



M 2023



VALORIZAÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR OZONÓLISE

CATARINA SOARES MILHOMENS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Valorização de Efluente Industrial Por Ozonólise

Dissertação de Mestrado

de

Catarina Milhomens

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Bondalti CHEMICALS, S.A.

BONDALTI

Orientador na FEUP: Prof. Doutor Fernando Pereira

Coorientadora na FEUP: Prof.^a Doutora Salomé Soares

Coordenador na Bondalti: Doutor Alejandro Gomes



julho de 2023

Agradecimentos

Esta dissertação marca o fim de mais uma etapa da minha vida. Cresci enquanto pessoa e enquanto estudante, ao longo destes cinco anos em engenharia química. Isto foi um desafio que não seria possível sem o apoio e orientação de algumas pessoas, que sempre acreditaram em mim e a quem devo os meus sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador académico, Doutor Fernando Pereira, pela disponibilidade e por todo o conhecimento científico transmitido ao longo do trabalho.

À Doutora Salomé Soares, pelo apoio contínuo ao longo deste semestre, pelo conhecimento transmitido a nível laboratorial e científico, pelos conselhos partilhados e pela dedicação que sempre demonstrou. Obrigada, especialmente por ter estado sempre pronta a ajudar-me com tudo que precisasse e por ter sido sempre paciente comigo!

Ao Doutor Alejandro Gomes, meu orientador na Bondalti, por todo o conhecimento partilhado comigo a nível industrial e científico que foi relevante para o objetivo do trabalho. Quero também agradecer pela dedicação, empenho, orientação contínua e por ter estado sempre disponível para me ajudar.

À Doutora Filipa Franco, pela visão industrial partilhada comigo, pelos conselhos dados e disponibilidade ao longo do semestre.

À Doutora Carla Orge, pelo auxílio na utilização dos equipamentos de análise e por toda a disponibilidade para me ajudar.

À Bondalti, por me terem dado a oportunidade de realizar esta dissertação, pelo apoio financeiro e por me terem disponibilizado os recursos necessários à sua realização.

Ao Laboratório de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e de Materiais (LSRE-LCM), pela disponibilização do espaço, equipamentos e materiais usados nesta dissertação.

Aos meus amigos, em especial às EncaBÁdas, por terem partilhado comigo este percurso e por me terem apoiado sempre. Obrigada pela vossa amizade e por estarem sempre lá para mim.

À minha família, em particular, a minha mãe e o meu irmão, a quem devo tudo, por me apoiarem sempre, mesmo nas fases mais difíceis. Sem vocês, nada disto seria possível.

Por fim, quero agradecer a mim, por ter sido capaz de lutar sempre pelos meus objetivos e acreditar que tudo é possível.

Este trabalho foi financiado por LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/50020/2020 e UIDP/50020/2020 (LSRE-LCM), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

Na produção de anilina (ANL) é gerada uma corrente aquosa, contaminada principalmente com ANL e outros compostos orgânicos. Esta corrente é tratada por processos de extração líquido-líquido e de destilação, para que a água tratada possa ser reutilizada. No entanto, a corrente tratada por esses processos continua a apresentar compostos orgânicos, que são indesejáveis e poderiam ser removidos.

O principal objetivo desta dissertação é avaliar a eficácia da ozonólise na remoção da carga orgânica do efluente tratado após a destilação. Este processo insere-se nos Processos Avançados de Oxidação (PAOs), que são baseados na produção de espécies oxidantes fortes, como é o caso dos radicais livres hidroxilo $\text{OH}\cdot$, capazes de degradar eficazmente compostos em solução.

Neste trabalho, procedeu-se à caracterização do efluente e foram realizados estudos para otimizar as condições operatórias da ozonização não catalítica (pH, temperatura e concentração de ANL), com o propósito de promover a decomposição de ozono (O_3) em radicais hidroxilo. Adicionalmente, realizou-se um ensaio de ozonização catalítica, utilizando um catalisador comercial de carvão ativado.

A solução inicial de efluente apresentava um aspeto altamente corado e continha 43 mg L^{-1} de ANL e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de MNB, descobrindo-se quantidades vestigiais ácido oxálico (OXAL) e ácido oxâmico (OXAM).

Nos testes não catalíticos, o O_3 conseguiu degradar rapidamente a ANL e o MNB, levando à sua remoção eficaz de 100 %, mas os resultados da remoção do carbono orgânico total (COT) não foram satisfatórios (mineralização $\leq 20 \%$). Por outro lado, a ozonização simples é capaz de resolver o problema da cor do efluente, tornando soluções altamente coradas em incolores, com maior ou menor extensão, dependendo do grau de contaminação em compostos orgânicos. A variação da temperatura e do pH não teve influência significativa na eficiência do processo. Para além disso, um aumento no grau de contaminação em ANL diminui a sua remoção para o processo não catalítico. Apesar da redução do COT ser baixa, a solução tratada apresenta-se incolor e com os produtos da oxidação dos compostos orgânicos, OXAL e OXAM, que poderá ser mais interessante para a sua reutilização, comparativamente à solução contendo ANL.

As reações de ozonização catalítica permitiram uma degradação dos poluentes orgânicos em menos tempo e uma remoção de COT bastante superior (mineralização $\approx 47 \%$). Apesar destes resultados terem sido bastante mais satisfatórios, não é interessante do ponto de vista industrial, pois acrescentaria uma maior complexidade ao processo de tratamento do efluente, e maiores custos de operação e manutenção.

Palavras-Chave: Ozonização, Anilina, Mononitrobenzeno, Mineralização, Efluente.

Abstract

In the production of Aniline (ANL) an aqueous stream is generated, mainly contaminated with ANL and other organic compounds. This stream is treated by liquid-liquid extraction and distillation processes, so that the treated water can be reused. However, the treated stream continues to contain organic compounds, which are undesirable and could be removed.

The main objective of this dissertation is to evaluate the effectiveness of ozonolysis in removing the organic load from the treated effluent after distillation. This process is part of the Advanced Oxidation Processes (AOPs), which are based on the production of strong oxidizing species, such as hydroxyl free radicals $\text{OH}\cdot$, capable of efficiently degrading compounds in solution.

In this work, the effluent was characterized, and studies were carried out to optimize the operating conditions of non-catalytic ozonation (pH, temperature and ANL concentration), with the aim of promoting the decomposition of ozone (O_3) into hydroxyl radicals. A catalytic ozonation test was also carried out using a commercial activated carbon catalyst.

The initial effluent solution had a highly colored appearance and contained 43 mg L^{-1} of ANL and 0.5 mg L^{-1} of nitrobenzene (MNB), also detecting the presence of trace amounts of oxalic acid (OXAL) and oxamic acid (OXAM).

In non-catalytic processes, O_3 was able to rapidly degrade ANL and MNB quickly, leading to their effective removal of 100%, but the results of total organic carbon (TOC) removal were not satisfactory (mineralization $\leq 20 \%$). On the other hand, simple ozonation can solve the problem of effluent color, turning highly colored solutions into colorless ones, to a greater or lesser extent, depending on the degree of contamination in organic compounds. Temperature and pH variation had no significant influence on process efficiency. Furthermore, an increase in the degree of contamination in ANL decreases its removal for the non-catalytic process. Despite the low TOC reduction, the treated solution is colorless and contains oxidation products of organic compounds, OXAL and OXAM, which may be more interesting for its reuse.

The catalytic ozonation reactions managed to obtain a faster degradation of organic pollutants and a much higher TOC removal (mineralization $\approx 47 \%$). Although these results were much more satisfactory, it is not interesting from an industrial point of view, as it would add greater complexity to the effluent treatment process, and higher operating and maintenance costs.

Keywords: Ozonation, Aniline, Mononitrobenzene, Mineralization, Effluent.

Declaração

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

Catarina Milhomens, 1 de junho de 2023

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Objetivos	1
1.2	Contributos da Autora para o Trabalho	2
1.3	Organização da Dissertação	3
2	Estado da Arte	5
2.1	Processo de Produção Industrial da Anilina	5
2.2	Processo de Tratamento do Efluente Industrial.....	6
2.3	Processos Avançados de Oxidação	7
2.4	Ozonização não catalítica	8
2.4.1	Mecanismo de reação.....	8
2.4.2	Ozonização da Anilina	10
2.4.3	Inconvenientes da Ozonização Simples.....	11
2.5	Ozonização Catalítica	12
3	Materiais e Métodos	13
3.1	Reagentes.....	13
3.2	Ensaio de Ozonização	13
3.3	Métodos Analíticos	14
3.3.1	Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)	14
3.3.2	Cromatografia Gasosa GC-FID.....	15
3.3.3	Cromatografia Iónica	15
3.3.4	Carbono Orgânico Total (COT).....	15
4	Resultados e Discussão.....	17
4.1	Caracterização do efluente	17
4.2	Ozonização não catalítica	20
4.2.1	Efeito do pH.....	20
4.2.2	Efeito da temperatura	26
4.2.3	Efeito da concentração inicial de ANL	30

4.3	Ozonização catalítica.....	33
5	Conclusões	39
6	Avaliação do trabalho realizado.....	41
6.1	Objetivos Realizados	41
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	41
6.3	Apreciação Final	41
6.4	Sugestões de Trabalhos Futuros.....	41
7	Referências	43
	Anexo A - Propriedades físico-químicas da ANL	47
	Anexo B - Propriedades físico-químicas do O ₃	48
	Apêndice A - Perfis de concentração da ANL e MNB dos ensaios sequenciais.....	49

Lista de Figuras

<i>Figura 1. Cadeia de valor dos químicos industriais.</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. Estrutura molecular da ANL.</i>	<i>2</i>
<i>Figura 3. Processo de produção da ANL esquematizado.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 4. Hidrogenação catalítica do MNB.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 5. Esquema do processo de tratamento do efluente industrial.</i>	<i>7</i>
<i>Figura 6. Estruturas de ressonância do ozono molecular.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 7. Mecanismo reacional da ozonólise.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 8. Instalação experimental: a) reator semi-fechado com 700 mL de efluente; b) analisador de O₃ BMT 364 O3; c) gerador de O₃ BMT 802X O3.</i>	<i>13</i>
<i>Figura 9. Amostra recolhida no dia 14-03-2023 (a) e a mesma amostra no dia 15-03-2023 (b).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10. Cromatograma da amostra inicial obtido por HPLC, utilizando um detetor DAD, a um comprimento de onda de 260 nm.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 11. Cromatogramas obtidos para solução de efluente com OXAL 1,8 mg L⁻¹ (azul-escuro), 1,9 mg L⁻¹ (verde) e 2,0 mg L⁻¹ (azul-claro) (a) e solução de efluente com OXAM 0,7 mg L⁻¹ (azul-escuro) e 0,9 mg L⁻¹ (verde) (b).</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12. Aspeto do efluente industrial no início da reação (a), ao fim de 1 h (b), 2 h (c) e 3 h (d) para o ensaio a pH igual a 8.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 13. Amostras recolhidas para o ensaio a pH 8.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 14. Evolução da concentração adimensional de ANL (a) e de MNB (b) e variação do pH (c) e do carbono orgânico total (COT) (d) para os processos não catalíticos.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 15. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) ao longo das reações.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 16. Ajuste da temperatura no início da reação (a) e registo da temperatura ao fim das 3 horas de reação (b).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 17. Evolução das concentrações adimensionais da ANL (a) e do MNB (b) e variação do pH (c) e do COT (d) para os processos não catalíticos.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 18. Evolução das concentrações de OXAL (a) e de OXAM (b) para o processo não catalítico.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 19. Amostras de solução recolhidas ao longo da reação.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 20. Evolução da concentração adimensional da ANL (a) e do COT (b) e variação do pH (c) ao longo da reação.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 21. Evolução das concentrações de OXAL (a) e OXAM (b) para as reações não catalíticas.</i>	<i>32</i>

<i>Figura 22. Evolução das concentrações adimensionais da ANL (a) e do MNB (b) e COT (c) ao longo da reação catalítica.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 23. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) para o processo catalítico.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 24. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) e do COT (c) para os ensaios sequenciais.</i>	<i>36</i>
<i>Figura A 1. Evolução das concentrações adimensionais de ANL (a) e MNB (b) para os ensaios sequenciais.....</i>	<i>49</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1. Tempos de retenção dos compostos.</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2. Tempos de retenção dos iões.</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3. Concentração inicial dos compostos no efluente industrial.....</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 4. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 5. Balanço ao COT para o estudo do pH.....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 6. Balanço ao Azoto Total para o estudo do pH.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 7. Balanço ao COT para o estudo da temperatura.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 8. Balanço ao Azoto Total para o estudo da temperatura.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 9. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 10. Balanço ao Azoto Total para o estudo da concentração inicial de ANL.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 11. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela A. 1. Principais propriedades físico-químicas da ANL.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela B. 1. Principais propriedades físico-químicas do O₃.</i>	<i>48</i>

Notação e Glossário

C	concentração	mg L ⁻¹
T	temperatura	°C
t	tempo	min

Índices

*	variável adimensional
i	Inicial

Lista de Siglas

OXAL	ácido oxálico
OXAM	ácido oxâmico
ANL	anilina
COT	carbono orgânico total
CHOL	ciclohexanol
CHA	ciclohexilamina
CHANIL	ciclohexilanilina
CHENO	ciclohexilidenoanilina
GC-FID	cromatografia gasosa com detetor FID
HPLC	cromatografia líquida de elevada eficiência
DICHA	diciclohexilamina
HQ	hidroquinona
MNB	mononitrobenzeno
PAO	Processo Avançado de Oxidação

A ANL pura é um líquido oleoso que não apresenta coloração. Apenas quando é exposta à luz e ao ar, ela ganha uma tonalidade ligeiramente castanha. Tem um odor característico das aminas e é miscível com a maioria dos solventes orgânicos, como a acetona, etanol e benzeno [4,5]. É ligeiramente solúvel em água (cerca de 3,5 % (m/m) à temperatura ambiente). No Anexo A encontram-se apresentadas as principais propriedades físico-químicas da ANL.

A ANL é a base de fabrico de inúmeros produtos químicos orgânicos, como poliuretanos, aditivos de borracha, resinas químicas, reagentes fotográficos, tintas sintéticas, antioxidantes e produtos químicos agrícolas. É também utilizada na produção de herbicidas, vernizes, fármacos, estabilizadores para a indústria do látex e explosivos [8]. O produto mais importante produzido a partir da ANL é o MDI (4,4-metileno difenil disoianato), pois é responsável por 85 % do uso de toda a ANL industrial. Trata-se de um poliuteroano utilizado na construção, indústria automóvel, isolamentos e móveis [4].

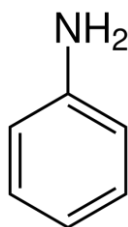


Figura 2. Estrutura molecular da ANL [9].

A Bondalti é uma das maiores produtoras mundiais de ANL não integrada, sem englobar a etapa de produção do MDI, detendo 3 % da capacidade produtiva a nível mundial [1,3].

Na produção de ANL, é gerado um efluente aquoso com compostos orgânicos na sua composição. Este efluente é posteriormente tratado por processos de extração líquido-líquido e de destilação, com o objetivo de ser reutilizado noutras unidades processuais da fábrica para formar vapor. Contudo, após a etapa de destilação, a corrente resultante ainda apresenta quantidades residuais de compostos orgânicos que poderiam ser removidas, para uma reutilização mais sustentável e evitar problemas operatórios nas etapas seguintes.

O presente trabalho tem como principal objetivo avaliar a eficiência do processo de ozonólise para a remoção dos compostos orgânicos vestigiais proveniente do produto da destilação.

1.2 Contributos da Autora para o Trabalho

O trabalho desenvolvido para a presente dissertação foi realizado pela Autora, em particular, os ensaios de ozonização simples, onde se fez variar algumas condições operatórias (pH, temperatura, concentração de ANL) e os de ozonização catalítica.

A autora efetuou a caracterização da solução inicial de efluente, bem como análise quantitativa dos poluentes orgânicos e subprodutos presentes ao longo dos ensaios. Também registou a

variação de pH para todos os testes laboratoriais e as soluções-padrão necessárias para a análise no HPLC também foram preparadas por si.

A Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e a Bondalti disponibilizaram todas as ferramentas e equipamentos necessários ao desenvolvimento da dissertação.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação está dividida em 6 Capítulos.

No Capítulo 1, é apresentada a empresa que propôs o desenvolvimento do projeto, Bondalti CHEMICALS, S.A., bem como o seu produto mais vendido, ANL, e é exposto o objetivo do trabalho.

No Capítulo 2, é explicado, de forma sucinta, os processos de produção industrial de ANL e de tratamento do efluente aquoso proveniente desta atividade. Também são descritos os Processos Avançados de Oxidação (PAOs), mais especificamente a ozonização, com e sem catalisador, contextualizando o objetivo do trabalho.

No Capítulo 3, é feita uma descrição técnica de todos os protocolos experimentais usados para a realização do trabalho, tais como a instalação experimental, o reator laboratorial, análise por cromatografia gasosa (GC-FID), cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC), cromatografia iónica e análise de carbono orgânico total (COT).

No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios experimentais, relativamente à composição inicial do efluente industrial, degradação dos poluentes, formação de subprodutos e COT.

No capítulo 5, são expostas as principais conclusões obtidas no projeto.

No capítulo 6, é feita uma apreciação do trabalho realizado e são enumeradas algumas sugestões para trabalhos futuros de modo a complementar os ensaios laboratoriais realizados nesta dissertação.

2 Estado da Arte

2.1 Processo de Produção Industrial da Anilina

A produção da ANL pode ser dividida em três etapas fundamentais: reação química, separação da água e purificação do produto. A Figura 3 representa de forma simplificada este processo de produção.

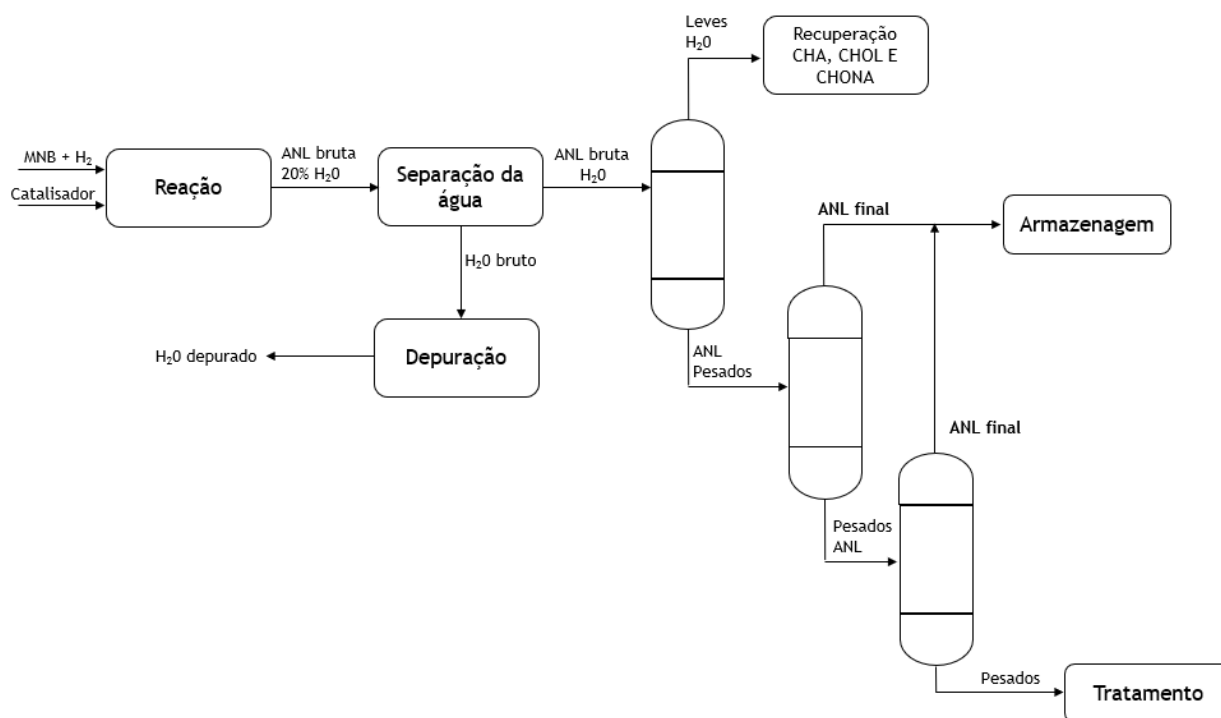


Figura 3. Processo de produção da ANL esquematizado.

O processo de síntese da ANL utiliza o MNB e o H₂ como matérias-primas através de uma reação de hidrogenação catalítica, gerando H₂O como produto secundário, como mostra a Figura 4.

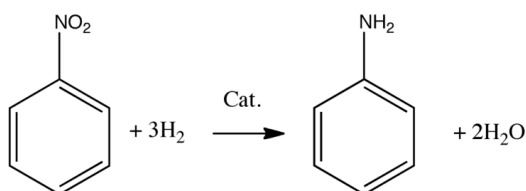


Figura 4. Hidrogenação catalítica do MNB [4].

A hidrogenação catalítica do MNB pode ser realizada em fase líquida ou em fase gasosa. No processo em fase gasosa utilizam-se catalisadores metálicos, como o cobre (Cu) e o paládio (Pd), combinado com outros metais: chumbo (Pb), vanádio (V), fósforo (P) e crômio (Cr). Para além disso, a reação dá-se geralmente em reatores de leito fixo ou leito fluidizado [10].

A hidrogenação do MNB em fase líquida oferece algumas vantagens comparativamente à hidrogenação em fase gasosa, pois consegue atingir um maior rendimento num menor intervalo de tempo e não é necessário a regeneração do catalisador.

Na Bondalti, a produção de ANL realiza-se por hidrogenação catalítica do MNB em fase líquida. Trata-se de uma reação bastante exotérmica que se dá a temperatura e pressão moderadas. A solução resultante da reação é denominada de ANL bruta. Esta solução contém maioritariamente ANL, alguma água (cerca de 20 %) e impurezas resultantes de reações secundárias. Estas impurezas podem ser divididas em dois grupos distintos: subprodutos leves e subprodutos pesados. Os leves são compostos cujo ponto de ebulição é inferior ao ponto de ebulição da ANL e inclui compostos alifáticos, como CHA, CHOL e ciclohexanona (CHONA). Os pesados, com um ponto de ebulição superior ao da ANL, incluem diciclohexilamina (DICHA), ciclohexilidenoanilina (CHENO) e ciclohexilanilina (CHANIL). Para além disso, a solução pode conter quantidades vestigiais de MNB e de benzeno que não reagiram.

A ANL bruta, com um teor de água de cerca de 20 %, segue primeiramente para um decantador de sólidos com o objetivo de recuperar algum catalisador que saiu dos reatores juntamente com a mistura reacional. A solução prossegue para um segundo decantador, com o objetivo de diminuir o teor de água da mistura reacional e a fase aquosa é separada da fase orgânica. A fase aquosa vai ser tratada por uma série de etapas de tratamento de efluente, de modo a serem recuperados alguns componentes orgânicos presentes, como é descrito no Capítulo 2.2.

A fase orgânica ainda apresenta algumas impurezas que têm de ser removidas por destilação. Do topo da primeira coluna de destilação saem subprodutos leves que são tratados para serem recuperados. No fundo da coluna saem as impurezas pesadas com ANL. A corrente é alimentada a mais duas colunas de destilação até se obter uma ANL com mais de 99% de pureza para ser comercializada.

2.2 Processo de Tratamento do Efluente Industrial

O efluente aquoso resultante da etapa de separação da água é constituído maioritariamente por água e por ANL. No entanto, sabe-se que apresenta quantidades vestigiais de outros compostos orgânicos, como CHA, MNB, e outros subprodutos resultantes da produção da ANL. Estas impurezas devem ser removidas, com vista a diminuir a carga orgânica da água.

O processo de tratamento do efluente inclui uma etapa de separação da água e uma etapa de destilação, como mostra a Figura 5.

Com vista a purificar a água residual, é adicionado MNB na solução, para separar a fase orgânica da fase aquosa. A ANL recuperada e o MNB são realimentados ao reator de hidrogenação.

O efluente, contendo ainda alguma ANL e outros orgânicos, é depois alimentado a uma coluna de destilação.

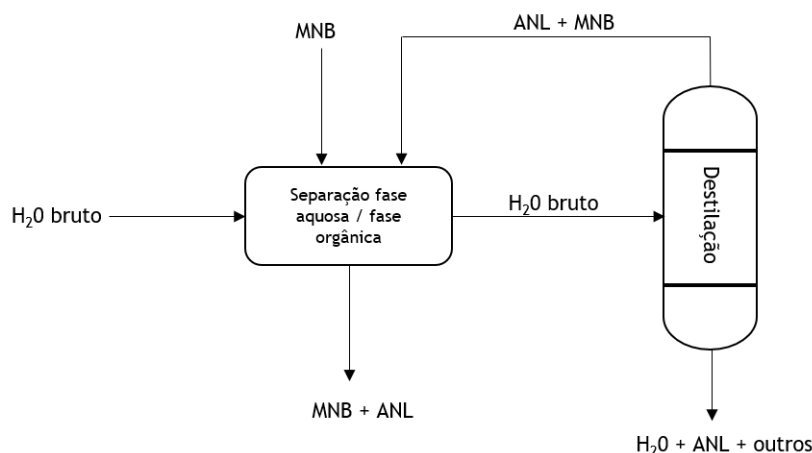


Figura 5. Esquema do processo de tratamento do efluente industrial.

Apesar da destilação ser um processo bastante eficiente, a água tratada possui ainda alguma quantidade de ANL e outros compostos orgânicos. Geralmente, o produto da destilação apresenta uma concentração de ANL inferior a 200 mg L^{-1} . Para além disso, apresenta uma coloração acastanhada bastante escura que poderá ser justificada pela carga orgânica e presença de compostos orgânicos desconhecidos.

Esta água residual “suja” é atualmente reutilizada para gerar vapor que é utilizado noutros processos da fábrica. Contudo, como ainda apresenta compostos orgânicos, pode levar à formação de resíduos sólidos que se depositam nas colunas de destilação e tubagens.

Assim, é importante procurar soluções para o tratamento do efluente, com o objetivo de eliminar os poluentes orgânicos e diminuir a carga orgânica da solução, para uma valorização sustentável. Entre os vários processos de tratamento de águas residuais conhecidos, a empresa propôs avaliar o processo de ozonólise, que é um Processo Avançado de Oxidação (PAO).

2.3 Processos Avançados de Oxidação

Os PAOs são um conjunto de técnicas processuais que se baseiam na geração de espécies oxidantes fortes, como os radicais livres hidroxilo $\text{OH}\bullet$, com o objetivo de degradar de forma eficaz a matéria orgânica poluente em solução aquosa [11].

Estas tecnologias aceleram a oxidação e degradação dos compostos orgânicos, ao produzir agentes oxidantes, até aos compostos serem completamente mineralizados, isto é, convertidos em CO_2 e H_2O .

Os PAOs englobam oxidação catalítica, ozonização simples e catalítica, fotólise, fotocatalise, oxidação com peróxido de hidrogénio (H_2O_2), sonólise e combinações destes [11]. Estes processos são tecnologias bastante promissoras no tratamento de águas e efluentes, pois são capazes de degradar rapidamente uma elevada gama de compostos orgânicos num curto intervalo de tempo e conseguem atingir um grau de mineralização muitas vezes completo. Contudo, apresentam desvantagens do ponto de vista económico, pois requerem muitas vezes introdução de reagentes químicos e gamas de energia elevadas. Os reagentes químicos, como por exemplo o H_2O_2 , necessitam de ser removidos no final da reação, aumentando a complexidade do processo e os custos de manutenção associados.

2.4 Ozonização não catalítica

O termo “ozonólise” ou “ozonização” remete para um tipo de reação do ozono com um composto insaturado, havendo o rompimento da sua dupla ligação [12].

O ozono é uma molécula composta por três átomos de oxigénio e o seu gás puro tem uma cor azulada suave com um odor forte [13]. É um dos agentes oxidantes mais poderosos que existem, com um potencial de oxidação $E^0 = 2,07 \text{ V}$, ficando apenas atrás do Flúor ($E^0 = 2,87 \text{ V}$), radicais hidroxilo $\text{HO}\cdot$ ($E^0 = 2,80 \text{ V}$) e radicais sulfato ($E^0 = 2,5 - 3,1$).

O ozono é um gás instável que se decompõe em oxigénio à temperatura ambiente (molécula mais estável), libertando $34,18 \text{ kcal mol}^{-1}$ [14]. A elevada reatividade da molécula pode ser justificada pelas suas estruturas de ressonância, representadas pela Figura 6.

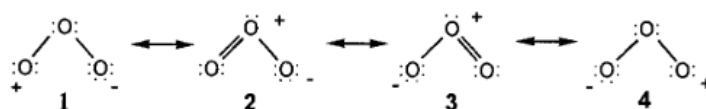


Figura 6. Estruturas de ressonância do ozono molecular [15].

Como é quimicamente instável, o ozono é geralmente produzido *in-situ* por descarga elétrica [16]. No Anexo B, encontram-se apresentadas as principais propriedades físicas do ozono.

Devido às suas fortes propriedades oxidantes, é bastante utilizado no tratamento e desinfecção de águas residuais e de água para consumo, controlo de odores em estações de tratamento de águas municipais, etc. [16].

2.4.1 Mecanismo de reação

A reação do ozono com as moléculas insaturadas inicia-se com a adição eletrofílica do ozono a uma ligação dupla do composto orgânico, formando um ião carbónio intermediário que irá

reagir e formar um ozonídeo. Em solução aquosa, o ozonídeo vai sofrer uma hidrólise produzindo compostos resultantes da clivagem oxidativa, como mostra a Figura 7 [12].

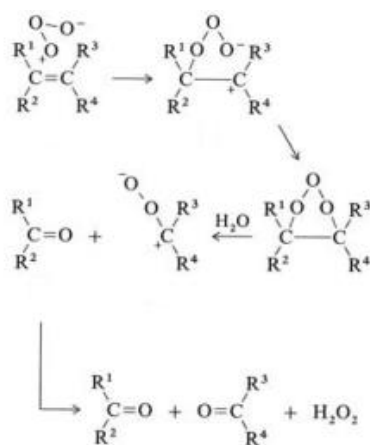


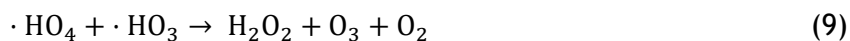
Figura 7. Mecanismo reacional da ozonólise [12].

O ozono pode reagir em solução aquosa com os compostos orgânicos por reação direta da molécula ou por via indireta, onde há a sua decomposição, através de uma série de reações em cadeia, formando radicais livres hidroxilo $\text{HO}\cdot$ [17].

Este mecanismo de reações em cadeia para a decomposição do ozono em solução aquosa envolve uma etapa de iniciação com íons OH^- , Equação (1) e as etapas de propagação são as representadas pelas Equações (2-7) [15].



As etapas de terminação são:



A decomposição do ozono em radicais hidroxilo é favorecida por meios reacionais alcalinos. A probabilidade de formação dos radicais hidroxilo aumenta para pH elevados, enquanto a reação

direta da molécula de O_3 com os compostos permanece a principal via oxidativa a pH baixos [17]. Os radicais hidroxilo $OH^\bullet$ apresentam um potencial oxidante superior ao do O_3 ($E^0 = 2,80$ V) e não são seletivos nas suas reações. Conseguem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos que, apenas com o ataque direto do ozono, não seria possível oxidar completamente.

Para além disso, este processo pode levar à formação de subprodutos saturados, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos que são compostos estáveis e, por isso, apresentam uma baixa reatividade com o O_3 , acumulando-se na água [18].

2.4.2 Ozonização da Anilina

A ANL é uma amina aromática refratária à oxidação em soluções aquosas, mesmo quando se encontra em baixas concentrações, por isso requer um tratamento com agentes oxidantes fortes, como o ozono [19]. Os seus locais reativos são o anel aromático rico em eletrões e/ou par de eletrões solitário no azoto [20].

A oxidação parcial da ANL leva à formação de vários compostos orgânicos intermediários. A rutura do anel aromático promove a produção de compostos orgânicos saturados, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Os ácidos orgânicos provenientes da degradação oxidativa são geralmente os ácidos oxálico e oxâmico. Por outro lado, a rutura da ligação N-C da molécula leva à produção de hidroquinona (HQ), benzoquinona e compostos azotados, como o MNB, nitrosobenzeno, aminofenol, azobenzeno e azoxibenzeno, entre outros [19,21].

A ANL também pode reagir com os radicais hidroxilo, resultantes da decomposição do ozono, formando compostos hidroxilados, como a p-hidroxianilina e o-hidroxianilina [22]. Estes intermediários são pouco reativos com o ozono isolado, por isso tendem a acumular-se na água e são a principal causa da diminuição do pH [18].

A eficiência da ozonização da ANL é influenciada por vários fatores, como o tempo de contacto, concentração inicial da ANL, temperatura, pH e dosagem de O_3 . Jing et al. demonstraram que durante a ozonização, utilizando uma dosagem de O_3 de 22 mg L^{-1} para tratar uma solução de 100 mg L^{-1} de ANL a pH 7, a concentração de ANL diminuiu com o tempo de contacto, obtendo-se uma taxa de remoção de aproximadamente 94 % ao fim de 2 h. Também concluíram que, para uma dosagem de O_3 semelhante, a taxa de remoção da ANL aumentou a pH alcalinos, tal como aconteceu quando se aumentou a sua concentração inicial [23].

Adicionalmente, o aumento da temperatura poderá acelerar a decomposição do O_3 em radicais hidroxilo, mas a temperaturas elevadas ($> 50^\circ\text{C}$), a solubilidade do ozono na água diminuiu, afetando a degradação da ANL por ozonização [23].

Por fim, Soares et al. investigaram a utilização de O_3 ao longo da ozonização de efluentes têxteis, para um intervalo de dosagem de O_3 de 30-60 g Nm^{-3} , e verificaram que, para uma concentração inicial de poluente de 50 mg L^{-1} , a taxa de utilização do O_3 é semelhante para todas as dosagens estudadas (entre 45 % e 48 %), por isso o ozono encontra-se sempre em excesso [17].

2.4.3 Inconvenientes da Ozonização Simples

A utilização do ozono é vantajosa do ponto de vista de armazenagem e manuseamento, pois pode ser produzido a partir de uma corrente de ar ou oxigénio puro por descarga elétrica e facilmente se decompõe novamente em oxigénio, por ser bastante instável quimicamente [16]. No entanto, o tratamento de águas residuais utilizando apenas ozono geralmente não permite a mineralização completa das soluções aquosas, ou seja, não consegue degradar eficazmente os micropoluentes em CO_2 e H_2O , restando compostos orgânicos resultantes da oxidação parcial que se acumulam na solução e são pouco reativos em relação ao ozono [24]. É muitas vezes necessário introduzir agentes externos, como o H_2O_2 , ultrassom (US), radiação UV/Vis ou catalisadores que, juntamente com o ozono, potenciam a autodecomposição desta molécula em radicais livres hidroxilo [11].

Vários estudos têm demonstrado que o ozono é um poderoso agente oxidante capaz de degradar a ANL num curto intervalo de tempo. Por exemplo, Song et al. relataram que utilizando apenas ozono, com uma dosagem de 22 mg L^{-1} , para degradar a ANL com uma concentração de aproximadamente 100 mg L^{-1} , o composto foi eliminado completamente ao fim de 30 min. No entanto, para o mesmo intervalo de tempo, obteve-se um grau de mineralização de apenas 20 %. Por outro lado, ao introduzir-se US juntamente com o ozono, com uma intensidade de energia sonora de 0,1 W mL^{-1} , o grau de mineralização aumentou para aproximadamente 50 % [25].

Outro inconveniente é a baixa estabilidade e solubilidade do ozono em água e os custos elevados de investimento relativamente ao equipamento de geração de ozono. Assim, o processo de ozonização simples acaba por não ser muitas vezes viável do ponto de vista económico.

Ao contrário dos trabalhos mencionados acima, um estudo realizado por Kadir e Suheyla, da Universidade Técnica de Yildiz e Universidade de Yeditepe, na Turquia, em que utilizaram soluções sintéticas de ANL numa gama de concentrações de 25-100 mg L^{-1} e uma dosagem de O_3 de 2-6 g L^{-1} relataram uma remoção de COT acima dos 90 % ao fim de 40 min de ensaio, para pH 3 e pH 9 [26].

2.5 Ozonização Catalítica

A ozonização catalítica é um processo alternativo que permite uma maior mineralização, ou até mesmo mineralização completa dos poluentes orgânicos, ao introduzir-se um catalisador no meio reacional. A presença de um catalisador acelera a autodecomposição do ozono em radicais hidroxilo, agentes oxidantes bastante reativos com a generalidade dos compostos orgânicos [27].

A eficiência do processo depende principalmente da natureza do catalisador e das suas propriedades superficiais, do tipo de poluentes a serem tratados e do pH da solução [28]. Os catalisadores usados podem ser classificados como heterogêneos ou homogêneos [22]. Os catalisadores heterogêneos incluem óxidos de metais, como o Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ou metais em suportes sólidos, como o Cu/TiO_2 , $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$, zeólitos e carvão ativado, e metais nobres, Pd ou Pt [34]. Por outro lado, os catalisadores homogêneos são normalmente metais de transição: Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II), Ag(I), Zn(II) e Cr(III) [29].

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado na purificação de correntes aquosas e gasosas, graças à sua elevada área superficial específica e estrutura porosa [27]. Faria et al. demonstraram que a reação do O_3 ($C_{\text{O}_3} = 50 \text{ g Nm}^{-3}$), na presença de carvão ativado, com uma solução de ANL ($C_{\text{ANL},i} = 93 \text{ ppm}$) com um volume de 700 mL, num reator semi-fechado continuamente agitado, a temperatura ambiente, obteve uma degradação total da ANL ao fim de 20 min e uma diminuição da carga orgânica total de aproximadamente 70 % [30].

A ozonização catalítica também é favorecida por pH elevados, visto que promove a decomposição do O_3 em solução aquosa. Num estudo distinto, Faria et al. relataram que a taxa de degradação da ANL foi maior quando a reação ocorreu a pH 7 e 9, comparativamente a um pH igual a 3. Já na ozonização simples não se verificou nenhuma tendência [31].

O carvão ativado, quando utilizado isoladamente para tratar os compostos orgânicos, funciona como um adsorvente. Contudo, na presença do ozono, a sua capacidade de adsorção diminui significativamente, comportando-se como um catalisador, pois predomina a decomposição do O_3 na superfície do carvão [32].

A introdução de catalisadores no tratamento com o O_3 aparenta ser uma alternativa processual bastante mais eficaz na degradação dos compostos orgânicos e consequente mineralização das soluções. No entanto, os custos de operação e manutenção são relativamente altos. Os catalisadores são normalmente bastante dispendiosos e podem necessitar de pré-tratamentos antes de serem utilizados, aumentando a complexidade do processo. Geralmente requerem pós-tratamentos, através de processos de regeneração *in-situ* ou *ex-situ*, que também são bastante dispendiosos [32]. Assim, muitas vezes este processo não é vantajoso do ponto de vista económico.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes

A ANL ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \geq 99,5 \%$) foi fornecida pela Bondalti CHEMICALS S.A., HQ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \geq 99\%$), MNB ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \geq 99\%$), OXAM ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N} \geq 98 \%$), ácido clorídrico ($\text{HCl} \geq 99 \%$) e hidróxido de amónia ($\text{NH}_4\text{OH} \geq 99 \%$) são da Sigma Aldrich Química, S.L., Portugal. O OXAL ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \geq 98 \%$) foi adquirido na Acros Organics. Ácido sulfúrico ($\text{H}_2\text{SO}_4 \geq 95\%$) foi adquirido na Labor, metanol ($\text{CH}_3\text{OH} \geq 99,8\%$) e acetonitrilo ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \geq 99,5 \%$) na VWR. A água ultrapura utilizada nas soluções padrão e nos eluentes foi obtida do sistema de purificação de água Direct-Q millipore.

3.2 Ensaio de Ozonização

As experiências de ozonização dos efluentes industriais foram realizadas num reator cilíndrico semi-fechado, com uma capacidade volúmica de 1 L e com agitação magnética. Utilizou-se um gerador BMT 802X O3 para produzir o O_3 e a sua concentração inicial foi medida por um analisador BMT 364 O3. O ozono na fase gasosa que não reagiu saiu do reator e foi removido por dois frascos lavadores de gás contendo uma solução de iodeto de potássio.

A instalação experimental está apresentada na Figura 8. Em todos os ensaios recorreu-se a uma concentração de O_3 inicial constante igual a 50 g Nm^{-3} , um caudal volúmico de O_3 constante de $141 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, um volume de solução de 700 mL e uma frequência de agitação de 400 rpm. O tempo de reação dos ensaios foi de 3 h.

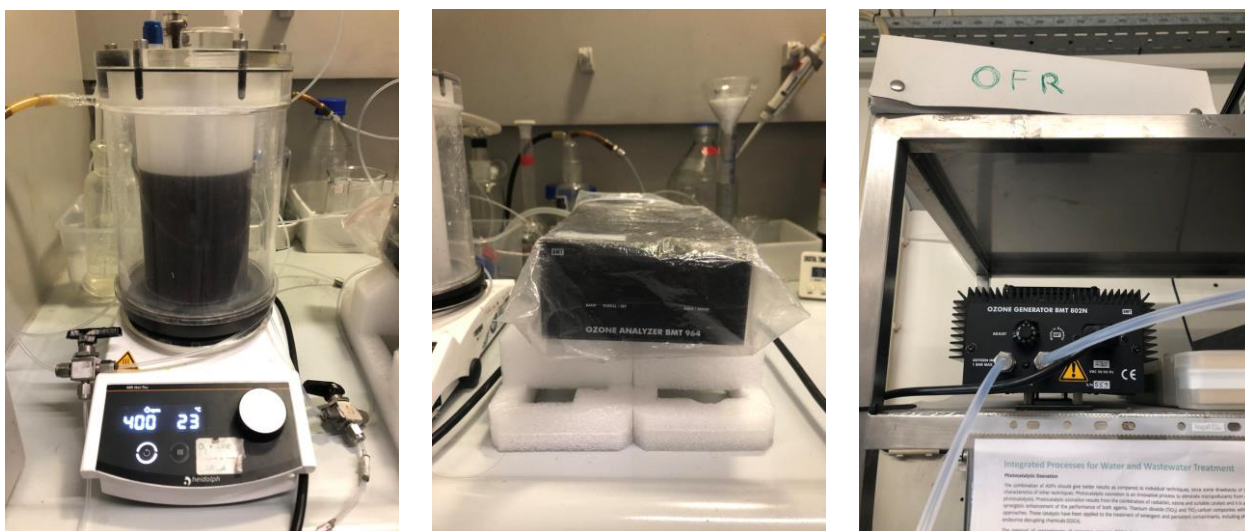


Figura 8. Instalação experimental: a) reator semi-fechado com 700 mL de efluente; b) analisador de O_3 BMT 364 O3; c) gerador de O_3 BMT 802X O3.

Para os ensaios de ozonização não catalítica onde se fez variar o pH inicial da solução, utilizou-se uma solução de NH_4OH 25 % para aumentar o pH para 10 e soluções de HCl 3 mM e 0,5 mM para diminuir o pH para 5.

No ensaio de ozonização não catalítica onde se fez variar a temperatura, aqueceu-se a solução numa placa de aquecimento até 50 °C e rapidamente se inseriu no reator.

Para os ensaios de ozonização catalítica, utilizou-se um catalisador comercial de carvão ativado (Norit GAC 1240 PLUS), fornecido pela CABOT Corporation. Adicionou-se 350 mg de carvão ativado à solução do reator, com um tamanho de partícula 100-300 μm .

3.3 Métodos Analíticos

Ao longo das 3 h de reação de cada ensaio, foram recolhidas amostras de solução por uma seringa, de forma a permitir compreender a evolução da concentração de alguns poluentes presentes no efluente, como é o caso da ANL, CHA e MNB, e também estudar a sua possível conversão em intermediários e subprodutos, como a HQ, ácidos oxálico e oxâmico, iões nitrato e nitrito, ou degradação completa em CO_2 e H_2O .

3.3.1 Cromatografia Líquida de Elevada Eficiência (HPLC)

As concentrações de ANL, HQ e MNB ao longo da reação de ozonização foram monitorizadas por cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC), utilizando o equipamento Hitachi Elite LaChrom HPLC, com um detetor de matriz de díodo (DAD).

Utilizou-se uma coluna YMC Hydrosphere C18 (250 mm x 4,6 mm) para a separação cromatográfica, operando à temperatura ambiente. O método de eluição isocrática foi 40% água/Metanol (40:60, v/v), com um caudal de 1,0 mL min^{-1} e um volume de injeção de 40 μL . O comprimento de onda de deteção utilizado para a ANL e HQ foi 200 nm. Para o MNB, o comprimento de onda definido foi 260 nm.

Os ácidos oxálico e oxâmico também foram analisados por HPLC (Hitachi Elite LaChrom HPLC), mas com um detetor UV, utilizando uma coluna Altech AO-1000 (300 mm x 6.5 mm). O eluente utilizado foi uma solução de H_2SO_4 5 mM, operando a um caudal volúmico de 0,5 mL min^{-1} e o volume de injeção foi de 15 μL . O comprimento de onda utilizado foi de 220 nm.

A Tabela 1 apresenta os tempos de retenção (t_r) de todos os compostos mencionados anteriormente.

Tabela 1. Tempos de retenção dos compostos.

Composto	t_r / min
ANL	4,8
MNB	11,1
HQ	4,7
OXAL	5,8
OXAM	9,3

3.3.2 Cromatografia Gasosa GC-FID

Com o objetivo de comparar os valores obtidos relativos à concentração inicial dos compostos por HPLC, recorreu-se a análises de cromatografia gasosa. Utilizou-se o equipamento Agilent 6890 Series GC System Plus, que possui um detetor FID e uma coluna capilar HP-5 19091-J 215 constituída por 5% difenil- dimetilpolisiloxano (50 m x 320 μ m x 1,05 μ m).

3.3.3 Cromatografia Iônica

A degradação dos compostos orgânicos por ozonização pode levar à formação de espécies inorgânicas de azoto, como iões nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-), que se acumulam em solução. Estes iões foram monitorizados por cromatografia iónica no fim de cada ensaio, utilizando um equipamento Metrohm 881 Compact IC Pro, equipado com uma coluna de troca aniónica Metrosep A Supp 7 (250 mm x 4,0 mm).

Tabela 2. Tempos de retenção dos iões.

Ião	t_r / min
NO_3^-	18,5
NO_2^-	13,4

3.3.4 Carbono Orgânico Total (COT)

O grau de mineralização das amostras recolhidas ao longo dos ensaios foi avaliado através da análise do carbono orgânico total (COT), recorrendo a um analisador Shimadzu TOC-L CSH. O COT analisa a decomposição dos poluentes orgânicos presentes na solução em CO_2 e H_2O . É um parâmetro que mede a quantidade de compostos orgânicos presentes numa solução aquosa, que podem estar dissolvidos na água ou estarem presentes na forma de suspensão. O método utilizado foi o NPOC que mede a quantidade de carbono orgânico total como carbono orgânico não purgável.

4 Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados e discussão relativamente aos ensaios laboratoriais realizados. Primeiramente, foi caracterizado o efluente industrial, utilizando alguns métodos analíticos disponíveis: cromatografia gasosa, HPLC e cromatografia iónica. Posteriormente, com vista a uma possível otimização do processo de ozonização, estudou-se o efeito de alguns parâmetros operatórios que podem ter influência na ação da molécula de O_3 : pH da solução, temperatura e concentração de ANL. Para estes ensaios, foi avaliada a degradação dos poluentes conhecidos do efluente, o grau de mineralização da solução e a formação de subprodutos. Foi também realizado um balanço ao carbono total e um balanço ao azoto, para estudar o comportamento das espécies envolvidas.

Por fim, foi estudada a ozonização na presença de um catalisador comercial, o carvão ativado, com o objetivo de comparar os resultados obtidos com o processo não catalítico.

4.1 Caracterização do efluente

O efluente apresenta uma cor castanha forte com alguns sólidos suspensos, que geralmente se dispersam por agitação, ficando quase impercetível a olho nu. Possui um pH igual a 8, à temperatura ambiente ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$). A cor deste tipo de efluentes está muitas vezes associada à grande concentração de compostos orgânicos insaturados, ou seja, compostos que apresentam ligações duplas entre os seus átomos de carbono, que lhes confere a cor. O COT inicial do efluente é de $88,2\text{ mg L}^{-1}$.

Foi recolhida em laboratório um pequeno volume de solução, para analisar a possível mudança de cor do efluente à exposição solar, com o passar do tempo. Para tal, observou-se a cor da solução logo após a sua recolha das colunas de destilação e no dia seguinte, não tendo sido colocada em qualquer tipo de refrigeração.

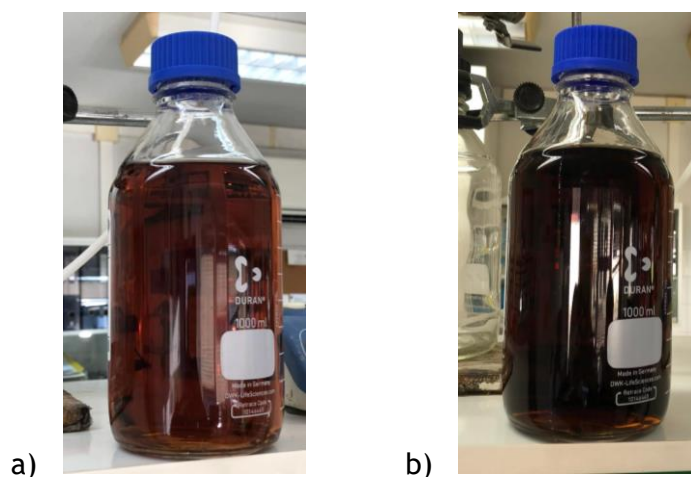


Figura 9. Amostra recolhida no dia 14-03-2023 (a) e a mesma amostra no dia 15-03-2023 (b).

Analisando a Figura 9, verifica-se que o efluente ganhou uma tonalidade mais escura apenas um dia após ser recolhida. A coloração mais forte pode ser justificada pela degradação dos poluentes presentes e consequente reação entre os mesmos originando compostos corados.

Assim, ao longo de todo o trabalho laboratorial, a solução que não era utilizada foi mantida em frigorífico, de forma a evitar uma degradação rápida dos poluentes.

Os valores obtidos para as concentrações iniciais dos compostos na solução para os diferentes métodos analíticos estão apresentados na Tabela 3.

O equipamento de cromatografia gasosa encontrava-se calibrado para quantificar ANL, MNB, benzeno, CHA, CHOL e CHONA. No entanto, apenas detetou ANL, MNB e CHA.

A partir da literatura, foram identificados todos os possíveis compostos intermediários da ozonização de ANL. Os compostos disponíveis em laboratório eram MNB, HQ, OXAL e OXAM.

A concentração inicial de ANL e MNB da amostra foi quantificada por HPLC, com um detetor de matriz de dióxido (DAD). HQ não foi detetada na amostra inicial. O cromatograma obtido, representado pela Figura 10, apresenta outros picos, para além dos picos característicos da ANL e MNB, que apresentam tempos de retenção distintos e uma área considerável. Isto indica a presença de outros compostos orgânicos no efluente, que são desconhecidos. Tais compostos não podem ser subprodutos da hidrogenação catalítica do MNB para produzir ANL, como CHOL e CHONA, pois seriam detetados por cromatografia gasosa.

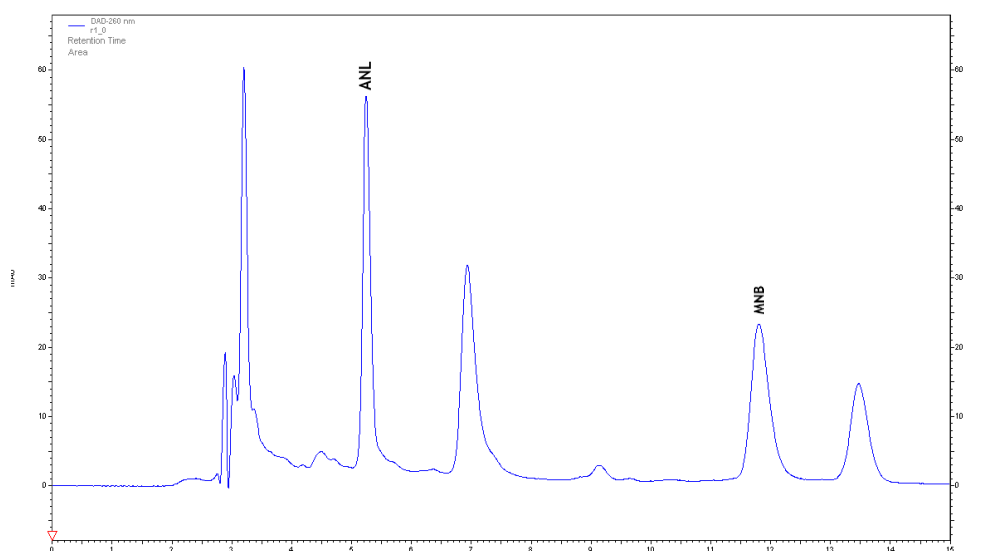


Figura 10. Cromatograma da amostra inicial obtido por HPLC, utilizando um detetor DAD, a um comprimento de onda de 260 nm.

Tabela 3. Concentração inicial dos compostos no efluente industrial.

Composto	Concentração / mg L ⁻¹		
	HPLC	GC-FID	Cromatografia Iônica
ANL	43,0	43,0	-
MNB	0,5	3,0	-
HQ	-	-	-
CHA	-	10	-
OXAL	1,8		-
OXAM	0,7		-
NO_3^-	-	-	*
NO_2^-	-	-	*

* abaixo do limite de quantificação

A mesma solução foi analisada também por HPLC, mas com um detetor de UV, com o objetivo de verificar se o OXAL e OXAM já se encontravam na solução inicial. O cromatograma obtido para a solução inicial foi comparado com os cromatogramas obtidos das soluções padrão dos ácidos carboxílicos. Para além disso, como se trata de subprodutos da degradação oxidativa de ANL e o efluente ainda não tinha sofrido nenhuma reação com o O₃, foram preparadas mais algumas soluções, com vista a confirmar novamente a presença dos ácidos carboxílicos na amostra inicial. Primeiramente, preparou-se uma solução de OXAL de 100 mg L⁻¹ e adicionou-se a soluções de efluente de modo a obter-se uma concentração em OXAL de 1,9 mg L⁻¹ e de 2,0 mg L⁻¹. Estas concentrações foram selecionadas, com o objetivo de serem próximas, mas superiores à detetada no cromatograma do efluente.

O mesmo método foi utilizado para verificar a presença de OXAM. Preparou-se uma solução de OXAM de 100 mg L⁻¹ e adicionou-se à solução de efluente para se obter uma concentração em OXAM de 0,9 mg L⁻¹.

Fazendo uma análise dos cromatogramas representados na Figura 11, observa-se que a área do pico aumenta consoante a solução dos ácidos adicionada à solução inicial, confirmando a sua presença na amostra inicial.

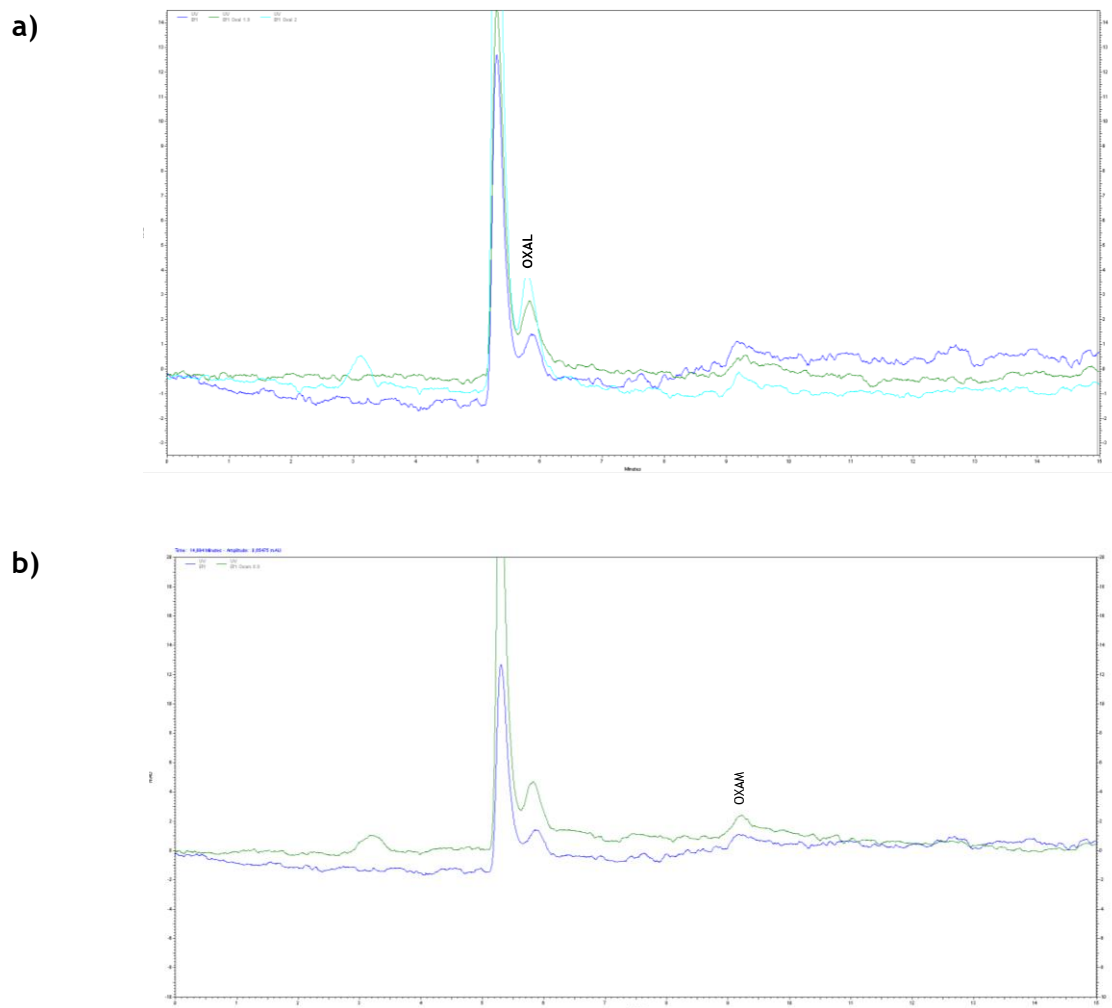


Figura 11. Cromatogramas obtidos para solução de efluente com OXAL $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ (azul-escuro), $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ (verde) e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ (azul-claro) (a) e solução de efluente com OXAM $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ (azul-escuro) e $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ (verde) (b).

4.2 Ozonização não catalítica

4.2.1 Efeito do pH

Primeiramente, foi analisado o efeito do pH da solução para o processo não catalítico. Para tal, realizaram-se três ensaios laboratoriais utilizando o mesmo efluente inicial e a mesma dosagem de O_3 , mas variando o pH. Definiu-se um pH mais alcalino ($\text{pH} = 10$) e um mais ácido ($\text{pH} = 5$), de forma a avaliar a ação da molécula de O_3 , comparativamente ao teste com o do pH natural da solução, que é aproximadamente 8. As reações foram realizadas à temperatura ambiente ($T = 23^\circ\text{C}$) e não se verificou uma variação significativa da temperatura ao longo das reações.

Registou-se a evolução da cor do efluente dentro do reator para o ensaio a pH 8 ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 12.



Figura 12. Aspeto do efluente industrial no início da reação (a), ao fim de 1 h (b), 2 h (c) e 3 h (d) para o ensaio a pH igual a 8.

Também foram retiradas amostras antes de iniciar a reação e ao fim dos seguintes tempos de reação: 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h. A Figura 13 apresenta as amostras recolhidas.



Figura 13. Amostras recolhidas para o ensaio a pH 8.

Observando as Figuras 12 e 13, é possível verificar uma remoção gradual da cor do efluente nos primeiros 30 min de reação e a partir da primeira hora de reação, a solução aparenta ter um aspeto cada vez mais incolor. Para os demais ensaios, não se verificou diferenças na velocidade de remoção da cor ao longo do tempo, tornando-se igualmente límpidas ao fim de 1 h de reação.

A evolução do pH ao longo do tempo de reação para os processos não catalíticos encontra-se apresentada na Figura 14 (c). Verifica-se que para valores iniciais de pH 5, 8 e 10, há uma diminuição com o tempo de ozonização, até atingir um estado estacionário. Para os três ensaios, o maior decaimento do pH acontece nos primeiros 30 min de reação e depois tende a estabilizar em valores ácidos. Para esse intervalo de tempo, na reação a pH 5, desce para 3,7 e depois mantém-se sensivelmente constante, com um valor final igual a 3,2. No teste a pH 8, decai para 4,5 e também pouco varia depois, atingindo um pH igual a 3,5 no fim da reação. No ensaio a pH inicial de 10, ao fim dos 30 min, desce para 6,9 e depois continua a diminuir até atingir valores próximos aos observados nos restantes ensaios.

Os resultados obtidos da evolução das concentrações adimensionais da ANL e MNB estão apresentados nas Figuras 14 (a) e (b). HQ não foi detetada em nenhum momento das reações. O pH inicial das soluções não teve um impacto relevante na velocidade de degradação da ANL. Apenas nos primeiros 5 min de reação, a remoção de ANL conseguiu ser superior para os testes em meio alcalino, atingindo uma remoção percentual de 27,4 % e 24,8 %, para pH 10 e pH 8, respetivamente. No entanto, para os três processos não catalíticos, a ANL foi quase toda removida, ao fim de 30 min, nos três ensaios (remoção de ANL superior a 99 %).

Relativamente à degradação do MNB, o aumento do pH inicial da solução resultou numa diminuição da velocidade de degradação do MNB. Para o ensaio a pH 10, houve um aumento da concentração de MNB de 7,5 %, nos primeiros 5 min de reação e depois diminuiu, mas com uma velocidade de remoção bastante inferior aos restantes ensaios. O ensaio em meio ácido obteve a maior velocidade de remoção de MNB, seguido do teste a pH 8. No entanto, o poluente degradou-se completamente ao fim das 3 h de reação, nos três ensaios.

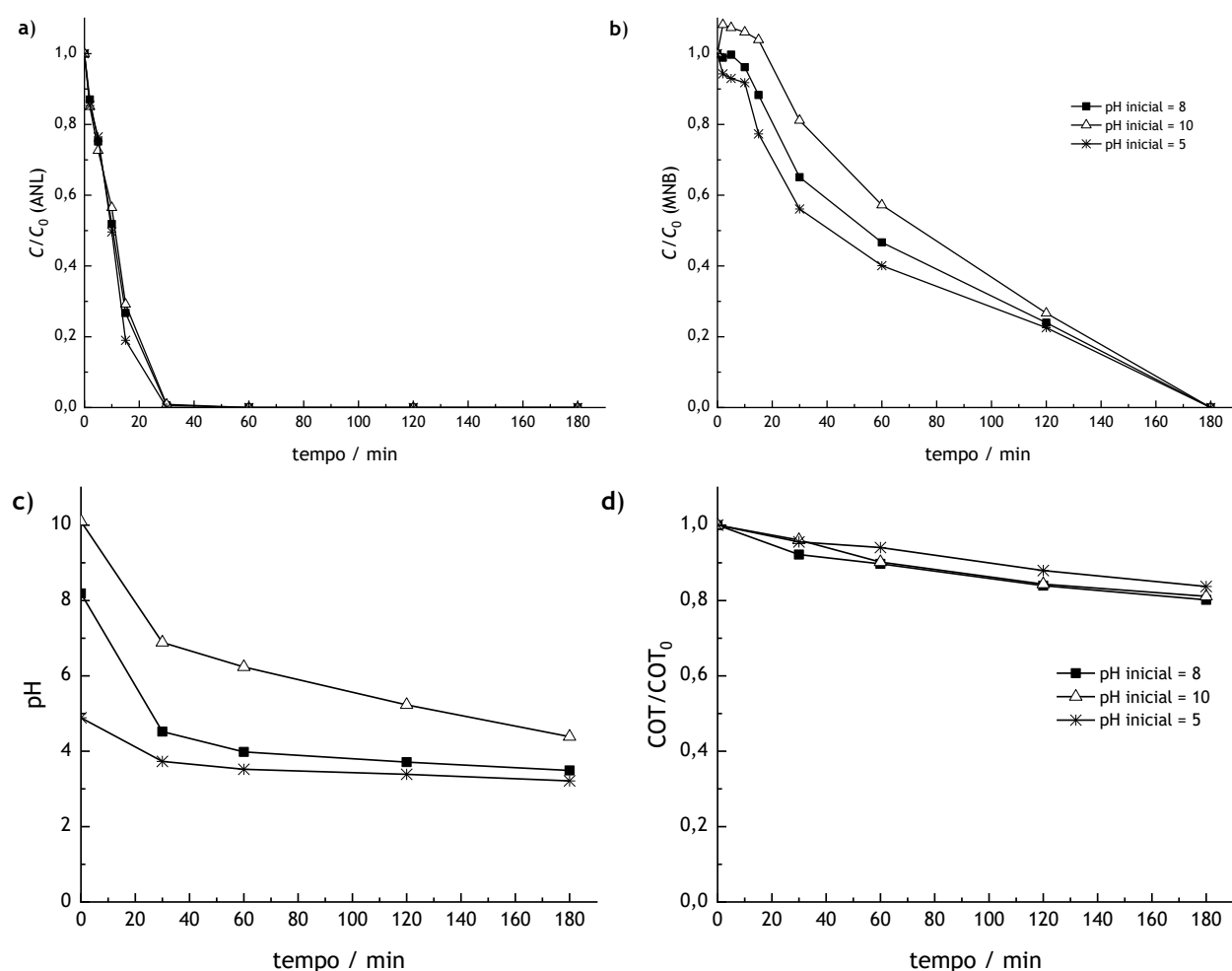


Figura 14. Evolução da concentração adimensional de ANL (a) e de MNB (b) e variação do pH (c) e do carbono orgânico total (COT) (d) para os processos não catalíticos.

A evolução do COT, representada pela Figura 14 (d), ressalta um baixo grau de mineralização, ou seja, degradação total dos compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , para os três ensaios. De facto, nenhum ensaio atingiu uma remoção de COT superior a 20 %, ao fim de 3 h. Apesar de o ensaio em meio ácido ter atingido a menor diminuição de COT, com uma remoção de 16,3 %, os valores obtidos nos três ensaios foram próximos.

A diminuição do pH pode ser justificada pela geração de subprodutos de natureza ácida, provenientes da oxidação da ANL. Alguns produtos intermediários saturados de cadeia curta são pouco reativos com a molécula de O_3 e permanecem na solução, diminuindo o pH da água [18]. Tal se verificou através da formação de OXAL e OXAM, que foi monitorizada ao longo das reações, e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 15.

Como era esperado, foi formada uma grande quantidade destes ácidos carboxílicos. Estes compostos são bastante resistentes à reação com o O_3 isolado. Apesar de teoricamente o aumento do pH promover a produção de radicais hidroxilo, a velocidade de oxidação é normalmente inferior à velocidade de formação dos subprodutos, por isso tendem a acumular-se em solução [33]. A diminuição do pH é bastante acentuada na fase inicial do processo, principalmente para soluções alcalinas, pois há um maior consumo de O_3 e degradação/mineralização dos poluentes [34].

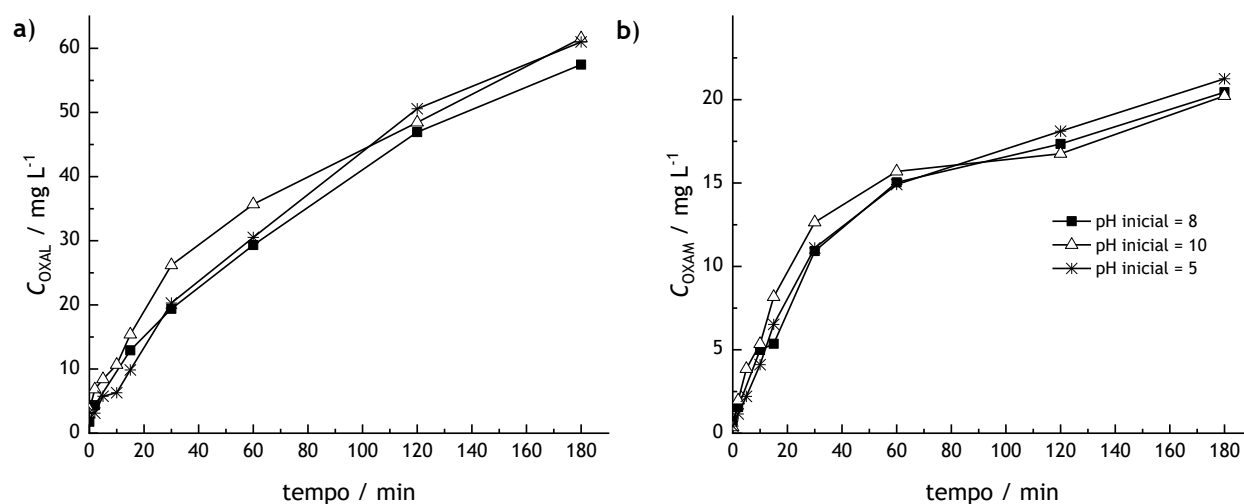


Figura 15. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) ao longo das reações.

Jing et al. indicaram que a velocidade de degradação da ANL aumenta com o aumento do pH da solução [23]. Também Mehmet e Hasan relataram que o O_3 produz mais radicais hidroxilo em condições alcalinas e estas espécies apresentam um maior potencial de oxidação, conseguindo reagir com uma gama muito maior de compostos orgânicos, em comparação com a molécula de O_3 . Os radicais hidroxilo, reagindo com os produtos intermediários da ozonização da ANL, aceleram a sua degradação e aumenta o grau de mineralização [35]. No entanto, este

estudo demonstra que a velocidade de remoção da ANL é independente do valor de pH inicial da solução. Possivelmente, nos estudos retirados da literatura, podem ter sido usadas soluções tampão para manter o pH constante e nestes ensaios apenas se acertou o pH no início das reações.

De uma forma geral, os produtos resultantes da ozonização da ANL podem ser classificados em três grupos: produtos primários (MNB, benzoquinona, HQ, etc), produtos secundários (OXAL, OXAM, etc) e produtos finais (CO_2 , H_2O , NO_3^- e NO_2^-) [25]. Apesar do MNB também ser um poluente presente em solução, trata-se de um produto intermediário da oxidação da ANL. Yang et al. demonstraram que, para uma gama de pH 2-10, a velocidade de remoção do MNB aumenta com o aumento do pH [36]. Tal não se verificou nos ensaios realizados, visto que, o efluente apresenta também ANL e, por isso, o aumento do pH favoreceu a conversão da ANL em MNB e a sua remoção foi mais lenta.

Em suma, o O_3 é eficaz na remoção da ANL e do MNB, mas estes são convertidos em subprodutos, como ácidos carboxílicos e NO_3^- , como é apresentado na Tabela 4, por isso o grau de mineralização das águas fica aquém do desejado. A produção de OXAL e OXAM, que provoca o decaimento do pH, leva a uma limitação da produção dos radicais hidroxilo, predominando a reação direta com o O_3 . Assim, também consegue resolver o problema da cor, pois a remoção da cor está associada ao ataque direto da molécula de O_3 . Robert e Huan-Jung relataram que o O_3 é uma boa opção para este tipo de efluentes industriais, visto que a cor das soluções está associada às ligações duplas dos compostos orgânicos e o processo de ozonização permite a quebra destas ligações saturadas [37].

Orge et al. [19] investigaram a formação de subprodutos da oxidação da ANL por ozonização não catalítica, utilizando as mesmas condições operatórias usadas neste estudo, mas a partir de uma solução sintética de ANL 1 mM (C_{ANL} inicial = $93,1 \text{ mg L}^{-1}$) e com um pH inicial igual a 5,6 em condições de pressão e temperatura ambiente. Verificaram que, ao fim de 3 h de reação, 50 % da ANL se converteu em OXAL, 35 % se converteu em OXAM, 2,4 % se converteu em NO_3^- e não se detetou NO_2^- .

A partir das proporções molares obtidas do estudo mencionado, seria de esperar, uma concentração de 21 mg L^{-1} e 14 mg L^{-1} para o OXAL e OXAM, respetivamente, e uma concentração de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_3^- , para o ensaio em condições ambientais (pH = 8).

As concentrações reais dos subprodutos obtidas, apresentadas na Tabela 4, são muito superiores às calculadas a partir do estudo, podendo indicar que estes ácidos carboxílicos se formaram não só através da decomposição de ANL, mas também de outros compostos orgânicos presentes em solução. Sabe-se que a degradação do MNB pode levar à quebra do anel aromático e formar compostos alifáticos oxigenados, como álcoois, aldeídos ou cetonas (quinonas), que se convertem em ácidos carboxílicos, como é o caso do ácido oxálico, libertando NO_3^- [38].

Apesar de o MNB ser um subproduto da oxidação da ANL, como já existia este composto na solução inicial, pode ter tido alguma contribuição para a formação dos ácidos carboxílicos. Para além disso, é importante lembrar que não se trata de soluções sintéticas de ANL e MNB, mas sim de uma solução de efluente industrial real, que apresente uma carga orgânica não só relativa a estes poluentes.

Tabela 4. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.

pH inicial	$C_{\text{OXAL}} / \text{mg L}^{-1}$	$C_{\text{OXAM}} / \text{mg L}^{-1}$	$C_{\text{NO}_3^-} / \text{mg L}^{-1}$
8	58	20	11
10	62	20	11
5	61	21	10

Posteriormente, realizou-se um balanço ao COT e os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 5. O CHA não foi incluído no balanço, pois não se estudou a ozonização para este composto. Verifica-se que, apenas quantificando as concentrações relativas aos compostos conhecidos, o balanço não fecha. Isto indica, novamente, a presença de outros compostos orgânicos no efluente, inicialmente, e que equivalem a mais de 52 % de todo o carbono orgânico presente em solução.

Após as 3 h tratamento com o O_3 , os subprodutos estudados, OXAL e OXAM, equivalem, no máximo, a 34 % do COT final (valor referente ao ensaio a pH igual a 10). Também é importante referir que, como o CHA é um poluente orgânico que não foi estudado para o processo de ozonização, não é possível saber se o O_3 conseguiu degradar este composto ou não.

Tabela 5. Balanço ao COT para o estudo do pH.

t / min	pH inicial	C_c / mM						
		ANL	MNB	OXAL	OXAM	Outros	N_T	Mineralização
0	8							
	10	2,8	0,02	0,04	0,02	4,3	7,1	-
	5							
180	8			1,3	0,4	4,2	5,9	20 %
	10	-	-	1,4	0,5	3,8	5,6	19 %
	5			1,4	0,5	4,1	5,9	16 %

Por fim, realizou-se um balanço molar às espécies que contêm azoto, no início e no final das reações. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6. Este balanço tem como objetivo estudar a degradação dos poluentes orgânicos presentes na solução, tendo em conta a formação dos subprodutos inorgânicos.

Verifica-se que a concentração molar inicial é superior à obtida no final, para os três ensaios laboratoriais realizados. Como não se trata de soluções produzidas em laboratório onde a composição é conhecida na íntegra, é provável a formação dos subprodutos OXAM e NO_3^- a partir de outros compostos orgânicos desconhecidos que estão presentes na solução.

Para além disso, já é conhecido da literatura que a degradação da ANL e do MNB pode levar à formação de outros subprodutos saturados de cadeia curta que também se acumulam na água, como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, diferentes dos estudados neste trabalho.

Tabela 6. Balanço ao Azoto Total para o estudo do pH.

t / min	pH inicial	C_N / mM				
		ANL	MNB	OXAM	NO_3^-	N_T
0	8					
	10	0,5	0,004	0,01	-	0,6
	5					
180	8			0,2	0,2	0,4
	10	-	-	0,2	0,2	0,4
	5			0,2	0,2	0,4

4.2.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura para a ozonização simples foi estudado realizando um ensaio a uma temperatura igual a 50 °C, e comparando com um ensaio em condições ambientais, em que a temperatura é igual a 23 °C. A temperatura da solução quente, ao fim de 3 h, foi de 27 °C.

Tal como nos ensaios onde se fez variar o pH inicial, observou-se uma remoção gradual da cor do efluente ao longo do tempo, tornando-se incolor ao fim de 60 min e não se verificando diferenças na velocidade de remoção da cor.

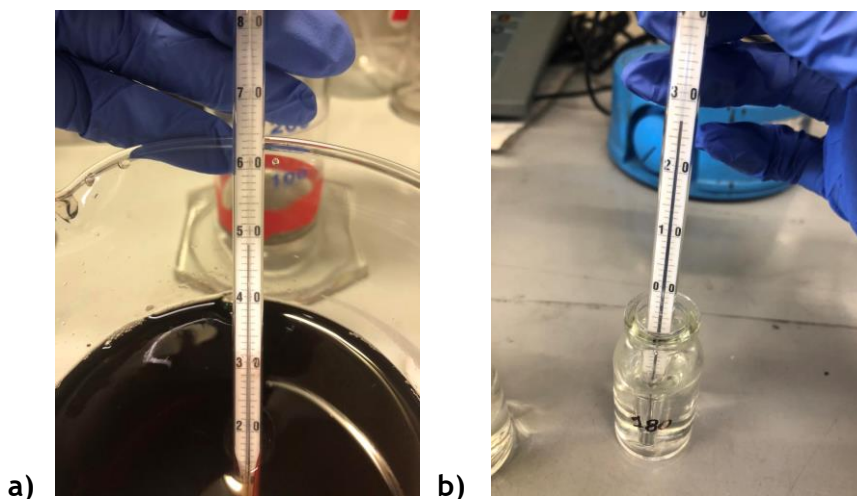


Figura 16. Ajuste da temperatura no início da reação (a) e registo da temperatura ao fim das 3 horas de reação (b).

A variação do pH encontra-se apresentada na Figura 17 (c). O pH diminuiu com a temperatura e o valor inicial registado para o ensaio a 50 °C foi aproximadamente 7. Verifica-se novamente uma diminuição pronunciada nos primeiros 30 min de reação e depois tende a estabilizar para valores ácidos.

O aumento de temperatura não teve um efeito relevante na velocidade de degradação de ANL, Figura 17 (a), somente nos primeiros 15 min obteve-se uma remoção de ANL de 81,4 % e 73,3 %, para os ensaios a 50 °C e 23 °C, respetivamente. No entanto, a ANL desapareceu completamente ao fim de 30 min para ambos os ensaios.

Relativamente à remoção do MNB, representada pela Figura 17 (b), o aumento da temperatura provocou um aumento substancial na velocidade de remoção, pois ao fim de 15 min, a remoção foi de 49,4 % e 11,7 %, para as temperaturas 50 °C e 23 °C, respetivamente. Para além disso, observa-se um aumento da concentração de MNB de 3,4 % entre os primeiros 5 min e 10 min. Contudo, a eliminação completa do poluente aconteceu ao fim das 3 h de reação, em ambos os ensaios.

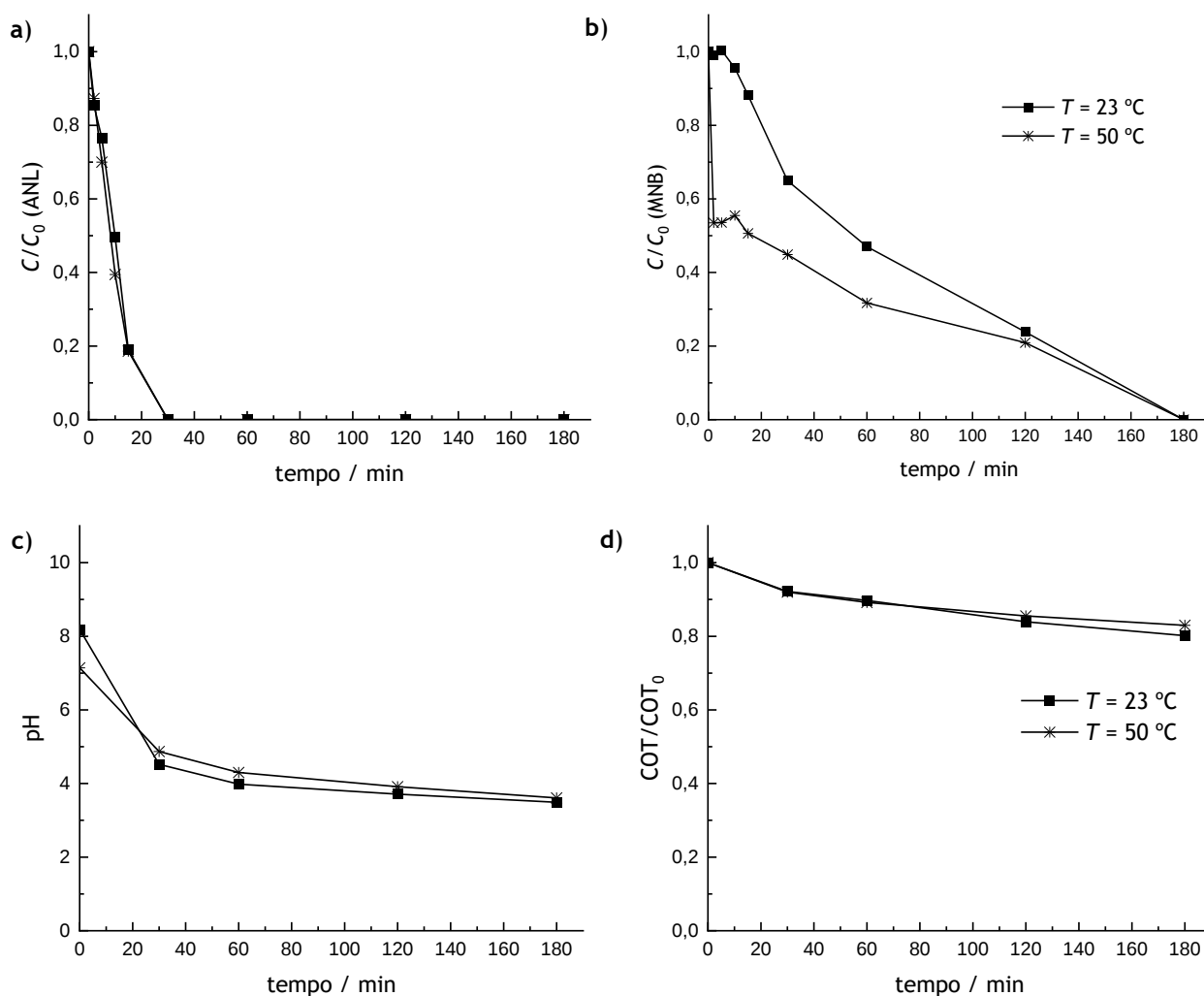


Figura 17. Evolução das concentrações adimensionais da ANL (a) e do MNB (b) e variação do pH (c) e do COT (d) para os processos não catalíticos.

Para além disso, o grau de mineralização diminuiu com o aumento da temperatura. Até aos 60 min, a remoção do COT apresenta um comportamento semelhante para ambas as temperaturas, mas no final a mineralização é de apenas 17 % para o ensaio a 50 °C, enquanto à temperatura ambiente, a mineralização obtida foi de 20 %. Posto isto, seria de esperar um aumento na formação dos ácidos carboxílicos, como se verifica pela Figura 18.

Por um lado, o aumento da temperatura acelera a decomposição de O_3 em radicais hidroxilo, aumentando o potencial de oxidação e acelerando a degradação dos poluentes presentes em solução. Contudo, também diminui a solubilidade do O_3 na água e acelera a sua fuga da solução. Estes dois efeitos acontecem em simultâneo no início da reação, compensando um ao outro e a temperatura acaba por ter um leve efeito na velocidade de remoção dos poluentes [39].

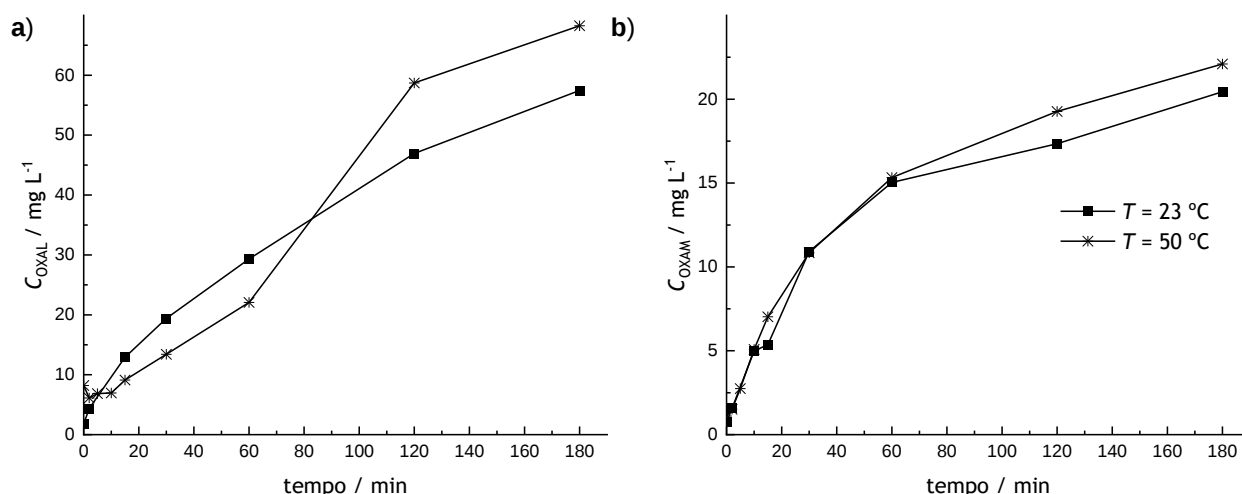


Figura 18. Evolução das concentrações de OXAL (a) e de OXAM (b) para o processo não catalítico.

No entanto, com o passar do tempo, a concentração de equilíbrio de O_3 vai diminuindo, limitando a produção dos radicais hidroxilo, que são capazes de degradar os compostos orgânicos saturados, como os ácidos carboxílicos. A velocidade de formação dos ácidos carboxílicos será maior, pois o O_3 que vai restando não consegue degradar estes ácidos carboxílicos.

Os resultados obtidos relativos ao balanço do COT para o estudo da temperatura encontram-se apresentados na Tabela 7. Para o ensaio a $T = 50\text{ °C}$, os compostos estudados, ANL, CHA, MNB, OXAL e OXAM equivalem a 48 % do COT registado inicialmente e, ao fim de 3 h de reação, os subprodutos estudados, OXAL e OXAM, equivalem a 50 % de todo o carbono orgânico quantificado.

Tabela 7. Balanço ao COT para o estudo da temperatura.

t / min	T inicial	C _c / mM						N _T	Mineralização
		ANL	MNB	OXAL	OXAM	Outros			
0	25	2,8	0,02	0,04	0,02	4,3	7,1		-
	50								
180	25	-	-	1,3	0,4	4,2	5,9		20 %
	50			1,5	0,5	2	4		17 %

O balanço molar às espécies que contêm azoto para o estudo da temperatura encontra-se apresentado na Tabela 8. Novamente verificou-se uma concentração final inferior à inicial, pelo facto de os poluentes presentes poderem formar outros subprodutos, que não foram estudados e OXAM e NO_3^- formarem-se a partir de outros compostos orgânicos desconhecido que estão presentes na solução.

Tabela 8. Balanço ao Azoto Total para o estudo da temperatura.

t / min	T inicial / °C	C_N / mM				
		ANL	MNB	OXAM	NO_3^-	N_T
0	23	0,5	0,004	0,01	-	0,6
	50					
180	23	-	-	0,2	0,2	0,4
	50			0,2	-	0,2

4.2.3 Efeito da concentração inicial de ANL

O último parâmetro avaliado foi a influência da concentração inicial de ANL no efluente para o processo não catalítico. Utilizando a mesma dosagem de ozono e operando às condições ambientais, realizou-se um ensaio com uma nova solução de efluente recolhida que continha inicialmente 1619 mg L^{-1} de ANL e um COT igual a 820 mg L^{-1} . Não foi detetado MNB nem HQ na amostra inicial.

As amostras recolhidas, por serem bastante concentradas e por apresentarem uma elevada quantidade de sólidos suspensos, foram centrifugadas e depois diluídas, por isso o valor de COT registado poderá não corresponder ao valor real. Posto isto, não foi realizado um balanço ao COT para este ensaio.

Durante a reação do O_3 com a solução concentrada em ANL, foram retiradas amostras antes de iniciar a reação e para os seguintes tempos de reação: 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h. Observou-se que as amostras recolhidas apresentavam uma coloração cada vez mais escura, não havendo remoção da cor do efluente no processo, como mostra a Figura 19.

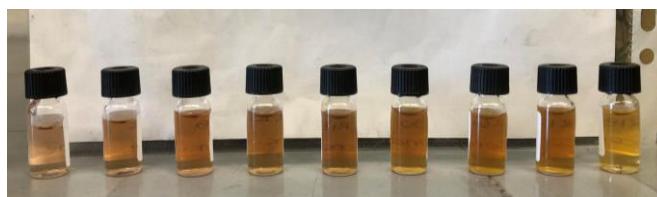


Figura 19. Amostras de solução recolhidas ao longo da reação.

Os resultados obtidos da evolução da concentração adimensional de ANL e do COT encontram-se apresentados na Figura 20 (a) e (b). Com o aumento da concentração inicial de ANL, a velocidade de remoção do poluente e o grau de mineralização diminuem. Para uma concentração inicial de 43 mg L^{-1} , a remoção foi superior a 99 % passado apenas 30 min de ozonização. Para esse intervalo de tempo, apenas 60 % da ANL da solução concentrada tinha sido removida e a sua degradação total aconteceu somente após as 3 h de reação.

A variação do pH, representada pela Figura 20 (c) apresenta resultados semelhantes aos obtidos nos estudos das condições operatórias anteriores, pois há também uma diminuição pronunciada no início da reação e depois estabiliza para valores de pH ácidos.

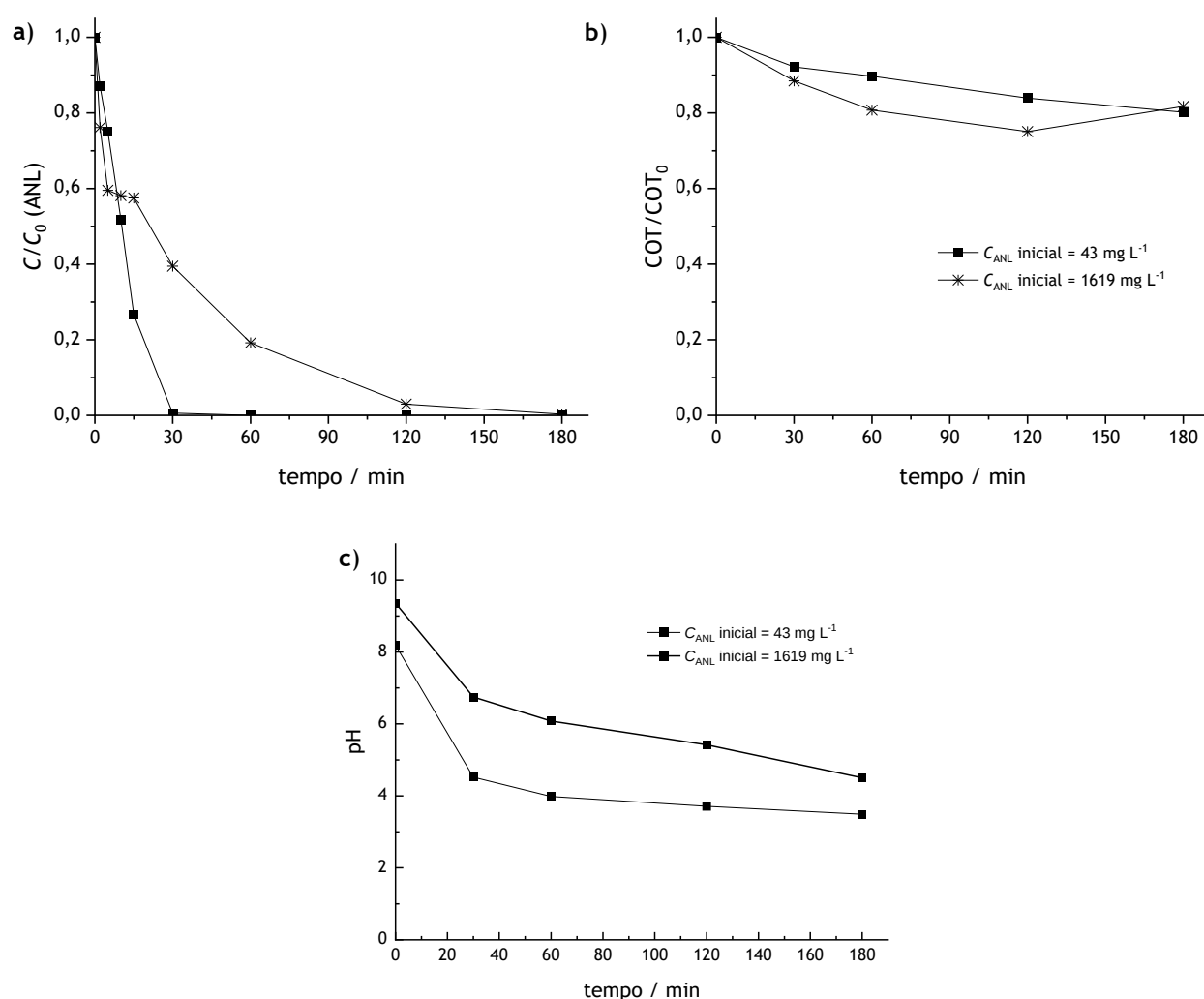


Figura 20. Evolução da concentração adimensional da ANL (a) e do COT (b) e variação do pH (c) ao longo da reação.

No final dos ensaios, as soluções obtiveram graus de mineralização semelhantes. Contudo, até às 2 h de reação, a solução mais concentrada tinha atingido uma remoção de COT de 25 %, valor consideravelmente superior ao obtido da solução de referência (16%). No entanto, observa-se

um ligeiro aumento do COT, entre as 2 h e as 3 h, no final da reação. O grau de mineralização não deveria diminuir, por isso podem ter ocorrido erros experimentais, nomeadamente, nas diluições realizadas para as análises.

Em suma, a ozonização simples é eficaz na resolução do problema da cor, quando as soluções apresentam uma menor concentração em compostos orgânicos, pois foi capaz de tornar a solução com 43 mg L⁻¹ de ANL que era altamente corada, numa solução incolor, ao fim de 60 min, mas não conseguiu remover a cor para concentrações elevadas nas condições usadas.

Constatou-se uma maior produção de ácidos carboxílicos para a solução mais concentrada, como se verifica pela Figura 21, dado que a concentração inicial de ANL era maior. No entanto, a partir do estudo realizado por Orge et al. [19], seria de esperar uma concentração final de OXAL e OXAM bastante superior. Quando a concentração inicial de ANL é maior, é necessário mais tempo para degradar completamente o composto e converter em compostos orgânicos intermediários. De facto, a concentração inicial de ANL da nova amostra de efluente é 38 vezes superior à solução antiga, que continha apenas 43 mg L⁻¹ de ANL. Assim, outros compostos orgânicos, produtos primários da oxidação da ANL, como por exemplo, quinonas e compostos azotados, podem ter sido formados ao longo da reação e a sua conversão em ácidos orgânicos ter sido mais lenta. Pelo contrário, quando a concentração inicial de ANL é baixa, a ANL é rapidamente transformada em subprodutos saturados de cadeia curta e parte é degradada em CO₂ e H₂O.

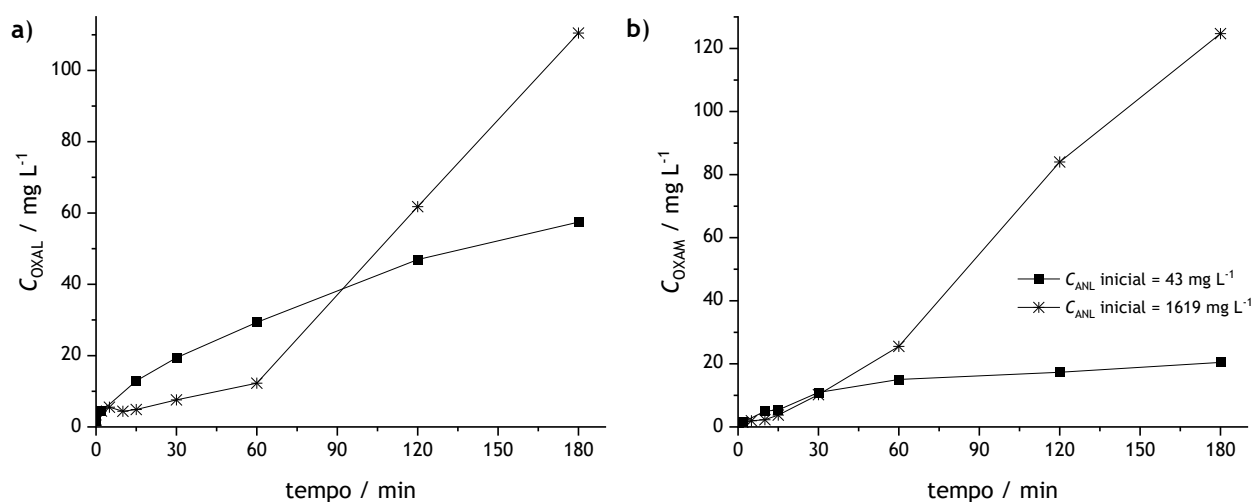


Figura 21. Evolução das concentrações de OXAL (a) e OXAM (b) para as reações não catalíticas.

Tabela 9 apresenta as concentrações finais obtidas para os subprodutos da ozonização do efluente.

Tabela 9. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.

C_{ANL} inicial / mg L ⁻¹	C_{OXAL} / mg L ⁻¹	C_{OXAM} / mg L ⁻¹	$C_{NO_3^-}$ / mg L ⁻¹
43	58	20	11
1619	110	125	10

O balanço molar às espécies que contêm azoto referente ao estudo da concentração inicial de ANL encontra-se apresentado na Tabela 10. As conclusões efetuadas são semelhantes aos estudos anteriores, pois a concentração final de azoto é mais uma vez inferior à inicial.

Tabela 10. Balanço ao Azoto Total para o estudo da concentração inicial de ANL.

t / min	C_N / mM			
	ANL	OXAM	NO_3^-	N_T
0	0,5	0,01	-	0,6
	17,4	0,003	-	17,4
180	-	0,2	0,2	0,4
	-	1,1	0,4	1,5

4.3 Ozonização catalítica

A ozonização catalítica diz respeito à reação com O_3 na presença de um catalisador. Para a solução de efluente contendo 43 mg L⁻¹ de ANL, foi avaliado o desempenho do processo de ozonização na presença de um catalisador comercial de carvão ativado na degradação dos poluentes, remoção de COT e formação de subprodutos, com o objetivo de comparar os valores obtidos com a ozonização simples.

Os resultados obtidos da remoção de ANL e MNB durante a ozonização catalítica, bem como a remoção do COT encontram-se apresentados na Figura 22.

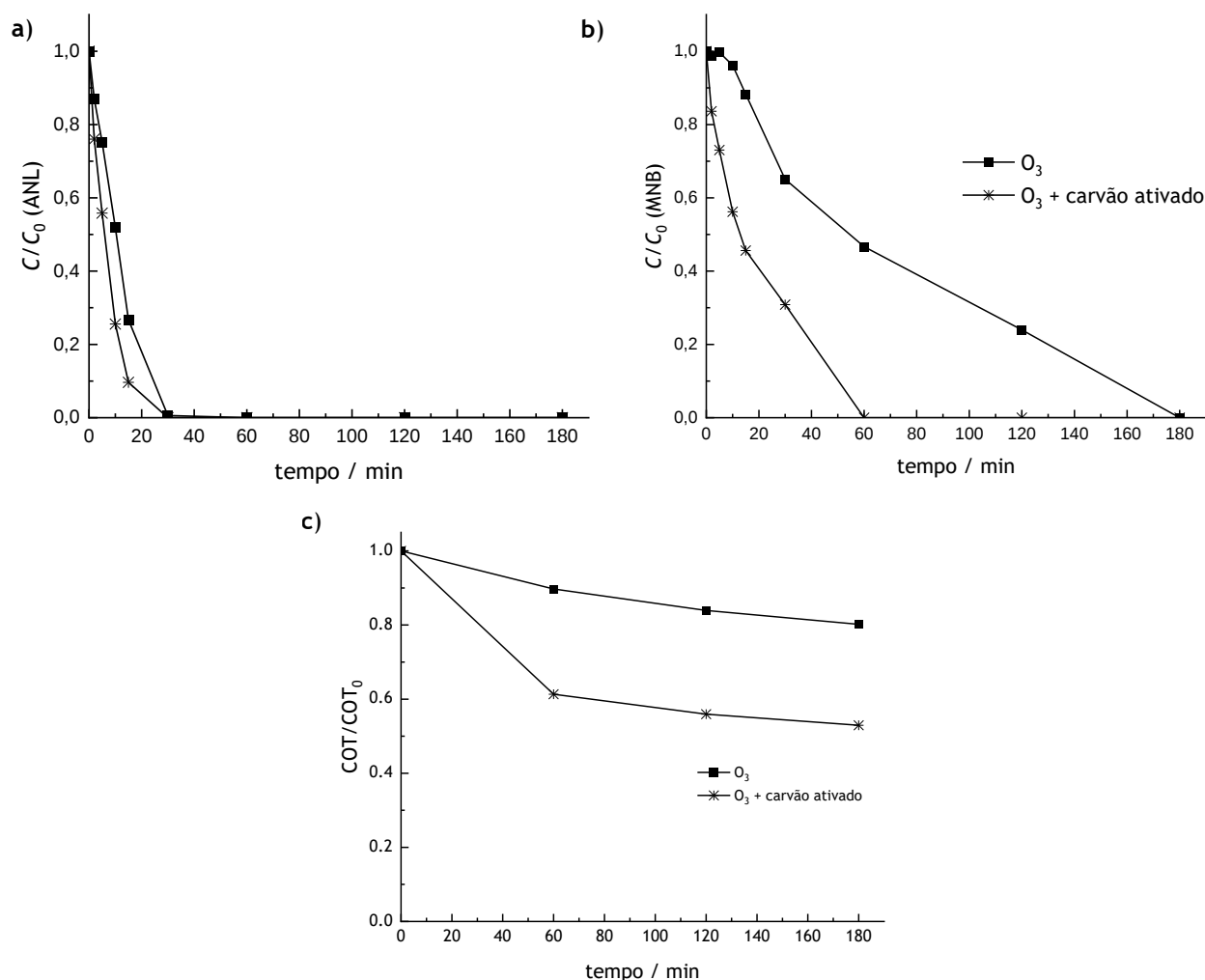


Figura 22. Evolução das concentrações adimensionais da ANL (a) e do MNB (b) e COT (c) ao longo da reação catalítica.

Na ozonização catalítica, a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos foi bastante superior à ozonização simples. Por exemplo, para um intervalo de tempo de 15 min, a remoção de ANL foi de 90 % para o processo catalítico e 73 % para a ozonização simples, mas, em ambos os sistemas o poluente degradou-se praticamente após 30 min de reação. No entanto, é importante notar que não existem pontos experimentais entre os 15 e os 30 min de reação e, possivelmente, com o carvão ativado, a remoção total da ANL ocorreria mais cedo.

Já a degradação total do MNB ocorreu bastante mais cedo para o processo catalítico. Enquanto na ozonização simples, o poluente foi removido após as 3 h de ensaio, na presença do catalisador, degradou-se após 1 h.

Relativamente à mineralização da solução, a ozonização catalítica obteve uma remoção de COT de 47 %, enquanto que para a ozonização simples, a remoção de COT foi de apenas 20 %. Por conseguinte, houve uma menor formação de ácidos carboxílicos e NO_3^- para o processo catalítico, como mostra a Figura 23 e Tabela 11.

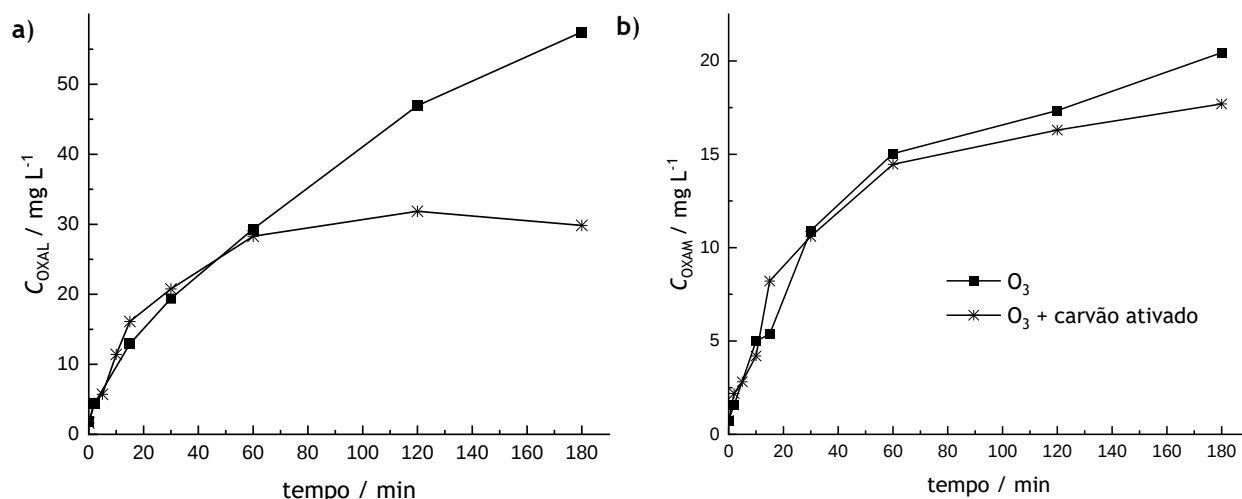


Figura 23. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) para o processo catalítico.

O carvão ativado é um excelente adsorvente, quando atua isoladamente com os compostos orgânicos. Quando é utilizado nas reações de ozonização, é capaz de acelerar a decomposição do O_3 em radicais hidroxilo na superfície do catalisador, que são espécies altamente reativas, capazes de degradar compostos intermediários que o O_3 isolado não conseguiria. Faria et al. relataram que esta decomposição depende das características químicas e texturais do carvão ativado. Assim, há a probabilidade de dois mecanismos de reação ocorrerem em simultâneo: oxidação dos compostos orgânicos na fase homogênea e adsorção no carvão ativado dos compostos orgânicos que reagem na superfície com as espécies oxidativas [40].

Posto isto, é difícil perceber se a remoção de COT obtida foi devido exclusivamente à oxidação dos poluentes orgânicos na superfície do catalisador. Se prevalece alguma fração de ANL ou MNB adsorvida no carvão ativado, significa que irá haver uma menor quantidade destes poluentes disponível para oxidação, produzindo uma menor quantidade de subprodutos e, consequentemente, uma maior remoção dos poluentes das águas.

Tabela 11. Concentrações finais dos subprodutos obtidas experimentalmente.

Sistema	$C_{\text{OXAL}} / \text{mg L}^{-1}$	$C_{\text{OXAM}} / \text{mg L}^{-1}$	$C_{\text{NO}_3^-} / \text{mg L}^{-1}$
O_3	58	20	11
$\text{O}_3 + \text{catalisador}$	30	18	4,5

De forma a estudar os mecanismos de reação do carvão ativado na ozonização e avaliar a sua capacidade adsorvente efetuaram-se três ensaios sequenciais, com a duração de 1 h e 30 min cada. Primeiramente, foi realizado um ensaio de ozonização catalítica, depois desligou-se o gerador de O_3 e passou apenas oxigénio na presença do carvão ativado, por fim, ligou-se novamente o gerador para uma segunda reação catalítica.

Os perfis de concentração dos poluentes orgânicos encontram-se apresentados no Apêndice A e demonstram um comportamento semelhante aos ensaios catalíticos anteriores, ou seja, a degradação ocorreu ao fim de 30 min e 60 min para a ANL e MNB, respetivamente.

Os resultados obtidos para a evolução das concentrações dos ácidos carboxílicos e do COT estão apresentados na Figura 24.

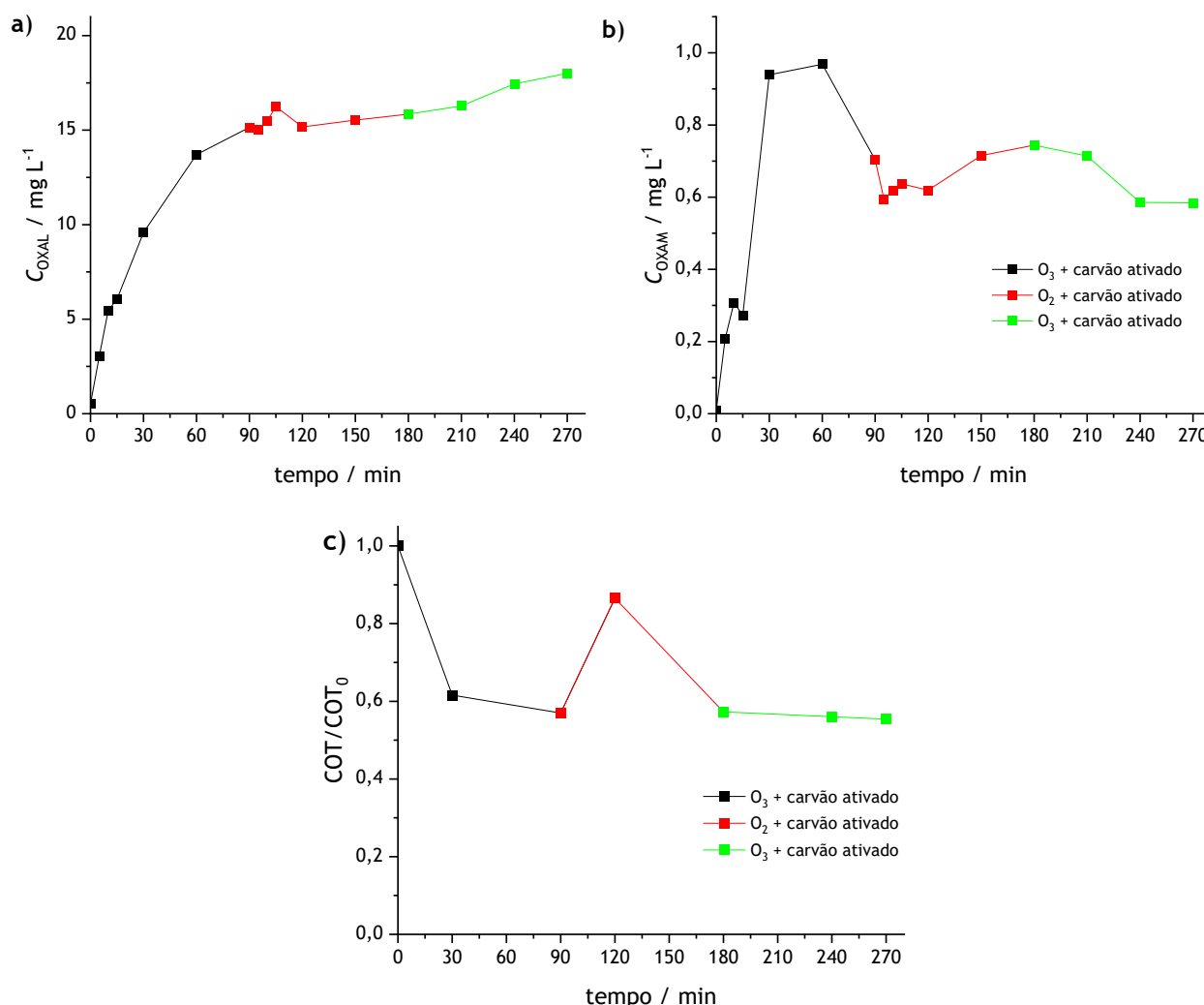


Figura 24. Evolução da concentração de OXAL (a) e OXAM (b) e do COT (c) para os ensaios sequenciais.

Verifica-se um aumento súbito no COT e um aumento de concentração de OXAL e OXAM, entre os 90 min até aos 180 min de ensaio, em que parou de circular O_3 na solução aquosa. Este

resultado pode ser justificado pelo facto de o carvão ativado ter pouca afinidade para adsorver estes ácidos orgânicos. Assim, para esse intervalo de tempo, os ácidos orgânicos podem ter desorvido do carvão ativado, libertando-se para a solução aquosa e aumentando o COT. Após os 180 min, em que se voltou a ligar o gerador de O_3 , verificou-se uma diminuição do COT, devido à oxidação dos compostos orgânicos na superfície do carvão.

Para melhor estudar os mecanismos de reação do O_3 na presença do carvão ativado, seriam necessários realizar ensaios adicionais, como, por exemplo, ensaios de ozonização catalítica utilizando agentes *scavengers*, que são agentes que inibem a ação dos radicais hidroxilo e permitem avaliar apenas as reações que ocorrem à superfície do catalisador. No entanto, não se procedeu a mais ensaios e os que foram realizados foram meramente exploratórios, visto que este processo não vai de encontro aos objetivos definidos para este trabalho e aos interesses demonstrados pela empresa.

5 Conclusões

Na presente dissertação, procedeu-se à caracterização do efluente industrial utilizado nos ensaios de ozonização e verificou-se, para além de ANL e MNB, a presença vestigial de OXAL e OXAM, produtos intermediários da oxidação de compostos orgânicos.

Os ensaios de ozonização não catalítica permitiram constatar a eficácia do processo na decomposição da ANL e MNB, levando à sua completa transformação em produtos intermediários, como OXAL e OXAM. Para além disso, conseguiu resolver o problema da cor do efluente, tornando soluções altamente coradas em incolores, com maior ou menor extensão dependendo do grau de contaminação em ANL e da carga orgânica das soluções. No entanto, é pouco eficaz na decomposição da matéria orgânica em CO_2 e H_2O , sendo o grau de mineralização muito baixo. Também os ensaios de otimização das condições operatórias permitiram concluir que a variação do pH e da temperatura não tem um papel relevante na otimização do processo não catalítico, podendo este ser realizado em condições ambientais. Para além disso, um aumento no grau de contaminação em ANL diminui a sua remoção para o processo não catalítico. Já os ensaios de ozonização catalítica demonstraram ser mais eficazes na mineralização das soluções e na velocidade de degradação da ANL e do MNB, mas é desinteressante do ponto de vista industrial.

As conclusões retiradas dos ensaios de ozonização simples realizados neste trabalho vão de encontro aos estudos retirados da literatura sobre a ozonização de soluções sintéticas de ANL, em especial do grupo de investigação *LSRE-LCM*, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Pelo contrário, demonstraram não estar de acordo com a investigação realizada por Kadir e Suheyla [26], em condições não catalíticas semelhantes, onde obtiveram resultados bastantes satisfatórios para a remoção do COT.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os principais objetivos propostos desta dissertação foram o levantamento do Estado da Arte relativo ao processo de ozonólise no tratamento de efluentes industriais, realização de ensaios de ozonólise utilizando amostras de efluente originado da produção de ANL, na Bondalti, e o estudo do efeito das condições operatórias (pH, temperatura e concentração de ANL) para este processo. Outro objetivo do trabalho era a aquisição de experiência e conhecimento do processo de ozonólise no seio da Bondalti.

De uma forma geral, todos os objetivos definidos foram atingidos ao longo do trabalho.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

No decorrer do trabalho, foram também realizados ensaios de ozonização catalítica e de adsorção, visto que os resultados da ozonização simples não demonstraram resultados promissores. Estes ensaios foram meramente exploratórios, para comparação dos parâmetros analisados, visto que este processo não era do interesse da empresa.

6.3 Apreciação Final

Todo o trabalho desenvolvido foi bastante enriquecedor e desafiante. Permitiu adquirir conhecimentos na área de indústria química, pois, ao longo do estágio, foi possível aprender bastante sobre os processos de produção que existem na Bondalti, em particular, a produção industrial de ANL. Também foram desenvolvidos conhecimentos na área dos PAOs, para o tratamento de efluentes, em especial, o processo de ozonólise.

Este trabalho laboratorial realizado permitiu ganhar competências a nível científico e laboratorial sobre a técnica de ozonólise, apesar de os resultados da remoção do COT não terem sido satisfatórios.

6.4 Sugestões de Trabalhos Futuros

De acordo com as conclusões retiradas desta dissertação, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros, de forma a completar o trabalho realizado:

- Realização de ensaios de ozonização não catalítica com soluções de efluente com concentrações iniciais de ANL distintas, dentro do intervalo das concentrações

estudadas nesta dissertação ($43\text{-}1619\text{ mg L}^{-1}$), para análise da cinética da remoção da cor;

- Avaliação do comportamento da matriz resultante da ozonização não catalítica para a produção de vapor;
- Avaliação económica do processo de ozonização não catalítica para o tratamento do efluente;
- Investigação dos compostos orgânicos presentes na matriz industrial que ainda não são conhecidos, responsáveis pela coloração forte.

7 Referências

- [1] (2023, 30-04-2023). *Bondalti Organização Empresarial*. Available: <https://www.bondalti.com/bondalti/business-organization>
- [2] (2023, 30-04-2023). *Química Sites Industriais*. Available: <https://www.bondalti.com/chemistry/industrial-sites>
- [3] (2023, 30-04-2023). *Bondalti Capital, SA*. Available: <https://cotecportugal.pt/associates/bondalti-capital-sa/>
- [4] T. Kahl, K.-w. Schroder, F. R. Lawrence, W. J. Marshall, H. Hoke, and R. Jackh, "Aniline," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 465-477, 2012.
- [5] (2021, 30-04-2023). *Aniline*. Available: <https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=79>
- [6] (2023, 30-04-2023). *PubChem Annotation Record for Aniline*. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/43>
- [7] (2022, 30-04-2023). *Anilina. Ficha de Dados de Segurança*. Available: <https://www.carlroth.com/>
- [8] S. Chen, D. Sun, and J.-S. Chung, "Simultaneous methanogenesis and denitrification of aniline wastewater by using anaerobic-aerobic biofilm system with recirculation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, pp. 575-580, 2009.
- [9] C. Sim. (2001). *Aniline*. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/3c/Structural_formula_of_aniline.svg
- [10] R. S. Downing, P. J. Kunkeler, and H. v. Bekkum, "Catalytic syntheses of aromatic amines " *Catalysis Today*, vol. 37, pp. 121-122, 1997.
- [11] C. G. Joseph, G. L. Puma, A. Bono, and D. Krishnaiah, "Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, pp. 583-585, 2009.
- [12] R. W. Murray, "The Mecanism Of Ozonolysis," *Journal of The American Chemical Society*, vol. 87, pp. 313-320, 1968.
- [13] V. Bocci, *Ozone A New Medical Drug*. Springer, 2005.
- [14] G. Audran, S. R. A. Marque, and M. Santelli, "Ozone, chemical reactivity and biological functions," *Tetrahedron*, vol. 74, pp. 6221-6261, 2018.

- [15] S. T. Oyama, "Chemical and Catalytic Properties of Ozone," *Catalysis Reviews*, vol. 42, pp. 279-322, 2000.
- [16] J. A. Wojtowicz, "Ozone," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp. 1-42, 2000.
- [17] O. S. G. P. Soares, J. J. M. Órfão, D. Portela, A. Vieira, and M. F. R. Pereira, "Ozonation of textile effluents and dye solutions under continuous operation: Influence of operating parameters," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, pp. 1664-1665, 2006.
- [18] A. S. G. G. Santos, C. A. Orge, O. S. G. P. Soares, and M. F. R. Pereira, "4-Nitrobenzaldehyde removal by catalytic ozonation in the presence of CNT," *Journal of Water Process Engineering* vol. 38, pp. 1-8, 2020.
- [19] C. A. Orge, J. L. Faria, and M. F. R. Pereira, "Photocatalytic ozonation of aniline with TiO₂-carbon composite materials," *Journal of Environmental Management*, vol. 195, pp. 208-215, 2016.
- [20] A. Tekle-Rottering *et al.*, "Ozonation of anilines: kinetics, stoichiometry, product identification and elucidation of pathways," *Water Research*, vol. 98, pp. 147-159, 2016.
- [21] S. Lim, J. L. Shi, U. v. Gunten, and D. L. McCurry, "Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review," *Water Research* vol. 213, pp. 1-13, 2022.
- [22] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziótek, and J. Nawrocki, "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 46, pp. 639-669, 2003.
- [23] Z. Jing, S. Cao, T. Yu, and J. Hu, "Degradation Characteristics of Aniline with Ozonation and Subsequent Treatment Analysis," *Journal of Chemistry*, vol. 2015, pp. 1-6, 2015.
- [24] C. Ferreira, N. Villota, J. I. Lombrana, and M. J. Rivero, "An efficient catalytic process for the treatment of genotoxic aniline wastewater using a new granular activated carbon-supported titanium dioxide composite," *Journal of Cleaner Production*, vol. 228, pp. 1282-1295, 2019.
- [25] S. Song, Z. He, and J. Chen, "US/O₃ combination degradation of aniline in aqueous solution," *Ultrasonics Sonochemistry* 14, vol. 14, pp. 84-88, 2007.
- [26] K. Turhan and S. Uzman, "The degradation products of aniline in the solutions with ozone and kinetic investigations," *Annali di Chimica*, vol. 97, pp. 1129-1137, 2007.
- [27] C. Heisig, W. Zhang, and S. T. Oyama, "Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 14, pp. 117-118, 1997.

- [28] J. Nawrocki and B. Kasprzyk-Hordern, "The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, pp. 27-42, 2010.
- [29] C. A. Orge, J. J. M. Órfão, M. F. R. Pereira, A. M. D. d. Farias, R. C. R. Neto, and M. A. Fraga, "Ozonation of model organic compounds catalysed by nanostructured cerium oxides," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 103, pp. 190-199, 2011.
- [30] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Mineralization of substituted aromatic compounds by ozonation catalyzed by cerium oxide and a cerium oxide-activated carbon composite," *Catalysis Letters*, vol. 127, pp. 195-203, 2008.
- [31] P. C. C. Faria, J. J. M. Orfão, and M. F. R. Pereira, "Ozonation of aniline promoted by activated carbon," *Chemosphere*, vol. 67, pp. 809-810, 2006.
- [32] M. F. R. Pereira, A. G. Gonçalves, and J. J. M. Órfão, "Carbon materials as catalysts for the ozonation of organic pollutants in water," *Grupo Español Carbón*, vol. 31, pp. 18-24, 2014.
- [33] S. Morales-Torres *et al.*, "Pt-catalysts supported on activated carbons for catalytic wet air oxidation of aniline: Activity and stability," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, pp. 86-94, 2011.
- [34] S. M. d. A. G. U. d. Souza, K. A. S. Bonilla, and A. A. U. d. Souza, "Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 179, pp. 35-42, 2009.
- [35] M. F. Sevimli and H. Z. Sarikaya, "Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye concentration," *Journal Of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 77, pp. 842-850, 2002.
- [36] Y. Yang, J. Ma, Q. Qin, and X. Zhai, "Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* vol. 267, pp. 41-48, 2006.
- [37] R. Y. Penga and H.-J. Fanb, "Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution," *Dyes and Pigments* vol. 67, pp. 153-159, 2005.
- [38] L. Zhao, J. Ma, and Z.-z. Sun, "Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 79, pp. 244-253, 2008.
- [39] E. Rischbieter, H. Stein, and A. Schumpe, "Ozone solubilities in water and aqueous salt solutions," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 45, pp. 338-340, 2000.

- [40] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Ozone decomposition in water catalyzed by activated carbon: influence of chemical and textural properties," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, pp. 2715-2721, 2006.

Anexo A - Propriedades físico-químicas da ANL

Tabela A. 1. Principais propriedades físico-químicas da ANL [6,7].

Massa molar / g mol ⁻¹	93,1	Temperatura crítica / °C	425,6
Ponto de ebulição a 1 bar / °C	184	Pressão crítica / bar	53,0
Ponto de fusão / °C	-6,20	pH a 20 °C / 36 g _{ANL} L ⁻¹	8,8
Densidade relativa do vapor	3,2	Calor de combustão / kJ mol ⁻¹	3394
Massa volúmica a 20 °C / g mL ⁻¹	1,022	Viscosidade a 20 °C / mPa s	4,35
Calor específico a 25 °C / J kg ⁻¹ K ⁻¹	2,1	Solubilidade da ANL em água a 20 °C / %(m/m)	3,5
Flash Point / °C	76	Solubilidade da água em ANL a 20 °C / %(m/m)	5,0

Anexo B - Propriedades físico-químicas do O₃

Tabela B. 1. Principais propriedades físico-químicas do O₃ [15,16].

Massa molar / g mol ⁻¹	48,0	Temperatura crítica / °C	-12,1
Ponto de ebulição / °C	-112	Pressão crítica / bar	67,9
Ponto de fusão / °C	-193	Calor específico 20 °C / J kg ⁻¹ °C ⁻¹	816,7
Massa volúmica a 0 °C / g mL ⁻¹	2,142	Solubilidade em água a 0 °C / g L ⁻¹	1,10
Massa volúmica a -112 °C / g mL ⁻¹	1,358	Calor de vaporização / kJ mol ⁻¹	15,2

Apêndice A - Perfis de concentração da ANL e MNB dos ensaios sequenciais

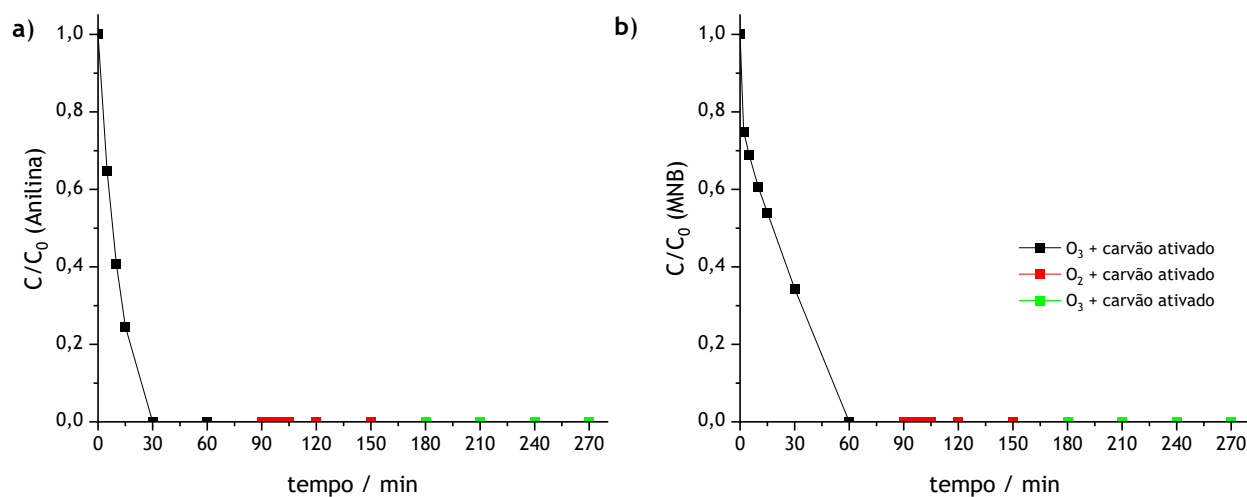


Figura A 1. Evolução das concentrações adimensionais de ANL (a) e MNB (b) para os ensaios sequenciais.