

Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM
Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas – ICTE
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA

Larielly Regina Santos Silva

Degradação do ácido húmico por processo de ozonização catalítica

Uberaba

2023

Larielly Regina Santos Silva

Degradação do ácido húmico por processo de ozonização catalítica

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação de Ciências e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz

Coorientador: Prof. Dr. Júlio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

Uberaba

2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S581d Silva, Larielly Regina Santos
Degradação do ácido húmico por processo de ozonização catalítica /
Larielly Regina Santos Silva. -- 2023.
74 f. : il., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023
Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz
Coorientador: Prof. Dr. Júlio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

1. Ácido húmico. 2. Catalisadores. 3. Ozonização. I. Luz, Mário Sérgio
da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 628.166.094.3-926.214

LARIELLY REGINA SANTOS SILVA

DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO POR PROCESSO DE OZONIZAÇÃO
CATALÍTICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 28 de agosto de 2023.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz
Orientador - UFTM

Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Membro Titular - UNIUBE

Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Membro Titular - UFTM



Documento assinado eletronicamente por **MARIO SERGIO DA LUZ, Professor do Magistério Superior**, em 28/08/2023, às 11:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º



do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).

Documento assinado eletronicamente por **DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA, Professor do Magistério Superior**, em 28/08/2023, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Roberto Delalibera Finzer, Usuário Externo**, em 29/08/2023, às 11:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1040095** e o código CRC **6F19CBDE**.

Dedico ao eu filho Davi,
minha inspiração.

AGRADECIMENTOS

À Deus. Nosso criador, que fez com que meus objetivos fossem alcançados.

Ao meu filho, Davi, minha luz, minha maior inspiração, por você eu sonho. Obrigada por me escolher para ser sua mãe.

Ao meu marido, Mauro Luiz Begnini, com quem eu compartilho a vida e os grandes sonhos. Sempre estive ao meu lado me incentivando, me ensinando e contribuindo para a construção dessa dissertação.

A minha mãe, Cristiane, você sempre esteve comigo. Obrigada por acreditar em mim e me apoiar.

As minhas irmãs, que mesmo longe me apoiam e são as minhas melhores amigas.

Ao meu orientador, professor Mário Sérgio da Luz, pela dedicação, ensinamento para a construção dessa dissertação.

Ao professor Júlio César de Souza Inácio Gonçalves, pelo apoio e dedicação na coorientação.

À Universidade Federal do Triângulo Mineiro e todos os colaboradores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental pela oportunidade.

Aos colegas do PPGCTA, que foram acolhedores.

Aos professores que participaram das bancas de qualificação e de defesa, foram fundamentais para o aprimoramento do trabalho.

A CAPES pela bolsa de estudo.

O que você sabe não tem valor algum, o
valor está no que você faz com o que sabe.

Bruce Lee

RESUMO

As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica natural no solo e na água, e podem prejudicar a qualidade da água, sendo responsáveis pela cor, sabor e odor das águas naturais. A oxidação por ozonização é capaz de remover eficientemente ligações insaturadas de matéria orgânica, reduzindo a coloração do efluente. Entretanto, o uso de catalisadores tem por objetivo aumentar o rendimento dos produtos e da seletividade das reações químicas e atingir maiores taxas de mineralização da carga orgânica. Nanopartículas de têm sido usadas para remoção de poluentes e apresentam alta atividade catalítica, baixa dissolução de metal, grande área de superfície específica e separação magnética especialmente fácil da água. Desta forma, o objetivo do trabalho é investigar a atividade catalítica dos materiais ferrita de manganês e ferrita de cobalto pelo processo de ozonização catalítica do ácido húmico em diferentes valores de pH, e são apresentados resultados da avaliação do processo catalítico por análises de interação dos materiais com a solução do ácido húmico, redução de carbono orgânico total e redução da cor nos comprimento de onda de UV_{254} e VIS_{400} . A eficiência da ozonização catalítica para remoção da cor do ácido húmico foi de $> 90 \%$ para ambos catalisadores e em todos os valores de pH estudados. Ambos os catalisadores se mostraram eficientes para a mineralização do ácido húmico em pH 9,5, a eficiência da redução de carbono orgânico total utilizando a ferrita de manganês foi 78 % e a ferrita de cobalto com 83 %. Os materiais apresentaram caráter anfóteros, demonstrando propriedades ácido-base dependendo do pH da solução. A ozonização catalítica proporciona rápida degradação e com base nos resultados do scavenger resultados obtidos indicam que os radicais hidroxilas são as espécies oxidativas envolvidas na degradação do ácido húmico.

Palavras-chaves: Ácido húmico; catalisador; ozonização catalítica.

ABSTRAT

Humic substances are the main components of natural organic matter in soil and water, and can impair water quality, being responsible for the color, taste and odor of natural waters. Ozonation oxidation is able to efficiently remove unsaturated bonds from organic matter, reducing the coloration of the effluent. However, the use of catalysts aims to increase the yield of products and the selectivity of chemical reactions and to achieve higher rates of mineralization of the organic load. Nanoparticles that have been used for pollutant removal present high catalytic activity, low metal dissolution, large specific surface area and especially easy magnetic separation from water. Thus, the objective of the work is to investigate the catalytic activity of manganese ferrite and cobalt ferrite materials by the catalytic ozonation process of humic acid at different pH values, and results of the evaluation of the catalytic process by analysis of interaction of the materials with the humic acid solution, removal of total organic carbon and color reduction at UV₂₅₄ and VIS₄₀₀ wavelengths will be presented. The catalytic ozonation efficiency for humic acid color removal was > 90% for both catalysts and at all pH values studied. Both catalysts proved to be efficient for the mineralization of humic acid at pH 9.5, the efficiency of total organic carbon removal using manganese ferrite was 78 % and cobalt ferrite with 83 %. The materials showed amphoteric character, demonstrating acid-base properties depending on the pH of the solution. Catalytic ozonation provides rapid degradation and based on the scavenger results indicate that hydroxyl radicals are the oxidative species involved in the degradation of humic acid.

Keywords: Humic acid; catalyst; catalytic ozonation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de ressonância	19
Figura 2: Reação direta do ozônio de cicloadição segundo o mecanismo de Criegee.....	20
Figura 3: Ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.....	21
Figura 4: Modelo estrutural do ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer.....	28
Figura 5: Ionização em meio aquoso do íon fenóxido.....	29
Figura 6: Reação do fenol em meio básico.....	29
Figura 7: Ionização em meio do ácido carboxílico.....	30
Figura 8: Reação do ácido carboxílico em meio básico.....	30
Figura 9: Representação esquemática para a realização dos experimentos de ozonização; (1): cilindro de oxigênio, (2): gerador de ozônio; (3): reator de vidro sobre agitação; (4): recuperação de gases gerados; (5): banho termostático.....	33
Figura 10: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min; UV ₂₅₄).....	39
Figura 11: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min; VIS ₄₀₀).....	40
Figura 12: Solução do ácido húmico coletada durante o processo de ozonização não catalítica para os tempos de 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4) e 60 min de reação (5).	40
Figura 13: Variação do pH durante a ozonização não catalítica.....	41
Figura 14: Cinética de redução de carbono orgânico total (COT) por ozonização do ácido húmico (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).....	43
Figura 15: Adsorção do ácido húmico na superfície da MnFe ₂ O ₄ ([MnFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L; 1 L/min).....	45
Figura 16: Adsorção do ácido húmico na superfície da CoFe ₂ O ₄ ([CoFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).....	45
Figura 17: Variação do pH durante a adsorção ([MnFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L)	47
Figura 18: Variação do pH durante a adsorção ([CoFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L)	47
Figura 19: pH inicial <i>versus</i> pH final.....	48
Figura 20: Proposta de mecanismo do material M-Fe ₂ O ₄ em meio aquoso.....	49
Figura 21: Mecanismo proposto de interação do ácido húmico com os catalisadores	50
Figura 22: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização catalítica (Catalisador [MnFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, [O ₃]: 1 L/min).....	51
Figura 23: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização catalítica em diferentes pH (Catalisador [CoFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).	52
Figura 24: Cinética da ozonização catalítica para a remoção de carbono orgânico total (COT) em diferentes pH (Catalisador [MnFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, [O ₃] 1 L/min).	53
Figura 25: Carbono Orgânico Total (COT) da ozonização catalítica em diferentes pH (Catalisador [CoFe ₂ O ₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).	54
Figura 26: Remoção do COT do ácido húmico com a scavenger por ozonização não catalítica	57

Figura 27: Remoção do COT do ácido húmico com sequestrado de radical por ozonização catalítica - $MnFe_2O_4$	58
Figura 28: Remoção do COT do ácido húmico com sequestrado de radical por ozonização catalítica - $CoFe_2O_4$	58
Figura 29: Variação do pH durante a ozonização catalítica ($[MnFe_2O_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, $[O_3]$: 1 L/min).	59
Figura 30: Variação do pH durante a ozonização catalítica (Catalisador $[CoFe_2O_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, $[O_3]$: 1 L/min).....	60
Figura 31: Pseudo-primeira-ordem da mineralização do ácido húmico pH 9,5 por ozonização não catalítica e catalítica ($O_3/MnFe_2O_4$; $O_3/CoFe_2O_4$). (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, $[O_3]$: 1 L/min).....	63

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do Ozônio.	19
Tabela 2: $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ como catalisador para degradação de matéria orgânica.	26
Tabela 3: Composição elementar do ácido húmico	27
Tabela 4: Característica da solução de ácido húmico (50 mg/L).	32
Tabela 5: Carbono orgânico total em diferentes pH.	38
Tabela 6: Comparação da eficiência da ozonização catalítica do ácido húmico	55
Tabela 7: Cinética química de reação de primeira ordem.	61
Tabela 8: Cinética química de reação de segunda ordem.	62

LISTA DE ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

A	Fator de frequência
ABS	Absorbância
AH	Ácidos húmicos
C	Concentração final do composto
C ₀	Concentração inicial do composto
C _{O3}	Concentração de ozônio dissolvido
COT	Carbono orgânico total
CoFe ₂ O ₄	Ferrita de cobalto
Ea	Energia de ativação
K	Constante de velocidade
L	Caminho óptico
MnFe ₂ O ₄	Ferrita de manganês
MON	Matéria orgânica natural
O ₃	Ozônio
OH ⁻	Íon hidróxido
·OH	Radical hidroxila
POA	Processos oxidativos avançados
R	Constante universal dos gases
R ²	Coefficiente de determinação
T	Temperatura
t	Tempo
UV ₂₅₄	Absorbância no comprimento de onda de 254 nm
UV-VIS	Ultravioleta-visível
VIS ₄₀₀	Absorbância no comprimento de onda de 400 nm
ε	Absortividade molar

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3 REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1 OZONIZAÇÃO	18
3.1.1 Mecanismos de reação com ozônio	20
3.2 INFLUÊNCIAS NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO	21
3.2.1 Potencial hidrogeniônico – pH	21
3.2.2 Concentração do contaminante	21
3.3 OZONIZAÇÃO CATALITICA	22
3.2.1 Ozonização catalítica homogênea	23
3.2.2 Ozonização catalítica heterogênea	23
3.3 CATALISADORES.....	24
3.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	27
3.4 OZONIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO.....	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 MATERIAIS	32
4.1.1 Ácido húmico	32
4.1.2 Catalisador	32
4.1.3 Reator e ozonizador	32
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Adsorção do ácido húmico sobre os catalisadores	33
4.2.2 Ozonização catalítica e não catalítica	34
4.2.3 Análise do sequestrador de radical	34
4.3 ANÁLISES	34
4.3.1 pH	34
4.3.2 Análises de cor e carbono orgânico total	34
4.4. CINÉTICA QUÍMICA DE DEGRADAÇÃO	35
4.4.1. Cinética de primeira ordem	35
4.4.2. Cinética de segunda ordem	35

4.4.3. Energia de ativação	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 ANÁLISES QUÍMICAS DA ESTRUTURA DO ÁCIDO HÚMICO	38
5.2 EFEITO DO pH NA OZONIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA	39
5.2.1 Intensidade da cor durante a ozonização	39
5.2.2 Análise do pH durante a ozonização.....	41
5.2.3 Eficiência da remoção COT durante a ozonização.....	42
5.3. ADSORÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO SOBRE MnFe ₂ O ₄ E CoFe ₂ O ₄	44
5.3.1. Eficiência de remoção do COT por adsorção	44
5.3.2 Análise do pH durante a adsorção	46
5.3.3. Mecanismo proposto do processo de adsorção do AH sobre os catalisadores.....	49
5.4 REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA	51
5.4.1 Intensidade da cor durante a reação de ozonização catalítica	51
5.4.2 Eficiência da remoção COT durante a reação de ozonização catalítica.....	53
5.4.3. Sequestrador de radicais hidroxilas.....	56
5.4.4. Comportamento do pH na reação de ozonização catalítica.....	59
5.5 CINÉTICA QUÍMICA DA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO	61
6. CONCLUSÃO.....	64
7. PROPOSTAS FUTURAS	65
REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

O acesso confiável à água limpa e acessível é considerado um dos objetivos humanitários mais básicos e continua sendo um grande desafio global. Desta forma, é urgente implementar o tratamento básico de água, uma vez que a infraestrutura de tratamento de água e esgoto muitas vezes é inexistente (QU, ALVOREZ & LI, 2013).

As substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica natural no solo e na água. O principal componente extraível das substâncias húmicas são os ácidos húmicos, que possui uma estrutura complexa e contém grupos funcionais como carboxílico, fenólico, carbonila, hidroxila e metoxila (TRELLU et al., 2016; TANG et al., 2021). Os ácidos húmicos podem prejudicar a qualidade da água, sendo os principais responsáveis pela cor, sabor e odor das águas naturais. Durante a etapa de desinfecção com o uso do cloro pode levar a formação de trihalometanos e ácidos haloacéticos devido ao teor de matéria orgânica nas águas superficiais (TURKAY et al., 2015) e a concentração descontrolada desses subprodutos tem o potencial de representar altos riscos à saúde humana (MOLNAR, 2012). Tecnologias de tratamento de água e efluentes têm sido empregadas para a eliminação de ácido húmico de águas residuais, incluindo métodos de tratamento físico-químico, coagulação e floculação (HUANG et al., 2020), adsorção (WANG et al., 2016; WANG et al., 2021), ozonização catalítica (TURKAY et al., 2015; SALLA, 2017) entre outros.

Os processos de oxidação avançada (POAs) são conhecidos pela sua alta capacidade oxidativa, levando a mineralização dos compostos orgânicos, remoção de corantes e outros compostos recalcitrantes (MARCO S. LUCAS, 2010; GAROMA et al., 2010; SALLA, 2017; HUANG et al., 2017; TAKASHINA et al., 2018; WANG et al., 2018; MATEUS et al., 2022). A aplicação do ozônio em tratamento de água contaminada com orgânicos recalcitrantes tem sido altamente estudada nos últimos anos e tem se mostrado eficaz para a oxidação de contaminantes (MOLNAR, 2012; HUANG et al., 2023). Durante o processo de ozonização, os corantes perdem a cor pela quebra oxidativa dos cromóforos, que é o grupamento responsável pela coloração (CHU & MA, 2000) e até mesmo os mineralizam em produtos simples, como CO_2 e H_2O sob o ataque de espécies altamente reativas como a radical hidroxila não seletivo ($\text{OH}\cdot$) por reações de oxidação, que oxida poluentes orgânicos recalcitrantes resistentes (REKHATE & SRIVASTAVA, 2020; HUANG et al., 2023). O ozônio pode reagir diretamente com substâncias dissolvidas na água ou pode se decompor para formar espécies radicais que reagem com a matéria orgânica (VAN GELUWE et al. 2011).

O grande desafio para tornar a ozonização uma tecnologia de tratamento mais abrangente é atingir maiores taxas de mineralização da carga orgânica, independentemente do pH do meio e da complexidade da matriz. Com essa finalidade, a ozonização catalítica heterogênea é apresentada como a tendência atual da aplicação de ozônio na degradação de poluentes, devido à sua capacidade de melhorar a degradação de poluentes orgânicos refratários na presença de um catalisador sólido (ASSALIN & DURÁN, 2006; WANG et al. 2018; REKHATE & SRIVASTAVA, 2020; TANG et al., 2021). O uso de catalisadores tem por objetivo aumentar o rendimento dos produtos e da seletividade das reações químicas. A adsorção e a decomposição do O_3 na superfície do catalisador estão intimamente relacionadas com o processo de ozonização catalítica (FOGLER, 2009; TURKAY et al., 2015).

Nanopartículas de ferritas (MFe_2O_4 onde $M = Mn, Cu, Co, Ni, Zn,$) têm sido usadas para remoção de poluentes (MARTINEZ & VARGAS, 2018). As nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) e nanopartículas magnéticas de ferrita de manganês ($MnFe_2O_4$) apresentam alta atividade catalítica, baixa dissolução de metal, estrutura cristalina estável, grande área de superfície específica e separação magnética a água especialmente fácil (CAI et al. 2021).

No entanto, poucos estudos usando $CoFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ como catalisadores na reação de ozonização foram relatados na literatura, porém, as ferritas também têm sido estudadas como adsorventes devido à sua magnetização de alta saturação e excelente capacidade química. Os materiais geralmente possuem novas propriedades dependentes do tamanho, diferentes de suas contrapartes grandes, muitos das quais foram exploradas para aplicações em tratamento de água e efluentes (QU, ALVOREZ & LI, 2013). Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo avaliar a atividade catalítica dos materiais ferrita de manganês e ferrita de cobalto pelo processo de ozonização catalítica e serão apresentados resultados da avaliação do processo catalítico por análises resultantes de interação dos materiais com a solução do ácido húmico, redução de carbono orgânico total e redução da cor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem o objetivo de utilizar nanopartículas magnéticas de MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 para investigar a ação catalítica, destes, no processo de tratamento de efluente líquido por ozonização, empregando o ácido húmico como modelo de poluente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os resultados de interação da MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 sobre ácido húmico em diferentes valores de pH;
- Avaliar a eficiência de ozonização não catalítica do ácido húmico em diferentes valores de pH;
- Determinar experimentalmente a atividade catalítica da MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 na degradação por ozonização do ácido húmico em diferentes valores de pH;
- Avaliar a variação do pH durante a ozonização não catalítica e catalítica;
- Determinar experimentalmente a produção de radical livre durante a ozonização não catalítica e catalítica.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A fim de melhorar a eficiência na remoção da cor e redução de compostos orgânicos que possam estar presentes nos efluentes, o processo de oxidação avançado vem sendo utilizado como uma alternativa tecnológica para essa finalidade, as mais amplamente utilizadas são à base de ozônio (O₃) (REKHATE & SRIVASTAVA, 2020; LI et al., 2021; ISSAKA, 2022).

Nos últimos anos os processos de oxidação avançados (POAs) vêm sendo utilizados e são conhecidos pela alta capacidade oxidativa levando a mineralização dos compostos orgânicos. Os POAs são caracterizados pela geração de radicais livres altamente reativos tendo como o principal o radical hidroxila (LUCAS, 2010) que é produzido a partir de oxidantes ou de combinação de fortes oxidantes e em meio alcalino (TAKASHINA, 2018).

3.1 OZONIZAÇÃO

O ozônio é uma agente oxidante, capaz de participar de um grande número de reações com compostos orgânicos e inorgânicos, reagindo rapidamente com compostos orgânicos solúveis, oxidando as moléculas menores ou menos tóxicas. A geração de ozônio pode ser por descarga eletroquímica, por meio de conversão de 3 a 8 % de oxigênio em ozônio em um gerador de ozônio. Nesse processo, as moléculas de oxigênio se decompõem em oxigênio radicalar (O[•]), que se combina com O₂, formando o O₃ (TAKASHINA, 2018), como nas equações químicas (1) e (2):

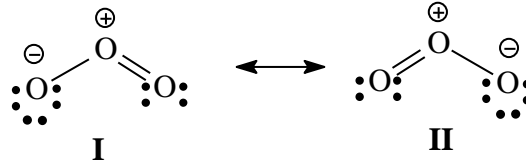


A geração do ozônio é endotérmica e não é espontânea, em razão do ozônio não ser gerado pela ativação térmica do oxigênio, uma vez que o ozônio se decompõe rapidamente quando aquecido (VIDAL, 2003).

O ozônio apresenta uma alta reatividade que pode ser atribuída à configuração eletrônica de sua molécula. A estrutura de ressonância mostrada na Figura 1 mostra a estrutura eletrônica do ozônio. As cargas positivas no átomo de oxigênio central em ambas as estruturas de ressonância explicam o caráter eletrofílico do ozônio. O excesso de carga negativa presente em um dos átomos confere um caráter nucleofílico ao O₃. Essas

propriedades fazem com que o O₃ seja um composto reativo (GELUWE, BRAEKEN & BRUGGEN, 2011).

Figura 1: Estruturas de ressonância



Fonte: Beltran, 2003.

As formas de ressonância da molécula de ozônio conferem algum tipo de polaridade. As diferentes propriedades das moléculas (Tabela 1) como solubilidade, tipo de reatividade das ligações entre outros, são parcialmente devidas à polaridade, que é medida com o momento dipolar. A molécula de ozônio apresenta uma polaridade fraca (0,53 D) provavelmente devido à eletronegatividade dos átomos de oxigênio e aos pares de elétrons compartilhados em alguns dos orbitais que contribuem para o momento dipolar total em direções opostas (BELTRAN, 2003).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do Ozônio.

Propriedade	Valor
Ponto de fusão (°C)	-251
Ponto de ebulição (°C)	-112
Pressão crítica (atm)	54,62
Temperatura crítica (°C)	-12,1
Densidade específica	1.658 mais alto que o ar 1,71 g/cm ³ ; -1183 °C
Densidade crítica (kg/m ³)	436
Calor de vaporização (cal/mol)	2,980
Calor de formação (cal/mol)	33,880
Energia livre de formação (cal/mol)	38,860
Potencial de oxidação (V)	2,07

Fonte: Beltran, 2003.

As reações em cadeia de radicais começam após a decomposição do ozônio pelo processo de transporte de elétrons e as moléculas de ozônio se transformam em radicais livres,

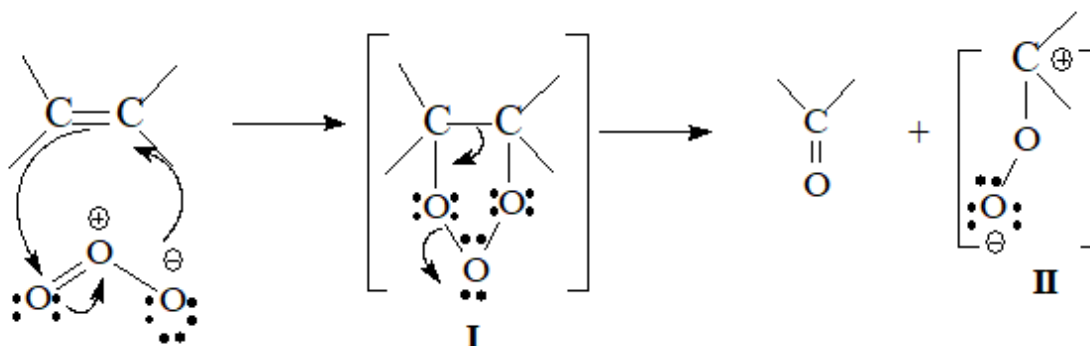
que são mais reativos do que as moléculas de ozônio (TURKAY, INAN & DIMOGLO, 2015).

3.1.1 Mecanismos de reação com ozônio

A princípio, o ozônio ataca seletivamente os grupos funcionais ricos em elétrons dos compostos como alquenos, aminas e compostos aromáticos ativados. O mecanismo de ozonização que envolve preferencialmente o ozônio ocorre sob condições ácidas, nesse modo a reação é pelo ataque direto do ozônio molecular, e o ataque indireto por meio de radicais formados na decomposição do ozônio, ocorre em condições básicas (ASGHAR et al., 2022). Para águas naturais com pH de aproximadamente 7, ambos mecanismos podem estar presente (SALLA, 2017).

O ozônio reage seletivamente em sítios ricos em elétrons (ligações duplas, anéis aromáticos) por cicloadição, Figura 2, e substituição eletrofílica, Figura 3, podendo inclusive romper anéis aromáticos, desta forma o ozônio os transforma em grupos carbonila e carboxila (GELUWE, BRAEKEN & BRUGGEN, 2011).

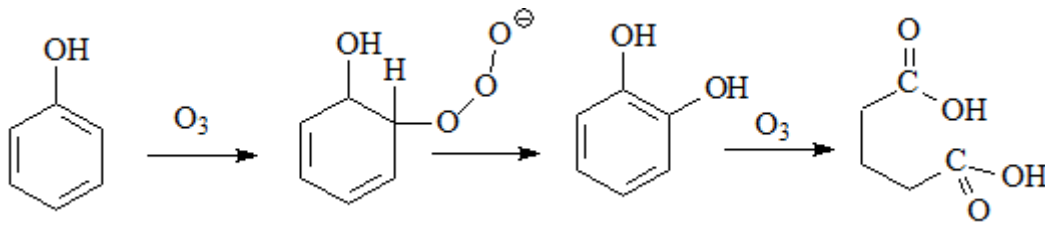
Figura 2: Reação direta do ozônio de cicloadição segundo o mecanismo de Criegee.



Fonte: BELTRAN, 2003 (adaptado).

As reações diretas do ozônio por cicloadição pelo mecanismo de Criegee resultam na combinação de duas moléculas para formar a terceira, na primeira etapa um anel muito forte ou ozonídeo primário é formado. Na segunda etapa isso se quebra para produzir um íon dipolar, na terceira etapa este íon dipolar reage de diferentes maneiras, dependendo do solvente onde a reação se desenvolve e das condições experimental (BELTRAN, 2003).

Figura 3: Ataque eletrofílico do ozônio a um composto aromático.



Fonte: Beltran, 2003 (adptado).

Na reação direta via substituição eletrofílica, o ozônio ataca uma molécula aromática na posição nucleofílica resultando na substituição de uma parte da molécula. A reação de substituição pode acontecer em diferentes pontos nucleofílicos do anel aromático, por exemplo, os grupos de OH^- , NO_2^- , Cl^- ativa ou desativa o anel aromático. Esse tipo de reação é baseado em ozonização de compostos aromáticos tal como fenóis (BELTRAN, 2003).

3.2 INFLUÊNCIAS NO PROCESSO DE OZONIZAÇÃO

3.2.1 Potencial hidrogeniônico – pH

O pH é um dos parâmetros que mais influencia na ozonização e reflete na velocidade de degradação dos compostos (BELTRAN, 2003), afetando diretamente a eficiência do processo (TAKASHINA, 2018).

O grau de decomposição do ozônio é altamente dependente das mudanças do pH (NAWROCKI & FIJOLEK, 2013). Sendo assim, a decomposição do ozônio aquoso aumenta com o aumento do pH (GAROMA, UMAMAHESHWAR & MUMPER, 2010). A característica da ozonização é sua reação com íons hidroxilas (OH^-) para produzir radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), e com o aumento do pH aumentará OH^- na solução, desta forma, a conversão do ozônio em $\text{OH}\cdot$ só pode se tornar relevante em valores de pH mais alcalinos, mais precisamente, $\text{pH} \geq 9$ (ASGHAR et al., 2022).

Em níveis de pH mais baixos, a decomposição do ozônio aquoso ocorre muito lentamente, e a remoção de poluentes diluídos da solução aquosa se deve principalmente à reação com o ozônio aquoso (GAROMA, UMAMAHESHWAR & MUMPER, 2010).

3.2.2 Concentração do contaminante

A concentração e o tipo de contaminante influenciam no processo, devido aos subprodutos que podem ser formados durante a reação. A presença de matéria orgânica pode interferir como inibidora ou promotora no mecanismo de decomposição do ozônio, produção

de radicais hidroxilas e a alta concentração da matéria orgânica aumenta o consumo de ozônio (TAKASHINA, 2018).

3.3 OZONIZAÇÃO CATALITICA

A oxidação por ozonização é capaz de remover eficientemente ligações insaturadas de matéria orgânica, reduzindo a coloração do efluente, porém ela se mostra fraca em relação a remoção de carbono orgânico dissolvido sob condições econômicas aceitáveis (GELUWE, BRAEKEN & BRUGGEN, 2011). Com isso, vem sendo estudado a utilização de catalisadores para melhorar a eficiência de remoção de poluentes da água por ozonização.

A ozonização catalítica vem sendo estudada como processo de oxidação avançado. A adição de catalisadores, em especial, catalisadores sólidos, pode resultar em uma rápida degradação e mineralização mais efetiva de poluentes orgânicos. Isso ocorre devido à presença de catalisador facilitar a decomposição do ozônio para formar radicais livres mais ativos (WANG & CHEN, 2020).

A presença de íons metálicos aumenta a formação de radicais hidroxilas que possibilitam um aumento na decomposição de substâncias orgânicas presentes (ALMEIDA, 2004), resultando em um aumento da eficiência do processo, mesmo sendo realizado em meio ácido e na presença de compostos sequestradores de radical hidroxila (ASSALIN & DURÁN, 2006).

As propriedades únicas dos nanomateriais e sua convergência com as tecnologias atuais de tratamento de efluentes apresentam grandes oportunidades para revolucionar o tratamento de água (QU, ALVOREZ & LI, 2013). Os processos catalíticos apresentam maior eficiência na remoção de carga orgânica e reduz o consumo de ozônio. Porém, quanto à aplicação do processo catalítico algumas considerações devem ser feitas, como: a dificuldade de reuso dos catalisadores empregados; a solubilidade do catalisador no meio racional; necessidade de utilização de técnicas de remoção dos íons utilizados devido ao caráter do mesmo ou efeitos adversos não desejados (ASSALIN & DURÁN, 2006).

Os processos alternativos de ozonização com o auxílio de catalisadores metálicos são investigados no tratamento de compostos orgânicos. Esses processos podem ser classificados por ozonização catalítica homogênea e ozonização catalítica heterogênea (SALLA, 2017; WANG & CHEN, 2020).

3.2.1 Ozonização catalítica homogênea

A ozonização catalítica homogênea é uma importante tecnologia de tratamento para remoção de compostos refratários, seja pelo processo direto ou indireto. Sendo capaz de atingir elevadas taxas de mineralização de matéria orgânica, principalmente em meio ácido, que não são observado pelo processo de ozonização convencional devido à formação de compostos refratários (ASSALIN & DURÁN, 2006).

Catalisadores homogêneos, para o processo de ozonização catalítica, tais como íons metálicos de Co^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , demonstram alta eficiência na remoção de matéria orgânica e desinfecção bacteriana (MALVESTITI et al., 2019; PSALTOU et al., 2021).

A ozonização catalítica homogênea depende do pH e da concentração dos íons metálicos. WANG & CHEN (2021) apresentaram um mecanismo de reação e afirmaram que os íons metálicos reduzem os radicais hidroxilas. Desta forma, a dosagem do catalisador deve ser otimizada para melhor eficiência de degradação da matéria orgânica.

3.2.2 Ozonização catalítica heterogênea

A reação catalítica heterogênea envolve mais de uma fase, em geral o catalisador é sólido e os reagentes e produtos são líquidos ou gasosos (FOGLER, 2009). 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. Sua principal aplicação é na redução de compostos refratários ao processo de ozonização convencional (ASSALIN & DURÁN, 2006).

Os mecanismos catalíticos possíveis na catálise heterogênea são (NAWROCKI & FIJOLEK, 2013):

- I. O ozônio se adsorve na superfície do catalisador e se decompõe em radicais;
- II. O composto orgânico se adsorve na superfície e as espécies adsorvidas são atacadas por moléculas de ozônio; e
- III. Tanto o ozônio quanto as moléculas orgânicas são adsorvidas na superfície do catalisador.

O processo heterogêneo apresenta algumas vantagens importantes, como a facilidade de separação do meio reacional, a possibilidade do reuso do catalisador, que pode ser interessante do ponto de vista econômico, além disso, a solubilidade do íon metálico no meio aquoso não precisa ser considerada, uma vez que o mesmo encontra-se imobilizado (ASSALIN & DURÁN, 2006). A adsorção e a decomposição do O_3 na superfície do catalisador estão intimamente relacionadas com o processo de ozonização catalítica (TURKAY, INAN & DIMOGLO, 2015).

3.3 CATALISADORES

Catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação química, diminuindo a energia de ativação e sai do processo sem modificações. O uso de catalisadores tem por objetivo aumentar o rendimento dos produtos e da seletividade reações químicas. Dessa forma, muda a velocidade de reações fornecendo um caminho alternativo para a reação (FOGLER, 2009).

Nanopartículas magnéticas têm sido usadas para tratamento de água poluída (VARGAS et al., 2018). Óxido de Ferro (Fe_3O_4) tem sido usado para aplicações de tratamento de água, embora outras ferritas (MFe_2O_4 onde $M = Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mg, Ca$) também tenham sido usadas para remoção de poluentes (MARTINEZ & VARGAS, 2018). Esses nanomateriais possuem alta área superficial e excelente capacidade de adsorção, com isso, têm recebido ampla atenção no campo da adsorção de poluentes e remediação ambiental (ZHANG et al., 2010)

Para uma reação catalítica ocorrer, pelo menos um e frequentemente todos os reagentes devem aderir à superfície do catalisador, essa aderência é conhecida como adsorção (FOGLER, 2009). Os processos de adsorção são categorizados em classes físicas e químicas com base na natureza das forças entre o adsorbato e o adsorvente (MAJD et al., 2022).

A adsorção é empregada como uma etapa para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos no tratamento de água e efluentes. A eficiência dos adsorventes convencionais é geralmente limitada pela área de superfície dos sítios ativos, falta de seletividade e a cinética de adsorção. Os nanoadsorventes oferecem uma melhoria significativa com sua área de superfície específicas extremamente altas e locais de sorção associados, distância de difusão intrapartícula curta e tamanho de poro ajustável e química de superfície (QU, ALVOREZ, & LI, 2013).

A tecnologia de adsorção usando um adsorvente sólido oferece alto desempenho, acessibilidade e uma aplicação ecologicamente correta, como também, a aplicabilidade e desafios da seleção de nanomateriais como adsorventes para a remoção de poluentes da água potável mostra o uso prático de nanoadsorventes em condições de campo (VARGAS et al., 2018). O processo de adsorção acontece quando o poluente que se deseja remover da água, denominado como adsorbato, fica retido na superfície do adsorvente. Atualmente vários adsorventes magnéticos à base de ferrita têm sido explorados para remover poluentes da solução aquosa (CHANG et al., 2020).

A eficiência de adsorção depende de diferentes fatores, como propriedades do adsorvente e do adsorbato, do pH, temperatura, força iônica, tempo de contato, agitação e tamanho da partícula do adsorvente (VARGAS et al., 2018). Materiais como $MnFe_2O_4$ e de $CoFe_2O_4$ têm sido estudados como adsorventes devido às suas magnetização de alta saturação e excelente capacidade química. A adsorção de poluentes em nanopartículas de ferrita tem sido estudada em função do pH, concentração de poluente, tempo de contato e ânions coexistentes (MMELESI, 2021).

ZHANG S. et al. (2010) afirmam que a área específica da $MnFe_2O_4$ é 30 % maior que da $CoFe_2O_4$, porém essa característica não é o principal fator que afeta da adsorção em suas superfícies. A propriedade da superfície, especialmente o grupo de superfície (OH⁻), é significativa e afeta a adsorção. Dessa forma, admita-se que a substituição de Fe^{2+} por Mn^{2+} e Co^{2+} resulta em um aumento significativo das espécies de M-OH em nanomateriais magnéticos.

Devido às suas propriedades físicas e químicas, os óxidos de manganês (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 e Mn_3O_4) têm sido estudados como catalisadores (STOIA, MUNTEAN & MILITARU, 2017).

A $MnFe_2O_4$ é um material magnético que pode ser facilmente separado do meio de reação por um campo magnético externo. Os íons Mn e Fe apresentam funções catalíticas heterogênea no sistema $MnFe_2O_4$ (VARGAS et al., 2018). TANG (2013), utiliza a $MnFe_2O_4$ para remover metais pesados de corpos d'água devido à abundância de grupos hidroxila superficiais em meio aquoso e propriedade magnética. Suas propriedades magnéticas permitem a fácil separação magnética deste catalisador das soluções (CRUZ, 2017).

Assim como a $MnFe_2O_4$, a $CoFe_2O_4$ vem sendo estudada como catalisador para tratamento de água devido às suas propriedades fundamentais, como dureza mecânica, estabilidade química, capacidade de adsorção, atividades fotocatalíticas na degradação de

vários poluentes e potenciais antimicrobianos (MMELESI, 2021). Além disso, os materiais MFe_2O_4 são mesoporoso com suas superfícies cheia de poros (LIU et al., 2018) que podem afetar positivamente o processo de ozonização catalíticas, pela adsorção do poluente e do ozônio.

CAI et al. (2021), utilizaram a $CoFe_2O_4$ como catalisador sólido na ozonização catalítica para a remoção de contaminantes orgânicos emergentes, e afirmam que grupos hidroxila de superfície foram considerados como um fator importante para a decomposição do ozônio e as espécies reativas de oxigênio na superfície do catalisador foram as principais responsáveis pela eliminação do poluente orgânico que apresentou uma taxa de degradação 4 vezes maior em relação a ozonização não catalítica.

Estudos e dados da utilização da $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ como catalisadores para a redução de matéria orgânica da água são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2: $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ como catalisador para degradação de matéria orgânica.

Catalisador	Poluente	Conc. solução	pH	Conc. Catalisador	POA	Tempo de reação	Eficiência	Referência
$MnFe_2O_4$	O -nitrofenol	4 mM	5,8	0,5 g/L	peroxomono sulfato	7 h	70 %	MATEUS et al., 2021
	Melanoidina	300 mg/L	6,9	0,1 g/L	Ozonização catalítica	180 min	51 %	MATEUS et al., 2022
$CoFe_2O_4$	ácido 2-fenilbenzimidaz-ol-5-sulfônico	4 μ M	6,75	0,55 g/L	dissociação do peroxomono sulfato	240 min	75,00%	AL-ANAZI et al., 2018
	ácido clofíbrico	---	4,00	0,2 g/L	Ozonização catalítica	120 min	72,70 %	CAI et al., 2021
	Rodamina B	(50 mg/L)	8,00	10 mg/L	Fotodegradação	100 h	78,89 %	SUN et al., 2019

Logo, de acordo com a literatura, os materiais $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ mostraram atividades catalíticas eficientes e promissores para o tratamento de água. O desempenho catalítico dos materiais pode ser obtido para o tratamento de outros contaminantes e o tratamento de águas superficiais naturais enriquecidas com matéria orgânica. Os estudos

também apresentaram a possibilidade de sua posterior reutilização, devido a sua fácil remoção e mantendo seu desempenho catalítico.

Desta forma, no presente estudo, estes materiais foram utilizados como catalisadores para o processo de ozonização catalítica do ácido húmico, matéria orgânica que foi empregado como modelo de poluente para avaliar a ação catalítica devido sua alta concentração em água superficiais.

3.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As substâncias húmicas têm sido usadas para representar os componentes orgânicos naturais presentes na água, devido a sua origem natural e alta concentração na água. Essas substâncias são resultantes de reações químicas, fotoquímicas e microbiológicas que ocorrem durante degradação da matéria vegetal (TANGERINO & BERNARO, 2005).

A Tabela 3 apresenta a composição elementar do ácido húmico presente em águas naturais.

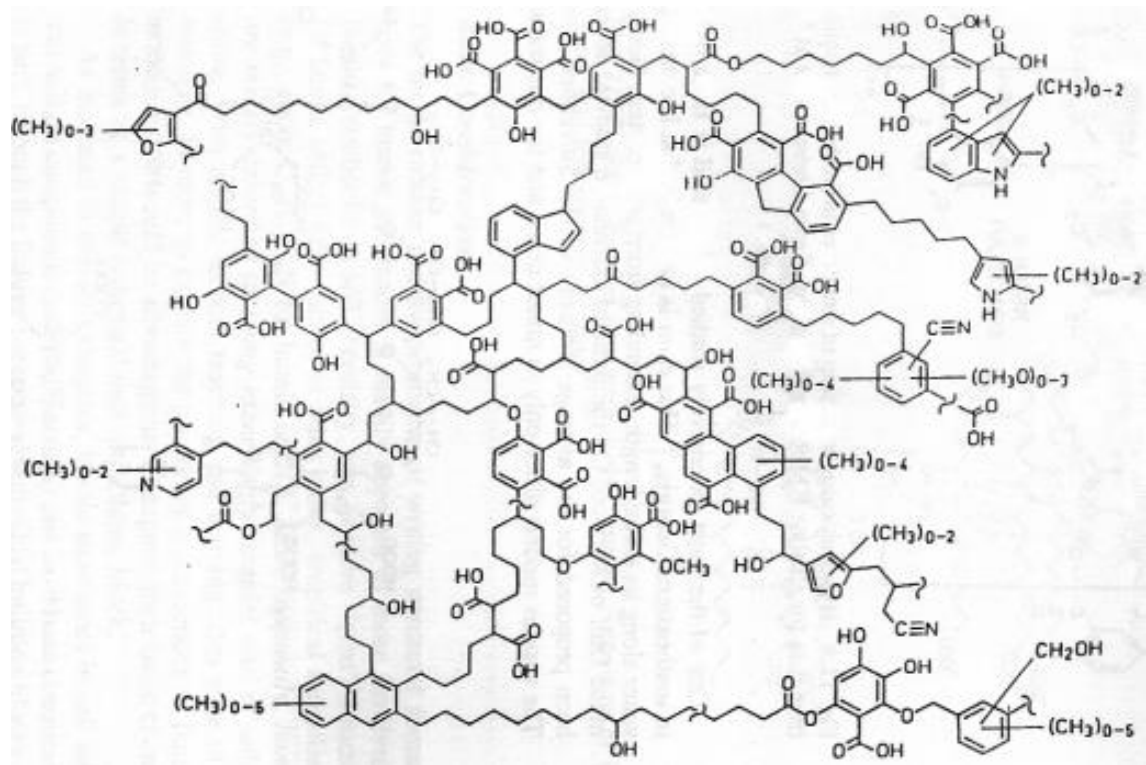
Tabela 3: Composição elementar do ácido húmico

Elemento	(%)
C	57,77
O	33,64
H	4,84
N	2,24
S	1,51

Fonte: TRELLU et al., 2016

As substâncias húmicas presentes na água possuem características muito variáveis, mas em geral são compostas principalmente de carbono orgânico, ácido húmico ($C_{187} H_{186} O_{89} N_9 S$), (2000-500 g/mol) e ácido fúlvico ($C_{135} H_{182} O_{95} N_5 S_2$) (500-200 g/mol) em porcentagens variáveis, dependendo da sua localidade (TRELLU et al. 2016). A Figura 4 apresenta o modelo estrutural do ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).

Figura 4: Modelo estrutural do ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer.

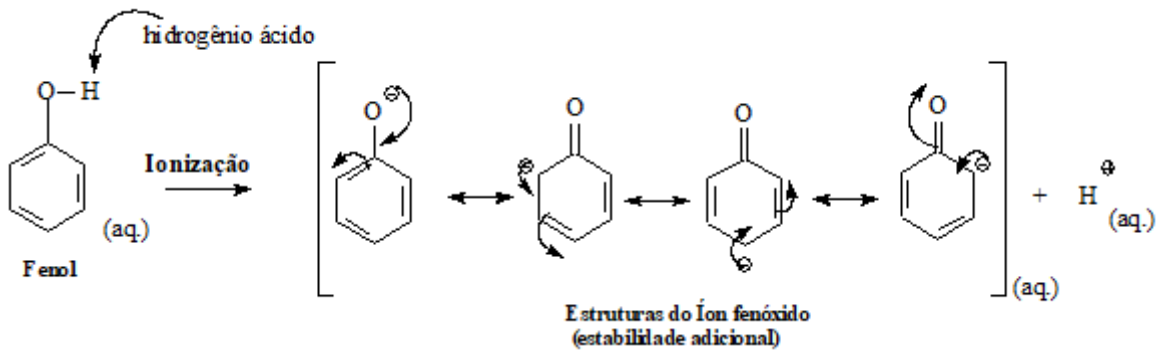


Fonte: SCHULTEN & SCHNITZER, 1993.

As substâncias húmicas são compostos não tóxicos, mas têm influência significativa na seleção, projeto e operação dos processos de tratamento de água. A conformação das substâncias húmicas pode variar significativamente devido as mudanças de pH, concentração de cátions por formar fortes complexos com metais e outros cátions e grande efeito de estabilização na eletrostática (TRELLU et al., 2016).

Os compostos orgânicos apresentam em suas estruturas químicas grupos funcionais que podem alterar as propriedades ácido-base dessas substâncias. Grupamentos orgânicos como fenóis e carboxilas transferem propriedades ácidas aos compostos em função da ionização dessas moléculas quando em meio aquoso. Grupamentos fenólicos e de ácidos carboxílicos sofrem ionização em meio aquoso levando à formação de íons hidrônio ou hidroxônio ($H^+_{(aq)}$ ou H_3O^+) alterando o pH do meio aquoso, conforme pode ser observado na Figura 5. A acidez do grupamento fenol pode ser explicada pela ionização do grupamento OH- quando o fenol está em presença de água (McMURRY, 2016).

Figura 5: Ionização em meio aquoso do íon fenóxido.

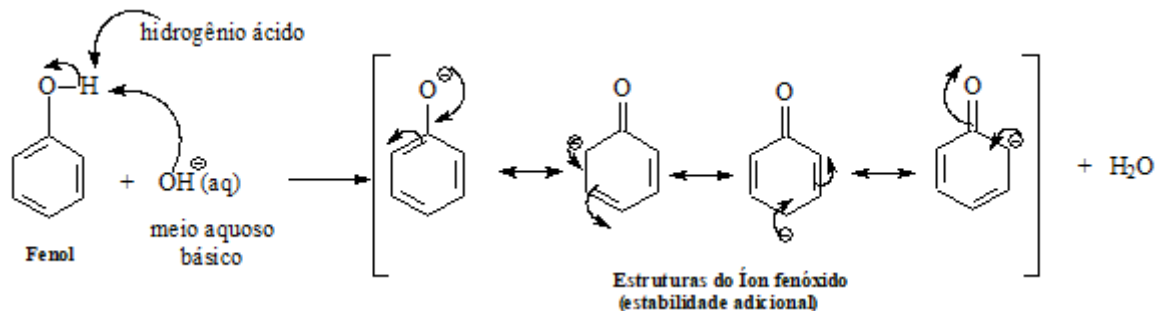


Fonte: McMURRY, 2016. (Adaptada).

Pode-se observar que as estruturas de ressonância do grupamento fenóxido garantem uma estabilidade adicional da base conjugada, onde a carga negativa do oxigênio pode se mover, se deslocalizando no anel aromático. Isso faz com que o hidrogênio do grupamento fenólico tenha propriedades ácidas e sofra ionização quando em meio aquoso.

Como observado na Figura 4, a estrutura química do ácido húmico apresenta vários grupos fenólicos, e em meio aquoso com pH alcalino, a molécula de ácido húmico estará mais ionizada, pois o fenol reage com o grupamento básico, levando a formação do sal e água, e portando mais solúvel em água como apresentado na Figura 6.

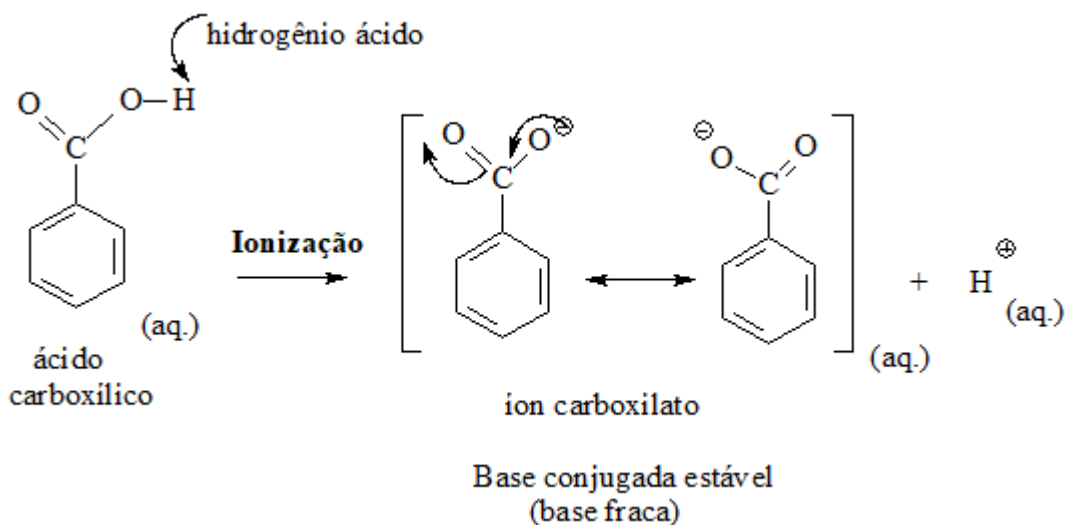
Figura 6: Reação do fenol em meio básico.



Fonte: McMURRY, 2016 (Adaptada).

Na estrutura do ácido húmico também há presença de grupamentos ácidos carboxílicos, quando em meio aquoso também sofrem ionização do próton ácido do grupamento carboxila, levando a formação do ânion carboxilato e íon hidroxônio (H^+), responsável pelo aumento da acidez do meio aquoso. Isso pode ser observado na equação de ionização do ácido benzoico, como apresentado na Figura 7.

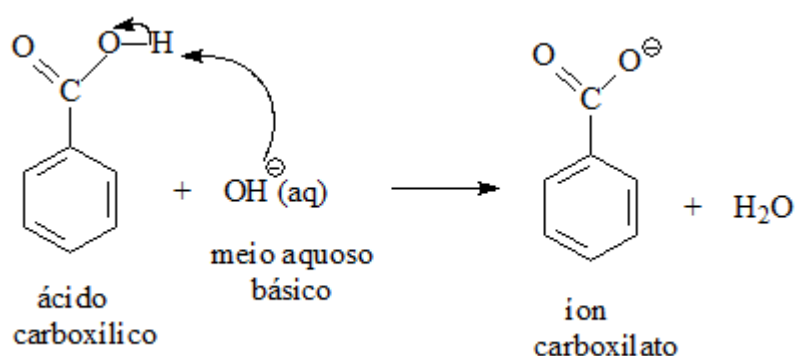
Figura 7: Ionização do ácido carboxílico em meio aquoso.



Fonte: McMURRY, 2016 (Adaptada).

Nesse sentido, é importante salientar também que, dependendo do pH do meio aquoso, esses ácidos sofrem reação ácido-base levando a formação de seus sais, que em presença de água sofrem dissociação, aumentando a solubilidade da substância em água. Observe a reação do ácido benzoico como exemplo em meio aquoso, na Figura 8.

Figura 8: Reação do ácido carboxílico em meio básico.



Fonte: McMURRY, 2016 (Adaptada).

Nesse sentido, meios alcalinos, pH acima de 7,0, favorecem a solubilidade de substâncias ácidas em meio aquoso.

3.4 OZONIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO

A ozonização do ácido húmico pode ser realizada em diferentes valores de pH, o que influencia diretamente no processo de formação de íons hidroxilas. A ozonização é considerada uma técnica eficaz para a remoção de materiais orgânicos e contaminantes presentes em águas e efluentes, devido à ação do radical hidroxila formada durante o processo (TURKAY, INAN, & DIMOGLO, 2015). A presença de íons hidroxilas pode reagir com o ácido húmico, resultando em uma série de transformações químicas que podem afetar o seu comportamento e estrutura (SALLA, 2017). Portanto, compreender como o pH influencia na ozonização do ácido húmico é essencial para a otimização desse processo e para sua aplicação de forma eficiente em sistemas de tratamento de água e efluentes.

A taxa de decomposição do ozônio depende muito da natureza das substâncias presentes na água. A grande abundância de ligações insaturadas em substâncias húmicas facilita a decomposição eficiente desses compostos pelo O₃ (BELTRAN, 2003).

O mecanismo de reação do ozônio aquoso na presença de matéria orgânica pode ocorrer na possibilidade do ozônio reagir diretamente com substâncias dissolvidas na água ou pode se decompor para formar espécies radicalares que reagem com as matérias orgânicas (GELUWE, BRAEKEN & BRUGGEN, 2011). A espécie mais importante produzida com a presença do ozônio é o radical OH• devido ao seu alto potencial de redução padrão (2,80 V), que é ainda maior que o potencial de redução do ozônio (2,07 V) (SHIN, YOON & JANG, 2008).

O caráter eletrofílico do ozônio é responsável pela reação rápida com ligações insaturadas. A rápida reação do ozônio com ligações duplas e anéis aromáticos presentes nas moléculas de matéria orgânica manifesta-se por uma diminuição da densidade óptica em 254 mn durante a ozonização (GELUWE, BRAEKEN & BRUGGEN, 2011).

Quando a ozonização é aplicada sobre o ácido húmico, existem fases gasosa e líquida. No entanto, considera-se que a ozonização catalítica é composta por fases gasosa, líquida e sólida, e neste sistema o ozônio molecular e as moléculas orgânicas se difundem na solução aquática através da superfície do catalisador (TURKAY, INAN & DIMOGLO, 2015).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Ácido húmico

O composto orgânico modelo utilizado neste trabalho foi o ácido húmico adquirido da Sigma-Aldrich (CAS: 68131-04-4). A solução de ácido húmico foi preparada na concentração de 50 mg/L usando água ultrapura e sua caracterização é fornecida na Tabela 4.

Tabela 4: Característica da solução de ácido húmico (50 mg/L).

Parâmetro	Ácido Húmico
pH	6,51
ABS ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0,038
ABS ₄₀₀ (cm ⁻¹)	0,148
COT (mg/L)	15,81

Fonte: Autor, 2023.

4.1.2 Catalisador

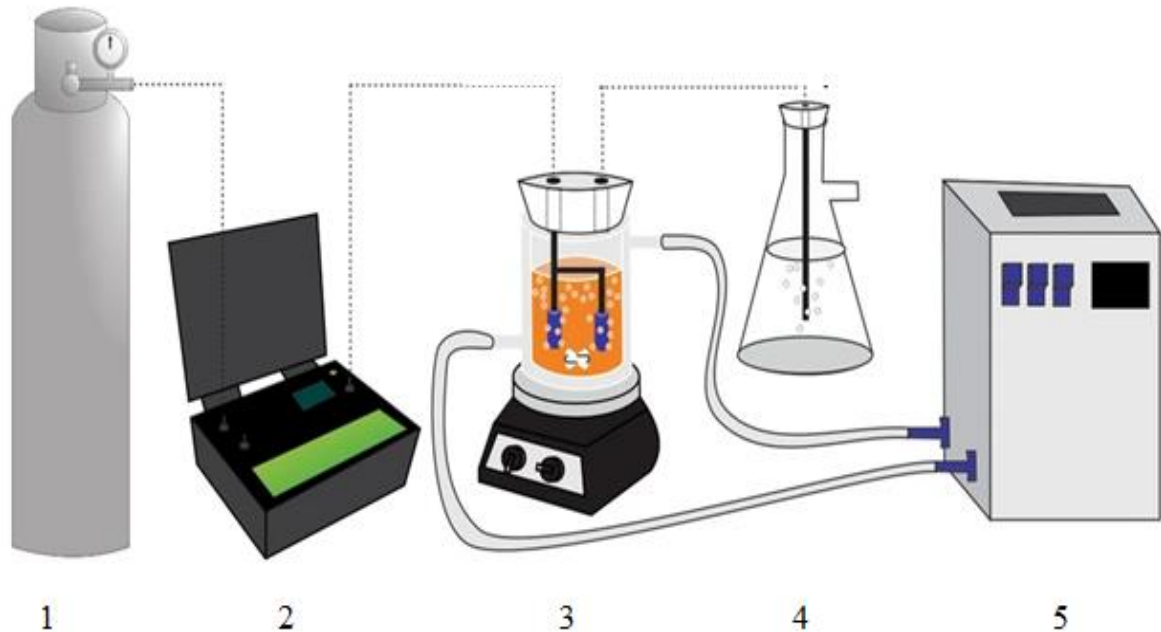
Os materiais utilizados como catalisadores foram a ferrita de manganês (MnFe₂O₄ 99,99 %) e a ferrita de cobalto (CoFe₂O₄ 99,99 %) e adquiridos da Sigma-Aldrich.

4.1.3 Reator e ozonizador

O aparato experimental é mostrado na Figura 9. O ozônio foi gerado a partir do gás oxigênio por um gerador de ozônio (myOZONE M10, Brasil) na concentração de 43 mg/L o qual é alimentado no reator por meio de um difusor de sílica porosa a uma vazão de 1 L/min. O volume de trabalho do reator encamisado é de 250 mL. A temperatura de 25 °C foi mantida por circulação de água em um banho termostático (TECNAL TE-2005, Brasil) e agitação magnética constante. Tubos de Teflon foram usados em toda conexão entre o gerador e o reator.

Neste aparato foram realizados os experimentos de ozonização catalítica, não catalítica e adsorção. Durante o processo foram coletadas amostras de 15 mL nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 min para análise de pH, cor e carbono orgânico total.

Figura 9: Representação esquemática para a realização dos experimentos de ozonização; (1): cilindro de oxigênio, (2): gerador de ozônio; (3): reator de vidro sobre agitação; (4): recuperação de gases gerados; (5): banho termostático.



Fonte: Mateus et al., (2022).

Todos os experimentos foram realizados em triplicatas para cada um dos catalisadores (MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4) e também em ausência dos catalisadores, com a finalidade da realização de um estudo comparativo e a análise da eficiência de degradação.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Adsorção do ácido húmico sobre os catalisadores

Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicatas para cada um dos catalisadores, com a finalidade de quantificar os compostos orgânicos adsorvidos pelos catalisadores. O experimento foi realizado com a finalidade de determinar se há interação entre os materiais e o ácido.

Vale ressaltar que nos experimentos o reator foi preenchido com 250 mL de solução aquosa de ácido húmico na concentração inicial de 50 mg/L em três valores pH (6; 9,5 e 12) com 0,4 g/L de catalisador, deixando sobre agitação por 60 min. Desta forma, foi determinada a quantidade de matéria orgânica adsorvida pelos catalisadores pela análise do TOC.

4.2.2 Ozonização catalítica e não catalítica

O experimento de ozonização catalítica e não catalítica também foram desenvolvidos no aparato experimental da Figura 9, e seguindo o mesmo procedimento da adsorção, porém, com a presença do ozônio. Desta forma, o reator foi preenchido com 250 mL de solução aquosa de ácido húmico a 50 mg/L e os experimentos foram realizados nos três valores de pH (6, 9,5 e 12) para se determinar o pH de maior eficiência do processo de ozonização catalítica e não catalítica para remoção de carbono orgânico total e cor do ácido húmico. O ozônio foi borbulhado na solução na concentração de 43 mg/L, e para os experimento de ozonização catalítica a reação foi realizada com a presença dos catalisadores $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ a 0,4 g/L.

4.2.3 Análise do sequestrador de radical

Com o objetivo de determinar se a reação de ozonização ocorre de maneira direta ou indireta, foram realizados experimentos de ozonização catalítica e não catalítica com a presença de um sequestrador de radicais. Desta forma, o álcool isopropílico, na concentração de 8 mL/L, foi adicionado para determinar se o $\bullet OH$ é o oxidante responsável pela degradação do ácido húmico.

4.3 ANÁLISES

Após os experimentos de adsorção e ozonização catalítica e não catalítica, as amostras coletadas a cada 15 min foram filtradas em filtro de Whatman membrana de 0,45 μm e analisado o pH, COT e cor.

4.3.1 pH

Sabe-se que a decomposição do ozônio na água depende fortemente do pH (NAWROCKI & FIJOLEK, 2013) foi necessário ajustar o pH da solução de ácido húmico, antes de iniciar a reação, com solução aquosa de NaOH 1 mol/L e HCl 1 mol/L. Desse modo, o pH foi analisado nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 min de reação de ozonização, utilizando um medidor de pH TEC-7 da TECNAL.

4.3.2 Análises de cor e carbono orgânico total

A análise da cor do ácido húmico após o processo de ozonização catalítica e não catalítica, foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS (PerkinElmer Lambda25) no comprimento de onda de absorção de 254 nm e 400 nm com uma célula de quartzo 1 cm.

Foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (COT) (Shimadzu TOC-L CPH/CPN) para quantificar a presença de matéria orgânica na água pela combustão a 750 °C para oxidar o carbono.

4.4. CINÉTICA QUÍMICA DE DEGRADAÇÃO

Os dados cinéticos experimentais foram avaliados pelo método integral de análise de dados. Sendo assim, os modelos de cinética de primeira e segunda ordem e a energia de ativação foram determinados.

4.4.1. Cinética de primeira ordem

Lei de velocidade de pseudo-primeira ordem:

$$V = K[C] \quad (3)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = K[C]$$

$$\frac{1}{[C]} \cdot d[C] = -K \cdot dt$$

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{1}{[C]} d[C] = -K \int_0^t dt$$

$$\ln(C) - \ln(C_0) = -K \cdot t$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - K \cdot t \quad (4)$$

C: Concentração final

C₀: Concentração inicial

t: tempo

K: constante de taxa

4.4.2. Cinética de segunda ordem

Lei de velocidade de pseudo-segunda ordem:

$$V = K[C]^2 \quad (5)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = K[C]^2$$

$$\frac{1}{[C]^2} \cdot d[C] = -K \cdot dt$$

$$\int_{[C]_0}^{[C]} \frac{1}{[C]^2} d[C] = -K \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = K \cdot t$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + K \cdot t \quad (6)$$

4.4.3. Energia de ativação

A constante de velocidade de taxa, K , não é verdadeiramente uma constante, mas apenas independente das concentrações das espécies envolvidas na reação. A quantidade K é referida tanto como velocidade específica de reação quanto como constante de velocidade. É quase sempre fortemente dependente da temperatura. Depende também da presença ou não de um catalisador (FOGLER, 2009).

Obtendo a constante de velocidade pela ordem de reação, pode-se determinar a energia de ativação da reação, equações 6 e 7.

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

$$\ln[K] = \ln[A] + \ln \left[e^{-\frac{E_a}{RT}} \right]$$

$$\ln(K) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (8)$$

K : constante de taxa;

A : fator de frequência;

E_a : energia de ativação;

R : constante universal dos gases;

T: Temperatura absoluta.

A energia de ativação é a elevação mínima na energia potencial dos reagentes, que precisa ser fornecida para transformar os reagentes em produtos. Este aumento pode ser provido pela energia cinética das moléculas em colisão (FOGLER, 2009). Entretanto, o presente estudo é feito para analisar a ação catalítica da MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , desta forma, a energia de ativação foi empregada para análise do efeito catalítico sobre a ozonização do ácido húmico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES QUÍMICAS DA ESTRUTURA DO ÁCIDO HÚMICO

A quantidade de carbono orgânico total dissolvido, UV_{254} e VIS_{400} em água em diferentes pH são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Carbono orgânico total em diferentes pH.

pH	COT (mg/L)	Abs (UV_{254})	Abs (VIS_{400})
6	14,30 ± 1,27	0,035 ± 0,001	0,140 ± 0,017
9,5	18,62 ± 0,94	0,040 ± 0,004	0,170 ± 0,014
12	24,72 ± 1,73	0,048 ± 0,0018	0,202 ± 0,0042

Fonte: Autor, 2023

Como pode ser observada, Figura 4, a estrutura química do ácido húmico apresenta vários grupamentos fenólicos e carboxílicos, esse fato permite entender que a solubilidade desse composto em água é maior em pH alcalino, pela maior ionização e, portanto, os valores do COT são mais altos, pois teremos maior quantidade de matéria orgânica no filtrado solubilizada.

Nesse sentido, é importante salientar também que dependendo do pH alcalino do meio aquoso os ácidos sofrem reação ácido-base levando a formação de seus sais, que em presença de água sofrem dissociação, aumentando a solubilidade da substância em água. Desta forma, meios alcalinos, pH acima de 7,0, favorecem a solubilidade de substâncias ácidas em meio aquoso, enquanto meios ácidos diminuem a solubilidade de substâncias ácidas em água, explicando assim o COT da solução em pH 6 ser menor em relação aos valores de pH 9,5 e 12.

O pH inicial da solução é um fator importante na atividade de ozonização que pode afetar diretamente a eficiência da decomposição do ozônio (TANG et al., 2021). Desta forma, foi investigado a influência do valor de pH inicial para o processo de ozonização não catalítica, ozonização catalítica e adsorção do ácido húmico.

5.2 EFEITO DO pH NA OZONIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA

O pH inicial da solução é um fator importante na atividade de ozonização que pode afetar diretamente a eficiência da decomposição do ozônio (TANG et al., 2021). Desta forma, foi investigado a influência do valor de pH inicial para o processo de ozonização não catalítica, ozonização catalítica e adsorção do ácido húmico.

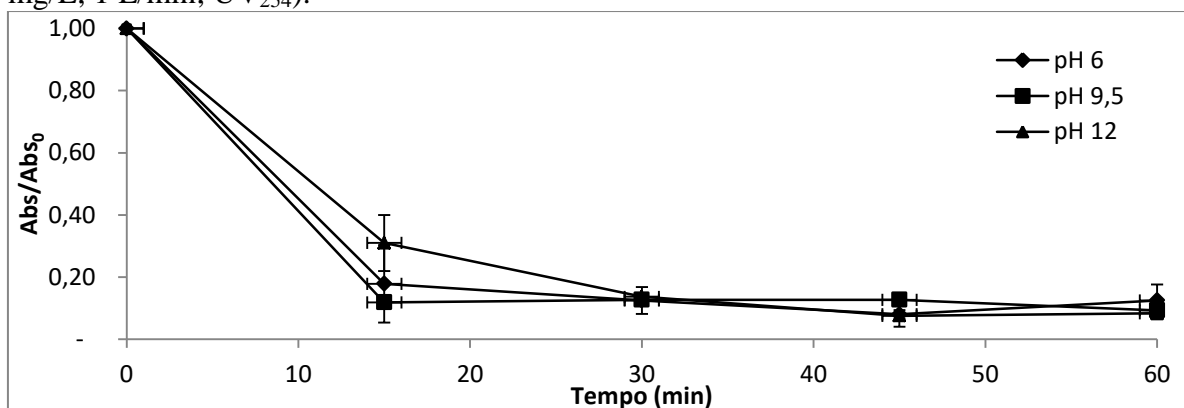
5.2.1 Intensidade da cor durante a ozonização

A ozonização é uma alternativa para solucionar o problema da cor em efluentes (SOARES, 2006). Sendo assim, foi investigado a influência do valor do pH inicial para o processo de ozonização não catalítica e analisado a descoloração do ácido húmico.

Conforme apresentado na Figura 10, a eficiência da redução da cor analisada no espectrofotômetro em comprimento de onda de UV_{254} foi de aproximadamente 85 % para os valores de pH estudados, 6, 9,5 e 12, em 60 min de ozonização não catalítica e para VIS_{400} , Figura 11, a redução foi aproximadamente 94 %. Desta forma, a variação dos valores de pH não afetaram diretamente a remoção da cor do ácido húmico no processo de ozonização, pois todos os valores de pH apresentaram reduções semelhantes e de alta eficiência.

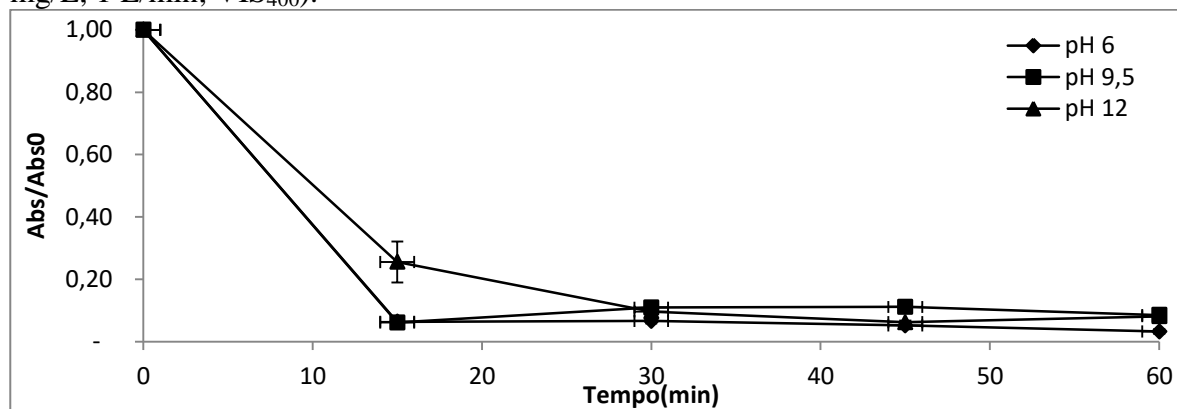
O estudo de GÜMÜŞ & AKBAL (2017), sobre ozonização do ácido húmico (30 mg/L), obteve resultados semelhantes em relação a descoloração medida em comprimento de onda de UV_{254} , apresentando 85,3 % de remoção ao final da reação no tempo de 60 min.

Figura 10: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L; 1 L/min; UV_{254}).



Fonte: Autor, 2023.

Figura 11: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L; 1 L/min; VIS₄₀₀).



Fonte: Autor, 2023.

Medidas espectrofotométricas que utilizam a radiação ultravioleta são úteis para detectar grupos cromóforos (SKOOG, HOLLER & NIEMAN, 2009). Durante o processo de ozonização, os corantes perdem a cor pela quebra oxidativa dos cromóforos, que são grupamentos responsáveis pela coloração. A quebra de ligações duplas carbono-carbono e outros grupos funcionais, que possuem altas densidades eletrônicas, deslocarão os espectros de absorção da molécula para fora da região do visível (CHU & MA, 2000).

O comprimento de onda UV₂₅₄ indica a concentração total de compostos orgânicos que é capaz de absorver a luz ultravioleta na água potável. Portanto, mudanças nas estruturas aromáticas do ácido húmico podem ser decompostas pelo ozônio (TURKAY, INAN & DIMOGLO, 2015), já que, ao final da reação o ácido húmico não apresenta cor, como apresentado na Figura 12.

Figura 12: Solução do ácido húmico coletada durante o processo de ozonização não catalítica para os tempos de 0 (1), 15 (2), 30 (3), 45 (4) e 60 min de reação (5).



Fonte: Autor, 2023.

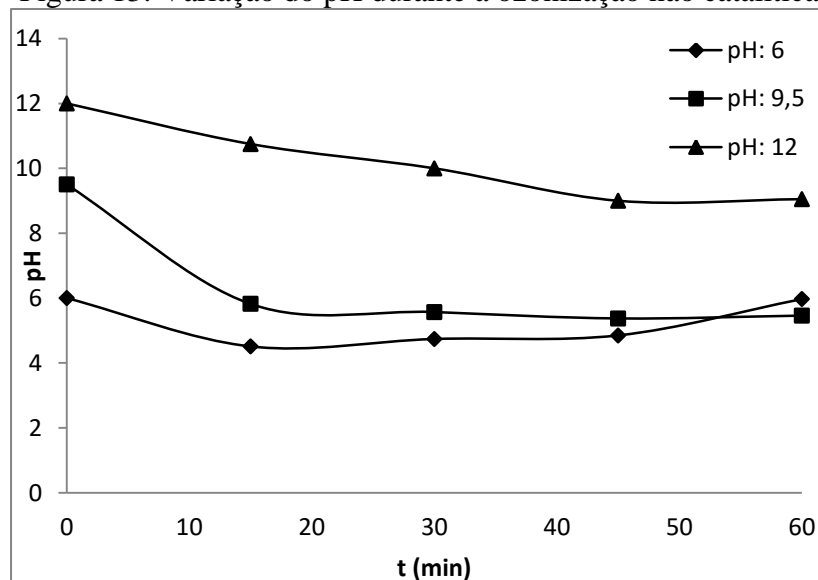
A Figura 12 mostra a descoloração do ácido no processo de ozonização não catalítica. O primeiro recipiente, (indicado como 1), contém a matéria prima, solução do ácido húmico a 50 mg/L e pH 9,5, a partir do recipiente 2, corresponde a solução após 15 min de reação de ozonização, e assim sucessivamente, até o recipiente 5, que manteve-se sobre reação por 60 min. Nos primeiros 15 min a solução tem a descoloração mais expressiva, mantendo-se quase que constante até o final da reação.

Sorares (2006) afirma que, a descoloração das soluções corantes é independente do pH na faixa de 4-9, isso pode acontecer pelo fato de ajustar o valor pH do inicial com uma solução ácida ou alcalina apenas no início do experimento.

5.2.2 Análise do pH durante a ozonização

No presente estudo os valores do pH foram ajustados apenas para iniciar a ozonização e analisado a cada 15 minutos de reação como apresentado na Figura 13, observa-se que durante a reação de ozonização não catalítica do ácido húmico em diferentes valores de pH ocorre variação do valor de pH em todas as faixas estudadas.

Figura 13: Variação do pH durante a ozonização não catalítica.



Fonte: Autor, 2023.

A ozonização em muitas das vezes não produz mineralização completa para CO_2 e H_2O , mas pode levar a produtos de oxidação parcial, subprodutos ácidos oxigenados de baixo peso molecular, como os ácidos fórmico, acético, oxálico e glioxílico (CHU & MA, 2000; GÜMÜŞ & AKBAL, 2017). Nesse viés, a redução do pH pode ser devido à reação do ozônio

com substâncias húmicas e esta estar produzindo ácidos orgânicos como subprodutos de reação.

A solução de ácido húmico cujo valor do pH inicial ácido, pH 6, apresentou redução apenas no início da reação que foi observado em 15 min, que reduziu para pH 4,5, porém, ao final da reação, 60 min, o valor de pH retorna ao inicial, não sendo necessário a correção do pH ao final da reação.

A reação de ozonização não catalítica com a solução de ácido húmico alcalino, pH 9,5 também apresentou redução do valor do pH durante a reação reduziu para o valor de pH 5,46 ao final da reação. Já a solução de pH 12 reduziu a pH 9,05, mantendo-se básica, isso pode ser explicado pela alta concentração de íons OH^- nessas condições de alcalinidade. O estudo de GRACIA et al., (1996), os pesquisadores afirmam que durante o processo de ozonização, a reação tem como subprodutos ácidos carboxílicos orgânicos, que são ácidos fracos, fazendo necessária alta quantidade desses ácidos para consumir os íons OH^- de soluções muito alcalinas, como a solução de pH 12 que teve redução do pH mas continuou alcalina.

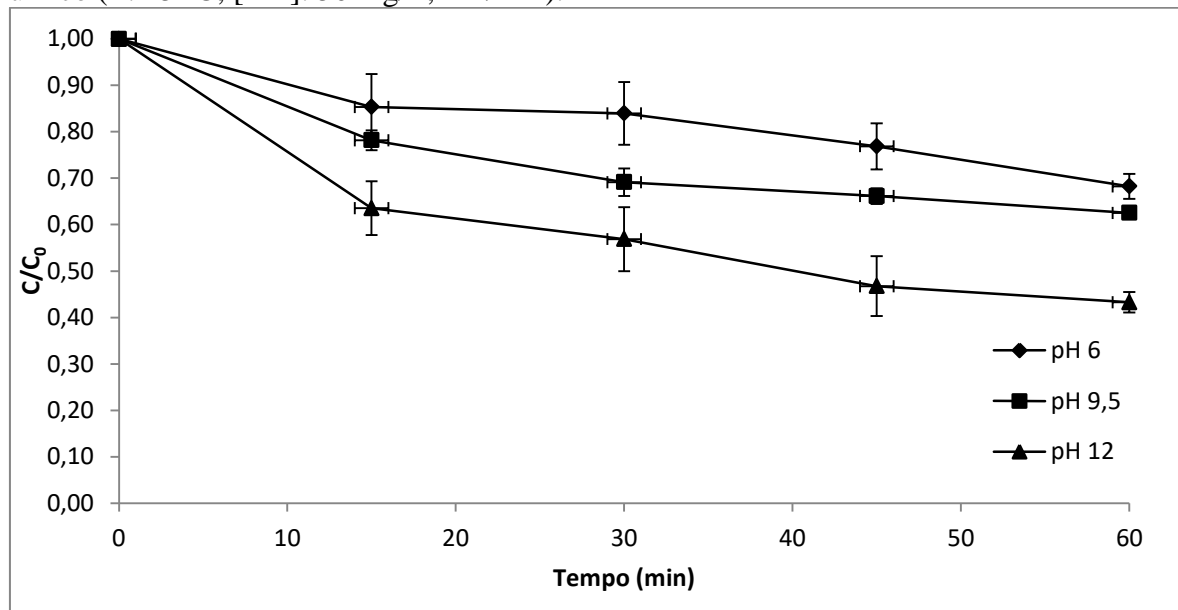
No estudo apresentado por Soares et al. (2006), os autores observaram que o valor do pH diminui com o tempo de ozonização até atingir o estado estacionário, o que é indicativo da geração de subprodutos de natureza ácida como resultado da oxidação pelo ozônio.

5.2.3 Eficiência da remoção COT durante a ozonização

O processo de ozonização do ácido húmico em diferentes valores de pH tem sido extensivamente estudado devido à sua importância no tratamento de águas residuais e remoção de cor e matéria orgânica. Compreender como o pH influencia na ozonização do ácido húmico é essencial para a otimização desse processo e para sua aplicação de forma eficiente em sistemas de tratamento de água e efluentes.

Os experimentos de ozonização do presente estudo foram realizados em três valores de pH, dessa forma, foi avaliado a influência dos pHs 6, 9,5 e 12 na ozonização do ácido húmico e os resultados analisados de carbono orgânico total (COT) encontram-se na Figura 14, no qual se observa o aumento da velocidade de reação com o aumento do pH.

Figura 14: Cinética de redução de carbono orgânico total (COT) por ozonização do ácido húmico (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

Observa-se (Figura 14) que a mineralização do ácido húmico por ozonização é muito baixa em relação à remoção de cor que teve redução superior a 90 % para os valores de pH estudado, confirmando que o ozônio é eficaz para a descoloração de matéria orgânica. Isso pode ser explicado pela rápida destruição dos grupos cromóforos, responsáveis pela coloração, e pelo fato de que os subprodutos resultantes são muito difíceis de mineralizar (SOARES, 2006). As maiores eficiências de remoção medidas em VIS_{254} e UV_{400} em relação ao COT são provavelmente devido à formação de novos intermediários de degradação de baixo peso molecular e alta resistência à ozonização (TURKAY, 2014).

Valores de pHs ácidos estão relacionados à via seletiva da reação direta pelo fato que em baixos valores de pH o ozônio molecular permanece como o principal oxidante (CHU & MA, 2000). Desse modo, pode ser observado no gráfico da Figura 14 que a reação com valor de pH 6 reduziu 32 % do COT após 1 h de reação, porém com a vantagem de não ser necessário o ajuste do pH durante a reação.

HOIGNE (1985) afirma que em meio ácido, a degradação acontece pelo ataque direto do ozônio à matéria orgânica, porém, o ozônio é seletivo e assim terá menor eficiência em relação a valores de pH alcalinos que a reação ocorre pelo ataque dos radicais hidroxilas ($OH\cdot$) que apresenta maior poder de oxidação.

A ozonização não catalítica do ácido húmico se mostrou mais eficiente para os valores de pH mais alcalinos, pH 12, removendo 57 % do COT. Essa eficiência da mineralização se

deve ao ataque de radicais hidroxilas nas insaturações das moléculas do ácido húmico (ASGHAR et al., 2022), e a formação desses radicais se torna mais relevante em altas concentrações de íons hidroxilas que reage com o ozônio, e em pH 12 esses íons estão em alta concentração.

Após a análise dos resultados da ozonização não catalítica, mostra-se necessária à implementação de catalisadores para aumentar a eficiência e velocidade de degradação do ácido húmico.

5.3. ADSORÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO SOBRE $MnFe_2O_4$ E $CoFe_2O_4$

As ferritas de manganês ($MnFe_2O_4$) e ferritas de cobalto ($CoFe_2O_4$) foram utilizadas como catalisadores da reação de ozonização para a oxidação do ácido húmico com o objetivo de promover a degradação completa do ácido húmico. Porém, FOGLER, (2009) afirma que, para a degradação ter um maior efeito com a presença dos catalisadores heterogêneos, é importante que os compostos sejam adsorvidos em sua superfície, sendo necessária uma interação entre o poluente e o catalisador utilizado. Desta forma, fez-se necessário o estudo da interação dos materiais com o ácido húmico.

5.3.1. Eficiência de remoção do COT por adsorção

Na literatura se encontra muitas pesquisas da utilização de materiais magnéticos como adsorvente de poluentes em águas superficiais (CHANG et al., 2020; MARTINEZ-VARGAS, 2018; ZHANG et al., 2010; TANG, 2013).

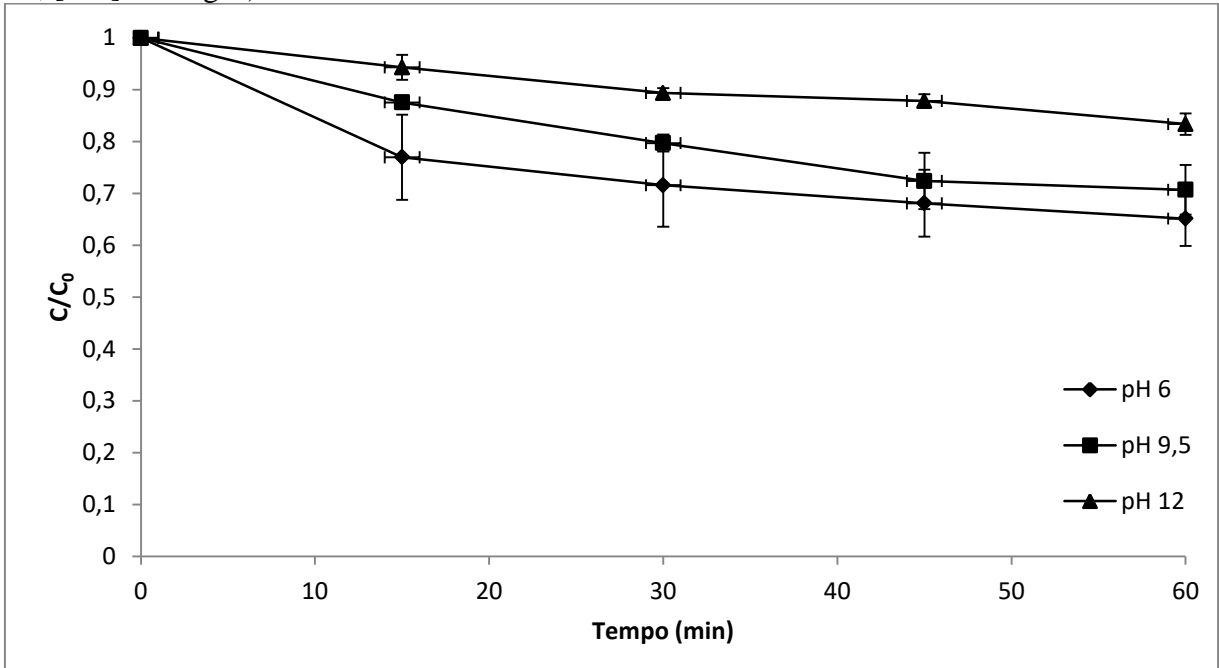
STOIA, MUNTEAN, & MILITARU (2017) sintetizaram a $MnFe_2O_4$ que apresentou medidas magnéticas e mostram que o pó apresenta um comportamento superparamagnético e a alta área de superfície específica da $MnFe_2O_4$ recomenda que possa ser utilizada como catalisador.

ASADI et al., (2020) sintetizaram os materiais $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ para o estudo de adsorção de íons de zinco e afirmam que as nanopartículas de $MnFe_2O_4$ têm um tamanho médio de partícula maior do que as nanopartículas de $CoFe_2O_4$, devido ao seu maior raio iônico de Mn^{2+} , porém ambos materiais apresentaram capacidade de adsorção e o pH 6 foi considerado como pH ótimo para ambos os materiais.

Desta forma, no presente estudo foram realizados testes sem a adição do ozônio para determinar se os compostos orgânicos do ácido húmico são adsorvidos na superfície dos materiais. Sendo assim, foi avaliado a influência dos valores de pHs 6; 9,5 e 12 na adsorção do ácido húmico e os resultados das análises do COT encontram-se nas Figuras 15 e 16 para

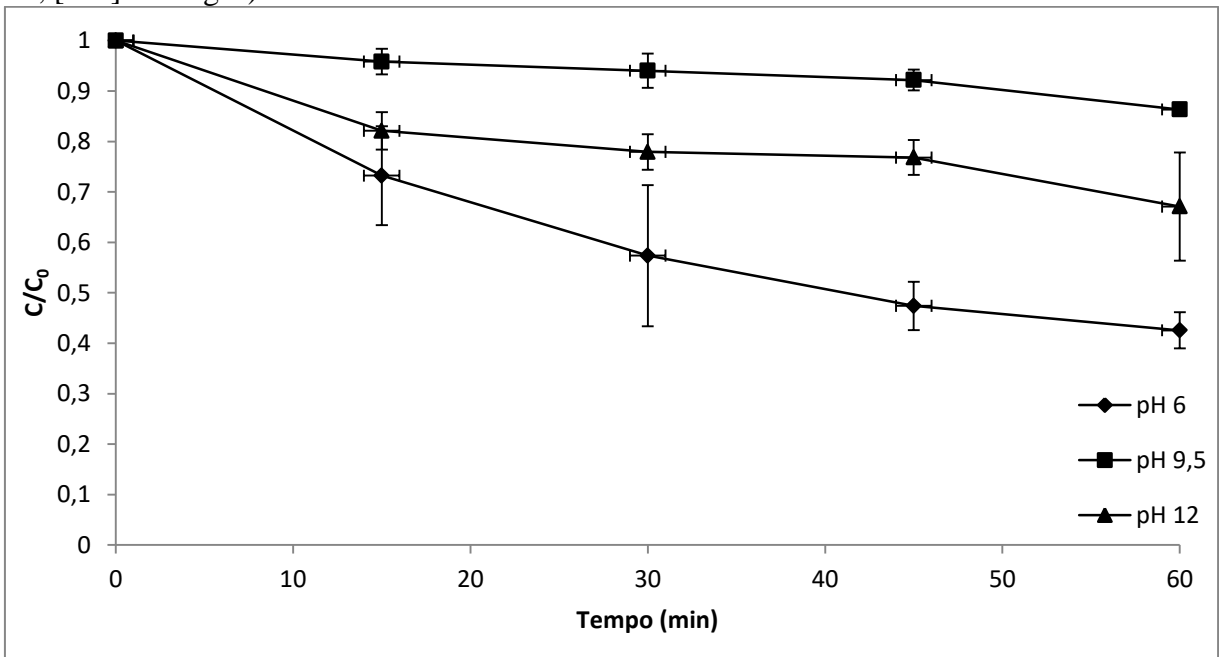
os catalisadores MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente, no qual se observa o aumento da adsorção com a diminuição do pH, visto que, a remoção do COT aumentou no pH 6 para ambos os catalisadores estudados.

Figura 15: Adsorção do ácido húmico na superfície da MnFe_2O_4 ($[\text{MnFe}_2\text{O}_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L).



Fonte: Autor, 2023.

Figura 16: Adsorção do ácido húmico na superfície da CoFe_2O_4 ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L).



Fonte: Autor, 2023.

Como observado nos resultados, a adsorção do ácido húmico com MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 apresentaram redução do COT, confirmando que há interação entre os catalisadores e o ácido húmico.

O valor do pH da solução é um dos fatores que afeta a carga superficial dos adsorventes, afetando a eficiência do processo (ASADI, 2020). No presente estudo, o valor do pH influenciou na eficiência da adsorção, pois, para os materiais estudados, a solução do ácido húmico com valor de pH 6 apresentou maior na eficiência redução do COT, resultado semelhante com da pesquisa de MARTINEZ-VARGAS, (2018), que em seu estudo utilizando a MnFe_2O_4 como adsorvente de metais mostrou-se mais eficiente em valores de pH mais ácido. Outrossim, nos estudos de remoção do ácido húmico por adsorção de LIU & GONZALEZ, 1999 e SHAHMORADI et al., 2020, foram mostrados que a eficiência de remoção é alta em baixo pH, conseqüentemente, aumentando o pH, a eficiência de remoção e a capacidade de a adsorção de ácido húmico é reduzida.

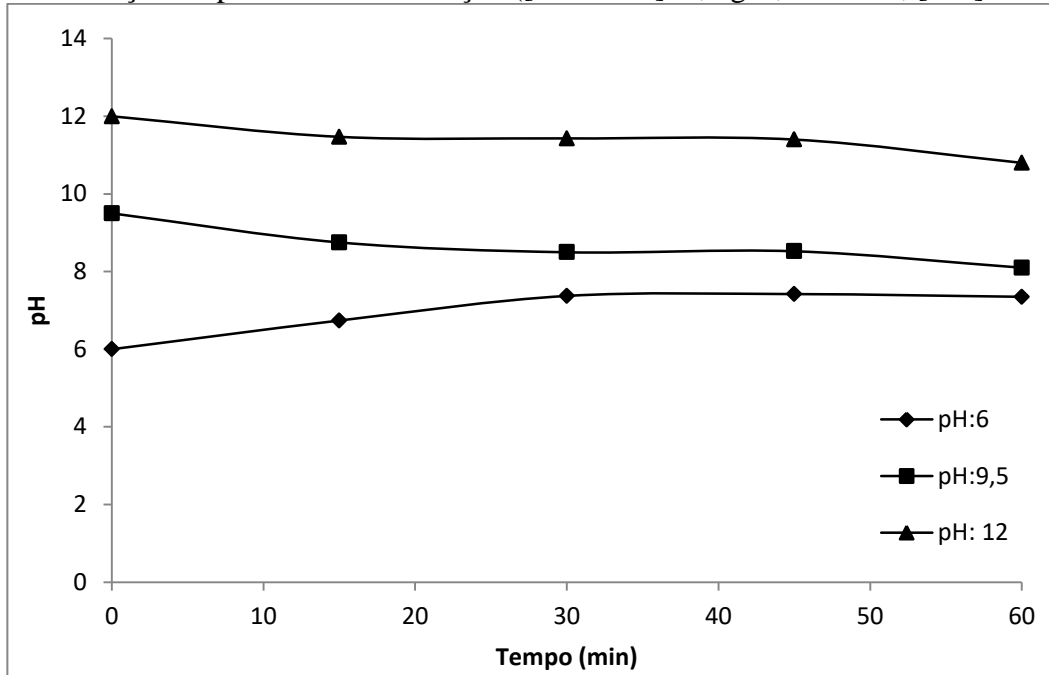
Como resultado, a eficiência de remoção do COT por MnFe_2O_4 foram a 34,8%, 29,3% e 16,6%, com 60 min de adsorção, para os valores de pH 6; 9,5 e 12, respectivamente, já para a CoFe_2O_4 , a remoção do COT foi a 57,5 %, 32,9 %, 13,7 % no mesmo tempo de adsorção e mesmos valores de pH.

Portanto, pode-se afirmar que independente do valor do pH, aos materiais estudados interagem com o ácido húmico, pois a redução do COT indica que o ácido húmico foi adsorvido pela MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 .

5.3.2 Análise do pH durante a adsorção

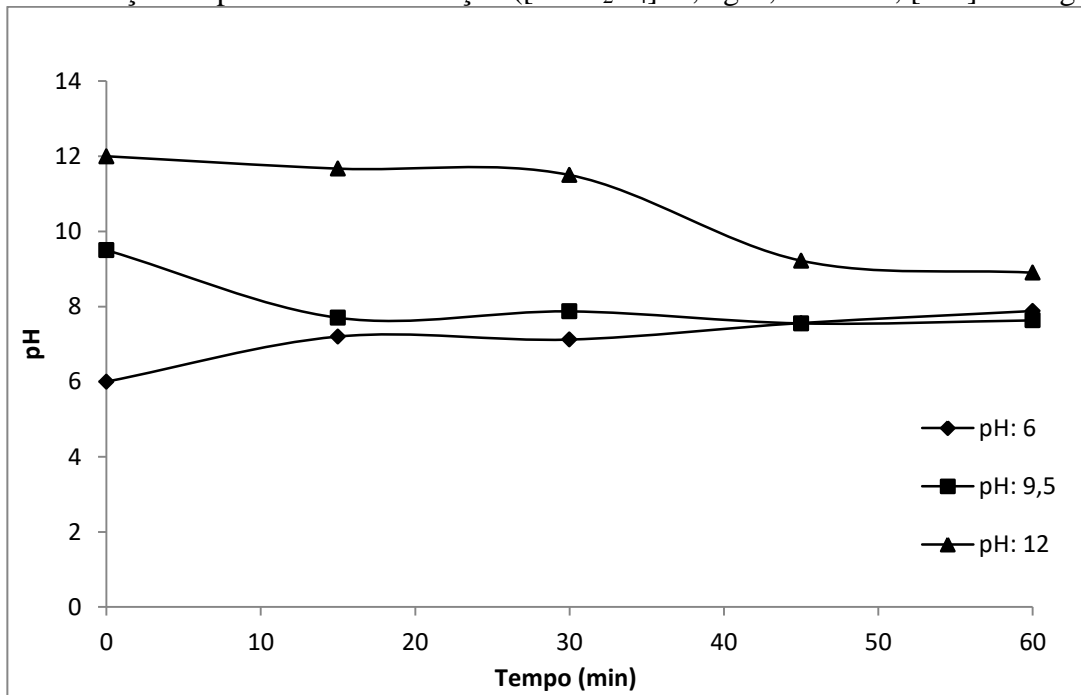
Durante os experimentos de adsorção o pH foi monitorado a cada 15 min e foi observado variação do pH da solução de ácido húmico com a presença dos catalisadores MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , e seus respectivos resultados estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17: Variação do pH durante a adsorção ($[\text{MnFe}_2\text{O}_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L)



Fonte: Autor, 2023.

Figura 18: Variação do pH durante a adsorção ($[\text{CoFe}_2\text{O}_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L)

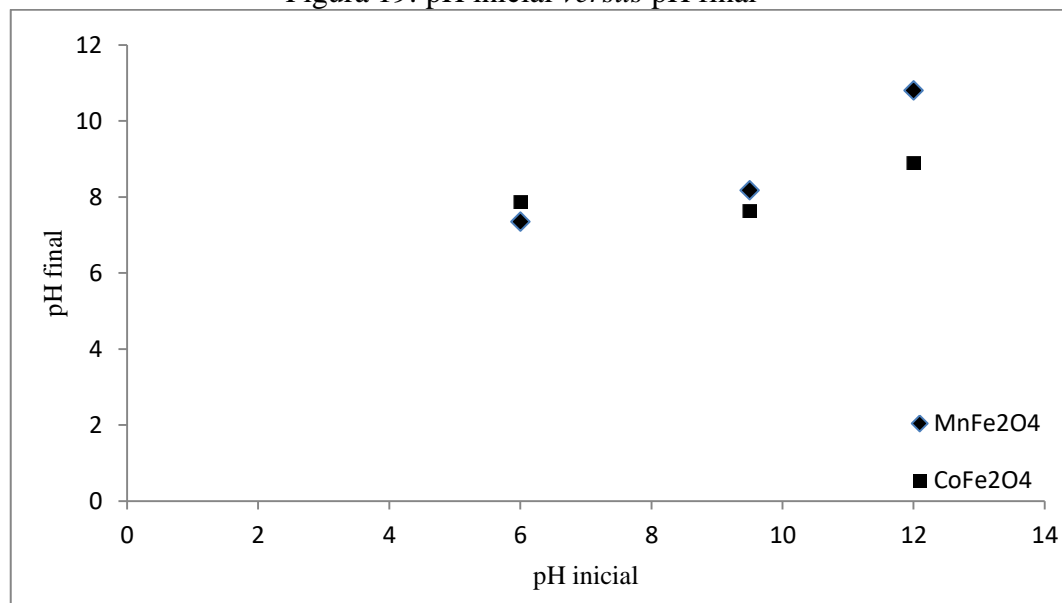


Fonte: Autor, 2023.

Pode-se observar que o comportamento do pH durante a adsorção do ácido húmico apresenta semelhança para ambos os materiais, visto que, para os experimentos realizados nos pH 6 e 9,5 utilizando a MnFe_2O_4 a CoFe_2O_4 observou-se que os valores de pH se aproximam

do pH neutro após 60 min, já para o ácido húmico em pH 12 não apresenta mudanças significativas mantendo-se altamente básico. Para melhor visualização, a Figura 19 mostra o pH inicial do ácido húmico e o pH final após 60 min de adsorção.

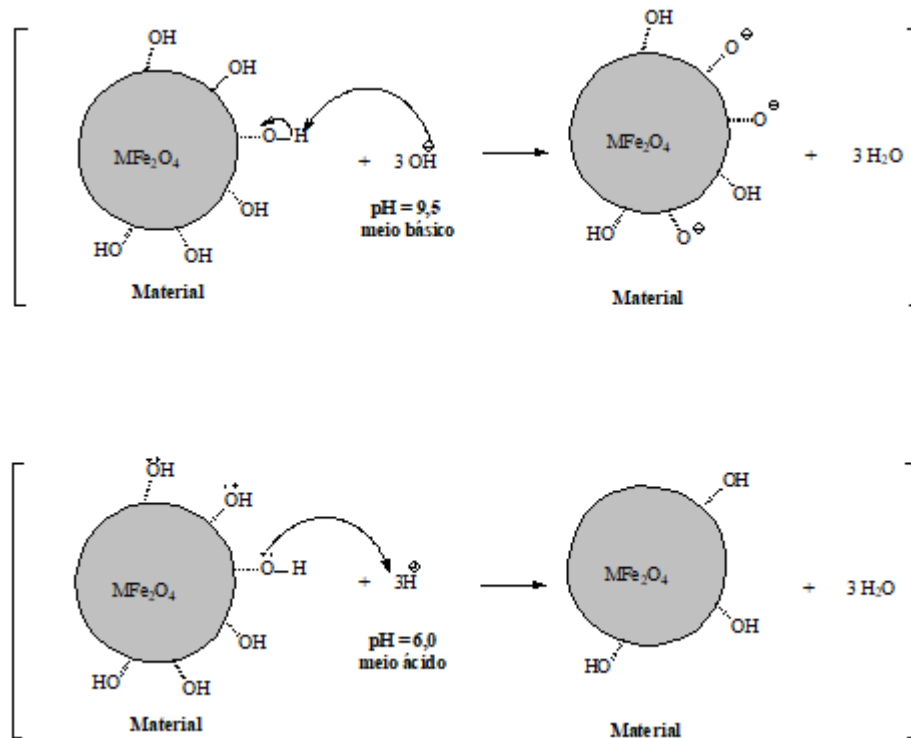
Figura 19: pH inicial *versus* pH final



Fonte: Autor, 2023.

Essa variação do pH pode ser explicada pela presença de íons OH^- na superfície do catalisador, que pode interagir com íons OH^- em meio básico ou com íons H^+ em meio ácido. Sendo assim, os materiais MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 apresentaram propriedades ácido-base, materiais de caráter anfótero dependendo do pH da solução. Como observado na Figura 19, para os valores de pH iniciais na faixa entre 6 – 9,5, os valores de pH finais serão em torno de 7,75. Desta forma, um mecanismo proposto da interação dos materiais em meio aquoso é apresentado na Figura 20.

Figura 20: Proposta de mecanismo do material $M\text{-Fe}_2\text{O}_4$ em meio aquoso.



Fonte: Autor, 2023.

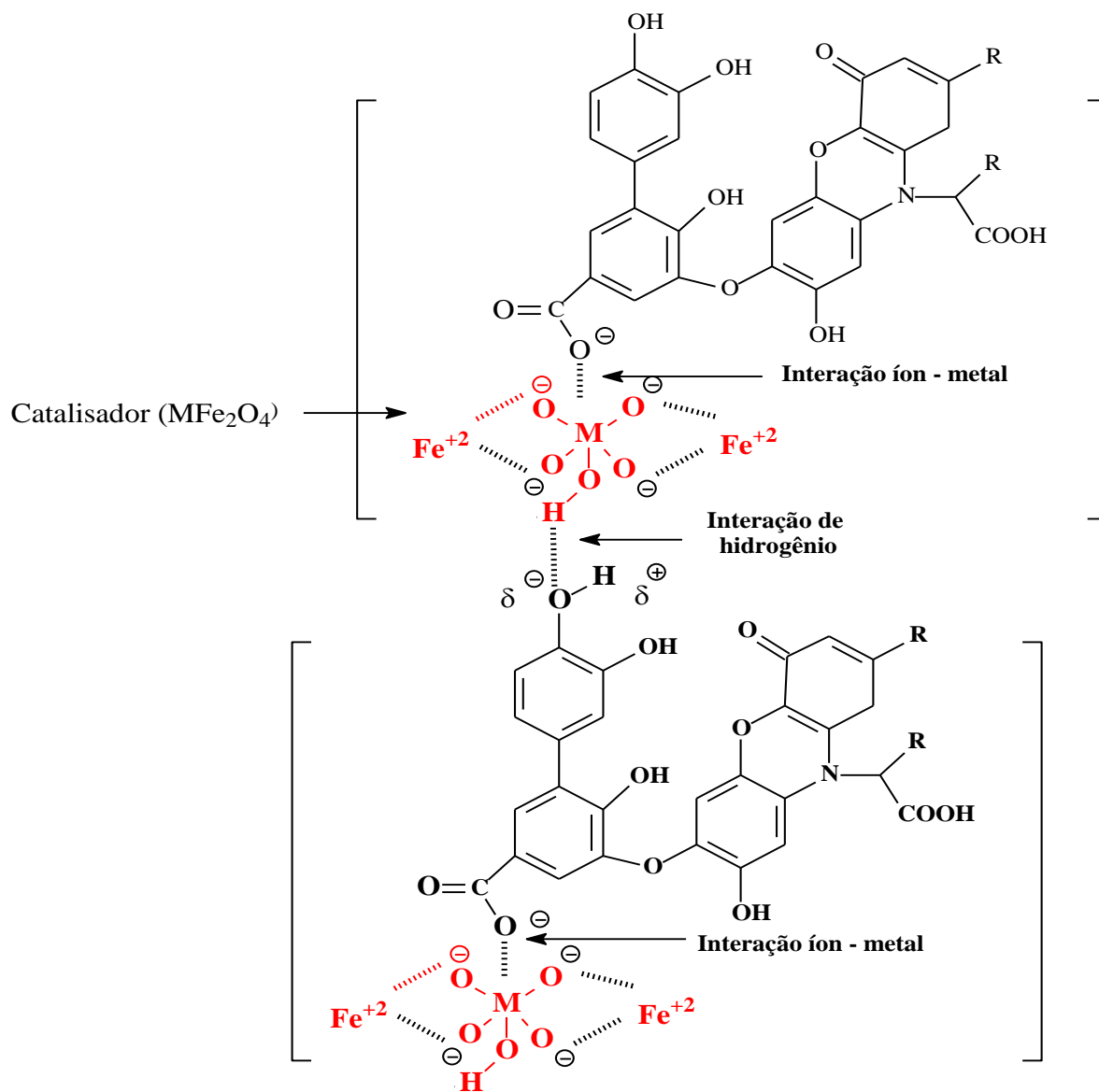
Para a solução de ácido húmico em valor de pH 6, com maior concentração de H^+ do presente estudo, a superfície do catalisador será carregada positivamente devido aos prótons da solução serem adsorvidos pelos íons OH^- da superfície do catalisador (STOIA, MUNTEAN, & MILITARU., 2017). Já para a solução com valor de pH 9,5 a superfície do catalisador será carregada negativamente devido a dissociação dos grupos hidroxila da superfície do catalisador, que adsorvem íons OH^- da solução. Em razão disso, ocorre a variação dos valores de pH. Devido a esse comportamento anfótero dos materiais $M\text{-Fe}_2\text{O}_4$ os grupos hidroxila podem atuar como bases ou ácidos deixando à superfície da partícula ser positivo ou negativo, dependendo do pH da solução (RÜMENAPP, 2013).

5.3.3. Mecanismo proposto da etapa de adsorção do AH sobre os catalisadores

As ferritas magnéticas vêm sendo utilizadas para tratamento de água nas últimas décadas devido aos abundantes grupos hidroxila superficiais e propriedades magnéticas, permitindo sua separação magnética (CRUZ, 2017; CHANG et al, 2020; MATEUS et al., 2022; TANG, 2013). Baseado nos estudos realizados sobre a interação das ferritas com a matéria orgânica e sua importância no processo de adsorção para uma melhor eficiência

catalítica, foi proposto um mecanismo de adsorção do material (M) com o ácido húmico, apresentado na Figura 21. A estrutura do ácido húmico esta em sua forma simplificada e M sendo manganês ou cobalto.

Figura 21: Mecanismo proposto de interação do ácido húmico com os catalisadores



Fonte: Autor, 2023.

Os ácidos húmicos em suas formas ionizadas, os radicais carboxilatos, ácido carboxílico desprotonado pode interagir com o metal do catalisador, por meio de interação íon-metal. Ademais, a presença de grupos hidroxila aumenta a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre o catalisador e o ácido húmico. YU et al., (2021) afirmam que, espécies M-OH que são inicialmente geradas podem interagir com R-OH da molécula do ácido húmico por interação de hidrogênio. Isso resulta na agregação das moléculas do ácido

húmico e aumenta sua capacidade de degradação com a presença de um oxidante, como O_3 e radicais livres. TURKAY, (2014) afirma que existem ligações de hidrogênio intramoleculares na estrutura que são formadas pelo átomo de oxigênio e pelos grupos OH e NH correspondentes.

5.4 REAÇÃO DE OZONIZAÇÃO CATALÍTICA

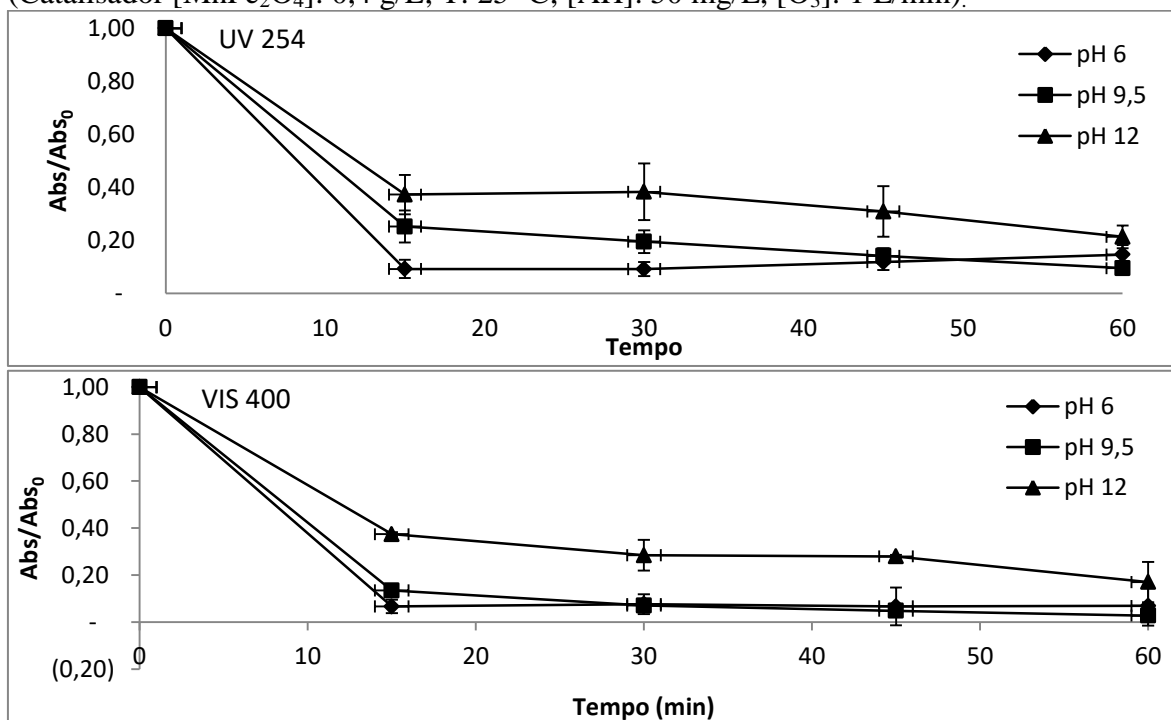
Após analisar os resultados dos experimentos para determinar se os materiais $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ interagem com o ácido húmico, foi realizado o processo de ozonização catalítica a fim de avaliar a eficiência da reação pelas análises de cor, COT e pH durante a reação.

5.4.1 Intensidade da cor durante a reação de ozonização catalítica

Devido ao alto poder de remoção de cor do processo de ozonização não catalítica, foi realizada a análise da cor por espectrofotometria nos comprimentos de onda de UV_{254} e VIS_{400} durante a ozonização catalítica.

Os experimentos de ozonização catalítica foram realizados em três valores de pH (6, 9,5 e 12) e os resultados de UV_{254} e VIS_{400} estão apresentados nas Figuras 22 e 23 para os catalisadores $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, respectivamente.

Figura 22: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização catalítica (Catalisador [$MnFe_2O_4$]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, [O_3]: 1 L/min).

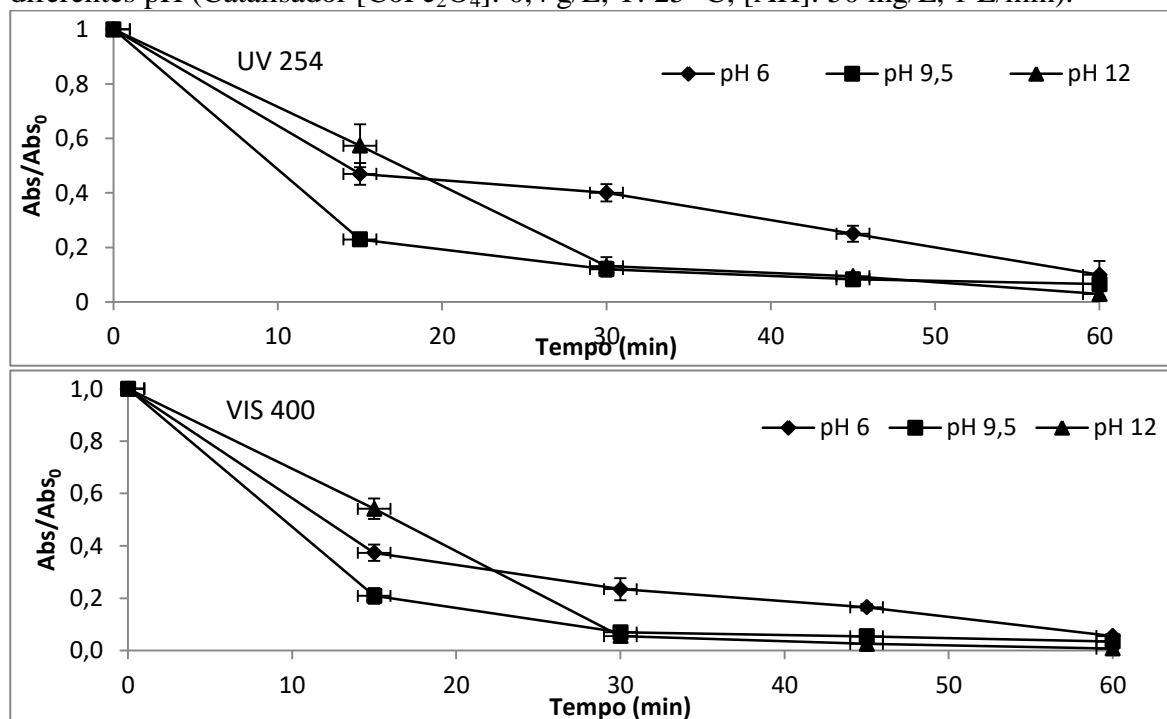


Fonte: Autor 2023.

Conforme os resultados apresentados na Figura 22, utilizando a $MnFe_2O_4$ como catalisador, a intensidade da cor teve redução de aproximadamente 90 % nos comprimentos de onda UV_{254} e 97 % em VIS_{400} para os valores de pH 6 e pH 9,5, obtendo maiores eficiência no final da reação, 60 min, em relação ao pH 12.

Pode-se observar que a eficiência da remoção de cor para a ozonização catalítica utilizando a $MnFe_2O_4$ com a solução em pH 12 diminuiu em relação a ozonização não catalítica, levando a uma remoção da intensidade da cor de 79 e 83 %, UV_{254} e VIS_{400} , respectivamente, enquanto a remoção não catalítica foi de 92 % nos dois comprimentos de onda estudado.

Figura 23: Descoloração dos ácidos húmicos no processo de ozonização catalítica em diferentes pH (Catalisador [$CoFe_2O_4$]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, 1 L/min).



Fonte: Autor.

Os resultados da descoloração do ácido húmico utilizando a $CoFe_2O_4$ como catalisador, Figura 23, foi possível verificar a remoção superior a 94 % em todos os valores de pH estudados ao final da reação.

A absorbância UV_{254} representa a estrutura aromática dos compostos orgânicos na água (TURKAY et al., 2014). Desta forma, a ozonização catalítica do ácido húmico levou à destruição de sua estrutura aromática com a ação da $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$.

Portanto, a remoção da cor pelo processo de ozonização catalítica utilizando as $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, analisada em comprimentos de onda de UV_{254} e VIS_{400} obtiveram

resultados semelhantes a ozonização não catalítica. O valor decrescente de UV_{254} e VIS_{400} indica que os grupos funcionais e cromóforos do ácido húmico foram alterados por várias espécies reativas (YUAN et al., 2022; LI et al., 2017).

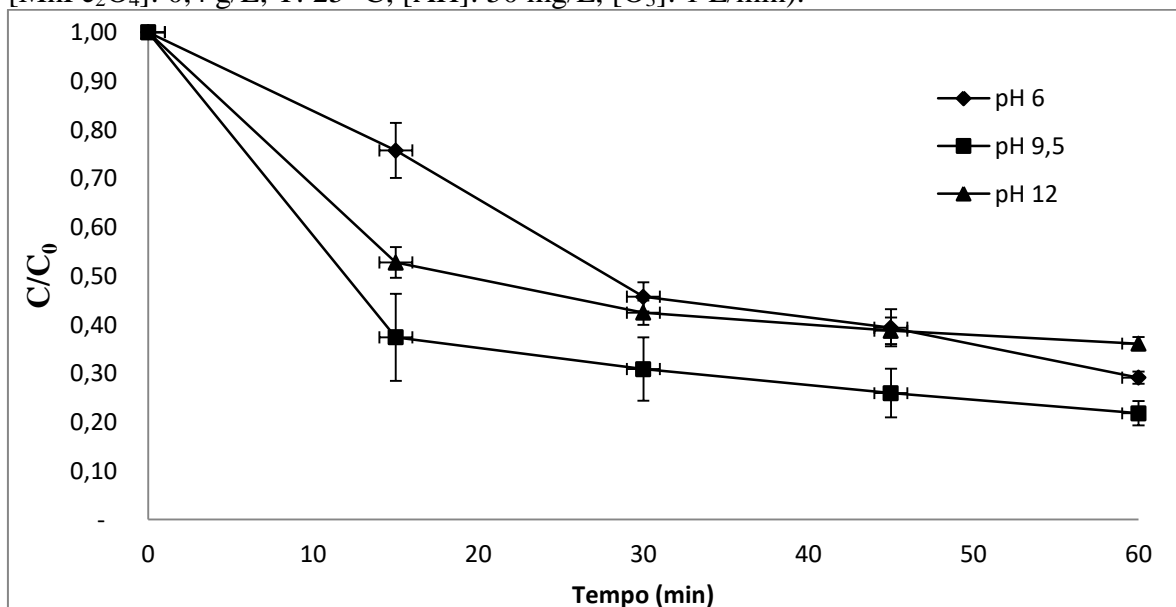
A análise da intensidade da cor foi realizada com a finalidade de obter resultados qualitativos no processo de ozonização catalítica, para caracterizar as mudanças da estrutura molecular da matéria orgânica, sendo assim este resultado não apresenta a quantidade de ácido húmico ou carbono orgânico total dissolvido na solução, apenas se houve mudança na estrutura da matéria orgânica.

5.4.2 Eficiência da remoção COT durante a reação de ozonização catalítica

Com o objetivo de avaliar a degradação do ácido húmico em diferentes valores de pH pelo processo de ozonização catalítica utilizando os materiais $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, a análise de carbono orgânico total dissolvido (COT) foi realizada nas amostras de ácido húmico.

Conforme apresentado na Figura 24, a eficiência de remoção do COT durante 60 min de reação foi de 78 % com a presença do catalisador $MnFe_2O_4$ para a ozonização do ácido húmico com valor de pH 9,5, sendo o valor de pH que resultou maior eficiência de remoção, aumentando 41 % de eficiência em relação a ozonização não catalítica.

Figura 24: Carbono Orgânico Total da ozonização catalítica em diferentes pH (Catalisador $[MnFe_2O_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, $[O_3]$: 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

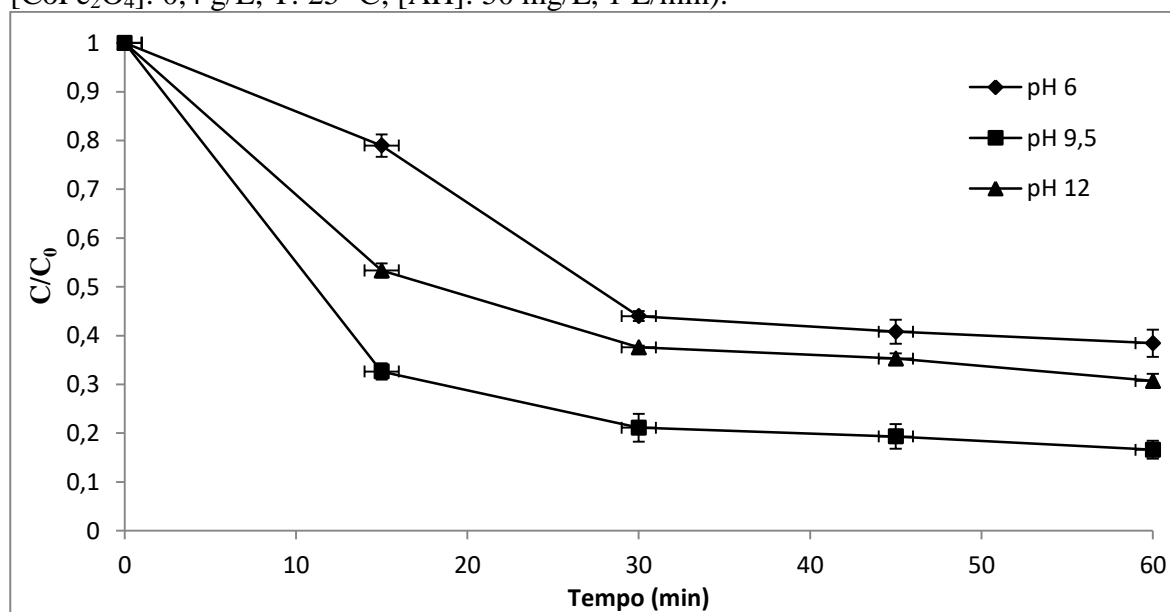
Segundo os resultados apresentados na Figura 24, a ozonização catalítica do ácido húmico em pH 6 com a presença da $MnFe_2O_4$, obteve-se 71 % de remoção do COT com 60 min de reação, enquanto a remoção pela ozonização não catalítica foi de apenas 47 %.

Com a solução de ácido húmico em pH 12, a redução de COT após 60 min de reação com MnFe_2O_4 , aumentou de 57 % com a reação não catalítica e para 64 % com ozonização catalítica, apresentando menor eficiência de remoção, aumentando apenas 7 % de remoção do COT. Desta forma, a MnFe_2O_4 não apresenta efeito catalítico significativo com o ácido húmico em pH 12.

Em meio alcalino, os grupos fenólicos e carboxílicos são desprotonados (DE MELO et al., 2016) que faz com que a solução fique mais solúvel em meio aquoso, aumentando a concentração de matéria orgânica dissolvida. No estudo do LIU et al., (2018) de ozonização catalítica utilizando diferentes tipos de $\text{M-Fe}_2\text{O}_4$ foi observado que o pH acima de 10,0 o desempenho catalítico diminui.

Analisando os resultados da Figura 25, ozonização catalítica do ácido húmico com o pH 9,5 utilizando material CoFe_2O_4 como catalisador, pode ser observado que a eficiência de redução do COT com 60 min de reação foi 83 %, sendo superior a ozonização não catalítica que apresentou 37 % de remoção do COT.

Figura 25: Carbono Orgânico Total da ozonização catalítica em diferentes pH (Catalisador $[\text{CoFe}_2\text{O}_4]$: 0,4 g/L; T: 25 °C; $[\text{AH}]$: 50 mg/L, 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

Como observado os resultados apresentados nas Figuras 24 e 25, a eficiência de redução do COT do ácido húmico pela ozonização catalítica com o material CoFe_2O_4 em diferentes valores de pH há semelhança com os resultados utilizando MnFe_2O_4 , que apresentou ser maior eficiência de remoção com a solução do ácido húmico em pH 9,5 sugerindo mais quebra de ligações duplas de carbono na estrutura húmica.

A ozonização catalítica heterogênea utiliza catalisadores sólidos para obter a decomposição controlada do ozônio e a formação de radicais hidroxilas (NAWROCKI & KASPRZYK-HORDERN, 2015). O grupo hidroxila da superfície do catalisador tem sido proposto como um fator crítico para interagir com ozônio molecular em solução aquosa para iniciar a formação de $\text{OH}\cdot$ (WANG et al., 2018). A ozonização catalítica proporciona rápida degradação, com menor consumo de ozônio, bem como maior eficiência de redução de matéria orgânica (TURKAY, 2014).

Logo, os catalisadores estudados MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 se mostraram eficientes para redução COT do ácido húmico, pois o processo de ozonização catalítica foi mais eficaz do que um processo de ozonização simples para remover COT da solução aquosa de ácido húmico que foram bastante evidentes no final da reação, embora no mesmo nível observado em UV_{254} e VIS_{400} .

Na Tabela 6 é mostrada uma comparação da eficiência alcançada da redução do COT do ácido húmico pela ozonização catalítica por dados da literatura e também do presente estudo, que alcançou redução adequada.

Tabela 6: Comparação da eficiência da ozonização catalítica do ácido húmico

Concentração do ácido húmico	Tipo de catalisador	Dosagem do catalisador	pH	Eficiência de remoção	Referência
50	Não catalítica	0	9,5	37	Presente estudo
50	MnFe_2O_4	0,4 g/L	9,5	71	Presente estudo
50	CoFe_2O_4	0,4 g/L	9,5	83	Presente estudo
25	TiO_2	0,25 mg/L	5,6	78	TURKAY et al., 2015
25	CuO	0,25 mg/L	5,3	84	TURKAY et al., 2014
30	GAC	0,75 g/L	6,5	48,08	Gümüş & Akbal., 2017
30	ICZ	0,75 g/L	6,5	62,01	Gümüş & Akbal., 2017

Na literatura pode-se encontrar vários modelos propostos de interação do ozônio com o catalisador e a matéria orgânica. Mecanismos que levam a formação de radicais livres de alto poder de degradação de matéria orgânica.

Como foi analisado anteriormente no estudo de interação das ferritas com o ácido húmico, pôde-se observar que ocorre adsorção da matéria orgânica nos materiais devido à redução do COT, com isso, durante a ozonização catalítica pode ocorrer adsorção do ozônio na superfície do catalisador.

Os modelos propostos de interação do ozônio sobre os catalisadores (LIU et al., 2018) $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$ para a formação de radicais podem ser demonstrados na Equações a seguir:



Durante a reação de ozonização catalítica do ácido húmico pode ocorrer a formação de radicais e íons como, íons peróxido (O_2^{2-}), superóxido (O_2^-) (0,94 eV), radical peridroxil (HO_2^\bullet) (1,42 eV), e radical hidroxila ($\bullet OH$) (2,80 eV), que apresentam diferentes potenciais de oxidação, além do ozônio (2,07) (LIU P. R., 2018).

Devido ao alto poder de oxidação do radical hidroxila, foi realizado um estudo experimental para analisar se ocorre a formação desse radical durante a ozonização catalítica do ácido húmico em pH 9,5, com a $MnFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$. O experimento foi realizado com a adição do álcool isopropílico, que é um sequestrador de radicais hidroxilas (SMIRNOFF & CUMBES, 1989; FRIAS BATISTA et al., 2019).

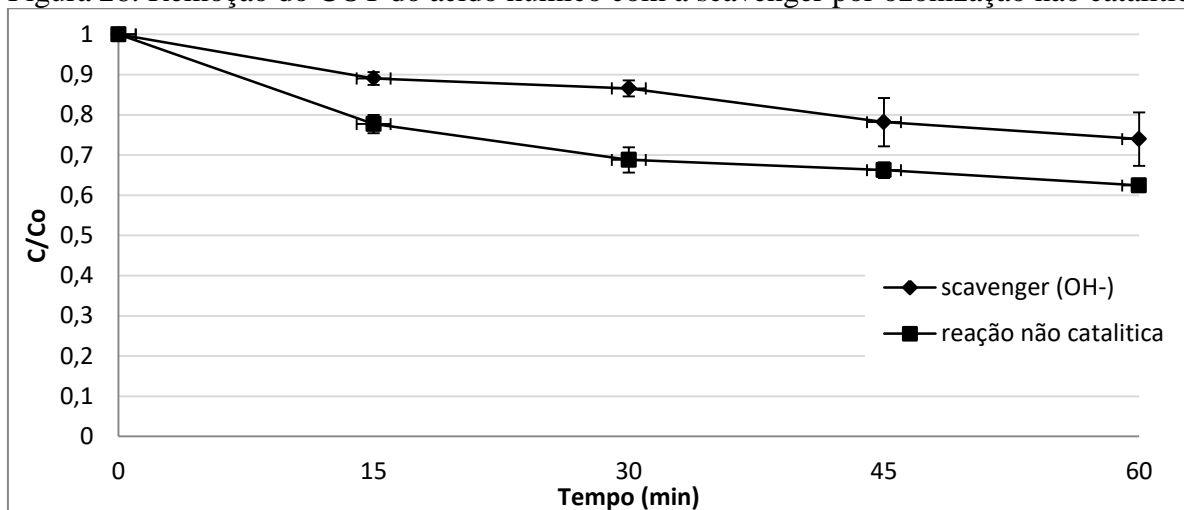
5.4.3. Sequestrador de radicais hidroxilas

A ozonização catalítica utiliza catalisadores para obter a decomposição controlada do ozônio e a formação de radicais hidroxila (NAWROCKI & KASPRZYK-HORDERN, 2012). Um método comumente utilizado para capturar os radicais hidroxilas é o uso de isopropanol (*scavenger*) como um agente de captura (FRIAS BATISTA et al., 2019). Nesse viés,

conjuntos de experimentos foram conduzidos usando isopropanol para capturar os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) a fim de determinar se ocorre a formação desse radical com a presença dos catalisadores estudados na ozonização catalítica com MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e também durante a ozonização não catalítica. Os experimentos foram realizados adicionando 8 mL/L de isopropanol junto a solução de ácido húmico na concentração de 50 mg/L e pH 9,5, no qual, foi o valor de pH que apresentou maior eficiência de remoção do COT do processo de ozonização catalítica. Os resultados estão apresentados na Figura 26 da ozonização não catalítica e Figuras 27 e 28 da ozonização catalítica com os catalisadores com MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , respectivamente.

Analisando os resultados da Figura 26, ozonização não catalítica com o sequestrador de radical, observa-se que a adição do isopropanol diminuiu a eficiência de remoção do COT de 38 % para 26 %, não apresentando redução expressiva. Isso indica que predomina a ozonização direta, pelo ataque direto do ozônio à matéria orgânica, deve-se ao fato do ozônio ser mais seletivo, menos reativo e também baixa produção de radicais hidroxilas configurando baixa eficiência de remoção do COT.

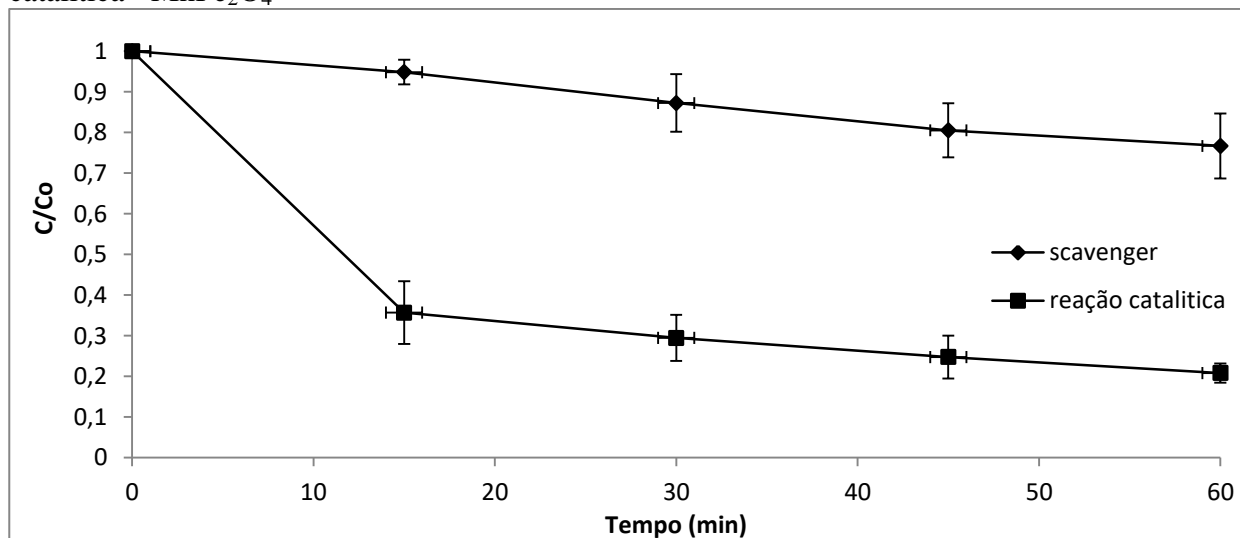
Figura 26: Remoção do COT do ácido húmico com a scavenger por ozonização não catalítica



Fonte: Autor, 2023.

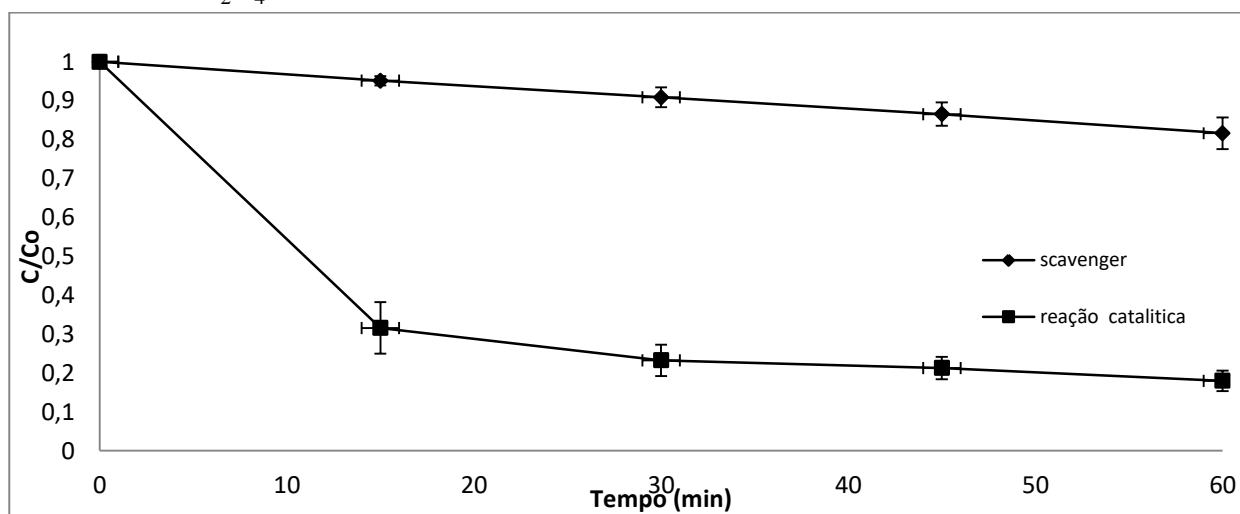
Os resultados de sequestrador de radical hidroxila das Figuras 27 e 28 sugerem que a ozonização catalisada pela MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 envolve o mecanismo com atuação do radical, pois utilizando os catalisadores a eficiência de remoção do COT teve diminuição significativa. Com o catalisador MnFe_2O_4 a eficiência diminuiu de 56 % com a presença do isopropanol e para a CoFe_2O_4 eficiência diminuiu de 64 %.

Figura 27: Remoção do COT do ácido húmico com sequestrado de radical por ozonização catalítica - MnFe_2O_4



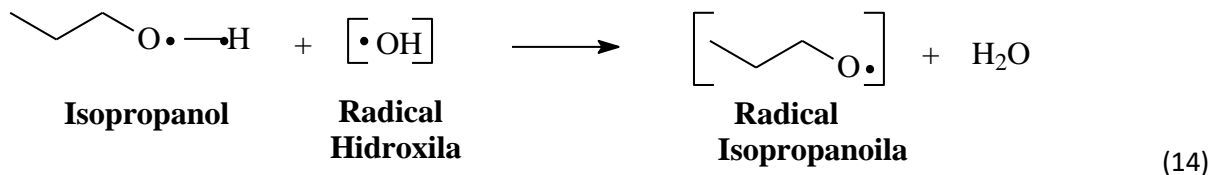
Fonte: Autor, 2023.

Figura 28: Remoção do COT do ácido húmico com sequestrado de radical por ozonização catalítica - CoFe_2O_4



Fonte: Autor, 2023.

Com a presença do isopropanol a eficiência de redução do COT reduziu de 77 % para 21% da ozonização com o catalisador MnFe_2O_4 e 83 % para 18% com o catalisador CoFe_2O_4 , indicando que a adição do *scavenger* influencia na ozonização catalítica. Dessa forma, estes resultados indicam que os radicais hidroxilas são as espécies oxidativas envolvidas na degradação do ácido húmico por ozonização catalítica, e o mecanismo de reação do isopropanol com o radical hidroxila é apresentado na Equação 14.

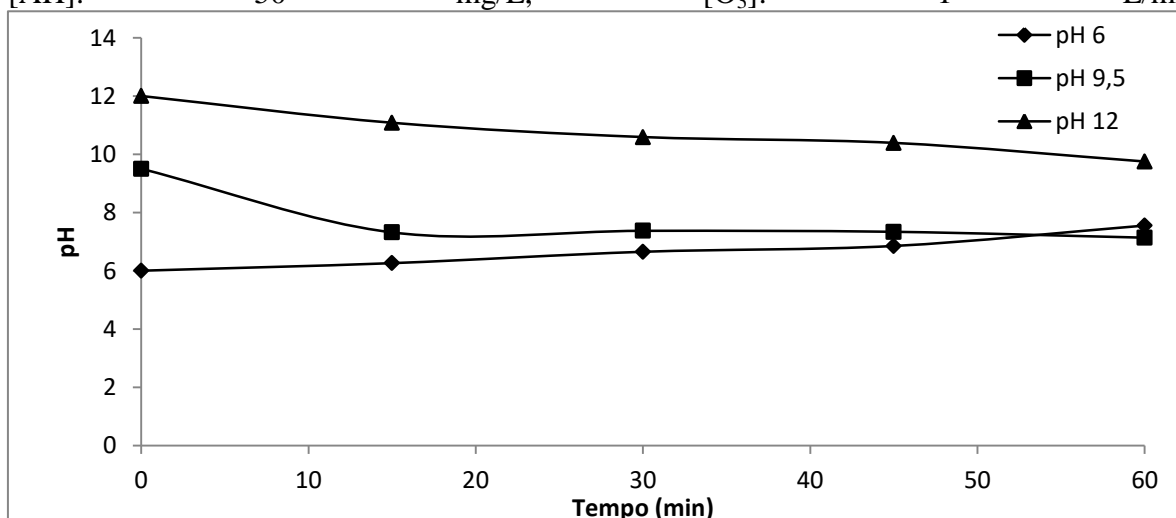


Com base nos resultados do *scavenger*, a eficiência para a ozonização catalítica pode ser explicada em razão da presença dos catalisadores na reação de ozonização promover formação de radicais ($\cdot\text{OH}$). Os autores (MATEUS et al., 2022; OLIVEIRA et al., 2019; NAWROCKI et al., 2010) relataram que, a presença de catalisadores sólidos no processo de ozonização pode aumentar a oxidação de compostos orgânicos devido à formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) no meio reacional, que possui maior potencial de oxidação (2,80 eV) em comparação com o ozônio molecular (2,07 eV). Desta forma, pode-se dizer que as espécies de radicais livres adsorvidas na superfície dos catalisadores controlam o processo de ozonização catalítica.

5.4.4. Comportamento do pH na reação de ozonização catalítica

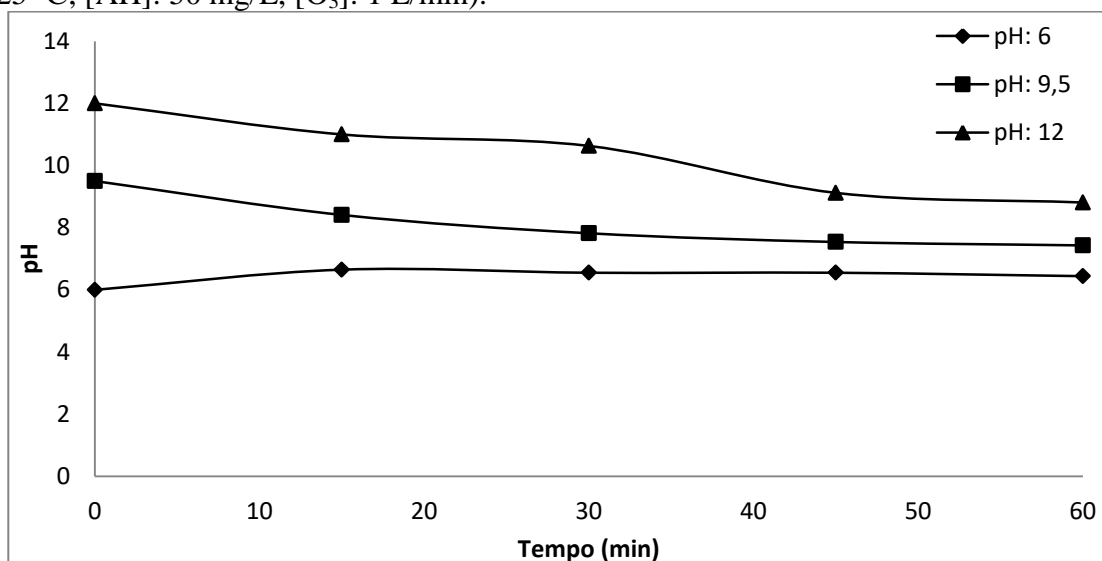
Os resultados do comportamento do valor pH durante a reação de ozonização catalítica apresentados nas Figuras 29 e 30 mostram que a ação MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 como catalisadores da ozonização nos pH 6 e 9,5 apresentaram características tamponantes após 15 min de reação, e os valores de pH se aproximam de pH neutro.

Figura 29: Variação do pH durante a ozonização catalítica ([MnFe_2O_4]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, [O_3]: 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

Figura 30: Variação do pH durante a ozonização catalítica (Catalisador [CoFe₂O₄]: 0,4 g/L; T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, [O₃]: 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

Os catalisadores em meio aquoso apresentam em suas superfícies grupos hidroxilas (ASADI, 2020) que são anfotéricos e podem, portanto, reagir com ácidos ou bases (RÜMENAPP, 2013). Esse caráter dos materiais permanece durante a ozonização catalítica, pois para a reação com pH inicial 6,0 e 9,5, o pH final aproxima de 7,34 com a MnFe₂O₄ e com o catalisador CoFe₂O₄ pH final é próximo de 7,0. Já pela ozonização não catalítica o ácido húmico se aproximam do pH ácido.

Os resultados obtidos nos experimentos vêm de encontro com os resultados de STOIA et al., (2017), que sintetizaram a MnFe₂O₄ e o material apresentou características tamponantes. Bem como IBRAHIM et al., (2016) que afirmam que a MnFe₂O₄ e a CoFe₂O₄ apresentam grande capacidade tamponante, cobrindo a faixa de pH de ~4,5 a ~11. A faixa de pH onde o tamponamento da MnFe₂O₄ e CoFe₂O₄ ocorre na superfície, o que significa que, para qualquer valor de pH nesta faixa, o valor de pH final é aproximadamente o mesmo.

A reação de ozonização catalítica com a MnFe₂O₄, a solução que se inicia no pH 9,5 diminui à pH neutro nos primeiros 15 min, se mantendo nessa faixa até o final da reação a 60 min. Neste mesmo valor de pH obteve-se maior eficiência em relação a degradação do ácido húmico.

De acordo com a Figura 30, com a ozonização sobre catalise da CoFe₂O₄, a solução de ácido húmico em pH 6 apresentou um maior efeito tamponante após 15 min de reação,

reduziu a pH 6,67 e se mantendo praticamente constante até o final da reação. Além disso, durante o a ozonização catalítica no pH 9,5, a qual obteve maior eficiência de degradação do ácido húmico, o valor de pH reduziu à pH 7,43 e sem a presença do catalisador o pH final foi de 5,41, pH ácido.

As propriedades tampão e anfótero dos catalisadores em uma ampla faixa de pH representa uma vantagem em relação ao tratamento de efluentes: pode-se tratar efluentes com pH entre 4 e 10, e o pH da água tratada atingirá um valor final de aproximadamente 7 (STOIA, MUNTEAN, & MILITARU., 2017).

5.5 CINÉTICA QUÍMICA DA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO

Modelos de cinética de reação de primeira e segunda ordem foram considerados para avaliar a cinética de degradação do ácido húmico pelo processo de ozonização. Os resultados da constante de reação estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, respectivamente, indicam que a degradação do ácido húmico segue a cinética de segunda ordem. Para esta ordem de reação foi encontrado um R^2 maior para os experimentos. A energia de ativação foi calculada com os resultados de ajuste.

Tabela 7: Cinética química de reação de primeira ordem.

Primeira ordem		K (1/min)	R^2	Ea (KJ/mol)	
Não catalítica	pH	6	0,00651	0,9504	12,46
		9,5	0,00992	0,8790	11,43
		12	0,01722	0,9023	10,06
Catalítica (MnFe ₂ O ₄)	pH	6	0,02144	0,9756	9,52
		9,5	0,03243	0,8159	8,49
		12	0,02273	0,8081	9,37
Catalítica (CoFe ₂ O ₄)	pH	6	0,01939	0,8772	9,76
		9,5	0,03809	0,7734	8,09
		12	0,02506	0,9565	9,13

Fonte: Autor, 2023.

Tabela 8: Cinética química de reação de segunda ordem.

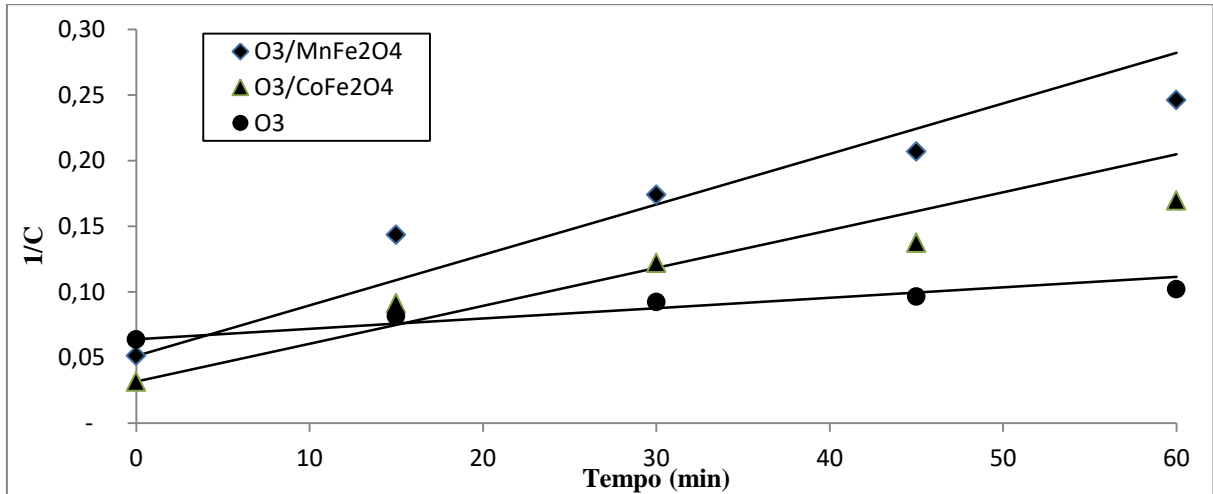
Segunda ordem			K (L/(min.mg))	R ²	Ea (KJ/mol)
Não catalítica	pH	6	0,00050	0,9507	18,81
		9,5	0,00079	0,9163	17,78
		12	0,00108	0,9587	16,91
Catalítica (MnFe ₂ O ₄)	pH	6	0,00243	0,9757	14,91
		9,5	0,00385	0,9447	13,77
		12	0,00155	0,8848	16,02
Catalítica (CoFe ₂ O ₄)	pH	6	0,00128	0,8975	16,49
		9,5	0,00289	0,9165	14,48
		12	0,00182	0,9364	15,72

Fonte: Autor, 2023.

A constante de taxa, K, em geral terá uma dependência da temperatura do tipo Arrhenius e aumentará exponencialmente com a temperatura (Fogler, 2009). No presente estudo a temperatura foi mantida constante, e com a diferença de pH há uma baixa variação da energia de ativação. Porém, como observado, nas Tabelas 7 e 8, a energia de ativação (Ea) diminuiu com a presença do catalisador, indicando que a energia mínima necessária para a reação acontecer diminuiu, conseqüentemente aumenta a velocidade de reação.

No processo de ozonização utilizando MnFe₂O₄ e CoFe₂O₄, a solução de ácido húmico no pH 9,5 obteve a melhor eficiência de remoção do COT. No estudo da cinética de reação, neste mesmo pH os modelos de primeira e segunda ordem obtiveram o R² de 0,8159 e 0,9447 com a presença da MnFe₂O₄, e utilizando a CoFe₂O₄ como catalisador o R² dos modelos foram de 0,7734 e 0,9165. Desta forma, os resultados indicam que a degradação do ácido húmico segue a cinética de segunda ordem, Figura 31.

Figura 31: Pseudo-segunda-ordem da mineralização do ácido húmico pH 9,5 por ozonização não catalítica e catalítica ($O_3/MnFe_2O_4$; $O_3/CoFe_2O_4$). (T: 25 °C; [AH]: 50 mg/L, $[O_3]$: 1 L/min).



Fonte: Autor, 2023.

A energia de ativação é a energia mínima necessária para que a reação aconteça (FOGLER, 2009) e foram determinados a partir das constantes de taxa, os valores das constantes foram (K : 0,00079 L/min.mg) da ozonização não catalítica, para reação de ozonização catalítica com a $MnFe_2O_4$ (K : 0,00385 L/min.mg) e com $CoFe_2O_4$ (K : 0,00289 L/min.mg) para a solução em pH 9,5. Desta forma, foi possível determinar a energia de ativação utilizando a Equação (7), sendo 17,78 kJ/mol da ozonização não catalítica que diminuiu para 13,77 kJ/mol com a presença do catalisador $MnFe_2O_4$ e 14,48 kJ/mol com a presença do catalisador $CoFe_2O_4$, podendo ser afirmado que a presença dos catalisadores a energia mínima necessária para que a degradação do ácido húmico ocorra diminui, aumentando então a velocidade da reação.

6. CONCLUSÃO

Os materiais MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , foram utilizados como catalisadores. Os resultados evidenciam que os catalisadores apresentaram atividades catalíticas significativas no processo de degradação matéria orgânicas.

Os catalisadores $\text{M-Fe}_2\text{O}_4$ são nanomateriais magnéticos bimetalicos, ambos apresentaram características tamponantes, pois, o pH da solução se aproxima do pH neutro após 15 min de reação, e anfóteras pois apresentaram propriedades ácido-base dependendo do pH da solução.

Os catalisadores possuem elevada capacidade de adsorção do ácido húmico. Sendo o pH 6 que apresentou maior eficiência de remoção do COT durante a adsorção para ambos catalisadores, com a CoFe_2O_4 sua eficiência chega a 57,5 % após 1 h de adsorção.

O processo de ozonização não catalítica do ácido húmico mostrou que o ozônio é um oxidante para a remoção da cor. Os resultados obtidos de absorvância em UV_{254} e VIS_{400} foram de aproximadamente 90 % da remoção da cor do ácido húmico para os pH estudados. Com a presença do catalisador a remoção também foi significativa utilizando a MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 , que reduz mais de 95 % da cor.

O processo de ozonização catalítica foi feita a avaliação da influência do pH na reação de degradação do ácido húmico. Os resultados obtidos foram superiores para o pH 9,5. A remoção foi de 78 % para MnFe_2O_4 e 83 % para CoFe_2O_4 .

A constante cinética de segunda ordem foi a que melhor se ajustou em relação ao R^2 e erro relativo. Para o pH 9,5, que apresentou melhor redução do COT com a presença dos catalisadores, a constante da ozonização não catalítica do ácido húmico foi de (K : 0,00079 L/min.mg). Já a constante de velocidade da ozonização catalítica do ácido húmico pela MnFe_2O_4 foi (K : 0,00385 L/min.mg) e CoFe_2O_4 foi (K : 0,00289 L/min.mg).

A partir dos resultados das constantes de velocidade, foi possível calcular a energia de ativação do processo de ozonização. Os resultados mostram que a energia de ativação diminuiu com a presença dos catalisadores, conseqüentemente aumentou a velocidade da reação.

A ozonização catalítica proporciona rápida degradação e com base nos resultados do *scavenger*, indicam que os radicais hidroxilas são as espécies oxidativas envolvidas na degradação do ácido húmico por ozonização catalítica com os materiais MnFe_2O_4 e CoFe_2O_4 .

7. PROPOSTAS FUTURAS

Utilizar diferentes concentrações dos catalisadores analisando a eficiência, por uma visão econômica;

Investigar a capacidade de reutilização dos catalisadores;

Realizar o estudo da decomposição do ozônio em água em diferentes pH e também com a presença dos catalisadores estudados;

Investigar a degradação do ácido húmico com diferentes concentrações do ozônio;

Determinar o consumo de ozônio para cada catalisador estudado a fim de avaliar o custo/benefício.

REFERÊNCIAS

- ABOELFETOH, E. F., ABOUBARAKA, A. E., & EBEID, E.-Z. M. (2021). Binary coagulation system (graphene oxide/chitosan) for polluted surface. **Journal of Environmental Management**, *Vol.288*, 112481.
- AL-ANAZI, A. A., & SHARMA, V. K. (2018). Cobalt ferrite nanoparticles with controlled composition-peroxymonosulfate mediated degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid. **Applied Catalysis B: Environmental**, 266-279.
- ASADI, R. A. (2020). Effective removal of Zn (II) ions from aqueous solution by the magnetic MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles with focuses on synthesis, characterization, adsorption, and desorption. **Advanced Powder Technology**, *v. 31, n. 4*, 1480-1489.
- ASGHAR, A. L. (2022). Influence of water matrix on the degradation of organic micropollutants by ozone based processes: A review on oxidant scavenging mechanism. **Journal of Hazardous Materials.**, 128189.
- ASSALIN, M. R., & DURÁN, N. (2006). Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Revista Analytica**, 76-86.
- BELTRAN, F. J. (2003). Ozone Reaction Kinetics for Water and Effluent Systems. **Boca Raton**: 1ª edição.
- CAI, C. D., & XIANG, S. (2021). Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using CoFe₂O₄ catalyst in water. **Journal of hazardous materials**, *410.*, 124604.
- CHANG, S., ZHANG, Q., LU, Y., WU, S., & WANG, W. (2020). High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study. **Separation and Purification Technology**, 238, 116400.
- CHU, W., & MA, C.-W. (2000). Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, 3153-3160.
- CRUZ, D. R. (2017). Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe₂O₄/NOM): Removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, 76-85.
- DE MELO, B. A. (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering: C**, *62*, 967-974.
- EDNA ALMEIDA, M. R. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos avançados na presença de ozônio. **Química Nova**, 818 - 824.

- FOGLER, H. S. (2009). **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro : LTC.
- FRIAS BATISTA, L. M. (2019). Kinetic control of $[AuCl_4]^-$ photochemical reduction and gold nanoparticle size with hydroxyl radical scavengers. **The Journal of Physical Chemistry B**, *123(33)*, 7204-7213.
- GAROMA, T., UMAMAHESHWAR, S. K., & MUMPER, A. (2010). Chemosphere Removal of sulfadiazine , sulfamethizole , sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. **Chemosphere**, 814-820.
- GRACIA, R., ARAGÜES, J. L., & OVELLEIRO, J. L. (1996). Study of the catalytic ozonation of humic substances in water and their ozonation byproducts. **The Journal of the International Ozone Association**, *v 18.*, p. 195-208.
- GÜMÜŞ, D., & AKBAL., F. (2017). A comparative study of ozonation, iron coated zeolite catalyzed ozonation and granular activated carbon catalyzed ozonation of humic acid. **Chemosphere**, 218-231.
- IBRAHIM, I., ALI, A. O., SALAMA, T. M., BAHGAT, A., & MOHAMED, M. M. (2016). Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $M = Zn, Co, Mn$) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, *v.181*, 389-402.
- ISSAKA, E. A.-D. Amu-Darko, JNO, Yakubu, S., Fapohunda, FO, Ali, N., & Bilal, M. (2022). Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review. . **Chemosphere**, *289.*, 133208.
- LEE, J. E. (2005). Catalytic ozonation of humic acids with Fe/MgO. **Korean Journal of Chemical Engineering**, *22.*, 536-540.
- LI, P. M. (2021). Bi-metal oxide-modified flat-sheet ceramic membranes for catalytic ozonation of organic pollutants in wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, *426*, , 131263.
- LI, Y. Q. (2017). Humic acid removal from micro-polluted source water using gas phase surface discharge plasma at different grounding modes. **Separation and Purification Technology**, *180.*, 36-43.
- LIU, A., & GONZALEZ, R. D. (1999). Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. **Journal of colloid and interface science**, *v. 218, n. 1, p. 225-232*, p. 225-232.
- LIU, P. R. (2018). Degradation of shale gas produced water by magnetic porous MFe_2O_4 ($M= Cu, Ni, Co$ and Zn) heterogeneous catalyzed ozone. . **Chemical Engineering Journal**, *345.*, 98-106.

- MAJD, MM, KORDZADEH-KERMANI, V., GHALANDARI, V., ASKARI, A., & SILLANPÄÄ, M (2022). Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). **Science of The Total Environment**, 812.
- MALVESTITI, J. A.-A.-V. (2019). Catalytic ozonation by metal ions for municipal wastewater disinfection and simultaneous micropollutants removal. **Applied Catalysis B: Environmental**, 259, 118104.
- MARCO S. LUCAS, J. A. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, 253 - 241.
- MARTINEZ-VARGAS, S. (2018). As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, 524-534.
- MATEUS, L. T.-A.-R.-C. (2021). Manganese ferrite solid nanospheres solvothermally synthesized as catalyst for peroxydisulfate activation to degrade and mineralize para-nitrophenol: Study of operational variables and catalyst reutilization. **Journal of Environmental Chemical Engineering** - 9 (3), 105192.
- MATEUS, M. V., DA LUZ, M. S., GELAMO, R. V., LEMOS, D. A., POLETO, C., & GONÇALVES, J. C. (2022). Study of the catalytic activity of multilayer graphene (MLG), molybdenum oxide (MoO₂), and manganese ferrite (MnFe₂O₄) on the melanoidin removal by ozonation process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, pp. 55-66.
- McMURRY, J. (2016). **Química Orgânica**, V. 1, 9^a edição norte-americana (tradução técnica de Noveritis do Brasil). São Paulo: Cengage Learning.
- MMELESI, O. K. (2021). Cobalt ferrite nanoparticles and nanocomposites: Photocatalytic, antimicrobial activity and toxicity in water treatment. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 105523.
- MOLNAR, J. J. (2012). A comparative study of the effects of ozonation and TiO₂-catalyzed ozonation on the selected chlorine disinfection by-product precursor content and structure. **Science of The Total Environment**, 169-175.
- NAWROCKI J, KASPRZYK-HORDERN.. B. (2010). The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 27-42.
- NAWROCKI, J., & FIJOLEK, L. (2013). effect of aluminium oxide contaminants on the process of ozone decomposition in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, 533-537.

- OLIVEIRA, J. S., SALLA, J. D., KUHN, R. C., JAHN, S. L., & FOLETT., E. L. (2019). Catalytic Ozonation of Melanoidin in Aqueous Solution over CoFe₂O₄ Catalyst. **Mater Res.** .
- PSALTOU, S. S. (2021). Transition metal ions as ozonation catalysts: an alternative process of heterogeneous catalytic ozonation. **Catalysts**, *11* (9), 1091.
- QU, X., ALVOREZ, P. J., & LI, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, 3931-3946.
- REKHATE, C. V., & SRIVASTAVA, J. K. (2020). Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review. **Chemical Engineering Journal Advances**, *v. 3*, p. 100031.
- RÜMENAPP, C. (2013). Magnetic Resonance with Magnetic Nanoparticles. **Tese de Doutorado**. Technische Universität München.
- SALLA, J. d. (2017). Nanopartículas de óxido de manganês e alumínio aplicadas como catalisadores na ozonização de ácidos húmicos. Florianópolis : **Dissertação** (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - UFSC.
- SCHULTEN, H. R., & SCHNITZER, M. (1993). A state of the art structural concept for humic substances. . **Naturwissenschaften**, *v. 80*, 29-30.
- SMIRNOFF, N., & CUMBES, Q. J. (1989). Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes. **Phytochemistry** , *v. 28, n. 4,* 1057-1060.
- SOARES, O. S. (2006). Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials**, 1664-1673.
- STOIA, M., MUNTEAN, C., & MILITARU., B. (2017). MnFe₂O₄ nanoparticles as new catalyst for oxidative degradation of phenol by peroxydisulfate. **Journal of Environmental Sciences**, 269-277.
- SUN, M. H. (2019). Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, *91*, , 367-376.
- TAKASHINA, T. A. (2018). Tratamento de efluente sintético de café com uso de processos baseados em ozônio. Curitiba : Univesidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.
- TANG, X. Z. (2021). Mechanism and toxicity evaluation of catalytic ozonation over Cu/Ce–Al₂O₃ system aiming at degradation of humic acid in real wastewater. . **Scientific Reports**, *11*(1), 1-13.
- TANG., W. (2013). Superparamagnetic magnesium ferrite nanoadsorbent for effective arsenic (III, V) removal and easy magnetic separation. **Water Research**, 3624-3634.

- TANGERINO, E. P., & BERNARO, L. D. (2005). Remoção de substâncias húmicas por meio de oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio e FiME. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 290-298.
- TRELLU, C., PÉCHAUD, Y., MOUSSET, E., HUGUENOT, D., HULLEBSCH, E. D., ESPOSITO, G., et al. (2016). Comparative study on the removal of humic acids from drinking water by anodic oxidation and electro-Fenton processes: Mineralization efficiency and modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**, 32-41.
- TURKAY, O. I. (2014). Experimental and theoretical investigations of CuO-catalyzed ozonation of humic acid. **Separation and Purification Technology**, 134, 110-116.
- TURKAY, O., INAN, H., & DIMOGLO, A. (2015). Experimental study of humic acid degradation and theoretical modelling of catalytic ozonation. **Environmental Science and Pollution Research**, 22, 202-210.
- VAN GELUWE, S., BRAEKEN, L., & VAN DER BRUGGEN, B. (2011). Ozone oxidation for the alleviation of membrane fouling by natural organic matter: A review. **Water Research**, 3551-3570.
- VARGAS, S., MARTÍNEZ, A. I., BETETA, E. E., RICARDEZ, O. F., HIPÓLITO, V., CARACHURE, C. P., et al. (2018). As(III) and As(V) adsorption on manganese ferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, 524-534.
- WANG, Z., MA, H., ZHANG, C., FENG, J., PU, S., REN, Y., et al. (2018). Enhanced catalytic ozonation treatment of dibutyl phthalate enabled by porous magnetic Ag-doped ferrosipinel MnFe₂O₄ materials: Performance and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, 42-52.
- YU, Y., AN, H., ZHAO, Y., FENG, J., WEI, T., YU, S., et al. (2021). MnFe₂O₄ decorated graphene as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of di-n-butyl phthalate using catalytic ozonation in water. **Separation and Purification Technology**, 118097.
- YUAN, D. Z. (2022). Humic acid removal in water via UV activated sodium perborate process. **Coatings**, 12(7), 885.
- ZHANG, S., NIU, H., CAI, Y., ZHAO, X., & SHI, Y. (2010). Arsenite and arsenate adsorption on coprecipitated bimetal oxide magnetic nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄. **Chemical Engineering Journal**, 599-607.