



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO

ANDRÉA DANIELLA SAMPAIO DE ALMEIDA

**Avaliação da associação de processos oxidativos
avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de
corante reativo em meio aquoso**

Maceió
2013

ANDRÉA DANIELLA SAMPAIO DE ALMEIDA

**Avaliação da associação de processos oxidativos
avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de
corante reativo em meio aquoso**

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Recursos Hídricos e
Saneamento da Universidade
Federal de Alagoas, como requisito
para obtenção do grau de Mestre
em Recursos Hídricos e
Saneamento.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Selêude
Wanderley da
Nóbrega

Coorientador: Prof^o. Dr^o. Christiano
Cantarelli Rodrigues

Maceió
2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

A447a Almeida, Andréa Daniella Sampaio de.
Avaliação da associação de Processos Oxidativos Avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de corante reativo em meio aquoso / Andréa Daniella Sampaio de Almeida. – 2013.

90 f. ; il. tabs., gráfs.

Orientador: Selêude Wanderley da Nóbrega.

Co-orientador: Christiano Cantarelli Rodrigues.

Dissertação (mestrado em Engenharia : Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 82-90.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Adsorção. 3. Corante reativo.
I. Título.

CDU: 556.531544.3



Universidade Federal de Alagoas – UFAL
Centro de Tecnologia – CTEC
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamentos – PPGRHS



**AVALIAÇÃO DA ASSOCIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E
ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVO NA REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO EM MEIO
AQUOSO.**


ANDRÉA DANIELLA SAMPAIO DE ALMEIDA

Dissertação submetida à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas e aprovada no dia 09 de setembro do ano de 2013.


Banca Examinadora:


Prof.^a Dr.^a Selêude Wanderley da Nóbrega

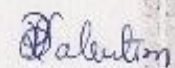
(Orientadora - PPGRHS/UFAL)


Prof. Dr. Cristiano Cantarelli Rodrigues

(Coorientador - PPGRHS/UFAL)


Prof.^a Dr.^a Karina Ribeiro Salomon

(PPGRHS-UFAL)


Prof.^a Dr.^a Iara Barros Valentim

(UFAL)

À Deus, à minha filha, ao meu esposo e aos meus pais...

Minhas fortalezas....

AGRADECIMENTOS

A Deus que através de sua força, renovou e fortaleceu os meus ideais, durante os momentos os quais pensei em desistir.

À Prof^a. Selêude Wanderley da Nóbrega, pela dedicação e pelo tempo prestados.

Ao Prof^o. Christiano Cantarelli Rodrigues, pela assistência dada durante a fase experimental da pesquisa.

Ao meu esposo Thiago e a minha filhinha Ana Letícia, pela compreensão da ausência durante o período de estudos.

Aos meus pais, Antonio e Deusdete, pela força e apoio, sempre cuidando tão bem da minha filha.

Aos amigos que conquistei durante este período de estudos e que espero estar sempre em contato após o curso.

A todos os professores do programa, que contribuíram durante esses anos com seus ensinamentos e experiências.

A CAPES pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste mestrado.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

O avanço tecnológico das indústrias têxteis tem levado ao surgimento de novos compostos orgânicos sintéticos, os quais são inseridos em grandes quantidades no meio ambiente, de maneira sucessiva, e quando não devidamente tratados causam sérios problemas ambientais. Objetiva-se com este trabalho avaliar o uso de dois Processos Oxidativos Avançados (POA), H_2O_2/UV e TiO_2/UV , utilizados de maneira isolada e combinada com a adsorção em carvão ativado, na degradação/remoção do corante reativo Remazol Azul Turquesa G133% (RAT) em meio aquoso. A solução aquosa foi produzida pela dissolução do corante comercial Remazol Azul Turquesa G133% em água destilada, na concentração de 100 mg/L. O pH desse meio foi ajustado, quando necessário, através da adição de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). O sistema experimental usado em todos os ensaios foi constituído por um reator de vidro, que operava em batelada. A fonte de radiação UV utilizada foi uma lâmpada de alta pressão de mercúrio, sem o seu bulbo exterior, localizada a uma altura de cerca de 5 cm da borda do reator. Neste estudo foram avaliadas as cinéticas de fotodegradação do corante pelos POA, bem como a influência das principais variáveis de cada processo sobre a degradação/mineralização/remoção do corante, tais como o pH do meio e as concentrações de H_2O_2 , TiO_2 e carvão ativado. Os resultados mostraram que, nas condições experimentais utilizadas, quando aplicados de forma isolada, o processo TiO_2/UV foi o mais eficiente, sendo a cinética de fotodegradação do corante representada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A associação da adsorção como pós-tratamento dos POA removeu uma quantidade bastante significativa da matéria orgânica remanescente desses processos, especialmente em pH mais ácido. A presença do carvão ativado no meio aquoso durante a aplicação dos POA, de um modo geral, foi mais eficiente na degradação/mineralização do corante do que quando aplicado como um pós-tratamento aos POA. O sistema que associou todos os processos ($H_2O_2/TiO_2/UV/ADS$) apresentou, nas condições experimentais testadas, o melhor desempenho em termos de descoloração e remoção de Carbono Orgânico Total (COT) do meio, demonstrando ser esta associação uma técnica bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, carvão ativado, Remazol Azul Turquesa G133%.

ABSTRACT

The technological advancement of the textile industries has led to the emergence of new synthetic organic compounds, which are inserted in large amounts in the environment, successively, and when not properly treated cause serious environmental problems. Objective with this study was to evaluate the use of two Advanced Oxidation Processes (AOP), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and TiO_2/UV used in isolation and combined with adsorption on activated carbon, the degradation/removal of reactive dye Remazol Turquoise Blue G133% (RAT) in an aqueous medium. The aqueous solution was produced by dissolving commercial Remazol Turquoise Blue G133% in distilled water at a concentration of 100 mg/L. The pH of this medium was adjusted, where necessary by adding a solution of sulfuric acid (H_2SO_4). The experimental system used in all experiments was composed of a glass reactor, which operated in batch. The source of UV lamp used was high pressure mercury without their outer bulb, located at a height of about 5cm from the edge of the reactor. In this study the kinetics of photodegradation of the dye were evaluated by the AOP, and the influence of the main variables of the process on the degradation/mineralization/removal of the dye, such as medium pH, and concentrations of H_2O_2 , TiO_2 and activated carbon. The results showed that under the experimental conditions used, when applied separately, the process TiO_2/UV was the most effective, with the photodegradation kinetics of the dye represented by the kinetic model of pseudo-second order. The combination of adsorption and post-treatment AOP removed quite a significant amount of the remaining organic matter such processes, especially in the more acidic pH. The presence of activated carbon in the aqueous medium during the application of the AOP, in general, was more efficient in the degradation/mineralization of the dye which when applied as a post-treatment of the AOP. The system that linked all processes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{ADS}$) presented under the experimental conditions tested, the best performance in terms of discoloration and removal of Total Organic Carbon (TOC) of the medium, demonstrating that this association a promising technique for the treatment of textile effluents.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, activated carbon, Remazol Turquoise Blue G133%.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Grupo cromóforo ftalocianina de cobre	22
Figura 2 – Grupo reativo sulfatoetilsulfona	22
Figura 3 – Técnicas de remoção de corantes	23
Figura 4 – Estrutura molecular do corante Remazol Azul Turquesa G133%	41
Figura 5 – Desenho esquemático da sequência dos principais ensaios experimentais	42
Figura 6 – Desenho esquemático do sistema experimental	43
Figura 7 – Influência da concentração do TiO_2 e do pH inicial do meio aquoso sobre a adsorção do corante	48
Figura 8 – Cinéticas de (a) descoloração e de (b) remoção de COT do meio aquoso pelo processo de adsorção em TiO_2	51
Figura 9 – Efeito da pré-adsorção em TiO_2 na cinética de (a) descoloração e de (b) mineralização do corante pelo processo TiO_2/UV	52
Figura 10 – Influência da radiação UV na degradação do corante	53
Figura 11 – Efeito do pH inicial do meio reacional e da concentração de TiO_2 na cinética de descoloração do efluente pelo processo TiO_2/UV	54
Figura 12 – Efeito do pH inicial do meio reacional e da concentração de TiO_2 na cinética de mineralização do efluente pelo processo TiO_2/UV	55
Figura 13 – Cinética de descoloração do efluente pelo processo TiO_2/UV e os respectivos ajustes ao modelo de segunda ordem	58
Figura 14 – Remoção de (a) cor e (b) COT através da adsorção em carvão ativado	60
Figura 15 – Remoção de COT através do processo fotocatalítico seguido de adsorção em carvão ativado (TiO_2/UV + ADS)	63
Figura 16 – Remoção de cor através do processo fotocatalítico seguido de adsorção em carvão ativado (TiO_2/UV + ADS)	64
Figura 17 – Remoções de cor e COT através dos processos fotocatalíticos e suas associações com a adsorção em carvão ativado (TiO_2/UV + ADS e $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{ADS}$)	65

Figura 18 – Efeito do pH e da concentração de H_2O_2 na remoção de (a) cor e de (b) COT do meio aquoso	67
Figura 19 – Cinética de descoloração pelo processo H_2O_2/UV e os respectivos ajustes ao modelo de pseudo-primeira ordem	69
Figura 20 – Remoção de COT através do processo H_2O_2/UV seguido da adsorção em carvão ativado ($H_2O_2/UV + ADS$)	71
Figura 21 – Remoção de cor através do processo H_2O_2/UV seguido da adsorção em carvão ativado ($H_2O_2/UV + ADS$)	72
Figura 22 – Cinética de descoloração do meio aquoso pelos processos H_2O_2/UV e $H_2O_2/UV/ADS$	74
Figura 23 – Cinética de remoção da matéria orgânica do meio aquoso pelos processos H_2O_2/UV e $H_2O_2/UV/ADS$	75
Figura 24 – Remoção de cor e COT através da associação dos processos H_2O_2/UV e adsorção em carvão ativado	77
Figura 25 – Remoções de cor e COT obtidas para diferentes combinações entre os processos	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos corantes, características e aplicação	21
Tabela 2 – Parâmetros de processos que afetam o sistema H ₂ O ₂ /UV	26
Tabela 3 – Principais características do corante Remazol Azul Turquesa G133% .	42
Tabela 4 – Características do dióxido de titânio	44
Tabela 5 – Características das amostras de carvão ativado	45
Tabela 6 – Constantes cinéticas e coeficientes de correlação (R ²) obtidos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem	58
Tabela 7 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para descoloração por H ₂ O ₂ /UV	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	Efluentes têxteis	18
3.2	Processos Oxidativos Avançados (POA)	23
3.2.1	H ₂ O ₂ /UV	24
3.2.2	TiO ₂ /UV	30
3.3	Adsorção em carvão ativado	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1	H₂O₂/UV	42
4.2	TiO₂/UV	42
4.3	Adsorção	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1	Fotólise direta (UV)	46
5.2	TiO₂	46
5.2.1	Adsorção com TiO ₂	46
5.2.2	Cinéticas de descoloração e de remoção do COT por adsorção em TiO ₂	49
5.2.3	TiO ₂ /UV	50
5.3	Adsorção em carvão ativado	58
5.3.1	Adsorção em carvão ativado e sua associação com o processo TiO ₂ /UV (TiO ₂ /UV + Adsorção)	61

5.3.2	Adsorção em carvão ativado como co-tratamento ao processo TiO ₂ /UV (TiO ₂ /UV/Adsorção)	63
5.4	H₂O₂	65
5.4.1	H ₂ O ₂ /UV	65
5.4.2	H ₂ O ₂ /UV e sua associação com a adsorção em carvão ativado (H ₂ O ₂ /UV + Adsorção)	70
5.4.3	H ₂ O ₂ /UV/Carvão ativado	73
6	CONCLUSÕES	79
7	SUGESTÕES	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, do ponto de vista ambiental, tem se destacado dentre os diversos setores industriais devido à sua capacidade de gerar grandes volumes de efluentes líquidos, os quais, quando não devidamente tratados são potencialmente geradores de problemas referentes à poluição ambiental, especialmente no âmbito dos recursos hídricos.

Neste sentido, vários são os estudos destinados a avaliar os mais diferentes processos de remoção e/ou degradação dos corantes contidos nestes efluentes. Dentre esses estudos, os processos oxidativos avançados (POA) e a adsorção em carvão ativado têm tido especial destaque por apresentarem taxas de degradação/remoção bastante significativas, conforme exemplificado em diferentes estudos apresentados na literatura (ASADULLAH et al., 2010; BALI et al., 2004; BANSAL et al., 2010; CISNEIROS et al., 2002; JUANG et al., 2010; MOZIA et al., 2007; ÖNAL, 2006; RAUF et al., 2011; SAHEL et al., 2010).

Os POA são caracterizados pela geração de radicais livres altamente reativos, tais como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais apresentam baixa seletividade, podendo atacar uma grande diversidade de moléculas orgânicas. Esses radicais podem ser gerados, por exemplo, a partir de diferentes agentes oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o semiconductor dióxido de titânio (TiO_2), na presença da radiação ultravioleta (UV).

Entre os diferentes POA, a oxidação química usando radiação ultravioleta na presença de dióxido de titânio (TiO_2/UV), parece ser a mais promissora (GUPTA et al., 2012) e tem sido amplamente estudada no tratamento de efluentes têxteis nos últimos anos, conforme os trabalhos recentemente publicados na literatura (BANSAL et al., 2010; CERVANTES et al., 2009; GUPTA et al., 2012; JUANG et al., 2010; KHATAEE et al., 2009; LIU et al., 2010).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a fotoativação de um semiconductor (geralmente TiO_2) por luz solar ou artificial. Um semiconductor é caracterizado por possuir bandas de valência e bandas de condução, sendo a região entre elas chamada de *bandgap*. Quando um semiconductor é irradiado com radiação ultravioleta, a uma energia maior que sua energia de *bandgap*, são gerados elétrons

(e_{CB}^-) na banda de condução e lacunas (h_{VB}^+) na banda de valência. Os elétrons foto gerados podem reagir tanto com o corante quanto com aceptores de elétrons, por exemplo, moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água, gerando um superóxido O_2^- . As lacunas foto geradas podem oxidar a molécula orgânica formando R^+ , ou reagir com OH^- ou H_2O oxidando estas espécies a $\bullet OH$, um agente oxidante muito forte capaz de oxidar a maioria dos corantes (CERVANTES et al., 2009).

O POA no qual se emprega o peróxido de hidrogênio na presença da radiação UV (H_2O_2/UV) vem sendo bastante estudado na descoloração e mineralização de corantes em meio aquosos (ALEBOYEH et al., 2012; ARAÚJO et al., 2006; HAJI et al., 2011; SHU e CHANG, 2005; MALIK e SANYAL, 2004; NEAMTU et al., 2002). Segundo Araújo et al. (2006), neste processo os radicais hidroxila ($\bullet OH$) são diretamente gerados pela fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio da radiação UV. A fotólise do H_2O_2 pela radiação UV gera dois radicais hidroxila, que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples, podendo levar à degradação completa a maioria dos contaminantes orgânicos.

No entanto, apesar da maioria dos estudos demonstrarem uma completa descoloração dos efluentes têxteis pelo uso dos POA, a mineralização total dos corantes frequentemente não ocorre, havendo a geração de produtos intermediários, muitas vezes com toxicidade superior ao seu precursor. Nestes casos, é necessário e recomendável o uso de um pós-tratamento. A adsorção, um processo bastante estudado e usado como técnica de tratamento de efluentes em geral, pode ser usada com essa finalidade. Neste caso, os produtos intermediários podem ser mais favoravelmente adsorvidos que os compostos originais, dada à menor complexidade das suas estruturas, facilitando a retenção destas nos poros do adsorvente.

Na adsorção a escolha do adsorvente é um dos fatores determinante para se alcançar alta eficiência no processo. Dentre os vários tipos de sólidos adsorventes, o carvão ativado é o mais versátil e tem sido usado no tratamento de efluentes em geral, tais como aqueles oriundos do setor têxtil, conforme mostram vários trabalhos publicados na literatura (KAVITHA e NAMASIVAYAM, 2008; MEZOHEGYI et al., 2012; ÓRFÃO et al., 2006; THINAKARAN et al., 2008; WANG, 2012).

Neste sentido, este trabalho estudou a utilização dos POA, H_2O_2/UV e TiO_2/UV , e a associação destes com a adsorção em carvão ativado na degradação/remoção de corante têxtil em meio aquoso, nomeadamente o corante reativo Remazol Azul Turquesa G 133% (RAT), como forma de contribuir para a melhoria do controle da poluição dos recursos hídricos, provocada por efluentes têxteis, através da implementação de novas formas de tratamento destes tipos de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral avaliar o uso dos processos oxidativos avançados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV) utilizados de maneira isolada e combinada com a adsorção em carvão ativado, sendo esta utilizada como co-tratamento e pós-tratamento aos POA, na degradação/remoção do corante reativo Remazol Azul Turquesa G133% em meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Determinar e avaliar as cinéticas e seus parâmetros de descoloração e mineralização do corante pelo uso isolado de cada um dos processos oxidativos avançados:

- UV/ H_2O_2 ;
- UV/ TiO_2 .

- Realizar testes de adsorção utilizando-se também o TiO_2 como adsorvente para comparação dos resultados da adsorção em carvão ativado;

- Avaliar a influência das principais variáveis de cada processo sobre a degradação/mineralização/remoção do corante em meio aquoso:

- UV/ H_2O_2 - pH do meio aquoso e concentração do H_2O_2 ;
- UV/ TiO_2 - pH do meio aquoso e concentração do TiO_2 ;
- Adsorção em TiO_2 – pH do meio aquosos e concentração do TiO_2 ;
- Adsorção em carvão ativado - pH do meio aquoso e tipo do carvão.

- Avaliar o desempenho de cada processo aplicado de forma isolada na descoloração e mineralização do corante;

- Realizar ensaios complementares, diversificando as combinações entre as

substâncias utilizadas nos processos;

- Avaliar comparativamente os resultados obtidos em todos os ensaios realizados de modo a identificar qual processo e/ou combinação, com suas respectivas condições, que maximiza a eficiência de degradação/mineralização/remoção do corante em estudo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste item será apresentada uma breve revisão da literatura referente aos processos de tratamento utilizados neste estudo e aplicados, mais especificamente, no tratamento de efluentes têxteis.

3.1 Efluentes têxteis

A poluição ambiental provocada por efluentes industriais vem aumentando gradativamente ao longo das últimas décadas, tornando-se um grave problema de ordem social e ambiental. Nesse contexto, destacam-se as indústrias têxteis as quais geram altos volumes de efluentes líquidos contendo diferentes produtos tóxicos. Este setor é caracterizado por consumir grande volume de água e utilizar diversos tipos de produtos químicos em seus processos, como por exemplo, nos processos de desengomagem, lavagem, branqueamento, tinturaria, estamparia e acabamento, causando dessa forma, um aumento significativo no volume de efluentes gerados que, quando não tratados adequadamente, conseqüentemente, colaboram para o acréscimo dos níveis de contaminantes em águas naturais

Os efluentes deste setor industrial além de possuir uma composição bastante variada, contendo compostos orgânicos e inorgânicos, têm como principal característica a presença da cor. De acordo com Barreto et al. (2011), isto se deve ao fato de que uma grande quantidade de corantes é liberada como efluente durante o processamento têxtil, devido à sua incompleta fixação às fibras.

De acordo com Fernandéz et al. (2010), corantes orgânicos são usados em uma ampla gama de aplicações industriais como por exemplo, têxtil (o mais importante), produtos alimentícios, cosméticos, produtos farmacêuticos ou de impressão de papel, o que significa que eles são frequentemente encontrados em águas residuárias industriais.

Existem mais de 100.000 corantes disponíveis comercialmente, a maioria dos quais são difíceis de descolorir, devido à sua estrutura complexa e origem sintética. Eles são propositadamente produzidos para resistir ao desbotamento por exposição

ao suor, luz, água e agentes oxidantes, e, como tal, são muito estáveis e difíceis de degradar (NIGAM et al., 2000).

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (SALEM, 1995 apud KIMURA et al., 1999). Além disso, os grupos auxocromos sulfônicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a afinidade pelas fibras no processo de tingimento (KIMURA et al., 1999).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GARATINI e ZANONI, 2000).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil ou de acordo com sua estrutura química. As principais classes de corantes segundo o modo de fixação à fibra e suas características são apresentados na Tabela 1.

Entre as distintas classes de corantes fabricados para processos de tingimento, os corantes reativos estão entre os mais utilizados mundialmente devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e a estamparia do algodão. De acordo com Koroishi et al. (2000 apud ROCHA et al., 2012), são compostos que contêm um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato.

Tabela 1 - Classificação dos corantes, características e aplicação

CLASSES	CARACTERÍSTICAS	APLICAÇÃO
Reativos	Alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra.	Algodão, lã e celulose.
Diretos	Compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de van der Waals.	Algodão e viscose.
Azóicos	Compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento.	Fibras celulósicas.
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água.	Lã e seda.
Básicos	Corantes catiônicos.	Fibras acrílicas.
À cuba	Praticamente insolúveis em água, porém são aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, do corante sobre a fibra.	Algodão.
De enxofre	Compostos macromoleculares altamente insolúveis em água.	Fibras celulósicas.
Dispersivos	Insolúveis em água.	Fibras sintéticas.
Pré-metalizados	Presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.	Fibras proteicas e poliamida.

Fonte: Adaptada de Guaratini e Zanoni (2000)

A estrutura de um corante reativo é composta por três partes (SMITH, 1992 apud BELTRAME, 2006):

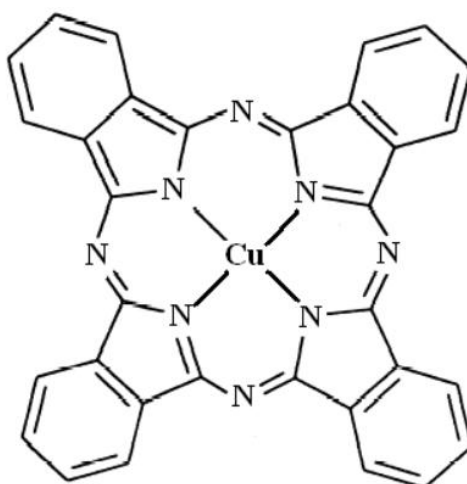
- Grupo cromóforo: responsável pela cor;
- Grupo solubilizante: responsável pela solubilidade, grau de migração, substantividade e lavabilidade;
- Grupo reativo: caracterizam os corantes reativos e são responsáveis pela reatividade com a fibra.

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se

processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose (GUARATINI e ZANONI, 2000).

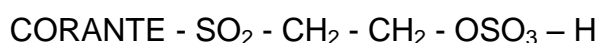
Especificamente, o corante Remazol Azul Turquesa possui como grupo cromóforo a ftalocianina de cobre (Figura 1) e como grupo reativo o sulfatoetilsulfona (Figura 2). De acordo com Beltrame (2006), o grupo ftalocianina é provavelmente a classe mais estável entre todas as utilizadas, assumindo tonalidades verdes ou azuis, dependendo de seus substituintes sendo, a maior parte destes corantes, complexos metálicos de cobre por apresentarem boas propriedades de cor e resistência.

Figura 1 – Grupo cromóforo ftalocianina de cobre



FONTE: Adaptada de Beltrame (2006)

Figura 2 – Grupo reativo sulfatoetilsulfona



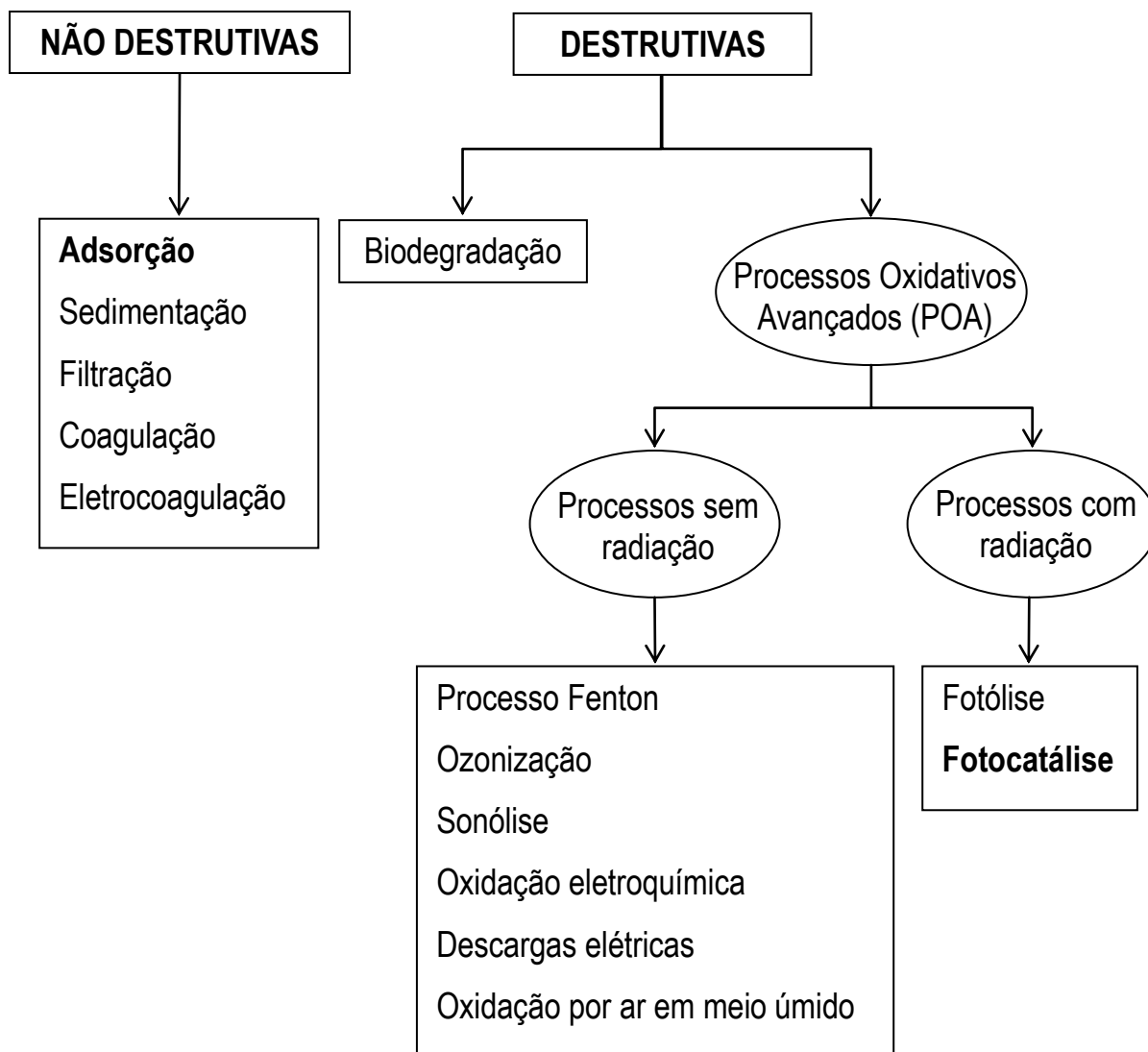
FONTE: Beltrame (2006)

As propriedades inerentes dos corantes reativos de ftalocianina, tais como solidez da cor, estabilidade e resistência para a degradação oxidativa, fazem a remoção de cor de efluentes têxteis que contêm esse tipo de corante, uma tarefa

particularmente difícil. Estes corantes são altamente solúveis em água e resistentes à degradação biológica sob condições aeróbias. Além disso, são potencialmente mutanogênicos e sua toxicidade se deve ao fato da presença de metais em sua constituição (Cu e Ni) (MATTHEWS et al., 2009).

É possível observar na literatura que diversas técnicas de tratamento de efluentes vêm sendo estudadas e aplicadas no tratamento dos efluentes têxteis. A Figura 3 apresenta um esquema das técnicas mais comuns usadas para remover corantes de águas residuárias.

Figura 3 – Técnicas de remoção de corantes



Fonte: Adaptada de Fernández et al. (2010)

Nas últimas décadas, vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de tratar efluentes têxteis, os quais envolvem os mais diferentes processos, em especial os processos oxidativos avançados e a adsorção em carvão ativado.

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) representam uma tecnologia atrativa para destruir contaminantes orgânicos que são dificilmente tratados por processos físico-químicos ou biológicos convencionais. De acordo com Nogueira e Jardim (1998) esses processos são baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), agente altamente oxidante. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$), os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como CO_2 e água. Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem radiação ultravioleta. Entre estes, podem-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou Foto-Fenton) e semicondutores como o dióxido de titânio (fotocatálise heterogênea).

Segundo Pirkanniemi e Sillanpää (2002), nos processos homogêneos o catalisador e a solução se encontram combinados em uma mesma fase, e os processos de separação necessitam ser adaptados, representando um problema em potencial, pois em muitos casos a separação seria técnica e/ou economicamente inviável. Já nos processos heterogêneos, o catalisador e a solução se encontram em fases diferentes, propiciando uma maior facilidade na separação.

Embora os processos oxidativos sejam, geralmente, os preferidos no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstrado que esses processos podem, sob certas condições, produzir substâncias recalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (GULYAS, 1992 apud TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Em geral, os POA são muito flexíveis, podendo ser aplicados no tratamento de águas e efluentes em geral. Contudo, segundo Silva e Jardim (2006), as eficiências desses processos dependem da natureza química do efluente a ser

tratado, tais como, pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO) e a presença de sequestradores de radicais.

De acordo com Teixeira e Jardim (2004), o tratamento de efluentes líquidos através dos POA tem se mostrado uma tecnologia eficiente, com destruição completa dos contaminantes, versátil e de custo compatível. Entretanto, ainda segundo estes autores, os POA não devem ser vistos como uma solução única para o tratamento de toda e qualquer matriz ambiental contaminada. Desta maneira, muitas vezes torna-se essencial à utilização de um pós-tratamento para que esses contaminantes sejam completamente removidos, sendo neste caso, a adsorção em carvão ativado uma técnica potencialmente utilizada.

Nos itens a seguir será apresentada uma breve descrição dos processos oxidativos avançados, H_2O_2/UV e TiO_2/UV , além da adsorção em carvão ativado, os quais foram utilizados de forma individual e combinada na degradação/remoção do corante Remazol Azul Turquesa G 133% em meio aquoso.

3.2.1 H_2O_2/UV

O peróxido de hidrogênio quando usado isoladamente, não possui poder oxidante suficiente para destruir poluentes de difícil oxidação, como os corantes. Entretanto, quando ativado pela adição de sais de ferro solúvel (Fe^{2+}), radiação ultravioleta ou ozônio, produz radical hidroxila ($\cdot OH$), com poder oxidante muito superior (BELTRAME, 2006).

No processo H_2O_2/UV a formação do radical hidroxila se dá a partir da fotólise direta do peróxido de hidrogênio, segundo a Equação 1.

(1)

Segundo Amorim et al. (2009), o mecanismo mais aceito para a degradação de um composto orgânico genérico (R) pelo radical hidroxila pode ser representado de acordo com as Equações 2 a 5.

(2)

(3)

(4)

(5)

Segundo Lira (2006), o sucesso do uso do sistema H_2O_2/UV depende basicamente, das propriedades do efluente a ser tratado e das condições operacionais empregadas, conforme apresentado na Tabela 2, sendo as condições ótimas definidas para cada caso através de estudos de tratabilidade.

Tabela 2 – Parâmetros de processos que afetam o sistema H_2O_2/UV

Categorias	Parâmetros
Características do efluente	pH, absorvância, estrutura química e concentrações de contaminantes, sequestradores de radicais livres, cor, turbidez.
Condições operacionais	pH, temperatura, dose de oxidante, espectro de emissão da lâmpada e intensidade, tempo de residência, modo de operação (batelada, contínuo com ou sem reciclo), transmissividade de UV, objetivos do tratamento.

Fonte: Lira (2006)

A absorção da radiação UV pelos compostos presentes no efluente, bem como a geração do radical $\bullet OH$ a partir do H_2O_2 são determinantes para a eficiência do processo H_2O_2/UV . Dessa forma, a radiação UV absorvida por qualquer outra substância que não seja H_2O_2 deve ser minimizada, uma vez que a oxidação resultante da fotólise direta da matéria orgânica é pequena em relação à oxidação provocada pelos radicais hidroxila formados a partir de H_2O_2 (LIRA, 2006).

Segundo Nagel-Hassemer et al. (2012), o processo H_2O_2/UV apresenta algumas vantagens como a completa miscibilidade com a água, estabilidade e disponibilidade comercial, baixos custos de investimento, além de não apresentar problemas de transferência de fase.

A oxidação química utilizando-se o peróxido de hidrogênio associado à radiação ultravioleta é uma técnica que vem sendo amplamente pesquisada no tratamento de efluentes têxteis. Shu e Chang (2005) destacam que a maioria dos estudos está direcionada principalmente ao tratamento de corantes do tipo azo, havendo poucas pesquisas que envolvem a descoloração de outros corantes através do processo H_2O_2/UV , além do que pouca atenção tem sido dada à descoloração de corantes de ftalocianina por meio de processos oxidativos avançados (POA).

Nos parágrafos a seguir serão apresentados alguns estudos referentes à degradação/mineralização de corantes através do processo H_2O_2/UV .

Galindo e Kalt (1998) estudaram a oxidação de azo corantes pelo processo H_2O_2/UV e constataram que estes corantes podem ser efetivamente degradados por este método. Em suas experiências os valores das concentrações dos corantes foram fixados, na maioria dos casos, em $5,7 \times 10^{-5}$ mol/L, estando este valor, segundo os autores, dentro da faixa de concentrações típicas de efluentes têxteis. Peróxido de hidrogênio foi usado em excesso, quando comparado ao corante. Neste estudo eles observaram que o processo, de um modo geral, foi mais efetivo em meio ácido (pH entre 3 e 4) e que a cinética de degradação depende das concentrações iniciais do corante e do H_2O_2 , bem como do pH do meio, sendo a influência da temperatura do meio reacional pouco significativa.

Georgiou et al. (2002) realizaram ensaios de degradação empregando o referido método em soluções de corantes reativos do tipo azo e em um efluente têxtil. Foram testados, de acordo com os autores, os cinco tipos de azo corantes reativos mais utilizados no mercado (*Levafix Yellow E-3GA*, *Levafix Red ERN*, *Levafix Blue EBNA*, *Remazol Red RR* e *Remazol Black RB*), os quais foram usados para preparar diferentes soluções com concentração inicial de corante igual a 100 mg/L. Os resultados deste estudo mostraram que nas soluções, a descoloração foi completa nos primeiros 20-30 minutos de radiação enquanto que a destruição quase

total dos anéis aromáticos, com redução de 80% do TOC, foi obtida apenas após 2 horas. Já no efluente real a remoção completa da cor foi obtida em um tempo inferior a 1 hora de radiação e, 90% dos anéis aromáticos juntamente com 70% da DQO foram removidos após 2 horas de radiação. Os autores concluíram que o processo H_2O_2/UV demonstrou significativa capacidade para degradar completamente e mineralizar os azo corantes reativos pesquisados.

Neamtu et al. (2002) investigaram a fotodegradação de três corantes azo reativos por meio do processo H_2O_2/UV , sendo as concentrações iniciais das soluções de 100 mg/L e as concentrações de H_2O_2 variadas (0,0; 1,0; 5,0; 10,0; 24,5; 49,0 e 98 mM). Neste estudo obtiveram, após 60 min de reação, uma descoloração superior a 99% para as três soluções de corantes, usando uma concentração inicial de H_2O_2 igual a 24,5 mM e constataram que uma dosagem de peróxido superior a esta não é rentável para o processo. Entretanto, em se tratando da mineralização, os resultados obtidos foram menos significativos, atingindo-se valores da ordem de 50-82% para um mesmo tempo de reação. Observaram ainda que devido à produção de ânions, ácidos orgânicos e inorgânicos o pH variou de 6,22 – 6,90 a 3,38 – 4,44 durante o tempo de radiação que foi de 60 minutos. Os resultados provaram também que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem representa bem os dados experimentais. Diante destes resultados concluíram que o processo UV/H_2O_2 pode ser um método de pré-tratamento adequado para a descoloração global e desintoxicação de efluentes provenientes de processos de tingimento e de acabamento de produtos têxteis, uma vez que as condições ótimas de operação sejam estabelecidas.

Nagel-Hassemer et al. (2005) investigaram a remoção da cor de um efluente têxtil sintético, através da oxidação por via úmida ativada utilizando-se o processo H_2O_2/UV . O efluente foi produzido a partir da mistura de três corantes reativos comerciais e posterior diluição, cuja concentração total usada nos ensaios era de 16,6 mg/L. A fotodegradação foi realizada em batelada em um reator equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão. Três diferentes doses de peróxido de hidrogênio (15, 30 e 45 mg/L) foram testadas em amostras com pH 7 e pH 11. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que a degradação da cor seguiu uma cinética de primeira ordem, alcançando uma eficiência de remoção de mais de 90% em apenas 10 minutos de radiação UV, para todas as concentrações

de H_2O_2 . Os autores concluíram que o processo UV/ H_2O_2 é uma técnica promissora na redução da cor e dos compostos aromáticos em efluentes têxteis.

Shu e Chang (2005) estudaram a descoloração e mineralização de um corante de ftalocianina proveniente de indústria têxtil, usando o processo H_2O_2 /UV. Os resultados experimentais mostraram que este processo foi viável tanto para a descoloração, quanto para a mineralização de águas residuárias contendo este tipo de corante, alcançando-se nos primeiros 30 minutos de reação, 90% de descoloração e 74% de remoção de COT, levando em consideração as seguintes condições operacionais: concentração inicial de corante de 20 mg/L, fonte de radiação UV de 560 W, concentração de H_2O_2 de 116,32 mM e pH igual a 8,9. Os autores observaram que a cinética de descoloração é bem representada pelo modelo cinético de pseudo-primeira e que uma comparação entre as constantes cinéticas de descoloração do corante de ftalocianina com as de um determinado azo corante permitiram concluir que a constante de descoloração do corante de ftalocianina foi cerca de 10 vezes menor que a do azo corante (no mesmo reator e nas mesmas condições de funcionamento), implicando que o corante de ftalocianina foi mais difícil de ser descolorido, quando comparado ao outro corante, sob as mesmas condições operacionais.

Araújo et al. (2006) realizaram um estudo de degradação de dois azo corantes reativos, nomeadamente o Azul Marinho Drimarene X-GN150 e o Vermelho Drimarene X-6BN 150, pelo processo H_2O_2 /UV, utilizando cinco doses diferentes de H_2O_2 (0 mM, 5 mM, 10 mM, 20 mM e 30 mM) e uma concentração inicial de corante igual a 100 mg/L. Os resultados obtidos mostraram que a concentração de H_2O_2 de 20 mM é eficaz para descolorir os referidos corantes, sendo que o uso de uma dosagem de peróxido de hidrogênio superior a este valor não apresentou resultados efetivos. Os resultados permitiram ainda comprovar que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem representa bem os dados experimentais e que os radicais livres $OH\cdot$ são capazes de oxidar o grupamento azo ($N=N$), reduzindo a cor e a concentração dos corantes reativos na solução, além de oxidar a carga orgânica gerada, reduzindo a Demanda Química de Oxigênio em valores acima de 90%.

Haji et al. (2011) investigaram a degradação do corante *Methyl Orange* (MO) usando o POA H_2O_2 /UV, bem como a degradação do MO na ausência do peróxido

de hidrogênio. Constataram que a presença de H_2O_2 nas soluções de MO acelerou o processo de degradação do corante, uma vez que a degradação completa foi alcançada em apenas 3 min ao adicionarem 0,1 mL de solução aquosa de H_2O_2 , com concentração de 0,078 mM, a 20 mL de solução contendo o corante MO. Já na ausência de H_2O_2 obtiveram apenas 26% de degradação deste mesmo corante em um período de 4 horas. A partir desses resultados concluíram que o referido POA é uma técnica viável para a descoloração de soluções aquosas contendo o corante MO.

Nagel-Hassemer et al. (2012) utilizaram o processo H_2O_2/UV como pós-tratamento para remoção de cor em efluentes têxteis tratados biologicamente. Os ensaios foram realizados em batelada cujo efluente era proveniente de uma indústria têxtil, na qual os corantes utilizados em seu processamento eram reativos, ácidos e dispersos. Diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio (100, 150, 200, 250, 350 e 500 mg/L) foram usadas de forma a se obter uma concentração ideal de oxidante, para um tempo de radiação UV de 60 minutos. Ao aplicarem uma concentração de 250 mg/L de H_2O_2 , o referido processo apresentou eficiência de remoção de cor de 96%, evidenciando a degradação dos corantes, além de uma remoção de 84% de compostos aromáticos, 56% de COT, 90% de SST e 23% de turbidez remanescentes. Em relação ao pH e à condutividade, os autores consideraram os resultados consistentes, pois verificaram uma diminuição do pH e um aumento da condutividade durante o processo fotoquímico, indicando que houve uma evolução de espécies iônicas na solução (o pH do efluente tratado biologicamente se encontrava em torno de 7,50 e após o processo oxidativo passou para 7,10). Ao analisar todos os seus resultados os autores concluíram que o processo fotoquímico aplicado após o tratamento biológico foi bastante efetivo, visto que as concentrações dos parâmetros já se encontravam reduzidas, sendo necessária uma pequena concentração de oxidante. Além disso, a reutilização desse efluente tratado no processo industrial levaria a uma redução significativa no consumo de água e teria um impacto ambiental e econômico positivos.

3.2.2 TiO₂/UV

Entre os POA, os processos fotocatalíticos heterogêneos utilizando materiais semicondutores merecem destaque por se apresentarem como métodos eficientes e bastante gerais para a decomposição de poluentes orgânicos em meio aquoso, conforme pode ser observado nos estudos de Barakat (2011), Bergamini et al. (2009), Brito et al. (2007), Liu et al. (2010), Liu et al. (2012), Martínez et al. (2011), Martínez et al. (2013), Moraes et al. (2000), Quiñones et al. (2010), Stefanov et al. (2011), entre outros.

Dentre os diversos catalisadores semicondutores mencionados na literatura, tais como TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, SiO₂ e Al₂O₃ ou ZnS, CdS e V₂O₅, o mais ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes é o dióxido de titânio (TiO₂) (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Isso se deve ao fato do TiO₂ apresentar as seguintes características: natureza não tóxica, foto-estabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

O termo fotocatalise (fotoquímica + catálise) pode ser definido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. Para Sauer (2002), o princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons) sendo a região entre elas chamada de “*bandgap*”. De acordo com Teixeira e Jardim (2004), a energia de “*bandgap*” é a energia mínima necessária para que haja a excitação do elétron e que este seja transferido de uma banda de menor para outra de maior energia.

A fotocatalise heterogênea apresenta cinco etapas básicas: transferência dos reagentes da fase fluida para a superfície do catalisador; adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; reações na fase adsorvida; dessorção dos produtos finais e remoção destes da fase fluida (HERRMANN, 2010a; RAUF et al., 2011).

O mecanismo detalhado desse processo tem sido recentemente discutido na literatura (HERRMANN, 2010a e b). Entretanto, Konstantinou e Albanis (2004) resumem a degradação fotocatalítica dos corantes, via TiO₂/UV, da seguinte forma:

quando uma suspensão aquosa do semicondutor TiO_2 é submetida a radiação UV, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução, produzindo pares de elétron-lacuna (Equação 6). Os elétrons fotogerados (e_{CB}^-) poderão reduzir o corante (Equação 13) ou reagir com aceptores de elétrons, tais como, moléculas de oxigênio (O_2) adsorvidas na superfície do catalisador ou dissolvidas na água, produzindo o radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Equação 9). As lacunas fotogeradas (h_{VB}^+) podem oxidar a molécula orgânica (Equação 12) ou reagir com a água ou a hidroxila (OH^-) oxidando-as a radicais $\text{OH}\bullet$ (Equações 7 e 8). Estes, juntamente com outras espécies altamente oxidantes, são os responsáveis pela degradação fotocatalítica heterogênea de substratos orgânicos, tais como os corantes. Dessa forma, as reações mais relevantes que ocorrem na superfície do catalisador, responsáveis pela degradação do corante, são apresentadas a seguir:

(6)

(7)

(8)

(9)

(10)

(11)

(12)

(13)

Segundo Evgenidou et al. (2005), dentre os POA esse processo é um dos mais promissores, uma vez que já foi usado com sucesso na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos e podem ser operados em condições ambiente com a utilização da radiação solar.

Os trabalhos apresentados nos parágrafos a seguir demonstram o potencial do uso do processo TiO_2/UV no tratamento de efluentes têxteis.

Moraes et al. (2000) avaliaram a eficiência do processo fotocatalítico (TiO_2/UV) em efluente contendo corantes reativos, baseados na redução de COT, cor e toxicidade aguda. Para a realização desses experimentos foram colocados 200 mL de efluente em pH 11 e 200 mg de TiO_2 em um fotoreator com capacidade de 250 mL, sendo o tempo total do tratamento de 60 minutos. Obtiveram após 60 minutos de tratamento, uma redução de cor e de COT iniciais, de aproximadamente 90% e 50%, respectivamente, e redução da toxicidade aguda (expressa como inibição respiratória de culturas de *Escherichia coli*) de cerca de 50%. Através dos resultados, perceberam que o processo fotocatalítico promoveu uma descoloração rápida e uma redução efetiva de TOC, sendo uma alternativa interessante, principalmente para aplicação em compostos muito recalcitrantes.

Liu et al. (2006) estudaram a remoção de corante em águas residuárias através do processo TiO_2/UV , e avaliaram as taxas de remoção do corante, da cor e de mineralização do *C. I. Acid Yellow 17* em várias concentrações iniciais de corante (25, 50, 100 e 150 mg/L) e pH inicial do meio (3,0; 5,6; 7,0 e 11,0). Estes autores observaram que para obter as maiores remoção do corante, descoloração e mineralização, foram requeridos baixo pH inicial do meio, alta intensidade de luz e baixa concentração de corante.

Brito et al. (2007) estudaram o pós-tratamento de um efluente têxtil contendo corantes reativos e previamente tratado por lodos ativados, através do processo TiO_2/UV . Utilizando as condições otimizadas para o processo (concentração do TiO_2 igual 1,4 g/L; fluxo de ar igual 150 mL/s; temperatura de 55 °C e tempo de reação igual a 240 min), foi possível verificar alta eficiência na redução da cor do efluente (92%), bem como 65% de redução de DQO (65%), 40% de DBO e 29,3% de COT. Diante destes resultados, os autores concluíram que o processo fotocatalítico apresentou alta eficiência na redução de cor e degradação de corantes recalcitrantes, quando comparado aos processos biológicos, mostrando um grande potencial como um método de pós-tratamento de efluentes da indústria têxtil.

Saquib et al. (2008) estudaram a degradação fotocatalítica de dois corantes, CI Fast Green FCF (1) e CI Acid Blue 1 (2), em suspensões aquosas de dióxido de

titânio, sob condições variadas. Essa degradação foi avaliada através do monitoramento da variação da concentração do corante ao longo do tempo de radiação, utilizando a técnica de espectroscopia de UV. As diversas condições estudadas incluíram diferentes tipos de TiO_2 , pH inicial do meio, concentração do catalisador, concentração do substrato e presença de diferentes aceptores de elétrons, tais como peróxido de hidrogênio, bromato de potássio e persulfato de amônio, além de oxigênio molecular. As taxas de degradação foram fortemente influenciadas por todos os parâmetros acima, sendo o fotocatalisador Hombikat UV100 o mais eficaz para a degradação do corante (1), enquanto o Degussa P25, verificou-se ser melhor para a degradação do corante (2). Dentre os corantes, aquele que se mostrou mais recalcitrante foi o corante (1).

Bergamini et al. (2009) avaliaram a degradação de um banho simulado de corantes reativos (Black 5, Red 239, Yellow 17 e produtos químicos auxiliares), sendo a remoção de cor monitorada por espectrofotometria e a mineralização determinada através da análise de DQO. Para isso, realizaram experiências de fotocatalise, fotólise e adsorção, sendo nesse caso, a adsorção desprezível e o processo de fotocatalise muito mais eficiente na degradação dos três corantes. Puderam observar que após 30 minutos de radiação foram alcançadas 97 e 40% de remoção de cor através da fotocatalise e da fotólise, respectivamente, sem no entanto ocorrer mineralização. Utilizaram um modelo cinético de primeira ordem composto por duas reações em série, cujas constantes de descoloração fotocatalítica foram $k_1 = 2,6 \text{ min}^{-1}$ e $k_2 = 0,011 \text{ min}^{-1}$. Diante dos resultados obtidos, os autores concluíram que o corante reativo Black 5 descoloriu rapidamente, indicando que a remoção de cor e as taxas de degradação dos corantes são proporcionais ao número de grupos azo e vinilsufona presentes na molécula do corante. Observaram também que a fotocatalise é uma tecnologia muito eficaz na degradação de corantes reativos que apresentam grupos azo e vinilsulfona, e pode ser utilizada diretamente nos banhos de corantes, antes destes serem misturados a outros efluentes têxteis, o que torna o seu tratamento mais difícil e dispendioso devido à diluição.

Juang et al. (2010) examinaram a fotodegradação e mineralização (de forma individual e combinada) dos corantes *Acid Orange 7* (AO7) e *Reactive Red 2* (RR2) sob radiação UV, em suspensões de TiO_2 , através de experimentos em condições

variadas. Os autores observaram que a fotodegradação de ambos os corantes em solução combinada foi mais lenta do que em solução única, nas mesmas condições, e que após 20 min de radiação UV com 0,5 g/L de TiO_2 , houve uma completa remoção da cor das soluções individuais de AO7 e RR2, ambas com concentrações iguais a 0,086 mM e pH iguais a 6,8. Já para a solução combinada de AO7 e RR2, cujas concentrações dos corantes eram as mesmas, observaram que houve apenas uma remoção de cor de 60% e 45%, respectivamente.

Liu et al. (2010) investigaram a degradação fotocatalítica de um corante reativo através do processo TiO_2/UV , sendo esta degradação analisada através do monitoramento da modificação da concentração do corante onde fizeram uso da técnica de espectroscopia de UV. Em se tratando de descoloração da molécula orgânica, esta seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo de Langmuir-Hinshelwood. Os resultados obtidos revelaram que o corante reativo analisado pode ser facilmente degradado pelo processo proposto. Para a degradação e mineralização de 50 mg/L do corante, as condições experimentais mais apropriadas foram as seguintes: concentração do catalisador igual a 0,5 g/L e pH igual a 6,0. Sob estas condições foram obtidas cerca de 97,7% de remoção de cor, uma redução significativa de COT (57,6%) e de DQO (72,2%) ao longo de 3 horas de reação.

Barakat (2011) estudou a remoção de um corante comercial, proveniente de efluentes têxteis, sintético e real, através de TiO_2 em suspensão, cujos parâmetros investigados foram pH, concentração inicial do corante e dosagem de TiO_2 . O estudo compreendeu o processo de adsorção em TiO_2 e o processo de degradação fotocatalítica na presença de radiação UV (TiO_2/UV), tendo sido todos os processos executados em soluções aquosas contendo o corante na presença de TiO_2 (P-25 Degussa) sob radiação UV (100 W). Os resultados obtidos revelaram que uma maior descoloração ocorreu em pH 5 e com uma concentração de TiO_2 igual a 1 g/L e que o percentual de eficiência de remoção do corante foi inversamente proporcional à sua concentração. Já os valores da eficiência de remoção dos processos de adsorção e de degradação fotocatalítica, para uma concentração de corante de 10 mg/L, atingiram os valores máximos de 46,4 e 100%, respectivamente. Conforme os dados obtidos, a degradação fotocatalítica do corante investigado apresentou uma

cinética de pseudo-primeira ordem, de acordo com o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

Há ainda uma série de trabalhos na literatura onde o principal objetivo é realizar a comparação entre os diversos POA, envolvendo UV, H_2O_2 e TiO_2 na degradação de compostos diversos. Nesses casos, a eficiência entre o uso de um oxidante sozinho ou sob a influência de radiação, por exemplo, ou até mesmo o uso combinado destes oxidantes e radiação UV é comparado.

3.3 Adsorção em carvão ativado

Dentre as inúmeras técnicas de tratamento de efluentes têxteis, a adsorção vem sendo apresentada como uma opção, devido à sua comprovada eficiência (KYZAS, et al., 2011). Esta técnica consiste em usar a capacidade de um sólido (adsorvente) para remover substâncias (adsorvato) presentes em uma solução.

O processo da adsorção depende, principalmente, das propriedades do adsorvato, bem como, das propriedades químicas e texturais do adsorvente. Entretanto, alguns outros parâmetros, entre eles, granulometria do adsorvente, pH do meio, concentração do adsorvato e do adsorvente, tempo de contato, agitação do meio, também têm forte influência na eficiência do processo.

A adsorção de moléculas orgânicas, presentes em soluções aquosas diluídas, sobre materiais carbonosos representa um complexo intercâmbio entre as interações não-eletrostáticas e eletrostáticas. As interações não-eletrostáticas são, basicamente, devido às interações de dispersão e hidrofóbicas, enquanto que as interações eletrostáticas aparecem quando eletrólitos estão presentes na sua forma ionizada, nas condições experimentais utilizadas. Ambas as interações dependem das características químicas do adsorvente, do adsorvato e da solução. Dentre eles, a química da superfície do adsorvente tem uma grande influência tanto sobre as interações eletrostáticas quanto não-eletrostáticas, e pode ser considerada como um dos principais fatores no mecanismo de adsorção a partir de soluções aquosas diluídas (MORENO-CASTILLA, 2004).

Dentre todos os adsorventes, o carvão ativado é o mais utilizado, inclusive industrialmente, sendo vários os trabalhos encontrados na literatura sobre a remoção de corantes por adsorção em carvão ativado, conforme exemplificam os estudos publicados recentemente (ARULKUMAR et al., 2011; FURLAN et al., 2010; MAHMOODI et al., 2011; OCAMPO-PÉREZ et al., 2011).

Os carvões ativados são materiais que apresentam estruturas porosas bem desenvolvidas e, conseqüentemente, elevadas áreas superficiais e capacidades de adsorção. Estas características lhes proporcionam uma ampla gama de aplicações, como por exemplos: tratamento de água potável; purificação do ar; remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais gasosos e líquidos; recuperação de voláteis; uso como catalisador e suporte para catalisadores; separação de misturas de gases (peneiras moleculares); armazenamento de gases em células combustíveis; emprego como supercapacitores; recuperação de metais nobres, etc. (BANSAL et al., 1988).

A aplicação do carvão ativado em pó ou em grânulos é muito importante na adsorção de solutos orgânicos em fase aquosa, pois esse tipo de carvão abrange um amplo espectro de sistemas, tais como tratamento de água e de efluentes além da aplicação nas indústrias de alimentos, bebidas, farmacêuticas e químicas. A adsorção tem sido citada pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos EUA) como uma das melhores tecnologias de controle ambiental disponíveis (DERBYSHIRE et al., 2001 apud MORENO-CASTILLA, 2004).

Os parágrafos a seguir apresentam alguns trabalhos publicados na literatura que mostram o uso da adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes têxteis.

Al-Degs et al. (2008) analisaram os efeitos do pH da solução, da força iônica e da temperatura sobre o comportamento da adsorção de corantes reativos em carvão ativado, sob diversas condições experimentais, e puderam verificar que a capacidade de adsorção do carvão ativado para os corantes reativos foi relativamente elevada, sendo a capacidade máxima de adsorção dos corantes na ordem de 0,27 mmol/g em pH 7,0 e temperatura de 298 K. Os dados experimentais indicaram que essa capacidade de adsorção foi maior em soluções básicas e indicaram ainda que a remoção de corante aumentou com o aumento da força iônica

da solução, onde esta foi atribuída à agregação de corantes reativos em solução. Os dados experimentais do equilíbrio da adsorção mostraram boa correlação com os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich

Amim (2009) estudou o uso de carvão ativado para remoção de um corante em solução aquosa, onde uma série de experimentos foi realizada para avaliar o efeito das variáveis do sistema, tais como pH inicial, temperatura, concentração do corante, dosagem inicial do adsorvente e tempo de contato. Os resultados mostraram que a adsorção do corante foi máxima em pH 2 e que o equilíbrio de adsorção foi praticamente alcançado em 120 minutos. Observou-se ainda que quanto maior a quantidade de adsorvente, maior foi o percentual de remoção de corante, mas esse percentual diminuiu com o aumento da concentração do corante e da temperatura inicial da solução.

Wang et al. (2010) prepararam um carvão de baixo custo, ativado por ácido fosfórico e avaliaram a capacidade de remoção de dois corantes básicos, o Malaquite Verde (MG) e o Rodamina B (RB). Foram investigados os efeitos dos parâmetros experimentais, tais como concentração inicial, tempo de contato, pH, força iônica e temperatura sobre a adsorção e verificaram que o pH alcalino foi o mais favorável para a adsorção do corante MG, enquanto que o pH ácido foi melhor para a adsorção do corante RB. Com relação à cinética de adsorção, esta foi melhor representada pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o mecanismo do processo de adsorção foi determinado a partir do modelo de difusão intrapartícula. Além disso, os dados de equilíbrio de adsorção foram bem descritos pelo modelo de Langmuir e os estudos termodinâmicos mostraram que a adsorção foi um processo endotérmico, ocorrendo de forma espontânea.

Arulkumar et al. (2011) investigaram a remoção de um corante têxtil através da adsorção em carvão ativado analisando os efeitos de vários parâmetros, tais como tempo de agitação, concentração inicial do corante e dosagem do adsorvente. Os resultados mostraram que para se obter a adsorção máxima do corante (17,6 mg/L) foram necessários 0,54 g de carvão ativado e um tempo de contato de 4,03 horas. Os dados de adsorção foram modelados usando as isothermas de Freundlich e Langmuir e o estudo cinético revelou que a adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Mahmoodi et al. (2011) investigaram a capacidade do carvão ativado na adsorção de dois corantes aniônicos, Direct Blue 78 (DB78) e Direct Red 31 (DR31), em sistemas simples e binários. Neste estudo, eles observaram que a cinética do processo é bem representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem e que a capacidade máxima de adsorção dos corantes DB78 e DR31 foi de 76,92 mg/g e 111 mg/g, para o sistema simples, e de 76,92 mg/g e 125 mg/g, para o sistema binário, respectivamente. Os resultados indicaram ainda que o carvão ativado pode ser usado como um adsorvente para remover os corantes aniônicos provenientes de sistemas individuais e binário.

Além destes trabalhos existem outros em que a adsorção em carvão ativado é usada em associação com os POA (CASTRO et al., 2009; SANTOS et al., 2009; etc). Nestes estudos são avaliados, entre outras coisas, a relação entre as características da superfície química do carvão ativado e o seu desempenho tanto na remoção da cor dessas soluções como na remoção das substâncias intermediárias geradas nos processos oxidativos, os quais estão apresentados nos parágrafos seguintes.

Em seu trabalho Castro et al. (2009) avaliaram a remoção do corante orgânico azul de metileno (MB), através do uso de compósitos, carvão ativado/óxido de ferro (CA/Fe), bem como da associação destes com um agente oxidante (peróxido de hidrogênio). Os compósitos preparados apresentaram elevada capacidade de remoção do corante em meio aquoso pela combinação dos processos de adsorção e oxidação em um sistema heterogêneo.

Santos et al. (2009) avaliaram a eficiência de descoloração de soluções aquosas contendo corantes, através da reação com peróxido de hidrogênio na presença de carvão ativado usado como catalisador. Foi dada especial atenção para a importância do pH da solução e para as características químicas do carvão. Para tanto, três amostras de carvão ativado, diferindo principalmente nas respectivas químicas da superfície, foram preparadas e caracterizadas. Observaram que a utilização simultânea de H_2O_2 e carvão ativado foi positiva e evidenciaram que a química da superfície do carvão teve um efeito significativo na eficiência deste tipo de processo de oxidação avançada. Constataram que houve uma estreita relação entre a taxa de remoção de cor por adsorção e a alcalinidade da amostra utilizada e

puderam chegar à conclusão que a adsorção do corante aumentou com a basicidade do carvão ativado.

De acordo com os diversos trabalhos apresentados sobre a adsorção em carvão ativado, evidencia-se a grande importância e utilização deste tipo de técnica para o tratamento dos vários tipos de efluentes gerados e em especial os efluentes provenientes das indústrias têxteis.

Deste modo, a utilização dos POA ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV) e da adsorção em carvão ativado serão analisadas sendo o principal objetivo deste estudo avaliar o uso dos processos oxidativos avançados de maneira isolada e combinada com a adsorção em carvão ativado, tentando identificar a melhor combinação para que ocorra uma máxima descoloração/mineralização do corante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi desenvolvido no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA), localizado no Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

O meio aquoso contendo o corante têxtil foi produzido pela dissolução do corante comercial Remazol Azul Turquesa G133% (RAT), fornecido pela DyStar (Brasil), em água destilada, na concentração de 100 mg/L. O pH desse meio foi ajustado, quando necessário, através da adição de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) com concentração igual a 0,5 mol/L. Esta solução foi preparada utilizando-se um reagente grau P.A. ACS.

A estrutura molecular e o percentual de pureza do corante comercial Remazol Azul Turquesa G133% não são de domínio público e não há na literatura um consenso sobre as mesmas (ARSLAN e BALCIOGLU, 1999; BALI e KARAGÖZOGLU, 2007; CONNEELY et al., 2001; DEMIRBAS e NAS, 2009; MARCHIS et al., 2011; SILVA et al., 2012; SILVEIRA NETA et al., 2011). Entretanto, Conneely et al. (2001) e Silva et al. (2012) assumem a estrutura molecular apresentada na Figura 4 para o RAT, cujas principais características estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 4 – Estrutura molecular do corante Remazol Azul Turquesa G 133%

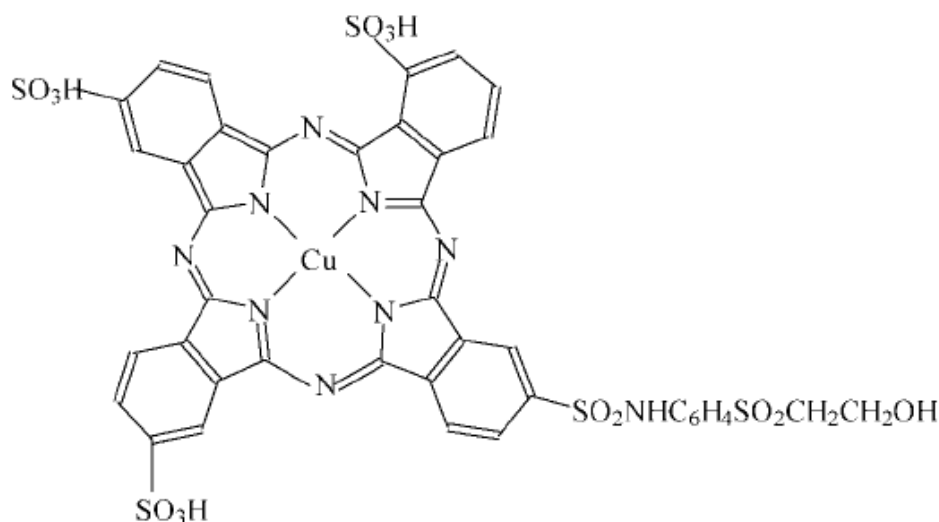


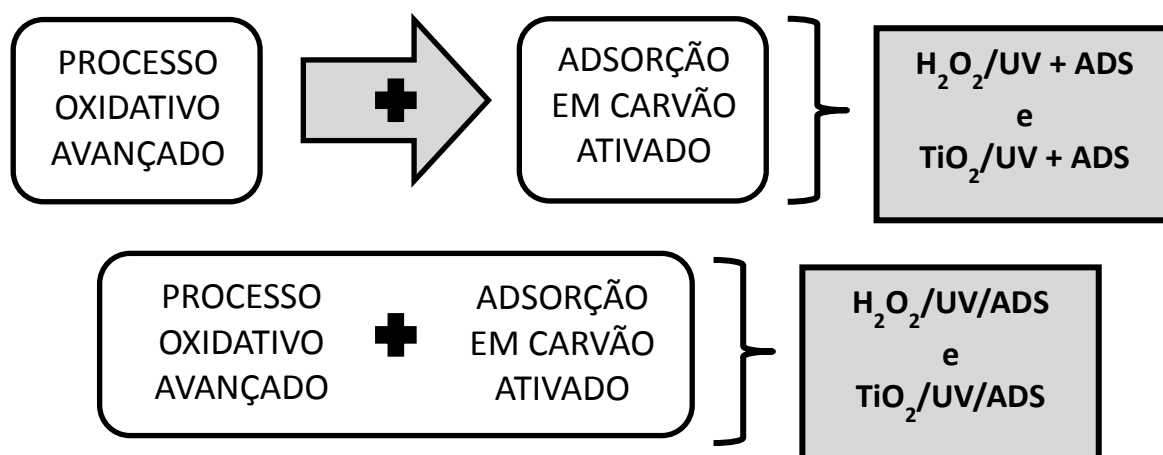
Tabela 3: Principais características do corante Remazol Azul Turquesa G133%

Tipo	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Grupo reativo	Grupo cromóforo
Reativo	625	Sulfatoetilsulfona	Ftalocianina de cobre

FONTE: Adaptado de DEMIRBAS (2009)

Dois processos oxidativos avançados (POA), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e TiO_2/UV , e a adsorção em carvão ativado foram avaliados na descoloração e mineralização do corante RAT em meio aquoso. A adsorção em carvão ativado também foi usada de forma associada aos processos oxidativos avançados como pós e co-tratamento, conforme esquematizado na Figura 5.

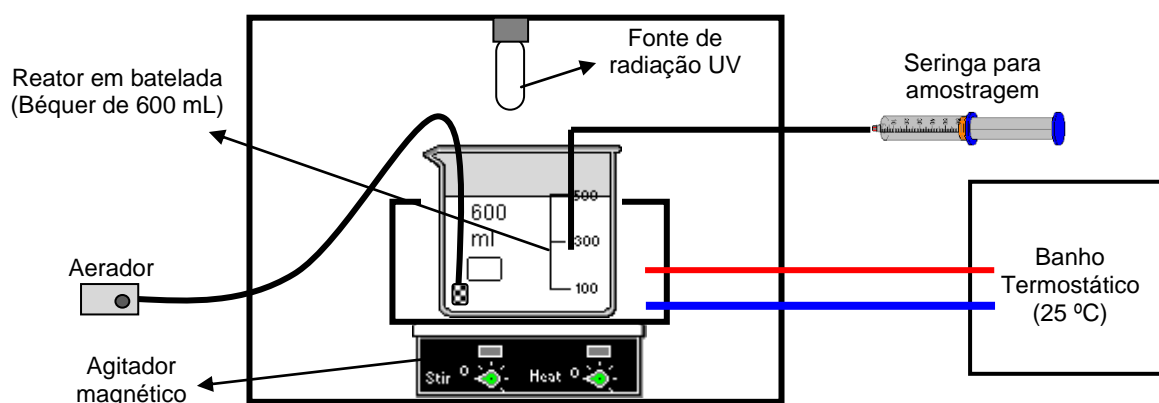
Figura 5- Desenho esquemático da sequência dos principais ensaios experimentais



O sistema experimental usado em todos os ensaios está esquematizado na Figura 6. Esse sistema é constituído por um reator de vidro, que opera em batelada, imerso em um banho termostatizado, cuja finalidade foi manter a temperatura do meio reacional controlada em, aproximadamente, 25 °C. A fonte de radiação UV é uma lâmpada de alta pressão de mercúrio (250 W, HPN-L Philips), sem o seu bulbo exterior, localizada a uma altura de cerca de 5 cm da borda do reator. Todos os ensaios foram realizados em batelada e, quando necessário, a agitação e a aeração

do meio reacional foram asseguradas por um agitador magnético e uma bomba de ar, respectivamente.

Figura 6 - Desenho esquemático do sistema experimental



4.1 H₂O₂/UV

Nos ensaios de degradação pelo processo oxidativo avançado H₂O₂/UV, o peróxido de hidrogênio P.A. ACS (35%) foi utilizado em concentrações variadas (10; 25 e 40 mM). A duração de cada ensaio foi de duas horas, sendo as cinéticas de degradação e de descoloração do corante, em cada teste, avaliadas através de determinações da concentração do carbono orgânico total (COT) e das absorvâncias remanescentes no meio reacional, em intervalos de tempo pré-determinados, ao longo das 2 horas de reação (0; 15; 30; 45; 60; 90 e 120 min). As determinações do COT foram feitas em um analisador de carbono total (Modelo TOC – V_{CSN} da Shimadzu) e as leituras da absorvância em um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR2500, no comprimento de onda de máxima absorvância do corante ($\lambda_{\text{máx}} = 625 \text{ nm}$). Nestes ensaios, o meio reacional foi mantido sob agitação e temperatura ($\approx 25^\circ\text{C}$) constantes ao longo das duas horas.

4.2 TiO₂/UV

Nos ensaios fotocatalíticos heterogêneos (UV/TiO₂), o dióxido de titânio comercial (Aeroxide® TiO₂ P25 – Evonik) foi usado em suspensão no meio aquoso,

em concentrações variadas (0,25; 0,50 e 0,75 g/L). As principais características do TiO_2 usado estão apresentadas na Tabela 4. Cada ensaio teve duração de 2 h, sendo as cinéticas de degradação e de descoloração do corante, em cada teste, avaliadas de forma semelhante ao ensaio anterior, com o diferencial de que, neste caso, todas as amostras retiradas do meio para determinação do COT e da absorvância foram imediatamente filtradas em filtro tipo seringa, com meio filtrante em celulose regenerada e diâmetro de poro de 0,45 μm . As determinações do COT e as leituras de absorvância também foram realizadas nos mesmos equipamentos e no mesmo comprimento de onda, utilizados no ensaio anterior. Nestes ensaios, o meio reacional foi mantido sob agitação, aeração e temperatura ($\approx 25^\circ\text{C}$) constantes ao longo das duas horas.

Tabela 4 - Características do dióxido de titânio

Fases cristalinas (% mássico)	A_{BET} (m^2/g)	d_p (médio) (nm)	pH_{PZC}
80% anatásio 20% rutilo	48,3	21	6,5

Fonte: Adaptado de Giammar et al. (2007)

4.3 Adsorção

Os ensaios de adsorção do corante, tanto em dióxido de titânio quanto em carvão ativado, foram realizados no mesmo sistema experimental dos testes fotocatalíticos (Figura 7), sendo nestes casos, a fonte de radiação UV e a bomba de alimentação de ar mantidas desligadas. Nestes ensaios, uma massa de adsorvente (TiO_2 ou carvão ativado) foi adicionada ao meio aquoso contendo o corante ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$), o qual foi mantido sob agitação e temperatura ($\approx 25^\circ\text{C}$) constantes por um período de duas horas.

Tratando-se especificamente do ensaio de adsorção em carvão ativado, além deste ter sido usado como um tratamento isolado, também foi utilizado como pós e co-tratamento dos POA. Nos ensaios onde a adsorção foi empregada como pós-tratamento dos POA (UV/ H_2O_2 + Adsorção e UV/ TiO_2 + Adsorção), após o período de duas horas de tratamento individual por cada processo oxidativo (UV/ H_2O_2 e

UV/TiO₂), foi adicionado ao meio reacional uma massa de carvão correspondente a uma concentração de 0,5 g/L. Essa etapa durava duas horas sendo, nesse período, o meio aquoso mantido sob agitação constante, na ausência de luz e de aeração. Nos ensaios onde a adsorção foi usada como co-tratamento dos POA, o carvão foi adicionado no início do processo, juntamente com o peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂/Adsorção) ou o dióxido de titânio (UV/TiO₂/Adsorção) e, nestes casos, as fontes de radiação e de agitação do meio foram mantidas ligadas ao longo das duas horas de reação. No caso específico do processo UV/TiO₂/Adsorção, além das fontes de radiação e de agitação, a bomba de aeração do meio também foi mantida ligada durante o período de duração dos testes.

A metodologia usada para avaliar o desempenho dos testes de adsorção, medidos através da determinação do COT e da absorbância remanescentes no meio aquoso, foi semelhante às citadas anteriormente.

Neste estudo foram usadas duas amostras distintas de carvão ativado, nomeadamente, SE-6 e SE-E, as quais foram obtidas a partir do endocarpo do coco-da-baía e ativadas quimicamente por cloreto de zinco (ZnCl₂) e ácido fosfórico (H₃PO₄), respectivamente. As principais características desses carvões estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características das amostras de carvão ativado

Carvão	A _{BET} (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Volume de Microporo (cm ³ /g)	Microporosidade (%)	pH _{PZC}
SE-E	1622	1,02	0,55	54	3,6
SE-6	1607	0,98	0,56	57	7,0

Fonte: Adaptado de Rodrigues et al. (2010)

Em todos os ensaios, as eficiências de remoção de cor e COT foram calculadas através das Equações (14) e (15), respectivamente:

(14)

na qual:

Abs_i : absorvância inicial da solução aquosa do corante, em 625 nm;

Abs_f : absorvância da solução aquosa do corante após o tratamento, em 625 nm.

(15)

na qual:

COT_i : concentração inicial de COT na solução aquosa do corante;

COT_f : concentração de COT na solução aquosa do corante após o tratamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Fotólise direta (UV)

Com o objetivo de avaliar a capacidade de descoloração/mineralização do meio aquoso unicamente por fotólise direta, um ensaio em pH ácido (pH = 2) foi realizado. Neste caso, o meio aquoso contendo 100 mg/L de corante foi submetido à radiação UV por um período de 2 h. Os resultados obtidos neste teste, baixa descoloração (\approx 9%) e mineralização nula, corroboram com os resultados apresentados na literatura, como por exemplo aqueles obtidos por Bali et al. (2004), Sleiman et al. (2007), Liu et al. (2010) e Nagel-Hassemer et al. (2012), constatando que a radiação UV quando aplicada de forma isolada não é efetiva na degradação de corantes em meio aquoso.

Observado que o corante em questão é recalcitrante à fotólise direta, os processos oxidativos avançados (TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e suas respectivas associações com a adsorção em carvão ativado passaram a ser estudados.

5.2 TiO_2

5.2.1 Adsorção com TiO_2

Conforme observado na revisão da literatura apresentada, uma das principais etapas do processo de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) é a adsorção do adsorvato (corante) sobre as partículas do catalisador (TiO_2), haja vista que as reações de degradação ocorrem na superfície do mesmo.

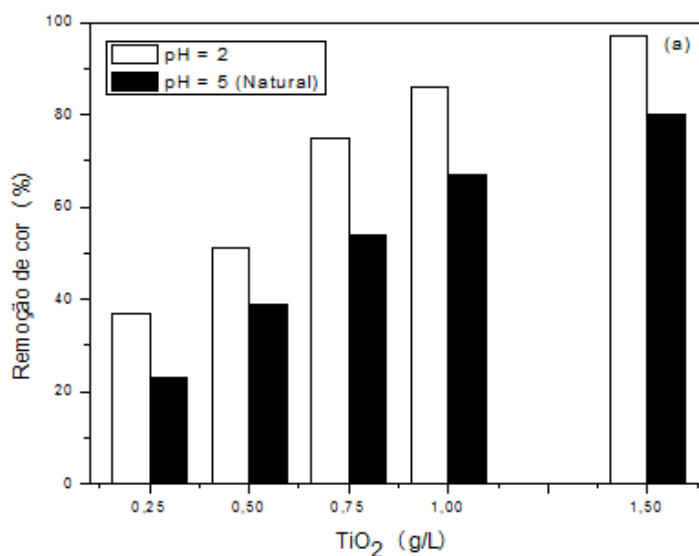
Com o propósito de avaliar a capacidade de adsorção do RAT sobre o TiO_2 , inicialmente foram realizados ensaios na ausência de luz (escuro), cujo pH inicial do meio aquoso foi variado, assumindo os valores 2 e 5, sendo este o pH natural da solução. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Figura 7, os quais mostram uma crescente remoção do corante à medida que a concentração do TiO_2 é aumentada, haja vista a crescente disponibilidade de área para adsorver as moléculas do corante.

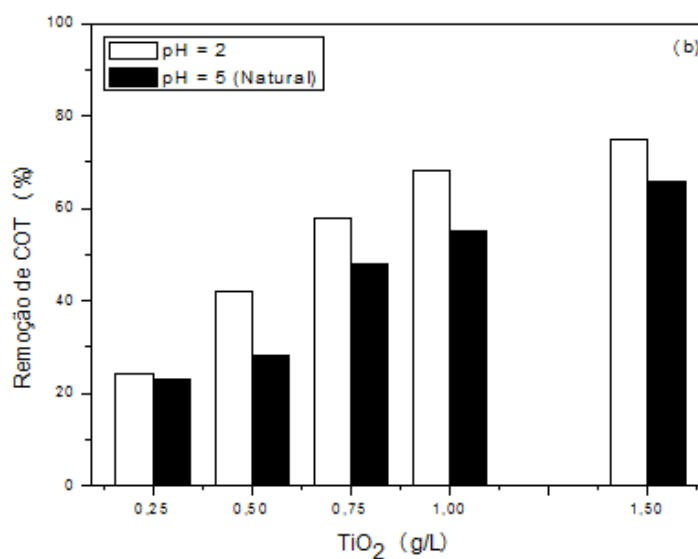
É possível constatar ainda nesta figura que a capacidade de adsorção do TiO_2

aumentou quando o pH inicial do meio foi diminuído de 5 para 2. Esse comportamento é justificado, uma vez que tanto as propriedades da superfície do catalisador quanto a estrutura do corante podem ser afetadas de acordo com o pH do meio, o que torna o pH do meio um dos parâmetros de maior importância no processo.

Observa-se claramente que houve praticamente uma total descoloração em pH 2 e com uma concentração máxima de TiO_2 (1,5 g/L), em torno de 97% e a mineralização em torno de 75% nas mesmas condições.

Figura 7 - Influência da concentração do TiO_2 e do pH inicial do meio aquoso sobre a adsorção do corante: (a) Remoção de cor e (b) Remoção de COT (tempo de contato = 2 h; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; ausência de luz)





Em um meio com pH superior ao pH_{pzc} do TiO_2 (6,5), a superfície do catalisador ficará carregada negativamente (TiO^-), de acordo com o equilíbrio eletroquímico (DUTTA et al., 2009; JUANG et al., 2010):

(16)

Já em um meio com pH inferior ao seu pH_{pzc} , a superfície do catalisador ficará carregada positivamente ($TiOH_2^+$):

(17)

Conforme pode ser observado na Figura 5 (figura correspondente à estrutura molecular do corante), o RAT apresenta grupos sulfonatos (carga negativa). Dessa forma, haja vista que em pH mais ácido o catalisador estará mais protonado (Equação 16), haverá um aumento da atração eletrostática entre os grupos protonados do catalisador e os grupos aniônicos do corante, favorecendo neste caso a adsorção do RAT sobre a superfície do TiO_2 , o que justifica os resultados apresentados na Figura 7, cujas eficiências de remoção de cor e COT são maiores em pH igual a 2.

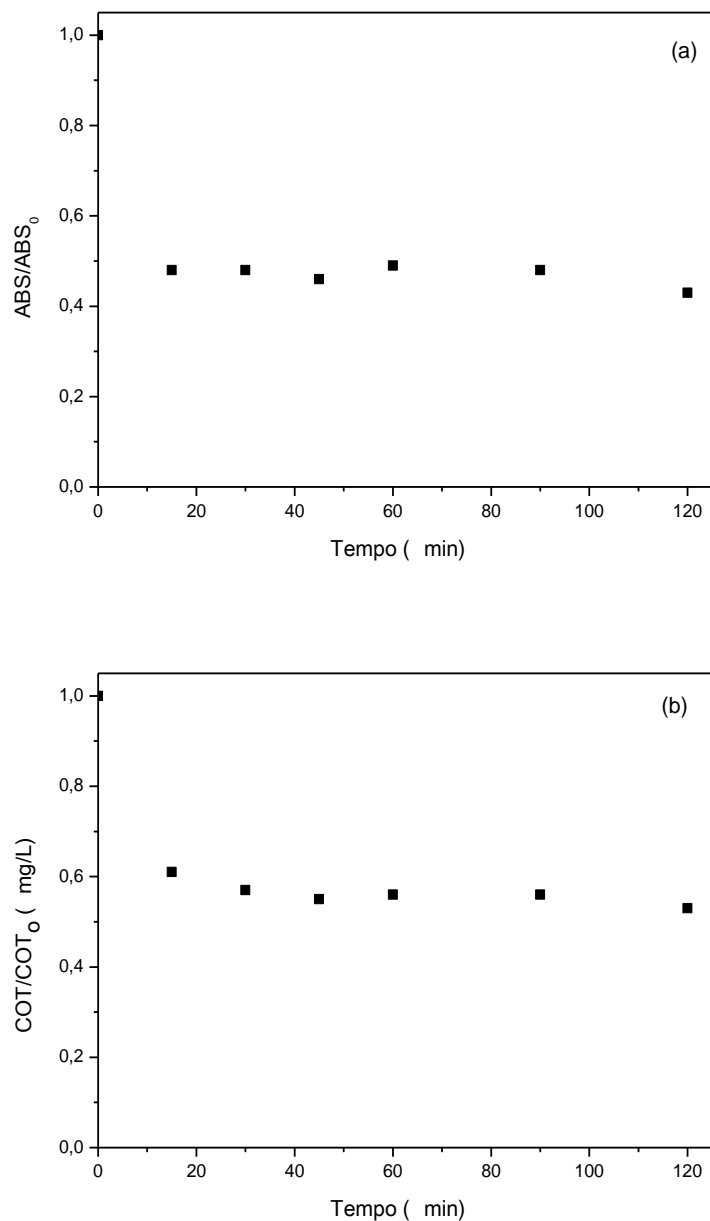
Observando ainda os resultados apresentados na Figura 7, nota-se que a remoção de COT não acompanha a respectiva remoção de cor do meio. Isto sugere

que a carga orgânica da solução aquosa não é totalmente proveniente do corante propriamente dito, podendo haver outros compostos orgânicos no meio aquoso os quais são também parcialmente responsáveis pela carga orgânica, haja vista que o corante usado neste estudo é do tipo comercial, com grau de pureza desconhecido, e foi utilizado sem qualquer tratamento prévio. Neste caso, a remoção de COT é menor que a descoloração devido, provavelmente, à maior seletividade do TiO_2 pelas moléculas do corante do que pelos demais contribuintes da carga orgânica do meio.

5.2.2 Cinéticas de descoloração e de remoção do COT por adsorção em TiO_2

A Figura 8 apresenta as cinéticas de descoloração e de remoção do COT do meio aquoso por adsorção em TiO_2 , para uma dada condição experimental. O comportamento dos dados apresentados nesta figura mostra que, para as condições experimentais em questão, são necessários no máximo 15 minutos para que o sistema atinja o equilíbrio. Essa rápida saturação está, muito provavelmente, relacionada à baixa granulometria do catalisador, cujo diâmetro médio é 21 nm, facilitando o processo de adsorção, dada a maior disponibilidade de acesso das moléculas do corante aos sítios ativos do catalisador.

Figura 8 – Cinéticas de (a) descoloração e de (b) remoção de COT do meio aquoso pelo processo de adsorção em TiO_2 : pH = 2; C_{TiO_2} = 0,5 g/L; T = 25 °C; ausência de luz.

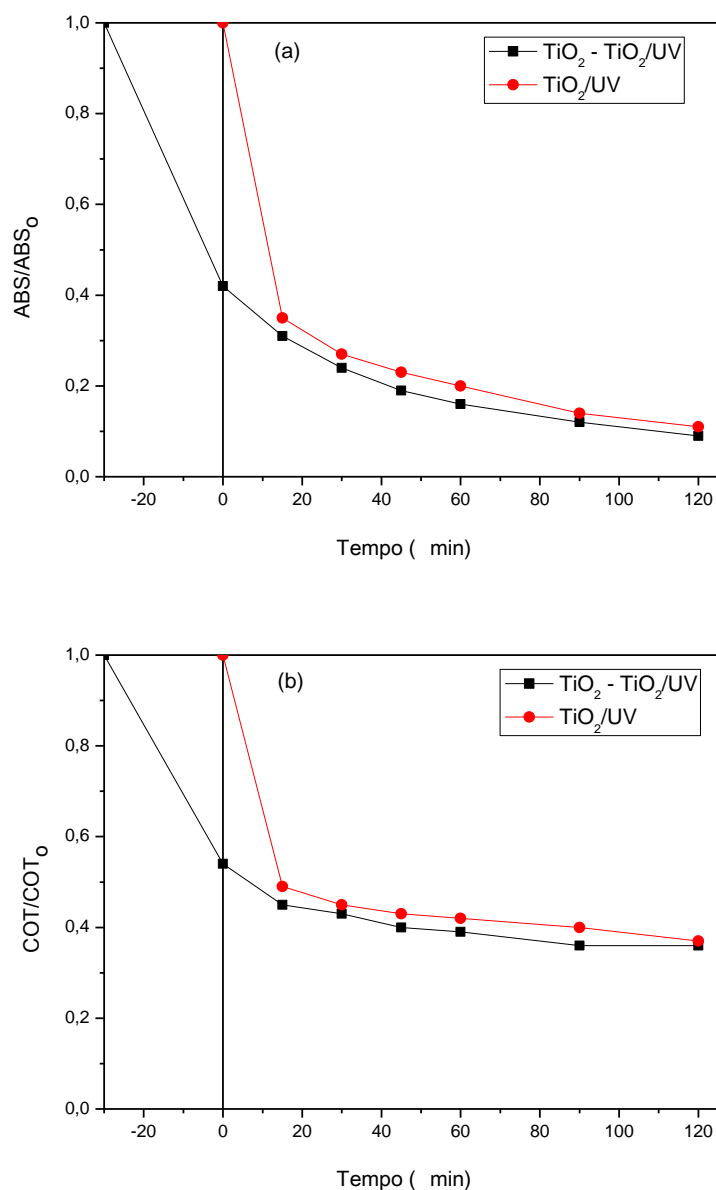


5.2.3 TiO_2/UV

Uma vez constatada, experimentalmente, uma adsorção bastante expressiva do corante na superfície do catalisador (97% de remoção de cor e 75% de remoção de COT, ambos em pH = 2 e C_{TiO_2} = 1,5 g/L), o processo de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV) passou a ser investigado. Com o objetivo de identificar a influência da prévia saturação do TiO_2 na eficiência do processo oxidativo em

estudo, foi realizado um ensaio utilizando-se da pré-adsorção em TiO_2 durante os 30 primeiros minutos, anteriormente a aplicação da radiação UV. Os resultados obtidos neste teste estão apresentados na Figura 9.

Figura 9 – Efeito da pré-adsorção em TiO_2 na cinética de (a) descoloração e de (b) mineralização do corante pelo processo TiO_2/UV : pH = 5 (natural); T = 25 °C; C_{TiO_2} = 0,75 g/L; C_o = 100 mg/L.

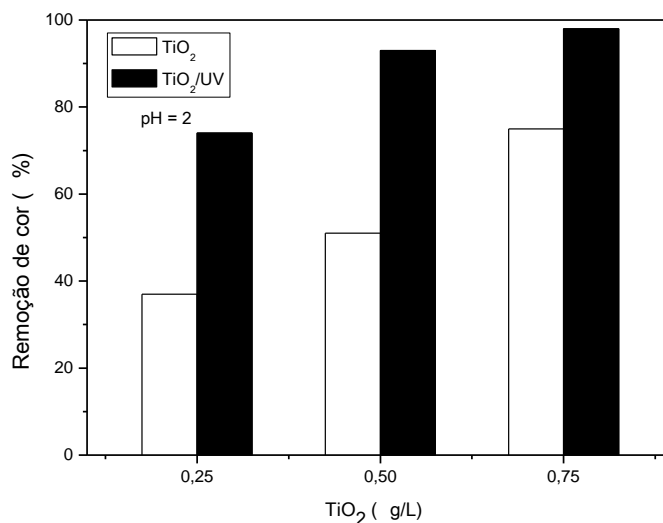


Observa-se na Figura 9 que a prévia saturação do catalisador não provocou uma melhora substancial tanto na cinética de descoloração quanto de remoção do

COT do meio aquoso. Pode-se observar ainda nesta figura que a cinética de mineralização do corante não acompanhou à descoloração. Isso se deve, em parte, à formação de intermediários mais estáveis, subprodutos da oxidação, os quais necessitam de um maior tempo de exposição à radiação UV para completa mineralização. Neste sentido, diversos outros estudos apresentados na literatura (JUANG et al., 2010; KHATAEE et al., 2009; LIU et al., 2006; SLEIMAN et al.; 2007) demonstram que os corantes podem ser eficientemente degradados por fotocatalise heterogênea, mas a mineralização completa só é possível após um longo período de radiação.

Descartada a influência da prévia saturação do catalisador sobre o processo TiO_2/UV , para o sistema em estudo, todos os demais ensaios foram realizados sem prévia saturação do catalisador. A Figura 10 apresenta uma comparação dos resultados da descoloração do meio aquoso obtidos quando da aplicação isolada da adsorção em TiO_2 e do processo UV/TiO_2 , após um período de 2 horas de tratamento. O melhor desempenho do processo UV/TiO_2 demonstra que a fotoativação do catalisador é uma etapa importante na degradação do corante, haja vista que para as condições experimentais avaliadas a presença da radiação UV elevou significativamente a degradação do corante, atingindo-se valores até 42% maiores em relação à adsorção em TiO_2 .

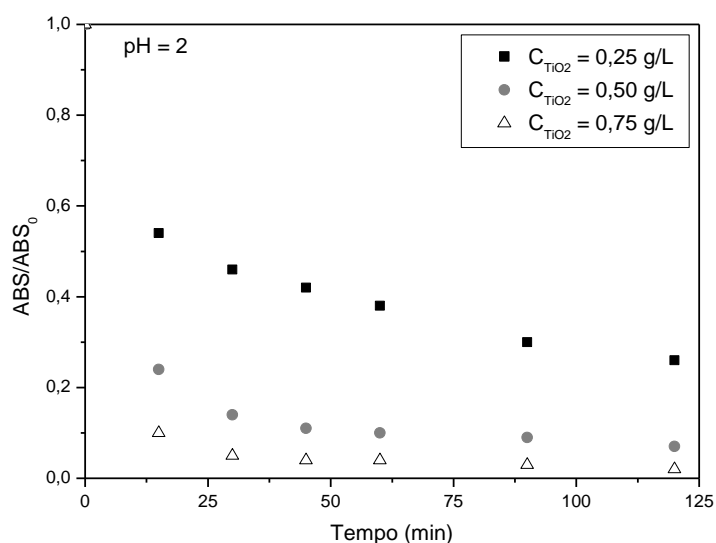
Figura 10 – Influência da radiação UV na degradação do corante: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$; $C_o = 100\text{ mg/L}$; tempo de exposição = 2 h.



A influência da variação da concentração do catalisador e o pH inicial do meio aquoso sobre as cinéticas de descoloração e mineralização do corante pelo processo UV/TiO₂ foram avaliadas e os resultados obtidos estão apresentados nas Figura 11 e 12, respectivamente. Conforme pode-se observar, as cinéticas de descoloração e mineralização do corante são, em geral, influenciadas positivamente com o aumento da concentração do catalisador, ocorrendo um rápido decaimento tanto da cor quanto do COT do meio, nos primeiros instantes de reação (15 min). Esse melhor desempenho está relacionado à maior disponibilidade no número de sítios ativos com o aumento da concentração do TiO₂, maximizando a capacidade de fotodegradação do corante.

De forma semelhante ocorreu no trabalho de Gupta et al. (2012), os quais investigaram a degradação fotocatalítica de um corante azo através do processo TiO₂/UV e avaliaram a influência das diferentes concentrações de dióxido de titânio sobre a decomposição das moléculas de corante. Observaram que o rendimento do sistema aumentou à medida que a concentração do catalisador também aumentava e concluíram que a eficiência do processo foi melhor devido à uma maior disponibilidade no número de sítios ativos, conseqüentemente, formando um número maior de radicais.

Figura 11 – Efeito do pH inicial do meio reacional e da concentração de TiO₂ na cinética de descoloração do efluente pelo processo TiO₂/UV: T = 25 °C e C₀ = 100 mg/L



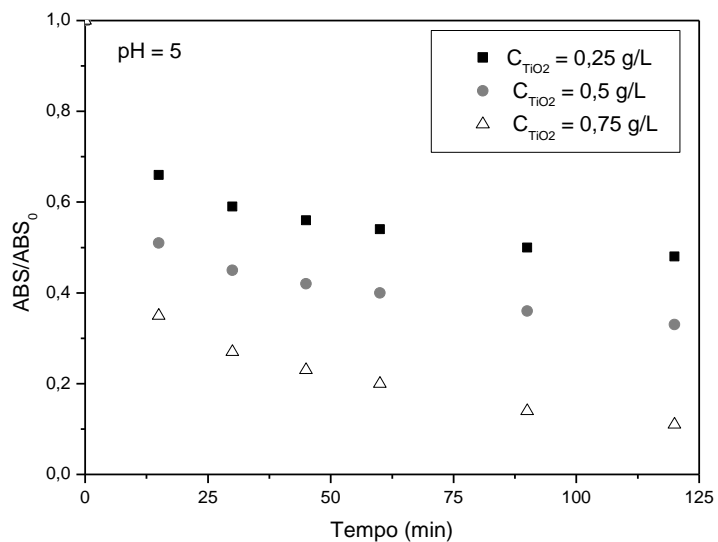
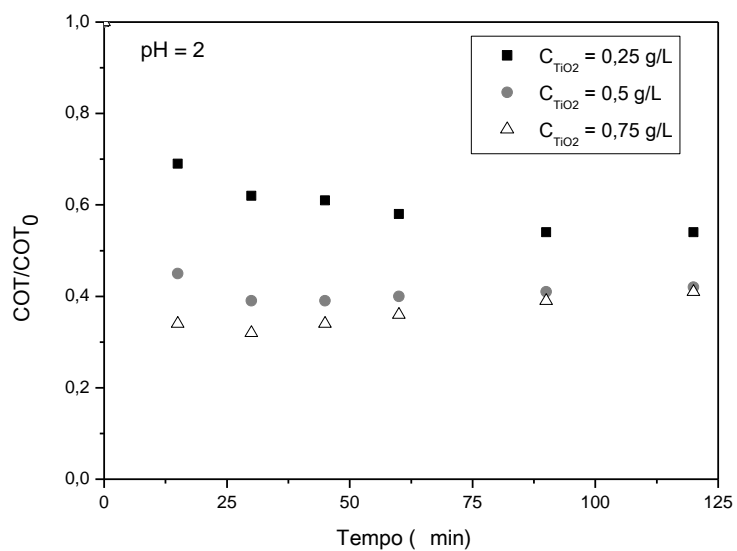
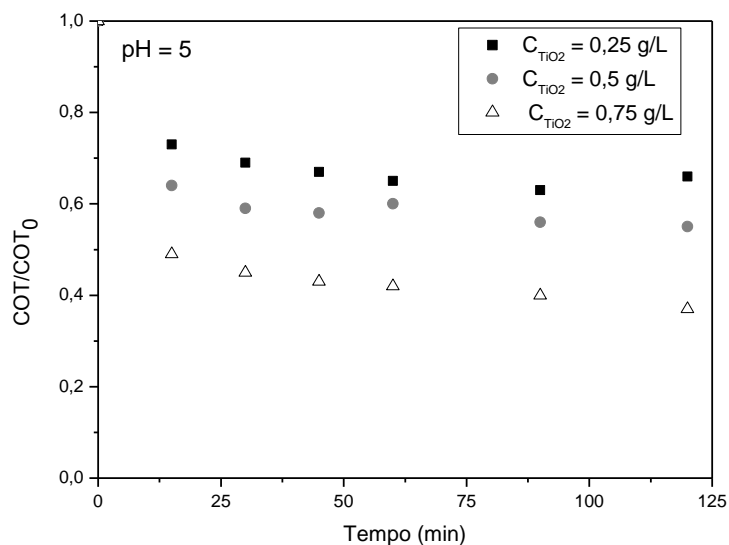


Figura 12 – Efeito do pH inicial do meio reacional e da concentração de TiO_2 na cinética de mineralização do efluente pelo processo TiO_2/UV : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $C_o = 100 \text{ mg/L}$





Conforme já observado em resultados anteriores (Figura 9) a cinética de mineralização do corante (Figura 13) não acompanhou à de descoloração (Figura 11). Entretanto, foi observado que à medida que a taxa de descoloração se aproxima de zero, a concentração de COT no meio, que inicialmente decrescia com o tempo, começa a apresentar uma tendência de crescimento. Isso se deve, provavelmente, à dessorção de intermediários orgânicos da degradação fotocatalítica do corante.

Nas Figuras 11 e 12 também é possível verificar a influência do pH do meio sobre o processo UV/TiO₂, onde as maiores remoções de cor e COT (em torno de 100% e de 60%, respectivamente) deram-se em pH mais ácido. Este fato se deve, em parte, ao maior favorecimento da adsorção do RAT sobre as partículas do catalisador, haja vista que nestas condições, conforme já comentado, haverá uma maior atração eletrostática entre os grupos protonados do catalisador e os grupos aniônicos do corante.

Isso mostra que o meio ácido favorece a fotodegradação, conforme observado também no estudo de Bansal et al. (2010), onde os resultados revelaram que a eficiência de remoção de cor, através da fotocatalise heterogênea aumentou com a diminuição do pH.

Em geral, as partículas de TiO₂ tendem a se aglomerar quando dispersas em meio aquoso. Entretanto, Li et al. (2010) têm relatado que a aglomeração das

partículas de TiO_2 (P25) em suspensão aquosa diminui em condições ácidas, comparativamente à condição neutra, tornando maior a disponibilidade de área superficial para o processo fotocatalítico. Isto é mais um fator a favorecer a atividade fotocatalítica na degradação do RAT em condições mais ácidas, conforme observado nos resultados apresentados nas Figuras 11 e 12.

A literatura tem mostrado (GUPTA et al., 2012; MOUNIR et al., 2007), conforme exemplificado nestes estudos, que a degradação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser descrita pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, Equações 18 e 19, respectivamente.

$$— \quad (18)$$

$$— \quad (19)$$

nas quais:

k_1 - constante de velocidade de reação de primeira ordem;

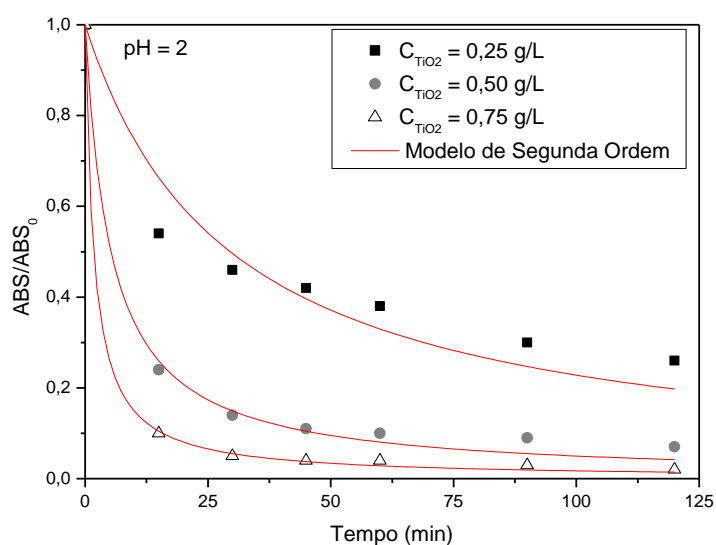
k_2 - constante de velocidade de reação de segunda ordem.

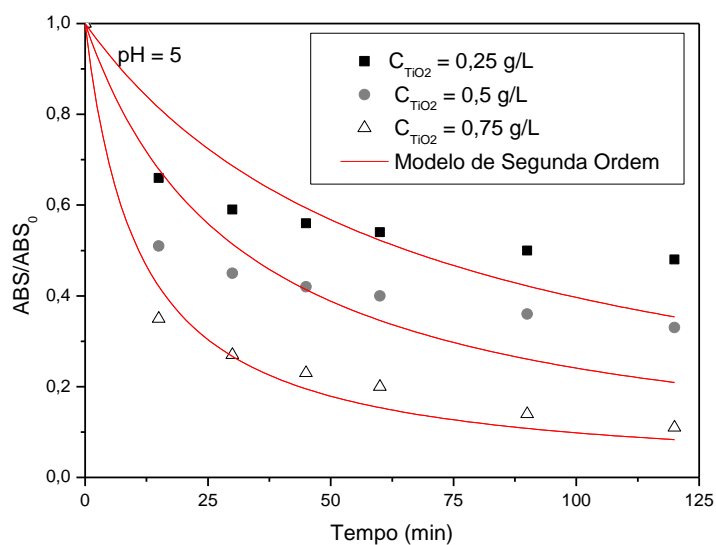
Os resultados obtidos neste estudo, quando ajustados aos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem, demonstraram que a degradação fotocatalítica do RAT pelo processo TiO_2/UV , para as condições experimentais usadas, é melhor representada pelo modelo cinético de segunda ordem, especialmente em pH mais ácido e para altas concentrações do catalisador, conforme pode ser observado pelos altos valores obtidos para os coeficientes de correlação (R^2) e nas curvas ajustadas ao modelo, apresentados na Tabela 6 e na Figura 13, respectivamente.

Tabela 6: Constantes cinéticas e coeficientes de correlação (R^2) obtidos dos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos de primeira e segunda ordem

pH	Concentração de TiO_2 (g/L)	k_1 (min^{-1})	R^2
2	0,25	0,0184	0,7333
	0,50	0,0795	0,9492
	0,75	0,1472	0,9924
5	0,25	0,0969	0,4270
	0,50	0,0170	0,5053
	0,75	0,1472	0,9924
pH	Concentração de TiO_2 (g/L)	$k_2 \times 10^3$ ($\text{L mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
2	0,25	0,34	0,9288
	0,50	1,90	0,9958
	0,75	5,71	0,9996
5	0,25	0,15	0,7040
	0,50	0,32	0,8106
	0,75	0,92	0,9820

Figura 13 – Cinética de descoloração do efluente pelo processo TiO_2/UV e os respectivos ajustes ao modelo de segunda ordem: $T = 25^\circ\text{C}$ e $C_0 = 100 \text{ mg/L}$.

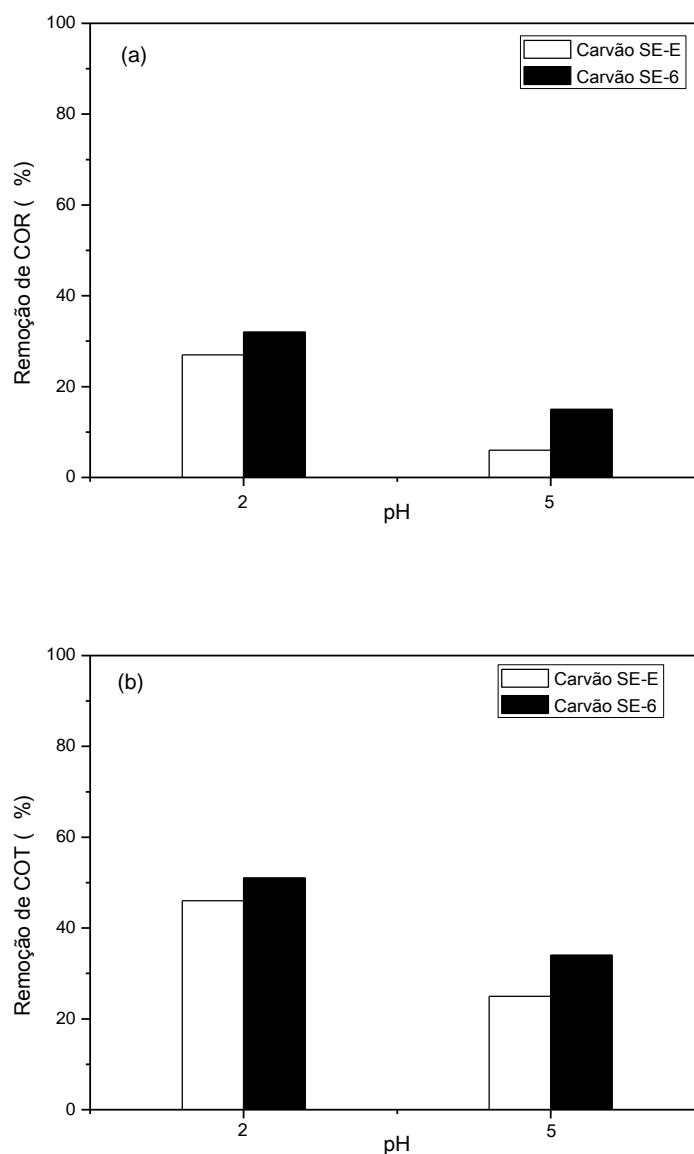




5.3 Adsorção em carvão ativado

Embora o processo UV/TiO₂ tenha provocado uma maior degradação/remoção do corante, quando comparado ao processo de adsorção sobre o catalisador, é observado que após um período de duas horas de reação ainda há uma grande parcela de matéria orgânica não mineralizada. Com o intuito de remover essa parcela de matéria orgânica, a adsorção em carvão ativado passou a ser estudada. Inicialmente, este procedimento foi utilizado como única técnica de tratamento, cujos resultados obtidos estão apresentados na Figura 14, e em seguida de forma associada aos processos fotocatalíticos.

Figura 14 - Remoção de (a) cor e (b) COT através da adsorção em carvão ativado: tempo de contato = 2 h; $C_o = 100$ mg/L; $T = 25$ °C; ausência de luz; $C_{\text{carvão}} = 0,5$ g/L



Os resultados apresentados na Figura 14 mostram que a remoção de cor e matéria orgânica através da adsorção nas amostras de carvão ativado foram influenciadas pelo pH inicial do meio aquoso, sendo o pH mais ácido o que mais favoreceu a adsorção. Esse comportamento é, muito provavelmente, devido ao caráter anfótero do carvão ativado, o que favorece a atração eletrostática entre a superfície protonada dos carvões (SE-E, $pH_{pzc} = 3,6$; SE-6, $pH_{pzc} = 7,0$) e os grupos sulfonatos ($-SO_3^-$) do corante, quando o pH do meio é diminuído. Vários estudos apresentados na literatura (FURLAN et al., 2010; LI et al., 2011; MEZOHEGYI et al.,

2012; SILVEIRA NETA et al., 2011) comprovam que o pH é um parâmetro importante em termos de capacidade de adsorção, pois influencia não só a carga da superfície do adsorvente, mas também o nível de ionização do adsorvato presente no meio aquoso.

Considerando a adsorção um fenômeno de separação física, era de se esperar que as remoções de cor e COT fossem semelhantes. Entretanto, o que se observa na Figura 14 é uma remoção de COT mais expressiva que a respectiva remoção de cor. Este fato reforça a possibilidade da presença de outros compostos orgânicos no meio, além do corante, cuja diferença positiva na remoção de COT em relação à cor é devida, provavelmente, à adsorção dessa fração. Comparando os resultados apresentados nas Figuras 7 (Pág.: 43) e 14, é possível concluir que essa fração orgânica é adsorvida mais facilmente pelas amostras de carvão ativado que pelo TiO_2 , nas condições experimentais testadas, haja vista as maiores diferenças entre as remoções de cor e COT apresentadas pela adsorção sobre o TiO_2 .

Fazendo-se uma análise comparativa entre os resultados das eficiências de remoção do corante por adsorção em TiO_2 e em carvão ativado, Figuras 7 e 14, respectivamente, constata-se que a adsorção em dióxido de titânio foi muito mais eficiente, para as condições experimentais testadas. A literatura mostra, conforme pode ser observado nos trabalhos de Wang e Zhu (2007), Rodríguez et al. (2009), Baccar et al. (2010) e Wang (2012), que a adsorção de corantes em carvão ativado, de um modo geral, é um processo muito lento. Isto se deve, principalmente, entre outros fatores intervenientes do processo, às estruturas moleculares complexas e às altas massas moleculares destes, dificultando o acesso ao interior da estrutura porosa dos carvões ativados, devido às limitações difusionais. Provavelmente, o melhor desempenho do TiO_2 esteja relacionado ao fato das partículas do mesmo apresentarem uma granulometria média ($d_{p\text{méd}} = 21 \text{ nm}$) bem inferior às dos carvões ativados em questão ($d_p < 149 \mu\text{m}$) o que permite uma cinética de adsorção mais rápida, atingindo-se remoção maior nos primeiros instantes do processo, dado que a saturação do mesmo ocorrerá em um tempo bem inferior à dos carvões.

Observando ainda os resultados apresentados na Figura 14, pode-se constatar que, nas condições experimentais testadas, a adsorção em carvão ativado aplicada de forma isolada, não é capaz de remover completamente o corante para

um tempo de contato de 2 h. Dessa forma, a adsorção passou a ser estudada como um pós-tratamento do processo TiO_2/UV , com o objetivo de remover a fração orgânica remanescente e não completamente mineralizada do meio, após a aplicação do processo fotocatalítico heterogêneo.

5.3.1 Adsorção em carvão ativado e sua associação com o processo TiO_2/UV (TiO_2/UV + Adsorção)

Os resultados da remoção de COT e cor após a associação desses processos são mostrados nas Figuras 15 e 16, respectivamente. É possível observar que houve uma remoção bastante significativa da matéria orgânica remanescente do processo fotocatalítico pela adsorção com carvão ativado (em torno de 35%), especialmente em pH mais ácido. Verifica-se ainda que o carvão SE-6 apresentou melhor desempenho em relação ao SE-E, indicando que as características químicas dos mesmos parecem ser neste caso, um fator de grande influência no processo, haja vista que as características texturais de ambos os carvões são bastante semelhantes.

É importante observar que a cor remanescente no meio após o processo fotocatalítico foi pouco removida pela adsorção em carvão ativado, sugerindo que uma grande parte da remoção do COT pode estar associada, muito provavelmente, à adsorção da fração orgânica inicialmente presente no meio, e não atribuída ao corante propriamente dito, bem como, dos subprodutos do processo TiO_2/UV . Isto se justifica, devido ao fato destes subprodutos da degradação do corante apresentarem uma estrutura molecular menos complexa e conseqüentemente de menor massa molecular que o corante original, facilitando o acesso destas moléculas ao interior dos poros dos carvões ativados, diminuindo a limitação difusional, haja vista que as amostras de carvão ativado utilizadas apresentam uma estrutura microporosa.

Figura 15 – Remoção de COT através do processo fotocatalítico seguido de adsorção em carvão ativado (TiO_2/UV + ADS): $C_o = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

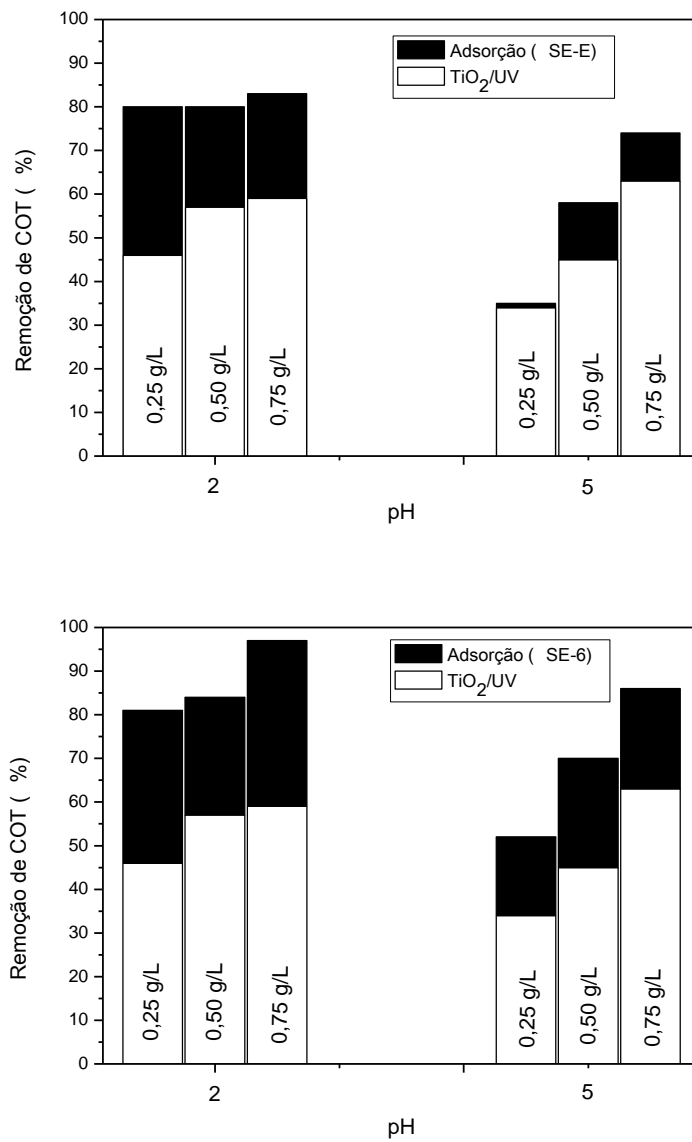
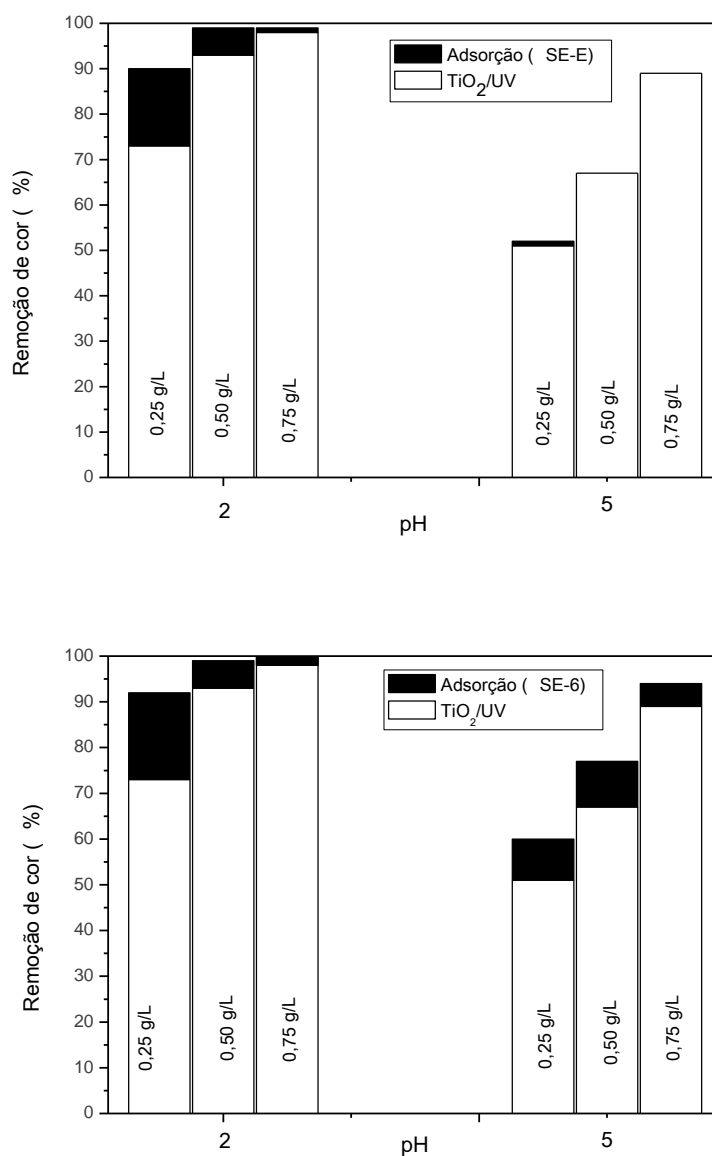


Figura 16 – Remoção de cor através do processo fotocatalítico seguido de adsorção em carvão ativado ($\text{TiO}_2/\text{UV} + \text{ADS}$): $C_o = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

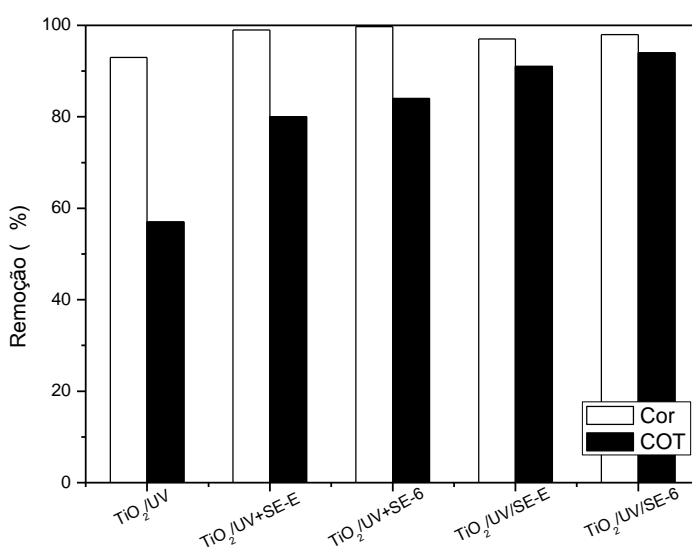


5.3.2 Adsorção em carvão ativado como co-tratamento ao processo TiO_2/UV ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{Adsorção}$)

Uma vez observado o efeito positivo do uso de experimentos sequenciais em batelada (fotocatálise seguida da adsorção em carvão ativado) na remoção de matéria orgânica, o uso da presença do carvão ativado durante o processo fotocatalítico passou a ser avaliado. Nestes testes, o carvão ativado foi adicionado juntamente com o TiO_2 . Os resultados obtidos nestes testes estão apresentados na

Figura 17. Observa-se que a presença do carvão ativado aumentou a remoção do COT e a descoloração do meio quando comparado ao processo fotocatalítico aplicado de forma isolada.

Figura 17 – Remoções de cor e COT através dos processos fotocatalíticos e suas associações com a adsorção em carvão ativado ($\text{TiO}_2/\text{UV} + \text{ADS}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{ADS}$): $C_o = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 2$; $C_{\text{TiO}_2} = 0,5 \text{ g/L}$



A remoção de COT pelo processo fotocatalítico na presença do carvão ativado ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{SE-E}$ e $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{SE-6}$) foi maior que aquela obtida pela soma das contribuições da degradação fotocatalítica e subsequente adsorção, indicando uma provável sinergia quando da associação desses processos, na mineralização/remoção da fração orgânica do meio.

Os resultados obtidos neste estudo corroboram com vários trabalhos apresentados na literatura (MATOS et al., 2001; SILVA e FARIA, 2003; SILVA et al., 2006; JAIN et al., 2009; OCAMPO-PÉREZ et al., 2011; BARANSI et al., 2012; RIVERA-UTRILLA et al., 2012) nos quais a presença do carvão ativado aumentou consideravelmente a degradação fotocatalítica de diferentes compostos orgânicos.

As altas taxas de remoção de cor e de COT obtidas nestes ensaios demonstram o potencial da combinação da fotocatalise heterogênea, mediada pelo

TiO₂, e a adsorção em carvão ativado no tratamento de efluentes têxteis, que na sua grande maioria são recalcitrantes a tratamentos convencionais.

Após serem analisados os efeitos do carvão ativado como pós e co-tratamento ao processo TiO₂/UV, análises semelhantes foram realizadas para verificação da influência do carvão ativado nos processos envolvendo o peróxido de hidrogênio.

5.4 H₂O₂

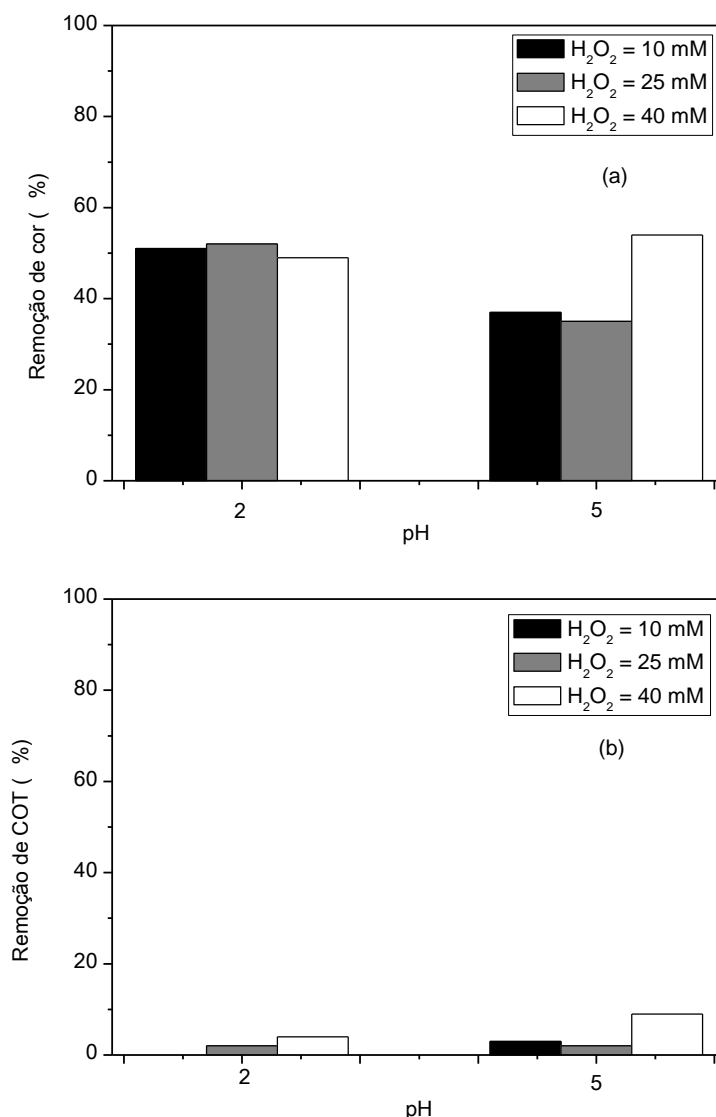
Com o objetivo de, inicialmente, avaliar a capacidade do peróxido de hidrogênio em oxidar o corante, um ensaio foi realizado nas seguintes condições experimentais: pH 2, concentração de H₂O₂ igual a 25 mM, ausência da luz e tempo de reação de 2 h. Os resultados obtidos neste ensaio mostraram que nestas condições o H₂O₂ não foi capaz de degradar/mineralizar o corante, haja vista que não foi observado qualquer alteração tanto na absorbância quanto na quantidade de COT inicialmente presente no meio, ao final das duas horas de reação. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por outros pesquisadores (AMORIM et al., 2009; BALI et al., 2004; KALSOOM et al., 2012; SANTOS et al., 2009), os quais verificaram que o uso isolado do H₂O₂ não é efetivo na degradação de corantes.

Uma vez constatado que quando aplicados de forma isolada, tanto a radiação UV (item 5.1) quanto o H₂O₂, não são capazes de degradar o RAT, a combinação entre eles, ou seja, o processo oxidativo avançado H₂O₂/UV passou a ser analisado.

5.4.1 H₂O₂/UV

A Figura 18 apresenta os resultados da descoloração e da mineralização do corante em diferentes condições experimentais. É possível verificar nesta figura que, para as condições testadas, a influência da concentração do H₂O₂ foi muito pouco expressiva, sendo de um modo geral o pH 2 o mais favorável à descoloração.

Figura 18: Efeito do pH e da concentração de H_2O_2 na remoção de (a) cor e de (b) COT do meio aquoso: tempo de reação = 2 horas; $C_0 = 100$ mg/L



Apesar da combinação H_2O_2/UV ter favorecido a degradação do corante, conforme podemos observar nos resultados apresentados na Figura 18, uma descoloração completa do meio não foi obtida, contrariando os resultados de muitos estudos apresentados na literatura (AMORIM et al., 2009; BANAT et al., 2005; CISNEIROS et al., 2002; ELMORSI et al., 2010), cujos resultados mostram uma completa descoloração do meio ao final de duas horas de reação. Pode-se observar na Figura 18 que a descoloração máxima obtida ficou em torno de 50%, para os dois pH's estudados, sendo a mineralização do corante, na maioria dos ensaios, praticamente nula (remoção máxima de 9%). Essa diferença entre a descoloração

do meio e a limitada remoção de COT também foi observada na literatura (BALI et al., 2004; MALIK e SANYAL, 2004; NAGEL-HASSEMER et al., 2012; NEAMTU et al., 2002) e está associada ao fato do processo conseguir destruir o grupo cromóforo do corante, eliminando sua capacidade de absorver luz na região do visível, sem no entanto oxidar completamente a matéria orgânica a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

Embora, de um modo geral, a completa descoloração de diferentes tipos de corante pelo processo H_2O_2/UV seja observado na literatura, sob diferentes condições experimentais, os resultados do estudo apresentado por Kalsoom et al. (2012), os quais também utilizaram o processo H_2O_2/UV na degradação do RAT, corroboram com os resultados obtidos no presente estudo, ou seja, baixa descoloração/mineralização do meio, demonstrando que o RAT apresenta uma maior recalcitrância ao processo oxidativo avançado em questão quando comparado a outros tipos de corantes.

Com o objetivo de avaliar o comportamento teórico da cinética da descoloração do RAT pelo processo fotoquímico (H_2O_2/UV), os dados obtidos em todos os testes realizados foram correlacionados ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 21), sendo o decaimento da cor expresso em termos da relação ABS/ABS_0 .

$$— \quad \quad \quad (21)$$

na qual:

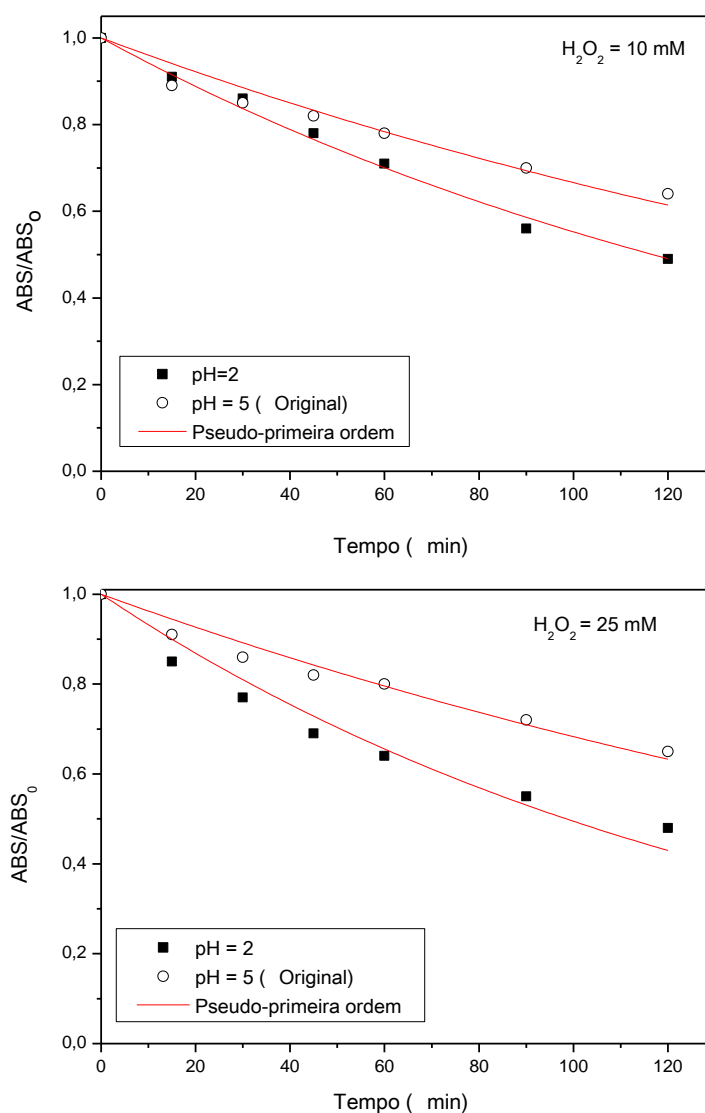
C_0 e C : correspondem às concentrações do corante no início e em um tempo t ao longo do processo, respectivamente;

k' : corresponde à constante cinética de pseudo-primeira ordem para o processo de oxidação em questão.

As curvas cinéticas de descoloração do RAT, em diferentes condições

experimentais, estão apresentadas na Figura 19. As linhas sólidas presentes nesta figura representam os ajustes ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, cujos parâmetros correspondentes estão apresentados na Tabela 7, para todos os ensaios realizados.

Figura 19: Cinética de descoloração pelo processo H_2O_2/UV e os respectivos ajustes ao modelo de pseudo-primeira ordem: $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ e $C_o = 100\text{ mg/L}$



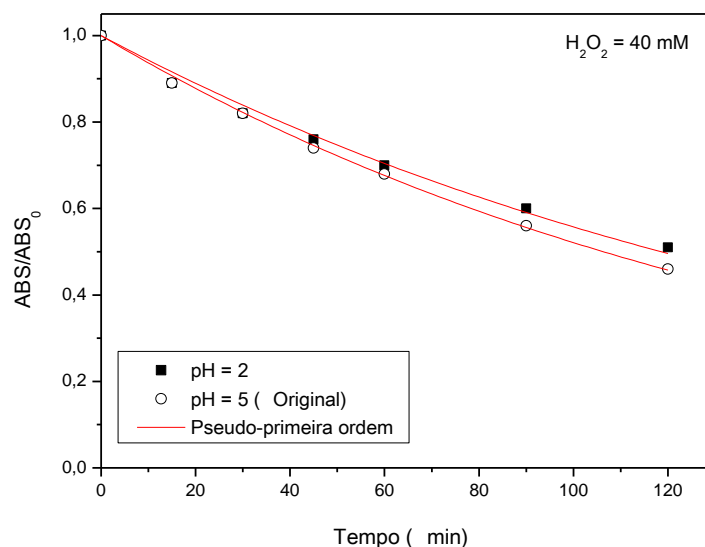


TABELA 7 – Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para descoloração por H_2O_2/UV

pH	Concentração de H_2O_2 (mM)	$k' \times 10^2$ (min^{-1})	R^2
2	10	0,593	0,9925
	25	0,704	0,9546
	40	0,584	0,9916
5 (Original)	10	0,417	0,9579
	25	0,381	0,9616
	40	0,652	0,9983

A avaliação da adequação do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais foi realizada verificando-se os coeficientes de correlação (R^2), obtidos a partir de um ajuste não linear. Dos resultados destes ajustes foi possível verificar que o referido modelo representa de forma bastante satisfatória os dados experimentais, conforme exposto na Tabela 7 e na Figura 19. Os valores da constante cinética não apresentaram um comportamento definido em relação ao pH e à concentração de H_2O_2 , sugerindo que a dosagem ótima do peróxido de hidrogênio depende do pH inicial do meio. Nas condições testadas, verifica-se que a cinética de descoloração foi mais rápida quando o pH inicial do meio foi igual a 2 para as três concentrações de H_2O_2 .

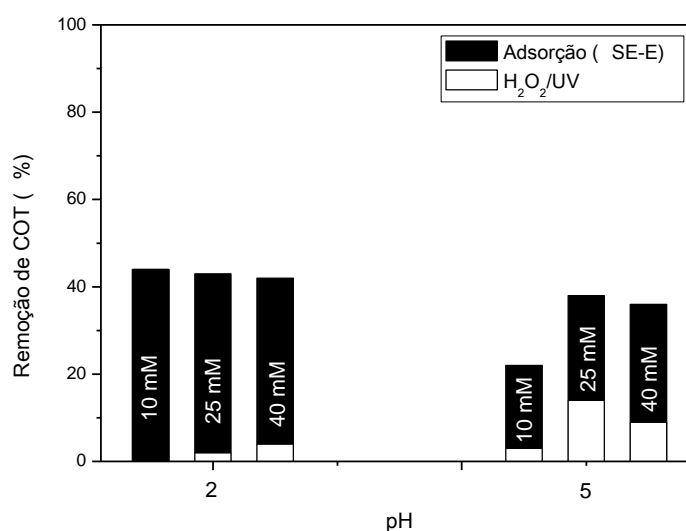
Uma vez constatado que o processo H_2O_2/UV não foi capaz de promover a total descoloração do RAT, bem como, mineralizar a fração orgânica inicialmente

presente no meio aquoso, a adsorção em carvão ativado passou a ser estudada, inicialmente, como um pós-tratamento do referido processo fotoquímico.

5.4.2 H₂O₂/UV e sua associação com a adsorção em carvão ativado (H₂O₂/UV + Adsorção)

Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados nas Figuras 20 e 21, para as remoções de COT e cor, respectivamente. É possível observar que houve uma remoção significativa (pouco mais de 50%) da matéria orgânica remanescente do processo H₂O₂/UV pela adsorção com carvão ativado, especialmente em pH mais ácido. Verifica-se ainda que o carvão SE-6 apresentou um desempenho superior em relação ao SE-E, demonstrando que as diferenças nas características químicas dos carvões, aqui representada pelo valor do pH_{pzc}, teve influência no processo.

Figura 20 – Remoção de COT através do processo H₂O₂/UV seguido de adsorção em carvão ativado (H₂O₂/UV + ADS): C_o = 100 mg/L; C_{Carvão} = 0,5 g/L; Tempo = 240 min.; T = 25 °C



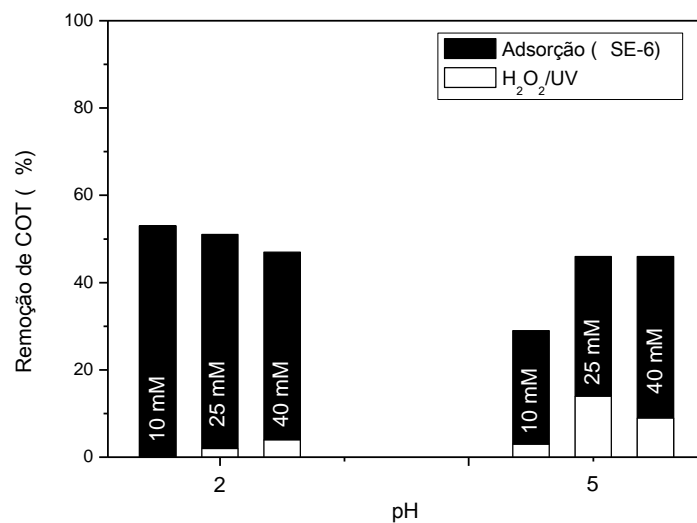
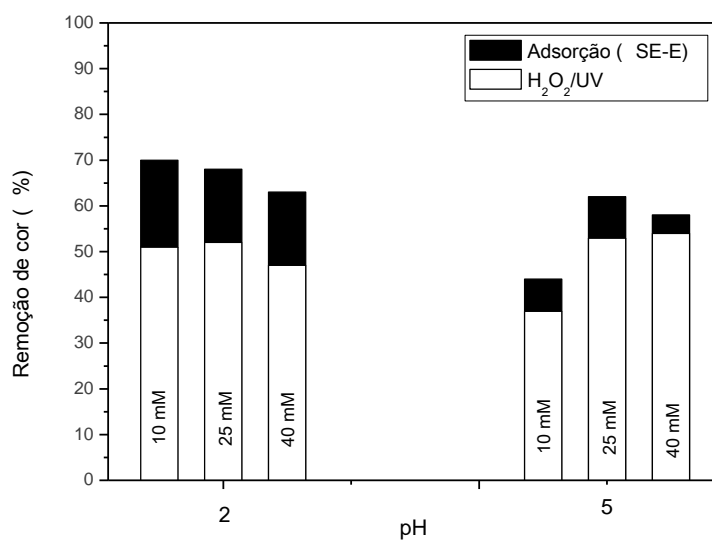
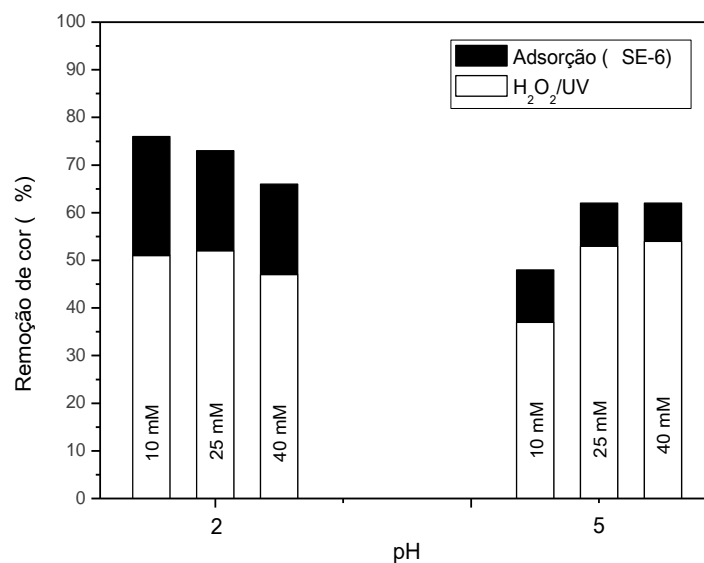


Figura 21 – Remoção de cor através do processo H₂O₂/UV seguido de adsorção em carvão ativado (H₂O₂/UV + ADS): C_o = 100 mg/L; C_{carvão} = 0,5 g/L; Tempo = 240 min.; T = 25 °C





É importante observar que uma parcela significativa da cor remanescente no meio, após aplicação do processo oxidativo, foi removida pela adsorção em carvão ativado, especialmente em pH 2, sugerindo que uma parte da remoção do COT deve estar associada à adsorção do corante propriamente dito.

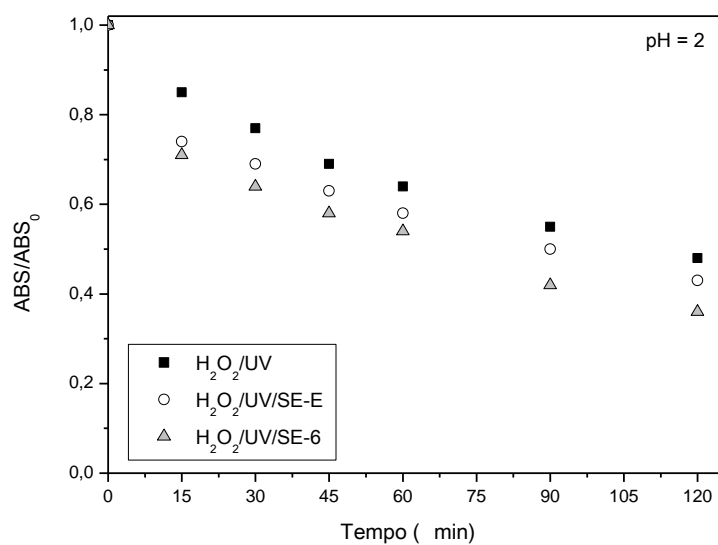
Embora essa associação de tratamentos (H₂O₂/UV + Adsorção) tenha elevado de um modo geral, as remoções de COT e cor do meio aquoso, em relação ao processo H₂O₂/UV, uma comparação dessas remoções com aquelas obtidas pela adsorção em carvão ativado (Figura 14) demonstra que a remoção do COT obtida a partir da associação dos processos é praticamente igual àquela obtida pelo uso isolado da adsorção, indicando que a fração adsorvida neste caso seja, possivelmente, resultado da adsorção de matéria orgânica não degradada.

A associação dos processos oxidativos (H₂O₂/UV) e adsorção em carvão ativado, sendo a adsorção usada como pós-tratamento, favoreceu a remoção de matéria orgânica do meio aquoso, conforme foi observado nos resultados apresentados. Com a finalidade de verificar se a associação de ambos os processos aplicados em paralelo, ou seja, na forma de co-tratamento, aumentaria essa remoção, a presença do carvão ativado durante o processo oxidativo passou a ser avaliado.

5.4.3 H₂O₂/UV/Carvão ativado

Nestes ensaios o carvão ativado foi adicionado juntamente com o H₂O₂, no início de cada experimento. As cinéticas de descoloração e remoção da matéria orgânica obtidas nestes testes estão apresentadas nas Figuras 22 e 23, respectivamente. Observa-se que a presença do carvão ativado aumentou a remoção do COT e a descoloração do meio, quando comparado ao processo oxidativo aplicado de forma isolada (aumento de 58 e 17% em média, respectivamente).

Figura 22 – Cinética de descoloração do meio aquoso pelos processos H₂O₂/UV e H₂O₂/UV/ADS: C_o = 100 mg/L; C_{H₂O₂} = 25 mM; C_{carvão} = 0,5 g/L; T = 25 °C



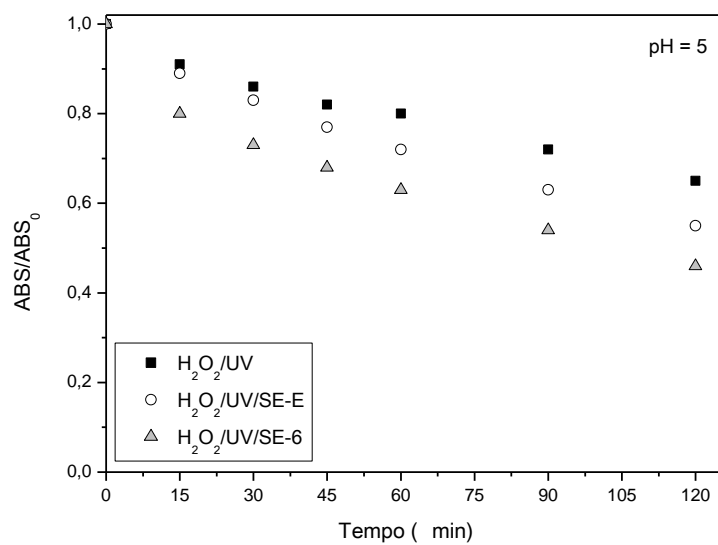
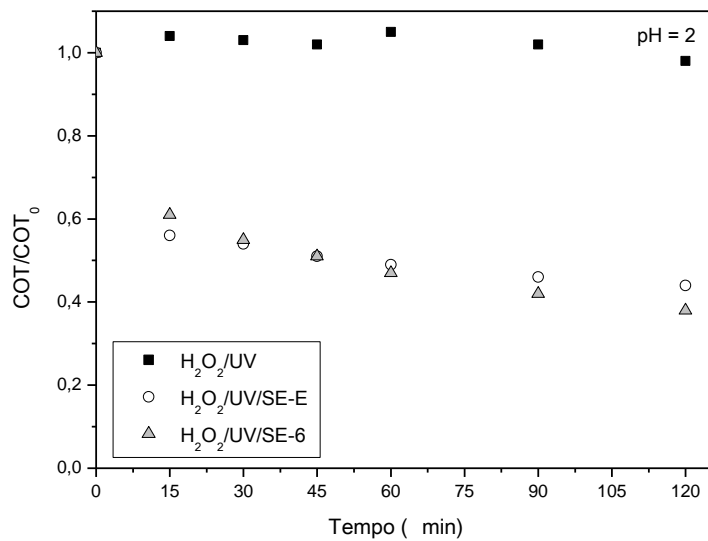
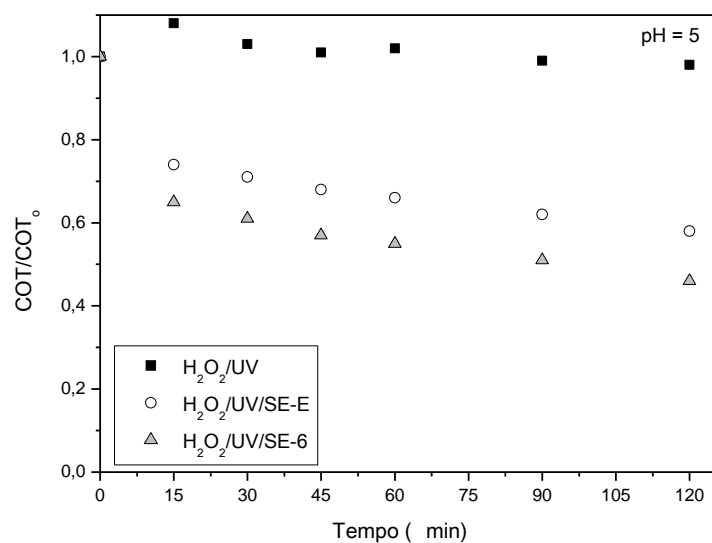


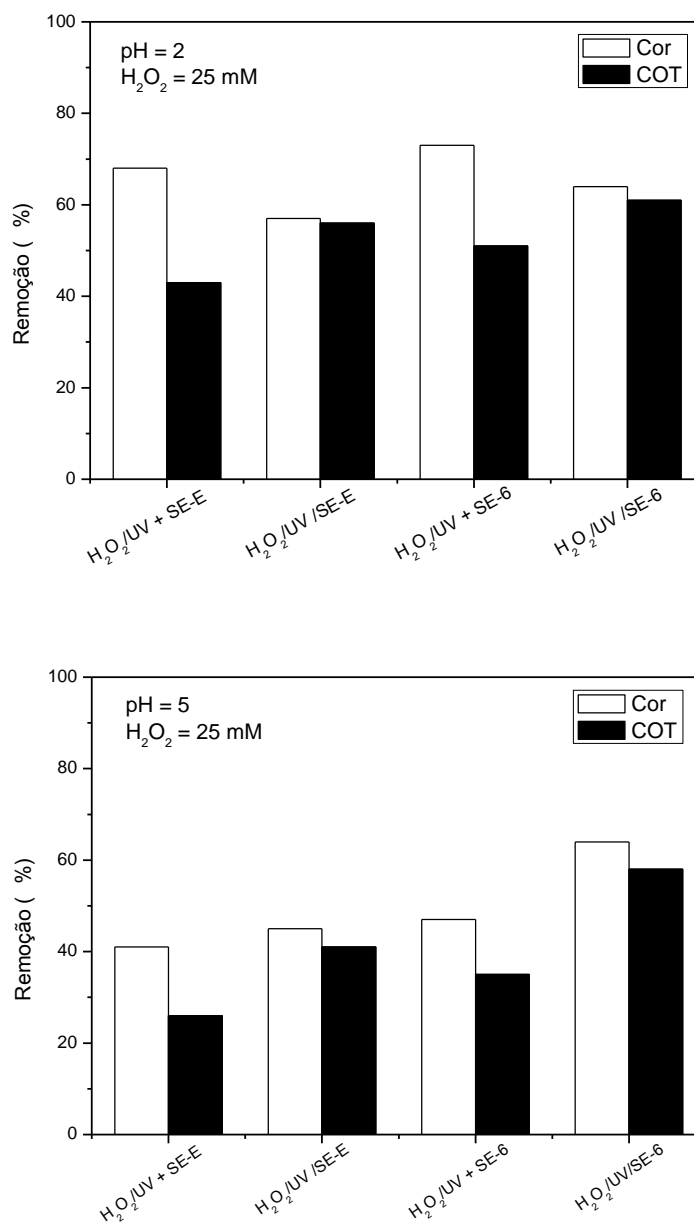
Figura 23 – Cinética de remoção da matéria orgânica do meio aquoso pelos processos H₂O₂/UV e H₂O₂/UV/ADS: C_o = 100 mg/L; C_{H₂O₂} = 25 mM; C_{carvão} = 0,5 g/L; T = 25 °C





Uma comparação das remoções de cor e COT, obtidas para as duas formas utilizadas de associação entre os processos, cujos resultados estão apresentados na Figura 24, mostrou que, de um modo geral, as remoções obtidas pelo processo oxidativo na presença do carvão ativado ($H_2O_2/UV/SE-E$ e $H_2O_2/UV/SE-6$) foi maior que aquela obtida pela soma das contribuições da degradação oxidativa e subsequente adsorção, indicando uma provável sinergia na mineralização/remoção da fração orgânica do meio quando da associação destes processos. Um fator importante a ser observado é que neste tipo de associação ($H_2O_2/UV/ADS$) todo o processo ocorre em uma única etapa, tornando-o mais eficiente também do ponto de vista de gasto energético.

Figura 24 – Remoção de cor e COT através da associação dos processos H_2O_2/UV e adsorção em carvão ativado: $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{Carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$



As maiores remoções de cor e de COT, obtidas a partir da associação dos processos H_2O_2/UV e adsorção em carvão ativado, quando comparados aos processos aplicados de forma isolada, demonstram o potencial que a combinação destes processos pode ter no tratamento de efluentes têxteis.

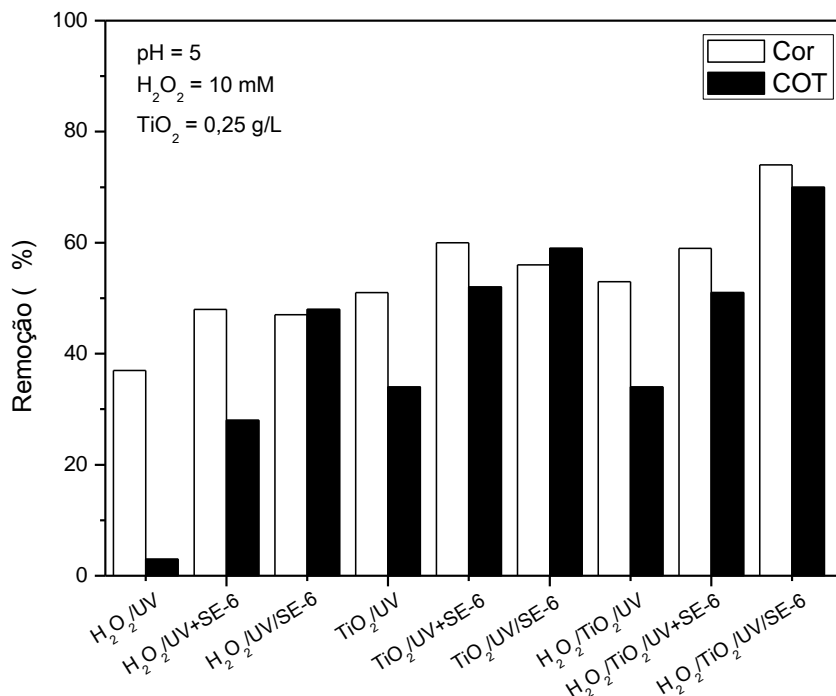
Segundo Faria et al. (2005), além da sua excelente capacidade de adsorção, o carvão ativado exibe atividade catalítica a qual é atribuída à sua elevada área superficial específica, bem como, às propriedades químicas da sua superfície.

Embora não haja na literatura um mecanismo que defina o que de fato ocorra, alguns estudos (Faria et al., 2005; Santos et al., 2009; Yeddou et al, 2010) sugerem a formação do radical OH^\bullet e outras espécies oxidativas quando da associação do carvão ativado aos processos oxidativos.

No caso da associação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Carvão}$ ativado, o carvão ativado pode contribuir na remoção/mineralização do contaminante de duas formas distintas: como um catalisador, promovendo a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais de alto poder oxidativo; bem como um adsorvente, podendo remover moléculas do contaminante propriamente dito e/ou subprodutos da decomposição oxidativa. Assim, conforme já observado na Figura 24, é possível constatar que a combinação destes processos em uma etapa única parece ser a melhor alternativa entre as combinações testadas.

Como forma de finalizar o presente estudo, no qual os dois processos oxidativos avançados (TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e a adsorção em carvão ativado foram avaliados de forma individual e combinada, resolveu-se realizar alguns ensaios complementares, em uma dada condição experimental, com o propósito de avaliar a degradação e mineralização/remoção de matéria orgânica do meio aquoso, obtidas a partir do uso da combinação de todos os processos usados neste estudo. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados na Figura 25, na qual é possível fazer uma análise comparativa das combinações efetuadas e suas respectivas remoções.

**Figura 25 – Remoções de cor e COT obtidas para diferentes combinações entre os processos:
 $C_0 = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão}} = 0,5 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$**



É possível observar nesta figura que a adição de um oxidante ao meio aquoso contendo uma suspensão de dióxido de titânio, na presença da radiação UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$) não foi capaz de elevar a fotodegradação do corante nas condições testadas. Ademais, a etapa de pós-tratamento por adsorção em carvão ativado obteve remoções de COT e cor semelhantes, quando aplicada aos meios aquosos anteriormente tratados por TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$, reforçando que a presença do peróxido de hidrogênio não provocou qualquer diferença na degradação do corante. Entretanto, a presença do carvão ativado nesse meio, foi capaz de provocar maior degradação do corante e maior mineralização da fração orgânica presente no meio aquoso.

Fazendo uma análise comparativa entre os resultados obtidos numa dada condição experimental, apresentados na Figura 25, podemos observar que de todas as combinações testadas, aquela que resultou em maiores remoção de cor e COT foi o processo combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{SE-6}$, demonstrando haver neste caso um sinergismo entre os processos envolvidos, especialmente entre a adsorção em carvão ativado e os demais processos.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas neste estudo são:

- A radiação UV (fotólise direta) aplicada ao longo de 2 horas e de forma isolada não é eficiente na degradação do RAT;
- Os resultados das eficiências de remoção de cor e COT por adsorção em TiO_2 e em carvão ativado mostraram que a adsorção em TiO_2 foi muito mais expressiva (45% de remoção de cor e 52% de remoção de COT), nas condições experimentais testadas, e que em ambos os casos o pH mais ácido foi o que mais favoreceu a adsorção;
- A fotoativação do catalisador (TiO_2/UV) elevou as remoções de cor e COT do meio aquoso, comparativamente àquelas obtidas pelo uso exclusivo da adsorção em TiO_2 ;
- A prévia saturação do catalisador (TiO_2) não provocou uma melhora substancial tanto na cinética de descoloração quanto de remoção do COT do meio aquoso;
- Entre os POA estudados e nas condições avaliadas o processo TiO_2/UV foi o mais eficiente na degradação/mineralização do corante;
- A cinética de fotodegradação do RAT pelo processo TiO_2/UV é bem representada pelo modelo de segunda ordem e depende do pH inicial do meio e da concentração do catalisador, sendo a condição mais favorável à cinética aquela cujo o pH do meio era mais ácido e com a maior concentração do catalisador;
- A cinética de fotodegradação do RAT pelo processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é bem representada pelo modelo de primeira ordem. De um modo geral, o pH mais ácido foi o mais favorável, não havendo entretanto, influência aparente da concentração do peróxido de hidrogênio na faixa testada;
- O uso da adsorção em carvão ativado como pós-tratamento dos POA removeu uma quantidade bastante significativa da matéria orgânica remanescente dos processos oxidativos, especialmente em pH mais ácido, sendo o carvão SE-6 o que apresentou melhor desempenho;
- A presença do carvão ativado no meio aquoso durante a aplicação dos processos oxidativos avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{ADS}$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{ADS}$), de um modo

geral, foi mais eficiente na degradação/mineralização do corante do que quando aplicado como um pós-tratamento aos POA;

- O sistema que associou todos os processos ($H_2O_2/TiO_2/UV/ADS$) apresentou, nas condições experimentais testadas, o melhor desempenho em termos de descoloração e remoção de COT do meio, demonstrando haver neste caso um sinergismo entre os processos envolvidos, especialmente entre a adsorção em carvão ativado e os demais processos, tornando esta associação uma técnica bastante promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

7 SUGESTÕES

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Avaliar o uso desses processos na degradação/mineralização de diferentes corantes e identificar/quantificar os produtos formados na degradação;
- Ampliar as condições experimentais, utilizando-se da técnica de planejamento experimental, buscando identificar os níveis das variáveis que otimizam a associação dos processos;
- Avaliar o desempenho desses processos em reatores contínuos;
- Fazer um estudo de viabilidade econômica dos processos;
- Avaliar o uso da radiação solar em substituição à radiação artificial, objetivando uma análise comparativa de custos.

REFERÊNCIAS

- ALEBOYEH, A.; KASIRI, M. B.; ALEBOYEH, H. Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H₂O₂ process. **Journal of Environmental Management**, v.113, p. 426-431, 2012.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, p. 16-23, 2008.
- AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 52-62, 2009.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, p. 11-14, 2006.
- ARSLAN, I.; BALCIOĞLU, I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 43, p. 95-108, 1999.
- ARULKUMAR, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T. Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 827-834, 2011.
- ASADULLAH, M.; ASADUZZAMAN, M.; KABIR, M. S.; MOSTOFA, M. G.; MIYAZAWA, T. Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 437-443, 2010.
- BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; SARRÀ, M. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**, p. 457-464, 2010.
- BALI, U.; KARAGÖZOĞLU, B. Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 73-80, 2007.
- BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞENGÜL, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. B114, p. 159-166, 2004.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-RAWASHDEH, M.; NUSAIR, M. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. **Desalination**, v. 181, p. 225-232, 2005.

BANSAL, R. C.; DONNET, J-B.; STOECKLI, F. **Active carbon**, Marcel Dekker, New York, 1988.

BANSAL, P.; SINGH, D.; SUD, D. Photocatalic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 357-365, 2010.

BARAKAT, M. A. Adsorption and photodegradation of Procion Yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO₂ suspension. **Journal of Hydro-environment Research**, v. 5, p.137-142, 2011.

BARANSI, K.; DUBOWSKI, Y.; SABBAH, I. Synergetic effect between photocatalytic degradation and adsorption processes on the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. **Water Research**, v. 46, p. 789-798, 2012.

BARRETO, W. J.; BERNARDINO, N. D'ELBOUX.; AFONSO, R.; DOI, S. M. O. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo Ganoderma sp: Um estudo cinético. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p. 568-572, 2011.

BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2006.

BERGAMINI, R. B. M.; AZEVEDO, E. B.; ARAÚJO, L. R. R. Heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous TiO₂ suspensions: Decolorization kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 215-220, 2009.

BRITO, N. N.; SALES, P. T. F.; PELEGRINI, R. T. Photochemical treatment of industrial textile effluent containing reactive dyes. **Environmental Technology**, v. 28, n. 3, p. 321-328, 2007.

CASTRO, C. S.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M. Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: Ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H₂O₂. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1561-1565, 2009.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

CONNELLY, A.; MCCLEAN, S.; SMYTH, W. F.; MCMULLAN, G. Study of the mass spectrometric behavior of phthalocyanine and azo dyes using electrospray ionization and matrix-assisted laser desorption/ionization. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 15, p. 2076-2084, 2001.

DERMIRBAS, E.; NAS, M. Z. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. **Desalination**, v. 243, p. 8-21, 2009.

DUTTA, S.; PARSONS, S. A.; BHATTACHARJEE, C.; JARVIS, P.; DATTA, S.; BANDYOPADHYAY, S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 674-679, 2009.

ELMORSI, T. M.; T. M.; RIYAD, Y. M.; MOHAMED, Z. H.; EL BARY, H. M. H. A. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 352-358, 2010.

EVGENIDOU, E.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 175, p. 29-38, 2005.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. **Water Research**, v. 39, p. 1461-1470, 2005.

FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1202-1211, 2010.

FURLAN, F. R.; SILVA, L. G. M.; MORGADO, A. F.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 283-290, 2010.

GALINDO, C.; KALT, A. UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: A kinetic study. **Dyes and Pigments**, v. 40, p. 27-35, 1998.

GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, p. 69-78, 2002.

GIAMMAR, D. E.; MAUS, C. J.; XIE, L. Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles. **Environmental Engineering Science**, v. 24, n. 1, p. 85-95, 2007.

GUARATINI, C. C. L.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-78, 2000.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering**, v. 32, p. 12-17, 2012.

HAJI, S.; BENSTAALI, B.; AL-BASTAKI, N. Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 134-139, 2011.

HERRMANN, J-M. Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, p. 85-93, 2010.

HERRMANN, J-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 461-468, 2010.

JAIN, S.; YAMGAR, R.; JAYARAM, R. V. Photolytic and photocatalytic degradation of atrazine in the presence of activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 342-347, 2009.

JUANG, R-S.; LIN, S-H.; HSUEH, P-Y. Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 820-826, 2010.

KALSOOM, U.; ASHRAF, S. S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A.; BHATTI, H. N. Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 373-379, 2012.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 453-461, 2008.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 451-457, 2009.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 51-57, 1999.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1-14, 2004.

KYZAS, G. Z.; KOSTOGLU, M.; VASSILIOU, A. A.; LAZARIDIS, N. K. Treatment of real effluents from dyeing reactor: Experimental and modeling approach by adsorption onto chitosan. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 577-585, 2011.

LI, G.; LV, L.; FAN, H.; MA, J.; LI, Y.; WAN, Y.; ZHAO, X.S. Effect of the agglomeration of TiO₂ nanoparticles on their photocatalytic performance in the

aqueous phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, p. 342–347, 2010.

LI, W-H.; YUE, Q-Y.; GAO, B-Y.; MA, Z-H.; LI, Y-J.; ZHAO, H-X. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 320-327, 2011.

LIRA, D. C. B. **Estudo de degradação fotoquímica para reúso de águas de processo em complexo industrial petroquímico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2006.

LIU, C-C.; HSIEH, Y-H.; LAI, P-F.; LI, C-H.; K, C-L. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 191-195, 2006.

LIU, Y.; HUA, L.; LI, S. Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process. **Desalination**, v. 258, p. 48-53, 2010.

LIU, W-J.; ZENG, F-X.; JIANG, H.; ZHANG, X-S.; LI, W-W. Composite Fe₂O₃ and ZrO₂/Al₂O₃ photocatalyst: Preparation, characterization, and studies on the photocatalytic activity and chemical stability. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 9-18, 2012.

LIU, C-C.; HSIEH, Y-H.; LAI, P-F.; LI, C-H.; K, C-L. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process. **Dyes and Pigments**, v. 68, p. 191-195, 2006.

LIU, Y.; HUA, L.; LI, S. Photocatalytic degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO₂/UV process. **Desalination**, v. 258, p. 48-53, 2010.

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies. **Desalination**, v. 272, p. 187-195, 2011.

MALIK, P.K.; SANYAL, S.K. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process. **Separation and Purification Technology**, v. 36, p. 167–175, 2004.

MARCHIS, T.; AVETTA, P.; BIANCO-PREVOT, A.; FABBRI, D.; VISCARDI, G.; LAURENTI, E. Oxidative degradation of Remazol Turquoise Blue G 133 by soybean peroxidase. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.105, p.321-327, 2011.

MARTÍNEZ, C.; CANLE L., M.; FERNÁNDEZ, M. I.; SANTABALLA, J. A.; FARIA, J. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 563-571, 2011.

MARTÍNEZ, C.; VILARIÑO, S.; FERNÁNDEZ, M. I.; FARIA, J.; CANLE L., M.; SANTABALLA, J. A. Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous

photocatalysis in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 142-143, p. 633-646, 2013.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J-M. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 10-20, 2001.

MATTHEWS, R. D.; BOTTOMLEY, L. A.; PAVLOSTATHIS, S. G. Palladium-catalyzed hydrogen reduction and decolorization of reactive phthalocyanine dyes. **Desalination**, v. 248, p. 816-825, 2009.

MEZOHEGYI, G.; ZEE, F. P. VAN DER.; FONT, J.; FORTUNY, A.; FABREGAT, A. Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 148-164, 2012.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, p. 369-373, 2000.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83-94, 2004.

MOUNIR, B.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Discoloration of a red cationic dye by supported TiO₂ photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 513-520, 2007.

MOZIA, S.; TOMASZEWSKA, M.; MORAWSKI, A. W. Photodegradation of azo dye Acid Red 18 in a quartz labyrinth flow reactor with immobilized TiO₂ bed. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 60-66, 2007.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F. R. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 900-904, 2012.

NAGEL-HASSEMER, M. E.; LAPOLLI, F. R.; AMORIM, M. T. S. P. Oxidação por via úmida ativada – UV/H₂O₂ – para degradação da cor de efluentes têxteis. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. p. 1-7.

NEAMTU, N.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 53, p. 93, 2002.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 219-226, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OCAMPO-PÉREZ, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEVYA-RAMOS, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, p. 177-184, 2011.

ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1719-1728, 2006.

ÓRFÃO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons – Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, p. 480-489, 2006.

PIRKANNIEMI, K.; SILLANPÄÄ, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. **Chemosphere**, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

QUIÑONES, C.; AYALA, J.; VALLEJO, W. Methylene blue photoelectrodegradation under UV irradiation on Au/Pd – modified TiO₂ films. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 367-371, 2010.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, p. 13-27, 2011.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; ABDEL DAIEM, M. M.; OCAMPO-PÉREZ, R. Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO₂/activated carbon system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 100-107, 2012.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RODRIGUES, C. C.; NÓBREGA, S. W.; FONSECA, I. Produção de carvão ativado a partir do endocarpo do coco e sua aplicação no tratamento de efluentes líquidos. In: Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 10., 2010, Maceió. **Anais...** Maceió: ABES, 2010. 1 CD-ROM.

RODRÍGUEZ, A.; GARCÍA, J.; OVEJERO, G.; MESTANZA, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 1311-1320, 2009.

SAHEL, K.; PEROL, N.; DAPPOZZE, F.; BOUHENT, M.; DERRICHE, Z.; GUILLARD, C. Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Proncion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5). **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 212, p. 107-112, 2010.

SANTOS, V. P.; PEREIRA, M. F. R.; FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H₂O₂ in the presence of modified activated carbons. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 736-742, 2009.

SAQUIB, M.; TARIQ, M. A.; FAISAL, M.; MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, n. 1-3, p. 301-311, 2008.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 133-143, 2003.

SILVA, C. G.; WANG, W.; FARIA, J. L. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 181, p. 314-324, 2006.

SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, p. 310-317, 2006.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; AMORIM, M. T. S. P.; PARPOT, P.; TORRES, J. A.; CHAGAS, P. M. B. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 77, p. 9-14, 2012.

SILVEIRA NETA, J. J.; MOREIRA, G. C.; SILVA, C. J.; REIS, C.; REIS, E. L. Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous médium. **Desalination**, v. 281, p. 55-60, 2011.

SHU, H-Y.; CHANG, M-C. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. **Journal of Hazardous Materials**, v. B125, p. 96-101, 2005.

SLEIMAN, M.; VILDOZO, D.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J-M. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, p. 1-11, 2007.

STEFANOV, B. I.; KANEVA, N. V.; PUMA, G. L.; DUSHKIN, C. D. Novel integrated reactor for evaluation of activity of supported photocatalytic thin films: Case of methylene blue degradation on TiO₂ and nickel modified TiO₂ under UV and visible light. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 382, p. 219-225, 2011.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados – Conceitos teóricos**. Caderno temático, v. 3. São Paulo: UNICAMP, 2004.

THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAM, S. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 316-322, 2008.

WANG, L. Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 79-87, 2012.

WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Desalination**, v. 254, p. 68-74. 2010.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. **Dyes and Pigments**, v. 75, p. 306-314, 2007.

YEDDOU, A. R.; NADJEMI, B.; HALET, F.; OULD-DRIS, A.; CAPART, R. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 32-39, 2010.