



M 2017

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEGRADAÇÃO DE POLUENTES EMERGENTES EM ÁGUAS ATRAVÉS DE PROCESSOS INTEGRADOS COM OZONO

ANA VITÓRIA MARTINS ALMEIDA
DISSERTAÇÃO DE Mestrado APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
Mestrado INTEGRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Degradação de poluentes emergentes em águas
através de processos integrados com ozono***

Dissertação de Mestrado

de

Ana Vitória Martins Almeida

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratório de Catálise de Materiais



**LABORATÓRIO DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO E REACÇÃO
LABORATÓRIO DE CATÁLISE E MATERIAIS
LABORATÓRIO ASSOCIADO**

Orientador: **Olívia Salomé Gonçalves Pinto Soares**

Co-orientador: **Carla Alexandra Orge Fonseca**



Departamento de Engenharia Química

Julho 2017

Agradecimentos

Agradeço às minhas orientadoras Doutora Salomé Soares e Doutora Carla Orge pelos conhecimentos científicos transmitidos ao longo deste trabalho e sobretudo pela enorme disponibilidade, empenho, competência e paciência que sempre demonstraram.

Agradeço aos meus pais e irmã, por tudo aquilo que fizeram por mim e pelo que abdicaram.

Agradeço à Universidade do porto e ao Laboratório associado - Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e de Materiais (LSRE-LCM), pela disponibilização do espaço, dos materiais e dos equipamentos que foram utilizados ao longo deste trabalho. Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto “AIProcMat@N2020 - Advanced Industrial Processes and Materials for a Sustainable Northern Region of Portugal 2020”, com referência NORTE-01-0145-FEDER-000006, cofinanciado pelo Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) e do Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984 - Laboratório Associado LSRE-LCM - financiado FEDER, através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.

Resumo

Os processos de oxidação avançada (POAs) têm surgido como uma tecnologia promissora para a remoção de um vasto conjunto de poluentes orgânicos presentes em águas, nomeadamente de poluentes emergentes. Este tipo de tratamento é caracterizado pela formação de espécies altamente reativas, tais como radicais hidroxilo (HO^\bullet), capazes de degradar eficazmente diversos compostos em solução. Contudo, estes processos apresentam limitações na remoção de determinados compostos, não conseguindo obter resultados satisfatórios ao nível da mineralização das soluções. Assim, surge a necessidade de combinar dois ou mais AOPs na expectativa de obter-se melhores resultados.

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do anti-inflamatório ibuprofeno (IBP) através de diversos processos de oxidação avançada. O IBP foi submetido aos processos de ozonização, fotólise, oxidação com peróxido de hidrogénio e combinação destes processos. Todos estes sistemas foram também avaliados na presença de diferentes catalisadores como nanotubos de carbono (CNT), dióxido de titânio (TiO_2), compósito de nanotubos de carbono e dióxido de titânio (TiO_2/CNT) e ferro suportado em nanotubos de carbono (Fe/CNT) com vista a aumentar a eficiência dos processos. Para além da evolução da degradação do IBP, analisou-se a mineralização e toxicidade das soluções, e acompanhou-se a formação de intermediários.

Nas reações não catalíticas, a ozonização simples foi um dos processos que degradou mais rapidamente o IBP, devido à alta reatividade com o ozono, mas não apresentou resultados satisfatórios de remoção de TOC. A foto-ozonização obteve uma mineralização superior e uma toxicidade inferior, observando-se um efeito sinérgico entre os dois processos na degradação do IBP. O melhor sistema não catalítico é a foto-ozonização com H_2O_2 que apresentou a cinética de degradação de IBP mais elevada, uma mineralização de 81% e uma redução significativa da toxicidade, após 3 h de reação.

Nos processos catalíticos, as reações de ozonização com CNT e Fe/CNT e a ozonização fotocatalítica com Fe/CNT e TiO_2/CNT apresentaram rápida degradação do IBP. Destes sistemas a ozonização fotocatalítica com TiO_2/CNT apresentou o melhor resultado de mineralização (99%) após 3 h de reação. Os processos com melhores resultados foram a ozonização fotocatalítica com e sem H_2O_2 na presença de TiO_2/CNT , que para além de terem removido todo o IBP da solução promoveram uma mineralização total e uma redução quase completa da toxicidade. Contudo, tendo em atenção os custos de reação o melhor sistema é a ozonização fotocatalítica com TiO_2/CNT .

Os intermediários hidroquinona, 1,4- benzoquinona, ácido oxálico e ácido pirúvico foram detetados como sendo os sub-produtos formados da degradação do IBP. Todas as soluções tratadas apresentaram uma toxicidade inferior à da solução inicial, sugerindo a formação de compostos intermediários menos tóxicos.

Palavras chave: Processos de oxidação avançada, poluentes emergentes, ibuprofeno, catálise.

Abstract

Advanced oxidation processes (AOPs) have emerged as a promising technology for the removal of a wide range of organic compounds present in water, particularly emerging pollutants. This type of treatment is characterized by the generation of highly reactive species, such as hydroxyl radicals (HO^\bullet), which can efficiently promote the degradation of several compounds in solution. However, these processes presented limitations in the removal of some pollutants, namely low mineralization of the solutions. Therefore, the combination of two or more AOPs is required to obtain improved results.

The objective of this work was to evaluate the degradation of the anti-inflammatory ibuprofen (IBP) by several advanced oxidation processes. IBP was treated by ozonation, photolysis, oxidation with hydrogen peroxide and combinations of these processes. All these systems were also evaluated in the presence of different catalysts such as carbon nanotubes (CNT), titanium dioxide (TiO_2), composite of carbon nanotubes and titanium dioxide (TiO_2/CNT) and iron supported on carbon nanotubes (Fe/CNT) to improve the efficiency of the processes. The evolution of IBP degradation, mineralization and toxicity of the solutions were evaluated and the formation of intermediates was also monitored.

In the non-catalytic reactions, single ozonation was one of the processes that degraded faster the IBP, due to the high reactivity of ozone, whereas no satisfactory TOC removal was achieved. Photo-ozonation obtained a superior mineralization and lower toxicity, a synergetic effect between the two processes being observed in the IBP degradation. Photo-ozonation with H_2O_2 shows to be the best non-catalytic system presenting the highest IBP degradation kinetics, mineralization of 81% and a significant reduction of toxicity after 3 h of reaction.

In the catalytic processes, ozonation reactions with CNT and Fe/CNT and photocatalytic ozonation with Fe/CNT and TiO_2/CNT presented the fastest degradation of IBP. Among these systems, photocatalytic ozonation with TiO_2/CNT presented the highest mineralization (99%) after 3 h of reaction. The processes with the best results were the photocatalytic ozonation with and without H_2O_2 in the presence of TiO_2/CNT , which in addition to complete removal of IBP from the solution also presented a total mineralization and almost complete reduction of the toxicity. However, considering the reaction costs the best system is photocatalytic ozonation with TiO_2/CNT .

Hydroquinone, 1,4-benzoquinone, oxalic acid and pyruvic acid were detected as the by-products formed from IBP degradation. All the solutions treated presented lower toxicity than the initial solution, which suggests the formation of less toxic intermediates.

Keywords: Advanced oxidation processes, emerging pollutants, ibuprofen, catalysis.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 3 de julho de 2017

(Ana Vitória Martins Almeida)

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento geral.....	1
1.2. Poluentes emergentes	2
1.2.1. Fármacos no meio ambiente.....	2
1.2.2. Ibuprofeno	3
1.3. Tratamentos de água.....	4
1.4. Processos de oxidação avançada	4
1.4.1. Mecanismos de reação dos radicais hidroxilo	5
1.5. Reações não catalíticas.....	6
1.5.1. Ozonização	6
1.5.2. Fotólise	9
1.5.3. Reações com peróxido de hidrogénio.....	10
1.5.4. Foto-ozonização	12
1.6. Reações catalíticas.....	12
1.6.1. Catalisadores	13
1.6.2. Ozonização catalítica.....	14
1.6.3. Fotocatálise.....	16
1.6.4. Ozonização fotocatalítica	18
1.6.5. Reações catalíticas com peróxido de hidrogénio.....	19
1.7. Objetivos	20
2. Materiais e Metodologia	21
2.1. Reagentes	21
2.2. Ensaio cinéticos	21
2.3. Preparação de catalisadores.....	22
2.3.1. Dióxido de titânio (TiO ₂).....	22
2.3.2. Compósito de dióxido de titânio e nanotubos de carbono (TiO ₂ /CNT)	22
2.3.3. Ferro suportado em nanotubos de carbono (Fe/CNT)	22

2.4.	Caracterização dos catalisadores	23
2.4.1.	Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a -196 °C	23
2.4.2.	Análise termogravimétrica (TGA)	23
2.4.3.	Difração de raios-X (XRD)	23
2.4.4.	Redução à temperatura programada (TPR)	24
2.4.5.	Microscopia eletrónica de transmissão (TEM).....	24
2.5.	Métodos analíticos.....	24
2.5.1.	Cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC)	24
2.5.2.	Carbono orgânico total (TOC).....	25
2.5.3.	Toxicidade	25
3.	Resultados e Discussão.....	26
3.1.	Caracterização dos catalisadores	26
3.2.	Reações não catalíticas.....	28
3.3.	Ensaio de adsorção.....	31
3.4.	Reações catalíticas.....	32
3.4.1.	Ozonização catalítica.....	32
3.4.2.	Fotocatálise.....	34
3.4.3.	Oxidação catalítica com H ₂ O ₂	35
3.4.4.	Ozonização fotocatalítica	36
3.4.5.	Ozonização catalítica com H ₂ O ₂	38
3.4.6.	Fotocatálise com H ₂ O ₂	39
3.4.7.	Ozonização fotocatalítica com H ₂ O ₂	41
3.5.	Toxicidade	42
3.6.	Testes de reutilização do catalisador	44
4.	Conclusão	46
5.	Sugestões para trabalhos futuros.....	47
6.	Referências bibliográficas.....	48
	Anexo A. Mecanismos de reação dos radicais hidroxilo	51

Anexo B. Caracterização dos catalisadores.....	52
Anexo C. Intermediários.....	54
Anexo D. Ensaios de reprodutibilidade.....	56

Nomenclatura

ACP	Ácido pirúvico
BZQ	1,4-benzoquinona
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNT	Nanotubos de carbono
DAD	Detetor de díodos
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
Fe/CNT	Ferro suportado em nanotubos de carbono
HPLC	Cromatografia líquida de elevada eficiência
IBP	Ibuprofeno
HDQ	Hidroquinona
OXL	Ácido oxálico
S_{BET}	Área superficial específica calculada pelo método-BET ($m^2 g^{-1}$)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tempo de reação (min)
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiO ₂ /CNT	Compósito de dióxido de titânio e nanotubos de carbono
TOC	Carbono orgânico total ($mg L^{-1}$)
t_r	Tempo de retenção (min)
λ	Comprimento de onda (nm)

1. Introdução

1.1. Enquadramento geral

A água é um recurso natural disponível e é essencial para a existência de vida na terra, desempenhando um papel fundamental na sobrevivência de todos os seres vivos. O aumento da poluição dos recursos hídricos representa atualmente um dos principais problemas ambientais mundiais. A contaminação depende da concentração e das propriedades físico-químicas das substâncias rejeitadas, dos produtos resultantes, do tipo de descarga (pontual ou difusa) e das propriedades do ecossistema (capacidade tampão, concentração de matéria orgânica dissolvida e localização) [1].

A degradação da qualidade da água pode ser causada por fontes pontuais ou localizadas, ou por fontes não localizadas, denominadas como difusas. As fontes pontuais de poluição caracterizam-se pelo lançamento, de forma constante, dos efluentes em locais específicos, sendo a descarga de efluentes domésticos e industriais nos ecossistemas os principais exemplos deste tipo de poluição. Por outro lado, as fontes difusas de poluição correspondem à introdução de substâncias nos recursos hídricos, como por exemplo, pesticidas, fármacos, entre outros. A supervisão e controlo das descargas do tipo difusas são mais complexas, devido a estas variarem no tempo, espaço e percurso [1-4]. Os contaminantes, após chegarem ao meio ambiente são sujeitos a um conjunto de processos que podem afetar o seu destino e comportamento, podendo as substâncias potencialmente tóxicas ser degradadas. Não obstante, a maioria das substâncias tóxicas é resistente aos processos de tratamento convencionais e persistem no ambiente durante longos períodos de tempo, podendo a descarga contínua no ambiente levar à sua acumulação e promover a toxicidade [5].

As atividades agrícolas e industriais representam as fontes mais comuns de deterioração da qualidade da água nos países europeus. A presença de agentes tóxicos no ambiente aquático tem crescido drasticamente ao longo das últimas décadas, sendo a sua importância proporcional à complexidade das transformações que provocam no meio ambiente. A qualidade dos recursos hídricos e a conservação dos ecossistemas são essenciais para uma estratégia sustentável, pelo que têm vindo a ser feitos esforços ao longo dos anos no sentido de reduzir as substâncias tóxicas, ou até mesmo de as eliminar.

Uma outra área que tem contribuído para a poluição dos recursos hídricos é a indústria farmacêutica, em que o uso crescente de fármacos tornou-se num problema ambiental, que tem despertado grande preocupação nos últimos anos. Estes compostos apesar de terem sido encontrados em concentrações muito baixas no meio ambiente, ainda há uma falta de conhecimento sobre os riscos que a presença de uma grande variedade de fármacos pode constituir para os ecossistemas e para a saúde humana a longo prazo. Este tipo de poluentes é continuamente introduzido no meio ambiente, devido à sua utilização doméstica, veterinária e hospitalar, e a sua presença tem sido detetada em águas residuais [6-9]. Estes compostos podem ter efeitos adversos a nível ambiental, nomeadamente contaminação dos solos e dos recursos hídricos, principalmente quando se associa a sua possível atividade biológica à sua fraca eliminação através dos processos convencionais de tratamento de águas residuais [10, 11]. Assim, perante estes factos, existe uma necessidade crescente de desenvolver métodos alternativos para o tratamento de águas residuais, que

permita uma eficiente remoção destes poluentes, evitando a sua acumulação nos ecossistemas aquáticos. Os processos de oxidação avançada (POAs) surgem como processos alternativos utilizados na remoção de poluentes presentes em águas.

1.2. Poluentes emergentes

O crescente aumento populacional e o desenvolvimento tecnológico e industrial, tem contribuído em geral para o aparecimento de uma vasta gama de compostos químicos nas águas residuais, provocando uma elevada preocupação mundial relacionada com os eventuais impactos destes compostos nos diferentes ecossistemas e na saúde humana. Nos últimos anos, tem sido observado a presença, em concentrações baixas, de novos compostos em águas residuais, subterrâneas e superficiais, denominados como poluentes emergentes [12].

Poluente emergente pode ser definido como uma substância detetada no meio ambiente e que atualmente ainda não está incluída nos programas de monitorização, mas que pode ser uma futura candidata a regulamentação, dependendo da investigação em torno da sua ecotoxicidade, dos potenciais efeitos na saúde, na perceção pública e na monitorização de dados referentes à sua ocorrência nas várias matrizes ambientais [13]. De uma forma mais abrangente, um poluente emergente faz parte de um grupo de químicos sintéticos, utilizados na indústria, agricultura ou em bens de consumo humano, ou pode ser um produto de degradação resultante de processos industriais ou de combustão, não regulamentado, mas potencialmente perigoso. O termo substância emergente não corresponde necessariamente a uma substância nova, pois existem compostos utilizados há muito tempo, mas cujos efeitos começam a fazer-se sentir pela elevadíssima incidência de utilização nos mais variados bens de consumo humano [14].

Os poluentes emergentes englobam um diverso grupo de compostos tais como fármacos, pesticidas, produtos de cuidado e higiene pessoal, esteróides, hormonas, surfactantes, aditivos e agentes industriais, nanomateriais, minerais tóxicos, cianotoxinas, micotoxinas, compostos polifluoretados, assim como os produtos resultantes da transformação dos mesmos [15]. Apesar de serem detetados em concentrações baixas no meio ambiente, entre nanogramas por litro (ng L^{-1}) e microgramas por litro ($\mu\text{g L}^{-1}$), os poluentes emergentes podem causar diversos danos nos sistemas aquáticos e terrestres, nomeadamente aos seres vivos que neles habitam [13].

1.2.1. Fármacos no meio ambiente

O termo fármaco compreende uma vasta gama de compostos que apresentam estruturas, funções, comportamentos e atividades variadas [16]. Na área da farmacologia, fármaco é designado como sendo toda a substância química utilizada para fins medicinais, e que pode ser utilizada na alteração de uma atividade biológica ou para a eliminação e impedimento da proliferação de determinados agentes patogénicos. Uma das mais variadas características dos fármacos é que estes são persistentes e capazes de manterem as suas propriedades químicas por longos períodos de tempo, com o intuito de serem eficazes no tratamento de doenças [17]. Os fármacos possuem elevada biodisponibilidade, pelo que estão sempre

disponíveis para exercer a sua atividade biológica e elevada potência farmacológica, pelo que pequenas quantidades conseguem exercer efeitos significativos. Por norma são lipofílicos, o que lhes permite atravessar membranas biológicas e serem absorvidos, bem como são resistentes à biotransformação, podendo atuar durante determinados períodos sem serem imediatamente excretados dos organismos [18]. Os fármacos depois de serem administrados são metabolizados pelos organismos vivos, sofrendo várias transformações e dando origem a metabolitos, que depois são excretados para o meio ambiente. Da dose total administrada de um determinado fármaco, de uma maneira geral, 50 a 90% dessa quantidade é excretada sem sofrer alterações. A baixa volatilidade e a elevada solubilidade em água são outras características inerentes aos fármacos e indicam que a sua distribuição no meio ambiente é sobretudo a nível aquoso [14]. Como as taxas de consumo e de libertação destes compostos são superiores às de transformação e eliminação, os fármacos estão constantemente presentes e vão sendo acumulados no meio ambiente [19]. Os fármacos e os seus metabolitos podem entrar no meio ambiente por diversas e distintas formas, como por exemplo a partir da emissão proveniente do consumo de fármacos administrados, através de urina e fezes, do descarte incorreto de fármacos não utilizados, de emissões de efluentes provenientes de serviços hospitalares e indústria farmacêutica. Assim, os fármacos são muitas vezes depositados em aterros sanitários, havendo conseqüentemente a contaminação dos sistemas hídricos [17, 18]. Os efluentes descarregados nos cursos de água oriundos das ETARs são uma das principais fontes de libertação de fármacos e dos seus metabolitos para o meio ambiente, pois estes apresentam normalmente uma inexistente ou incompleta degradação, mantendo-se inalterados e resistentes às várias fases de tratamento [14].

1.2.2. Ibuprofeno

O ibuprofeno (IBP) é um dos fármacos mais vendidos em todo o mundo, sendo uma substância do tipo anti-inflamatória não-esteróide derivada do ácido propiónico. O seu efeito terapêutico funciona através da redução de hormonas que causam inflamação e dor. É utilizado para tratamento de dores brandas a moderadas, sendo um analgésico de amplo espectro e pode ainda atuar em condições febris e inflamatórias [20].

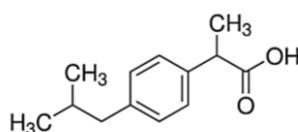


Figura 1.1. Estrutura molecular do Ibuprofeno.

Após a administração de IBP, 70 a 80% da dose terapêutica é excretada na urina e fezes, na forma de uma mistura do composto original livre e inalterado com os seus metabolitos formados. Os principais metabolitos formados são o carboxi-ibuprofeno e o 2-hidroxi-ibuprofeno. Assim, do IBP ingerido, apenas 15% é excretado na forma inalterada, sendo 43% metabolizado em carboxi-ibuprofeno e 26% em 2-hidroxi-ibuprofeno. Apesar do primeiro metabolito ser excretado em maior quantidade, este é mais facilmente biodegradado, enquanto que o 2-hidroxi-ibuprofeno é mais persistente no meio ambiente [21].

Em Portugal, o consumo de IBP tem vindo a aumentar, assim como também a sua deteção em ecossistemas aquáticos. O IBP foi detetado em vários rios portugueses em concentrações nas centenas de nanogramas por litro. Os principais pontos de contaminação identificados foram hospitais, ETARs e aterros sanitários, sendo este último o de maior contribuição para a libertação de IBP para as matrizes aquáticas [22].

O composto IBP foi selecionado como poluente, pois este é largamente consumido e tem sido detetado em concentrações vestigiais ao longo de recursos hídricos. O IBP possui uma degradabilidade complexa e leva à formação de vários intermediários, em que os tratamentos convencionais de efluentes não são capazes da sua completa remoção, pelo que este composto apresenta uma forte presença no meio aquático.

1.3. Tratamentos de água

Os processos de tratamento de água e efluentes são necessários e essenciais para a remoção de compostos e substâncias indesejáveis, que possam causar danos prejudiciais à saúde e sobrevivência dos seres vivos. A legislação ambiental determina as concentrações máximas aceitáveis de várias substâncias identificadas, assim como os limites máximos que podem ser descarregados nos vários efluentes. Para cumprir este papel de manutenção da qualidade da água existem ETARs e ETAs que tentam responder a esta problemática através da aplicação de tratamentos convencionais. Os tratamentos convencionais aplicados têm como objetivo a remoção de substâncias patogénicas, matéria orgânica e inorgânica em suspensão e floculados [23]. Contudo, ainda não apresentam resultados satisfatórios na remoção de poluentes emergentes, pois estes continuam a ser detetados mesmo após várias fases do tratamento convencional.

Muitos poluentes emergentes, incluindo fármacos, ao passarem nas ETARs podem sofrer alguma degradação, no entanto, dependendo das características físico-químicas e estruturais do composto e das condições operacionais da estação, esta nem sempre é totalmente eficaz. Uma vez que as ETARs com tratamentos convencionais não estão projetadas para remover especificamente substâncias farmacológicas, estas são detetadas no meio ambiente. Como tentativa para a degradação de fármacos surgiu a biodegradação aeróbia e anaeróbia, mas esta nem sempre é eficaz para a mineralização completa dos compostos, levando por vezes à formação de substâncias intermediárias mais tóxicas e nocivas do que o composto original [23]. Para a degradação efetiva de compostos farmacológicos é necessário aplicar processos alternativos, normalmente designados como tratamentos terciários, como por exemplo adsorção, nanofiltração, osmose reversa e processos de oxidação avançada [24].

1.4. Processos de oxidação avançada

Os POAs são métodos oxidativos baseados na formação de espécies altamente reativas e oxidantes como os radicais hidroxilo (HO^{\bullet}), que oxidam rapidamente uma vasta gama de compostos orgânicos. A remoção efetiva de substâncias poluentes dos efluentes e dos recursos hídricos é um desafio, devido sobretudo à grande variedade de compostos químicos presentes. Para minimizar a contaminação dos recursos hídricos e melhorar as baixas eficiências obtidas nos tratamentos convencionais de águas residuais e de consumo, tornou-se essencial o desenvolvimento de processos avançados, que reduzem a concentração de compostos

poluentes das águas que chegam ao meio ambiente. Por vezes recorre-se à combinação de dois ou mais processos para que haja um aumento da degradação dos poluentes, muitas vezes devido a efeitos sinérgicos. Os efeitos sinérgicos, verificam-se quando na combinação dos vários processos existe uma degradação superior do poluente do que a observada pela soma dos processos individuais.

As substâncias da indústria farmacêutica são na sua maioria bastante resistentes à degradação biológica. Uma vez que os tratamentos biológicos tradicionais não conseguem destruir os compostos farmacêuticos presentes na água, surge a necessidade de desenvolver sistemas não-biológicos para a remoção dos poluentes, tais como processos de oxidação avançada. Nesse sentido, os POAs têm despertado um interesse crescente da comunidade científica, constituindo-se assim como uma alternativa eficaz, viável e sustentável aos métodos convencionais. A grande vantagem da aplicação dos POAs é que estes podem conseguir atingir uma mineralização completa do poluente, isto é, oxidar completamente os compostos e respetivos intermediários em dióxido de carbono, água e outros compostos inorgânicos mais simples. Contudo, em alguns casos estes processos só conseguem converter o poluente em subprodutos, mais facilmente degradáveis, e por vezes menos prejudiciais para os recursos hídricos [25].

As espécies oxidantes formadas nos POAs como os radicais HO^\bullet são agentes extremamente reativos e apresentam uma menor seletividade quando comparado com outros oxidantes, como o ozono molecular. O potencial de oxidação do radical HO^\bullet ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) é superior ao dos outros oxidantes convencionais, tornando-se assim numa espécie extremamente eficaz na oxidação de uma vasta gama de compostos orgânicos [26]. Os POAs podem ser divididos em processos não catalíticos e catalíticos, podendo estes ser homogêneos ou heterogêneos. Nos sistemas catalíticos homogêneos, o catalisador e os restantes reagentes encontram-se todos na mesma fase, enquanto que nos sistemas heterogêneos, o catalisador está presente numa fase diferente dos restantes reagentes. Ozonização simples e catalítica, fotólise e fotocatalise e as reações com peróxido de hidrogénio são alguns exemplos de POAs.

1.4.1. Mecanismos de reação dos radicais hidroxilo

Os radicais hidroxilo (HO^\bullet) podem ser gerados a partir de oxidantes como o ozono (O_3) ou peróxido de hidrogénio (H_2O_2). A quantidade de radicais formados a partir destes oxidantes pode ser aumentada através da combinação destes com catalisadores e/ou radiação ultravioleta (UV) ou visível. Os radicais HO^\bullet reagem com os poluentes orgânicos através de diferentes mecanismos de reação, dependendo da estrutura dos compostos e das condições do meio reacional.

Os radicais HO^\bullet podem atuar através de três principais mecanismos. No caso de o poluente ser uma molécula orgânica alifática, pode ocorrer uma reação através da captação do átomo de hidrogénio, que leva à formação de radicais orgânicos que se ligam rapidamente ao oxigénio molecular formando-se radicais peróxido que depois vão desencadear reações oxidativas em cadeia. Estas reações oxidativas transformam o composto orgânico em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (ver Anexo A-Equações A1 a A4). No caso de compostos orgânicos com ligações insaturadas ou aromáticas, o radical HO^\bullet atua

preferencialmente por adição eletrofílica à ligação dupla levando à formação de radicais orgânicos (ver Anexo A-Equação A5). Para compostos do tipo hidrocarbonetos halogenados ou com grande impedimento estereoquímico, os mecanismos anteriormente referidos são desfavorecidos e prevalece o mecanismo de transferência eletrônica (ver Anexo A- Equação A6) [27-29].

Além destas reações, podem também acontecer reações radicalares (ver Anexo A-Equações A7 e A8), contudo estas são indesejáveis do ponto de vista da oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais HO•, prejudicando a eficácia do processo de degradação [30].

Os radicais HO• têm a capacidade de degradar uma vasta gama de compostos até à formação de dióxido de carbono e água, essencialmente devido ao seu elevado poder oxidante e grau de reatividade. No entanto, são relatadas algumas exceções como no caso de compostos orgânicos mais simples, tais como o ácido acético, maleico e oxálico, acetona ou derivados de cloreto simples, como o clorofórmico. Estes compostos são produtos típicos da oxidação de moléculas maiores após a sua fragmentação, e apresentam alguma resistência à degradação através dos radicais HO• [31].

1.5. Reações não catalíticas

1.5.1. Ozonização

O ozono (O₃) é um gás incolor à temperatura ambiente, com odor característico, relativamente instável em água e a sua decomposição depende da temperatura e pH [28]. As suas diferentes propriedades químicas dependem da sua estrutura molecular, incluindo a sua elevada reatividade, que pode ser atribuída à configuração eletrônica da molécula. As estruturas de ressonância da molécula de O₃ estão apresentadas na Figura 1.2. A ausência de elétrons num dos átomos de oxigénio terminais em algumas das estruturas de ressonância evidencia o carácter eletrofílico do O₃. Por outro lado, o excesso de carga negativa presente em outro átomo de oxigénio confere-lhe um carácter mais nucleofílico [32].

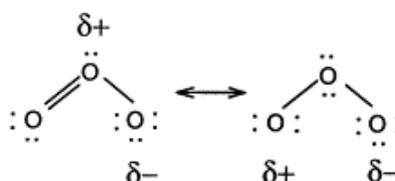


Figura 1.2. Estruturas de ressonância da molécula de ozono [33].

O O₃ é amplamente utilizado por ser um poderoso agente oxidante ($E^0=2,07$ V) capaz de reagir rapidamente com uma vasta gama de compostos orgânicos, mas na maioria dos casos não consegue produzir uma mineralização completa dos compostos [33]. O processo de ozonização para a degradação de compostos orgânicos presentes nas águas residuais e para consumo tem sido exaustivamente estudado. A molécula de O₃ pode oxidar os compostos poluentes por um mecanismo direto e seletivo, ou por outro lado, por um mecanismo indireto em que a molécula sofre decomposição através de reações em cadeia até à produção de radicais HO• [34].

O mecanismo por via de reações diretas acontece quando a oxidação dos compostos orgânicos é realizada diretamente pela molécula de O_3 . Estas reações são passíveis de existir devido ao rearranjo da estrutura molecular do O_3 , que permite que este atue como um dipolo, ou como um agente eletrofílico ou nucleofílico [35]. De um modo geral, nas reações de degradação de compostos orgânicos, o O_3 tende a reagir com compostos insaturados (alquenos, alquinos, anéis aromáticos, entre outros) [36]. A molécula de O_3 é um reagente clássico utilizado para o ataque à ligação dupla carbono-carbono e este processo é normalmente denominado por mecanismo de Criegee ou por reações de adição [35].

É de esperar que para compostos aromáticos o mecanismo de reação seja semelhante e assim a reação com O_3 leve à possível rutura do anel, contudo a eficácia deste processo depende muito da estabilidade do composto alvo [37]. Para além deste tipo de reação os compostos aromáticos ao reagirem com o O_3 podem também sofrer reações de substituição eletrofílica. Neste tipo de reação, o O_3 ataca posições nucleofílicas, resultando na substituição de parte dela e após a substituição a molécula permanece com as suas propriedades aromáticas. O grau de reatividade dos compostos aromáticos com o O_3 é diretamente influenciado pela natureza dos grupos funcionais do anel, que o podem ativar ou desativar [32].

A oxidação direta dos compostos orgânicos através da molécula de O_3 é uma reação bastante seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente baixas, dependendo das espécies envolvidas [36]. Compostos aromáticos com grupos substituintes desativantes, como o cloro, sofrem uma ozonização mais lenta que compostos aromáticos contendo grupos substituintes ativantes, como no caso do grupo hidroxilo [38]. As reações diretas com O_3 não costumam promover a mineralização completa dos compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os principais produtos resultantes deste tipo de reação [39].

Hama Aziz et al. [28] estudou a degradação do IBP por ozonização e observou que todo o poluente é removido da solução por ação do ataque direto de O_3 . A ozonização direta de IBP é passível de acontecer, uma vez que este tem na sua estrutura molecular um anel aromático, ligações duplas e eletrões deslocalizados reagindo seletivamente com o O_3 . O grau de mineralização observado foi muito pouco significativo, pois a ozonização direta resulta numa rápida degradação dos compostos iniciais, mas os subprodutos resistentes ao O_3 permanecem em solução. Sendo o ácido oxálico um dos ácidos carboxílicos identificados que se mantem em solução após completa remoção do poluente.

Por causa das limitações cinéticas, da alta seletividade do O_3 e da baixa eficiência na mineralização completa dos compostos poluentes recorre-se muitas vezes ao mecanismo de reações indiretas do O_3 em meio aquoso. Nesta situação, o O_3 em meio aquoso pode-se decompor, sendo o principal desencadeador da sua decomposição o anião hidroxilo (OH^-), em que a reação entre o O_3 e este anião gera uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais HO^\bullet [40, 41].

As reações entre o O_3 e iões hidróxido e hidroperóxido (Equações 1 e 2) são geralmente consideradas como sendo os primeiros passos do início da cadeia de reações da decomposição do O_3 . As reações entre O_3 e

radiação UV, peróxido de hidrogénio, iões metálicos reduzidos ou catalisadores heterogéneos também podem iniciar a decomposição do O_3 em meio aquoso [41].



A reação entre o O_3 e o radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) é uma das principais etapas da propagação da decomposição do O_3 , levando à formação de radicais HO^\bullet [41].



A reação em cadeia é mantida enquanto continuarem a existir promotores, que são todas as moléculas orgânicas e inorgânicas capazes de transformar radicais HO^\bullet em radicais superóxido. A cadeia de decomposição do O_3 pode ser terminada quando os radicais HO^\bullet reagem com inibidores, que são compostos capazes de consumir estes radicais sem regenerar o radical superóxido [40].

Pela combinação destas equações observa-se que três moléculas de O_3 conseguem produzir duas moléculas de radicais HO^\bullet (Equação 8) [36, 39].



Tal como referido anteriormente, o radical HO^\bullet é um agente oxidante extremamente poderoso ($E^0=2,80$ V) e reage com pouca seletividade com compostos orgânicos, principalmente por adição eletrofílica ou captação de hidrogénio em ligações duplas. As reações envolvendo radicais HO^\bullet são, em regra, muito mais rápidas que a reações diretas que envolvem apenas a molécula de O_3 [42].

Um dos principais fatores que afeta a probabilidade de ocorrência de reações via direta ou indireta em reações com o O_3 é o pH. As reações indiretas, que envolvem a formação de radicais HO^\bullet , acontecem preferencialmente a pH alcalinos, superior a 10. As reações diretas, em que a degradação dos compostos acontece através do O_3 molecular, ocorrem principalmente a pH inferior a 4. Para valores intermédios de pH ($4 < \text{pH} < 10$) é de esperar que ocorram em simultâneo os dois mecanismos [43].

A aplicação de O_3 para tratamento de águas apresenta variadas vantagens, mas também desvantagens que limitam a sua aplicação. Os principais inconvenientes da utilização de O_3 é a sua solubilidade e estabilidade relativamente baixas em meio aquoso. Devido aos custos elevados envolvidos na produção de O_3 e o resultado de uma oxidação parcial de compostos orgânicos presentes na água, a aplicação da ozonização nem sempre é um tratamento viável do ponto de vista económico. O O_3 é um poderoso oxidante, mas reage lentamente com os poluentes, tais como compostos aromáticos inativados, e na maioria dos casos não conduz a uma mineralização completa dos compostos orgânicos [39].

A fim de proporcionar uma maior eficiência e otimização do processo de ozonização foram investigadas combinações de processos de oxidação avançada. Nestes processos de oxidação avançada estão incluídos processos como $O_3+H_2O_2$, O_3+UV/Vis , $O_3+UV/Vis+H_2O_2$ e ozonização catalítica.

1.5.2. Fotólise

Uma vez que as moléculas orgânicas têm capacidade de absorver radiação, o que as torna mais vulneráveis à degradação, a fotólise é um dos processos aplicados no tratamento de águas residuais e de consumo [44]. A fotólise é um processo de tratamento amplamente utilizado e com resultados satisfatórios na desinfecção de águas, na eliminação de fungos, bactérias e vírus, podendo também ser usada na remoção de poluentes químicos [45]. É uma alternativa para a remoção de compostos farmacêuticos, uma vez que a maioria dos poluentes apresentam na sua estrutura molecular anéis aromáticos, heteroátomos ou grupos funcionais que lhes fornece a capacidade de absorver radiação, originando compostos em estados eletrônicos excitados e que são mais suscetíveis a uma subsequente transformação química [46]. A fotólise baseia-se na emissão de radiação, através de uma fonte, e a consequente absorção desta pelo poluente em causa. A radiação sendo bastante energética é capaz de quebrar ligações químicas, que fazem parte da molécula alvo, contudo esta rutura de ligações só é possível quando a energia do fóton absorvido é superior à energia de ligação entre os diferentes átomos [47].

Porém, as condições experimentais condicionam o sucesso das reações fotoquímicas. Por exemplo, é necessário que haja uma boa correspondência entre o comprimento de onda emitido pela fonte de radiação e a banda de absorção do composto poluente. Assim, garante-se que a molécula alvo é capaz de absorver o comprimento de onda que está a ser emitido, proporcionando uma degradação mais eficiente. Para a obtenção de níveis satisfatórios de degradação têm de ficar garantido que nada interfere ou bloqueia a passagem dos fótons antes que eles atinjam as moléculas alvo. Também não pode existir a presença de interferentes que influenciem os estados eletronicamente excitados que vão sendo criados, antes que eles reajam [48].

A degradação de compostos orgânicos através da aplicação de radiação próxima do UV/Vis pode ocorrer por um mecanismo via direta ou por via indireta. No caso da fotólise direta, o composto a remover absorve diretamente os fótons de luz, provenientes da emissão pela fonte de radiação [49]. A energia que a radiação emite tem de ser equivalente ou superior à energia necessária para promover os eletrões do seu estado fundamental para um estado excitado [44]. Com a absorção dos fótons emitidos, o composto orgânico passa do seu estado fundamental para um estado excitado (Equação 9). As espécies eletronicamente excitadas ficam com a capacidade de transferir eletrões para possíveis recetores, que possam estar presentes no meio envolvente, formando radicais livres [47, 50]. Estes radicais formados podem iniciar reações em cadeia, reagindo com o oxigénio molecular, chegando à formação do radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), que tende a decompor-se naturalmente e reage, formando intermediários parcialmente oxidados [27, 47, 51].





A eficiência deste processo de fotólise direta depende de vários fatores como a secção transversal de absorção do meio, do rendimento quântico do processo, da quantidade de fótons emitidos naquele comprimento de onda e na concentração de oxigénio molecular dissolvido no meio [27]. Segundo vários estudos, a fotólise direta de poluentes orgânicos é um método pouco recomendado para obter uma degradação satisfatória, quando comparado com outros métodos oxidativos avançados. A degradação destes compostos por fotólise depende da reatividade e da fotossensibilidade das moléculas poluentes [52]. A fotólise também pode ocorrer por um mecanismo indireto, através da existência de espécies fotossensíveis que ocorrem naturalmente na solução reacional, como nitratos, nitritos, carbonatos e matéria orgânica [50]. Quando este tipo de espécies é irradiada, há tendência a formarem-se espécies reativas bastante fortes como oxigénio singleto (1O_2), radicais HO^\bullet e radicais peróxil (ROO^\bullet), que são capazes de atacar e reagir com as moléculas poluentes existentes [50]. Alguns compostos são mais suscetíveis à degradação fotoquímica que outros, dependendo das suas características moleculares. Assim, os compostos com a presença do grupo carbonilo, grupos nitro-aromáticos, óxidos de nitrogénio, ligações duplas de carbono, presença de cloro-benzeno e ligações carbono-hidrogénio fracas têm uma menor resistência à degradação sob ação de uma fonte de radiação [53]. Compostos com estas características moleculares, podem sofrer fragmentações fotoinduzidas de parte da sua estrutura molecular, através de reações por transferência de hidrogénio ou do par eletrão-protão [50].

A degradação de compostos por fotólise pode ser efetuada por dois sistemas distintos, fotólise homogénea ou heterogénea. Na fotólise homogénea, o catalisador e o composto a degradar estão na mesma fase, tal como acontece quando se usa alguns oxidantes como o O_3 , peróxido de hidrogénio (H_2O_2) ou uma combinação de ambos, e sais de ferro (denominado como processo Foto-Fenton) [27]. Por outro lado, na fotólise heterogénea a oxidação química dos poluentes acontece na presença de um catalisador que se encontra numa outra fase, por exemplo um semicondutor na fase sólida [54].

A eficácia da fotólise é usualmente aumentada quando a radiação é combinada com peróxido de hidrogénio e os radicais HO^\bullet são formados na dissociação fotolítica, melhorando assim o processo de degradação dos poluentes [55].

1.5.3. Reações com peróxido de hidrogénio

O peróxido de hidrogénio (H_2O_2) é outro agente oxidante bastante utilizado nos processos de oxidação avançada. O H_2O_2 pode atuar como agente oxidante ($E^0=1,78$ V), mas o seu poder de oxidação é menor quando comparado com o do O_3 ou radicais HO^\bullet . O H_2O_2 em condições ambientais é relativamente estável em soluções aquosas por um longo período de tempo, mas a sua decomposição pode ser acelerada com o aumento da temperatura [28]. A utilização de H_2O_2 para a degradação de uma vasta gama de poluentes orgânicos e inorgânicos está bem explorada e estabelecida [56]. Contudo, vários estudos relatam que a oxidação só com H_2O_2 não é suficiente para uma redução satisfatória de concentrações elevadas de

contaminantes refratários, tais como compostos aromáticos altamente clorados e de compostos inorgânicos, devido principalmente às baixas eficiências de reação, utilizando-se uma concentração razoável de peróxido [56]. A oxidação de compostos com H_2O_2 leva a uma lenta ou quase inexistente produção de radicais, e por isso a uma ineficaz remoção dos compostos poluentes [57]. Para que as reações com H_2O_2 atinjam níveis mais satisfatórios de remoção pode-se aumentar a concentração de H_2O_2 adicionado ao meio reacional e/ou aumentar a temperatura de reação, aumentando assim a decomposição de H_2O_2 [28, 57]. Contudo, o aumento da concentração de H_2O_2 tem de ser controlado, pois a partir de uma certa quantidade o H_2O_2 pode reagir com os radicais formados, eliminando-os da reação e diminuindo a remoção dos poluentes do meio [57]. A variação destes fatores acarreta custos associados ao processo, que podem não ser compensados pela velocidade de remoção dos contaminantes.

Para um aumento da eficácia do poder oxidante do H_2O_2 , este pode ser combinado com O_3 , radiação UV/Vis e/ou sais de metais. Espera-se que estas combinações levem a uma maior geração de radicais HO^\bullet , que tem alto poder oxidante [31]. A combinação de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é um processo que ocorre através de uma série de reações que culminam na produção de radicais HO^\bullet . Legrini et al. [27] relatam que quando o H_2O_2 é adicionado ao O_3 , este atua como um catalisador homogêneo, aumentando o grau de degradação de substâncias poluentes. De uma forma global, o processo que combina O_3 e H_2O_2 pode ser explicitado através da seguinte reação (Equação 11).



Durante o processo combinado de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, para além de ocorrer a ozonização, por ação da molécula de O_3 , também ocorre a dissociação do H_2O_2 , que produz o ião HO_2^- (Equação 12) e que irá em seguida reagir com o O_3 (Equação 13). A reação entre o O_3 e o H_2O_2 (Equação 14) também ocorre, mas é pouco significativa devido à sua baixa cinética [31, 36].



O H_2O_2 também pode ser combinado com radiação UV/Vis, no qual a radiação incidente vai provocar a quebra da molécula de H_2O_2 , levando à produção de radicais HO^\bullet (Equação 15) [27, 54].



Normalmente, as fontes de radiação utilizadas são lâmpadas de vapor de mercúrio de média ou baixa pressão, que emitem um comprimento de onda cerca dos 254 nm. No entanto, a este comprimento do espectro o H_2O_2 apresenta baixa absorvidade, sendo normalmente necessário usar elevadas concentrações de H_2O_2 para se obterem resultados satisfatórios [29]. Este processo combinado de H_2O_2 com radiação UV/Vis é favorecido a pH alcalino, uma vez que a pH elevado existe uma maior decomposição do H_2O_2 , formando-se maior quantidade do ião HO_2^- [29]. Contudo, o aumento excessivo do pH prejudica a eficácia do processo, uma vez que existe maior reação entre os radicais HO^\bullet e iões carbonato e bicarbonato, diminuindo o número de radicais HO^\bullet disponíveis para o ataque aos compostos poluentes [27, 29].

1.5.4. Foto-ozonização

Tal como referido anteriormente, para um aumento da remoção e mineralização de compostos poluentes orgânicos recorre-se à combinação de processos individuais, na expectativa de surgirem efeitos sinérgicos, produzindo resultados mais satisfatórios do que os métodos individuais. Assim, surge a foto-ozonização que combina o O₃ com a ação da radiação. Neste processo, ao adicionar a radiação ao O₃ é expectável um aumento significativo do poder oxidante deste, pois espera-se uma maior formação de radicais HO•, que atuam como fortes agentes oxidantes, atacando com pouca seletividade uma vasta gama de compostos orgânicos [51]. O processo de combinação de O₃ com radiação é um método eficaz usado no tratamento de águas para a oxidação e destruição de compostos orgânicos tóxicos e refratários, bactérias e vírus que possam estar presentes em efluentes [31].

Legrini et al. [27] identificam como primeiro passo de reação a fotólise do O₃, em que a decomposição de O₃ em água é induzida fortemente por ação da radiação incidente, que leva à rutura da molécula de O₃ (Equação 16). Após esta decomposição formam-se espécies reativas que reagem em meio aquoso e levam à produção de radicais HO• (Equação 17).



Beduk et al. [54] reportaram que um dos produtos que surge durante a fotólise combinada com O₃ em água é o H₂O₂, uma vez que os radicais HO• que não reagem no ataque às moléculas poluentes podem se recombinar e formar H₂O₂ (Equação 18), que por si só também atua como agente oxidante.



O H₂O₂ é uma espécie que sofre rutura da sua estrutura molecular durante a incidência de radiação, dando origem a dois radicais HO• (Equação 19), que vão fazer o ataque às moléculas poluentes [54].



Um dos fatores condicionantes para um melhor desempenho deste processo é o pH do meio reacional. Neste caso um aumento de pH tende a favorecer a eficiência deste processo, uma vez que a iniciação da ozonização é catalisada por iões HO⁻. Estes iões têm também o poder de iniciar e propagar as reações de fotólise [58].

1.6. Reações catalíticas

As reações catalíticas caracterizam-se pela adição de um catalisador ao meio reacional, com a finalidade de acelerar a velocidade das reações. Os catalisadores são substâncias capazes de direcionar e acelerar reações termodinamicamente possíveis, sem alterar o seu equilíbrio termodinâmico, e mantendo-se inalterados no final da reação. Assim, o efeito do catalisador é puramente cinético, acelerando a reação ao proporcionar novas vias reacionais com energias de ativação inferiores [59]. Além de acelerarem as reações, os catalisadores têm a capacidade de influenciar a seletividade das reações, isto é, podem ser obtidos diferentes produtos a partir de um composto original usando diferentes sistemas catalíticos, e diminuindo a

probabilidade de ocorrência de reações secundárias [59]. No caso da degradação de compostos orgânicos, por vezes, são formados intermediários mais tóxicos e difíceis de degradar que o composto originalmente presente, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [39]. Assim, as reações catalíticas aumentam a capacidade de oxidação dos processos não catalíticos, podendo gerar uma maior mineralização dos compostos. As reações catalíticas podem ser divididas em homogêneas ou heterogêneas, sendo que no primeiro caso o catalisador está na mesma fase que a solução, enquanto que no segundo caso o catalisador e a solução estão em diferentes fases [59].

Neste trabalho serão utilizados nas reações catalíticas heterogêneas catalisadores de materiais à base de nanotubos de carbono (CNT), dióxido de titânio (TiO_2), compósitos de CNT e TiO_2 (TiO_2/CNT) e ferro suportado em nanotubos de carbono (Fe/CNT).

1.6.1. Catalisadores

Os nanotubos de carbono (CNT) são um tipo de nanomateriais alótropos de carbono, e apresentam propriedades físicas específicas, devido sobretudo à sua estrutura incomum. Os CNT são formados por átomos de carbono ligados por ligações covalentes, e dispostos em arranjos hexagonais formando pequenos cilindros [60]. As suas propriedades podem variar muito de acordo com a sua quiralidade, comprimento e número de paredes que o nanotubo possui. Entre as diversas propriedades dos CNT, destacam-se as suas propriedades elétricas, pois os CNT podem atuar desde um condutor metálico até um semicondutor [61, 62]. Os CNT apresentam normalmente uma área superficial entre 400 e 900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e são um material mesoporoso [62]. Ao contrário do carvão ativado, que é um material microporoso, existindo problemas de difusão dos solutos pela rede de poros, os CNT não apresentam este problema de transferência de massa [63]. Em relação às características estruturais, os CNT podem ser divididos em nanotubos de parede simples, sendo constituídos por uma única folha de grafite enrolada formando um tubo, ou podem ser de parede múltipla em que são constituídos por um arranjo de nanotubos concêntricos [62]. Os CNT têm baixa densidade, mas são muito resistentes e a sua estrutura não se modifica facilmente com alterações de pressão e temperatura. Apresentam baixa solubilidade em soluções, principalmente devido às fortes ligações de Van der Waals que promovem a formação de aglomerados [64]. Devido às suas mais variedades propriedades, os CNT podem ser aplicados em várias áreas como aditivo para materiais poliméricos, material absorvente de gases e metais pesados em efluentes, catalisador e suporte de catalisadores [60]. Al-Hamadani et al. [65] relatam que os CNT são considerados adsorventes atrativos para a remoção de matéria orgânica e inorgânica, produtos farmacêuticos e produtos de higiene pessoal. Esta capacidade de adsorver vários tipos de contaminantes é devido às suas propriedades únicas, incluindo a sua condutividade elétrica, atividade ótica e resistência mecânica.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido semicondutor e apresenta-se na forma de um pó de cor branca, onde as suas partículas estão finamente divididas. O TiO_2 tem sido amplamente utilizado em processos fotocatalíticos, devido à sua estabilidade química, toxicidade relativamente baixa, custo acessível e principalmente porque este material atua como um oxidante poderoso quando excitado com radiação UV

ou com radiação próxima do UV/Vis [66]. Na natureza, o TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas diferentes: rutilo, anatase e brucite. A fase de rutilo e de anatase apresentam uma forma tetragonal, enquanto a brucite tem uma forma ortorrômbica [67]. Nas três diferentes estruturas, o íon de titânio está rodeado por um octaedro distorcido de oxigênio. Devido à existência das diferentes fases, o TiO_2 é considerado um material bastante versátil que pode ser utilizado em diferentes aplicações [67]. Para as reações envolvendo radiação, as estruturas que apresentam maior atividade fotocatalítica são a anatase e o rutilo, sendo a principal fase a anatase, pois esta apresenta um potencial de banda de condução mais negativo, uma área específica elevada e é fotoquimicamente estável [67]. Lam et al. [68] reportaram que a oxidação fotocatalítica na presença de TiO_2 é capaz de eliminar completamente poluentes recalcitrantes, apresentando também capacidade para remover uma grande variedade de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso.

A preparação de compósitos com TiO_2 e CNT (TiO_2/CNT) têm sido cada vez mais explorada e alguns estudos têm demonstrado que a combinação de ambos exibe maior eficiência fotocatalítica do que a utilização de cada um individualmente, quer sob irradiação no UV quer na gama do visível [66, 69]. Neste tipo de catalisadores, TiO_2/CNT , a fase de carbono pode atuar por três mecanismos distintos na degradação de poluentes orgânicos: como co-adsorventes, onde transferem o poluente orgânico para a fase de TiO_2 , onde ocorre a sua degradação; como agente dispersante das partículas TiO_2 , evitando assim a sua aglomeração e a formação de partículas de grandes dimensões; ou pode ainda atuar como agente fotosensibilizador, transferindo ou recebendo elétrons para ou da fase do TiO_2 . Vários estudos demonstram que o mecanismo que apresenta maior relevância é a ação dos CNT como fotosensibilizadores [69, 70]. Os CNT devido às suas propriedades semicondutoras podem absorver a luz incidente e iniciar uma transferência fotoinduzida de elétrons para a banda de condução do TiO_2 (Figura 1.3 (a)). Em simultâneo e após a excitação da fase de TiO_2 , os elétrons da banda de valência são transferidos para a fase de CNT, dando origem à formação de lacunas (Figura 1.3 (b)). Essas lacunas formadas vão constituir centros de formação de radicais HO^\bullet que são os responsáveis pela degradação dos compostos poluentes [66, 69].

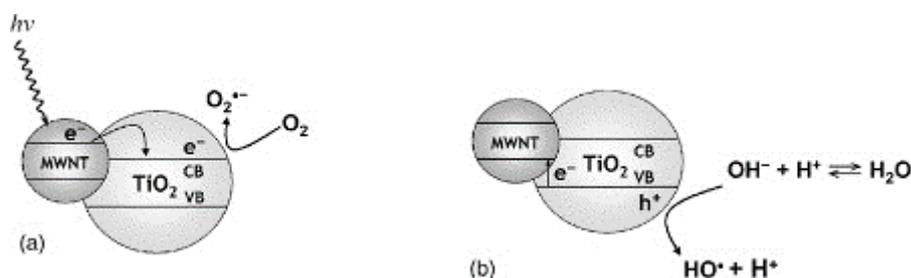


Figura 1.3. Ação dos nanotubos de carbono como agentes fotosensibilizadores [66].

1.6.2. Ozonização catalítica

A ozonização catalítica conjuga a ação da molécula de O_3 com a de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. É um processo muitas vezes utilizado para contrariar a formação de intermediários com elevado grau de resistência à degradação na ozonização simples. Assim, este problema pode ser

ultrapassado utilizando-se catalisadores ativos que levem a uma mineralização completa destes intermediários [63].

Na ozonização catalítica homogênea, a decomposição da molécula de O_3 é potenciada pelo uso de íons metálicos de transição tais como: ferro (Fe II e III), manganês (Mn II), cobalto (Co II), cobre (Cu II), cério (Ce IV), cromo (Cr III) e zinco (Zn II) [71]. Geralmente, dois processos reacionais são descritos como possíveis mecanismos da ozonização catalítica homogênea: primeiro a decomposição do O_3 pelo metal de transição, seguido da formação de radicais e de complexos entre o catalisador e o composto orgânico, havendo no final a oxidação do complexo [71]. O processo de decomposição do O_3 por íons metálicos pode seguir diferentes mecanismos, mas de uma forma geral existe sempre a formação de radicais hidroxilo pela interação direta do O_3 com íons metálicos em meio aquoso (Equação 20) [39]. Fatores como o pH do meio reacional e a concentração do íon de transição podem influenciar a eficácia do processo, assim como os mecanismos reacionais [71].



Alguns trabalhos mostram que o Fe^{2+} catalisa a decomposição do O_3 para a produção de radicais HO^\bullet , por um mecanismo distinto. Neste caso, o sistema catalítico O_3/Fe^{2+} envolve a reação direta do Fe^{2+} com o O_3 , levando à formação do intermediário FeO^{2+} , espécie que depois promove a produção de radicais HO^\bullet (Equações 21 e 22) [39].



O intermediário FeO^{2+} é também capaz de oxidar o Fe^{2+} a Fe^{3+} e esta etapa tem uma velocidade de reação lenta, contudo pode limitar a formação de radicais HO^\bullet , principalmente na presença de altas concentrações de Fe^{2+} [39].

Na ozonização catalítica heterogênea, os catalisadores mais utilizados são os óxidos metálicos (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2), metais (Cu, Ru, Pt, Co, Fe, Ce) suportados (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , materiais de carbono), zeólitos modificados com metais e materiais de carbono (carvão ativado e CNT) [71]. A eficiência da ozonização catalítica depende da quantidade de catalisador, das propriedades superficiais deste e do pH do meio reacional [34].

Pereira et al. [63] relataram que existe baixa capacidade de adsorção dos compostos orgânicos nos catalisadores, e a decomposição da molécula de O_3 na superfície do catalisador é considerada a principal responsável pela atividade catalítica. A atividade dos catalisadores é muitas vezes relacionada com a capacidade de os mesmos conseguirem acelerar a decomposição do O_3 em espécies oxidativas altamente reativas, tais como os radicais HO^\bullet [63]. Os mecanismos de decomposição do O_3 ocorrem nos centros ativos dos catalisadores e podem acontecer através da oxidação/redução do metal que está depositado na superfície do suporte sólido, nos centros de Lewis ou nos grupos hidroxilo não dissociados, que no caso dos óxidos metálicos e dos carvões ativados pode ocorrer nos centros básicos do catalisador [71].

Nos processos catalíticos as reações acontecem tanto em solução como na superfície do catalisador. Os dois principais mecanismos que devem acontecer na ozonização catalítica é a decomposição do O_3 e a oxidação da matéria orgânica pelos radicais HO^\bullet . As reações na superfície envolvem várias etapas, como a adsorção, decomposição do O_3 , reações de superfície e processos de dessorção [39].

Os três possíveis mecanismos que ocorrem na ozonização catalítica heterogénea correspondem à quimiadsorção do O_3 na superfície do catalisador, levando à formação de espécies ativas que atacam as moléculas orgânicas não adsorvidas; ou à quimiadsorção dos compostos orgânicos na superfície do catalisador e a sua posterior reação com o O_3 ; ou à quimiadsorção de ambos, O_3 e matéria orgânica, na superfície do catalisador e a sua consequente interação [39].

A remoção de poluentes orgânicos e dos intermediários formados durante os processos de oxidação utilizando a ozonização catalítica na presença de materiais à base de carbono, resultam numa complexa combinação de processos homogéneos e heterogéneos. Existem diferentes hipóteses para descrever o mecanismo de reação entre a molécula de O_3 e os catalisadores de carbono. Uma das primeiras hipóteses sugere que o catalisador de carbono atua como um iniciador da decomposição do O_3 , produzindo H_2O_2 e posteriormente radicais HO^\bullet em solução. Uma outra hipótese, propõe que a adsorção e reação do O_3 na superfície do catalisador de carbono leva à formação de radicais livres que podem atacar as moléculas orgânicas. Adicionalmente, tantos os radicais HO^\bullet presentes em solução como os que estão na superfície do catalisador podem contribuir para a mineralização dos compostos poluentes [63].

Um catalisador à base de carbono que pode ser utilizado na ozonização catalítica heterogénea são os CNT, que possuem na sua superfície eletrões π deslocalizados, que são conhecidos por serem sítios ativos onde ocorre a decomposição da molécula de O_3 e a formação de radicais livres. Os CNT com características mais ácidas apresentam menor atividade catalítica, porque apesar de terem elevado teor de compostos oxidados e de eletrões π deslocalizados, a sua densidade eletrónica é mais baixa quando comparada como os CNT menos ácidos, resultando em menos eletrões na superfície para reagir com o O_3 . A estrutura dos CNT também influencia a atividade catalítica, pois como estes não têm microporos a difusão dos reagentes à superfície do catalisador é facilitada, havendo maior interação e degradação de compostos [63].

A ozonização catalítica depende do catalisador usado e das suas propriedades química e texturais, pois como é facilmente observado quanto maior for a área superficial do catalisador, maior decomposição de O_3 irá existir e consequentemente maior degradação dos compostos poluentes [63]. Temperatura e pH também tem influência, pois a decomposição do O_3 em água depende fortemente do pH da solução (um aumento do pH leva a uma maior decomposição de O_3) bem como as propriedades superficiais do catalisador também podem ser alteradas [60].

1.6.3. Fotocatálise

A fotocatálise consiste na combinação de processos de oxidação fotoquímica com materiais semicondutores. Neste caso, o catalisador utilizado é denominado de foto-catalisador e tem a capacidade

de absorver a radiação incidente, promovendo a ocorrência de reações. Estes processos de fotocatalise podem ser aplicados no tratamento de águas para consumo e de águas residuais, tendo vindo a revelar um ótimo desempenho na mineralização de uma vasta gama de compostos orgânicos e inorgânicos [72]. O foto-catalisador é um sólido que promove reações na presença de luz e deve apresentar algumas características como ser foto-ativo, biológico e quimicamente inerte, foto-estável e não tóxico [73]. Os catalisadores mais utilizados nestes processos são materiais do tipo óxidos ou sulfuretos metálicos como por exemplo óxidos de titânio, zinco, cério e tungstênio e sulfuretos de cádmio e zinco [74]. Os catalisadores utilizados na fotocatalise, de uma forma geral, possuem uma descontinuidade de energia, chamada de “*band gap*”, entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Dependendo das situações, os eletrões podem ultrapassar a “*band gap*” e assim são promovidos da banda de valência para a de condução, formando-se um par eletrão-lacuna (e^-/h^+), que vai gerar condutividade elétrica [75].

As reações de fotocatalise requerem a presença de três constituintes elementares: uma superfície catalítica fotossensível (normalmente um semiconductor inorgânico), uma fonte de fotões de energia adequada (radiação artificial ou solar) e um agente oxidante. A reação inicia-se pela foto-excitação do semiconductor e absorção da radiação incidente com energia igual ou superior à da “*band gap*”. Assim, há energia suficiente para excitar os eletrões do catalisador da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), originando desta forma uma separação de carga capaz de promover reações de oxidação/redução na superfície do catalisador [75].

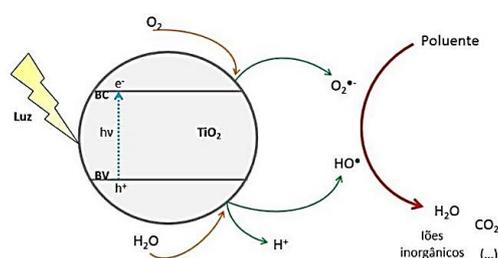


Figura 1.4. Representação da excitação de um foto-catalisador com a formação do par e^-/h^+ e de espécies oxidantes [76].

O catalisador mais utilizado neste processo é o TiO_2 , uma vez que reúne um conjunto de características como ter um elevado poder oxidante, baixo custo relativo, foto-estabilidade, não é tóxico e é insolúvel na maioria das condições, que o tornam num atrativo material em processos fotocatalíticos [74]. O TiO_2 , após absorver a radiação incidente passa para um estado ativo produzindo o par e^-/h^+ , como apresentado na Equação 23. Os elementos deste par, h_{BV}^+ e o e_{BC}^- , são poderosos agentes oxidantes e redutores, respetivamente.



Após este passo reacional, o catalisador TiO_2 pode atuar como dador ou como recetor de eletrões [76]. As lacunas geradas na banda de valência (h_{BV}^+) reagem tanto com a água (Equação 24) como com os iões hidroxilo (Equação 25), que estejam adsorvidos na superfície do catalisador, levando à formação de radicais

HO•. Estes radicais podem atacar as moléculas orgânicas que estejam adsorvidas na superfície do catalisador, podendo levar à mineralização completa do produto original e dos seus intermediários [74].



As reações nas lacunas, de forma geral, são mais rápidas do que as dos elétrões, o que leva a que as partículas que foram iluminadas fiquem com um excesso de elétrões. Assim, para se completar a reação de oxidação, é necessário remover este excesso de elétrões, para que não haja a recombinação destes elétrões com as lacunas formadas. Uma forma de diminuir este excesso de elétrões é utilizar um recetor de elétrões, sendo o oxigénio presente no meio o mais usado para este efeito [74]. No entanto, se estiver presente H₂O₂, bem como semicondutores (CNT) ou metais (Fe, Ag, Pt), estes também conseguem evitar a recombinação dos elétrões com as lacunas formadas [77]. Na presença de oxigénio, e após este reagir com os elétrões em excesso, há formação do ião superóxido (O₂•⁻).



Em condições ácidas, estes iões superóxidos combinam-se com protões e formam radicais hidroperóxidos, que em seguida reagem com os elétrões da banda de condução para gerar os iões hidroperóxidos. De seguida, estes iões podem reagir com protões e formam H₂O₂. A interação entre o H₂O₂ e os elétrões da banda de condução leva à quebra da molécula de H₂O₂, produzindo mais iões e radicais HO• (Equação 27). Estes iões podem reagir com lacunas e formar ainda mais radicais HO•.



As reações fotocatalíticas na presença de semicondutores apresentam resultados mais satisfatórios do que os processos convencionais, pois as moléculas são quebradas gradualmente e são formados mais radicais oxidantes, produzindo-se assim uma degradação mais eficiente do poluente original, como também dos seus intermediários [76].

1.6.4. Ozonização fotocatalítica

A ozonização fotocatalítica resulta da fotólise e ozonização, potenciados pela ação de um catalisador, com a expectativa de aumentar a eficiência de remoção dos poluentes. Esta combinação é vista como uma técnica promissora para a degradação de microrganismos refratários e de compostos orgânicos em água [78].

Neste tipo de reações acontecem em simultâneo vários mecanismos de reação, como a foto-excitação do catalisador, quando este absorve a radiação incidente, e a adsorção de moléculas de O₃ na superfície do catalisador. Esta adsorção de O₃ pode ocorrer através de três tipos de interações diferentes: adsorção física, formação de ligações fracas de hidrogénio com os grupos hidroxilo que estejam na superfície do catalisador ou adsorção molecular ou dissociativa em sítios ácidos de Lewis, resultando cada um deste tipo de interação na formação de radicais de oxigénio ativos (O•). De seguida estes radicais ativos de oxigénio reagem com moléculas de água, dando origem a radicais HO• [78]. Em simultâneo também acontecem as reações diretas de foto-ozonização, em que através da decomposição de O₃ por ação da luz incidente há formação de muitas

outras espécies oxidantes como por exemplo H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$ e $\text{O}_3^{\bullet-}$. Uma vantagem da ozonização fotocatalítica em relação à fotocatalise é que a presença de moléculas de O_3 diminui a recombinação dos pares e^-/h^+ , porque o O_3 apresenta uma maior afinidade eletrônica do que o oxigênio [78].

Catalisadores como compósitos TiO_2/CNT são bastante interessantes neste tipo de tratamento, apresentando como vantagem a redução da recombinação do par e^-/h^+ , pois os CNT podem atuar como recetores de elétrons, promovendo a transferência eletrônica interfacial do óxido ligado aos CNT. O mecanismo de reação é o mesmo que descrito para a fotocatalise usando TiO_2 , mas neste caso o elétron excitado da banda de condução formado no TiO_2 pode ser transferido para os CNT, diminuindo assim ainda mais a possibilidade de recombinação do par elétron-lacuna. Na superfície dos CNT podem encontrar-se moléculas de oxigênio e de O_3 adsorvidas que podem aceitar o elétron excitado, dando origem a radicais oxidantes [79].

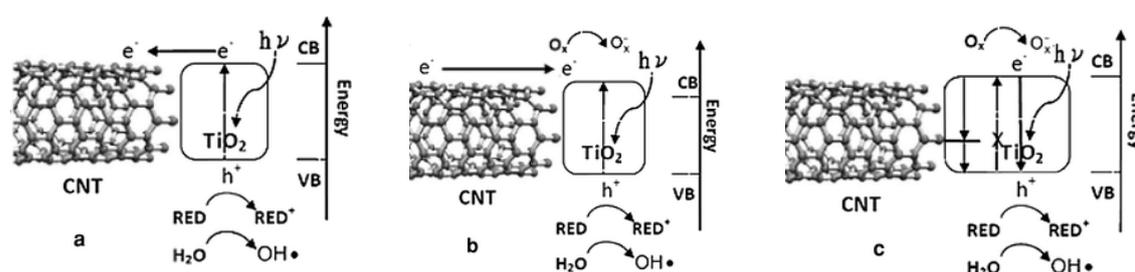


Figura 1.5. Esquema representativo do papel dos CNT: (a) recetor de elétrons; (b) fotossensibilizador, gerando o par e^-/h^+ ; (c) presença de ligações Ti-O-C aumenta a absorção de luz [77].

Outra vantagem da utilização de compósitos TiO_2/CNT é a presença de ligações Ti-O-C que aumentam substancialmente a absorção de radiação, havendo assim um incremento na atividade catalítica e consequentemente da degradação dos poluentes [77]. Para além disto, a presença de CNT no catalisador contribui para o aumento da área superficial do catalisador, o que gera um aumento de centros ativos disponíveis para ocorrer reação quando comparado com a área superficial do TiO_2 sozinho [77, 80].

Hama Aziz et al. [28] observaram que a degradação do IBP com a ozonização fotocatalítica melhorou devido à oxidação do poluente através de radicais HO^\bullet que se formaram quer seja pela fotólise direta do O_3 ou pela fotocatalise de moléculas de O_3 , por elétrons que foram gerados pela foto-excitação do catalisador, verificando que existe um efeito sinérgico obtido pela combinação da ozonização e da fotocatalise.

1.6.5. Reações catalíticas com peróxido de hidrogénio

As reações catalíticas com peróxido de hidrogénio consistem na adição de um catalisador a uma solução de H_2O_2 , pois apesar deste ter potencial oxidante, reage lentamente com os compostos orgânicos. Assim, para aumentar a eficiência do H_2O_2 , este é combinado com O_3 , radiação ou catalisadores, que visam aumentar a produção de radicais HO^\bullet , que são um dos responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas poluentes [81]. Assim, surge o processo de Fenton que consiste numa reação catalítica baseada na transferência

eletrônica entre um metal catiônico e o H_2O_2 . Neste tipo de reações o Fe^{2+} atua como catalisador e ao reagir com o H_2O_2 , em meio ácido, forma espécies reativas, principalmente os radicais HO^\bullet (Equação 28) [81].



A eficácia deste processo depende do pH da solução e da razão entre as quantidades de catalisador e H_2O_2 . Contudo, o efeito deste processo pode ser melhorado na presença de radiação UV/Vis, foto-Fenton, que se espera que leve à formação de quantidades adicionais de radicais HO^\bullet , causado pela fotoredução dos íons de ferro formados durante a reação Fenton (Equação 29). A fotoredução leva à regeneração destes íons fechando assim o ciclo catalítico [51].



O pH do meio reacional é um dos fatores mais preponderantes na eficácia destes processos, pois a partir de pH 3 o Fe (III) precipita sob a forma de hidróxido insolúvel, mas para pH abaixo de 2,5 os íons H^+ apresentam-se em concentrações elevadas podendo capturar radicais HO^\bullet e conseqüentemente a degradação dos compostos orgânicos diminui [81].

Com o intuito de aumentar a degradação dos compostos orgânicos, pode ser adicionado O_3 . A combinação destes agentes vai potencializar a formação de radicais HO^\bullet , pois para além de ocorrer a ozonização acontece também a dissociação do H_2O_2 , formando-se um dos íons responsáveis pela decomposição de O_3 em meio aquoso. Zeng et al. [82] observaram que tanto o Fe (II) como o H_2O_2 podem promover a decomposição da molécula de O_3 produzindo assim uma quantidade adicional de radicais HO^\bullet , observando-se uma eficiência de degradação superior devido aos vários efeitos sinérgicos.

1.7. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o estudo da degradação do anti-inflamatório ibuprofeno utilizando processos de oxidação avançada, nomeadamente processos integrados com ozono. Uma vez que os processos individuais nem sempre atingem uma mineralização completa dos poluentes, pretende-se ultrapassar este problema através da combinação de dois ou mais processos. Assim, os tratamentos testados neste trabalho são a ozonização (O_3), fotólise (Luz), oxidação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e a combinação dos mesmos, foto-ozonização (Luz + O_3), fotólise com peróxido de hidrogénio (Luz + H_2O_2), ozonização com peróxido de hidrogénio (O_3 + H_2O_2) e a foto-ozonização com peróxido de hidrogénio (Luz + O_3 + H_2O_2). Todos estes processos foram avaliados na presença de diferentes catalisadores como nanotubos de carbono (CNT), dióxido de titânio (TiO_2), compósitos com dióxido de titânio e nanotubos (TiO_2/CNT) e ferro suportado em nanotubos de carbono (Fe/CNT), que têm demonstrado ser promissores para os processos estudados. Os catalisadores selecionados para este trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas. A eficácia dos processos foi avaliada em termos de degradação do poluente, mineralização, formação de compostos intermediários e grau de toxicidade das soluções após tratamentos. A partir dos resultados obtidos tentou analisar-se quais os mecanismos reacionais inerentes a cada processo, bem como a existência de efeitos sinérgicos nos métodos combinados.

2. Materiais e Metodologia

2.1. Reagentes

Ácido fórmico, ácido nítrico (65%), ácido oxálico ($\geq 99\%$), ibuprofeno, nitrato de ferro III nonahidratado ($\geq 98\%$), peróxido de hidrogénio (wt30%), titânio(IV)-isopropóxido (97%), p-benzoquinona ($\geq 99,5\%$), hidroquinona (99%), sódio hidrogenofosfato e ácido ortofosfórico (85%) foram fornecidos pela Sigma Aldrich. Ácido sulfúrico (95%) foi adquirido na Labor, etanol (99,8%) utilizado é da Riedel-de-Haën, metanol é da VWR/BDH e sulfito de sódio ($\geq 98,5\%$) da Acros. Os nanotubos de carbono foram obtidos comercialmente à empresa Nanocyl ($\geq 95\%$ C). As soluções dos padrões e eluentes foram preparadas com água ultrapura extraída do equipamento Direct-Q millipore.

2.2. Ensaios cinéticos

Este trabalho teve como objetivo estudar a degradação do poluente ibuprofeno (IBP). Para tal, partiu-se de uma concentração inicial de 20 mg L^{-1} ($\text{pH}_0 \approx 6,2$). Os processos de oxidação testados para a remoção do poluente foram: a ozonização simples (O_3), fotólise (Luz) e oxidação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2). A combinação dos vários processos individuais também foi considerada: Luz + O_3 , Luz + H_2O_2 , O_3 + H_2O_2 e Luz + O_3 + H_2O_2 . Todos estes processos foram avaliados na presença de diferentes catalisadores: nanotubos de carbono (CNT), dióxido de titânio (TiO_2), compósito de TiO_2 e CNT (TiO_2/CNT) e ferro suportado em CNT (Fe/CNT). Todas as reações realizadas ao longo deste trabalho experimental foram levadas a cabo num reator fotoquímico de vidro com 60 mm de diâmetro, 250 mm de altura e com uma capacidade de 250 mL. Para garantir uma mistura perfeita a agitação foi mantida constante, 400 rpm. Nas reações com luz, foi colocada no centro do reator uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Heraeus TQ150) rodeada por uma camisa de recirculação de vidro (Duran® 50), resultando as principais linhas de emissão nos comprimentos de onda de 254, 313, 365, 436, 546 e 578 nm. Nas reações com O_3 , este foi gerado a partir de oxigénio puro através do gerador BMT 802X. A concentração de O_3 foi monitorizada através de um analisador (BMT 960). O caudal e a concentração de O_3 utilizados foram de $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e 50 g m^{-3} , respetivamente. A alimentação da corrente gasosa ao reator foi efetuada através de um difusor com 1 cm de diâmetro. À saída do reator estão ligados frascos lavadores de gases contendo uma solução de iodeto de potássio (KI) que permite destruir as moléculas de O_3 antes de estas serem emitidas para o exterior. Nas reações sem ozono, o gás utilizado foi o oxigénio, com o objetivo de garantir as mesmas condições experimentais. Nas reações de oxidação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2), adicionou-se $123 \mu\text{L}$, valor calculado com base na equação 30, usando-se um excesso de 50% de H_2O_2 . Às amostras recolhidas neste tipo de reações, foi adicionada uma determinada quantidade de sulfito de sódio (Na_2SO_3), de acordo com a equação 31, com o intuito de garantir o consumo total de peróxido, parando-se assim a reação.



Nas reações catalíticas adicionou-se 125 mg de catalisador. As amostras recolhidas foram centrifugadas durante 15 min com uma velocidade de 13,5 rpm na centrífuga (VWR MicroStar 12), de forma a garantir a ausência de partículas suspensas para as posteriores análises.

2.3. Preparação de catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho experimental foram CNT, TiO₂, TiO₂/CNT e Fe/CNT. Os CNT foram selecionados com o objetivo de aumentar principalmente a performance das reações com O₃ devido à sua forte atividade catalítica, podendo aumentar-se a decomposição do O₃ em radicais, assim como as reações à superfície. O TiO₂ foi sintetizado em laboratório pelo método sol-gel, e foi selecionado devido à sua estabilidade e atividade fotocatalítica, sendo capaz de promover a produção de radicais oxidantes nas reações com a presença de radiação, aumentando assim a degradação de compostos nas reações com luz. Espera-se que compósitos de TiO₂ e CNT aumentem a eficiência das reações com luz, pois a adição de CNT ao TiO₂ contribui para a diminuição da recombinação do par e⁻/h⁺, e para o aumento da área superficial, melhorando assim a atividade catalítica das reações. O catalisador Fe/CNT foi selecionado devido ao elevado desempenho do Fe demonstrado nas reações com H₂O₂.

2.3.1. Dióxido de titânio (TiO₂)

O catalisador de dióxido de titânio (TiO₂) foi preparado através do método sol-gel [83]. A preparação deste catalisador foi realizada à temperatura ambiente e sob agitação magnética constante. O precursor titânio(IV)-isopropóxido (C₁₂H₂₈O₄Ti) foi adicionado lentamente a 125 mL de etanol e deixou-se a solução em agitação durante 30 min. De seguida, adicionou-se 1 mL de ácido nítrico e deixou-se a solução sob agitação até à formação do gel. Após a evaporação do solvente, à temperatura ambiente, a amostra foi moída e o pó obtido foi tratado termicamente até 400 °C em azoto durante 2 h.

2.3.2. Compósito de dióxido de titânio e nanotubos de carbono (TiO₂/CNT)

O compósito TiO₂/CNT foi preparado no moinho de bolas (Retsch MM200). A composição do compósito, selecionada de acordo com resultados obtidos em trabalhos anteriores, foi de 90% de TiO₂ e 10% de CNT. O compósito foi moído durante 30 min com uma frequência de 10 vibrações/s (condições otimizadas).

2.3.3. Ferro suportado em nanotubos de carbono (Fe/CNT)

O catalisador Fe/CNT foi obtido através do método de impregnação incipiente, utilizando nanotubos de carbono como suporte para a fase metálica. O catalisador foi preparado de forma a obter 2% de Fe (% m/m), para tal adicionou-se, gota a gota, uma solução com 295,2 mg de Fe(NO₃)₃.9H₂O a 2,0 g de CNT, com recurso a uma bomba peristáltica e sob agitação no ultra-sons. Depois de efetuada a impregnação, a amostra foi colocada na estufa durante 24 h a 100 °C. De seguida, este foi tratado termicamente com azoto a 400 °C durante 1 h, e depois foi reduzido em hidrogénio durante 3 h a 400 °C. A temperatura de redução do ferro foi determinada pela técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR), de acordo com o detalhado na secção seguinte.

2.4. Caracterização dos catalisadores

Os diferentes catalisadores utilizados ao longo deste trabalho experimental foram caracterizados por análise termogravimétrica e por isotérmicas de adsorção de nitrogénio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. O catalisador Fe/CNT foi também caracterizado pela técnica de redução à temperatura programada (TPR) e por microscopia eletrónica de transmissão. Adicionalmente, os catalisadores TiO_2 e TiO_2/CNT foram analisados por difração de raios-X.

2.4.1. Isotérmicas de adsorção de nitrogénio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

Para a avaliação das propriedades texturais dos diferentes catalisadores recorreu-se à técnica de isotérmicas de adsorção de nitrogénio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtendo-se assim a área superficial específica e a estrutura porosa do catalisador, bem como o volume e diâmetro de poros. Para a determinação da área superficial específica de um sólido pode-se recorrer à adsorção de uma espécie molecular à sua superfície, depois de conhecida a área ocupada por cada molécula e garantindo condições de formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida é diretamente correlacionada com a área específica do catalisador. Assim, a técnica de isotérmicas de adsorção de nitrogénio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ permitiu obter as principais propriedades texturais dos catalisadores, através da relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou desorvida, neste caso o gás utilizado é o nitrogénio, pelo sólido, a uma temperatura constante e em função da pressão do gás. As isotérmicas obtidas apresentam diferentes formatos dependendo do tipo de poros do catalisador. Esta técnica foi realizada no equipamento Quantachrome NOVA 4200e. As amostras foram previamente desgaseificadas em vácuo durante 3 h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA permite obter informações relativas à variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, por ação de transformações físicas (sublimação, evaporação, condensação) ou químicas (degradação, decomposição, oxidação). Para o estudo do comportamento térmico das amostras, em atmosfera controlada, pode-se utilizar dois métodos: o dinâmico ou o isotérmico, sendo que no primeiro a temperatura é aumentada com uma velocidade constante e no segundo a temperatura é mantida depois por um determinado tempo num valor fixo. Esta análise permite avaliar a estabilidade térmica da amostra, a sua composição e estabilidade dos compostos intermediários, assim como a composição do resíduo. A caracterização dos diferentes catalisadores por esta técnica foi realizada no equipamento STA 409 PC/4/H Luxx da Netzsch. Para tal, recorreu-se ao método dinâmico onde a amostra foi submetida a um tratamento térmico até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando-se um caudal de 50 mL min^{-1} , utilizando-se o nitrogénio como gás de arraste e o ar como gás de queima.

2.4.3. Difração de raios-X (XRD)

A análise por XRD permite obter informações sobre a estrutura e composição do material. Através desta técnica é possível determinar a estrutura atómica e molecular, posições atómicas e composição química das amostras, bem como identificar as diferentes fases cristalinas presentes no material e as tensões existentes

na rede cristalina. A técnica de XRD baseia-se no fenómeno de difração, em que um feixe de raios-X incide sobre o material e ao interagir com a estrutura atómica da amostra vai ser difratado em diferentes direções, que depois de analisados revelam informações sobre a estrutura do cristal e posição dos seus átomos. A análise foi realizada na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, num difractor PANalytical X'Pert PRO com fonte de radiação Cu Ka ($\lambda = 1,54$ nm). A intensidade de voltagem utilizada foi de 50 kV e intensidade de corrente de 40 mA. Os resultados foram recolhidos na gama de 2θ entre 10° e 90° com uma velocidade de $0,017^\circ \text{ s}^{-1}$.

2.4.4. Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR permite determinar a temperatura de redução dos metais. Esta técnica mede o consumo de hidrogénio (H_2) associada à redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um aquecimento em condições de temperatura programada. Neste caso, o catalisador é reduzido através de uma mistura de um gás inerte e H_2 . Os perfis de TPR foram obtidos no equipamento AMI-200 (Altamira Instruments). Para tal, aproximadamente 100 mg de amostra foram aquecidas com uma velocidade de $5^\circ \text{C min}^{-1}$ até 700°C sob um caudal de 5% (v/v) de H_2 diluído em Ar (caudal total de $30 \text{ cm}^3 ((\text{STP}) \text{ min}^{-1})$). O consumo de H_2 foi medido através de um detetor de condutividade térmica (TCD).

2.4.5. Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)

A técnica de TEM permite uma visualização direta do catalisador, dando informações sobre a distribuição do metal suportado e a composição da estrutura do catalisador, bem como a sua morfologia e estrutura cristalina. As análises foram realizadas na Unidade de Microscopia Eletrónica da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, num microscópio da marca LEO modelo 906E com tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram previamente dispersas em etanol com auxílio de um banho de ultra-sons. Uma gota desta suspensão foi depositada numa grelha de cobre com um filme de *formvar*.

2.5. Métodos analíticos

As várias amostras recolhidas durante as reações foram analisadas por um amplo conjunto de técnicas analíticas para a avaliação da degradação da concentração do poluente em solução, assim como para verificar a formação ou não de possíveis subprodutos intermediários. Adicionalmente, foi também analisado o grau de mineralização das amostras através da determinação do carbono orgânico total (TOC). O nível de toxicidade da solução tratada foi também avaliado.

2.5.1. Cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC)

Para avaliar a evolução da concentração do poluente IBP e acompanhar a formação dos possíveis compostos intermediários foi utilizada a cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC). A deteção do IBP, hidroquinona (HDQ) e 1,4-benzoquinona (BZQ) foi realizada num HPLC Hitachi Elite Lachrom equipado com detetor de díodo (DAD). Utilizou-se a coluna LiChroCART Purospher STAR RP-18 (250 mm x 4,6 mm) e uma fase móvel constituída por sódio dihidrogenofosfato (pH = 2,8) e metanol (30/70), com um

caudal de 1 mL min⁻¹ e um volume de injeção de 50 µL. Os tempos de retenção (t_r) e os comprimentos de onda (λ) de cada composto encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Tempo de retenção e comprimento de onda dos compostos IBP, HDQ e BZQ.

Composto	t_r (min)	λ (nm)
Ibuprofeno	18,9	220
Hidroquinona	2,9	224
1,4-Benzoquinona	3,7	245

A concentração dos ácidos carboxílicos foi determinada através do HPLC Hitachi Elite LaChrom equipado com detetor UV, utilizando a coluna Alltech AO-1000 (300 mm x 6,5 mm) e uma fase móvel constituída por uma solução 5mM de H₂SO₄, um caudal de 0,5 mL min⁻¹ e um volume de injeção de 15 µL. O comprimento de onda utilizado foi de 200 nm. Os tempos de retenção (t_r) dos ácidos oxálico (OXL) e pirúvico (ACP) estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Tempo de retenção dos ácidos carboxílicos.

Composto	t_r (min)
Ácido oxálico	5,9
Ácido pirúvico	8,9

2.5.2. Carbono orgânico total (TOC)

O grau de mineralização verificado ao longo dos diferentes tratamentos foi avaliado através da medição do teor de carbono orgânico total (TOC), avaliando-se assim a eficiência das reações na decomposição da solução original em CO₂ e H₂O. O TOC engloba as substâncias orgânicas existentes, em diversos estados de oxidação, presentes nas águas. Esta técnica avalia o teor de carbono de substâncias orgânicas dissolvidas e não dissolvidas em água, sem que haja contributo de outras ligações orgânicas, tais como as de nitrogénio e hidrogénio, e inorgânicas. As análises foram realizadas através do método NPOC utilizando o equipamento TOC-L Total Organic Carbon Analyzer da Shimadzu, acoplado ao ASI-L auto sampler da mesma marca.

2.5.3. Toxicidade

A toxicidade das diferentes amostras foi avaliada através de ensaios de toxicidade aguda Microtox®. Esta técnica baseia-se na avaliação da inibição da luminescência da bactéria marinha Gram-negativa *Vibrio fischeri* quando esta é submetida à presença de substâncias teste durante o período de 30 min à temperatura de 5 °C. As análises foram realizadas em duplicado, com o objetivo de determinar o efeito tóxico da solução original e dos compostos intermediários formados durante as reações de degradação. Previamente o pH das amostras foi ajustado entre 6,8 e 7,2 utilizando para o efeito soluções 0,1 M NaOH e HCl.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização dos catalisadores

As propriedades químicas e texturais dos catalisadores foram avaliadas usando diferentes técnicas de caracterização. As propriedades texturais dos diferentes catalisadores foram determinadas a partir das isotérmicas de adsorção de nitrogénio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os resultados estão apresentados na Tabela 3.1 e as respetivas isotérmicas encontram-se presentes no Anexo B.

Tabela 3.1. Propriedades texturais dos diferentes catalisadores.

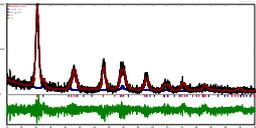
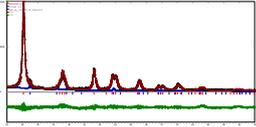
Catalisador	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro de poro (nm)
CNT	197	16
Fe/CNT	196	16
TiO ₂	92	1,8
TiO ₂ /CNT	105	1,8

Os catalisadores CNT e Fe/CNT apresentam as áreas superficiais (S_{BET}) mais elevadas, sendo que a presença de ferro no catalisador Fe/CNT praticamente não altera a área superficial, devido à baixa percentagem de ferro impregnada (2% m/m.). Ambos os catalisadores apresentam um diâmetro de poro de 16 nm. O TiO₂ é o catalisador com menor área superficial e também apresenta menor diâmetro de poro, cerca de 1,8 nm. A área superficial do TiO₂/CNT é superior à do TiO₂ devido à contribuição do material de carbono.

Todos os catalisadores foram sujeitos a análise termogravimétrica, que permite monitorizar a massa de substância em função da temperatura ou tempo, enquanto esta é submetida a um programa de temperaturas pré-definidas, numa atmosfera controlada. Os termogramas obtidos estão apresentados no Anexo B. Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que os catalisadores CNT e Fe/CNT apresentam a maior perda de massa, tal como era de esperar, pois ambos são compostos por material de carbono, que queima durante o processo de aquecimento, diminuindo assim a massa do catalisador. O catalisador Fe/CNT tem uma menor perda de massa devido à presença de partículas de Fe impregnadas na superfície do material de carbono. O TiO₂ apresenta uma perda de massa insignificante, o que está de acordo com o esperado, uma vez que este é um material termodinamicamente estável e formado principalmente por cristais de rutilo e anatase, que não queimam ao longo do processo. Pela análise dos resultados é possível comprovar que o composto TiO₂/CNT é composto por uma fração de 10% de CNT e de 90% de TiO₂, o que está de acordo com o previsto teoricamente.

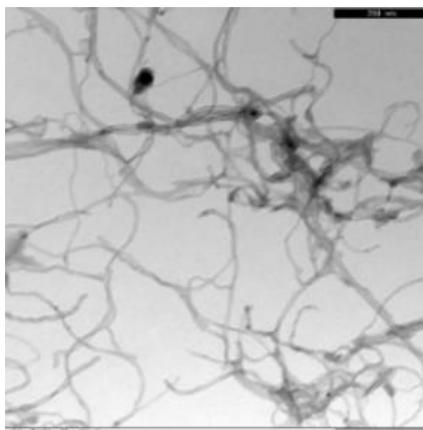
Os catalisadores TiO₂ e TiO₂/CNT foram submetidos a análises de XRD e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Análise de XRD dos catalisadores TiO₂ e TiO₂/CNT.

Catalisador	Espectro	% das fases cristalinas	Tamanho dos cristais
TiO ₂		93% Anatase 7% Rutilo	8.91 nm Anatase 14.7 nm Rutilo
TiO ₂ /CNT		97,3% Anatase 2,7% Rutilo	14.6 nm Anatase 40.7 nm Rutilo

Através da análise de XRD foi possível identificar as fases cristalinas existentes nos catalisadores, o TiO₂ formado por 93% de anatase e 7% de rutilo, enquanto o TiO₂/CNT apresenta uma composição de 97% de anatase e 3% de rutilo. Como se pode verificar, a anatase é a fase cristalina predominante dos materiais preparados, correspondendo à fase mais ativa nas reações fotocatalíticas [67].

O catalisador Fe/CNT foi analisado por TEM (Figura 3.1). É possível observar a presença de Fe impregnado no suporte, com partículas de tamanho uniforme e com uma distribuição homogênea do metal na superfície dos CNT.


Figura 3.1. Imagem de TEM do catalisador Fe/CNT.

O catalisador de Fe/CNT foi também submetido à análise de TPR com o objetivo de determinar a temperatura de redução do metal e os dados obtidos estão apresentados na Figura 3.2. É possível observar a existência de três picos principais que correspondem à redução gradual dos óxidos de ferro, verificando-se que a redução do metal começa aos 250 °C. O primeiro pico observado, entre 250 e 350 °C, corresponde à redução do metal a Fe₃O₄. Os outros dois picos correspondem à redução sequencial do Fe₃O₄ a FeO e Fe⁰ [84]. A redução do catalisador consumiu aproximadamente 0,02 mmol g⁻¹ de H₂. A temperatura de redução escolhida para o tratamento térmico foi 400 °C, pois a esta temperatura ainda não ocorre a redução total do catalisador e é assegurado o compromisso entre a razão do metal reduzido e o tamanho e dispersão das suas partículas no suporte.

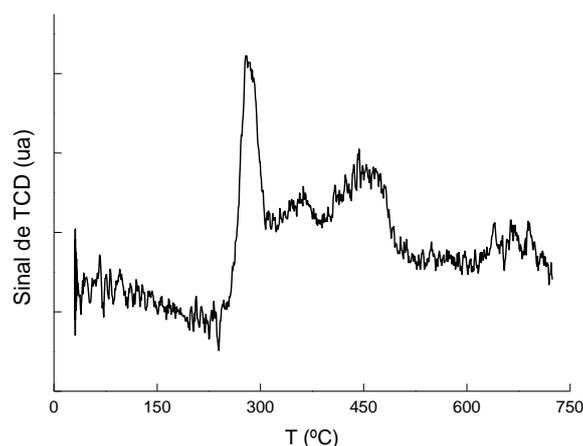


Figura 3.2. Perfil de TPR do catalisador Fe/CNT.

3.2. Reações não catalíticas

As reações não catalíticas dizem respeito às reações sem a presença de catalisadores. Começou-se por avaliar o desempenho individual dos processos de oxidação avançada (POAs) selecionados, nomeadamente a ozonização (O_3), fotólise (Luz) e oxidação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Posteriormente, para a avaliação das possíveis interações entre processos e os seus efeitos sinérgicos realizou-se ensaios combinando os diferentes processos: foto-ozonização (Luz + O_3), ozonização com H_2O_2 (O_3 + H_2O_2), fotólise com H_2O_2 (Luz + H_2O_2) e foto-ozonização com H_2O_2 (Luz + O_3 + H_2O_2). Todas estas reações foram posteriormente realizadas na presença dos catalisadores selecionados: CNT, Fe/CNT, TiO_2 e TiO_2 /CNT.

A evolução da degradação do IBP e de remoção do TOC nas reações não catalíticas estão apresentados na Figura 3.3.

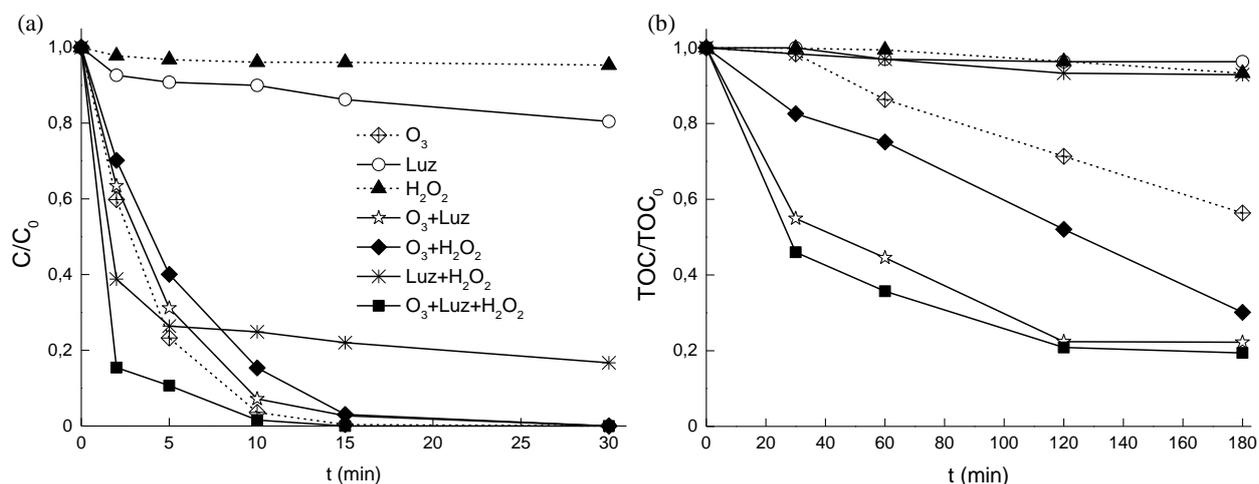


Figura 3.3. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações não catalíticas.

A ozonização simples permitiu uma remoção completa do IBP muito rapidamente, ao fim de 15 min de reação. O IBP é constituído na sua estrutura molecular por um anel aromático, ligações duplas e eletrões deslocalizados que aumentam a reatividade com o O_3 , tornando-se assim uma molécula perfeita para o ataque direto do O_3 molecular. Quero-Pastor et al. [20] observou um perfil de degradação semelhante, obtendo uma degradação de 99% após 20 min de reação. Por outro lado, a ozonização simples não levou a

uma mineralização completa da solução, pois apenas cerca de 44% dos compostos foram mineralizados após 3 h de tratamento. Este resultado pode ser justificado pela presença de compostos resistentes ao ataque do O_3 , como os ácidos carboxílicos. A molécula de O_3 não consegue mineralizar completamente compostos saturados de cadeia curta, permanecendo estes em solução mesmo após total remoção do IBP [28].

Ao contrário da ozonização simples, a fotólise não conseguiu remover totalmente o IBP e apenas 46% do poluente foi degradado após 3 h de reação. A baixa velocidade de degradação pode ser atribuída à discrepância entre o comprimento de onda (λ) emitido pela fonte de radiação e o absorvido pelo poluente. Segundo Iovino et al. [85] o IBP absorve λ até 240 nm, tendo λ_{max} a 222 nm, enquanto a lâmpada utilizada emite λ a partir de 254 nm, para além disso a camisa de recirculação limita ainda mais a radiação emitida. Assim, a baixa sobreposição entre a irradiação eficaz que incide na solução e o espectro de adsorção do IBP ($\lambda < 240$ nm) pode explicar o menor efeito na remoção do poluente pela fotólise. A fotólise também apresentou baixa mineralização, permanecendo ao fim de 3 h de reação quase todos os compostos em solução. Este resultado pode ser explicado pela lenta oxidação do IBP e da existência de intermediários que não são degradados pela ação da radiação.

A reação de oxidação com H_2O_2 não levou à degradação do IBP, não se verificando diminuição da concentração ao longo do tempo. Além disso, as análises de TOC reafirmaram a ineficiência do processo, uma vez que a relação TOC/TOC_0 manteve-se constante e próxima de 1 durante toda a reação. O H_2O_2 é um oxidante menos forte do que os outros (HO^\bullet , O_2 e O_3) e a sua reação direta de oxidação com poluentes orgânicos é geralmente menos ineficiente, pois a sua decomposição em radicais é lenta [28]. O tratamento com H_2O_2 pode ser melhorado com o aumento da temperatura, pois a decomposição do H_2O_2 é promovida, bem como o aumento da concentração utilizada.

Relativamente aos processos combinados, a remoção do IBP através da foto-ozonização apresentou resultados semelhantes aos obtidos pela ozonização simples e após 15 min de reação ambos os processos apresentaram remoção total do poluente. O grau de mineralização alcançado foi superior, atingindo-se 79% de remoção de TOC após 3 h de reação. Este processo combinado leva à formação de radicais oxidantes através de diversas vias. Neste caso, a oxidação dos compostos pode ocorrer por fotólise direta, ou pelo ataque direto do O_3 molecular ou de radicais, sobretudo os radicais HO^\bullet [57]. A combinação dos processos não levou a uma degradação mais rápida de IBP, mas verificou-se uma maior mineralização dos intermediários formados durante o processo devido aos radicais HO^\bullet formados durante a reação.

A combinação da ozonização com H_2O_2 não apresentou benefícios em relação à ozonização simples, pois nos instantes iniciais a degradação do IBP foi mais lenta do que o tratamento só com O_3 , contudo verificou-se uma remoção total do poluente ao fim de 15 min de reação. Em relação à remoção de TOC, a combinação de $O_3+H_2O_2$ apresentou uma mineralização superior à da ozonização simples, obtendo-se uma remoção de TOC de 70%. Este aumento de remoção de TOC deve-se provavelmente a uma maior degradação dos compostos intermediários, pois para além do ataque direto do O_3 existe também a formação de radicais HO^\bullet . Li et al. [86] também obteve uma mineralização superior nos processos combinados

quando comparado com a ozonização simples, justificando este aumento através da formação adicional de radicais HO^\bullet resultantes da clivagem das moléculas de H_2O_2 por ação da molécula de O_3 .

A combinação de luz e H_2O_2 levou a uma remoção de IBP mais elevada quando comparado com a fotólise, degradando 95% do poluente ao fim de 3 h de reação. Contudo, o grau de mineralização conseguido foi semelhante ao verificado por ação da luz, não havendo praticamente mineralização da solução. O aumento da degradação do IBP pode estar relacionado com o efeito direto da radiação sobre o poluente, associado à formação adicional de radicais HO^\bullet na solução por ação da luz no H_2O_2 , causando a fotólise deste [87]. O baixo grau de mineralização pode ser justificado pelo número insuficiente de radicais formados capazes de promover a remoção dos intermediários durante o processo. Uma hipótese para promover o aumento da mineralização dos compostos é a adição de uma maior quantidade de H_2O_2 , que conseqüentemente levará à formação de mais espécies oxidantes capazes de degradar os compostos intermediários em solução.

A reação de foto-ozonização com H_2O_2 foi o processo que apresentou melhores resultados em relação à degradação do IBP, não havendo vestígios de poluente após 10 min de reação. No entanto, em relação ao grau de mineralização, este processo apresenta resultados muito semelhantes aos obtidos na foto-ozonização, não se atingindo uma mineralização completa da solução. Na foto-ozonização são formados radicais oxidantes ao longo da reação, mas com a adição de H_2O_2 essa formação de radicais pode ser superior devido à contribuição do H_2O_2 , pois este pode sofrer clivagem por ação do O_3 e da radiação. Contudo, a quantidade de H_2O_2 fornecida ao sistema pode não ter sido a suficiente para a formação significativa de radicais que permitisse atingir uma remoção de TOC superior, garantindo-se a completa remoção de compostos intermediários, que muitas vezes podem ter um efeito mais nocivo que o do poluente inicial.

Na Figura 3.4 estão apresentadas as evoluções das concentrações dos intermediários HDQ, BZQ, OXL e ACP nas reações não catalíticas. O HDQ foi detetado em todas as reações não catalíticas, atingindo um máximo de concentração nos primeiros minutos da reação quando o O_3 é combinado com H_2O_2 . Este composto é completamente degradado ao fim de 120 min de reação no processo O_3 +Luz+ H_2O_2 . Nas reações de foto-ozonização e oxidação com H_2O_2 este composto é detetado em pequenas concentrações, mantendo-se presente até ao fim das 3 h. O BZQ é detetado em pequenas concentrações em todas as reações, exceto na reação de oxidação com H_2O_2 , onde não há a sua formação. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que nesta reação a degradação do IBP é quase insignificante, logo este intermediário não poderia ser formado. A concentração máxima de BZQ é verificada nos primeiros instantes da ozonização simples. Nas reações de foto-ozonização, ozonização com H_2O_2 e foto-ozonização com H_2O_2 este composto é completamente degradado ao fim de 30 min. A formação e posterior degradação deste composto, constituído na sua estrutura principal por um anel aromático e por ligações duplas conjugadas, sugere que a sua degradação é feita principalmente pelo ataque direto da molécula de O_3 . A concentração do OXL na foto-ozonização com e sem H_2O_2 aumenta ao longo do tempo atingindo um máximo de concentração de 4 ppm e depois diminui, mas após 3 h de reação ainda está presente em solução. Na reação de ozonização

combinada com H_2O_2 , a presença de OXL só é detetada a partir dos 15 min de reação, mas não é completamente degradado até ao final do processo. Este ácido não é detetado na reação de oxidação com H_2O_2 . Na reação de ozonização simples, o OXL é formado atingindo um máximo de concentração logo nos primeiros instantes reacionais, contudo mantém-se numa quantidade significativa até ao fim da reação. Este resultado vai de encontro com o esperado, uma vez que o tratamento com O_3 leva à formação de ácidos de cadeia curta que são resistentes à ozonização. Um outro ácido detetado é o ACP que é formado em todas as reações exceto na fotólise. O ACP é formado logo nos primeiros minutos reacionais e permanece em quantidades significativas até ao fim das 3 h nos processos de ozonização simples e ozonização combinada com H_2O_2 . No processo de foto-ozonização com H_2O_2 é onde existe maior degradação.

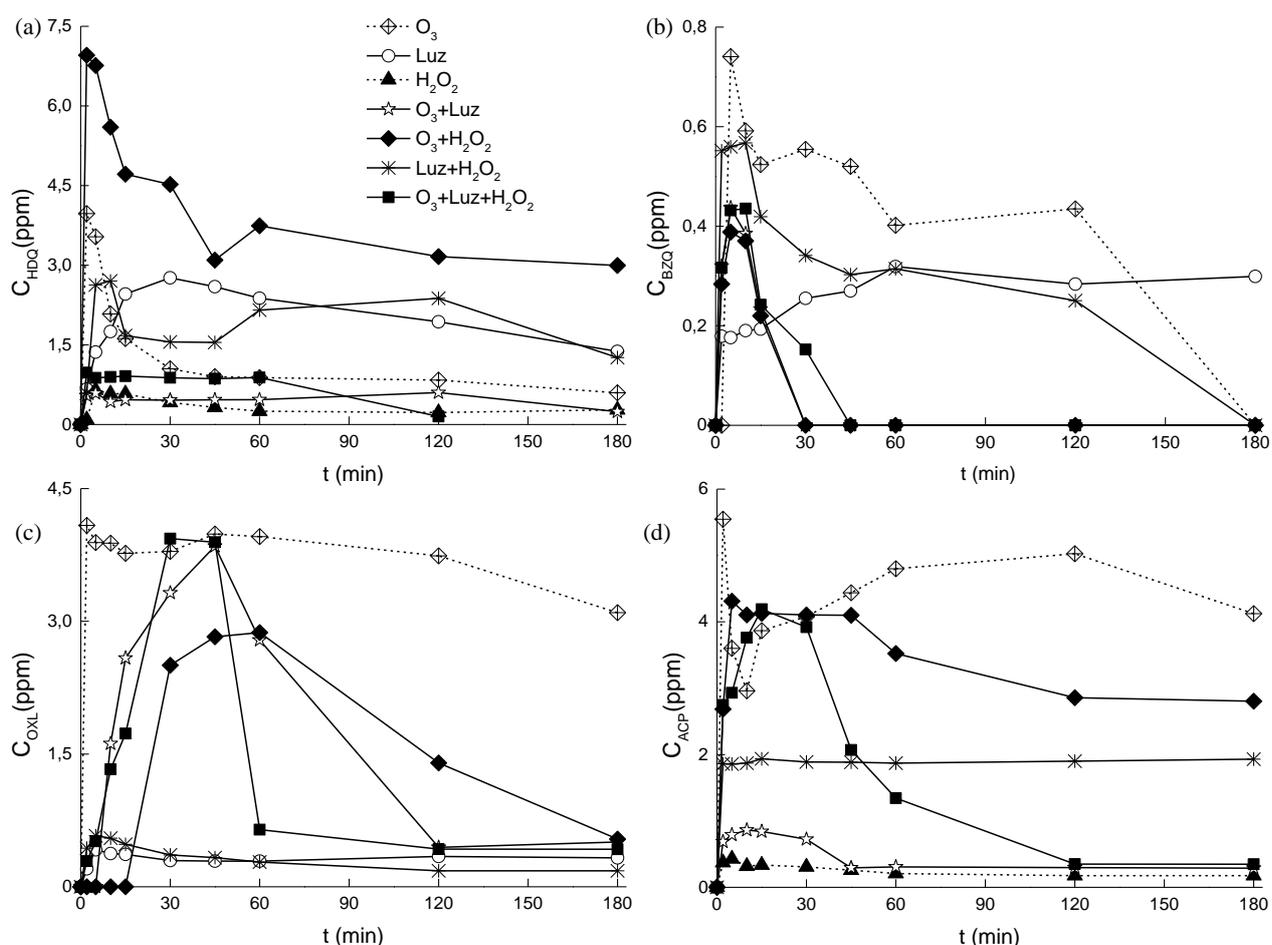


Figura 3.4. Evolução da concentração HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações não catalíticas.

3.3. Ensaio de adsorção

Com o objetivo de determinar-se o efeito de adsorção do poluente nos catalisadores utilizados, selecionaram-se os CNT para realizarem-se ensaios de adsorção com os CNT, Figura 3.5.

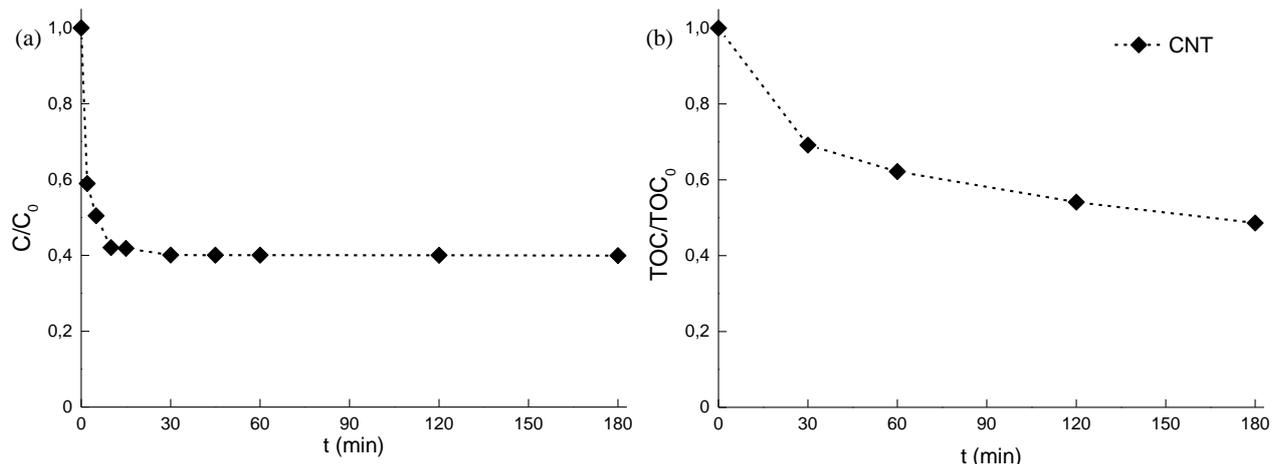


Figura 3.5. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nos ensaios de adsorção.

Através dos resultados obtidos, pode observar-se que a adsorção dos CNT conduz a uma remoção de 60% de IBP e uma remoção de TOC de cerca de 51%. A adsorção do IBP é mais acentuada nos instantes iniciais da reação, mantendo-se constante depois deste período inicial. Este resultado pode ser explicado devido à saturação da superfície dos CNT que deixam de poder adsorver o composto e conseqüentemente degradá-lo. A eficácia observada pode ser atribuída às características inerentes dos CNT, pois é um catalisador que apresenta uma área superficial elevada, o que o torna num material interessante em aplicações que envolvam adsorção de compostos. Al-Hamadani et al. [65] comprovou a eficácia dos CNT durante a adsorção do IBP, mas a velocidade inicial observada foi inferior, possivelmente devido à utilização de uma concentração de CNT inferior (45 mg L^{-1}) à usada neste trabalho (500 mg L^{-1}).

3.4. Reações catalíticas

3.4.1. Ozonização catalítica

Os resultados obtidos de remoção de IBP e de TOC durante as reações de ozonização catalítica estão apresentados na Figura 3.6.

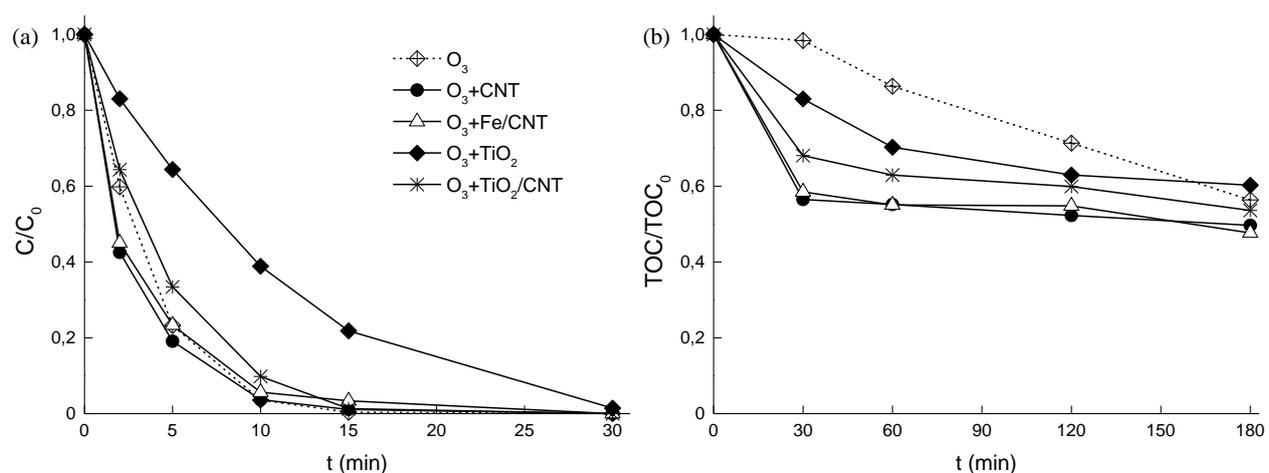


Figura 3.6. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de ozonização catalítica.

Nas reações de ozonização catalítica, os catalisadores CNT e Fe/CNT apresentaram uma velocidade inicial de degradação de IBP superior ao processo não catalítico. Contudo, após 30 min de reação todos os sistemas

de ozonização testados degradaram completamente o poluente presente em solução. A ozonização catalítica na presença de Fe/CNT apresenta o maior grau de mineralização, removendo 52% de TOC ao fim de 3 h de reação, seguido do CNT com uma remoção de 50% e do compósito TiO₂/CNT com 46% de remoção. Por outro lado, a ozonização simples e a catalisada com TiO₂ apresentaram eficiências de remoção de TOC inferiores de 44% e de 40%, respetivamente. De uma forma geral, todos os sistemas catalíticos, com exceção do com o catalisador TiO₂, apresentaram melhores resultados do que a ozonização simples, verificando-se que os CNT apresentaram uma remoção de IBP mais rápida nos instantes iniciais. Relativamente à remoção de TOC apenas a ozonização na presença do TiO₂ não apresentou melhores resultados que a ozonização simples. Por outro lado, o catalisador Fe/CNT permitiu a maior remoção de carga orgânica.

Segundo Jans et al. [40] a ozonização catalítica na presença de um material de carbono promove significativamente a iniciação das reações em cadeia que transformam o O₃ em oxidantes secundários mais reativos, tais como os radicais HO•. Este facto pode explicar a atividade observada na ozonização catalítica na presença de CNT. O resultado de mineralização da solução obtido com a amostra Fe/CNT pode ser explicado pelo facto do ferro, assim como outros metais de transição, apresentarem uma atividade catalítica apreciável quando combinados com o O₃, pois podem promover a decomposição do O₃ dissolvido em radicais HO•, principalmente sob condições ácidas (Equação 32). A presença de CNT na composição do catalisador evita a hidrólise e precipitação do ferro, enquanto que o ferro promove o aumento do número de centros ativos na superfície do catalisador. Assim, haverá uma formação adicional de radicais HO• que vão promover a oxidação de compostos intermediários formados ao longo da degradação do IBP, havendo uma maior mineralização da solução [88, 89]. A presença dos CNT pode ainda promover a ocorrência de reações de adsorção e de superfície das moléculas de O₃ no material de carbono, levando à formação de radicais oxigenados de superfície.



Outro fator importante para explicar a elevada eficácia verificada na ozonização catalítica são as propriedades texturais dos catalisadores, pois favorecem a decomposição do O₃ em radicais HO• na superfície do catalisador, promovendo a mineralização dos compostos. É de salientar que os catalisadores com melhor desempenho são aqueles que apresentam maior área superficial (S_{BET}), nomeadamente o CNT e Fe/CNT (ver Tabela 3.1).

Os perfis de concentração dos intermediários HDQ, BZQ, OXL e ACP formados durante a ozonização catalítica estão apresentados na Figura 3.7. O HDQ é detetado em todas as reações, mas não é completamente degradado. A ozonização catalítica na presença de TiO₂ é a que apresenta menor degradação deste intermediário. O BZQ é detetado em todas as reações, mas é completamente degradado em todos os processos, exceto na reação com TiO₂. O sistema com Fe/CNT é o que apresenta menor concentração deste intermediário, sendo completamente removido ao fim de 45 min de reação. O OXL e o ACP estão presentes

em todos os sistemas catalíticos, mas em concentração inferior à observada na ozonização simples. Contudo, os dois ácidos não são completamente degradados ao fim de 3 h de reação.

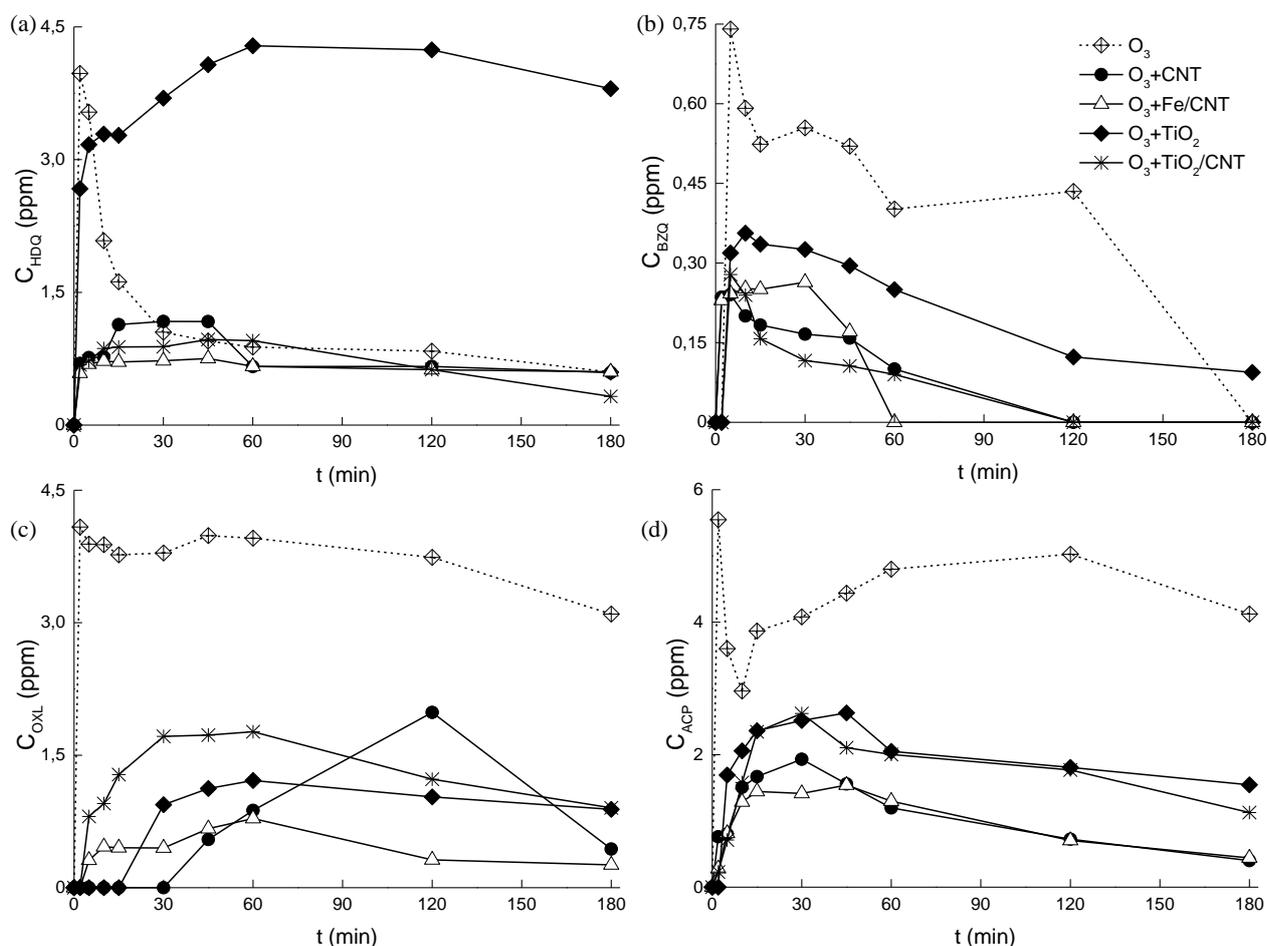


Figura 3.7. Evolução da concentração de HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações de ozonização catalítica.

3.4.2. Fotocatálise

Na Figura 3.8 está apresentada a evolução da concentração de IBP ao longo do tempo e os resultados de remoção de TOC observados nas reações de fotocatalise. As reações catalisadas com TiO_2 e TiO_2/CNT apresentam a remoção mais elevada de IBP, tal como era de esperar, sendo que o compósito remove completamente o poluente ao fim de 3 h de reação. A degradação fotocatalítica na presença de TiO_2 é normalmente superior, pois a foto-irradiação do catalisador produz o par e^-/h^+ , que leva à formação adicional de radicais HO^\bullet que irão degradar os compostos presentes no meio. Em relação aos resultados de remoção de TOC, o melhor sistema é o catalisado por TiO_2/CNT , verificando-se uma remoção de aproximadamente 91%, seguido das amostras Fe/CNT (72%) e CNT (68%), em contraste com o processo não catalítico que apresenta uma remoção de apenas 4%. A presença de material de carbono produz um efeito positivo na remoção de TOC, pois quando combinado com a luz prevê-se uma maior mobilidade de elétrons, aumentando a formação de radicais e consequentemente a degradação, principalmente dos intermediários.

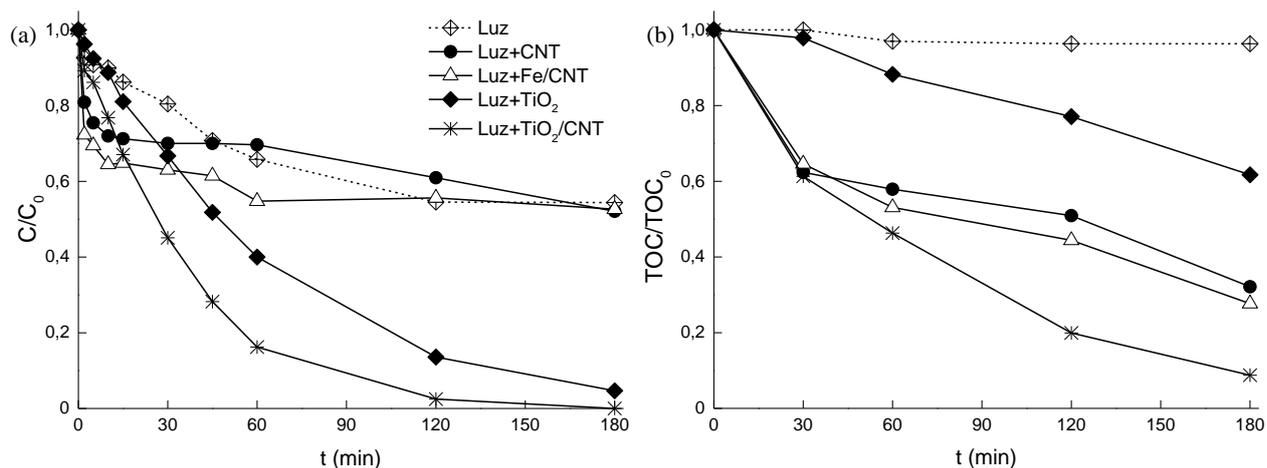


Figura 3.8. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de fotocatalise.

Na Figura C1 (Anexo C) estão apresentados os perfis de concentração do HDQ, BZQ e OXL produzidos durante a fotocatalise. Em nenhum dos processos de fotocatalise, após 3 h de reação, verifica-se uma completa degradação dos intermediários formados.

3.4.3. Oxidação catalítica com H_2O_2

Os resultados obtidos de remoção de IBP e de TOC durante a oxidação catalítica com H_2O_2 estão apresentados na Figura 3.9.

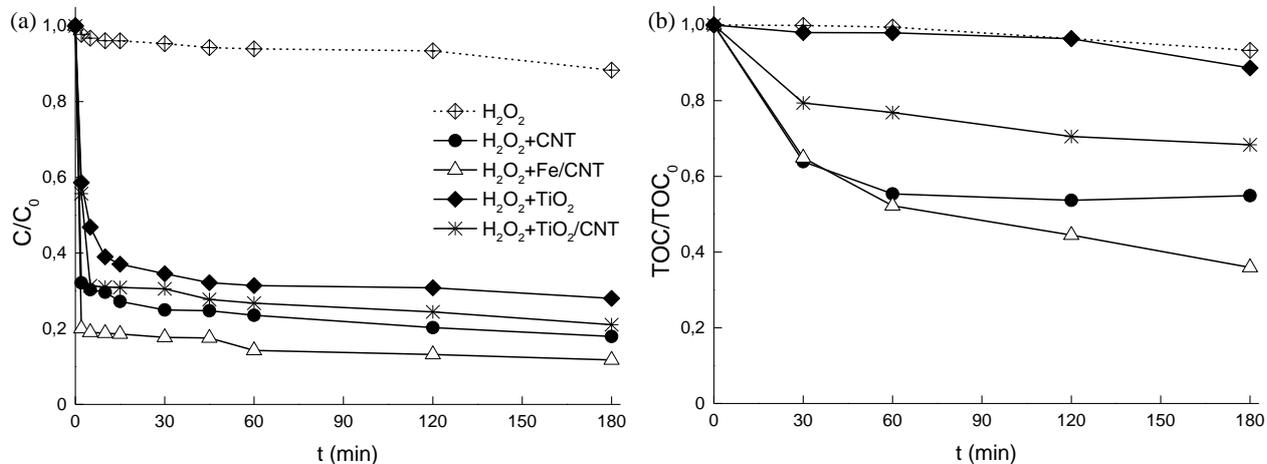


Figura 3.9. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de oxidação catalítica com H_2O_2 .

A combinação de H_2O_2 com os catalisadores selecionados não remove completamente o IBP. As reações com os catalisadores Fe/CNT e CNT são as mais ativas, atingindo-se uma remoção de IBP de 88% e 82%, respectivamente, após 3 h de reação. No entanto, a remoção é mais eficiente com o Fe/CNT, observando-se uma degradação de IBP mais rápida nos instantes iniciais. Méndez-Arriaga [90] analisou a degradação do IBP através do processo Fenton e obteve resultados semelhantes. A oxidação com H_2O_2 não degradou o IBP, mas com a posterior adição de Fe (II) levou a uma maior remoção do composto, devido à reação do catalisador com o H_2O_2 , originando radicais HO^\bullet (Equação 28) que atacam as moléculas orgânicas presentes em solução. Os resultados da remoção de TOC são semelhantes aos obtidos na degradação do

IBP, os catalisadores Fe/CNT e CNT removem 64% e 45% de matéria orgânica após 3 h de reação, respetivamente.

Na Figura C2 (Anexo C) estão apresentados os resultados da evolução da concentração dos intermediários HDQ, BZQ e ACP formados durante a oxidação catalítica com H_2O_2 . O HDQ é o único intermediário completamente removido ao fim de 3 h de reação, no processo com Fe/CNT.

3.4.4. Ozonização fotocatalítica

A evolução da concentração de IBP ao longo da ozonização fotocatalítica, assim como os resultados de remoção de TOC estão apresentados na Figura 3.10.

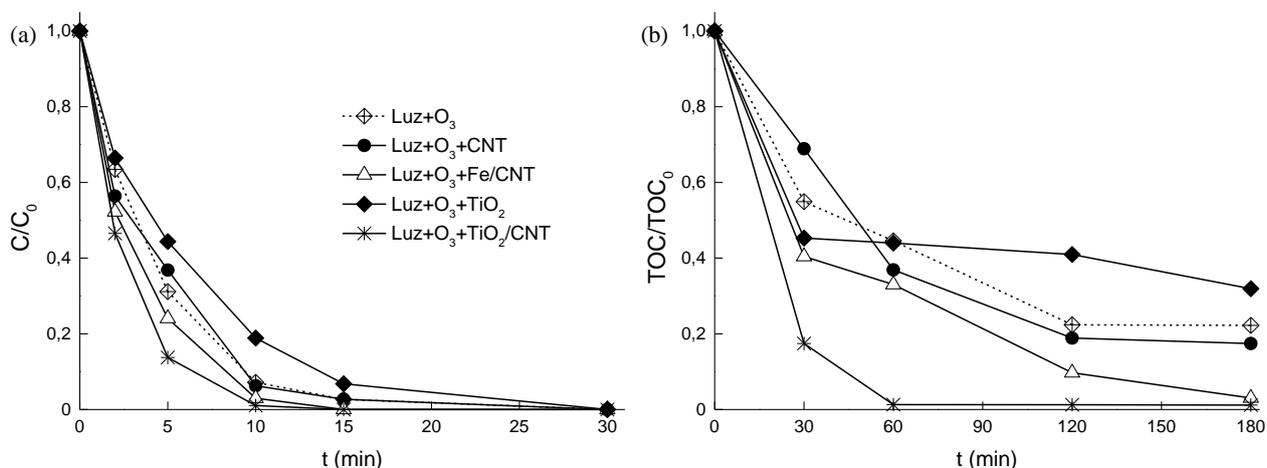


Figura 3.10. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de ozonização fotocatalítica.

De uma forma geral a utilização de catalisadores combinados com O_3 e radiação melhorou a degradação do IBP, exceto na presença do catalisador TiO_2 . Os catalisadores Fe/CNT e TiO_2 /CNT aceleram a degradação do IBP quando comparado com o processo não catalítico, mas após 15 min de reação o IBP é completamente degradado em todos os sistemas. Os resultados de remoção de TOC mostram que, a mineralização mais elevada ocorre na presença do composto TiO_2 /CNT, removendo 99% da matéria orgânica. As restantes reações, com ou sem catalisador apresentam inferiores remoções de TOC, sendo a reação catalisada por TiO_2 a que apresenta menor remoção, aproximadamente 68%. A menor mineralização obtida pelo processo com TiO_2 pode dever-se à formação de compostos intermediários mais difíceis de degradar do que aqueles formados durante a foto-ozonização, onde se atinge um grau de remoção de matéria orgânica superior.

A Figura 3.11 mostra o perfil de concentração do HDQ, BZQ, OXL e ACP na ozonização fotocatalítica. O HDQ é detetado em todas as reações, sendo a reação com TiO_2 a que apresenta maior concentração deste intermediário. Por outro lado, a ozonização fotocatalítica com Fe/CNT leva uma degradação completa da HDQ. O BZQ é degradado em todos os sistemas, exceto com o catalisador TiO_2 . A reação que se apresenta mais ativa para a remoção deste intermediário é o processo não catalítico, que remove todo o BZQ após 15 min de reação. O OXL é detetado em todas as reações de ozonização fotocatalítica, exceto na catalisada com CNT. O processo não catalítico é o que apresenta maior concentração deste ácido, enquanto nos outros

sistemas a sua formação é menor e os processos de ozonização fotocatalítica conseguem uma degradação mais rápida deste ácido [91]. A reação catalisada por TiO_2/CNT é a que apresenta remoção total de OXL após 60 min de tratamento. O ACP é formado em todas as reações, sendo que dois destes sistemas, com Fe/CNT e TiO_2/CNT , conseguem uma remoção total ao fim de 60 min.

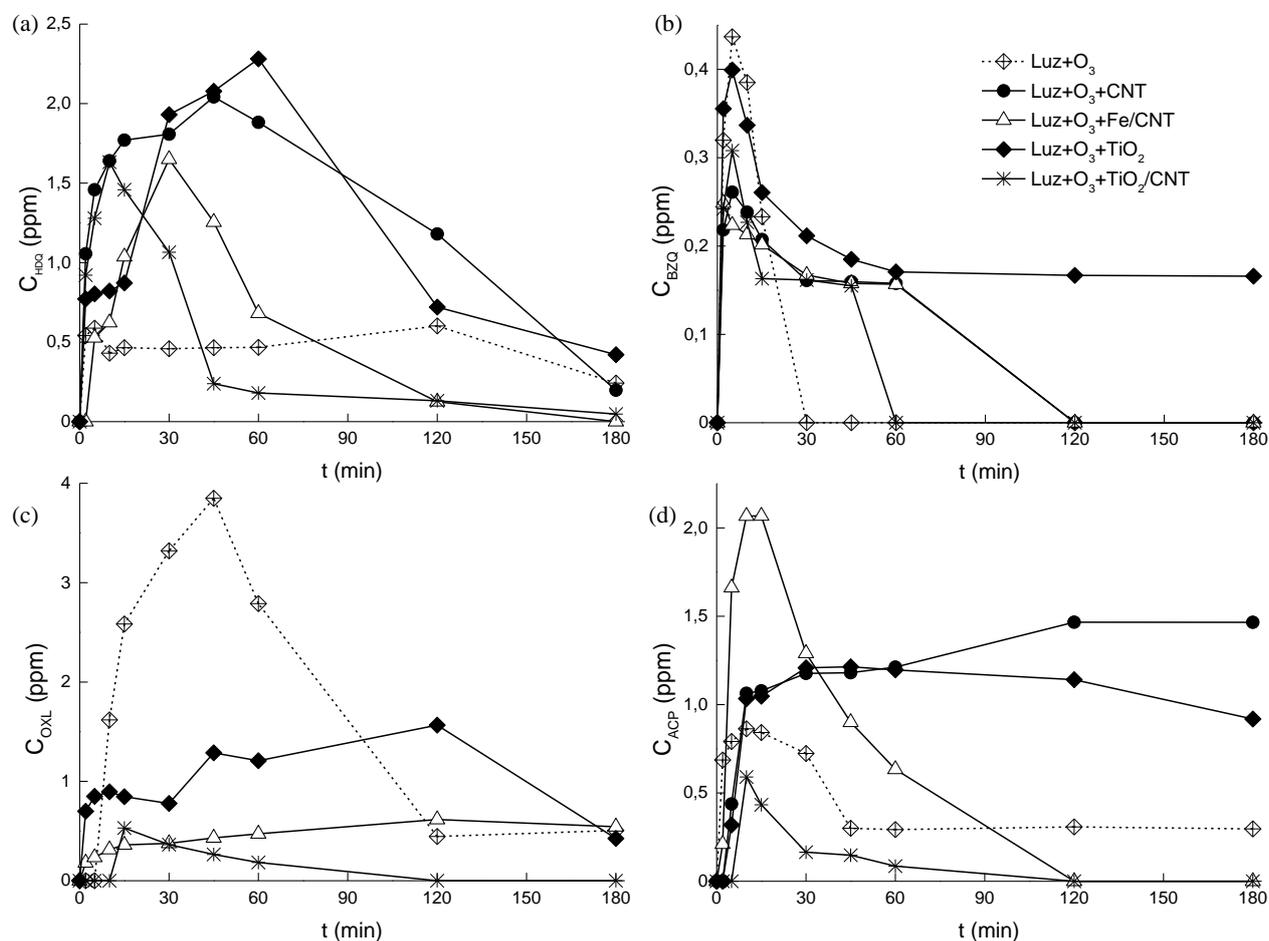


Figura 3.11. Evolução da concentração de HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações de ozonização fotocatalítica.

Comparando a degradação do IBP na ozonização fotocatalítica com os processos separados (fotocatálise e ozonização catalítica), observa-se que a ozonização fotocatalítica com TiO_2/CNT degrada mais rapidamente o IBP, apresenta maior mineralização e menor toxicidade. Isto demonstra que a combinação de radiação, O_3 e catalisador apresenta efeito superior ao dos processos em separado. Neste processo existem vários mecanismos a acontecer tais como a foto-excitação do catalisador, reações de adsorção de O_3 na superfície e reações diretas de foto-ozonização, que vão promover a decomposição de O_3 em espécies oxidantes reativas, como os radicais HO^\bullet . A presença de CNT no catalisador diminui a possibilidade da recombinação do par e^-/h^+ que se forma pela foto-excitação do TiO_2 , podendo assim haver a formação de radicais que vão oxidar os compostos em solução.

3.4.5. Ozonização catalítica com H_2O_2

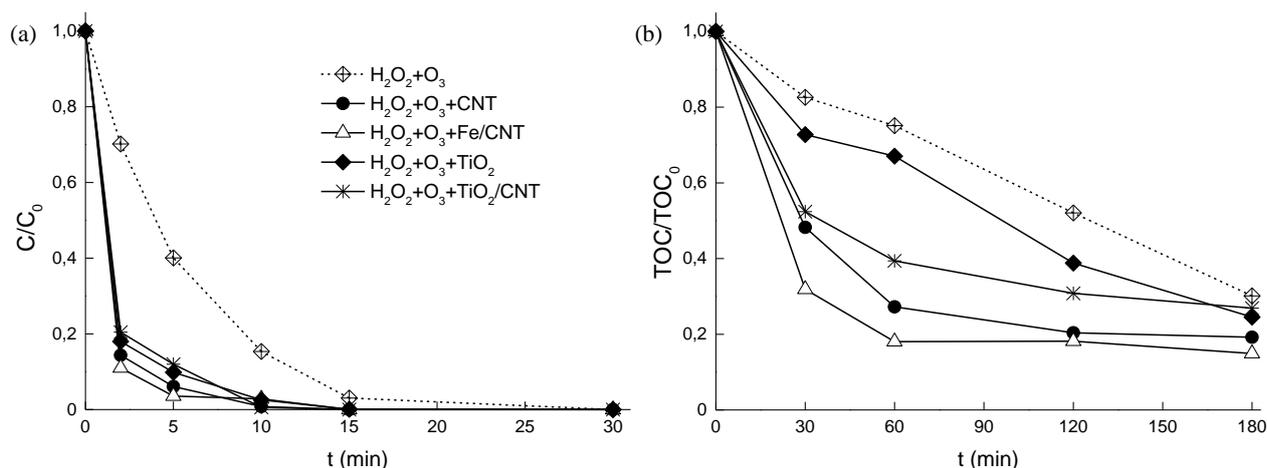
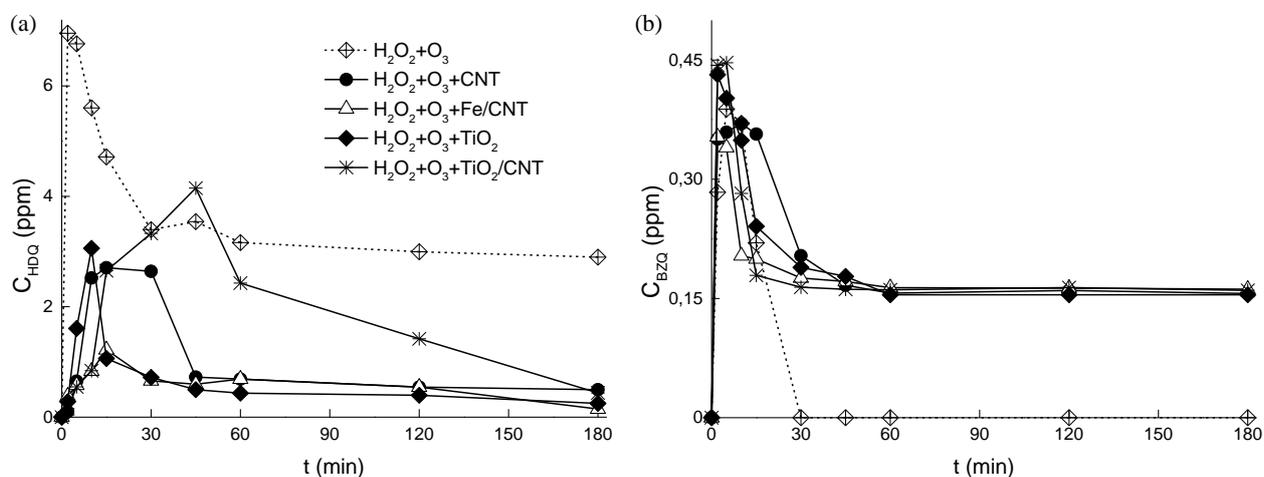


Figura 3.12. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de ozonização catalítica com H_2O_2 .

A Figura 3.12 mostra que a adição de catalisadores à combinação O_3 e H_2O_2 , aumentou a velocidade inicial de remoção do IBP. Todavia, independente do processo, todo o IBP é removido ao fim de 15 min. Quando comparado com o processo de ozonização simples, observa-se que a adição de H_2O_2 apresenta atividade sinérgica com o O_3 somente na presença de catalisadores. Os resultados da remoção de TOC revelam que a adição de catalisadores melhora a mineralização da solução, sendo os catalisadores CNT e Fe/CNT os que apresentam melhor resultado, atingindo uma mineralização de 81 e 85%, respectivamente, após 3 h de reação. Neste processo combinado, o O_3 pode ser adsorvido e decompor-se na superfície dos CNT sob ação do Fe (II), enquanto que o H_2O_2 pode originar espécies radicalares por ação do catalisador e do próprio O_3 , como os radicais HO^\bullet . Assim, a adição de H_2O_2 ao processo catalítico mostra-se vantajosa nas condições experimentais utilizadas. No entanto, o H_2O_2 adicionado à solução pode adsorver na superfície do catalisador e modificá-la, diminuindo os centros ativos disponíveis, e conseqüentemente dificultando as reações de superfície, assim como a formação dos radicais superficiais, o que não aconteceu neste trabalho. A Figura 3.13 mostra a evolução da concentração do HDQ, BZQ, OXL e ACP nas reações de ozonização catalítica com H_2O_2 .



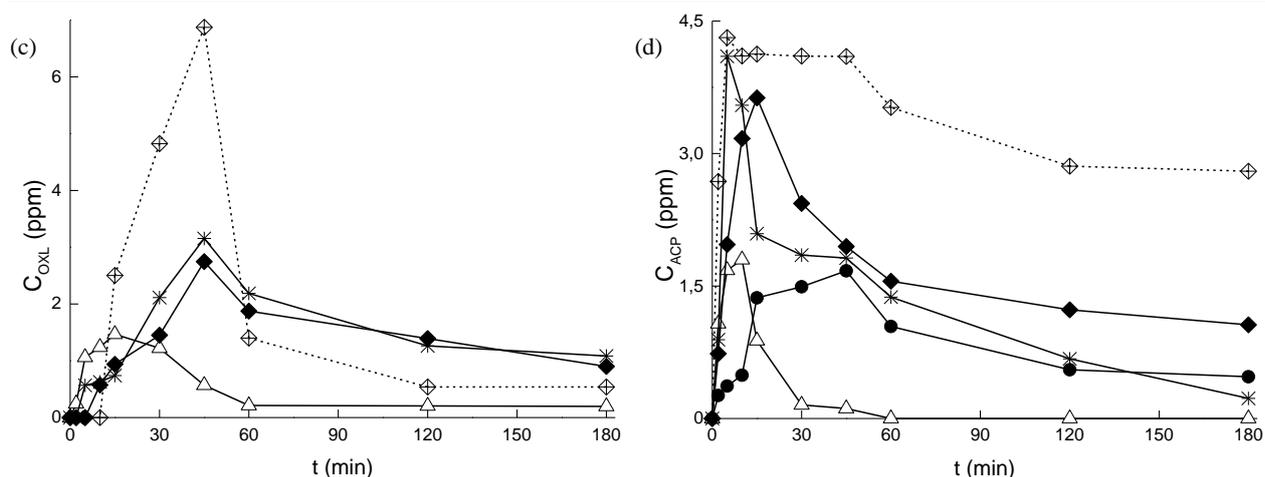


Figura 3.13. Evolução da concentração de HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações de ozonização catalítica com H_2O_2 .

O HDQ é detetado em todos os sistemas e permanece em solução até ao fim das 3 h de tratamento. O processo não catalítico de ozonização com H_2O_2 é o que apresenta maior concentração deste intermediário. O BZQ também é detetado em todas as reações, sendo completamente degradado pelo processo não catalítico após 15 min de reação, mas nos restantes processos a concentração permanece nos 0,15 ppm até ao final da reação. O OXL é formado em todas as reações, exceto na catalisada por CNT e atinge um máximo de concentração na reação não catalítica. O ACP é formado em todos os sistemas e é completamente removido da solução ao fim de 45 min na reação catalisada por Fe/CNT.

3.4.6. Fotocatálise com H_2O_2

Os resultados da evolução da concentração de IBP e de remoção de TOC ao longo das reações de fotocatalise com H_2O_2 estão apresentados na Figura 3.14.

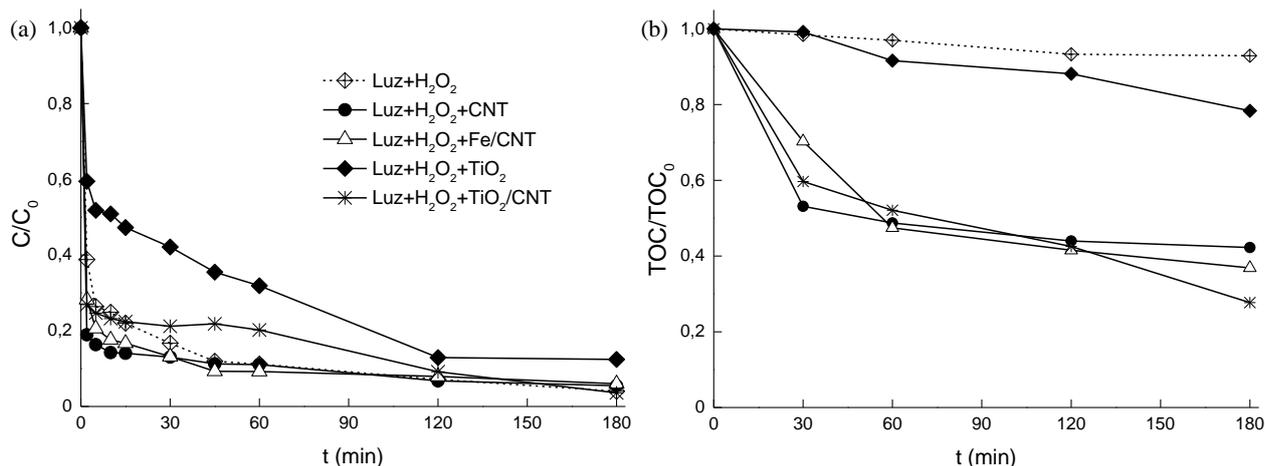


Figura 3.14. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de fotocatalise com H_2O_2 .

Os resultados apresentados mostram que a utilização de catalisadores com fotocatalise e H_2O_2 não apresentaram melhorias significativas na degradação do IBP. Todos os catalisadores apresentaram cinéticas de degradação inferiores ou muito semelhantes ao processo não catalítico e ao fim de 3 h de reação o poluente ainda era detetável em solução. No entanto, todas as reações catalíticas apresentaram melhor desempenho

na remoção de TOC do que a combinação não catalítica. A mineralização mais elevada foi observada com o catalisador TiO_2/CNT (72%) seguido do Fe/CNT (63%).

Relativamente aos intermediários formados durante a fotocatalise com H_2O_2 foram detetados o HDQ, BZQ, OXL e ACP (Figura 3.15). O HDQ foi detetado em todas as reações e atinge uma concentração máxima no processo não catalítico, sendo completamente degradado no sistema catalisado por CNT. O BZQ forma-se em todas as reações, mas não é removido totalmente em nenhum dos processos. O OXL só é detetado no processo não catalítico e no catalisado por TiO_2 , sendo que neste último ocorre a degradação total do ácido ao fim das 3 h de reação. O ACP está presente em todos os sistemas, mas não é completamente removido em nenhum e a concentração mais elevada é verificada no sistema não catalítico.

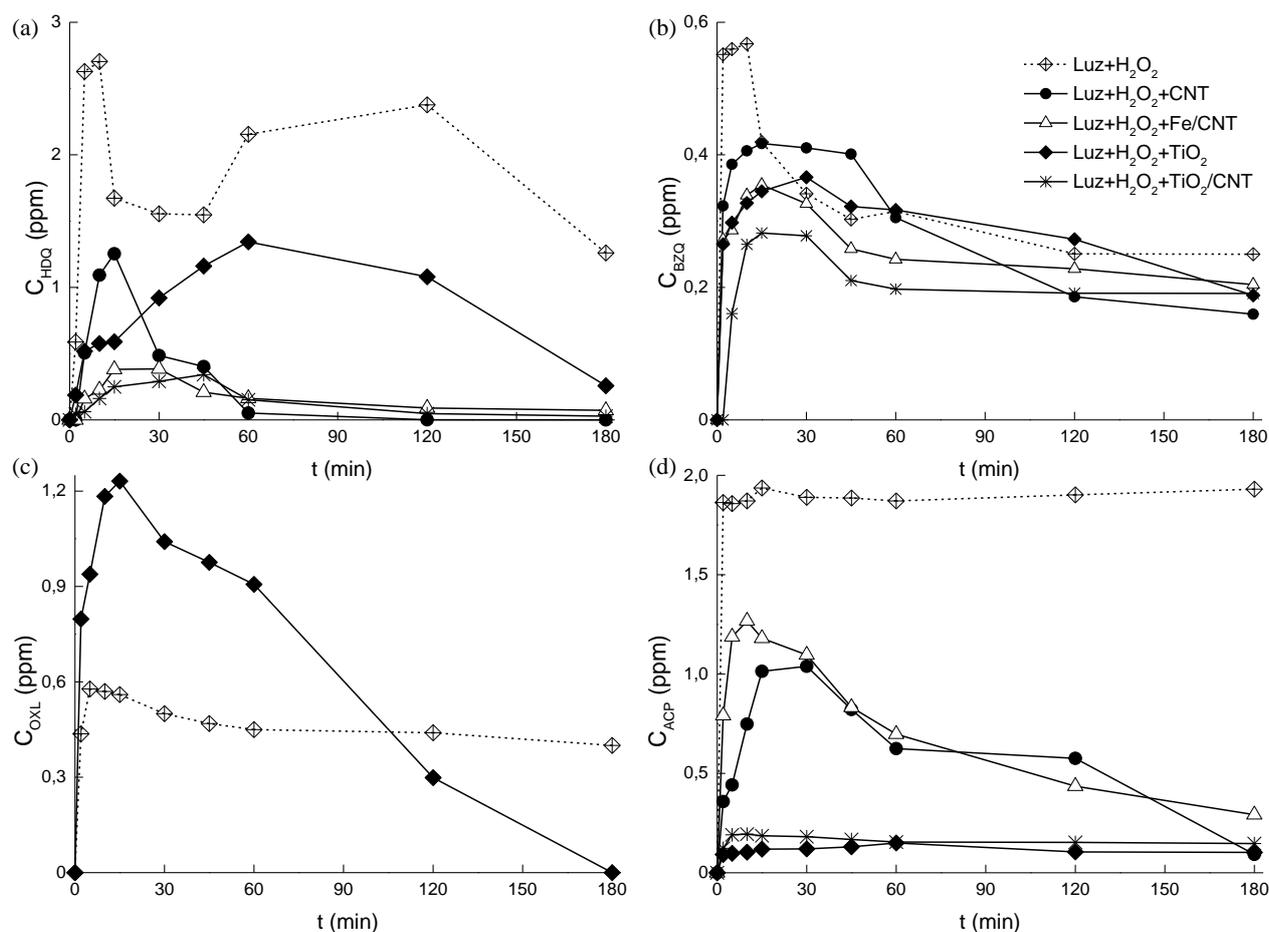


Figura 3.15. Evolução da concentração de HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações de fotocatalise com H_2O_2 .

Comparando os resultados de fotocatalise e fotocatalise com H_2O_2 verifica-se que em ambos os processos os catalisadores Fe/CNT e TiO_2/CNT apresentam maiores remoções de matéria orgânica. No entanto, o processo de fotocatalise com H_2O_2 apresenta eficiências de mineralização inferiores para ambos os catalisadores. Este resultado não está de acordo com o esperado, uma vez que na fotocatalise com H_2O_2 catalisada por Fe/CNT ocorre o processo foto-Fenton e a geração de radicais HO^\bullet é aumentada, logo maior mineralização da solução deveria ocorrer. Na reação catalisada por TiO_2/CNT o grau de remoção de matéria orgânica também deveria ser superior ao obtido na fotocatalise, uma vez que o H_2O_2 pode atuar como

aceitador de elétrons, que são gerados pela foto-excitação do catalisador, e assim diminuir a recombinação do par e^-/h^+ podendo ser geradas mais espécies radicalares [92]. Assim, estes resultados podem ser explicados pelo facto do H_2O_2 poder reagir com os catalisadores ficando indisponível para a reação e não gerando radicais adicionais. Além disso, em determinadas concentrações o H_2O_2 pode atuar como sequestrador de radicais HO^\bullet formados pela fotólise direta [27, 29].

3.4.7. Ozonização fotocatalítica com H_2O_2

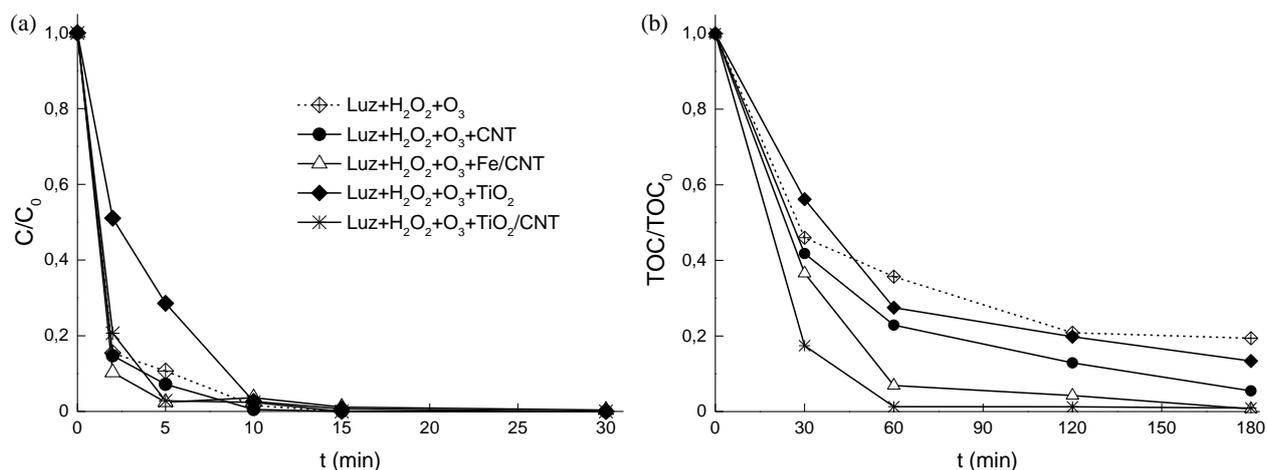


Figura 3.16. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de ozonização fotocatalítica com H_2O_2 .

No processo de foto-ozonização com H_2O_2 a adição de catalisadores melhorou a velocidade de degradação do IBP, exceto com o catalisador TiO_2 , mas após 30 min não há diferenças entre as diversas reações, conforme observado na Figura 3.16 (a). Relativamente à remoção de TOC, todos os catalisadores apresentam maior eficiência do que o processo não catalítico, obtendo-se mineralização total da solução na presença dos catalisadores Fe/CNT e TiO_2/CNT (Figura 3.16 (b)).

A Figura 3.17 mostra o perfil de concentrações do HDQ, BZQ, OXL e ACP no processo de ozonização fotocatalítica com H_2O_2 . O HDQ é detetado em todas as reações de ozonização fotocatalítica com H_2O_2 , atingindo um máximo de concentração no processo catalisado por TiO_2/CNT . No entanto, este intermediário é totalmente removido após 1 h de reação no sistema catalítico com Fe/CNT . O BZQ está presente em todas as reações, em pequenas concentrações, mas é completamente removido da solução ao fim de 1 h pelo processo catalítico com Fe/CNT e TiO_2/CNT e após 30 min pelo TiO_2 . O OXL é detetado nos instantes iniciais no processo de ozonização fotocatalítica com H_2O_2 sem catalisador e no catalisado pelo TiO_2 , enquanto que nos restantes sistemas só é detetado a partir dos 15 min reacionais, não sendo completamente degradado por nenhum sistema. Este ácido atinge a sua concentração máxima no processo não catalítico. O ACP é formado em todas as reações, estando presente em maior quantidade no processo não catalítico. Ao fim de 3 h de tratamento, este composto permanece em solução, mas em baixa concentração.

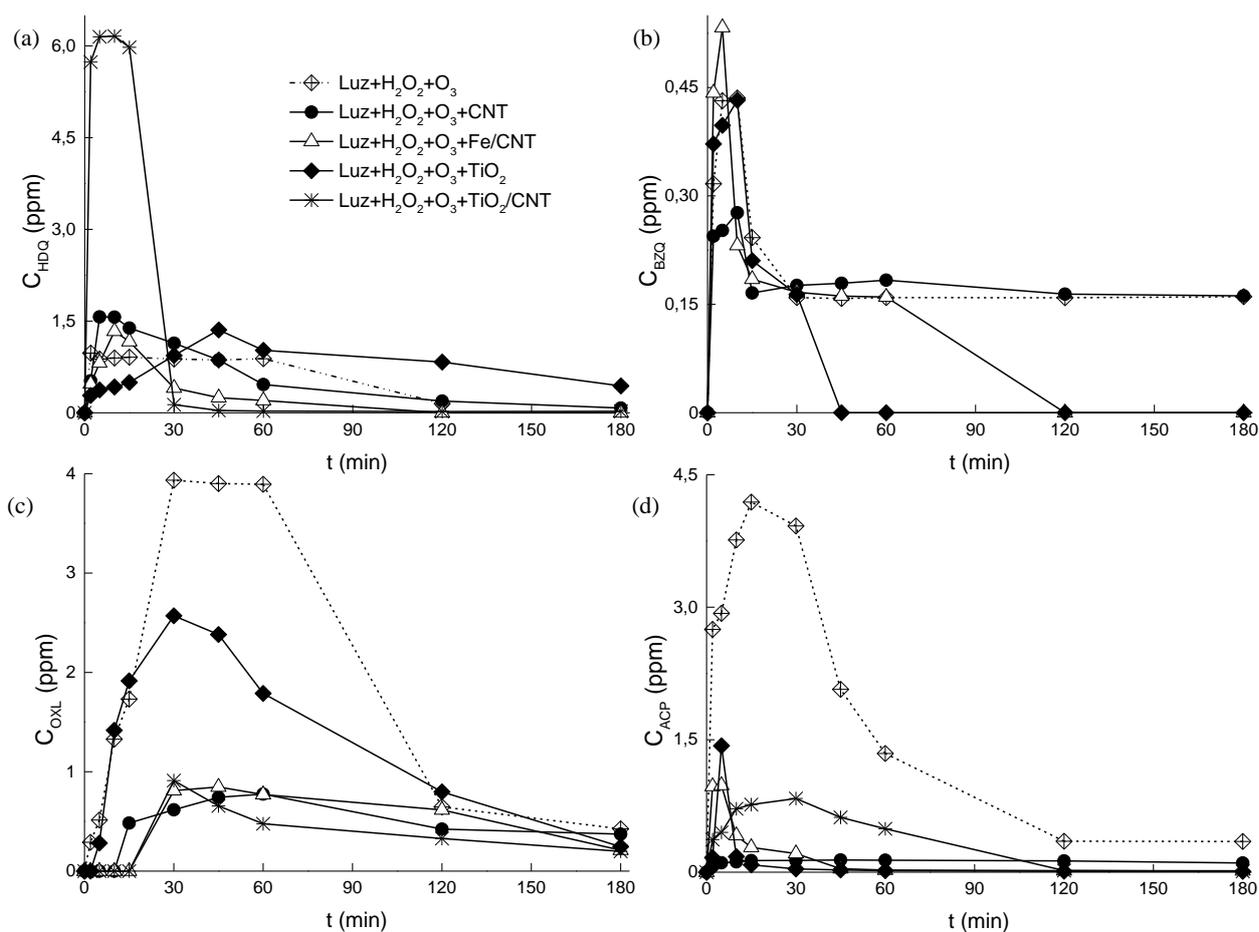


Figura 3.17. Evolução da concentração de HDQ (a), BZQ (b), OXL (c) e ACP (d) nas reações de ozonização fotocatalítica com H₂O₂.

Ao comparar os processos de ozonização fotocatalítica com e sem adição de H₂O₂, observa-se que a presença de H₂O₂ melhora a mineralização das soluções após tratamento. As reações de ozonização fotocatalítica com H₂O₂ na presença de CNT e Fe/CNT alcançaram maior mineralização, provavelmente através da elevada produção de radicais oxidantes, principalmente os radicais HO•. O H₂O₂ adicionado pode decompor-se na presença de Fe (II) e de luz e/ou participar na formação de outros radicais com o O₃. Para além disto, em relação ao catalisador Fe/CNT, a presença de Fe aumenta os centros ativos disponíveis nos CNT, que promove a decomposição do O₃ em radicais e as reações na superfície do CNT. A ozonização fotocatalítica com H₂O₂ e na presença do catalisador TiO₂/CNT merece especial destaque, pois para além de ter atingido um elevado grau de mineralização ainda apresentou baixa toxicidade.

3.5. Toxicidade

A avaliação da toxicidade dos compostos gerados na degradação do IBP nos diferentes processos de oxidação foi realizada através do teste Microtox®. Os resultados de toxicidade obtidos nas reações não catalíticas e catalíticas estão apresentados na Figura 3.18. Os resultados obtidos demonstram que todos os processos apresentam um grau de toxicidade inferior ao da solução inicial, indicando que a aplicação destes

sistemas levou à formação de compostos intermediários menos tóxicos que o composto original. O processo que apresenta menor toxicidade é o tratamento combinado de foto-ozonização com H_2O_2 .

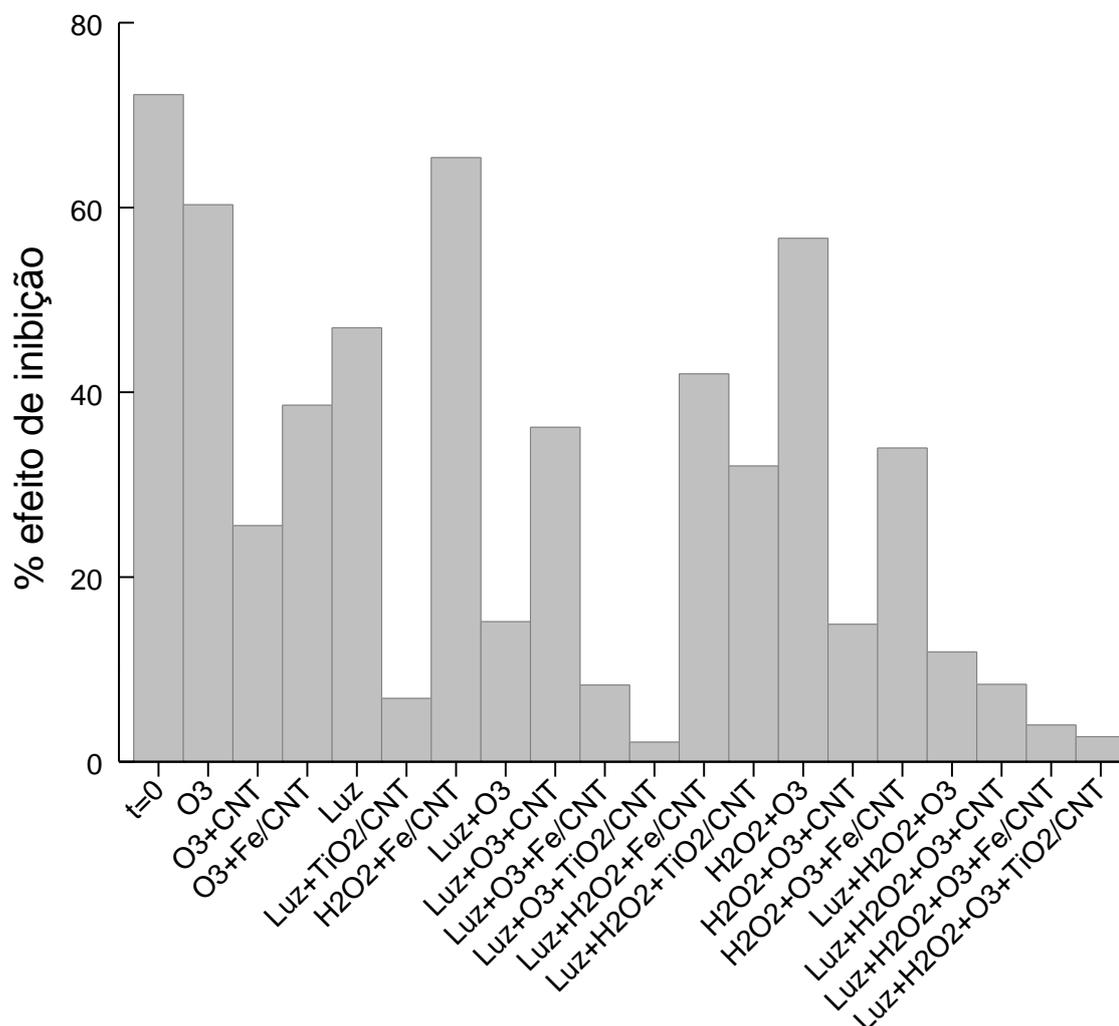


Figura 3.18. Toxicidade das soluções tratadas ao fim de 3 h de reação.

Todas as soluções apresentam toxicidade inferior à da solução inicial, o que sugere a formação de intermediários com uma toxicidade inferior ao do composto inicial. No caso da ozonização catalítica, a presença de catalisador diminui a toxicidade da solução final, devido à maior degradação dos compostos que se vão formando ao longo da reação. O processo com Fe/CNT apesar de apresentar uma mineralização superior, leva à formação de intermediários mais tóxicos do que os formados na reação com CNT, uma vez que apresenta maior toxicidade. Na fotocatalise, o processo com TiO_2/CNT apresenta uma toxicidade inferior à da reação não catalítica. Os resultados de toxicidade estão de acordo com os obtidos na mineralização, uma vez que a reação com maior remoção de TOC, fotocatalise com TiO_2/CNT , é a que apresenta menor toxicidade. Na ozonização fotocatalítica, o sistema com CNT é a reação que apresenta maior toxicidade, enquanto que o sistema com TiO_2/CNT apresenta uma toxicidade muito baixa, devido à elevada remoção de IBP e de TOC observada neste processo.

Os resultados de toxicidade da ozonização catalítica, oxidação com H_2O_2 e ozonização catalítica com H_2O_2 estão também apresentados na Figura 3.18. Os processos não catalíticos de ozonização com e sem H_2O_2 apresentam uma toxicidade menor do que a solução inicial, sendo ligeiramente mais baixa na ozonização com H_2O_2 . Ao comparar os resultados na ozonização catalítica com os da ozonização catalítica com H_2O_2 , observa-se que os sistemas com CNT são os que apresentam menor toxicidade. A presença de H_2O_2 leva a uma diminuição da toxicidade nas reações com CNT e Fe/CNT. Este facto indica que os intermediários formados (identificados ou não) nas reações de ozonização catalítica com H_2O_2 estão presentes em menor concentração ou são menos tóxicos que os formados na ozonização catalítica.

Os resultados de toxicidade das reações de fotocatalise e de fotocatalise com H_2O_2 também estão apresentados na Figura 3.18. Na fotocatalise com H_2O_2 verifica-se que independentemente do catalisador utilizado a solução tratada é menos tóxica do que a inicial. A reação catalisada com TiO_2/CNT apresenta uma solução final com menor toxicidade, o que está de acordo com o esperado uma vez que este sistema apresenta maior mineralização da solução. Comparando com os resultados obtidos na fotocatalise com TiO_2/CNT , conclui-se que adição de H_2O_2 contribuiu para o aumento da toxicidade da solução, demonstrando assim que a adição de H_2O_2 não é benéfica, uma vez que também não ocorre uma degradação total do IBP e não se atingiu um nível de mineralização elevado.

Ao comparar os processos de ozonização fotocatalítica com e sem adição de H_2O_2 , observa-se que a presença de H_2O_2 diminui a toxicidade das soluções. Este facto pode ser devido à formação adicional de radicais oxidantes, como os radicais HO^\bullet , que irão promover a remoção dos compostos da solução.

3.6. Testes de reutilização do catalisador

Os ensaios de reutilização com o catalisador CNT foram realizados com o objetivo de estudar a influência da ozonização sobre o catalisador com vista a uma aplicação real, pois a estabilidade do catalisador é um importante parâmetro avaliado no meio industrial. Escolheu-se a reação de ozonização catalítica com CNT por ser um sistema onde se verificou uma degradação total do IBP e uma moderada mineralização da solução. Uma vez que a amostra de CNT pode atuar como iniciador das reações de decomposição do O_3 , produzindo radicais oxidantes como os radicais HO^\bullet , como também podem ocorrer reações de adsorção e de superfície entre o O_3 e o catalisador, formando-se radicais oxigenados de superfície [93], o catalisador CNT foi selecionado para estes ensaios adicionais. As reações foram realizadas de acordo com o procedimento descrito na metodologia. Após cada reação, a solução final foi filtrada e o catalisador retido foi seco na estufa durante 24 h a 100 °C. Realizaram-se 3 ciclos de reutilização e a evolução da concentração adimensional de IBP e remoção de TOC nos ensaios cíclicos com CNT estão apresentados na Figura 3.19.

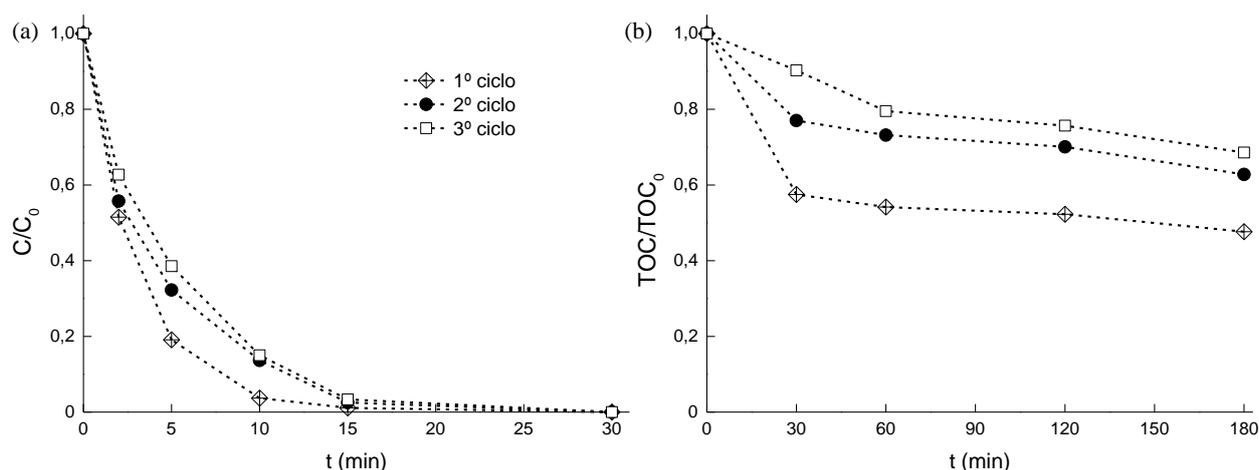


Figura 3.19. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nas reações de reutilização do CNT no processo de ozonização catalítica.

Pela análise dos resultados apresentados verifica-se que existe uma diminuição da remoção do IBP e de TOC durante a reutilização do catalisador CNT, principalmente entre o 1º ciclo e os restantes ciclos. Observa-se que no 1º ciclo a velocidade de degradação do IBP é ligeiramente mais rápida do que nos ciclos seguintes. Apesar da degradação do IBP ser principalmente feita pelo ataque direto do O_3 , como visto anteriormente, também existe alguma adsorção do poluente no catalisador (ver Figura 3.5) o que pode diminuir os centros ativos disponíveis para reação. Adicionalmente, a diminuição da remoção também se pode dever a modificações da superfície dos CNT. Os materiais de carbono podem sofrer vários tratamentos para modificar a sua superfície, nomeadamente para introdução de grupos oxigenados superficiais. Os tratamentos mais comuns para a introdução de grupos oxigenados superficiais incluem ácido nítrico, ácido sulfúrico, mas também ozono e peróxido de hidrogénio. Assim, nas reações de ozonização catalítica o O_3 pode modificar os CNT durante a degradação do IBP introduzindo grupos oxigenados na superfície dos CNT. Os CNT oxidados, neste caso pelo O_3 , têm menor eficiência na degradação de poluentes orgânicos devido à introdução de grupos oxigenados de extração de eletrões, que vão reduzir a densidade eletrónica na superfície dos CNT, levando a uma diminuição da decomposição do O_3 em radicais oxidantes [93]. A diminuição da mineralização da solução ao longo dos ciclos de reutilização pode ser explicada pela menor formação de radicais HO^\bullet , assim como pela influência negativa dos grupos oxigenados superficiais na adsorção dos compostos à superfície do catalisador, uma vez que os intermediários são degradados essencialmente por radicais oxidantes presentes no meio e por reações com o O_3 na superfície dos CNT [93].

4. Conclusão

As principais conclusões que se podem retirar deste trabalho sobre a combinação de processos de oxidação avançada para a remoção de poluentes em águas são:

- Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados e caracterizados com sucesso, demonstrando propriedades catalíticas de acordo com o esperado.
- A ozonização simples foi um dos processos não catalíticos que degradou mais rapidamente o IBP, devido à alta reatividade do ozono com moléculas deste tipo, mas não apresentou resultados satisfatórios de remoção de TOC. Na foto-ozonização obteve-se um grau de mineralização mais elevado, observando-se assim um efeito sinérgico, visto que a remoção de TOC obtida no processo combinado é superior à soma dos processos individuais. O processo não catalítico que apresentou maior cinética de degradação do IBP e maior mineralização da solução foi a foto-ozonização com H_2O_2 .
- De um modo geral a adição de catalisadores aos processos de oxidação foi vantajosa, sendo os catalisadores CNT, Fe/CNT e TiO_2/CNT os que apresentaram resultados mais promissores.
- A ozonização catalítica com CNT e Fe/CNT e a ozonização fotocatalítica com Fe/CNT e TiO_2/CNT foram dos processos catalíticos que degradaram mais rapidamente o IBP, havendo remoção total ao fim de 15 e 10 min de reação, respetivamente. Destes, a ozonização fotocatalítica com TiO_2/CNT foi o processo que apresentou melhores resultados em termos de mineralização (99% de remoção de TOC, após 3 h de reação). A ozonização fotocatalítica com H_2O_2 na presença de TiO_2/CNT degradou totalmente o poluente ao fim de 15 min de reação, e apresentou resultados significativos em termos de remoção de TOC e toxicidade, atingindo, após 3 h de reação, a mineralização total e diminuição quase completa da toxicidade da solução inicial.
- Comparando a fotocatalise com e sem H_2O_2 , observa-se que a adição de H_2O_2 piora a mineralização das soluções, provavelmente devido à reação do H_2O_2 com a superfície dos catalisadores, diminuindo assim a sua atividade catalítica. Por outro lado, comparando a ozonização fotocatalítica com e sem H_2O_2 , observa-se que a adição de H_2O_2 melhora a mineralização e diminui a toxicidade das soluções, principalmente na presença de CNT e Fe/CNT, provavelmente pela formação de radicais oxidantes.
- Assim, os melhores resultados foram obtidos com os processos de ozonização fotocatalítica com e sem H_2O_2 na presença do TiO_2/CNT . Contudo, tendo em atenção os custos de reação o melhor sistema para a degradação do IBP, remoção de carga orgânica e diminuição da toxicidade é a ozonização fotocatalítica com TiO_2/CNT .
- Nos sistemas estudados confirmou-se a formação de hidroquinona, 1,4-benzoquinona, ácido oxálico e ácido pirúvico como produtos intermediários da degradação do IBP. O intermediário hidroquinona foi detetado em todos os processos, sendo completamente degradado ao fim de 3 h de reação nos processos de fotocatalise com H_2O_2 na presença de CNT e na ozonização fotocatalítica, com e sem H_2O_2 , com

Fe/CNT. O intermediário 1,4-benzoquinona é formado em todas as reações, exceto na oxidação com H_2O_2 . Todos os sistemas conseguem remover este intermediário até ao fim de 3 h de reação, exceto os processos de fotocatalise, ozonização catalítica com TiO_2 , ozonização fotocatalítica com TiO_2 , ozonização catalítica com H_2O_2 e fotocatalise com H_2O_2 . O ácido oxálico está presente na maioria dos sistemas, não sendo detetado na oxidação com H_2O_2 , ozonização fotocatalítica com CNT, ozonização catalítica com H_2O_2 na presença de CNT, fotocatalise com CNT e TiO_2/CNT e fotocatalise com H_2O_2 na presença de CNT, Fe/CNT e TiO_2/CNT . O ácido pirúvico é formado em todas as reações, exceto na fotólise e fotocatalise.

- Todas as soluções tratadas apresentaram uma redução de toxicidade em relação à solução inicial, devido à remoção do poluente IBP da solução, formação de compostos intermediários menos tóxicos e mineralizações consideráveis.
- A reutilização do catalisador CNT praticamente não alterou a cinética de degradação do IBP, mas obtiveram-se remoções de TOC inferiores no 2º e 3º ciclo de reutilização, provavelmente devido à ação do ozono que provocou modificações na superfície do catalisador.

5. Sugestões para trabalhos futuros

Nesta secção apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros de forma a complementar os estudos realizados neste trabalho.

- Realização de ensaios de otimização de pH das soluções nas reações de ozonização, uma vez que este é um parâmetro que influencia a ação da molécula de ozono.
- Realização de ensaios de otimização das condições operatórias das reações com H_2O_2 (concentração, temperatura, pH da solução), com o objetivo de aumentar a atividade catalítica destes processos.
- Avaliação do efeito dos radicais HO^\bullet nos diferentes processos através da adição de radicais *scavenger*.
- Realização de ensaios de reutilização dos restantes catalisadores nos processos mais ativos, com o objetivo de avaliar a sua estabilidade.
- Realização de ensaios de reutilização do catalisador CNT para o sistema de ozonização fotocatalítica com H_2O_2 , uma vez que este sistema é o que tem a maior diversidade de agentes oxidantes, apresentando uma propensão elevada para modificações à superfície dos catalisadores.
- Estudo de degradação de outros poluentes orgânicos nos sistemas mais promissores, para validação dos processos.
- Realização de ensaios de degradação de IBP em águas naturais simuladas, de forma a avaliar a eficácia dos processos quando aplicados em condições semelhantes às reais.

6. Referências bibliográficas

1. C.R. Costa, P. Olivi, C.M.R. Botta, E.L.G. Espindola, *A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação*. Química Nova **31** (2008) 1820-1830.
2. R. Gaspar, L. Pereira, J.M. Neto, *Ecological reference conditions and quality states of marine macroalgae sensu Water Framework Directive: An example from the intertidal rocky shores of the Portuguese coastal waters*. Ecological Indicators **19** (2012) 24-38.
3. R.J. Qu, X.H. Wang, M.B. Feng, Y. Li, H.X. Liu, L.S. Wang, Z.Y. Wang, *The toxicity of cadmium to three aquatic organisms (Photobacterium phosphoreum, Daphnia magna and Carassius auratus) under different pH levels*. Ecotoxicology and Environmental Safety **95** (2013) 83-90.
4. J. Martins, L. Oliva Teles, V. Vasconcelos, *Assays with Daphnia magna and Danio rerio as alert systems in aquatic toxicology*. Environment International **33** (2007) 414-425.
5. C.S.L. Matos, *Utilização de ensaios ecotoxicológicos na avaliação de risco ambiental promovido por pesticidas: caso-estudo Brejo do Caçarrão*. 2012, Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária.
6. T.A. Ternes, M. Bonerz, N. Herrmann, B. Teiser, H.R. Andersen, *Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances*. Chemosphere **66** (2007) 894-904.
7. T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, *Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature*. International Journal of Hygiene and Environmental Health **214** (2011) 442-448.
8. D. Bendz, N.A. Paxéus, T.R. Ginn, F.J. Loge, *Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden*. Journal of Hazardous Materials **122** (2005) 195-204.
9. S.D. Kim, J. Cho, I.S. Kim, B.J. Vanderford, S.A. Snyder, *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*. Water Research **41** (2007) 1013-1021.
10. D. Calderón-Preciado, V. Matamoros, J.M. Bayona, *Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network*. Science of The Total Environment **412-413** (2011) 14-19.
11. D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward, *Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence*. Environmental Pollution **163** (2012) 287-303.
12. C.G. Daughton, *Non-regulated water contaminants: emerging research*. Environmental Impact Assessment Review **24** (2004) 711-732.
13. L. Qiu, Z. Dong, H. Sun, H. Li, C.-C. Chang, *Emerging Pollutants- Part I: Occurrence, Fate and Transport*. Water Environment Research **88** (2016) 1855-1875.
14. V.d.J. Gaffney, V.V. Cardoso, A. Rodrigues, E. Ferreira, M.J. Benoliel, C.M.M. Almeida, *Análise de fármacos em águas por SPE-UPLC-ESI-MS/MS*. Química Nova **37** (2014) 138-149.
15. F. Qi, G.-G. Ying, K. Shih, J. Kumirska, E. Pehlivanoglu-Mantas, X. Luo, *Analysis and Fate of Emerging Pollutants during Water Treatment*. Journal of Analytical Methods in Chemistry **2013** (2013) 256956.
16. O.A. H. Jones, N. Voulvoulis, J.N. Lester, *Human Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology **35** (2005) 401-427.
17. D.M. Bila, M. Dezotti, *Fármacos no meio ambiente*. Química Nova **26** (2003) 523-530.
18. B. Nunes, *Fármacos no Ambiente: Implicações Ecotoxicológicas*. CAPTAR **2** (2010)
19. A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments*. Analytical and Bioanalytical Chemistry **387** (2007) 1225-1234.
20. M.J. Quero-Pastor, M.C. Garrido-Perez, A. Acevedo, J.M. Quiroga, *Ozonation of ibuprofen: A degradation and toxicity study*. Science of The Total Environment **466-467** (2014) 957-964.
21. L. Ferrando-Climent, N. Collado, G. Buttiglieri, M. Gros, I. Rodriguez-Roda, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barceló, *Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment*. Science of The Total Environment **438** (2012) 404-413.
22. P. Paíga, L.H.M.L.M. Santos, C.G. Amorim, A.N. Araújo, M.C.B.S.M. Montenegro, A. Pena, C. Delerue-Matos, *Pilot monitoring study of ibuprofen in surface waters of north of Portugal*. Environmental Science and Pollution Research **20** (2013) 2410-2420.
23. A. Jelić, M. Gros, M. Petrović, A. Ginebreda, D. Barceló, *Occurrence and Elimination of Pharmaceuticals During Conventional Wastewater Treatment*, in *Emerging and Priority Pollutants in Rivers: Bringing Science into River Management Plans*, H. Guasch, A. Ginebreda, and A. Geiszinger, Editors. 2012, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-23.
24. F.J. Beltrán, A. Aguinaco, J.F. García-Araya, A. Oropesa, *Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water*. Water Research **42** (2008) 3799-3808.
25. K. Ikehata, N. Jodeiri Naghashkar, M. Gamal El-Din, *Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review*. Ozone: Science & Engineering **28** (2006) 353-414.
26. R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water*. Journal of Hazardous Materials **92** (2002) 33-50.
27. O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews **93** (1993) 671-698.
28. K.H. Hama Aziz, H. Miessner, S. Mueller, D. Kalass, D. Moeller, I. Khorshid, M.A.M. Rashid, *Degradation of pharmaceutical diclofenac and ibuprofen in aqueous solution, a direct comparison of ozonation, photocatalysis, and non-thermal plasma*. Chemical Engineering Journal **313** (2017) 1033-1041.
29. S.A.S. Melo, A.G. Trovó, I.R. Bautitz, R.F.P. Nogueira, *Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados*. Química Nova **32** (2009) 188-197.
30. R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A.d. Silva, R.D. Villa, M.C.d. Oliveira, *Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-fenton processes*. Química Nova **30** (2007) 400-408.

31. M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental **47** (2004) 219-256.
32. S.T. Oyama, *Chemical and Catalytic Properties of Ozone*. Catalysis Reviews **42** (2000) 279-322.
33. O.S.G.P. Soares, J.J.M. Órfão, D. Portela, A. Vieira, M.F.R. Pereira, *Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters*. Journal of Hazardous Materials **137** (2006) 1664-1673.
34. B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki, *Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment*. Applied Catalysis B: Environmental **46** (2003) 639-669.
35. B. Langlais, D.A. Reckhow, D.R. Brink, *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*, ed. L. Publishers. 1991, Chelsea, Michigan, USA.
36. C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saube, *Ozonation of Water and Waste Water: A practical guide to understanding ozone and its applications*, ed. WILEY-VCH: Weinheim. 2000.
37. F.J. Beltrán, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, ed. D.C. Lewis Publishers: Washington. 2004.
38. J. Hoigné, H. Bader, W.R. Haag, J. Staehelin, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals*. Water Research **19** (1985) 993-1004.
39. A. Mahmoud, R.S. Freire, *New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment*. Química Nova **30** (2007) 198-205.
40. U. Jans, J. Hoigné, *Activated Carbon and Carbon Black Catalyzed Transformation of Aqueous Ozone into OH-Radicals*. Ozone: Science & Engineering **20** (1998) 67-90.
41. J. Staehelin, J. Hoigne, *Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide*. Environmental Science & Technology **16** (1982) 676-681.
42. M. Balawejder, P. Antos, S. Sadlo, *Potential of ozone utilization for reduction of pesticide residue in food of plant origin. A review*. Annals of the National Institute of Hygiene **64** (2013) 13-18.
43. J. Hoigné, H. Bader, *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds*. Water Research **17** (1983) 173-183.
44. N.A. García, F. Amat-Guerri, *Photodegradation of hydroxylated N-heteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments: A review of kinetic data of pesticide model compounds*. Chemosphere **59** (2005) 1067-1082.
45. S. Sanches, M.T. Barreto Crespo, V.J. Pereira, *Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes*. Water Research **44** (2010) 1809-1818.
46. G. Prados-Joya, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-garcía, *Photodegradation of the antibiotics nitroimidazoles in aqueous solution by ultraviolet radiation*. Water Research **45** (2011) 393-403.
47. O.S. Keen, E.M. Thurman, I. Ferrer, A.D. Dotson, K.G. Linden, *Dimer formation during UV photolysis of diclofenac*. Chemosphere **93** (2013) 1948-1956.
48. A. Albini, L. Germani, *Photochemical Methods*. A. A. M. Fagnoni ed, ed. H.o.S. Photochemistry. 2010.
49. S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, ed. I. Publishing. 2005.
50. D. Fatta-Kassinos, M.I. Vasquez, K. Kümmerer, *Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency*. Chemosphere **85** (2011) 693-709.
51. E.R.L. Tiburtius, P. Peralta-Zamora, E.S. Leal, *Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados*. Química Nova **27** (2004) 441-446.
52. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today **53** (1999) 51-59.
53. A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, *Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review*. Aquatic Sciences **65** (2003) 320-341.
54. F. Beduk, M.E. Aydin, S. Ozcan, *Degradation of Malathion and Parathion by Ozonation, Photolytic Ozonation, and Heterogeneous Catalytic Ozonation Processes*. CLEAN – Soil, Air, Water **40** (2012) 179-187.
55. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International **35** (2009) 402-417.
56. T. Scheers, L. Appels, B. Dirckx, L. Jacoby, L. Van Vaeck, B. Van der Bruggen, J. Luyten, J. Degrève, J. Van Impe, R. Dewil, *Evaluation of peroxide based advanced oxidation processes (AOPs) for the degradation of ibuprofen in water*. Desalination and Water Treatment **50** (2012) 189-197.
57. G. Boczkaj, A. Fernandes, *Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review*. Chemical Engineering Journal **320** (2017) 608-633.
58. W.S. Kuo, *Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water*. Chemosphere **39** (1999) 1853-1860.
59. J.H. Clark, C.N. Rhodes, *Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents*. 2000: RSC Clean Technology Monographs: Cambridge.
60. M.H. Herbst, M.I.F. Macêdo, A.M. Rocco, *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. Química Nova **27** (2004) 986-992.
61. J.J. Gooding, *Nanostructuring electrodes with carbon nanotubes: A review on electrochemistry and applications for sensing*. Electrochimica Acta **50** (2005) 3049-3060.
62. P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General **253** (2003) 337-358.
63. M.F.R. Pereira, A.G. Gonçalves, J.J.M. Órfão, *Carbon Materials as Catalysts for the Ozonation of Organic Pollutants in Water*. Boletín del Grupo Español del Carbón **31** (2014) 18-24.
64. I.R.d. Silva, P.L.M. Barreto, I.C. Bellettini, *Estudo das dispersões aquosas de nanotubos de carbono utilizando diferentes surfactantes*. Química Nova **36** (2013) 5-9.

65. Y.A.J. Al-Hamadani, C. Jung, J.-K. Im, L.K. Boateng, J.R.V. Flora, M. Jang, J. Heo, C.M. Park, Y. Yoon, *Sonocatalytic degradation coupled with single-walled carbon nanotubes for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole*. *Chemical Engineering Science* **162** (2017) 300-308.
66. R.R.N. Marques, *Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂/carbon-nanotube composites for near-UV to visible water treatment*. 2014, Faculty of Engineering, University of Porto, Portugal.
67. D.P. Macwan, P.N. Dave, S. Chaturvedi, *A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications*. *Journal of Materials Science* **46** (2011) 3669-3686.
68. S.-M. Lam, J.-C. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Photocatalytic TiO₂/Carbon Nanotube Nanocomposites for Environmental Applications: An Overview and Recent Developments*. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **22** (2014) 471-509.
69. W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J.L. Faria, *Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **235** (2005) 194-199.
70. S.Y. Cao, C.S. Chen, X.T. Ning, B. Zeng, X.D. Xie, X.H. Chen, S.S. Wei, Y.P. Mei, G.J. Zhao, *Preparation and Photocatalytic Property of Graphene/TiO₂ Composite Powder*. *Integrated Ferroelectrics* **145** (2013) 40-45.
71. J. Nawrocki, B. Kasprzyk-Hordern, *The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation*. *Applied Catalysis B: Environmental* **99** (2010) 27-42.
72. Y. Gao, B. Chen, H. Li, Y. Ma, *Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties*. *Materials Chemistry and Physics* **80** (2003) 348-355.
73. E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, *Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis*. *Desalination* **252** (2010) 46-52.
74. M. Umar, H.A. Aziz, *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*, in *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, M.N. Rashed, Editor. 2013, InTech: Rijeka. p. Ch. 08.
75. H. Ren, P. Koshy, W.-F. Chen, S. Qi, C.C. Sorrell, *Photocatalytic materials and technologies for air purification*. *Journal of Hazardous Materials* **325** (2017) 340-366.
76. A. Ibadon, P. Fitzpatrick, *Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications*. *Catalysts* **3** (2013) 189.
77. Q. Cao, Q. Yu, D.W. Connell, G. Yu, *Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants*. *Clean Technologies and Environmental Policy* **15** (2013) 871-880.
78. M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, *A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater*. *Chemical Engineering Journal* **263** (2015) 209-219.
79. R.R.N. Marques, M.J. Sampaio, P.M. Carrapiço, C.G. Silva, S. Morales-Torres, G. Dražić, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants*. *Catalysis Today* **209** (2013) 108-115.
80. W. Zhou, K. Pan, Y. Qu, F. Sun, C. Tian, Z. Ren, G. Tian, H. Fu, *Photodegradation of organic contamination in wastewaters by bonding TiO₂/single-walled carbon nanotube composites with enhanced photocatalytic activity*. *Chemosphere* **81** (2010) 555-561.
81. E. Neyens, J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. *Journal of Hazardous Materials* **98** (2003) 33-50.
82. Z. Zeng, H. Zou, X. Li, M. Arowo, B. Sun, J. Chen, G. Chu, L. Shao, *Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed*. *Chemical Engineering Journal* **229** (2013) 404-411.
83. W. Wang, C.G. Silva, J.L. Faria, *Photocatalytic degradation of Chromotrope 2R using nanocrystalline TiO₂/activated-carbon composite catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental* **70** (2007) 470-478.
84. I. Bychko, Y. Kalishyn, P. Strizhak, *TPR Study of Core-Shell Fe@Fe₃O₄/CNT Nanoparticles Supported on Activated Carbon and Carbon Nanotubes*. *Advances in Materials Physics and Chemistry* **Vol.02No.01** (2012) 6.
85. P. Iovino, S. Chianese, S. Canzano, M. Prisciandaro, D. Musmarra, *Degradation of Ibuprofen in Aqueous Solution with UV Light: the Effect of Reactor Volume and pH*. *Water, Air, & Soil Pollution* **227** (2016) 194.
86. X. Li, Y. Wang, S. Yuan, Z. Li, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, *Degradation of the anti-inflammatory drug ibuprofen by electro-peroxone process*. *Water Research* **63** (2014) 81-93.
87. Z. Shu, J.R. Bolton, M. Belosevic, M. Gamal El Din, *Photodegradation of emerging micropollutants using the medium-pressure UV/H₂O₂ Advanced Oxidation Process*. *Water Research* **47** (2013) 2881-2889.
88. F.J. Beltrán, F.J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, *Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water*. *Water Research* **39** (2005) 3553-3564.
89. S. Zhang, D. Wang, X. Quan, L. Zhou, X. Zhang, *Multi-walled carbon nanotubes immobilized on zero-valent iron plates (Fe⁰-CNTs) for catalytic ozonation of methylene blue as model compound in a bubbling reactor*. *Separation and Purification Technology* **116** (2013) 351-359.
90. F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas, J. Giménez, *Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton*. *Water Research* **44** (2010) 589-595.
91. C.A. Orge, M.F.R. Pereira, J.L. Faria, *Photocatalytic ozonation of model aqueous solutions of oxalic and oxamic acids*. *Applied Catalysis B: Environmental* **174** (2015) 113-119.
92. W. Chu, C.C. Wong, *The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations*. *Water Research* **38** (2004) 1037-1043.
93. A.G. Gonçalves, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Influence of the surface chemistry of multi-walled carbon nanotubes on their activity as ozonation catalysts*. *Carbon* **48** (2010) 4369-4381.

Anexo A. Mecanismos de reação dos radicais hidroxilo

Os radicais hidroxilo no caso do composto ser uma molécula orgânica alifática atuam segundo as Equações A1 a A4:



Para o caso de compostos orgânicos com ligações insaturadas ou aromáticos o mecanismo de reação é descrito segundo a Equação A5.



No caso de compostos do tipo hidrocarbonetos halogenados ou com grande impedimento estereoquímico, os radicais hidroxilo atuam segundo a Equação A6.



As reações radiculares que podem acontecer estão descritas nas Equações A7 e A8.



Anexo B. Caracterização dos catalisadores

As propriedades texturais dos diferentes catalisadores foram avaliadas a partir das isotérmicas de adsorção de nitrogênio a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e os resultados das respectivas isotérmicas estão apresentados na Figura B1.

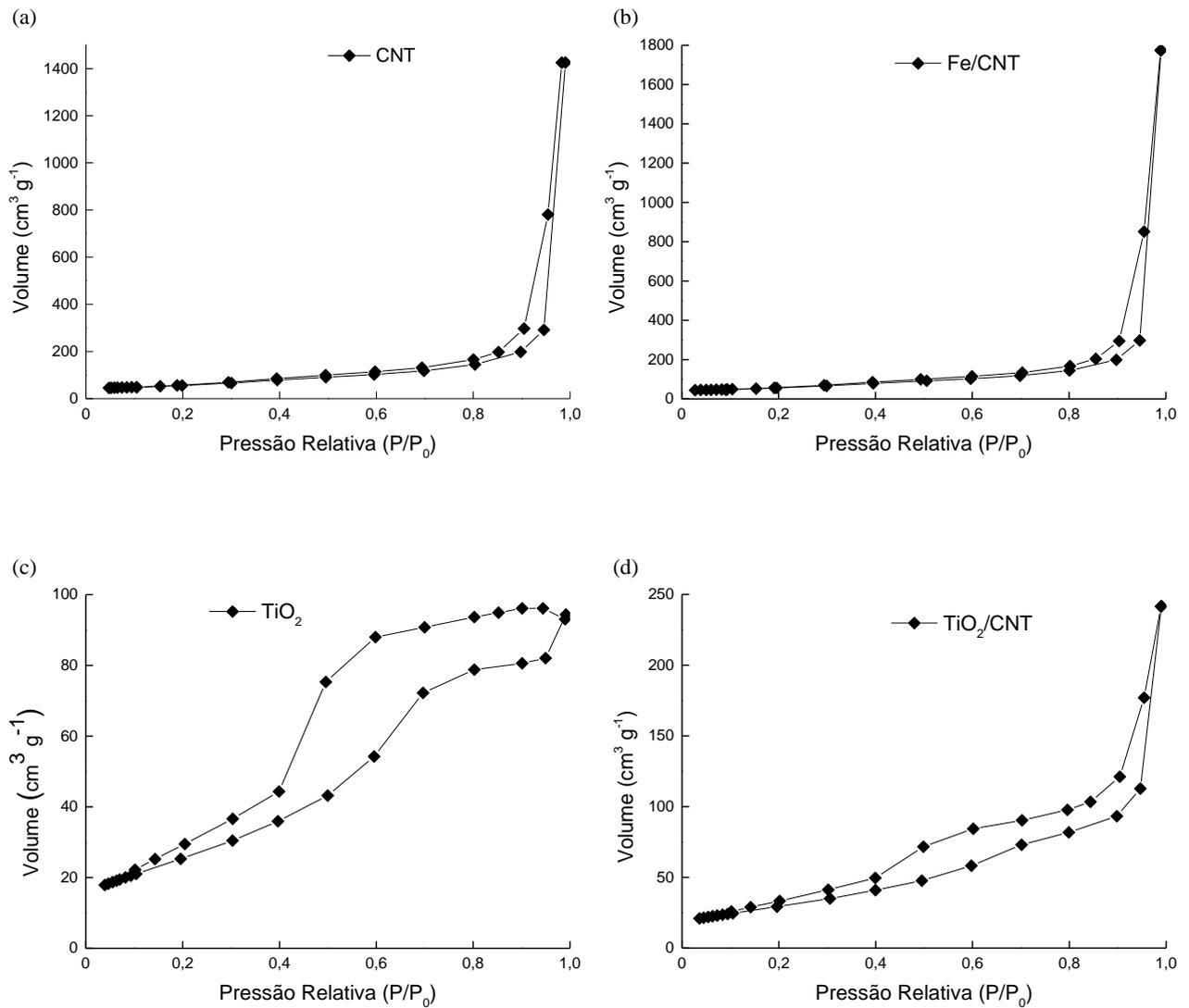


Figura B1. Isotérmicas de adsorção dos diferentes catalisadores CNT (a), Fe/CNT (b), TiO₂ (c) e TiO₂/CNT (d).

Os resultados obtidos da análise de termogravimétrica (TGA) estão apresentados na Figura B2.

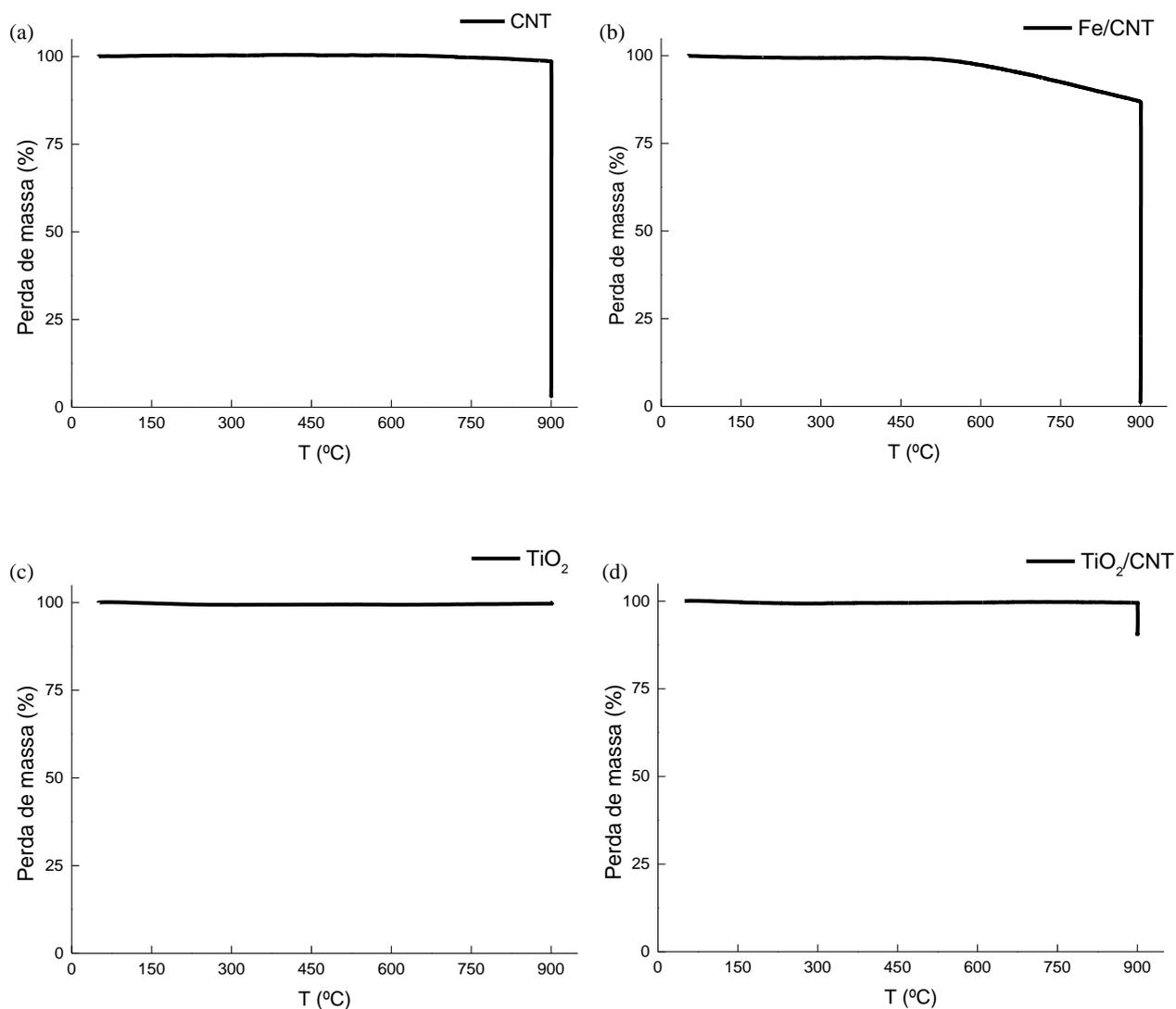


Figura B2. Resultados obtidos da análise de TGA dos diferentes catalisadores CNT (a), Fe/CNT (b), TiO₂ (c) e TiO₂/CNT (d).

Anexo C. Intermediários

Na Figura C1 estão apresentados os perfis de concentração do HDQ, BZQ e OXL produzidos durante a fotocatalise. O HDQ é detetado em todas as reações, e a fotocatalise com TiO_2 é a que apresenta maior concentração deste intermediário. Os restantes sistemas apresentam uma concentração inferior de HDQ quando comparado com a fotólise. Existe maior concentração de HDQ nas reações de fotólise e fotocatalise com TiO_2 , provavelmente devido à lenta cinética de degradação das reações com luz, que levou à acumulação do intermediário em solução. O BZQ é detetado em todas as reações, mas em concentrações muito pequenas, sendo as reações catalíticas com CNT e Fe/CNT as que apresentam menor concentração deste composto. Assim, pode-se deduzir que na presença destes dois catalisadores existe menos acumulação do intermediário em solução. O OXL só é detetado nas reações de fotólise e fotocatalíticas com Fe/CNT e TiO_2 , em pequenas concentrações.

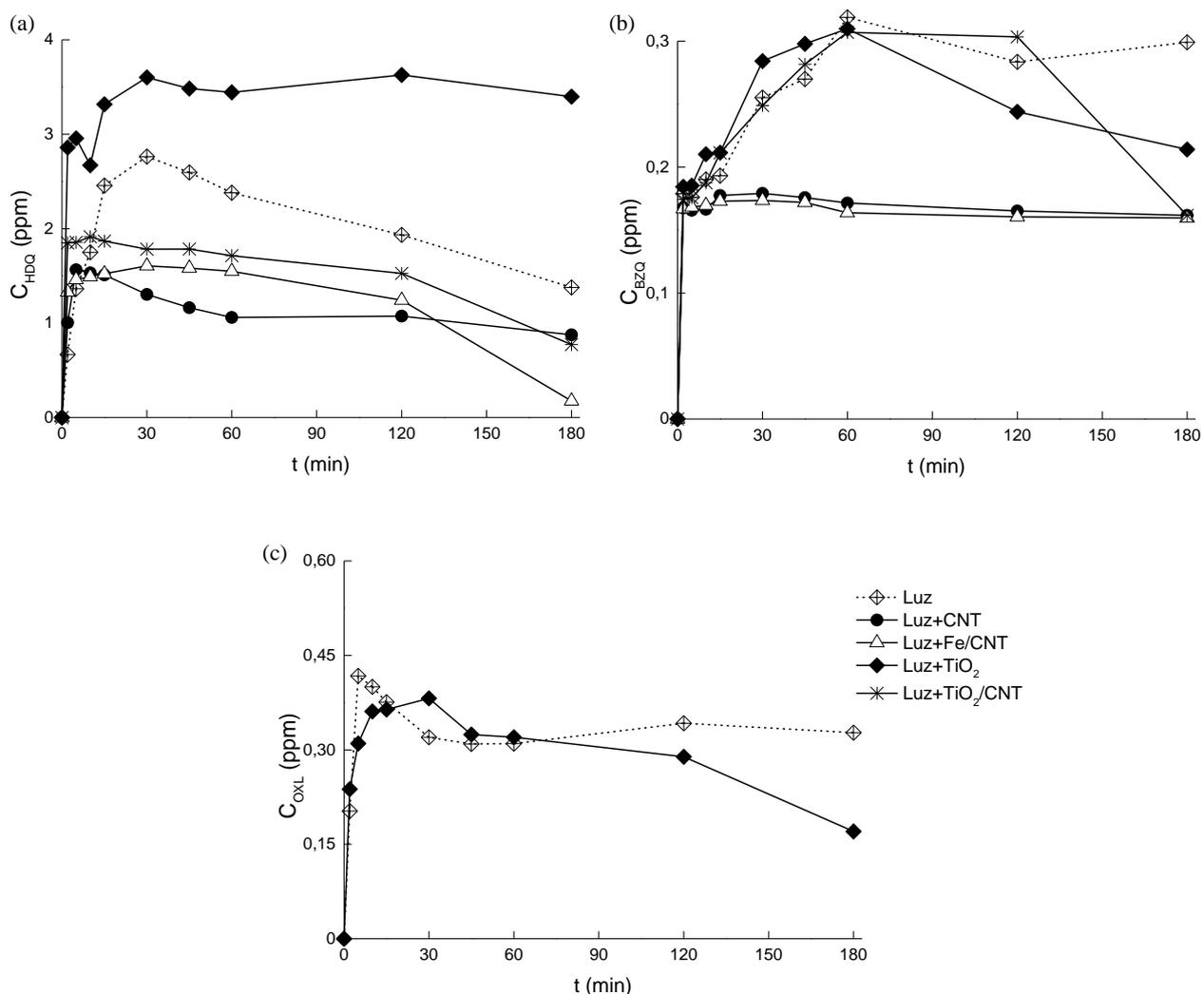


Figura C1. Evolução da concentração HDQ (a), BZQ (b) e OXL (c) nas reações de fotocatalise.

Na Figura C2 estão apresentados os resultados da evolução da concentração dos intermediários HDQ, BZQ e ACP, durante as reações de oxidação catalítica com H_2O_2 .

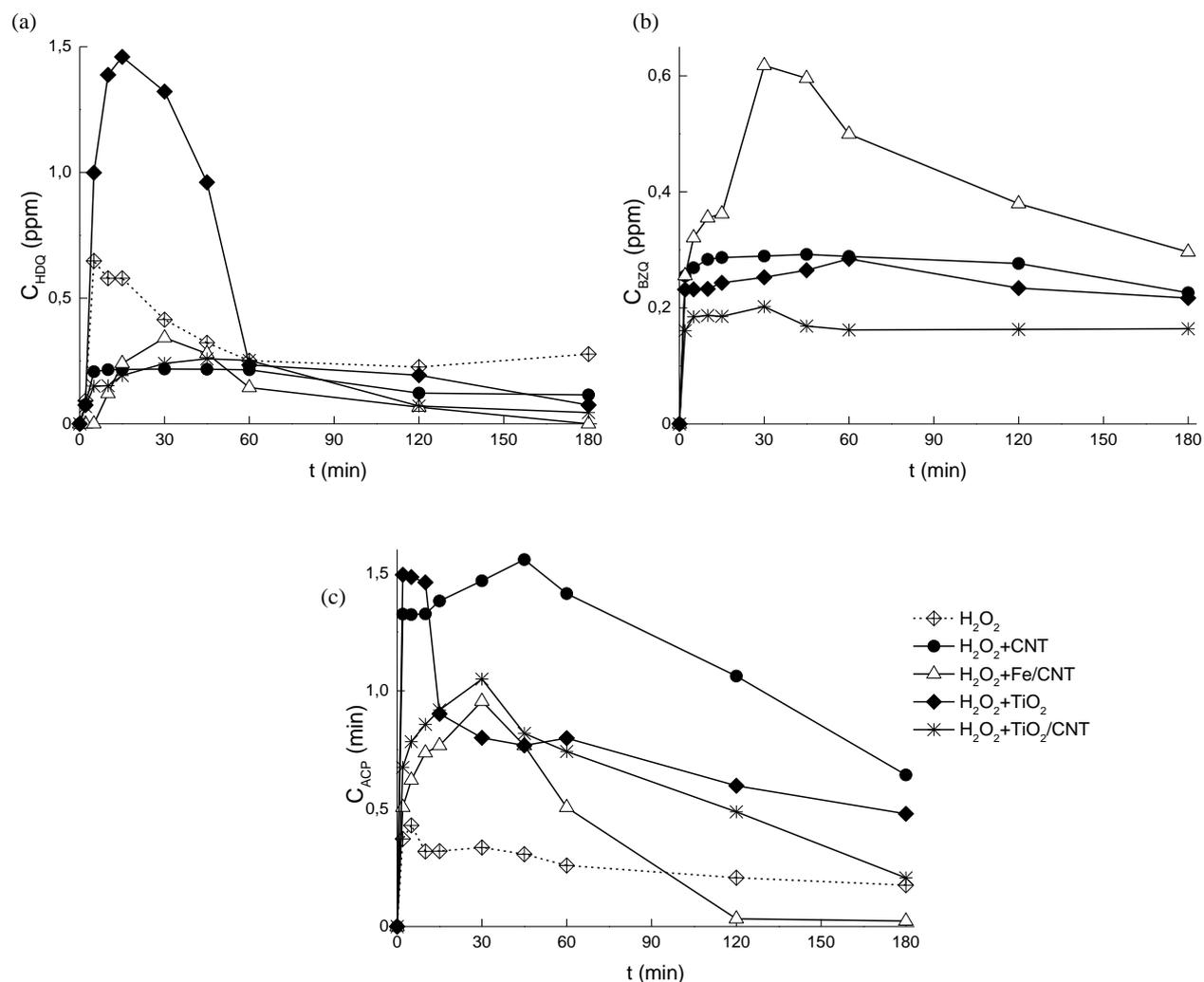


Figura C2. Evolução da concentração HDQ (a), BZQ (b) e ACP (c) nas reações de oxidação catalítica com H_2O_2 .

O HDQ é detetado em todas as reações, sendo a catalisada com TiO_2 a que apresenta maior concentração deste intermediário. Na reação com o catalisador Fe/CNT este intermediário é removido ao fim de 3 h de reação, uma vez que este sistema foi um dos que apresentou menor formação de HDQ. O BZQ é formado em todos os sistemas em estudo, exceto na oxidação apenas com H_2O_2 , o que está de acordo com o esperado, uma vez que neste processo a degradação do IBP é pouco significativa. O único ácido carboxílico detetado é o ACP que se forma em todas as reações, e é na presença de CNT que este é formado em maior quantidade.

Anexo D. Ensaios de reprodutibilidade

Com o objetivo de avaliar a reprodutibilidade dos resultados obtidos, realizaram-se várias repetições da reação de ozonização catalítica utilizando o catalisador CNT. O procedimento seguiu as condições experimentais descritas na metodologia e analisou-se a degradação do IBP e remoção de TOC, cujos resultados estão apresentados na Figura D1.

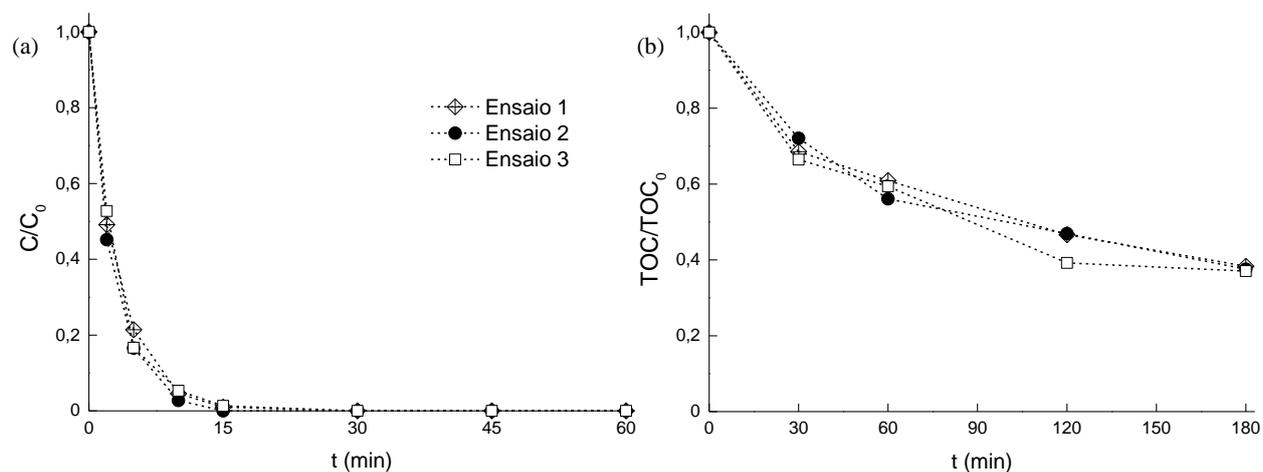


Figura D1. Evolução da concentração adimensional de IBP (a) e TOC (b) nos ensaios de reprodutibilidade.

Observa-se que os resultados obtidos nos três ensaios são reprodutíveis, sendo que as pequenas diferenças encontradas na degradação do IBP e na remoção de TOC são desprezáveis.

