

## Resumo

Este trabalho teve como principal objectivo o estudo da degradação dos corantes C.I. Acid Blue 113, C.I. Reactive Red 241 e C.I. Basic Red 14, utilizados em processos de tingimento na indústria têxtil, por oxidação com ozono na presença de carvão activado. Para tal estudou-se separadamente a adsorção dos corantes em carvão activado e a descoloração por oxidação com ozono. Finalmente estudou-se a degradação dos corantes mencionados por ozonização na presença de carvão activado.

Numa primeira fase avaliou-se a influência da química superficial do carvão activado na adsorção dos corantes seleccionados. Partindo do carvão activado NORIT GAC 1240 PLUS foram realizados tratamentos de oxidação com  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e tratamentos térmicos a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  com  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  de modo a obter várias amostras com diferentes características químicas. Os materiais foram caracterizados química e texturalmente por um conjunto de técnicas analíticas. O volume específico de microporos e a área específica de mesoporos foram determinadas pela isotérmica de equilíbrio de adsorção de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$ . A química superficial foi caracterizada por análise elementar e imediata, por dessorção a temperatura programada (TPD), e por determinação do  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  e da acidez e basicidade.

Foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos três corantes nos diferentes carvões activados e os resultados obtidos foram interpretados tendo em conta a química superficial desses materiais. De um modo geral, os resultados experimentais são bem representados pelo modelo de Langmuir. Concluiu-se que a química superficial do carvão activado tem um papel fundamental na adsorção dos corantes. De um ponto de vista estritamente químico, os melhores adsorventes são os que têm características básicas, em particular o preparado por tratamento térmico a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  com  $\text{H}_2$ , independentemente da natureza química dos corantes.

Estudou-se, em reactor laboratorial com agitação construído para o efeito, a cinética da descoloração de soluções dos corantes mencionados por três processos diferentes: adsorção em carvão activado, oxidação com ozono e ozonização na presença de carvão activado. O grau de mineralização das soluções foi seguido pela medição de TOC. Verificou-se que, nas condições experimentais utilizadas no âmbito deste trabalho, o carvão activado por si só não era capaz de remover completamente a cor das soluções em tempo útil. Por outro lado, o ozono permitiu uma rápida e eficaz descoloração de todas as soluções em escassos minutos. No entanto, a remoção de TOC nunca atingiu valores satisfatórios. A conjugação do carvão activado com o ozono numa só etapa permitiu um ligeiro aumento na velocidade de remoção de cor e aumentou significativamente a remoção de TOC. Da avaliação da influência do tipo de carvão na ozonização na presença de carvão activado concluiu-se que o carvão mais básico (AC4) é aquele que permite obter melhores resultados.

Em termos de remoção de TOC, os resultados obtidos pela utilização simultânea do ozono com o carvão activado são melhores do que aqueles obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção. Ficou assim provada a existência de um efeito sinérgico.

A aplicabilidade prática do processo de ozonização na presença de carvão activado foi demonstrada usando uma amostra de um efluente proveniente de uma unidade têxtil industrial. Os resultados

obtidos foram concordantes com os observados para as soluções de corantes preparadas no laboratório.

## **Abstract**

The main goal of the present work was the study of the degradation of three different textile dyes (C.I. Acid Blue 113, C.I. Reactive Red 241 e C.I. Basic Red 14) by ozonation in the presence of activated carbon. Both adsorption in activated carbon and oxidation by ozone were carried out separately before the simultaneous use of these two processes.

At first, the influence of the surface chemical groups of an activated carbon on the removal of the selected dyes was evaluated. Starting from the same material (NORIT GAC 1240 PLUS), the following treatments were carried out in order to produce a series of samples with different surface chemical properties: oxidation in the liquid phase with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$  and heat treatment at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  in  $\text{H}_2$  or  $\text{N}_2$  flow. The specific micropore volume and specific mesopore surface area of the materials were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption equilibrium isotherms at  $77\text{ K}$ . The surface chemistry was characterized by elemental and proximate analyses, by temperature programmed desorption (TPD), by the determination of the point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) and by the evaluation of the acidity/basicity of the samples.

Equilibrium isotherms of the selected dyes on the mentioned samples were obtained and the results discussed in relation to their surface chemistry. In general, the Langmuir model provided the best fit for the adsorption data. It is shown that the surface chemistry of the activated carbon plays a key role in dye adsorption performance. The basic sample obtained by thermal treatment under  $\text{H}_2$  flow at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  is the best material for the adsorption of all the tested dyes.

The kinetic of the decolourization of the solutions containing the mentioned dyes was studied by three different processes: adsorption in activated carbon, oxidation with ozone and ozonation in the presence of activated carbon, in a laboratory scale reactor designed for this project. The mineralization of the solutions was followed by measurement of TOC (Total Organic Carbon). Within the experimental conditions settled for this work, the activated carbon was not capable of completely removing the colour of the solutions in feasible time. On the other hand, ozone quickly decolourized all the solutions. Still, satisfactory removal of TOC was never achieved by simple ozonation. It was observed that the combination of ozone and activated carbon enhanced the efficiency of the process, especially in terms of TOC removal. Different activated carbons with different surface chemistries have different performances. Generally, the best results were provided by sample AC4.

In terms of TOC removal, the combination of ozone and activated carbon provides better results than the sum of the contribution from each method. These results clearly indicate that a synergistic effect appears when the ozonation is carried out in the presence of activated carbon.

The applicability of the ozonation in the presence of activated carbon was tested in the degradation of a sample of an industrial effluent from a textile factory. The results were in conformity with those obtained for the dye solutions prepared in the laboratory.