTINEN, J. Characterization and gas-sensing behavior of an iron oxide thin film prepared by atomic layer deposition. **Thin Solids Films**, v. 516, p. 6110-6115, 2008.

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.

AUDENAERT, W. T. M.; VANDIERENDONCK, D.; VAN HULLE, S. W. H.; NOPENS, I. Comparison of ozone and $HO\bullet$ induced

conversion of effluente organic matter (EfOM) using ozonation and UV/H₂O₂ treatment. **Water Research**, v. 47, p.2387-2398, 2013.

BAI, Z.; YANG, Q.; WANG, J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms, **Chem. Eng. J.** v. 300, p. 169-176, 2016.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**, 2ª edição, Ed. John Wiley & Sons Ltda, 2004.

BARBOSA, F. L. **Regulamentação do reuso de água em refinarias – análise do modelo americano e perspectivas para o cenário nacional**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BELTRÁN, F.; RIVAS, F.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. A TiO₂/Al₂O₃ 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**. 1º ed. Spain: Lewis Publishers, 2004.

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

BERNAL, S., KASPAR, J., TROVARELLI, A. Recent Progress in Catalysis by Ceria and related compounds, **Catalysis Today**, v. 50, 1999.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E. Membrane Technology: Latest Applications in the Refinery and Petrochemical Field. **Petroleum Chemistry**, v. 50, p. 271-282, 2010)

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.

BILSTAD, T.; ESPEDAL, E. Membrane Separation of Produced water. **Water Science and Technology**, v. 34, p. 239-246, 1996.

BYUN, S., DAVIES, S. H., ALPATOVA, A. L., CORNEAL, L. M., BAUMANN, M. J., TARABARA, V. V., MASTEN, S. J. Mn oxide coated catalytic membranes for a hybrid ozonation-membrane filtration: Comparison of Ti, Fe and Mn oxide coated membranes for water quality, **Water Research**, v. 45, n.1, p. 163-170, 2011.

CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; GIMENO, O.; ACEDO, B.; RIVAS, F. J. Ozonation of phenolic wastewaters in the presence of a perovskite type catalyst, **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 74, p. 203-210, 2007.

CHEN, M.; ZHENG, H.; SHI, C.; ZHOU, R.; ZHENG, X. Synthesis of nanoparticle Ce–Mg–O mixed oxide as efficient support for methane oxidation. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 237, p. 132-136, 2005.

CHEN, H-W.; KUO, Y-L.; CHIOU, C-S.; YOU, S-W.; MA, C-M.; CHANG, C-T. Mineralization of reactive Black 5 in aqueous solution by ozone/H₂O₂ in the presence of a magnetic catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p. 795-800, 2010.

CHEN, X.; CARABINEIRO, S. A. C.; TAVARES, P. B.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Catalytic oxidation of ethyl acetate over La-Co and La-Cu oxides. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 344-355, 2014

CHEN, S.; YU, J.; WANG, H.; YU, H.; QUAN, X. A pilot scale coupling catalytic ozonation-membrane filtration system for recirculating aquaculture wastewater treatment. **Desalination**, v. 363, p. 37-43, 2015.

CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams wastewater treatment and waste reduction. **Journal of Membrane Science**, v. 151, n.1, p.13-18, 1998.

CHOI, H., SOFRANKO, A. C., DYONISIUS, D. Nanocrystalline TiO₂ Photocatalytic membranes with a hierarchical mesoporous multilayer structure: synthesis, characterization and multifunction. **Advanced Functional Materials**, v. 16, p.1067-1074, 2006.

CHOI, H., STRATHATOS, E., DYONISIUS, D. Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. **Desalination**, v. 207, p.199-206, 2007.

CIARAPICA, F. E.; GIACCHETTA, G. Managing the condition-based maintenance of a combined-cycle power plant: An approach using soft computing techniques. **Journal of Loss Prevention**, v. 19, p. 316-325, 2006.

COELHO, A., CASTRO, A.V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA, G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n.1, p. 178-184, 2006.

CORNEAL, L. M., BAUMANN, M. J., MASTEN, S. J., DAVIES, S. H. R., TARABARA, V. V., BYUN, S. Mn oxide coated catalytic membranes for hybrid ozonation-membrane filtration: Membrane microstructural characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 369, p. 182-187, 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides. Structure, properties, reaction, occurrences and uses.** Wiley-VCI, 2003.

COT, L.; AYRAL, A.; DURAND, J.; GUIZARD, C.; HOVNANIAN, N.; JULBE, A. and LARBOT, A. Inorganic Membranes: Preparation, Characterization, And Specific Applications. *Ind. Cer.*, v.8, no1, 1988.

COTE, R.P. **The effects of petroleum refinery liquid wastes on aquatic life, with special emphasis on the Canadian environment**, National Research Council of Canada. NRC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6, n. 15021, 77 páginas, 1976.

CRC, 1985, **Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)**. Edited by R.C.West, M.J.Astle, and W.H. Beyer. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.

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.

DEMIRCI, S., ERDOGAN, B., OZCIMDER, R. Wastewater treatment at the petroleum refinery Kirikkale Turkey using some coagulant and

Turkish clays as coagulant aids, **Water Research**, v. 32, p. 3495-3499, 1998.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**, Ed. E-papers, 2008.

DING, L.; AL-AKOUM, O.; ABRAHAM, A.; JAFFRIN, M. Y. Milk protein concentration by ultrafiltration with rotating disk modules. **Desalination**, v. 144, p. 307-311, 2002.

DING, Y.; SHEN, X.; SITHAMBARAM, S.; GOMEZ, S.; KUMAR, R.; CRISOSTOMO, V. M. B.; SUIB, S.; AINDOW, M. Synthesis and catalytic activity of cryptomelane-type manganese dioxide nanomaterials produced by a novel solvent-free method. **Chem. Mater.**, v. 17, p. 5382-5389, 2005.

DING, X., FAN, Y., XU, N. A new route for the fabrication of TiO₂ ultrafiltration membranes with suspension derived from a wet chemical synthesis, **Journal of Membrane Science**, v. 270, p. 179-186, 2006.

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

DOSE, W. M.; DONNE, S. W. Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition. **Materials Science and Engineering: B**, v. 176, p. 1169-1177, 2011.

DUDASOVA, H.; DERCOA, J.; SUMEGOVAA, L.; DERCOVAB, K.; LASZLOVAB, L. Removal of polychlorinated biphenyl congeners in mixture Delor 103 from wastewater by ozonation vs/and biological method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 54-61, 2017.

DURIYABUNLENG, H.; PETMUNEE, J.; MUANGNAPOH, C. Effects of the ultrasonic waves on microfiltration in plate and frame module. **J Chem Eng Jpn.**, v. 34, p. 985-989, 2001.

EBRAHIMI, M., WILLERSHAUSEN, D., ASHAGHI, K. S., ENGEL, L., PLACIDO, L., MUND, P., BOLDUAN, P., CZERMAK, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient

oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 250, n. 1-2, p. 991-996, 2010.

EBRAHIMI, S.; ROBERTS, D. J. Sustainable nitrate-contaminated water treatment using multi cycle ion-exchange/bioregeneration of nitrate selective resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 262, p. 539-544, 2013.

EBRAHIMI, M.; SHAMS ASHAGHI, K., ENGEL, L.; WILLERSHAUSSEN, D.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 245, p. 533-540, 2009.

EINAGA, H.; YAMAMOTO, S.; MAEDA, N.; TERAOKA, Y. Structural analysis of manganese oxides supported on SiO₂ for benzene oxidation with ozone. **Catalysis Today**, v. 242, p. 287-293, 2014.

EMANI, S.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. K. Microfiltration of oil-water emulsions using low cost ceramic membranes prepared with the uniaxial dry compaction method. **Ceramics International**, v. 40, p. 1155-1164, 2014.

ELMALEH, S., GHAFFOR, N. Upgrading oil refinery effluents by cross-flow ultrafiltration. **Water Science Technology**, v. 34, n. 9, p. 231-238, 1996.

EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M. A. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on Date-Pit activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 750-757, 2009a.

EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., AL-LOBANEY, A., MAKHLOUF, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p.180-185, 2009b.

EL-NAAS, M.H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 997-1005, 2010.

ERNST, M.; LURROT, F.; SCHROTTER, J-C. Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. **Appl. Catal. B-Environ**, v. 47, p. 15–25, 2004.

FARIA, P. C. C., MONTEIRO, D. C. M., ÓRFÃO, J. J., PEREIRA, M. F. R. Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. **Chemosphere**, v. 74, p. 818-824, 2009.

FELIX, J.P.L. **Remoção de DQO e Fenóis totais presentes em efluentes de indústria petrolífera utilizando reatores de leito fixo e fluxo contínuo inoculados com *Aspergillus niger* AN400**. In: KATO, M.T. Gestão e tratamento de resíduos líquidos gerados na cadeia produtiva do petróleo: 1ª coletânea de trabalhos técnicos – Recife, p. 183-198, 2006.

FRATILA-APACHITEI, L. E., KENNEDY, M. D., LINTON, J. D. Influence of membrane morphology on the flux decline during dead-end ultrafiltration of refinery and petrochemical waste water. **Journal of Membrane Science**, v. 182, p. 151-159, 2001.

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.

GAO, Y., MUCCI, A. Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in 0.7 M NaCl solution. **Geochimical Cosmochim. Acta**, v. 65, p. 2361-2378, 2001.

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, p.229-235, 2004.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A. **Ozone in overview. p. 5-35. In: Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application**. Wiley-Vch., Weinheim, Germany, 2000.

GRUTTADAURIA, M., LIOTTA, L. F., CARLO, G. PANTALEO, G. DEGANELLO, G., MEO, P. L. Oxidative degradation properties of Co-based catalysts in the presence of ozone. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 281-289, 2007.

GUIMARÃES, I. R., OLIVEIRA, L. C. A.; QUEIROZ, P. F.; RAMALHO, T. C.; PEREIRA, M.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A**, v. 347, p. 89-83, 2008.

GURNHAM, C. F. **Industrial Wastewater Control**, 1^{ed.}, New York, Academic Press, 1965.

GONÇALVES, A.; Silvestre-Albero, J.; Ramos-Fernández, E. V.; Serrano-Ruiz, J. C.; Órfão, J. J. M.; Sepúlveda-Escribano, A.; Pereira, M. F. R. Highly dispersed ceria on activated carbon for the catalyzed ozonation of organic pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 113–114, p. 308–317, 2012.

GUO, J.; HU, J.; TAO, Y.; ZHU, J.; ZHANG, X. Effect of ozone on the performance of a hybrid ceramic membrane-biological activated carbon process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, 783-791, 2014.

GUO, Y.; XU, B.; QI, F. A novel ceramic membrane coated with MnO₂-Co₃O₄ nanoparticles catalytic ozonation for benzophenone-3 degradation in aqueous solution: Fabrication, Characterization and Performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 381-389, 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 1997.

HAMZA, A., PHAM, V. A., MATSUURA, T., SANTERRE, J. P. Development of membrane with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, v. 131, p. 217-227, 1997.

HARA, R. V.; MARIN-MORALES, M. A. In vitro and in vivo investigation of the genotoxic potential of waters from rivers under the influence of a petroleum refinery (São Paulo State - Brazil).

Chemosphere, v. 174, p. 321e330, 2017.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 97th ed., CRC Press, 2016.

HE, Y.; WANG, X.; XU, J.; YAN, J.; GE, Q.; JIAN, L. Application of integrated ozone biological aerated filters and membrane filtration in water reuse of textile effluents. **Bioresource Technology**, v.133, p.150-157, 2013.

HO, H. L.; CHAN, W. K.; BLONDY, A.; YEUNGA, K. L.; SCHROTTER, J-C. Experiment and modeling of advanced ozone membrane reactor for treatment of organic endocrine disrupting pollutants in water. **Catalysis Today**, v.193, p.120–127, 2012.

HONG, A., FANE, A. G., BURFORD, R. The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. **Desalination**, v.144, p.185-191, 2002.

HU, X., BEKASSY-MOLNAR, E., VATAI, G. Study of ultrafiltration behaviour of emulsified metalworkings fluids. **Desalination**, v. 149, p. 191-197, 2002.

HUANG, X.; LI, X.; PAN, B.; LI, H.; ZHANG, Y.; XIE, B. Self-enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs. **Water Res.**, v. 73p. 9-16, 2015.

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.

HUIMIN, M.; Hakimb , L. F.; Bowman, C. N.; DAVIS, R. H. Factors affecting membrane fouling reduction by surface modification and backpulsing. **Journal of Membrane Science**, v. 189, p. 255-270, 2001.

IKEHATA, K., NAGHASHKAR, N.J., EL-DIN, M.G. Degradation of aqueous

pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. **Ozone: Science Technology**, v. 28, p.353-414, 2006.

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.

IOJOIU, E. E., LANDRIVON, E., RAEDER, H., TORP, E. G., MIACHON, S., DALMON, J-A. The "Watercatox" process: Wet air oxidation of industrial effluents in a catalytic membrane reactor: First report on contactor CMR up-scaling to pilot unit. **Catalysis Today**, v. 118, p. 246-252, 2006.

JAMES, B. J.; CHEN, J. **Membrane fouling during filtration of milk-a microstructural study**. *J Food Eng.*, v.60, p.431-437, 2003.

JI, Y. **Membrane technologies for water treatment and reuse in the gas and petrochemical industries**. School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai, P.R. China *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment*, 2015.

JIN, M.; KIM, J. W.; KIM, J. M.; JURNG, J.; BAE G-N.; JEON, J-K.; Y.-K. PARK, Y-K. Effect of calcination temperature on the oxidation of benzene with ozone at low temperature over mesoporous α - Mn_2O_3 . **Powder Technol.**, v. 214, p. 458-462, 2011.

JIANG, H.; WANG, H.; WERTH, S. SCHIESTEL, T.; CARO, J. Simultaneous Production of Hydrogen and Synthesis Gas by Combining Water Splitting with Partial Oxidation of Methane in a Hollow-Fiber Membrane Reactor. **A Journal of the Gessellschaft Deutcher Chemiker**, v. 47, p. 9341-9344, 2008.

KARNIK, B.; DAVIES, S. H.; BAUMANN, M. J.; MASTEN, S. J. Fabrication of Catalytic Membranes for the Treatment of Drinking Water Using Combined Ozonation and Ultrafiltration. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 7656-7661, 2005.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROKI, 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.

KHUNTIA, S.; MAJUMDER, S. K.; GHOSH, P. Catalytic ozonation of dye in a microbubble system: Hydroxyl radical contribution and effect of salt. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 4, p. 2250-2258, 2016.

KILBOURN, B.T. **A Lanthanide Lanthology. Molycorp**, White Plains, Nova Iorque, 1993.

KIM, J., DAVIES, S. H. R., BAUMANN, M., TARABARA, V. V., MASTEN, S. J. Effect of ozone dosage and hydrodynamic conditions on the permeate flux in a hybrid ozonation-ceramic ultrafiltration system treating natural Waters. **Journal Membrane Science**, v. 311, p. 165-172, 2008.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at mg LL1 initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water research**, v. 44, p. 545-554, 2010.

KNOPP, G.; PRASSE, C.; TERNES, T.; CORNEL, P. Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters. **Water Research**, v. 100, p. 580-592, 2016.

KOH, S. M., DIXON, J. B. Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3-4, p. 111-122, 2001.

KOLTUNIEWICZ, A. B., FIELD, R. W., ARNOT, T. C. Cross-flow and dead – end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 193-207, 1995.

KOMULSKI, M., VIDAL, S. D., MACZKA, E., ROSENHOLMB, J. B. Morphology of synthetic goethite particles. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 271, p. 261-269, 2004.

KUMAR, R. V.; GHOSHAL, K. A.; PUGAZHENTI, G. Elaboration of novel tubular ceramic membrane from inexpensive raw materials by extrusion method and its performance in microfiltration of synthetic oily wastewater treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 490, p. 92–102, 2015.

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

LEDAKOWICZ, S., SOLECKA, M., ZYLLA, R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. **Journal of Biotechnology**, v. 89, n. 2-3, p.175-184, 2001.

LEE et al., 2014: 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 e LEITNER, 1999: 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.

LEIKNES, T. e SEMMENS, M. J. Membrane filtration for preferential removal of emulsified oil from water. **Water Science & Technology**, v. 41, n. 10-11, p. 101-108, 2000.

LI et al., 2004: 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, Y., YAN, L., XIANG, C., HONG, L.J. Treatment of oily wastewater by organic–inorganic composite tubular ultrafiltration (UF) membranes. **Desalination**, v. 196, p. 76-83, 2006.
- LIM, H. N., CHOI, H., HWANG, T. M., KANG, J. W. Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism. **Water Research**, v. 36, p. 219-229, 2002.
- LIN, S. H. & LAN, W. J. Waste oil/water emulsion treatment by membrane process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 59, p. 189-199, 1998.
- LIN, S. S., CHANG, D. J., WANG, C.H., CHEN, C. C. Catalytic wet air oxidation of phenol by CeO₂ catalyst - effect of reaction conditions. **Water Resersearch**, v. 37, p. 793-800, 2003.
- LIN, C. K., TSAI, T. Y., LIU, J. C., CHEN, M. C. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and bac advanced treatment system. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 699-704, 2001.
- LIOTTA, L. F., CARLO, G. D., PANTALEO, G., VENEZIA, A. M., DEGANELLO, G. CO₃O₄/CeO₂ composite oxides for methane emissions abatement: relationship between CO₃O₄/CeO₂ interaction and catalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, p. 217-227, 2006.
- LIU, N.; LIA, L.; McPHERSONA, B.; LEE, R. Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 357–361, 2008.
- LIU, H.; CHEN, T.; ZOU, X.; QING, C.; FROST, R. L. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 115–12, 2013.
- LIU, Y. H.; ZUO, J. C.; REN, X. F.; YONG, L. Synthesis and character of cerium oxide (CeO₂) nanoparticles by the precipitation method. **Metalurgija**, v. 53, p. 463-46, 2014.
- LVOV, Y., MUNGE, B., GIRALDO, O., ICHINOSE, I., SUIB, S. L., RUSLING, J. F. Films of manganese oxide nanoparticles with

polycations or myoglobin from alternate-layer adsorption. **Langmuir**, v. 16, p. 8850-8857, 2000.

LOGANATHAN, K.; CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G. Effects of different pretreatments on the performance of ceramic ultrafiltration membrane during the treatment of oil sands tailings pond recycle water: A pilot-scale study. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 540-549, 2015.

MA, J., GRAHAM, N. J. D. Preliminary Investigation of Manganese-Catalysed Ozonation for the Destruction of Atrazine. **Ozone Science Engineering**, v.19, p. 227-240, 1997.

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

MACHADO, M. B. **Avaliação do Processo de Eletrodialise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, 2008.

MANIGANDAN, R.; SURESH, R.; GIRIBABU, K.; VIJAYALAKSHMI, L.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V. Synthesis, characterization, optical and sensing property of manganese oxide nanoparticles. **AIP Conf. Proc.**, v. 1576, p. 125-127, 2014.

MANSOURI, A. M.; SHAHREZAEI, F.; ZINATIZADEH, A.A.L.; AZANDARYANI, A. H.; PIRSAHEB, M.; SHARAFI, K. Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO₂) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2501–2510, 2014.

MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MARSHALL, A. D; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane fouling by dairyfluids. In: **Fouling and cleaning in pressure**

driven membrane processes. Brussels: International Dairy Federation, cap.1, p. 8-35, 1995.

MARTINS, T. S., HEWER, T. L. R. FREIRE, R. S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2001-2006, 2007.

MARTINS, R.; QUINTA-FERREIRA, R. Screening of ceria based and commercial ceramic catalysts for catalytic ozonation of simulated olive mill wastewaters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 1196–1202, 2009a.

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

MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation processes.** 457 p., Boca Raton, Flórida, EUA, 1994.

MAZID, M. A. Separation and Fractionation of Macromolecular solutions by UF. **Separation Science and Technology**, v.23, p. 2191-2210, 1988.

McDONALD, G. V. Ozone (O₃) **Efficacy on Reduction of *Phytophthora Capsici* in Recirculated Horticultural Irrigation Water**, Dissertação de Mestrado, Texas A&M University, 2007.

McMURRY, J. **Química Orgânica. Tradução da 6ª edição americana.** v. 1, Ed. Cengage Learning, São Paulo, 2010.

METCALF, L. & EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and reuse.** 4th ed. Revisão de George Tchobanoglous, Franklin Burton e David Stensel. New York: Mc Graw-Hill, 2003.

MEULENBERT, W. A., MERTENS, J., BRAM, M., BUCHKREMER, H. P., SOTVER, D., Graded porous TiO₂ membranes for microfiltration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 449-454, 2006.

MOLINARI, R., POERIO, T., ARGURIO, P. Liquid-phase oxidation of benzene to phenol using CuO catalytic polymeric membranes. **Desalination**, v. 241, p. 22-28, 2009.

MOUSSAVI, G.; KHAVANIN, A.; ALIZADEH, R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol_{sep} from saline wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 175–181, 2009.

MOHANDES F.; SALAVATI-NIASARI, M.; REZAEI, M. Preparation of Mn₂O₃ nanostructures with different shapes by a simple solid-state method. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**, v. 26, p. 7013-7019, 2015.

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

MULDER, M. **Basic Principles of Membrane Technology**, 2^a edição, Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1996.

MUSTAFA, **Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica**, Dissertação de Mestrado, UFBA, Salvador, Bahia, 1998.

NASSAR, M. Y.; AMIN, A. S.; AHMED, I. S.; ABDALLAH, S. Sphere-like Mn₂O₃ nanoparticles: Facile hydrothermal synthesis and adsorption properties. **J. Taiwan Inst. Chem. E.**, v. 64, p. 79–88, 2016.

NAWAZ, F.; CAO, H.; XIE, Y.; XIAO, J.; CHEN, Y.; GHAZI, Z.A. Selection of active phase of MnO₂ for catalytic ozonation of 4-nitrophenol. **Chemosphere**, v.168, p. 1457-1466, 2017.

NAWROCKI, J.; KASPRZYK-HORDERN, B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Appl. Catal. B-Environ**, v. 99, p. 27-42, 2010.

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.

NAZZAL, F. F., WIESNER, M. R. pH and ionic strength effects on the performance of ceramic membranes in water filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 93, n.1, p. 91-103, 1996.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. *J Hazard Mater.*, v. 1-3, p. 33-50, 2003.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*. 1a Edição. Elsevier Science B. V., 1995.

NOBREGA, R., HABERT, A.C., BORGES, C.P., **Processos de Separação com Membranas**. Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2003.

NOGUEIRA, A. A. **Biofiltração E Oxidação Avançada Para Tratamento Terciário E Reúso De Efluente De Refinaria De Petróleo**. Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2013.

NOGUEIRA, M. R. C. **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 2009.

OLIVIERO, L., BARBIER, J. J., DUPREZ, D., WAHYU, H., PONTON, J. W., METCALFE, I. S., MANTZANIVOS, D., Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 35, p.1-12, 2001.

ORGE, C. A.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Composites of manganese oxide with carbon materials as catalysts for the ozonation of oxalic acid. **J. Hazard. Mater.**, v. 213-214, p.133–139, 2012.

PADAKI, M.; MURALI, R. S.; ABDULLAH, M.S.; MISDAN, N.; MOSLEHYANI, A.; KASSIM, M.A.; HILAL, N.; ISMAIL, A. F. Membrane technology enhancement in oil–water separation. A review. **Desalination**, v. 357,p. 197–207, 2015.

PAPAGEORGIOU, A.; STYLIANOU, S. K.; KAFFES, P.; ZOUBOULIS, A. I.; VOUTSA, D. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter e Possible implications on the formation of ozonation by-products. **Chemosphere**, v. 170, p. 33-40, 2017.

PARILTI, N. B.; AKTEN, D. Optimization of TiO₂ /Fe(III)/solar UV conditions for the removal of organic contaminants in pulp mill effluents. **Desalination**, v. 265, p. 37-42, 2010.

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.

PELUSO, M. A., GAMBARO, L. A., PRONSATO, E., GAZZOLI, D., THOMAS, H. J., SAMBETH, J. E. Synthesis and catalytic activity of manganese dioxide (type OMS-2) for the abatement of oxygenated VOCs. **Catalysis Today**, v.133, p.487-492, 2008.

PENDERGAST, M. T. M.; HOEK, E. M. V. A review of water treatment membrane nanotechnologies. **Energy Environ. Sci.**, v. 4, p. 1946-1971, 2011.

PEREIRA, M. C., CAVALCANTE, L., MAGALHÃES, F., FABRIS, J. D., STUCKI, W., OLIVEIRA, L. C. A., MURAD, E. Composites prepared from natural iron oxides and sucrose: a highly reactive system for the oxidation of organic contaminants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 962-969, 2011.

PERES, A. L. **Avaliação dos Impactos da Política Nacional de Recursos Hídricos na Gestão Ambiental da Água e Efluentes na Indústria**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

PEREZ, V., MIACHON, S., DALMON, J.-A., BREDESEN, R., PETTERSEN, G., RAEDER, H., SIMON, C. Preparation and characterisation of a Pt/ceramic catalytic membrane. **Separation and Purification Technology**, v. 25, n. 1-3, p. 33-38, 2001.

PERSSON, K. M., GEKAS, V., TRAGARDH, G. Study of membrane compaction and its influence on ultrafiltration water permeability. **Journal of Membrane Science**, v. 100, p. 155-162, 1995.

PIRAS, P. R. F., **Estudos sobre Nitrificação de Efluentes de Refinaria em Biorreatores Triofásicos**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

POPOVIC, S.; DJURIC, M.; MILANOVIC, S.; TEKIC, M. N.; LUKIC, N. Application of an ultrasound field in chemical cleaning of ceramic tubular membrane fouled with whey proteins. **J Food Eng.**, v.101, p. 296–302, 2010.

QIN, W., LI, X., QI, J. Experimental and theoretical investigation of the catalytic ozonation on the surface of NiO-CuO nanoparticles. **Langmuir**, v. 25, p. 8001-811, 2009.

RAEDER, H., BREDESEN, R., CREHAN, G., MIACHON, S., DALMON, J. A., PINTAR, A., LEVEC, J., TORP, E. G. A wet air oxidation process using a catalytic membrane contactor. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 349-355, 2003.

RAHMAN, M.M.; AL-MALACK, M.H. Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater. **Desalination**, v. 191 (1-3):16-26, 2006.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation process in petrochemical industry – a review. **Desalination**, v. 235, p. 199 - 244, 2009.

REZAEI, F.; MOUSSAVIB, G.; BAKHTIARIA, A.R.; YAMINIC, Y. Toluene removal from waste air stream by the catalytic ozonation process with MgO/GAC composite as catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 348–358, 2016.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 2012.

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.

ROSHANI, B.; MCMASTER, I.; REZAEI, E.; SOLTAN, J. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. **Separation and Purification Technology**, v. 135, p.158–164, 2014.

SABOYA, L. V.; MAUBOIS, J. L. Current developments of microfiltration technology in the dairy industry. **Lait**, France, v. 80, n. 6, p. 541-553, 2000.

SAIEN, J., NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2 , p. 491– 495, 2007.

SAIEN, J.; SHAHREZAEI, F. Organic Pollutants Removal from Petroleum Refinery Wastewater with Nanotitania Photocatalyst and UV Light Emission. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-5, 2012.

SALLA, J. S. **Nanopartículas De Óxido De Manganês E Alumínio Aplicadas Como Catalisadores Na Ozonização De Ácidos Húmicos**, Dissertação de Mestrado, UFSC. 2017.

SANTAELLA, S.T.; JÚNIOR, F.C.G.S; GADELHA, D.A.C; COSTA, K.O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I. D. B.; LEITÃO, R. C. **Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com Aspergillus niger**, Engenharia Sanitária Ambiental, v.14, n.1, p.139-148, 2009.

SANTO, C. E.; VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of coagulation-flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 117-123, 2012.

SANTOS, O. S. H. **Reciclagem De Um Resíduo Proveniente Do Beneficiamento De Minério De Manganês**. Dissertação de Mestrado, UFOP, OURO PRETO, MG, 2013.

SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M.C; DUTRA, A. J. B.; PENNA, M. T. M. Manganês. CETEM. Rochas e Minerais Industriais, p. 633-648, Rio de Janeiro, 2008.

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.

SCARATTI, G., Resultados não publicados, 2017.

SCHNEIDER, E. E. **Avaliação De Um Reator De Leito Móvel Com Biofilme Para Tratamento De Efluente Da Indústria Do Petróleo, Com Posterior Ozonização Acoplada A Carvão Ativado Granular Com Biofilme**. Dissertação de Mestrado, COPPE, UFRJ, 2010.

SCWERTMANN, U., CORNELL, R. M. **Iron Oxides in the Laboratory**, 2ª edição, VCH: Weinheim, 2000.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 174–175, p. 277-292, 2015.

SHARIATI, S. R. P., BONAKDARPOUR, B., ZARE, N., ASHTIANI, F. Z. The effect hydraulic retention tie on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7692-7699, 2011.

SILVA, H. L. B. **Uso de membranas microporosas no tratamento de efluentes de um frigorífico de abate de aves**, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 2005.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal, RN, 2008.

STEPNOWSKI P., SIEDLECKA E.M., BEHREND P., JASTORFF B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2167–2172, 2002.

STRINGFELLOW, W. T., ALVAREZ-COHEN, L. Evaluating the relationship between the sorption of PAHs to bacterial biomass and biodegradation. **Water Research**, v. 33, p. 2535-2544, 1999.

SUI M.H., SHENG, L., LU K.X., TIAN, F. FeOOH catalytic ozonation of oxalic acid and the effect of phosphate binding on its catalytic activity. **Appl. Catal. B-Environ.**, v.96, p.94–100, 2010.

SUN, Y., ZHANG, Y., QUAN, X. Treatment of petroleum refinery wastewater by microwave-assisted catalytic wet air oxidation under low temperature and low pressure. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 565-570, 2008.

SURKATTI, R.; EL-NAAS, M.H. Biological treatment of wastewater contaminated with p-cresol using *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel. **Journal of Water Process Engineering**, v. 1, p. 84–90, 2014.

TANG, S.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. New insight into the effect of mixed liquor properties changed by pre- ozonation on ceramic UF membrane fouling in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 670–680, 2017.

TEEKATEERAJEJ, S., NISHINO, J., NOSAKA Y., Design and evaluation of photocatalytic micro-channel reactors using TiO₂-coated porous ceramics. **Journal Materials Science Letters**, v. 179, p. 263-268, 2006.

TEIXEIRA, M.M.C.G.R. **Ultrafiltração no tratamento de água para consumo humano**. 2001. Dissertação de mestrado - Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente, Universidade Nova Lisboa, Lisboa, Portugal.

TEODOSIU, C. C., KENNEDY, M. D., VAN STRATEN, H. A., SCHIPPERS. J. C. Evaluation of Secondary Refinery Effluent

Treatment using Ultrafiltration Membranes. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2172-2180, 1999.

TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMET, A., LEAL, E. S. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, p. 61-64, 2005.

TONG, S. P.; LENG, W. H.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N. Characteristics of MnO₂ catalytic ozonation of sulfosalicylic acid and propionic acid in water. **Ozone: Sci. Eng.**, v. 24, p. 1359-1364, 2003.

TOOR, A. P., VERMA, A., JOTSHI, C. K. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 1, p. 53-60, 2006.

TROVARELLI, A., LEITENBURG, C., BOARO, M., DOLCETTI, G. The utilization of ceria in industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 353-367, 1999.

VATAI, G. N.; KRSTIĆ, D. M.; KORISA, A. K.; GÁSPÁRA, I.L.; TEKIĆ, M.N. Ultrafiltration of oil-in-water emulsion: Comparison of ceramic and polymeric membranes. **Desalination and Water Treatment**, v.3, p.162–168, 2009.

VIANNA, V. B., TORRES, A. R., AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008.

VOSPERNIK, M., PINTAR, A., LEVEC, J. Application of a catalytic membrane reactor to catalytic wet air oxidation of formic acid. **Chemical Engineering Processing**, v. 45, p. 404-414, 2006.

VASUDEVAN, S.; OTURAN, M.A. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. **Environ Chem Lett**, v.12, p. 97–108, 2014.

VILLASEÑOR, J.; REYES, P.; PECCHI, G. Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts. **Catalysis Today**, v.76, p.121–131, 2002.

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment, Estuarine. **Coastal and Shelf Science**, v. 62, pp. 131-140, 2005.

WAKEMAN, R.J.; WILLIAMS, C.J. Additional techniques to improve microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 26, p. 3–18, 2002.

WANG, J. e BAI, Z. Fe-based catalysts for heterogeneous catalytic ozonation of emerging contaminants in water and wastewater. **Chem. Eng. J.**, v. 312, p. 79–98, 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.

WANG, X.; CAO, L.; CHEN, D.; CARUSO, R. A.. Engineering of monodisperse mesoporous titania beads for photocatalytic applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, p. 9421-9428, 2013.

WANG, X. e LI, S. The Ba-hexaaluminate doped with CeO₂ nanoparticles for catalytic combustion of methane. **Catalysis Communicatins**, v. 8, p. 410-415, 2007.

WANG, Z.; CHEN, Z.; CHANG, J.; SHEN, J.; KANG, J.; CHEN, Q. Fabrication of a low-cost cementitious catalytic membrane for p-chloronitrobenzene degradation using a hybrid ozonation-membrane filtration system. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 904-912, 2015.

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

XING, S.; LU, X.; LIU, J.; ZHU, L.; MA, Z.; WU, Y. Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid over manganese oxide supported on mesoporous ceria. **Chemosphere**, v. 144, p. 7-12, 2016.

YAN, L., MA, H., WANG, B., MAO, W., CHEN, Y. Advanced purification of petroleum refinery wastewater by catalytic vacuum

distillation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 1120-1124, 2010.

YAN, H.; CHEN, W.; LIAO, G.; LI, X.; MA, S.; LI, L. Activity assessment of direct synthesized Fe-SBA-15 for catalytic ozonation of oxalic acid. **Separation and Purification Technology**, v.159, p. 1-6, 2016.

YANG, J. K. Removal of Cu (II) by activated carbon impregnated with iron (III), **Colloids and Surfaces: A**, v. 337, p. 154-158, 2009.

YAO, L.; ZHANG, L.; ZHANG, R.; CHOU, S.; DONG, Z. A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 462-470, 2016.

YAVUZ, Y., KOPARAL, A.S., ÖGÜTVEREN, Ü. B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. **Desalination**, v. 258, p. 201-205, 2010.

ZHANG, X., DU, A. J., LEE, P., SUN, D. D., LECKIE, J. O. TiO₂ nanowire membrane for concurrent filtration and photocatalytic oxidation of humic acid in water, **Journal of Membrane Science**, v.3123, p. 44-51, 2008a.

ZHANG, T., LU, J., MA, J., QIANG, Z. Fluorescence spectroscopic characterization of DOM fractions isolated from a filtered river water after ozonation and catalytic ozonation. **Chemosphere**, v. 71, p. 911-921, 2008b.

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

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, J.; YU, H.; QUAN, X.; CHEN, S.; ZHANG, Y. Ceramic membrane separation coupled with catalytic ozonation for tertiary

treatment of dyestuff wastewater in a pilot-scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 301, p. 19-26, 2016a.

ZHANG, Y.; ZHAO, P.; LI, J.; HOU, D.; WANG, J.; LIU, H. A hybrid process combining homogeneous catalytic ozonation and membrane distillation for wastewater treatment. **Chemosphere**, p.134-140, 2016b.

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

ZHANG, T.; LI, W.; CROUÉ, J-P. A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water. **Appl. Catal. B-Environ**, v.121-122, p. 88-94, 2012.

ZHANG, T.; CROUÉ, J-P. Catalytic ozonation not relying on hydroxyl radical oxidation: a selective and competitive reaction process related to metal-carboxylate complexes. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 144, p. 831-839, 2014.

ZHAO, L.; SUN, Z.; Ma J. Novel Relationship between Hydroxyl Radical Initiation and Surface Group of Ceramic Honeycomb Supported Metals for the Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Aqueous Solution. **Envir. Science Technol.**, v. 43, p. 4157-4163, 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.