



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



Patrícia Celeste Curval Faria

Descoloração de Efluentes por Ozonização na Presença de Carvão Activado

MEA
Porto, 2003

DESCOLORAÇÃO DE EFLUENTES POR OZONIZAÇÃO NA PRESENÇA DE CARVÃO ACTIVADO

Patrícia Celeste Curval Faria

Licenciada em Engenharia Química pela FEUP

Dissertação submetida para cumprimento
parcial dos requisitos para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente, Ramo de
Tratamento de Águas e Águas Residuais.

Dissertação realizada sob a orientação de:
Prof. Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira
Prof. Doutor José Joaquim de Melo Órfão



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

2003

UNIVERSIDADE DO PORTO

Faculdade de Engenharia

BIBLIOTECA 14

N.º 79733

CDU 54(043)

Data 19, 5, 20 04

Agradecimentos

Em especial aos meus orientadores, Professor Doutor M.F. Pereira e Professor Doutor J.J. Órfão pela sugestão do trabalho, pelo constante apoio, dedicação e motivação, pela visão optimista e pela cuidadosa revisão dos documentos escritos.

Ao Professor Doutor J.L. Figueiredo, Coordenador Científico do Laboratório de Catálise e Materiais, agradeço todas as facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Agradeço a bolsa de investigação concedida na fase final deste trabalho, no âmbito do projecto ANOXITRATA financiado pelo POCTI

Ao CITEVE, pela cedência temporária do gerador de ozono.

Aos meus colegas de laboratório, Cláudia, Filomena, Joana, Purnakala e Hélder, agradeço toda a ajuda e companheirismo durante este ano de trabalho.

Aos meus Pais e ao Nuno, agradeço o apoio e a oportunidade de poder continuar a estudar.

Ao Paulo, por tudo, especialmente pela quase infinita paciência.

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 HNO_3 e H_2O_2 e tratamentos térmicos a $700\text{ }^\circ\text{C}$ com N_2 e 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 N_2 a 77 K . A química superficial foi caracterizada por análise elementar e imediata, por dessorção a temperatura programada (TPD), e por determinação do pH_{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 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 HNO_3 and H_2O_2 and heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$ in H_2 or N_2 flow. The specific micropore volume and specific mesopore surface area of the materials were obtained from N_2 adsorption equilibrium isotherms at 77 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 (pH_{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 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.

Índice

| | |
|---|------------|
| Índice de Figuras | x |
| Índice de Tabelas | xiv |
| Nomenclatura | xvi |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 O sector têxtil em Portugal | 1 |
| 1.2 Impacte ambiental da indústria têxtil no meio ambiente | 3 |
| 1.2.1 A problemática da cor | 5 |
| 1.2.2 Processos de remoção de cor | 8 |
| 1.3 Carvão Activado | 11 |
| 1.3.1 Caracterização e campos de aplicação | 11 |
| 1.3.2 A importância da química superficial | 13 |
| 1.3.3 Modificação e caracterização da química superficial dos carvões | 15 |
| 1.3.4 Aplicação de carvão activado na descoloração de efluentes | 16 |
| 1.4 Ozono | 18 |
| 1.4.1 Caracterização e campos de aplicação | 18 |
| 1.4.2 A química do ozono | 19 |
| 1.4.3 Aplicação do ozono na descoloração de efluentes | 21 |
| 1.4.4 Ozonização catalisada | 23 |
| 1.5 Ozono e Carvão Activado | 25 |
| 1.5.1 Química da ozonização na presença de carvão activado | 25 |
| 1.5.2 Aplicações da ozonização na presença de carvão activado | 27 |
| 1.6 Objectivos do trabalho | 31 |
| 2 Materiais e Métodos | 32 |
| 2.1 Materiais utilizados | 32 |
| 2.1.1 Corantes | 32 |
| 2.1.2 Carvão Activado | 36 |
| 2.1.3 Ozono | 37 |
| 2.2 Modificação da química superficial do carvão activado | 37 |
| 2.2.1 Oxidações em fase líquida | 37 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.2.2 | Tratamentos térmicos | 38 |
| 2.3 | Caracterização dos carvões activados | 38 |
| 2.3.1 | Caracterização textural | 38 |
| 2.3.2 | Caracterização química | 40 |
| 2.4 | Isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes | 42 |
| 2.5 | Ensaio cinéticos (equipamentos e descrição das experiências) | 43 |
| 2.5.1 | Instalação experimental | 43 |
| 2.5.2 | Adsorção em carvão activado | 45 |
| 2.5.3 | Oxidação com ozono | 45 |
| 2.5.4 | Oxidação com ozono na presença de carvão activado | 45 |
| 2.6 | Métodos Analíticos | 45 |
| 2.6.1 | Espetrofotometria de UV/Vis | 45 |
| 2.6.2 | Determinação do carbono orgânico total | 46 |
| 2.6.3 | Determinação da concentração de ozono na fase gasosa | 46 |
| 3 | Influência da química superficial do carvão activado na adsorção de corantes... | 47 |
| 3.1 | Modificação e caracterização dos carvões activados | 47 |
| 3.2 | Isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes | 53 |
| 4 | Ensaio Cinéticos | 67 |
| 4.1 | Adsorção de corantes em carvão activado | 67 |
| 4.1.1 | Influência da velocidade de agitação | 67 |
| 4.1.2 | Influência da degaseificação prévia do carvão activado | 68 |
| 4.1.3 | Influência da concentração de corante | 69 |
| 4.1.4 | Influência do tipo de carvão | 74 |
| 4.2 | Degradação de corantes por oxidação com ozono | 78 |
| 4.3 | Degradação de corantes por oxidação com ozono na presença de carvão activado | 84 |
| 4.4 | Comparação entre os três processos | 91 |
| 4.4.1 | Corante ácido | 92 |
| 4.4.2 | Corante reactivo | 93 |
| 4.4.3 | Corante básico | 95 |
| 4.4.4 | Papel do carvão activado durante a ozonização | 97 |
| 4.5 | Avaliação da química superficial dos carvões activados no processo de ozonização | 98 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.6 | Avaliação do efeito sinérgico..... | 102 |
| 4.7 | Influência do ozono no carvão activado..... | 103 |
| 4.8 | Ensaio com efluente industrial | 106 |
| 5 | Conclusões e sugestões de trabalho futuro..... | 111 |
| | Referências Bibliográficas | 115 |
| | Anexos | 120 |
| | Anexo A - Termogramas dos carvões activados (Análise Imediata). | 121 |
| | Anexo B - Curvas de determinação do pH_{pzc} dos carvões activados. | 123 |
| | Anexo C - Cinéticas para determinação dos tempos de equilíbrio..... | 124 |
| | Anexo D – Resultados correspondentes às isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes em carvão activado e ajustes lineares às equações dos modelos de Langmuir e Freundlich. | 125 |
| | Anexo E – Resultados experimentais correspondentes aos ensaios cinéticos. | 134 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Diagrama simplificado do processo produtivo na indústria têxtil (adaptado da ref. ⁴). | 2 |
| Figura 1.2 Representação esquemática da estrutura de poros de um carvão activado (adaptado da ref. ²⁰). | 11 |
| Figura 1.3 Representação esquemática da estrutura dos carvões activados (adaptado da ref. ²¹). | 12 |
| Figura 1.4 Representação esquemática da química superficial do carvão activado em fase aquosa (adaptado da ref. ²⁴). | 14 |
| Figura 1.5 Mecanismo de oxidação do indigo com ozono ³⁹ . | 22 |
| Figura 1.6 Comparação da remoção da CQO por adsorção convencional e por adsorção combinada com ozonização ⁴⁵ . | 30 |
| Figura 2.1 Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido ($C = 50 \text{ mg/L}$; $\ell = 1 \text{ cm}$). | 34 |
| Figura 2.2 Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo ($C = 50 \text{ mg/L}$; $\ell = 1 \text{ cm}$). | 35 |
| Figura 2.3 Espectro de absorção de UV/Vis do corante básico ($C = 20 \text{ mg/L}$; $\ell = 1 \text{ cm}$). | 36 |
| Figura 2.4 Instalação experimental utilizada para a realização dos ensaios cinéticos. | 44 |
| Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K para as várias amostras de carvão activado. | 48 |
| Figura 3.2 Espectros de dessorção a temperatura programada de CO (a) e de CO_2 (b) dos carvões activados considerados neste estudo (velocidade de aquecimento: $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$; gás de arraste: $Q_{\text{He}} = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$ (condições P e T ambiente)). | 51 |
| Figura 3.3 Percentagem de remoção do corante ácido ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$). | 54 |
| Figura 3.4 Percentagem de remoção do corante reactivo ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$). | 54 |
| Figura 3.5 Percentagem de remoção do corante básico ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$). | 55 |
| Figura 3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante ácido nos carvões activados estudados, e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich. | 57 |
| Figura 3.7 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante reactivo nos carvões activados estudados, e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich. | 58 |
| Figura 3.8 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante básico nos carvões activados estudados e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich. | 59 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.9 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente dos corantes ácido (a), reactivo (b) e básico (c) nos carvões activados estudados: AC1 (■), AC2 (○), AC3 (▲), AC4 (▼), AC5 (◆)..... | 62 |
| Figura 3.10 Capacidade máxima de adsorção para o corante básico vs. V_{micro} (a) e S_{meso} (b) das amostras de carvão activado..... | 63 |
| Figura 3.11 Correlação entre a Basicidade (a) e Acidez (b) das amostras e a capacidade máxima de adsorção para os corantes ácido (■), reactivo (◆), and básico (▼).... | 64 |
| Figura 4.1 Influência da velocidade de agitação na adsorção de corante básico em AC1 ($m_{AC1} = 300$ mg, $C_0 = 200$ mg/L)..... | 68 |
| Figura 4.2 Influência da desgaseificação do carvão activado na adsorção de corante básico em AC1 ($m_{AC1} = 300$ mg, $C_0 = 200$ mg/L, 500 rpm)..... | 69 |
| Figura 4.3 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por adsorção em AC1..... | 70 |
| Figura 4.4 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por adsorção em AC1..... | 70 |
| Figura 4.5 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por adsorção em AC1..... | 71 |
| Figura 4.6. Relação entre C/C_0 e TOC/TOC_0 dos corantes ácido (A), reactivo (R) e Básico (B) às concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L..... | 73 |
| Figura 4.7 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante ácido nos carvões AC1, AC2 e AC4 ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L). | 74 |
| Figura 4.8 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante reactivo ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L). | 75 |
| Figura 4.9 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante básico ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L). | 76 |
| Figura 4.10 Relação entre C/C_0 e TOC/TOC_0 dos corantes ácido, reactivo e básico ($C_0 = 100$ mg/L) adsorvidos nos carvões AC1, AC2 e AC4. | 77 |
| Figura 4.11 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min). | 78 |
| Figura 4.12 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min)..... | 79 |
| Figura 4.13 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min). | 80 |
| Figura 4.14 Efeito da concentração inicial de corante ácido na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min)..... | 82 |
| Figura 4.15 Efeito da concentração inicial de corante reactivo na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min)..... | 83 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.16 Efeito da concentração inicial de corante básico na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm ³ /min)..... | 83 |
| Figura 4.17 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 85 |
| Figura 4.18 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 86 |
| Figura 4.19 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 87 |
| Figura 4.20 Efeito da concentração inicial de corante ácido na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 89 |
| Figura 4.21 Efeito da concentração inicial de corante reactivo na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 90 |
| Figura 4.22 Efeito da concentração inicial de corante básico na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg). | 91 |
| Figura 4.23 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante ácido para diferentes concentrações iniciais. | 92 |
| Figura 4.24 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante reactivo para diferentes concentrações iniciais. | 94 |
| Figura 4.25 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante básico para diferentes concentrações iniciais. | 96 |
| Figura 4.26 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante ácido por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L). | 99 |
| Figura 4.27 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante reactivo por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L). | 99 |
| Figura 4.28 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante básico por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L). | 100 |
| Figura 4.29 Comparação das percentagens de remoção de TOC ao fim de 90 minutos de reacção para os três corantes. ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L). | 101 |
| Figura 4.30 Percentagens de remoção de TOC obtidas por oxidação com ozono, oxidação com ozono seguido de adsorção em AC (ozono+AC) e ozonização na presença de AC (ozono/AC) de uma solução de corante ácido ($C_0 = 100$ mg/L). | 102 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.31 Espectros de desorção de CO e de CO ₂ resultantes da análise de TPD dos carvões activados..... | 104 |
| Figura 4.32 Resultados obtidos nos ensaios cíclicos..... | 105 |
| Figura 4.33 Espectro de absorção de UV/Vis do efluente real, após filtração..... | 107 |
| Figura 4.34 Espectro de absorção de UV/Vis do efluente real inicial e ao longo da reacção de oxidação com ozono..... | 108 |
| Figura 4.35 Cinéticas de descoloração do efluente industrial por oxidação com ozono e na presença dos carvões activados AC1 e AC4. | 109 |
| Figura 4.36 Percentagem de remoção de TOC no efluente industrial obtida ao fim de 60 minutos de reacção. | 110 |
| | |
| Figura A.1 Termogramas das amostras de carvão activado. | 122 |
| Figura B.1 Curvas de determinação do pH _{pzc} das amostras de carvão activado. | 123 |
| Figura D.1 Ajustes lineares para o sistema AC1/Ácido. | 125 |
| Figura D.2 Ajustes lineares para o sistema AC2/Ácido. | 126 |
| Figura D.3 Ajustes lineares para o sistema AC3/Ácido. | 126 |
| Figura D.4 Ajustes lineares para o sistema AC4/Ácido. | 127 |
| Figura D.5 Ajustes lineares para o sistema AC5/Ácido. | 127 |
| Figura D.6 Ajustes lineares para o sistema AC1/Reactivo..... | 128 |
| Figura D.7 Ajustes lineares para o sistema AC2/Reactivo..... | 129 |
| Figura D.8 Ajustes lineares para o sistema AC3/Reactivo..... | 129 |
| Figura D.9 Ajustes lineares para o sistema AC4/Reactivo..... | 130 |
| Figura D.10 Ajustes lineares para o sistema AC5/Reactivo..... | 131 |
| Figura D.11 Ajustes lineares para o sistema AC1/Básico..... | 131 |
| Figura D.12 Ajustes lineares para o sistema AC2/Básico..... | 132 |
| Figura D.13 Ajustes lineares para o sistema AC3/Básico..... | 132 |
| Figura D.14 Ajustes lineares para o sistema AC4/Básico..... | 133 |
| Figura D.15 Ajustes lineares para o sistema AC5/Básico..... | 133 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1.1 Valores de CQO, CBO ₅ e SST de efluentes líquidos gerados em diferentes processos na indústria têxtil ⁷ | 4 |
| Tabela 1.2 Valores característicos de efluentes líquidos resultantes da indústria algodoeira ² | 4 |
| Tabela 1.3 Graus típicos de fixação de diferentes classes de corantes e respectivas fibras de aplicação (adaptado da ref. ¹⁰)...... | 6 |
| Tabela 2.1 Corantes seleccionados e respectivas características ⁵⁵ | 33 |
| Tabela 2.2 Tratamentos de superfície efectuados no carvão activado..... | 37 |
| Tabela 3.1 Caracterização textural das amostras de carvão activado..... | 48 |
| Tabela 3.2 Análise Imediata dos carvões activados (base seca)..... | 49 |
| Tabela 3.3 Análise Elementar das amostras de carvão activado..... | 50 |
| Tabela 3.4 Acidez e Basicidade totais e pH _{pzc} das amostras de carvão activado..... | 52 |
| Tabela 3.5 Parâmetros do modelo de Langmuir..... | 60 |
| Tabela 3.6 Parâmetros do modelo de Freundlich..... | 60 |
| Tabela 4.1 Parâmetros do modelo de adsorção de primeira ordem obtidos por ajuste não linear para os sistemas AC1/corante..... | 73 |
| Tabela 4.2 Parâmetros do modelo de adsorção de primeira ordem obtidos por ajuste não linear para os sistemas ACs/corante (C ₀ = 100 mg/L)..... | 77 |
| Tabela 4.3 Constantes cinéticas de primeira ordem das reacções de oxidação com ozono para os três corantes estudados..... | 81 |
| Tabela 4.4 Constantes cinéticas de primeira ordem das reacções de oxidação com ozono na presença de carvão activado para os três corantes estudados..... | 88 |
| Tabela 4.5 Constantes cinéticas de primeira ordem para as reacções de oxidação com ozono e carvão activado para os três corantes estudados (C ₀ = 100 mg/L)..... | 98 |
| Tabela 4.6 Caracterização do efluente industrial..... | 106 |
| Tabela 4.7 Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem da reacções de descoloração do efluente industrial..... | 109 |
| Tabela C.1 Resultados dos ensaios cinéticos para determinar tempos de equilíbrio..... | 124 |
| Tabela D.1 Equilíbrio AC1/corante ácido..... | 125 |
| Tabela D.2 Equilíbrio AC2/corante ácido..... | 125 |
| Tabela D.3 Equilíbrio AC3/corante ácido..... | 126 |
| Tabela D.4 Equilíbrio AC4/corante ácido..... | 127 |
| Tabela D.5 Equilíbrio AC5/corante ácido..... | 127 |
| Tabela D.6 Equilíbrio AC1/corante reactivo..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| Tabela D.7 Equilíbrio AC2/corante reactivo. | 128 |
| Tabela D.8 Equilíbrio AC3/corante reactivo. | 129 |
| Tabela D.9 Equilíbrio AC4/corante reactivo. | 130 |
| Tabela D.10 Equilíbrio AC5/corante reactivo. | 130 |
| Tabela D.11 Equilíbrio AC1/corante básico. | 131 |
| Tabela D.12 Equilíbrio AC2/corante básico. | 132 |
| Tabela D.13 Equilíbrio AC3/corante básico. | 132 |
| Tabela D.14 Equilíbrio AC4/corante básico. | 133 |
| Tabela D.15 Equilíbrio AC5/corante básico. | 133 |
| Tabela E.1 Adsorção do corante ácido em AC1. | 134 |
| Tabela E.2 Adsorção do corante reactivo em AC1. | 134 |
| Tabela E.3 Adsorção do corante básico em AC1. | 135 |
| Tabela E.4 Ozonização do corante ácido. | 135 |
| Tabela E.5 Ozonização do corante reactivo. | 136 |
| Tabela E.6 Ozonização do corante básico. | 136 |
| Tabela E.7 Ozonização na presença de AC1 do corante ácido. | 137 |
| Tabela E.8 Ozonização na presença de AC1 do corante reactivo. | 137 |
| Tabela E.9 Ozonização na presença de AC1 do corante reactivo básico. | 138 |
| Tabela E.10 Adsorção dos corantes em AC2 ($C_0=100$ mg/L). | 138 |
| Tabela E.11 Adsorção dos corantes em AC4 ($C_0=100$ mg/L). | 139 |
| Tabela E.12 Ozonização dos corantes na presença de AC2 ($C_0 = 100$ mg/L). | 139 |
| Tabela E.13 Ozonização dos corantes na presença de AC4 ($C_0 = 100$ mg/L). | 140 |

Nomenclatura

| | |
|--------------------------------|--|
| AC | carvão activado |
| AC _i | amostras de carvão activado preparadas (i = 1 a 5) |
| CBO ₅ | Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias, mg O ₂ /L |
| C.I. | Colour Index |
| CQO | Carência Química de Oxigénio, mg O ₂ /L |
| C | concentração de corante em solução, mg/L |
| C _e | concentração de equilíbrio de corante na fase líquida, mg/L |
| C ₀ | concentração inicial de corante em solução, mg/L |
| d _p | diâmetro das partículas |
| k _{AC} | constante cinética de primeira ordem dos ensaios de adsorção em AC, min ⁻¹ |
| k _{O₃} | constante cinética de primeira ordem da reacção de ozonização, min ⁻¹ |
| k _{AC/O₃} | constante cinética de primeira ordem da reacção de ozonização na presença de carvão activado, min ⁻¹ |
| K _F | parâmetro da equação de Freundlich, $\frac{\text{mg}}{\text{g}_{\text{AC}}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{1/n}$ |
| K _L | parâmetro da equação de Langmuir, L/g _{AC} |
| ℓ | percurso óptico, cm |
| L ₁ | tamanho médio dos microporos mais pequenos, nm |
| m _{AC} | massa de carvão activado, mg |
| n | parâmetro da equação de Freundlich |
| N | número de pontos |
| pH _{pzc} | ponto de carga nula |
| q | concentração de corante na fase sólida, mg/g _{AC} |
| q _e | concentração de equilíbrio de corante na fase sólida, mg/g _{AC} |
| q _e ^{calc} | concentração de equilíbrio de corante na fase sólida calculada, mg/g _{AC} |
| q _m | capacidade máxima de adsorção determinada pela equação de Langmuir, mg/g _{AC} |
| SD | Desvio Padrão |
| SDT | Sólidos Dissolvidos Totais, mg/L |
| SST | Sólidos Suspensos Totais, mg/L |

| | |
|-----------------------------|---|
| S_{BET} | área específica calculada pelo método de B.E.T., m^2/g |
| S_{meso} | área específica de mesoporos determinada pelo método t, m^2/g |
| P | pressão |
| $Q_{\text{gás}}$ | caudal de gás nas condições de P e T normal, cm^3/min |
| $Q_{\text{O}_3}^{\text{m}}$ | caudal mássico de ozono, mg/min |
| t | tempo, min |
| T | temperatura, $^{\circ}\text{C}$ |
| TOC | Carbono Orgânico Total, mg/L |
| TOC_0 | Carbono Orgânico Total inicial, mg/L |
| TPD | Dessorção a temperatura programada |
| UV/Vis | Ultravioleta/Visível |
| V_{micro} | volume específico de microporos calculado pelo método t, cm^3/g |
| W_{01}, W_{02} | volumes específicos das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin, cm^3/g |
| W_{micro} | soma dos volumes das duas estruturas de microporos calculados pelo método de Dubinin, cm^3/g |

Símbolos Gregos

| | |
|------------------------|--|
| λ | comprimento de onda, nm |
| λ_{max} | comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção, nm |

1 Introdução

1.1 O sector têxtil em Portugal

A indústria têxtil e do vestuário é das indústrias com maior tradição na estrutura económica de Portugal. As primeiras fábricas foram estabelecidas no séc. XVIII, assumindo desde cedo o papel de maior indústria em termos de emprego e internacionalização. Na década de sessenta, Portugal tornou-se um dos maiores exportadores mundiais de têxteis e de vestuário, mas o maior desenvolvimento da indústria têxtil verificou-se nas décadas de oitenta e noventa¹. Portugal é um dos maiores produtores de têxteis e vestuário da União Europeia¹. Em 1999, o sector têxtil representava aproximadamente 28 % do emprego da indústria transformadora e 22 % das exportações globais nacionais².

A indústria têxtil é uma indústria muito diversificada devido à grande variedade de matérias primas que utiliza nos seus processos e ao elevado número de produtos finais que origina³. O sector têxtil engloba muitos subsectores especializados, destacando-se a têxtil algodoeira e de outras fibras, que devido às características dos processos industriais apresentam impactes ambientais mais relevantes². Este sector industrial caracteriza-se pelos elevados consumos de água, que podem atingir os 200 L/kg de tecido produzido, o que explica a sua grande implantação na região do Vale do Ave, do Cávado e no Fundão.

As principais matérias-primas do processo produtivo englobam substratos têxteis, água, corantes, branqueadores, tensioactivos e produtos de acabamento entre diversos produtos químicos. As fibras utilizadas incluem fibras naturais (seda, algodão, lã), fibras artificiais fabricadas a partir de polímeros naturais tais como a celulose (viscose, acetato) e fibras sintéticas (nylon, poliéster, lycra)². O diagrama seguinte traduz as principais fases do processo produtivo na indústria têxtil. Estão destacadas as etapas que contribuem para a produção de efluentes líquidos, e que, por isso, merecem especial atenção.

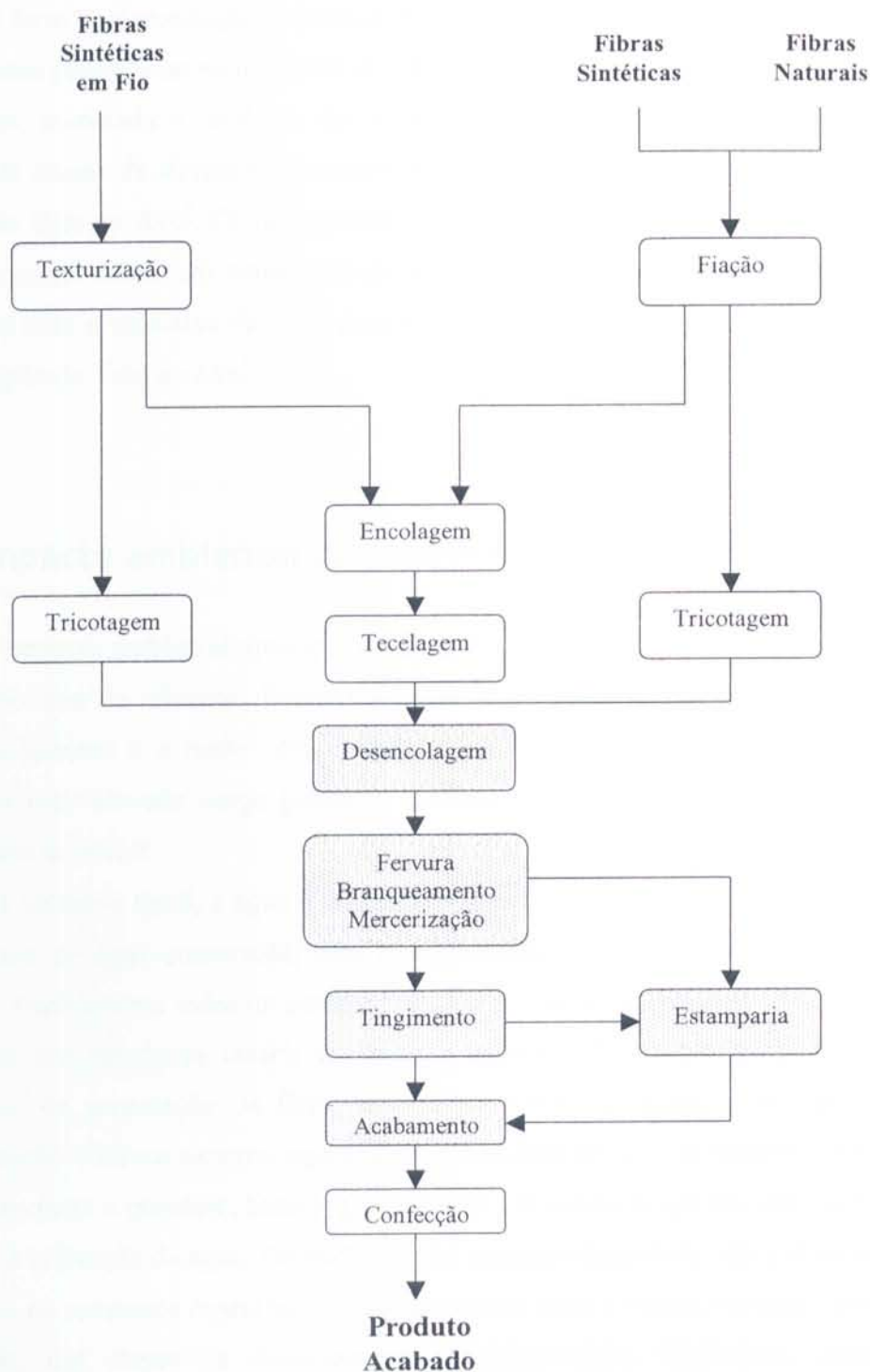


Figura 1.1 Diagrama simplificado do processo produtivo na indústria têxtil (adaptado da ref.⁴).

No que respeita à distribuição geográfica das empresas do sector têxtil, verifica-se uma clara predominância no norte do país onde estão localizadas cerca de 70 % das empresas do sector, destacando-se a região do Vale do Ave^{1,2}. Esta região é caracterizada

por uma forte implementação industrial, em que cerca de um terço das unidades industriais aí presentes pertence ao sector têxtil. A forte concentração de tinturarias e outras indústrias poluentes, associada à ausência de tratamento dos efluentes gerados, tornaram-se as principais causas da situação de ruptura em termos ambientais e de qualidade de vida da região do Vale do Ave⁵. Como resposta ao aumento da contaminação das águas da bacia do rio Ave, foi criado um sistema integrado de drenagem e tratamento das águas residuais (SIDVA) com o objectivo de tratar águas residuais domésticas e industriais e promover a despoluição do Vale do Ave².

1.2 Impacte ambiental da indústria têxtil no meio ambiente

O impacte ambiental provocado pela indústria têxtil está relacionado não só com o grande volume de efluentes líquidos gerados, mas também com os resíduos sólidos, as emissões gasosas e o ruído². No entanto, a produção de grandes quantidades de águas residuais com elevada carga poluente continua a ser uma das maiores preocupações ambientais do sector.

Na indústria têxtil, a água é utilizada extensivamente em diversas operações. Face à quantidade de água consumida, esta é considerada como uma das principais matérias primas³. Praticamente todos os corantes, auxiliares químicos e produtos de acabamento são aplicados nos substratos têxteis em banhos aquosos. Para além disso, quase todas as operações de preparação da fibra, tais como a descolagem, o branqueamento e a mercerização utilizam sistemas aquosos⁶. A quantidade de água utilizada na indústria têxtil varia consoante o processo, tecnologia existente e filosofia de gestão adoptada no que diz respeito à utilização da água. Dependendo das características do tecido a tratar e do tipo de operação, os consumos específicos de água (relação entre o volume de água consumido e a produção) nas etapas de descolagem, branqueamento, tingimento, enxaguamento, ensaboamento, e amaciamento pode variar entre 25 e 200 L/kg de tecido processado⁷.

Pelo facto de grande parte dos processos serem realizados em fase aquosa, os resíduos gerados são, na maior parte, resíduos líquidos⁸. Os efluentes líquidos provenientes do sector têxtil apresentam como principais características grandes variações de caudal e composição, como resultado de processos de fabrico maioritariamente descontínuos². A quantidade e qualidade dos efluentes rejeitados depende consideravelmente da tecnologia

usada e do tipo de fibra a processar. Em geral, a composição das águas residuais na indústria têxtil pode ser caracterizada essencialmente por⁸:

- coloração intensa devido à grande quantidade de corantes que não é fixada na fibra;
- elevadas temperaturas dado que muitas das operações requerem temperaturas altas e pH alcalino;
- elevada CQO (Carência Química de Oxigénio) causada pela presença de produtos químicos auxiliares e corantes;
- elevada condutividade devido ao teor de sais dissolvidos, que não são retidos pelas fibras;
- elevadas concentrações de organohalogenados, metais pesados, halogéneos e enxofre contidos em agentes de branqueamento e em alguns tipos de corantes;
- elevada concentração de fosfatos presentes nos amaciadores utilizados para águas duras.

As tabelas seguintes fornecem valores médios de CQO (Carência Química de Oxigénio), CBO₅ (Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias), SST (sólidos suspensos totais), SDT (sólidos dissolvidos totais) e pH verificados nos efluentes provenientes de diferentes processos na indústria têxtil^{2, 7}.

Tabela 1.1 Valores de CQO, CBO₅ e SST de efluentes líquidos gerados em diferentes processos na indústria têxtil⁷.

| Operação | Parâmetros | | |
|-----------------------|---|----------------------------|--------------|
| | CBO ₅ (mg O ₂ /L) | CQO (mg O ₂ /L) | SST (mg/L) |
| Lavagem de lã | 8000 – 20000 | 20000 – 60000 | 6000 – 15000 |
| Tingimento do algodão | 130 – 350 | 500 – 900 | 80 – 150 |
| Tingimento da lã | 100 – 400 | 300 – 1000 | 100 – 150 |
| Estamparia | 800 – 1500 | 2000 – 40000 | 200 – 600 |

Tabela 1.2 Valores característicos de efluentes líquidos resultantes da indústria algodoeira².

| Operação | Parâmetros | | | |
|---------------|------------|---|----------------------------|------------|
| | pH | CBO ₅ (mg O ₂ /L) | CQO (mg O ₂ /L) | SDT (mg/L) |
| Desencolagem | 5,5 | 1595 | 3320 | 5650 |
| Branqueamento | 10 | 114 | 320 | 536 |
| Tingimento | 10,2 | 108 | 816 | 847 |
| Acabamento | 10,7 | 204 | 960 | 1127 |

As operações de tratamento prévio, designadamente a descolagem, o branqueamento a tinturaria e a estamparia, são as grandes responsáveis pela produção de efluentes líquidos, sendo a operação de descolagem aquela que mais contribui para o aumento da carga orgânica e de sólidos dissolvidos e em suspensão. O branqueamento, tingimento e acabamentos químicos contribuem para o elevado valor de pH. Nas operações de tingimento e estamparia elevam-se os níveis de cor e de metais pesados, provenientes de certos corantes e de produtos auxiliares. Os acabamentos químicos, embora produzam efluentes em menor quantidade, são responsáveis pelo aparecimento de produtos tóxicos³. Os resíduos resultantes destas operações podem causar problemas ambientais se não forem convenientemente geridos e tratados⁶.

A toxicidade dos efluentes líquidos gerados na indústria têxtil varia consideravelmente. Dados existentes revelam que algumas instalações produzem efluentes com elevada toxicidade aquática, enquanto que outras apresentam níveis de toxicidade baixos ou quase nulos. Inúmeros compostos podem contribuir para a toxicidade dos efluentes têxteis incluindo corantes, produtos auxiliares químicos e detergentes⁶. A maioria dos corantes têxteis comercializados apresenta uma toxicidade aquática baixa. Por outro lado, compostos como detergentes, emulsificantes e amaciadores, entre outros, contribuem altamente para a toxicidade, carga orgânica e formação de espumas no efluente⁴.

1.2.1 A problemática da cor

As principais fontes de cor nos efluentes provenientes da indústria têxtil são os corantes e os pigmentos utilizados nas operações de tingimento e estamparia. Nestes dois processos, 50 a 100 % dos corantes são fixados na fibra, enquanto que os restantes são descarregados sob a forma de banhos de tingimento esgotados ou banhos de enxaguamento. Normalmente, a concentração média de corantes encontrada em efluentes reais varia entre 10 e 50 mg/L⁹. Há alguns anos atrás estimava-se que, das 450000 toneladas de corantes fabricados em todo o mundo, cerca de 40000 ton (9 %) eram descarregadas em efluentes aquosos provenientes do sector de tinturaria/estamparia¹⁰.

Os corantes são compostos que contêm grupos químicos cromóforos, que lhes conferem cor, e uma estrutura química de base na qual se introduzem as características necessárias para poder transportar e ligar o cromóforo à fibra têxtil⁷. A classificação dos corantes é feita tendo em conta a classe química dos grupos cromóforos e de acordo com o

tipo de fibra em que são aplicados. As classes de corantes mais utilizados incluem corantes ácidos, básicos ou catiónicos, azóicos, directos, dispersos, reactivos, sulfurosos, corantes de cuba e pigmentos⁶.

Os corantes usados na indústria têxtil são maioritariamente sintéticos. São vendidos em pó, pastas ou dispersões líquidas. A aplicação nas fibras é feita segundo diferentes técnicas e a fixação dos corantes dá-se por vários mecanismos. Para melhorar a fixação do corante à fibra é utilizada uma grande variedade de produtos químicos auxiliares.

Na Tabela 1.3 apresenta-se as taxas de fixação típicas de algumas classes de corantes nas fibras em que são aplicados.

Tabela 1.3 Graus típicos de fixação de diferentes classes de corantes e respectivas fibras de aplicação (adaptado da ref.¹⁰).

| Classe de Corante | Fibra de aplicação | Grau de fixação (%) | Perda no efluente (%) |
|-------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| Ácido | Lã, Nylon | 80 – 95 | 5 – 20 |
| Básico | Acrílica | 95 – 100 | 0 – 5 |
| Directo | Celulose | 70 – 95 | 5 – 30 |
| Disperso | Poliéster | 90 – 100 | 0 – 10 |
| Metálico | Lã | 90 – 98 | 2 – 10 |
| Reactivo | Celulose | 50 – 90 | 10 – 50 |
| Sulfuroso | Celulose | 60 – 90 | 10 – 40 |
| Cuba | Celulose | 80 – 95 | 5 – 20 |

A afinidade entre o corante e a fibra é um dos factores que determina a percentagem de fixação do corante. Cada classe de corante é geralmente aplicada num conjunto específico de fibras⁶. As etapas de fixação do corante e de enxaguamento que se seguem são fases determinantes no tingimento e têm implicações substanciais nos níveis de cor presente no efluente líquido residual. Os métodos utilizados para fixar os corantes na fibra incluem: insolubilização do corante por oxidação química (cuba, sulfurosos), interacção entre o corante e a fibra para formar uma ligação covalente (reactivos) ou iónica (ácidos, básicos), formação de soluções sólidas (dispersos) e utilização de agentes fixantes (directos, reactivos). Geralmente estes métodos proporcionam uma boa fixação para a maioria das classes de corantes. Como pode ser observado na Tabela 1.3, os corantes aplicados em fibras celulósicas são aqueles que apresentam taxas de fixação mais baixas. Destes destaca-se os corantes reactivos por serem uma das classes mais largamente utilizadas e apresentarem frequentemente taxas de fixação inferiores a 75 %. Como tal, merecem especial atenção no que toca à maximização do grau de fixação e consequente

minimização de cor no efluente de descarga⁶. A indústria algodoeira está fortemente associada à produção de efluentes corados. Em termos de cor, os efluentes provenientes do tingimento de algodões praticamente não se comparam aos provenientes da indústria de lanifícios, onde cerca de 98 % do corante aplicado é retido pela lã⁹. Nos últimos vinte anos tem havido um desenvolvimento notável no campo dos corantes reactivos, com vista ao desenvolvimento de corantes com mais do que um grupo reactivo¹¹ de modo a aumentar a percentagem de fixação desses na fibra.

A utilização de corantes apresenta sérias preocupações ambientais dado que: as operações de tingimento utilizam grandes volumes de água; o tingimento de fibras celulósicas requer elevadas quantidades de sal; alguns corantes contêm metais (cobre, níquel, crómio, mercúrio, cobalto) que são muito difíceis de remover no tratamento dos efluentes; a água proveniente dos banhos de tingimento esgotados e das operações de enxaguamento contém elevadas quantidades de corantes não fixados e pode apresentar coloração intensa.

Ainda que seja apenas um poluente estético, a cor é facilmente detectada a olho nu, mesmo para quantidades vestigiais de corantes comerciais. Praticamente não há evidências de que os corantes têxteis possam ser tóxicos para a vida aquática, nas concentrações em que vulgarmente são encontrados nos cursos de água naturais¹⁰. No entanto, a cor interfere com a transmissão da luz nos meios hídricos receptores. Daí que, doses extremamente elevadas de corantes podem interromper os processos fotossintéticos e prejudicar a vida aquática, provocando impactes ambientais para além de meramente estéticos^{6,7}.

Cada vez mais se procura produzir corantes que permitam reduzir o consumo de água e energia, reduzir a poluição e simultaneamente melhorar a qualidade do tingimento⁶. Pretende-se que os corantes tenham um elevado grau de estabilidade química e fotolítica, de modo a cumprir os padrões de solidez de cor exigidos pelo consumidor¹¹. Os fabricantes de corantes têm tentado corresponder às exigências do consumidor no que diz respeito à resistência da cor a diferentes agentes tais como luz, agentes oxidantes ou outros agentes ambientais. Esse esforço resultou na produção de corantes de elevada qualidade mas, simultaneamente, muito resistentes aos tratamentos convencionais de águas residuais⁶. Uma das consequências da grande estabilidade resulta no facto destes não serem facilmente degradados por tratamento biológico aeróbio. A cor é removida eficazmente apenas com recurso a tratamentos físico-químicos avançados.

Apesar de existirem inúmeros métodos para remoção de cor, nenhum deles é universal e completamente eficaz. Devido aos elevados custos de tratamento e às

dificuldades inerentes à remoção de cor, a melhor forma de minimizar a descarga de efluentes corados, passa pela prevenção da poluição⁶.

1.2.2 Processos de remoção de cor

Idealmente, os efluentes líquidos gerados nas indústrias têxteis deveriam ser, pelo menos parcialmente, tratados na própria fábrica, e posteriormente enviados para estações de tratamento de águas residuais. No entanto, na sua maioria, as tecnologias disponíveis para remoção de cor não são economicamente viáveis para grande parte das indústrias do sector. Devido à natureza dos efluentes a tratar, é pouco provável que uma única tecnologia seja capaz de tratar totalmente o efluente e permita uma reciclagem económica da água¹⁰.

O tratamento convencional mais frequentemente adoptado consiste numa etapa inicial de remoção de sólidos em suspensão de maiores dimensões, óleos e gorduras (tratamento primário), seguido de uma etapa de tratamento biológico com vista à remoção de matéria orgânica dissolvida ou coloidal (tratamento secundário). Dependendo do destino a dar ao efluente tratado, este processo pode ser completado por uma fase de tratamento terciário ou de afinação, que no caso de efluentes têxteis se destina principalmente à remoção de cor e de outros aditivos não biodegradáveis como é o caso dos sais dissolvidos.

Os **tratamentos biológicos** aeróbios convencionais, baseados na utilização de microrganismos que oxidam a matéria orgânica a CO₂ e água, são geralmente pouco eficazes no que respeita à remoção de cor, dado que a maioria dos corantes não são biodegradáveis. A redução de cor resultante deste tipo de tratamento deve-se, sobretudo, à adsorção dos corantes na biomassa presente nos reactores biológicos, e não à sua degradação. No entanto alguns corantes são susceptíveis de serem degradados por tratamentos anaeróbios^{10, 12}.

Em geral, as tecnologias de despoluição destrutivas, como é o caso dos processos biológicos, apresentam vantagens relativamente às tecnologias que apenas transferem o poluente da fase líquida para uma fase sólida ou para uma corrente concentrada. No entanto, dada a ineficiência dos tratamentos biológicos resolverem por si só o problema da cor dos efluentes, torna-se necessário recorrer a outras tecnologias de tratamento complementares de natureza física e/ou química. Das várias tecnologias comercialmente

disponíveis para a remoção de cor, destaca-se os seguintes tipos de tratamento: coagulação/floculação, adsorção, membranas, e processos de oxidação química¹².

O processo de **coagulação/floculação** consiste na adição de reagentes químicos que permitem a agregação das partículas coloidais, que são posteriormente removidas por sedimentação, flutuação ou filtração. Nem todos os corantes são eficazmente removidos utilizando os coagulantes convencionais. Combinações de vários reagentes inorgânicos têm sido utilizadas no sentido de melhorar a remoção de cor dos efluentes contendo corantes mais comuns. Apesar das melhorias obtidas, a adição contínua de produtos químicos e a consequente geração de grandes volumes de lamas, aumentam substancialmente os custos de tratamento¹⁰.

Na literatura é possível encontrar diversos estudos sobre processos de **adsorção** aplicados à descoloração de efluentes. A vasta gama de adsorventes estudados engloba carvões activados, materiais inorgânicos, tais como sílica de elevada área superficial ou argilas, resinas de permuta iónica e bioadsorventes, tais como quitina e derivados de celulose^{10, 13-16}. De todos os adsorventes estudados, o carvão activado é o mais comum e o mais vastamente aplicado¹². Este material é bastante eficiente na remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos mas, uma vez saturado, requer regeneração ou é inutilizado. Esta tecnologia pode ser vantajosa se utilizada como tratamento final de afinação fazendo parte de um sistema integrado de tratamento de águas residuais.

Os processos de tratamento envolvendo **membranas** apresentam a vantagem de permitirem a recuperação e reutilização de alguns produtos químicos e corantes¹². As membranas selectivas de microfiltração, ultrafiltração e osmose inversa têm sido usadas em vários países nas últimas duas décadas, no sentido de recuperar água e produtos químicos a partir de efluentes provenientes da indústria têxtil⁷, e são bastante promissoras no que diz respeito à reciclagem de água. Em relação à recuperação de corantes, só são vantajosas nos processos em que é utilizado apenas um tipo de corante, como é o caso do tingimento de gangas com corante índigo¹⁷. Em geral, os sistemas de membranas estão associados a elevados custos de investimento e operação, manutenção intensiva e necessidade de tratamento posterior para a corrente concentrada que se forma.

A **oxidação química** faz parte do conjunto das tecnologias destrutivas e demonstra grande potencial no tratamento de efluentes contendo compostos tóxicos não biodegradáveis. Através de reacções químicas de oxidação podem degradar-se componentes orgânicos tóxicos, diminuir a CQO e a intensidade de cor dos efluentes. Na maioria dos casos é possível atingir uma descoloração eficaz dos efluentes recorrendo à acção directa dos agentes oxidantes convencionais (cloro, ozono, peróxido de hidrogénio). No entanto, melhores resultados são atingidos quando se recorre a processos de oxidação avançada. Estes processos baseiam-se na formação de espécies radicalares, com especial destaque para os radicais hidroxilo (HO^*), na presença de catalisadores. Estes radicais têm um potencial de oxidação bastante elevado, $E^0 = 2,3\text{V}$ ¹⁸, superior ao do ozono (O_3) e ao do peróxido de hidrogénio (H_2O_2), e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. Os radicais hidroxilo atacam as moléculas orgânicas removendo átomos de hidrogénio ou destruindo as ligações duplas carbono-carbono. No caso de compostos corados, a oxidação leva à destruição das ligações conjugadas dos cromóforos, destruindo a cor. A oxidação pode ser parcial ou completa. Neste caso atinge-se mineralização total dos compostos orgânicos e obtém-se dióxido de carbono, água, e iões inorgânicos¹⁰. A oxidação química avançada surge como um dos métodos mais promissores na descoloração de efluentes. Tratamentos utilizando combinações tais como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , TiO_2/UV ou ainda $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ (reagente de Fenton) têm mostrado ser bastante eficazes na descoloração de águas residuais¹⁹. As principais desvantagens da oxidação química avançada prendem-se com os elevados custos de operação e com a possível geração de espécies ainda mais tóxicas do que os poluentes originais, no caso da oxidação não ser total¹⁰.

Na escolha do processo de tratamento a adoptar há que ter em conta o investimento total, os custos de operação, a eficiência do processo¹² e, principalmente, o destino a dar ao efluente tratado. Caso o objectivo final seja a reutilização da água, então torna-se indispensável a adopção de umas destas tecnologias como fase final do tratamento.

1.3 Carvão Activado

1.3.1 Caracterização e campos de aplicação

Os carvões activados são materiais de carbono porosos produzidos a partir de matérias vegetais ou minerais, por activação química ou física²⁰. Os carvões activados comerciais mais usados possuem uma área superficial específica na ordem dos 800-1500 m²/g²¹. A elevada área superficial e a distribuição do tamanho de poros, classificados em micro, meso e macroporos (ver Figura 1.2), dependem principalmente do material precursor e do processo de activação. A composição elementar de um carvão activado é tipicamente: 88 % C, 0,5 % H, 0,5 % N, 6-7 % O e cinzas. A sua elevada área superficial interna e o volume de poros são responsáveis pela vasta utilização destes materiais como adsorventes, catalisadores e suportes de catalisadores. Estima-se que o consumo de carvão activado a nível mundial seja, aproximadamente, de 400000 ton/ano²².

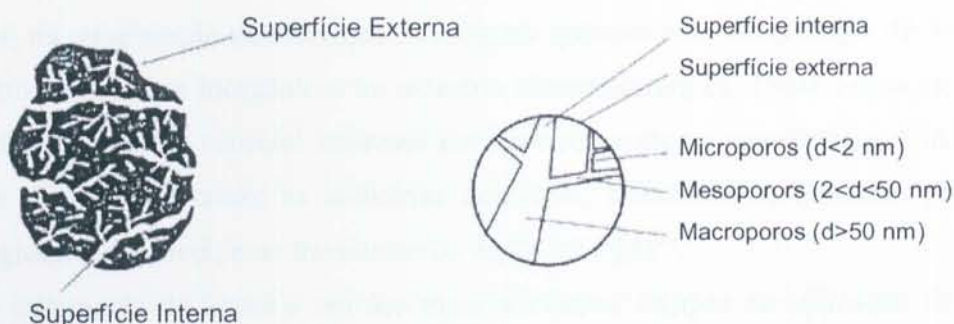


Figura 1.2 Representação esquemática da estrutura de poros de um carvão activado (adaptado da ref.²⁰).

A estrutura dos carvões activados pode ser descrita como um conjunto de cadeias aromáticas ligadas entre si de forma aleatória, correspondendo os microporos aos espaços livres entre as cristalites que constituem o carvão²³, como pode ser observado na Figura 1.3.



Figura 1.3 Representação esquemática da estrutura dos carvões activados (adaptado da ref.²¹).

Devido à sua excelente capacidade de adsorção, os carvões activados são largamente utilizados na purificação, descoloração, desodorização, e remoção de cloro de águas potáveis, bem como no tratamento de águas residuais domésticas e industriais, e em catálise. Estes adsorventes são também utilizados na purificação do ar em espaços fechados, na recuperação de solventes na indústria química e na recuperação de ouro, prata e de outros compostos inorgânicos na indústria hidrometalúrgica. Desta forma, os carvões activados representam especial interesse em diversos sectores económicos e industriais, entre os quais se destacam as indústrias alimentar, farmacêutica, química, petrolífera, metalúrgica e automóvel, e no tratamento de águas, ar e gás²¹.

O tratamento de águas é um dos mais relevantes campos de aplicação de carvões activados. No caso do tratamento de águas para consumo, o carvão activado constitui um tratamento final de afinação para remoção de algumas substâncias que conferem sabor e/ou cheiro à água. Outra das áreas em que o carvão activado é também utilizado é no tratamento de águas residuais. A capacidade de adsorção do carvão activado é a propriedade mais relevante para o tratamento de águas. Este parâmetro determina a quantidade de água que é possível tratar por unidade de massa de adsorvente, fornecendo informação prática para o dimensionamento dos equipamentos. A distribuição do tamanho de poros também afecta a selectividade e eficiência da adsorção. Por exemplo, moléculas pequenas com tamanho de aproximadamente 0,6 a 0,8 nm podem ser adsorvidas nos microporos, enquanto que a adsorção de moléculas maiores, tais como corantes, é mais favorecida por carvões mesoporosos. Para além da estrutura porosa, a química superficial

dos carvões também desempenha um papel fundamental na adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos²².

Algumas das aplicações dos carvões activados são bastante exigentes no que diz respeito às características físicas e químicas da superfície destes adsorventes. A caracterização da superfície do carvão e da sua estrutura de poros, tendo em conta a composição química superficial, a distribuição do tamanho de poros e a área superficial são de extrema importância quando se pretende quantificar fenómenos de superfície. Um conhecimento mais aprofundado da química superficial dos carvões é essencial para o desenvolvimento de carvões activados específicos para determinadas aplicações. A modificação da química superficial dos carvões, bem como da estrutura de poros, por diferentes tratamentos de superfície, permite obter carvões com propriedades químicas e porosidade adequadas para lidar com novos problemas, como é o caso do tratamento de águas residuais²¹.

1.3.2 A importância da química superficial

A selectividade dos carvões activados em processos de adsorção e catálise depende da sua química superficial bem como da distribuição de tamanho de poros. Regra geral, a superfície do carvão activado é hidrofóbica, daí que espécies iónicas ou polares sejam menos adsorvidas do que outras moléculas orgânicas apolares. Para algumas aplicações será vantajoso moldar as características químicas da superfície destes adsorventes com vista a melhorar a sua eficiência²².

Os carvões activados contêm regularmente quantidades apreciáveis de oxigénio e hidrogénio. Podem também conter átomos de cloro, enxofre e azoto, em menores quantidades. Estes elementos estão normalmente presentes no material precursor e tornam-se parte da estrutura química dos carvões durante os processos de carbonização, activação ou tratamentos subsequentes, sob a forma de grupos funcionais, dos quais os oxigenados tais como: carbonilos, ácidos carboxílicos, fenóis, lactonas, quinonas e éteres são os mais importantes^{20, 21}. Estes grupos de superfície, na sua maioria de carácter ácido, são responsáveis pelo carácter anfotérico dos carvões activados. Dependendo do pH do meio, a superfície do carvão pode desenvolver cargas positivas ou negativas, como pode ser observado na Figura 1.4, responsáveis pelas forças electrostáticas de atracção ou repulsão entre o soluto e o adsorvente.

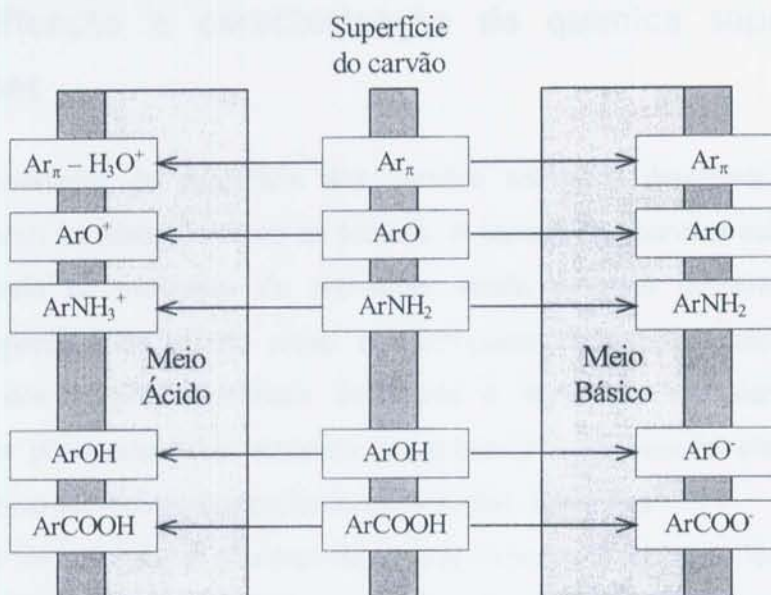


Figura 1.4 Representação esquemática da química superficial do carvão ativado em fase aquosa (adaptado da ref.²⁴).

A figura anterior ilustra a contribuição dos grupos funcionais e dos electrões π dos planos basais (Ar_{π}) para a carga desenvolvida à superfície dos carvões activados. Há duas fontes principais responsáveis pela carga positiva: grupos oxigenados de natureza básica tais como pironas e cromenos, e formação de complexos dador-aceitador de electrões (EDA) entre os planos basais que actuam com bases de Lewis e as moléculas de água. Nos carvões ricos em azoto poderá haver protonação dos grupos amina²⁴. A aptidão da superfície do carvão para adquirir carga positiva ou negativa consoante o pH do meio, é dada pelo valor do pH_{pzc} , que corresponde ao valor de pH para o qual a superfície do carvão tem carga nula. Quando o pH_{pzc} do carvão é superior ao pH da solução, o carvão exhibe comportamento básico, favorecendo a adsorção de espécies aniónicas. Por outro lado, quando o pH do meio é superior ao pH_{pzc} do carvão, a superfície deste apresenta carga negativa, favorecendo a adsorção de espécies catiónicas, por exemplo nos grupos carboxílicos desprotonados²⁴.

As modificações da química superficial do carvão activado afectam a contribuição das forças electrostáticas e dispersivas, no processo de adsorção. Para além da diminuição do pH_{pzc} , a oxidação dos carvões diminui a densidade electrónica dos planos basais, reduzindo o potencial das forças dispersivas. Por outro lado, a remoção de grupos funcionais aceitadores de electrões, aumenta o pH_{pzc} do carvão assim como o potencial das forças dispersivas, já que aumenta a densidade de electrões π ²⁴.

1.3.3 Modificação e caracterização da química superficial dos carvões

As propriedades da superfície dos carvões activados desempenham um papel fundamental tanto na adsorção como na catálise. A textura dos carvões activados pode ser alterada variando os processos de activação, sendo possível preparar carvões com diferentes proporções de micro, meso e macroporos. Por outro lado, a natureza e concentração dos grupos funcionais existentes à superfície dos carvões pode ser modificada por pós-tratamentos térmicos ou químicos²⁵. De acordo com o tratamento aplicado obtêm-se carvões com superfícies mais ácidas ou básicas²².

Como já foi referido, a presença de grupos funcionais contendo oxigénio tem um papel preponderante nas características de adsorção, nas reacções de superfície e no comportamento dos carvões. Daí a importância dada ao estudo da química superficial destes materiais. Os tratamentos de modificação da superfície incluem tratamentos de oxidação em fase gasosa com O_2 ou N_2O , oxidações em fase líquida com ácido nítrico (HNO_3) ou peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e tratamentos térmicos.

A oxidação em fase líquida ou gasosa é utilizada para aumentar a concentração de grupos superficiais contendo oxigénio tais como: ácidos carboxílicos, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas e éteres, que tornam a superfície do carvão mais hidrofílica e ácida, diminuindo o pH_{pzc} . Este aumento de acidez é acompanhado por uma diminuição da basicidade, que pode estar associada à diminuição da densidade electrónica dos planos basais do carvão provocada pelo aumento da concentração de grupos oxigenados²⁶. Estudos realizados levaram à conclusão de que a oxidação em fase gasosa aumenta principalmente a concentração de grupos hidroxilo e grupos carbonilo, enquanto que a oxidação em fase líquida provoca um aumento da concentração de ácidos carboxílicos à superfície dos carvões. Tratamentos oxidativos com HNO_3 e H_2O_2 permitem obter materiais com características ácidas²⁶. Os primeiros produzem grandes quantidades de grupos superficiais ácidos, principalmente ácidos carboxílicos e, em menor quantidade, lactonas, anidridos e grupos fenólicos²⁵, enquanto que oxidações com H_2O_2 originam materiais menos ácidos²⁷.

Apesar do carácter básico dos carvões poder estar associado a alguns grupos superficiais oxigenados, tais como cromenos ou pironas, a principal contribuição é atribuída aos centros básicos de Lewis, livres de oxigénio, existentes nos planos basais dos carvões. Ou seja, o carácter básico dos carvões está directamente relacionado com a

adsorção. A capacidade de adsorção de um carvão activado é determinada pela natureza da superfície do carvão, *i.e.*, pela porosidade, área e química superficial, assim como pela natureza e estrutura do composto orgânico a adsorver²¹.

Vários estudos foram já realizados envolvendo efluentes corados. Apesar dos estudos laboratoriais revelarem resultados excelentes na remoção de algumas classes de corantes, nomeadamente corantes ácidos^{15, 16}, o mesmo não se passa com instalações à escala industrial¹². Apesar das moléculas de corantes serem razoavelmente bem adsorvidas em carvão activado, a dessorção dessas moléculas é bastante difícil¹¹. O carvão activado tem a desvantagem de ficar saturado muito rapidamente e, uma vez saturado, requer regeneração ou é inutilizado. A regeneração pode ser feita com tratamento químicos ou térmicos. No entanto, o custo de regeneração do carvão activado e o custo de reposição do carvão perdido é muito elevado, o que torna esta operação pouco atractiva. A deposição do carvão activado saturado em aterro também tem complicações, dado que alguns dos compostos adsorvidos podem ser lixiviados, contaminando solos e aquíferos¹⁰.

A utilização desta tecnologia será mais eficiente no tratamento de pequenos volumes de efluente ou no tratamento de efluentes pouco contaminados¹¹. No que diz respeito ao tratamento de efluentes têxteis, o carvão activado pode ser vantajoso quando aplicado como tratamento final de afinação, para remoção de cor e de CQO residual, ou quando combinado com outras tecnologias de tratamento.

O papel da química superficial na adsorção de corantes em carvão activado tem vindo a ser estudado. Al-Degs *et al.*²⁹ estudaram a adsorção de três corantes reactivos usados na indústria têxtil e relacionaram as capacidades de adsorção com a química superficial do carvão seleccionado. Estes investigadores concluíram que a adsorção de corantes aniónicos é favorecida por carvões com elevado pH_{pzc} . A elevada capacidade de adsorção do carvão activado comercial estudado foi atribuída à carga positiva desenvolvida à superfície do carvão durante o processo de adsorção.

Recentemente, Pereira *et al.*²⁷ estudaram a adsorção de diversos corantes aniónicos e cationicos num carvão activado comercial modificado e concluíram que os carvões tratados termicamente apresentavam uma melhor eficiência, independentemente do corante. A adsorção dos corantes era favorecida pela remoção de grupos oxigenados existentes à superfície do carvão, conferindo-lhe uma maior basicidade.

A adsorção de corantes em carvão activado é complexa devido às variáveis envolvidas, tais como: pH da solução, força iónica, interacções entre moléculas de corante e interacções entre o soluto e o adsorvente. Indiscutivelmente, o pH da solução tem um

papel fundamental na adsorção, já que deste depende o tipo de carga (positiva ou negativa) desenvolvida na superfície do carvão.

1.4 Ozono

1.4.1 Caracterização e campos de aplicação

O ozono é o agente oxidante mais forte comercialmente disponível. A utilização do ozono como desinfectante no tratamento de água para consumo humano, remonta ao início do século XX. A ozonização é uma das tecnologias emergentes aplicadas tanto na descontaminação de águas para consumo, actuando ao nível da remoção de cor e cheiro, como no tratamento de águas residuais, e surge como uma alternativa viável aos processos de tratamento químico convencionais. A ozonização é altamente eficaz na destruição de contaminantes de águas uma vez que o ozono é solúvel em água e é facilmente monitorizado. A ozonização diminui a CQO, aumenta a biodegradabilidade dos efluentes e os produtos secundários da ozonização não são tóxicos para o ambiente³⁰.

Devido à sua natureza quimicamente instável, que lhe confere o elevado potencial de oxidação, o ozono decompõe-se muito rapidamente em oxigénio. Por este motivo, o ozono não pode ser armazenado. O ozono é gerado *in situ* por descargas eléctricas, a partir de ar ou oxigénio^{31, 32}. O facto de não poder ser armazenado tem a vantagem de eliminar potenciais acidentes inerentes ao armazenamento de certos produtos químicos³¹. Por outro lado, acarreta custos de investimento e de operação muito elevados, relacionados com o equipamento de geração de ozono.

O ozono não é um composto persistente, decompondo-se rapidamente em oxigénio à temperatura ambiente. Desta forma, o ozono residual que permanece na água após tratamento não representa sérios riscos para o meio ambiente uma vez que é geralmente destruído ainda antes de atingir o meio hídrico receptor. Alguns investigadores afirmam que durante o processo de ozonização pode haver formação de alguns compostos tóxicos. No entanto estes são quimicamente instáveis, acabando por se decompor ao fim de alguns minutos. A possível formação de compostos intermediários tóxicos durante a ozonização depende da dose de ozono aplicada, do tempo de contacto e da natureza dos compostos iniciais³².

Os reactores de ozonização não são 100 % eficazes no que diz respeito à transferência de massa do ozono da fase gasosa para a fase líquida. Daí que a corrente de saída destes sistemas contenha algum ozono residual que deve ser destruído, uma vez que se trata de um gás tóxico. Dos vários métodos existentes para destruir ozono, destaca-se a redução química, a destruição térmica, já que ele se decompõe em escassos segundos a temperaturas superiores a 300 °C, a destruição catalítica e o tratamento com carvão activado que tem a capacidade de reduzir o ozono. Alguns óxidos metálicos são também capazes de decompor o ozono em oxigénio³³.

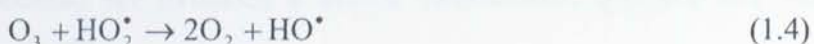
1.4.2 A química do ozono

As reacções de oxidação iniciadas por ozono em fase aquosa são geralmente complexas. O ozono reage com a matéria orgânica dissolvida na água por dois caminhos diferentes: directamente, via molecular, ou indirectamente, através de uma variedade de radicais livres oxigenados que actuam como oxidantes secundários³⁴.

A decomposição do ozono em fase aquosa tem um papel fundamental nos processos de ozonização e, como tal, tem sido largamente estudada. Devido à sua instabilidade química e elevada capacidade de oxidação, o mecanismo de decomposição do ozono é bastante complexo.

A estabilidade do ozono dissolvido é afectada pelo valor de pH do meio, pela radiação UV, e pela presença de H₂O₂ ou de outras substâncias que possam iniciar, promover ou inibir a decomposição do ozono em fase aquosa³⁴⁻³⁶.

O ozono reage com a água e com iões hidróxido, HO⁻, para originar radicais hidroxilo, HO[•], que têm um elevado potencial de oxidação. O seguinte mecanismo radicalar foi proposto para a decomposição do ozono em fase aquosa³⁶.





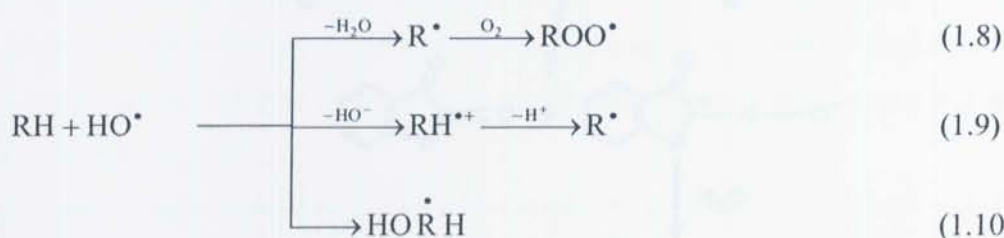
A iniciação da decomposição do ozono em fase aquosa tem duas contribuições principais. Por um lado há decomposição directa do ozono em radicais hidroxilo (1.1) e por outro ocorre o ataque dos iões hidróxido (1.2). As contribuições relativas destes dois passos dependem largamente do pH. Sotelo *et al.*³⁶ concluíram que, independentemente da temperatura, para valores de $\text{pH} < 7$, prevalece a decomposição directa do ozono em radicais HO^* . Para valores de pH mais elevados, aumenta a importância do passo de iniciação que envolve o ataque dos iões HO^- , conduzindo à formação dos radicais secundários, O_2^* e HO_2^* pela etapa (1.2), e posteriormente à formação de radicais HO^* .

O ozono pode ser usado em combinação com outros agentes, tais como a radiação UV ou o peróxido de hidrogénio que promovem a oxidação de espécies orgânicas mais resistentes à acção directa do ozono. A combinação destes agentes promove a decomposição do ozono e a formação de espécies com elevado potencial oxidante. Por outro lado, há substâncias que inibem o efeito oxidativo do ozono, reagindo com os radicais hidroxilo gerados a partir do ozono. É o caso de alguns iões presentes em solução tais como: CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} . O mecanismo de inibição mais comum consiste na reacção entre os radicais hidroxilo e os carbonatos e os hidogenocarbonatos para originar radicais livres CO_3^* ^{34,36}.



Como já foi referido, o ozono reage com a matéria orgânica segundo diferentes mecanismos. No entanto, o caminho mais simples é o da reacção directa do ozono molecular com a matéria orgânica. No caso de compostos orgânicos com ligações duplas, o mecanismo de ozonização ocorre por adição electrofílica a uma ligação do tipo $\text{C}=\text{C}$ ³⁷. O ozono oxida parcialmente a matéria orgânica originando, essencialmente, ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Se a oxidação for suficientemente forte ou extensa, os aldeídos formados poderão ser oxidados a ácidos carboxílicos, que por sua vez são mineralizados originando CO_2 e água.

Em termos de oxidação da matéria orgânica, a reacção mais importante é provavelmente aquela que ocorre entre os substratos orgânicos e os radicais hidroxilo³⁴. Estes radicais, gerados pela decomposição do ozono em solução aquosa, preferencialmente em meio básico, são altamente reactivos embora menos selectivos do que o ozono. A degradação da matéria orgânica por acção destes radicais pode ocorrer segundo três vias distintas: abstracção de um átomo de hidrogénio (1.8) ou de um electrão (1.9) levando à formação do radical livre R^\bullet ; formação de um radical livre por adição do radical HO^\bullet a ligações duplas (1.10) e a compostos aromáticos, neste caso provocando a abertura do anel aromático. Posteriormente, os radicais livres formados sofrem sucessivas reacções de oxidação até total mineralização.



Como já foi referido, o mecanismo de degradação da matéria orgânica por ozonização depende das condições de reacção, nomeadamente do pH, dos iões presentes em solução e da reactividade dos compostos. Em geral, a oxidação directa é mais selectiva e ocorre predominantemente em meio ácido, enquanto que a oxidação via radical hidroxilo é menos selectiva e predomina em condições básicas. Uma vez que o potencial de oxidação dos radicais hidroxilo é muito superior ao do ozono molecular, a oxidação directa é mais lenta do que a oxidação via radical³⁸.

1.4.3 Aplicação do ozono na descoloração de efluentes

Graças à sua capacidade para descolorar efluentes, a utilização do ozono no tratamento de efluentes têxteis corados tem vindo a tornar-se bastante popular. A ozonização aplicada à descoloração de efluentes merece especial atenção porque permite uma elevada remoção de cor e de carga orgânica num só passo e não gera lamas nem efluentes secundários que necessitem de tratamento posterior³⁸.

Estudos realizados comprovam a eficácia do ozono na destruição das estruturas químicas que conferem a cor aos corantes³⁰. O ozono tem uma acção oxidante muito forte e ataca preferencialmente as moléculas coradas, ao nível das ligações duplas¹⁷. Durante a

ozonização, a cor vai sendo destruída devido à quebra das ligações conjugadas dos cromóforos. O ozono e os radicais hidroxilo gerados em solução aquosa são capazes de abrir os anéis aromáticos³⁸. A maior parte dos corantes apresenta elevada reactividade na presença de ozono devido à sua natureza insaturada. Um exemplo é o caso da oxidação do indigo, representada na Figura 1.5. Usando doses muito pequenas de ozono, ao fim de poucos segundos obtém-se a descoloração total como resultado da destruição da dupla ligação central carbono-carbono.

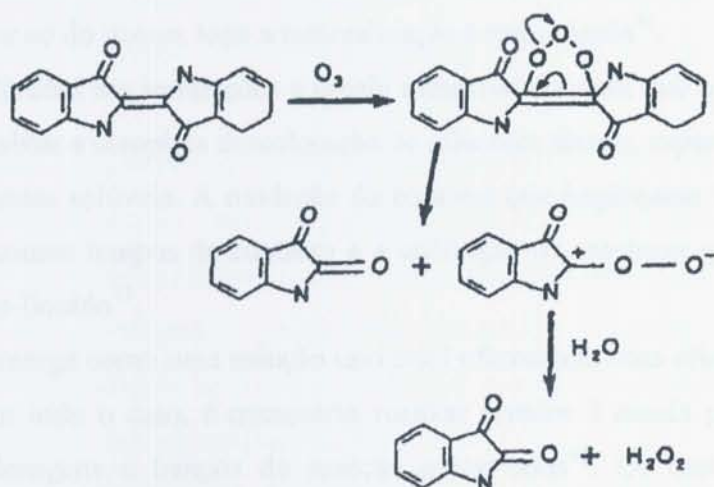


Figura 1.5 Mecanismo de oxidação do indigo com ozono³⁹.

O ozono tem um potencial de oxidação 1,52 vezes superior ao do cloro³⁸. Por isso, é mais eficaz a remover a cor do que o cloro e consegue oxidar praticamente todos os corantes⁴⁰. No entanto, a taxa de remoção de cor por ozonização é condicionada pela classe do corante¹⁷ e depende largamente da sua solubilidade³⁸. Doses relativamente baixas de ozono permitem uma remoção de cor muito eficiente para corantes ácidos, metálicos, sulfurosos, catiónicos, directos e reactivos. A remoção de uma porção significativa de CQO é também alcançada, mediante dosagens ligeiramente superiores. Por outro lado a destruição de corantes dispersos e de cuba com ozono só é conseguida à custa de dosagens muito elevadas, daí que não seja aconselhável a ozonização no tratamento de efluentes contendo estes tipos de corantes¹⁷. A descoloração é geralmente conseguida rapidamente, estando a velocidade da reacção dependente da estrutura química do corante¹⁷. A velocidade de remoção da cor por ozonização é inicialmente muito grande, diminuindo à medida que se aproxima da descoloração total³⁰.

Segundo Hsu *et al.*⁴¹, a diminuição do pH aumenta a taxa de remoção de cor. Em meio ácido a descoloração é favorecida pelo ataque directo do ozono molecular, que é mais selectivo e ataca preferencialmente as ligações duplas dos cromóforos. Um aumento do pH, acelera o processo de decomposição do ozono em radicais livres HO[•]. Este fenómeno leva à diminuição da quantidade de ozono molecular disponível, diminuindo o ataque selectivo aos cromóforos. Daí que o processo de descoloração seja mais lento. Por outro lado, a remoção de CQO aumenta com o aumento do pH. Em meio básico há formação de maior quantidade de radicais hidroxilo, que são menos selectivos e têm potencial de oxidação superior ao do ozono, logo a mineralização é mais rápida⁴¹.

Estudos realizados em instalações à escala industrial revelam que o ozono é uma boa alternativa para obter a completa descoloração de efluentes têxteis, especialmente daqueles que contêm corantes solúveis. A oxidação de corantes que impliquem velocidades muito baixas requer maiores tempos de contacto e a utilização de reactores que promovam um bom contacto gás-líquido¹⁷.

O ozono emerge como uma solução universal oferecendo uma eficiência satisfatória neste campo. Em todo o caso, é necessário realizar estudos à escala piloto com vista a determinar as dosagens e tempos de reacção apropriados⁴². Os custos associados às unidades de ozonização são extremamente elevados quando comparados com outras tecnologias de remoção de cor. Daí que, esta tecnologia tenha uma maior viabilidade económica se aplicada apenas com um tratamento terciário. No entanto, como já foi referido, as tecnologias de despoluição baseadas na utilização de ozono apresentam benefícios para além da remoção de cor³⁰. Em geral, o ozono é capaz de produzir efluentes sem cor, com baixo teor de CQO residual, em condições de serem descarregados no ambiente ou de serem reutilizados.

1.4.4 Ozonização catalisada

Por vezes a ozonização é insuficiente para atingir a mineralização de certos compostos orgânicos. Consequentemente diversos processos de oxidação avançada (POA) utilizando ozono, tais como H₂O₂/O₃, UV/O₃ e ozonização catalisada por espécies metálicas têm sido investigados como potenciais métodos de tratamento de diversos compostos orgânicos. Os POA têm por objectivo a formação de uma série de radicais, com elevado potencial de oxidação, que degradam a matéria orgânica. Desse conjunto de

espécies formadas, destaca-se o radical hidroxilo HO^{\bullet} , por ser uma espécie altamente reactiva, menos selectiva do que o ozono, mas com maior potencial de oxidação⁴³.

Recentemente têm sido estudados processos de ozonização catalisados por diferentes espécies metálicas em solução ou suportadas. A ozonização de espécies orgânicas na presença de metais tais como Fe, Mn, Ni, Co, Zn ou Ag provou conduzir a melhores resultados do que a ozonização por si só, quer pelo aumento de velocidade das reacções de oxidação, quer pela maior diminuição do teor de carbono orgânico em solução. Estas melhorias no processo de ozonização são, em geral, explicadas pela formação de espécies altamente reactivas resultantes da decomposição do ozono por acção dessas espécies metálicas⁴³.

Jans e Hoigné⁴⁴ demonstraram que suspensões de carvão activado podem iniciar a formação de espécies oxidantes, tais como radicais HO^{\bullet} . De facto, pequenas quantidades de carvão activado permitem acelerar significativamente a decomposição de ozono na fase aquosa. Segundo estes investigadores, a taxa de conversão do ozono em radicais hidroxilo conseguida à custa da adição de carvão activado é semelhante aquela conseguida por outros agentes tais como H_2O_2 ou radiação UV.

Com base nestes pressupostos, a utilização de carvão activado como catalisador da oxidação com ozono tem igualmente vindo a ser estudada⁴⁵⁻⁴⁸ e será abordada mais detalhadamente na secção seguinte.

1.5 Ozono e Carvão Activado

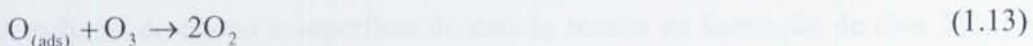
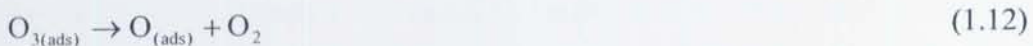
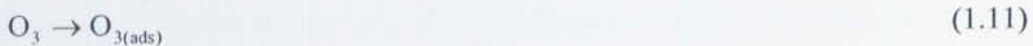
1.5.1 Química da ozonização na presença de carvão activado

Vários estudos publicados demonstram que o carvão activado possui uma elevada capacidade de adsorção e actividade catalítica na presença de ozono, tanto em fase aquosa como em fase gasosa^{44, 49-51}.

Em fase gasosa, o ozono é quimissorvido na superfície do carvão activado interagindo com ela. Um dos mecanismos propostos para a reacção do ozono com o carvão activado sugere o ataque do O_3 a ligações do tipo $C = C$ existentes na estrutura do carvão, para dar origem a um epóxido, provocando a decomposição catalítica do ozono. Um outro mecanismo sugere a formação de um ozonídeo por adição de uma molécula de ozono a uma ligação dupla $C = C$. Uma vez que estes compostos são muito instáveis, há posterior oxidação do ozonídeo, levando à formação de ácidos carboxílicos na superfície do carvão activado⁴⁹. Segundo Valdés *et al.*⁵¹, a exposição prolongada do carvão activado ao ozono gasoso resulta na modificação da superfície do carvão. O ozono oxida o carvão activado originando grupos ácidos à superfície, tais como, anidridos, lactonas e ácidos carboxílicos. Consequentemente, há uma diminuição da basicidade e um aumento de acidez do carvão. O ataque do ozono e o aumento da quantidade de grupos oxigenados na superfície do carvão provocam uma diminuição da sua área superficial.

A decomposição catalítica do ozono em fase aquosa, na presença de carvão activado, tem vindo a ser estudada. No entanto, o mecanismo segundo o qual ocorre a decomposição do ozono ainda não está totalmente esclarecido.

Lin *et al.*⁵⁰ sugeriram um mecanismo de decomposição do ozono em fase aquosa, à superfície do catalisador, semelhante ao que ocorre em fase gasosa, englobando os seguintes passos:



em que o $O_{3(ads)}$ e $O_{(ads)}$ são espécies adsorvidas na superfície do catalisador.

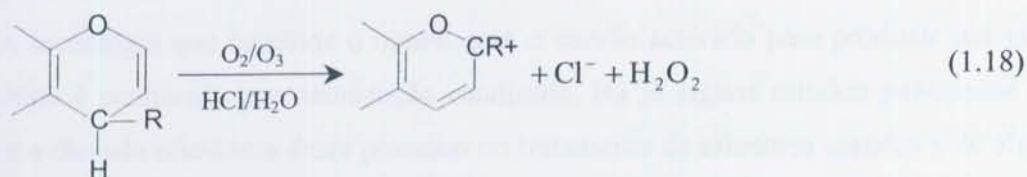
Segundo Jans e Hoigné⁴⁴, o carvão activado actua como iniciador da decomposição do ozono, que prossegue em fase aquosa originando radicais oxidantes, tais como os radicais HO[•]. Estes investigadores assumiram que o efeito catalítico que inicia a transformação do ozono em radicais HO[•] é precedido pela adsorção do ozono na superfície do carvão, e verificaram que o ozono praticamente não altera a química superficial do carvão, ao contrário do que acontece em fase gasosa.

Num estudo sobre a ozonização do ácido oxálico catalisada por carvão activado, Béltran *et al.*⁴⁸ sugeriram o seguinte mecanismo para explicar a formação de espécies secundárias oxidantes, em fase aquosa, a partir do ozono.



em que S representa os centros activos livres da superfície do carvão activado.

Rivera-Utrilla e Sánchez-Polo⁴⁷ estudaram a ozonização de um ácido orgânico na presença de vários tipos de carvão activado comercial, e concluíram que a capacidade do carvão activado para catalisar a decomposição do ozono aumenta com a sua basicidade. Assim, propuseram que os principais responsáveis pela decomposição do ozono em fase aquosa eram os electrões dos planos basais (1.17) e os grupos oxigenados de natureza básica (cromenos e pironas) (1.18).



A redução do ozono à superfície do carvão resulta na formação de iões HO⁻ e de H₂O₂, espécies capazes de iniciar a decomposição do ozono em fase aquosa.

1.5.2 Aplicações da ozonização na presença de carvão activado

Como já foi referido nas secções anteriores, tanto o ozono como o carvão activado provaram ser eficazes na remoção de cor e diminuição da carga orgânica de efluentes fortemente corados. No entanto, apesar da sua eficiência, existem algumas desvantagens inerentes a cada um dos processos.

Na ozonização assiste-se à decomposição de moléculas orgânicas de estrutura complexa, para dar origem a moléculas mais pequenas. A aplicação de ozono é altamente eficaz na descoloração de efluentes, mas tem menor eficiência na remoção de CQO do efluente. Quando os grupos cromóforos existentes na estrutura dos corantes são destruídos por acção do ozono, a cor desaparece, mas o teor em carbono orgânico mantém-se, devido à formação de compostos com menor massa molecular relativa, que permanecem em solução. Daí a baixa eficiência do ozono no que diz respeito à remoção da CQO ou do TOC (Carbono Orgânico Total). Por sua vez, o carvão activado é mais eficaz em termos de remoção de CQO, devido à sua grande capacidade de adsorção. No entanto, quando utilizado no tratamento de efluentes fortemente corados ou com elevada carga orgânica, o carvão activado fica rapidamente saturado e requer regeneração ou substituição. Por este motivo o processo de tratamento por adsorção em carvão activado pode ser extremamente dispendioso.

A combinação dos dois métodos anteriores num único processo surge como uma alternativa de tratamento com vista a minimizar as desvantagens inerentes a cada um deles e assim, melhorar significativamente os referidos tratamentos convencionais. O elevado potencial de oxidação do ozono aliado à grande capacidade de adsorção do carvão permitem eliminar eficazmente compostos orgânicos de elevada toxicidade e de baixa biodegradabilidade.

A tecnologia que combina o ozono com o carvão activado para produzir um efeito sinérgico é conhecida por ozonização catalisada. Há já alguns estudos publicados que referem a elevada eficiência deste processo no tratamento de efluentes corados e de alguns compostos orgânicos altamente refractários, tais como ácidos naftalenosulfónicos e ácido oxálico. Este processo constitui uma das tecnologias emergentes no tratamento de efluentes têxteis corados⁵² e é já utilizado no tratamento de águas subterrâneas contaminadas⁵³ e no tratamento de águas residuais industriais⁵⁴.

Em 1988, McKay e McAleavey⁴⁶ estudaram a utilização simultânea de ozono e carvão activado na remoção de matéria orgânica natural que conferia uma cor amarelada a uma água. Os ensaios realizados em coluna levaram à conclusão de que a utilização conjunta de carvão activado e ozono permitia uma remoção de cor de 55 % enquanto que a adsorção e a ozonização por si só, apenas removiam 30 % e 15 % da cor, respectivamente.

Rivera-Utrilla e Sánchez-Polo⁴⁷ estudaram a degradação de um composto orgânico aromático, o ácido nafatlenotrisulfónico (NTS), por ozonização catalisada por carvão activado. Tal como nos exemplos anteriores, também neste estudo se pode concluir que a presença do carvão activado aumenta a velocidade de degradação da matéria orgânica graças à decomposição do ozono em espécies altamente reactivas. O estudo englobou diversos carvões activados comerciais com o objectivo de analisar a influência das características texturais e químicas na eficiência da degradação do composto estudado. Estes investigadores concluíram que o carácter básico da superfície do carvão activado, bem como um elevado volume de macroporos aumentava a sua capacidade catalítica para degradar a matéria orgânica.

A degradação de ácido oxálico por ozonização catalisada por carvão activado foi avaliada por Béltran *et al.*⁴⁸. Aquele composto é um dos produtos finais da ozonização de compostos fenólicos. Praticamente não é degradado pelo ozono e a percentagem de adsorção em carvão activado é igualmente baixa. A utilização simultânea de carvão activado e ozono permitiu uma remoção de ácido oxálico de 50 %, acompanhada de uma elevada taxa de mineralização. Estes investigadores propuseram um mecanismo segundo o qual o ozono é decomposto na superfície do carvão originando espécies reactivas, incluindo radicais hidroxilo que degradam o ácido oxálico em solução, e concluíram que o carvão activado actua principalmente como catalisador, já que a quantidade de produtos finais de degradação do ácido oxálico adsorvida no carvão activado é muito pequena.

Num outro estudo deste processo de oxidação catalisada levado a cabo para o tratamento de efluentes corados, foram feitos testes em coluna de vidro contendo carvão activado na qual era injectado ozono⁵². Antes da corrente de ozono ser introduzida na coluna, o carvão estava parcialmente saturado com corantes e outros compostos orgânicos. A água residual a tratar e o ozono foram posteriormente introduzidos, em contra-corrente, no leito de carvão e monitorizados continuamente. Nas experiências realizadas foram utilizados corantes directos, ácidos, reactivos, básicos, sulfurosos e dispersos. Os resultados obtidos com corantes solúveis permitiram concluir que este processo de tratamento conduz a resultados de remoção de cor, CQO e TOC significativamente

melhores do que o processo de ozonização convencional⁵². Em geral, o processo de ozonização catalisada permitiu obter melhores resultados de remoção de cor do que o processo de ozonização convencional, recorrendo-se a menores dosagens de ozono, à excepção dos corantes sulfurosos. Relativamente à remoção da CQO, os resultados foram significativamente melhores para todos os corantes estudados.

No mecanismo proposto para este processo de oxidação catalisada, tanto os compostos orgânicos em solução como o ozono são adsorvidos à superfície do carvão. Podem considerar-se os seguintes passos:

- transporte do ozono da corrente gasosa para a fase líquida;
- transporte do ozono e dos compostos orgânicos para a superfície do catalisador;
- adsorção dos compostos orgânicos e do ozono à superfície do catalisador;
- reacção entre os compostos orgânicos e os radicais oxigenados formados pela decomposição do ozono;
- dessorção da superfície do carvão dos produtos finais de reacção.

A possibilidade de regeneração do carvão *in situ* é uma das maiores vantagens desta tecnologia, uma vez que representa uma elevada redução nos custos de operação relativamente ao processo convencional de adsorção em carvão activado.

Num estudo semelhante realizado por Lin e Lai⁴⁵, foi investigado o tratamento de efluentes têxteis por ozonização em leitos de GAC. A água residual utilizada era proveniente de uma indústria têxtil e os corantes presentes eram maioritariamente ácidos, reactivos e corantes a mordente. Na ausência de carvão activado, a remoção de CQO é muito pequena, conduzindo a uma baixa utilização do ozono ($\text{mg CQO}_{\text{removida}}/\text{mg O}_3$ utilizado). À medida que a quantidade de carvão activado aumenta, este passa a exercer um efeito catalítico na oxidação provocando um aumento da utilização do ozono. O caudal de ozono alimentado tem pouca influência na remoção de CQO, mas um aumento na quantidade de ozono é altamente vantajoso para a remoção de cor, mostrando que a ozonização tem um papel dominante na descoloração da água residual. Como se pode observar na Figura 1.6, na adsorção convencional o carvão activado ficou saturado ao fim de 20 minutos, mas no caso da ozonização na presença de carvão activado, verifica-se que ainda há remoção de CQO muito para além dos 20 minutos. Estes resultados confirmam a hipótese de que as moléculas orgânicas são adsorvidas à superfície do carvão, sofrem oxidação pelo ozono e são posteriormente removidas, ocorrendo a regeneração do carvão activado durante o tratamento.

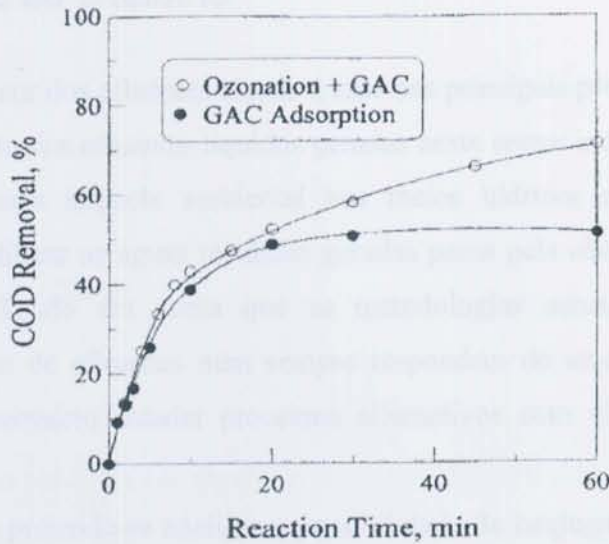


Figura 1.6 Comparação da remoção da CQO por adsorção convencional e por adsorção combinada com ozonização⁴⁵.

Tendo em conta os resultados obtidos, Lin e Lai propuseram um mecanismo de adsorção/ ozonização/ dessorção. Num processo de oxidação convencional com ozono, os contaminantes presentes na água residual são destruídos directamente pelo ozono ou por radicais formados na fase líquida. No processo apresentado, o carvão activado comporta-se como adsorvente e como catalisador. Segundo os autores, os compostos podem ser degradados por ozonização directa na fase líquida ou por oxidação catalisada na superfície do carvão. Os produtos finais são depois dessorvidos da superfície do carvão para a fase líquida. No estudo referido, a regeneração do carvão *in situ* foi provada pelo uso repetido do mesmo leito de carvão activado durante cinco ciclos consecutivos, obtendo-se pouca variação na eficiência de remoção de cor e de CQO⁴⁵.

1.6 Objectivos do trabalho

A remoção de cor dos efluentes têxteis é uma das principais preocupações no que diz respeito ao tratamento dos efluentes líquidos gerados neste sector industrial. Por um lado a presença de cor causa impacte ambiental nos meios hídricos naturais, por outro a possibilidade de reutilizar as águas residuais geradas passa pela obtenção de um efluente tratado e incolor. Tendo em conta que as metodologias actualmente utilizadas no tratamento deste tipo de efluentes nem sempre respondem de uma forma eficaz a este desafio, torna-se necessário estudar processos alternativos com vista a obter melhores resultados.

Neste trabalho pretende-se analisar a possibilidade de conjugar duas tecnologias de tratamento utilizadas na depuração de efluentes, a ozonização e a adsorção em carvão activado, com vista a eliminar algumas das desvantagens inerentes a cada um dos processos e a obter uma alternativa eficaz para a mineralização de efluentes corados.

Para o efeito, começou-se por seleccionar corantes com características químicas diversificadas: Erionyl Navy R (C.I. Acid Blue 113), Rifafix Red 3BN (C.I. Reactive Red 241) e Astrazon Brilliant Red 4G (C.I. Basic Red 14).

O estudo da influência das propriedades químicas superficiais do carvão activado na adsorção dos corantes é descrito no capítulo 3. Neste âmbito, foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos três corantes seleccionados num conjunto variado de amostras de carvão activado, com química superficial diversificada, obtidas por diferentes tratamentos oxidativos e térmicos. Nestes ensaios, para minimizar os tempos necessários para se atingir o equilíbrio, trabalhou-se com amostras finamente moídas.

Os estudos cinéticos foram realizados num reactor laboratorial construído para o efeito, tendo-se seguido a remoção de cor e do carbono orgânico total (TOC) com o tempo, utilizando três processos diferentes: adsorção em carvão activado, oxidação com ozono e oxidação com ozono na presença de carvão activado. Foram feitos também alguns ensaios complementares no sentido de avaliar quer a actividade catalítica do carvão activado na ozonização, quer a influência da respectiva química superficial.

Finalmente, foi demonstrada a aplicabilidade prática da ozonização catalisada com carvão activado, utilizando um efluente industrial proveniente de uma unidade da indústria têxtil. Todos estes resultados são apresentados e discutidos no capítulo 4.

2 Materiais e Métodos

Neste capítulo faz-se uma breve descrição dos materiais utilizados neste trabalho, bem como do procedimento experimental.

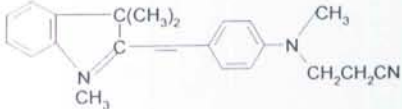
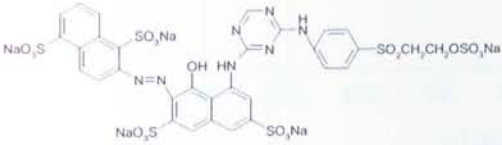
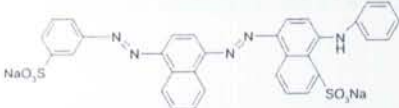
2.1 Materiais utilizados

2.1.1 Corantes

A classificação dos corantes têxteis é feita em função da sua estrutura química ou aplicação. Neste trabalho procurou-se trabalhar com corantes de diferentes estruturas químicas, pertencentes às classes mais representativas em termos de aplicação na indústria têxtil nacional. Todos os corantes seleccionados são utilizados nos processos de tingimento de fibras têxteis. Destes destaca-se o corante reactivo por pertencer à classe de corantes mais utilizados, principalmente na zona norte de Portugal, e simultaneamente mais problemáticos, por apresentarem taxas de fixação na fibra relativamente baixas.

Na Tabela 2.1 apresenta-se a lista dos corantes seleccionados para este estudo e algumas das suas propriedades.

Tabela 2.1 Corantes seleccionados e respectivas características⁵⁵.

| Classe | Nome comercial | Nome genérico | Classe química | $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) |
|----------|--|-----------------------|----------------|-----------------------------|
| | Astrazon Brilliant Red 4G | | | |
| Básico |  | C.I. basic red 14 | Cianina | 514 |
| | Rifafix Red 3BN | | | |
| Reactivo |  | C.I. reactive red 241 | Monoazo | 540 |
| | Erionyl Navy R | | | |
| Ácido |  | C.I. acid blue 113 | Diazo | 566 |

À excepção das soluções de corante reactivo que foram sujeitas a um processo de hidrólise, todas as outras soluções utilizadas no trabalho foram preparadas por dissolução de uma dada quantidade de corante em água destilada. O pH das soluções foi posteriormente ajustado para um valor próximo da neutralidade, por adição de NaOH ou HCl.

Corante Ácido

O corante *Erionyl Navy R* apresenta uma cor azul escura em solução aquosa. No seu espectro de UV/Vis (Figura 2.1) são visíveis duas bandas de absorção máxima. A absorção máxima na região do visível ocorre aos 566 nm. Quimicamente, este corante é classificado como corante azo por apresentar na sua fórmula de estrutura ligações do tipo N = N. Quanto à sua classificação no Colour Index, ele está catalogado como corante ácido e é utilizado essencialmente no tingimento de lã e fibras de nylon. Em solução, este corante apresenta carácter aniónico que lhe é conferido pelos grupos sulfónicos SO_3^- . A ligação deste corante à fibra é do tipo iónico.

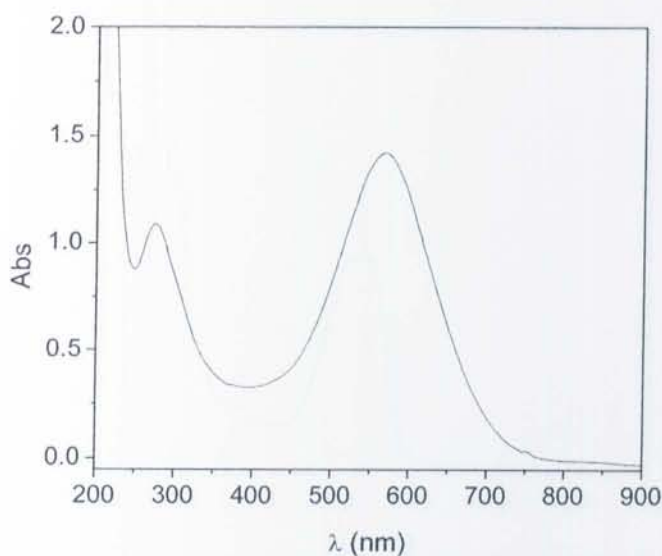


Figura 2.1 Espectro de absorção de UV/Vis do corante ácido ($C = 50 \text{ mg/L}$; $\ell = 1 \text{ cm}$).

Corante Reactivo

O corante *Rifafix Red 3BN* apresenta uma coloração vermelha escura quando em solução. O espectro de UV/Vis deste corante (Figura 2.2) apresenta também duas bandas de forte absorção, observando-se que o máximo de absorção na região do visível ocorre aos 540 nm. Este corante pertence à classe dos corantes reactivos e é largamente utilizado no tingimento de fibras celulósicas. Tal como o corante anterior, este pertence à família dos corantes azo porque apresenta na sua estrutura uma ligação do tipo $N=N$. Em solução, este corante tem carácter aniónico que lhe é conferido pelos grupos sulfónicos SO_3^- . Os corantes reactivos reagem quimicamente com a fibra formando uma ligação covalente.

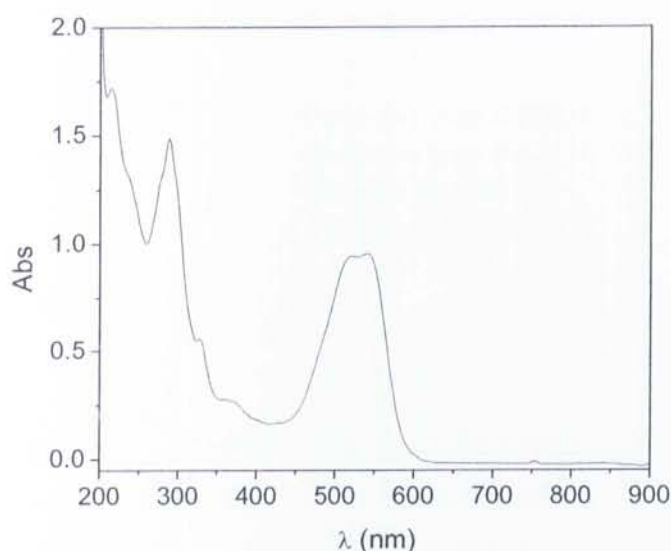


Figura 2.2 Espectro de absorção de UV/Vis do corante reactivo ($C = 50 \text{ mg/L}$; $\ell = 1 \text{ cm}$).

Tendo em conta que após o tingimento com corantes reactivos, estes se encontram num estado hidrolisado, simulou-se um processo de hidrólise semelhante ao industrial para preparar as respectivas soluções. O seguinte procedimento foi utilizado para preparar 1 L de solução de corante reactivo com concentração de 1000 mg/L: pesou-se a quantidade exacta de corante, dissolveu-se em 900 mL de água destilada e adicionou-se 66,6 g de NaCl. Seguidamente a solução foi aquecida até 60 °C. Neste ponto adicionou-se 2,5 g de NaOH. A temperatura foi mantida durante 2 h, tendo-se adicionado 3,33 g de Na_2CO_3 , ao fim da primeira hora. A solução foi arrefecida à temperatura ambiente e adicionou-se água destilada para perfazer o volume de 1 L. No final da hidrólise a solução resultante apresentava um carácter altamente básico e foi neutralizada com HCl.

Corante Básico

O corante *Astrazon Brilliant Red 4G* apresenta uma intensa cor vermelha quando em solução. No seu espectro UV/Vis (Figura 2.3) observa-se uma absorção máxima ao comprimento de onda de 514 nm. Quanto à sua classificação no Colour Index, este corante está classificado como básico. É utilizado essencialmente no tingimento de fibras acrílicas. Em solução apresenta carácter catiónico e a sua ligação à fibra é feita por ligação iónica.

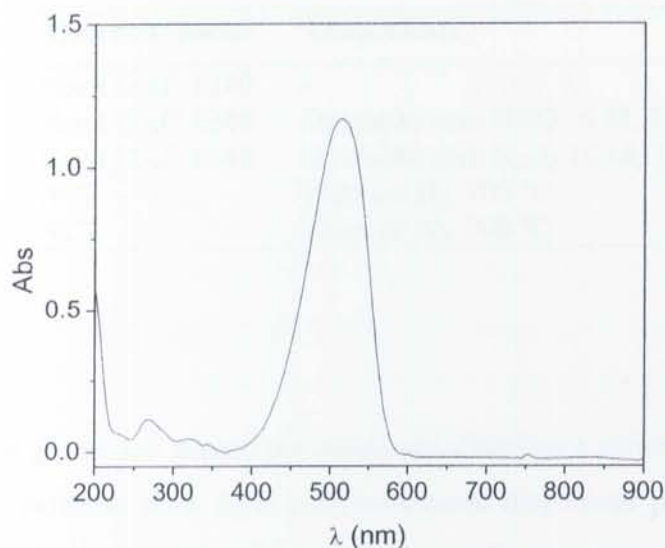


Figura 2.3 Espectro de absorção de UV/Vis do corante básico ($C = 20$ mg/L; $\ell = 1$ cm).

2.1.2 Carvão Activado

O carvão activado escolhido para material base de todo o trabalho foi o NORIT GAC 1240 PLUS. Segundo o fabricante, este carvão é produzido por activação com vapor de água e lavado com ácido, e apresenta um pH neutro e baixo teor de cinzas. Tem um elevado grau de pureza, uma excelente capacidade de adsorção e é largamente utilizado em tratamentos de águas.

Um dos objectivos do trabalho consiste em avaliar a influência da química superficial do carvão activado na adsorção dos corantes. Para tal, seleccionou-se um conjunto de tratamentos de oxidação e térmicos a aplicar no carvão original. Os tratamentos descritos na secção 2.2 foram realizados com o intuito de obter materiais com diferentes características químicas mantendo, tanto quanto possível, as características texturais do material original. Todos os tratamentos foram realizados no carvão em grão ($0,42 < d_p < 2$ mm). Na Tabela 2.2 estão resumidos os tratamentos efectuados para este trabalho.

Tabela 2.2 Tratamentos de superfície efectuados no carvão activado.

| Amostra | Material Inicial | Tratamento |
|---------|------------------|---|
| AC1 | Norit GAC 1240 | - |
| AC2 | Norit GAC 1240 | Oxidação com HNO_3 6 M, 3 h, $T_{\text{ebulição}}$ |
| AC3 | Norit GAC 1240 | Oxidação com H_2O_2 10 M, T_{ambiente} |
| AC4 | AC2 | Térmico H_2 , 700 °C |
| AC5 | AC2 | Térmico N_2 , 700 °C |

2.1.3 Ozono

O ozono é um gás tóxico gerado por descargas eléctricas a partir do oxigénio do ar, e constitui o agente oxidante mais forte comercialmente disponível para o tratamento de águas e águas residuais³¹. A ozonização é uma das tecnologias emergentes aplicadas tanto na descontaminação de águas para consumo, como no tratamento de águas residuais^{34, 56} e surge como uma alternativa viável aos processos de tratamento químico convencionais³¹. O ozono é altamente eficaz na descoloração de soluções, e permite alguma redução da carga orgânica dos efluentes. Devido à sua natureza instável, que lhe confere o elevado potencial de oxidação, o ozono transforma-se rapidamente em O_2 . Por este motivo, este gás não pode ser armazenado, mas deve ser gerado *in situ*.

Neste trabalho o ozono foi gerado a partir de oxigénio puro, num gerador de ozono comercial FISCHER Ozon-Generator 500. O caudal de oxigénio pode ser regulado entre 0 e 500 dm^3/h (condições de P e T ambiente) e o gerador permite uma produção de ozono até 5 g/h (condições de P e T ambiente).

2.2 Modificação da química superficial do carvão activado

2.2.1 Oxidações em fase líquida

Oxidação com HNO_3 6M

O tratamento de oxidação foi realizado num soxhlet de extração de 100 mL no qual foram colocadas ca. 9 g de carvão activado. Ligou-se o soxhlet ao condensador e ao balão contendo 200 mL de HNO_3 6 M. O ácido foi aquecido até à temperatura de ebulição e o sistema foi mantido em refluxo durante 3 h. No final do tratamento, o carvão foi lavado

com água destilada até pH neutro, seco na estufa a 110 °C durante 24 h e guardado num exsiccador até uso posterior. Esta amostra serviu de material base para os tratamentos térmicos.

Oxidação com H₂O₂ 10M

Cerca de 1 g de carvão activado foi colocado em contacto com 25 mL de H₂O₂ 10 M à temperatura ambiente. A suspensão foi mantida em agitação até degradação completa do peróxido de hidrogénio. No final o carvão foi recolhido, lavado com água destilada até pH neutro, seco na estufa a 110 °C durante 24 h e guardado num exsiccador até uso posterior.

2.2.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados no carvão tratado com ácido nítrico, uma vez que o carácter básico do carvão obtido depende largamente do tipo de grupos superficiais existentes no material de partida⁵⁷.

Cerca de 3 g de amostra de carvão activado foram colocadas num reactor tubular de sílica. A amostra foi aquecida até 700 °C a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, sob um caudal de H₂ de 50 cm³/min (condições de P e T ambiente) e mantida aquela temperatura durante 1 h. Depois do reactor ser arrefecido até à temperatura ambiente, introduziu-se uma corrente de ar, tendo-se mantido estas condições durante 1h. No final a amostra foi recolhida e armazenada no exsiccador até uso posterior. O mesmo tratamento foi repetido em condições idênticas mas usando um fluxo de N₂ de 50 cm³/min (condições de P e T ambiente).

2.3 Caracterização dos carvões activados

2.3.1 Caracterização textural

Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de N₂ a 77 K

As isotérmicas de adsorção de azoto a 77 K foram determinadas num aparelho Coulter Omnisorp 100CX.

Aproximadamente 150 mg de amostra são colocadas num porta-amostras de vidro com torneira de vácuo, previamente desgaseificado e rigorosamente pesado. A desgaseificação da amostra é feita a 350 °C até se atingir um vácuo de 10^{-6} torr. Posteriormente o conjunto é de novo pesado e a massa da amostra desgaseificada determinada por diferença das duas massas anteriores. A célula contendo a amostra é então colocada num banho termostático contendo azoto líquido juntamente com um porta-amostras vazio que serve como célula de referência, para determinar a pressão de saturação (P_0) do N_2 a 77K. O nível de azoto líquido é mantido constante com adições periódicas. O ensaio começa depois de se ter feito vácuo em todo o sistema. A aquisição de dados é feita por um *software* apropriado instalado no computador ligado ao equipamento. O adsorvido (N_2) é continuamente doseado para a amostra a um caudal muito baixo, através de um controlador mássico. O volume de gás adsorvido pela amostra é calculado pela integração do caudal no tempo, subtraindo ao resultado o volume morto (inclui o sistema de medida e o espaço livre entre este e a amostra), calculado automaticamente durante a fase inicial do ensaio usando hélio, que não adsorve à temperatura a que se encontra a amostra.

As isotérmicas foram analisadas pelo método t^{58} e pelo método de Dubinin⁵⁸. O volume específico de microporos (V_{micro}) e a área específica de mesoporos (S_{meso}) foram determinados pelo método t utilizando a isotérmica padrão proposta por Rodríguez-Reinoso *et al.*⁵⁹. Na análise pela equação de Dubinin, em todos os casos foram observados desvios do tipo II, devido à presença de mesoporos, e desvios do tipo IV explicados pela existência de duas estruturas de microporos, com volumes específicos W_{01} e W_{02} .

A equação de Stoeckli⁶⁰ foi utilizada para calcular a dimensão (abertura) média dos microporos (considerando-os do tipo fenda):

$$L(\text{nm}) = \frac{30}{E_0} + \frac{5705}{E_0^3} + 0,028E_0 - 1,49$$

Esta equação é válida para $0,45 < L < 2,5$ nm, onde E_0 (kJ/mol) é calculado por E_0 (kJ/mol) = E/β em que β é o coeficiente de afinidade assumindo o valor 0,34 no caso do N_2 .

A área específica do carvão foi determinada por aplicação do método de B.E.T. Apesar deste método não ser apropriado para a caracterização de sólidos microporosos, o valor de S_{BET} é apresentado apenas como valor de referência.

2.3.2 Caracterização química

Análise Imediata

Os ensaios de análise imediata foram realizados num sistema de análise térmica Mettler TA4000 composto por uma termobalança modelo TG 50 e um processador TC11 ligado a um computador onde a aquisição de dados é feita pelo programa Graphware TA 72 PS2.

O método de análise imediata⁶¹ consiste em aquecer cerca de 10 mg de amostra em fluxo de N₂ (200 cm³/min nas condições de P e T ambiente), de 25 °C até 950 °C a 25 °C/min, mantendo esta temperatura durante 20 min, dos quais os primeiros 7 min são em fluxo de N₂ e os restantes em fluxo de ar (200 cm³/min nas condições de P e T ambiente) dando-se a combustão do material em estudo. Nestes ensaios obtém-se um gráfico da variação de massa com o tempo que permite determinar: humidade (massa perdida até ca. 120 °C); voláteis (massa perdida durante o aquecimento entre os 120 °C e os 950°C, incluindo o patamar de 7 min); carbono fixo (massa perdida durante a queima do carvão a 950 °C); cinzas (massa restante no final do ensaio).

Análise Elementar

Os ensaios de análise elementar foram realizados num analisador elementar CHNS-O da Carlo Erba Instruments, modelo EA 1108, ligado a um computador com um programa de controlo, aquisição e tratamento de dados Eager 200.

A determinação do teor em carbono (C), hidrogénio (H), azoto (N) e enxofre (S) é baseada no método de combustão dinâmica instantânea. Cerca de 5 mg de amostra são colocados em cadinhos de estanho. Depois de pesados e fechados, estes são colocados no porta-amostras na câmara de amostragem do equipamento. Os cadinhos são deixados cair um a um no reactor que se encontra a 1020 °C. Quando as amostras caem no forno, a corrente de hélio é temporariamente enriquecida com oxigénio, dando-se uma combustão instantânea que oxida completamente as amostras. A mistura de gases da combustão passa por um leito de catalisador (WO₃) obtendo-se uma combustão completa e seguidamente por uma camada de cobre para remover os excessos de oxigénio e reduzir os óxidos de azoto a azoto molecular. A mistura de gases resultante passa depois numa coluna cromatográfica Poropak PQS onde os componentes são separados e lidos como azoto, dióxido de carbono, água e dióxido de enxofre, num detector de condutividade térmica.

O teor em oxigénio é posteriormente determinado por diferença.

A calibração do aparelho é feita com uma substância padrão (fenantreno) de composição conhecida.

Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

As análises de TPD foram realizadas numa instalação constituída por um micro-reactor de quartzo em forma de U, colocado num forno eléctrico. O controlo de temperatura é feito através de um termopar colocado numa bacia existente no reactor.

O gás de arraste, hélio, é introduzido no sistema usando um controlador mássico, a uma caudal de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ (condições de P e T ambiente). O programa de temperaturas usado consistiu num aquecimento desde a temperatura ambiente até $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma velocidade de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

As quantidades de CO e CO₂ resultantes da decomposição dos grupos superficiais das amostras de carvão activado são monitorizadas através de um espectrómetro de massa Spectramass Dataquad. As massas monitorizadas para todas as amostras foram: 2 (H₂), 16 (O), 18 (H₂O), 28 (CO) e 44 (CO₂).

A calibração do equipamento, para converter sinais de pressão em caudais mássicos, foi feita introduzindo misturas conhecidas de CO/He e CO₂/He no sistema.

Acidez e Basicidade totais

A basicidade dos carvões activados foi determinada juntando ca. 0,2 g de cada amostra de carvão a 25 mL de HCl 0,025 M em matrizes fechados, posteriormente colocados em agitação durante 48 h à temperatura ambiente. No final a suspensão era decantada e o HCl remanescente titulado com uma solução de NaOH 0,025 M.

A acidez total de cada amostra foi determinada seguindo um procedimento em tudo semelhante ao anterior, em que o carvão foi colocado em contacto com uma solução de NaOH 0,025 M e uma solução de HCl 0,025 M foi o titulante.

Determinação do pH_{pzc}

Para determinar o pH_{pzc} das amostras colocou-se 50 cm^3 de solução de NaCl 0,01 M em matrizes fechados e ajustou-se o pH de cada um para valores entre 2 e 12, por adição

de solução de NaOH ou HCl 0,1 M. Seguidamente adicionou-se a cada matraz 0,15 g da amostra de carvão a caracterizar. As suspensões foram mantidas em agitação, à temperatura ambiente, durante 48 h, ao fim das quais foi registado o pH final. O pH_{pzc} é o ponto onde a curva pH_{final} vs $pH_{inicial}$ intercepta a recta $pH_{final} = pH_{inicial}$. Em todas as determinações foram realizados ensaios em branco que serviram como controlo, sendo o $pH_{inicial}$ correspondente ao pH_{final} do ensaio em branco.

2.4 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes nos diferentes carvões activados foram obtidas da seguinte forma: 50 mL de solução de corante, de concentração entre 50 e 1000 mg/L, a pH neutro, foram misturados com 50 mg de carvão activado finamente moído ($d_p < 50 \mu m$) em matrizes fechados de 100 mL. Os matrizes foram envolvidos em papel de alumínio, para evitar degradação do corante por acção da luz, e colocados num agitador, à temperatura ambiente, até ser atingido o equilíbrio.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio depende do tamanho das partículas do carvão activado e do corante em estudo. Como tal foram realizados ensaios cinéticos preliminares para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio.

Ao fim desse tempo, as suspensões foram diluídas, quando necessário, e centrifugadas. A concentração de corante em solução foi determinada por espectrofotometria de absorção de UV/Vis. A quantidade de corante adsorvida obteve-se por diferença entre a concentração inicial de corante em solução e a concentração de equilíbrio. As isotérmicas de equilíbrio de adsorção representam as quantidades de corante adsorvidas vs as concentração de equilíbrio em solução

2.5 Ensaios cinéticos (equipamentos e descrição das experiências)

2.5.1 Instalação experimental

Os ensaios cinéticos de descoloração foram realizados num reactor cilíndrico de acrílico, perfeitamente vedado, com uma capacidade aproximada de 800 ml. A corrente gasosa é alimentada ao reactor através de uma placa porosa colocada no fundo. A agitação é feita por um agitador CAT modelo RD50. O reactor é fechado em relação ao líquido e aberto relativamente ao gás. À saída do reactor estão colocados dois frascos lavadores de gases com solução de iodeto de potássio (KI) o que permite destruir o ozono antes da sua saída para o exterior.

O ozono é gerado a partir de oxigénio puro, num gerador de ozono comercial *FISCHER Ozon-Generator 500*. O caudal de oxigénio pode ser regulado entre 0 e 500 dm³/h (condições de P e T ambiente) e a produção de ozono pode ir até 5 g/h. O caudal de oxigénio alimentado ao gerador é regulado por um controlador mássico. À saída do gerador a existência de uma válvula de três vias permite direccionar a corrente gasosa para o reactor ou para um frasco lavador de gases que serve de by-pass ao reactor e permite quantificar o ozono que está a ser gerado.

A solução de corante e o carvão são introduzidos no reactor por uma abertura na parte superior. A amostragem é feita com auxílio de uma seringa. As soluções de corante são preparadas por dissolução do corante em água destilada, à excepção do corante reactivo, que foi previamente hidrolisado, como já foi explicado na secção 2.1.1. O pH das soluções foi corrigido para pH neutro antes de todos os ensaios cinéticos.

Nesta instalação experimental (Figura 2.4) foram realizados três tipos de ensaios, que se encontram descritos a seguir. Em todos os casos foram mantidas as mesmas condições operatórias. Nos ensaios de adsorção realizados neste reactor, a corrente de ozono foi substituída por uma corrente de oxigénio com vista a manter as mesmas condições de agitação no reactor.



Figura 2.4 Instalação experimental utilizada para a realização dos ensaios cinéticos.

2.5.2 Adsorção em carvão activado

Nos ensaios de adsorção em carvão activado, 600 mL de solução de corante foram introduzidos no reactor juntamente com 300 mg de carvão activado ($100 < d_p < 300 \mu\text{m}$). Depois de se iniciar a agitação e desviar a corrente de oxigénio para o reactor, iniciou-se a contagem do tempo. Em intervalos de tempo pré-definidos foram recolhidas amostras para análise de cor e de TOC. Sempre que necessário, estas amostras foram diluídas e decantadas.

2.5.3 Oxidação com ozono

Nos ensaios de ozonização utilizou-se soluções de concentração 50, 100 e 150 mg/L. A solução de corante foi introduzida no reactor, ligou-se a agitação e alimentou-se ao reactor uma corrente de oxigénio enriquecida com ozono. A concentração de ozono na fase gasosa foi mantida constante em todos os ensaios ($Q_{O_3}^m = 2,15 \text{ mg/min}$; $Q_{\text{gás}} = 285 \text{ cm}^3/\text{min}$, nas condições de P e T ambiente). No entanto, ela pode ser variada regulando a pressão de oxigénio e a intensidade de corrente do gerador de ozono. Amostras para análise de cor e de TOC foram recolhidas a tempos definidos.

2.5.4 Oxidação com ozono na presença de carvão activado

Nestes ensaios, o carvão activado foi adicionado juntamente com a solução de corante. O procedimento experimental é semelhante ao dos ensaios descritos anteriormente, com a excepção de que as amostras recolhidas foram decantadas ou centrifugadas antes de se proceder às leituras de absorvância e às medições de TOC.

2.6 Métodos Analíticos

2.6.1 Espectrofotometria de UV/Vis

A concentração dos corantes em solução foi seguida por espectrofotometria de absorção de UV/Visível. As leituras de absorvância a comprimentos de onda seleccionados

e os espectros de absorção UV/Vis das amostras foram efectuados num espectrofotómetro UV/VIS Jasco V-560.

2.6.2 Determinação do carbono orgânico total

O carbono orgânico total presente em águas e águas residuais resulta da presença de uma variedade de compostos orgânicos em diferentes estados de oxidação. Desta forma, a medição do TOC (carbono orgânico total) permite quantificar a matéria orgânica existente numa solução e avaliar o grau de mineralização conseguido por um determinado tratamento.

As análises de TOC foram efectuadas num analisador *Shimadzu TOC-5000A* (Total Organic Carbon Analyzer). Para determinar o carbono total, a amostra é injectada num leito de catalisador, que se encontra a 700 °C. A água é vaporizada e os compostos de carbono são oxidados a CO₂ e H₂O. O CO₂ resultante da oxidação é transportado pelo gás de arraste até um analisador de infravermelho, onde é quantificado. Na determinação do carbono inorgânico, a solução é acidificada com ácido fosfórico de modo a converter todos os compostos de carbono inorgânico em CO₂, que é posteriormente analisado por infravermelho. O carbono inorgânico está associado aos carbonatos, hidrogenocarbonatos e CO₂ dissolvido. A concentração de carbono orgânico total é obtida por diferença entre a concentração de carbono total e a concentração de carbono inorgânico⁶².

2.6.3 Determinação da concentração de ozono na fase gasosa

A concentração de ozono à saída do gerador foi determinada pelo método iodométrico, descrito no *Standard Methods*⁶². Este método consiste em fazer passar a corrente gasosa por uma solução de iodeto de potássio, durante um dado intervalo de tempo, sendo o O₃ reduzido a O₂ e o I⁻ oxidado a I₂. Seguidamente o I₂ formado é determinado por titulação com Na₂S₂O₃, permitindo determinar a concentração de O₃ na corrente gasosa.

3 Influência da química superficial do carvão activado na adsorção de corantes

Neste capítulo discute-se a influência das propriedades físicas e químicas do carvão activado na adsorção dos corantes ácido, reactivo e básico.

3.1 Modificação e caracterização dos carvões activados

O estudo da influência da química superficial do carvão activado na adsorção de corantes têxteis foi um dos objectivos propostos neste trabalho. Para tal, partindo do carvão NORIT GAC 1240 PLUS, futuramente designado como amostra AC1, preparou-se uma série de amostras com diferentes propriedades químicas superficiais. Pretendia-se obter carvões activados com diferentes níveis de acidez-basicidade, mas com propriedades texturais semelhantes. Tanto os tratamentos de oxidação em fase líquida como os tratamentos térmicos aplicados, foram seleccionados por se saber que estes não alteram significativamente as propriedades texturais do carvão activado^{25,28}.

Os tratamentos de oxidação com ácido nítrico (HNO_3) e com peróxido de oxigénio (H_2O_2) originam materiais com características ácidas. A oxidação do carvão activado com HNO_3 origina uma grande quantidade de grupos ácidos à sua superfície, tais como ácidos carboxílicos, em quantidades muito significativas, lactonas, anidridos e grupos fenólicos²⁵. Por outro lado, os tratamentos com H_2O_2 produzem materiais com características menos ácidas do que o anterior, como será demonstrado neste capítulo. Os tratamentos térmicos realizados a elevadas temperaturas em atmosfera inerte ou em H_2 , removem do carvão activado alguns dos grupos superficiais contendo oxigénio, originando materiais com características básicas²⁸. A identificação das amostras de acordo com o tratamento realizado está feita na secção 2.1.2 (ver Tabela 2.2).

Os materiais foram caracterizados química e texturalmente por um conjunto de técnicas analíticas.

Da análise das isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K, foi calculado o volume específico de microporos (V_{micro}) e a área específica de mesoporos (S_{meso}) pelo método t, e a área específica pelo método de B.E.T. (S_{BET}). As isotérmicas obtidas para as várias amostras estão representadas na Figura 3.1.

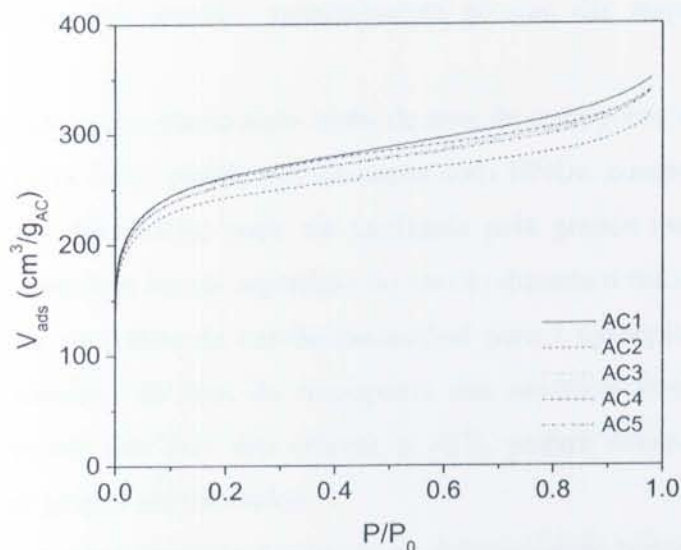


Figura 3.1 Isotérmicas de adsorção de N_2 a 77 K para as várias amostras de carvão ativado.

Estes materiais apresentam uma vasta gama de microporos e por isso o volume específico de microporos foi também calculado pelo método de Dubinin, que permite distinguir duas estruturas de microporos: os microporos mais pequenos (volume W_{01}) e os microporos maiores (volume W_{02}). O volume total de microporos é dado pela soma destas duas contribuições. L_1 representa a abertura média dos microporos mais pequenos, calculada pela correlação de Stoeckli⁶⁰. Na Tabela 3.1 apresenta-se os resultados obtidos para as várias amostras de carvão ativado preparadas.

Tabela 3.1 Caracterização textural das amostras de carvão ativado.

| Amostra | Método t | | Método de Dubinin | | | L_1 (nm) | S_{BET} (m^2/g) |
|---------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|
| | V_{micro} (cm^3/g) | S_{meso} (m^2/g) | W_{01} (cm^3/g) | W_{02} (cm^3/g) | W_{micro} (cm^3/g) | | |
| AC1 | 0,367 | 125 | 0,312 | 0,058 | 0,370 | 1,1 | 972 |
| AC2 | 0,353 | 91 | 0,303 | 0,048 | 0,351 | 1,1 | 909 |
| AC3 | 0,365 | 110 | 0,311 | 0,054 | 0,365 | 1,2 | 949 |
| AC4 | 0,375 | 103 | 0,318 | 0,058 | 0,376 | 1,2 | 972 |
| AC5 | 0,356 | 114 | 0,301 | 0,050 | 0,351 | 1,2 | 946 |

Tal como se esperava, não foram detectadas diferenças significativas nas propriedades texturais dos carvões, especialmente no que diz respeito ao volume de microporos.

Verifica-se uma ligeira diminuição tanto da área de mesoporos como do volume de microporos na amostra AC2, obtida por oxidação com HNO_3 , comparativamente com o carvão original. Esta diminuição pode ser explicada pela grande quantidade de grupos contendo oxigénio introduzidos na superfície do carvão durante o tratamento de oxidação, o que torna parte da superfície do carvão inacessível para a adsorção do N_2 . Da mesma forma, o ligeiro aumento da área de mesoporos nas amostras térmicas AC4 e AC5, relativamente à amostra que lhes deu origem, a AC2, poderá dever-se à decomposição térmica de parte dos grupos mencionados.

Os ensaios de análise imediata consistem na decomposição térmica das amostras em atmosfera inerte e oxidante e permitem determinar o teor em voláteis, carbono fixo e cinzas. Os termogramas resultantes da análise dos carvões activados estão apresentados no Anexo A. Na Tabela 3.2 estão listados os resultados em base isenta de humidade.

Tabela 3.2 Análise Imediata dos carvões activados (base seca).

| Amostra | Voláteis (% m/m) | Carbono fixo (% m/m) | Cinzas (% m/m) |
|----------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| AC1 | 5,5 | 88,8 | 5,7 |
| AC2 | 14,2 | 82,2 | 3,6 |
| AC3 | 9,9 | 84,6 | 5,5 |
| AC4 | 5,3 | 89,6 | 5,1 |
| AC5 | 7,2 | 88,0 | 4,8 |

Analisando a Tabela 3.2, verifica-se que os tratamentos de oxidação provocam um aumento da quantidade de voláteis e uma diminuição da percentagem mássica de carbono fixo, i.e., produzem grupos funcionais que se decompõe termicamente. Comparando os resultados obtidos para as amostras AC2 e AC3 com o carvão original AC1, conclui-se que o tratamento com HNO_3 produz uma maior quantidade de grupos funcionais do que o tratamento de oxidação com H_2O_2 . Este aumento significativo do teor em voláteis provocado pelos tratamentos oxidativos é confirmado pela análise elementar (Tabela 3.3) destes materiais, em que o aumento de oxigénio está associado à existência de uma maior quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície de carvão.

Tabela 3.3 Análise Elementar das amostras de carvão ativado.

| Amostra | C (% m/m) | H (% m/m) | N (% m/m) | S (% m/m) | O (% m/m) |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| AC1 | 94,9 | 0,3 | 0,2 | 1,0 | 3,6 |
| AC2 | 78,5 | 0,8 | 0,3 | 0,7 | 19,7 |
| AC3 | 90,8 | 0,4 | 0,3 | 0,9 | 7,6 |
| AC4 | 98,1 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,7 |
| AC5 | 93,9 | 0,2 | 0,2 | 0,8 | 4,9 |

Comparando as amostras AC4 e AC5 com a amostra que lhes deu origem (AC2), é evidente um decréscimo da quantidade de voláteis e uma diminuição no teor de oxigénio. Como seria de esperar, ambos os tratamentos térmicos removem grupos funcionais oxigenados existentes na superfície dos carvões, resultando numa diminuição tanto da quantidade de voláteis, como do teor em oxigénio. Apesar da amostra AC5 apresentar na sua composição uma percentagem de oxigénio superior à do carvão comercial, é de notar que após o tratamento térmico com N_2 , ela não recuperou os grupos contendo oxigénio existentes no material de partida. A análise elementar da amostra AC4 revelou que esta possui uma quantidade muito pequena de oxigénio.

A natureza e a quantidade de grupos funcionais introduzidos pelos tratamentos de oxidação ou removidos pelos tratamentos térmicos podem ser determinadas por ensaios de dessorção a temperatura programada (TPD). Os grupos funcionais oxigenados existentes na superfície dos carvões ativados são geralmente muito estáveis a temperaturas inferiores a 200 °C. Quando os carvões são aquecidos gradualmente em atmosfera inerte a temperaturas superiores, esses grupos decompõem-se, libertando CO e/ou CO_2 a diferentes temperaturas. Com base neste pressuposto, é possível identificar e estimar a quantidade de grupos oxigenados existentes na superfície dos carvões. Em termos muito gerais, as estruturas superficiais que originam CO_2 são menos estáveis e a sua temperatura de decomposição ronda os 300 °C. Os grupos que originam CO são mais estáveis e decompõem-se para temperaturas acima de 700 °C²¹. Os picos de CO_2 resultam principalmente da decomposição dos grupos carboxílicos a baixas temperaturas, ou das lactonas a temperaturas mais altas. Os anidridos originam CO e CO_2 , enquanto que os fenóis, éteres, grupos carbonilo e quinonas decompõem-se originando CO. Em geral, os espectros de TPD obtidos a partir de carvões ativados apresentam picos não resolvidos, tanto de CO como de CO_2 ²⁵.

Analisando os espectros obtidos por TPD representados na Figura 3.2, verifica-se que os tratamentos oxidativos provocam um aumento da quantidade de grupos oxigenados à superfície do carvão, o que é evidenciado pelo aumento dos picos de CO e de CO₂ relativamente ao carvão comercial AC1. O tratamento de oxidação com HNO₃ provoca um aumento significativo do pico de CO₂ a baixas temperaturas, atribuído à decomposição de grupos carboxílicos. Este tratamento origina maiores quantidades de grupos deste tipo do que o tratamento com H₂O₂. Analisando o espectro de CO, verifica-se também um aumento significativo do pico de CO da amostra AC2 face a AC1, o que poderá ser atribuído à existência de grupos fenol, lactona, éter, carbonilo.

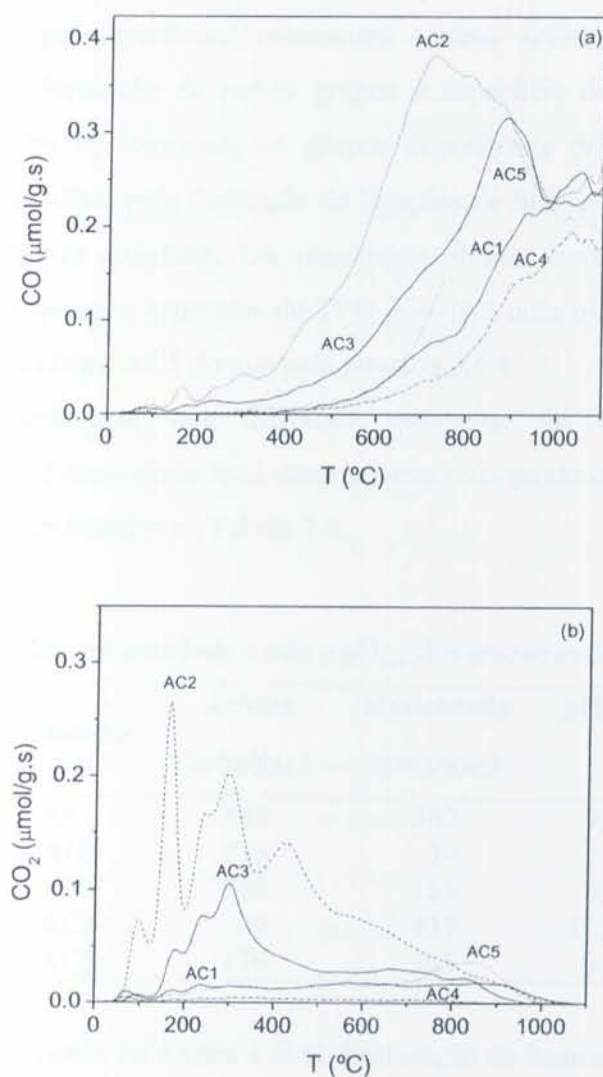


Figura 3.2 Espectros de dessorção a temperatura programada de CO (a) e de CO₂ (b) dos carvões activados considerados neste estudo (velocidade de aquecimento: 5 °C/min; gás de arraste: $Q_{\text{He}} = 25 \text{ cm}^3/\text{min}$ (condições P e T ambiente)).

Analisando os espectros de TPD obtidos pelas amostras tratadas termicamente, AC4 e AC5, verifica-se que os grupos que originam CO₂ foram praticamente todos removidos, mas alguns dos grupos que originam CO permaneceram na superfície do carvão. Presume-se que alguns destes grupos sejam grupos carbonilo termicamente mais estáveis, que não foram decompostos a 700 °C, e grupos do tipo pirona, de natureza básica que se decompõem a temperaturas mais elevadas. O carácter básico dos carvões tratados termicamente deve-se não só à existência destes últimos grupos, como também à existência de electrões livres nos planos basais dos carvões⁶³. Segundo Menéndez *et al.*²⁸, tratamentos térmicos efectuados a elevadas temperaturas em atmosfera inerte revelam-se bastante eficazes na remoção de grupos superficiais oxigenados. Destes tratamentos resultam carvões activados cujas superfícies apresentam centros activos capazes de readsorver oxigénio, levando à formação de novos grupos à superfície do carvão. Os tratamentos térmicos com H₂ não só removem os grupos superficiais do carvão, como também estabilizam a sua superfície pela formação de ligações de hidrogénio (C-H), impedindo que haja readsorção de oxigénio. Os resultados obtidos estão de acordo com esta explicação, uma vez que nos espectros de TPD é visível uma maior quantidade de CO e CO₂ libertados pela amostra AC5 do que pela amostra AC4.

O carácter ácido-base dos materiais estudados foi também avaliado pela determinação da acidez-basicidade total das amostras e do ponto de carga nula (pH_{pzc}). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Acidez e Basicidade totais e pH_{pzc} das amostras de carvão activado.

| Amostra | Acidez ($\mu\text{eq/g}_{\text{AC}}$) | Basicidade ($\mu\text{eq/g}_{\text{AC}}$) | pH _{pzc} |
|---------|--|--|-------------------|
| AC1 | 149 | 302 | 9,7 |
| AC2 | 716 | 34 | 2,7 |
| AC3 | 358 | 153 | 5,4 |
| AC4 | 89 | 437 | 10,8 |
| AC5 | 179 | 365 | 9,9 |

É notório um aumento de acidez e uma diminuição da basicidade total nas amostras oxidadas. Esse aumento de acidez é corroborado pela diminuição do pH_{pzc}. O maior aumento da acidez total verificou-se para a amostra AC2 e pode ser explicado pela introdução de grupos ácidos, nomeadamente grupos carboxílicos, como já foi demonstrado pelos espectros de TPD. A amostra AC3 tem também um carácter mais ácido do que o

carvão comercial. No entanto, o tratamento com H_2O_2 dá origem a materiais menos ácidos do que o tratamento com HNO_3 , o que também é confirmado pelos resultados do TPD. A amostra AC4 é a que apresenta um carácter mais básico. Comparando os resultados obtidos para AC4 e AC5, conclui-se que o tratamento térmico com H_2 permite obter materiais com características mais básicas do que o tratamento com N_2 . O valor do pH_{pzc} é indicativo do carácter ácido-base do material e permite, em aplicações em fase líquida, dependendo do pH das soluções, saber se a superfície do carvão fica carregada positiva ou negativamente.

Sumariando os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização, é evidente que a amostra AC2 apresenta um carácter fortemente ácido, enquanto que a amostra AC4 é aquela com características mais básicas.

3.2 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção relacionam a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida com a respectiva concentração de equilíbrio na solução. Estas relações de equilíbrio têm um elevado interesse prático porque dão informação acerca da capacidade de adsorção de um adsorvente face a um dado soluto⁶⁴.

Neste trabalho foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção, à temperatura ambiente e a pH neutro, para todos os sistemas carvão activado/corante, constituídos pelos carvões AC1, AC2, AC3, AC4, AC5 e pelos corantes ácido, reactivo e básico, usados como exemplo.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio depende do tamanho das partículas do carvão activado e do corante em estudo. Como tal foram realizados ensaios cinéticos preliminares para determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio. Realizaram-se cinéticas de adsorção dos corantes ácido, reactivo e básico no carvão AC1 finamente moído ($d_p < 50 \mu m$) de modo a determinar o tempo de equilíbrio necessário em cada sistema. A concentração inicial de corante usada nestes ensaios foi escolhida de modo a não conduzir a uma remoção de 100 % de corante. Nas figuras seguintes estão representados os resultados experimentais obtidos.

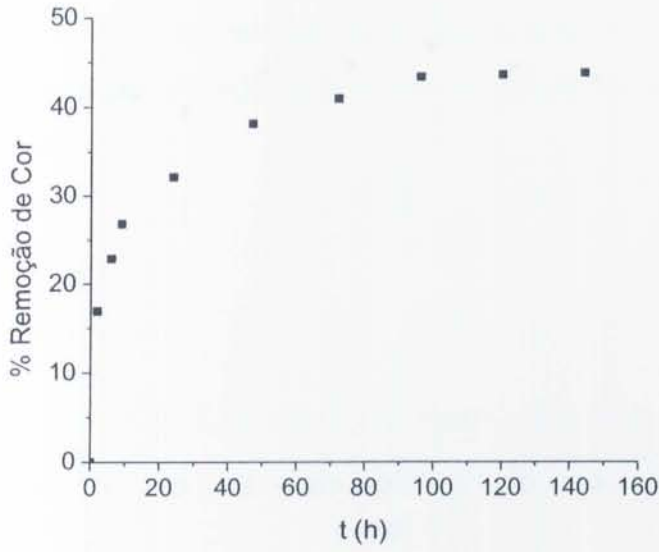


Figura 3.3 Percentagem de remoção do corante ácido ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$).

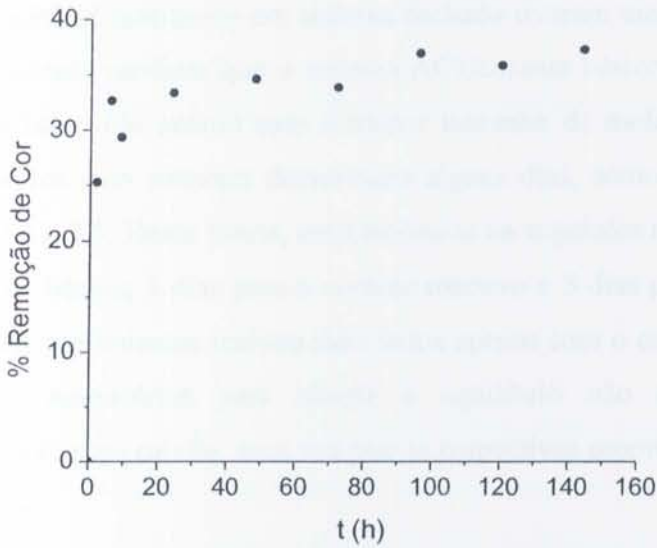


Figura 3.4 Percentagem de remoção do corante reactivo ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$).

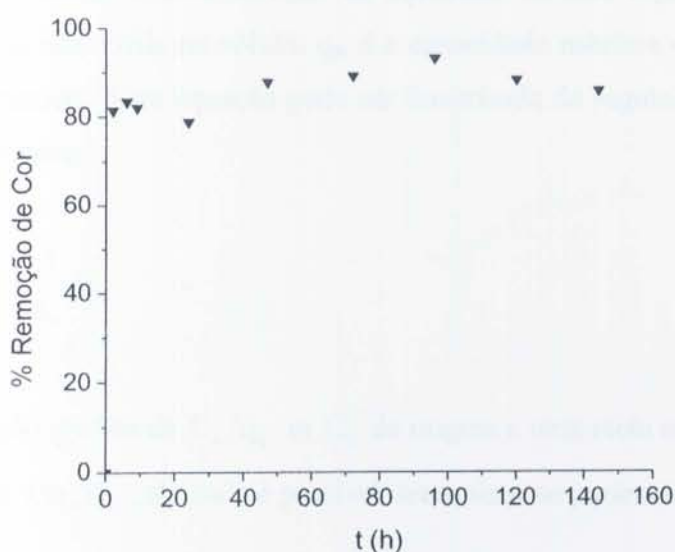


Figura 3.5 Percentagem de remoção do corante básico ao longo do tempo ($C_0 = 600 \text{ mg/L}$).

Os ensaios cinéticos realizados em sistema fechado tiveram uma duração de 6 dias. Os resultados permitiram verificar que o sistema AC1/corante básico atingia o equilíbrio ao fim de algumas horas (de acordo com o menor tamanho da molécula deste corante), enquanto que os outros dois sistemas demoravam alguns dias, como se pode comprovar pelas Figuras 3.3, 3.4 e 3.5. Desta forma, estabeleceu-se os seguintes tempos de equilíbrio: 3 dias para o corante básico, 4 dias para o corante reactivo e 5 dias para o corante ácido. Embora estes ensaios preliminares tenham sido feitos apenas com o carvão AC1, assumiu-se que os tempos necessários para atingir o equilíbrio não sofreriam variações significativas de carvão para carvão, uma vez que as respectivas propriedades texturais são bastante semelhantes.

Os resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich.

A expressão da isotérmica de Langmuir é,

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

onde C_e (mg/L) representa a concentração de equilíbrio na fase líquida, q_e (mg/g_{AC}) a quantidade de soluto adsorvida no sólido, q_m é a capacidade máxima de adsorção e K_L é um parâmetro do modelo. Esta equação pode ser linearizada da seguinte forma e ajustada aos pontos experimentais:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3.2)$$

A representação gráfica de C_e/q_e vs C_e dá origem a uma recta com declive $1/q_m$ e ordenada na origem $1/q_m K_L$, de onde é possível determinar os parâmetros do modelo q_m e K_L .

Freundlich estudou extensivamente o fenómeno da adsorção e mostrou que a adsorção de compostos em solução pode ser expressa pela seguinte equação empírica ⁶⁴:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

onde C_e e q_e têm o significado já referido, e K_F e n são constantes do modelo. Linearizando a equação obtém-se:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

A representação gráfica de $\ln q_e$ vs $\ln C_e$ permite determinar os parâmetros K_F e n .

Seguidamente apresenta-se as isotérmicas de equilíbrio de adsorção obtidas para todos os sistemas AC/corante juntamente com as curvas correspondentes aos modelos de Langmuir e de Freundlich.

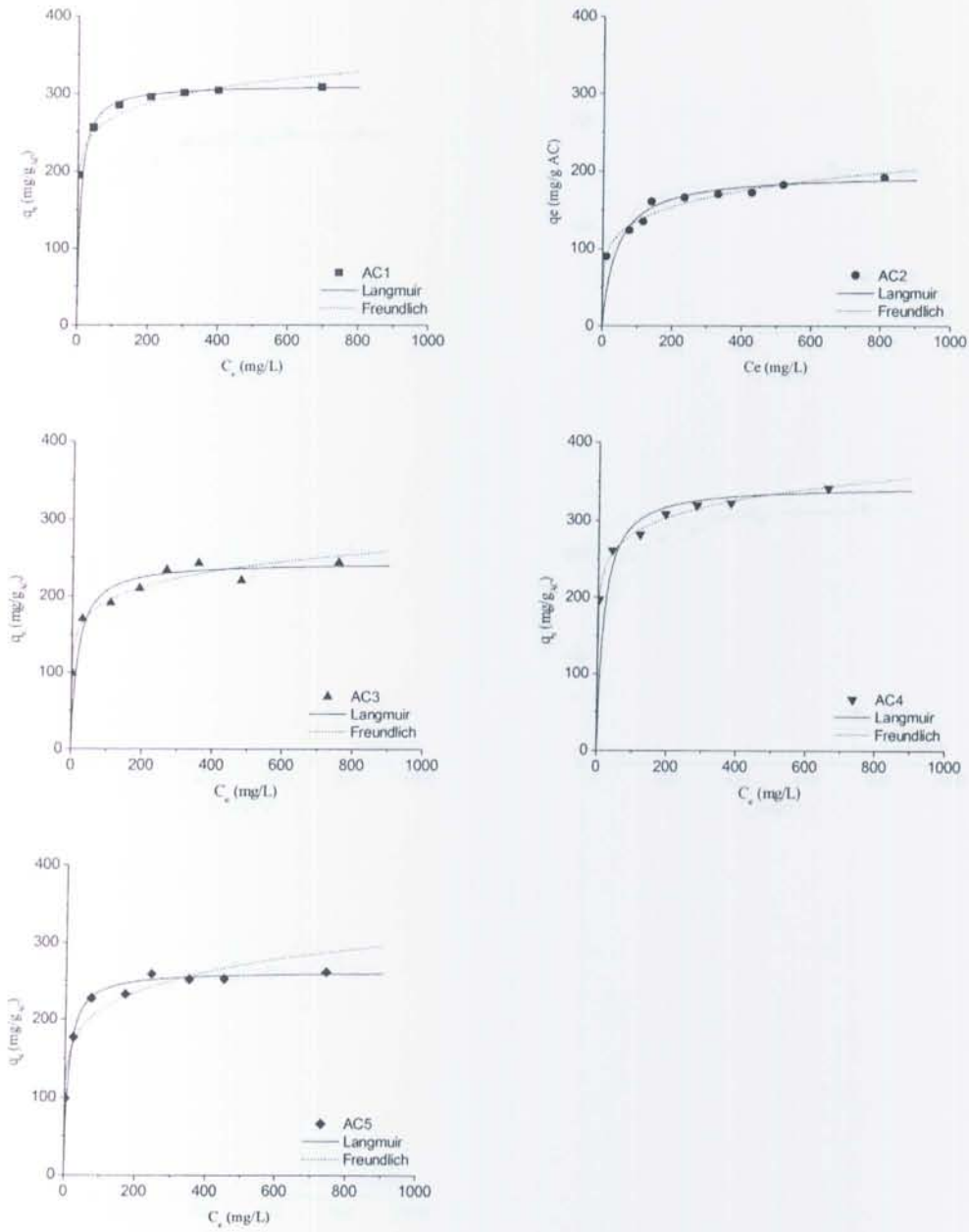


Figura 3.6 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante ácido nos carvões activados estudados, e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich.

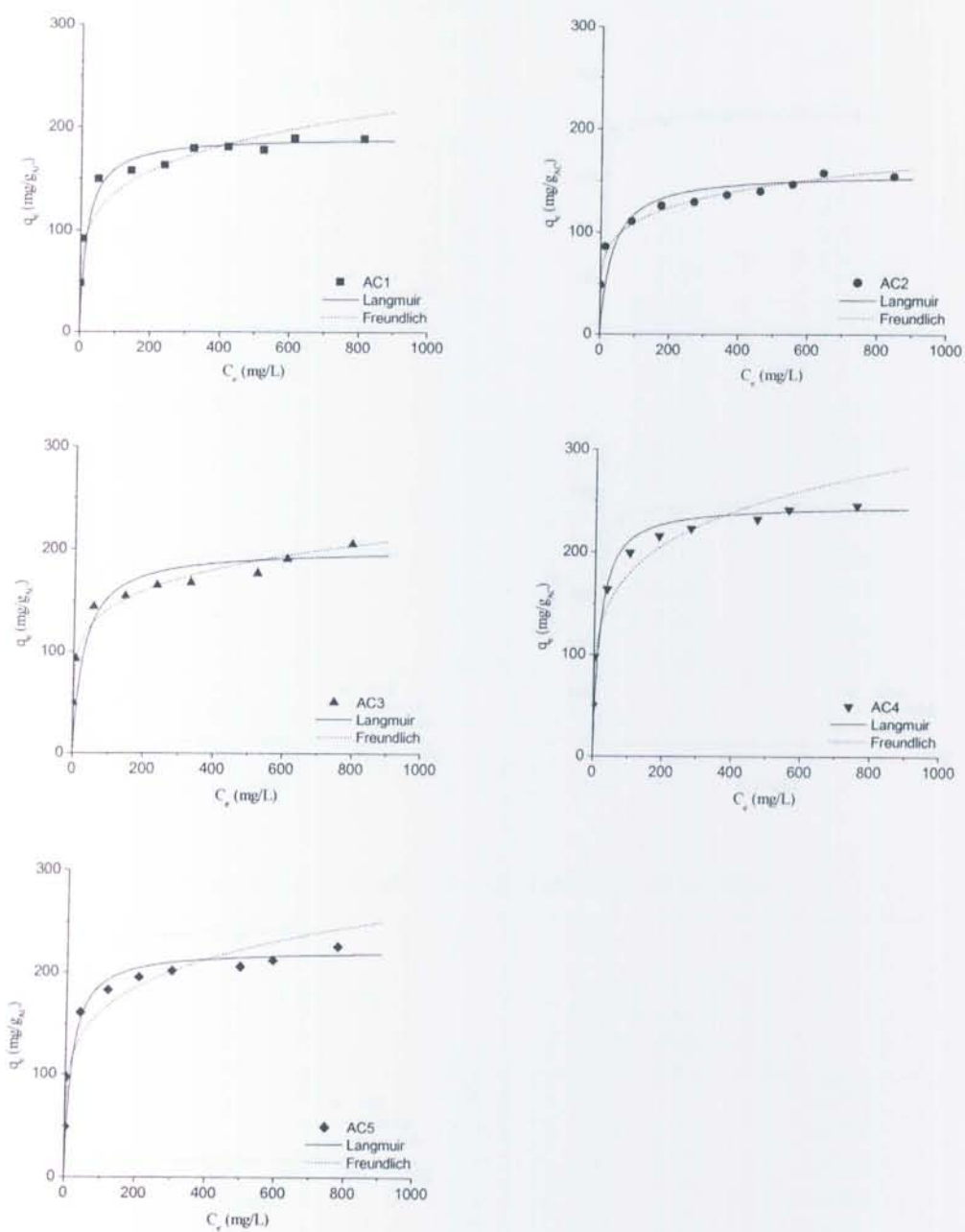


Figura 3.7 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante reactivo nos carvões activados estudados, e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich.

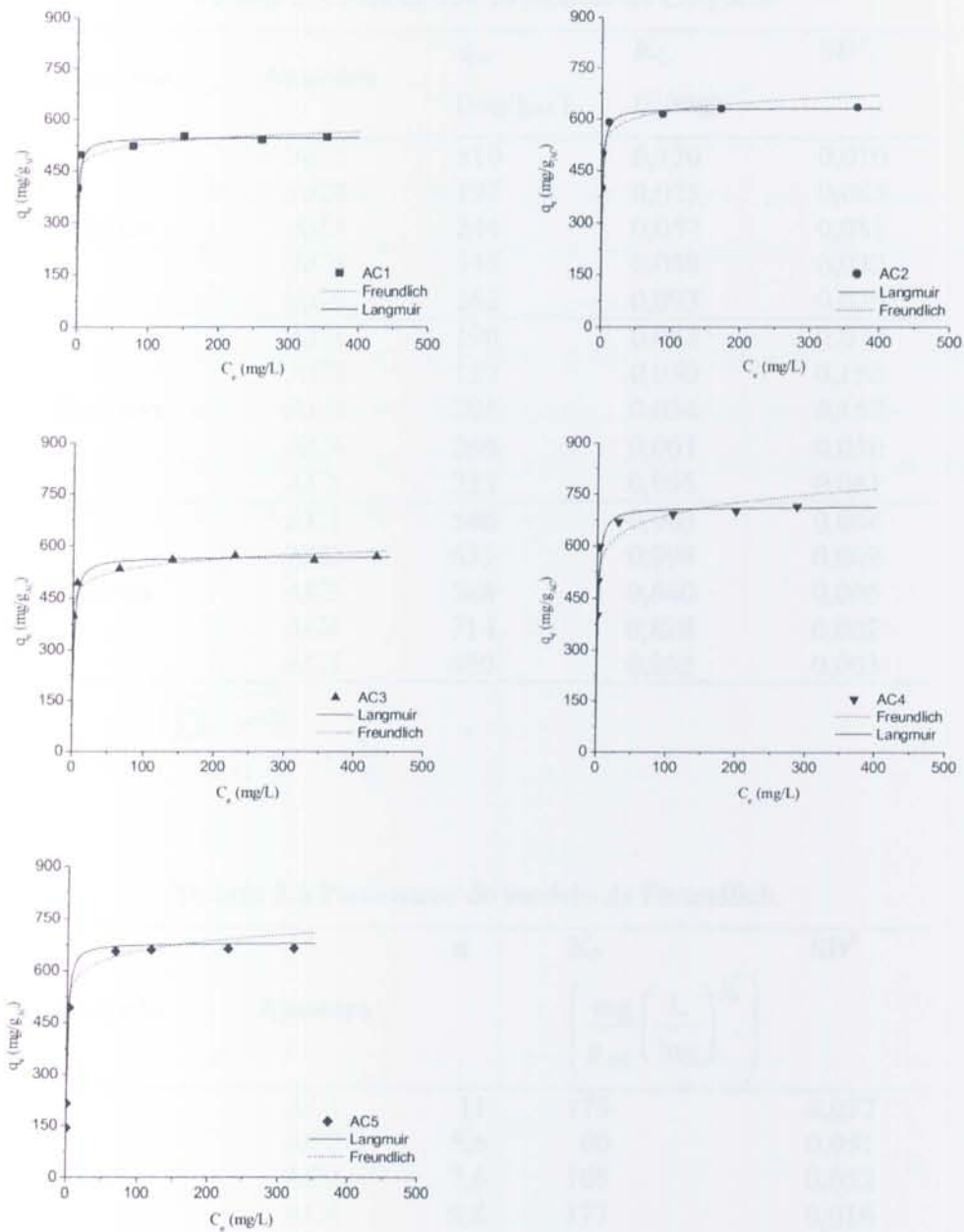


Figura 3.8 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente do corante básico nos carvões activados estudados e respectivos ajustes de Langmuir e de Freundlich.

Os parâmetros associados a ambos os modelos determinados por ajuste linear estão listados nas Tabelas 3.5 e 3.6, juntamente com os valores do desvio padrão, que indicam a qualidade dos ajustes lineares.

Tabela 3.5 Parâmetros do modelo de Langmuir.

| Corante | Amostra | q_m (mg/g _{AC}) | K_L (L/mg) | SD ^a |
|----------|---------|--------------------------------|-----------------|-----------------|
| Ácido | AC1 | 310 | 0,120 | 0,010 |
| | AC2 | 197 | 0,025 | 0,085 |
| | AC3 | 244 | 0,057 | 0,081 |
| | AC4 | 345 | 0,058 | 0,032 |
| | AC5 | 262 | 0,093 | 0,030 |
| Reactivo | AC1 | 190 | 0,052 | 0,074 |
| | AC2 | 157 | 0,030 | 0,156 |
| | AC3 | 201 | 0,034 | 0,157 |
| | AC4 | 246 | 0,061 | 0,050 |
| | AC5 | 223 | 0,055 | 0,081 |
| Básico | AC1 | 546 | 0,963 | 0,004 |
| | AC2 | 633 | 0,994 | 0,002 |
| | AC3 | 568 | 0,640 | 0,005 |
| | AC4 | 714 | 0,828 | 0,002 |
| | AC5 | 680 | 0,955 | 0,003 |

$$^a \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y - y^{calc})^2}{N-1}} \quad ; y = \frac{C_e}{q_e}$$

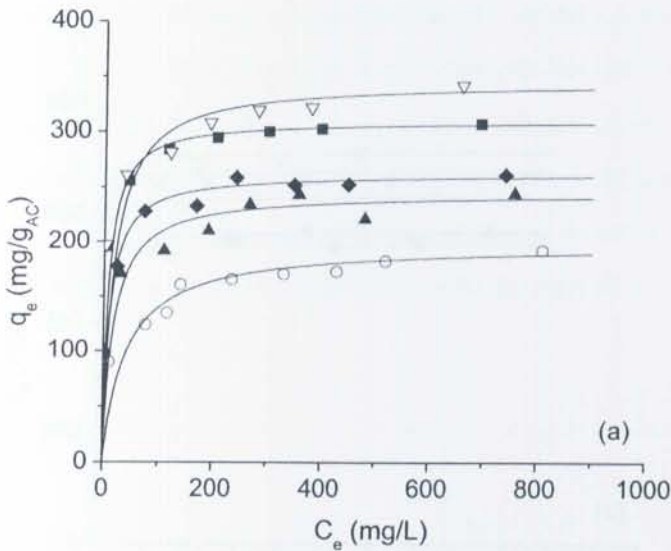
Tabela 3.6 Parâmetros do modelo de Freundlich.

| Corante | Amostra | n | K_F $\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}_{AC}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{1/n} \right)$ | SD ^a |
|----------|---------|-----|---|-----------------|
| Ácido | AC1 | 11 | 175 | 0,037 |
| | AC2 | 5,6 | 60 | 0,051 |
| | AC3 | 7,6 | 106 | 0,052 |
| | AC4 | 9,8 | 177 | 0,016 |
| | AC5 | 6,7 | 107 | 0,078 |
| Reactivo | AC1 | 4,9 | 53 | 0,131 |
| | AC2 | 5,7 | 49 | 0,049 |
| | AC3 | 5,8 | 65 | 0,058 |
| | AC4 | 4,9 | 71 | 0,117 |
| | AC5 | 5,1 | 66 | 0,166 |
| Básico | AC1 | 23 | 431 | 0,049 |
| | AC2 | 17 | 469 | 0,081 |
| | AC3 | 19 | 424 | 0,041 |
| | AC4 | 13 | 490 | 0,090 |
| | AC5 | 16 | 495 | 0,088 |

$$^a \quad SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y - y^{calc})^2}{N-1}} \quad ; y = \ln q_e$$

Observa-se que, para os sistemas ACs/corante básico, o modelo de Langmuir representa melhor os dados experimentais. Em geral, para os sistemas envolvendo os corantes ácido e reactivo, verifica-se que os dados experimentais são ajustados com qualidade semelhante pelos dois modelos referidos. No entanto, tendo em conta o facto das constantes do modelo de Langmuir terem significado físico, nomeadamente q_m que representa a capacidade máxima de adsorção do carvão, optou-se por considerar os resultados obtidos com este modelo como base de discussão.

Na Figura 3.9 estão agrupadas nos mesmos gráficos as isotérmicas de equilíbrio de adsorção correspondentes ao modelo de Langmuir, para cada corante nos diferentes carvões activados seleccionados. Desta forma pode-se visualizar facilmente as diferenças nas capacidades máximas de adsorção dos vários carvões.



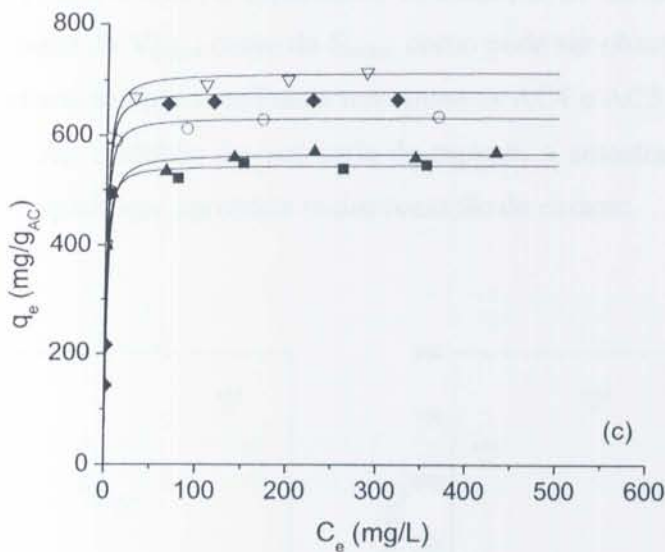
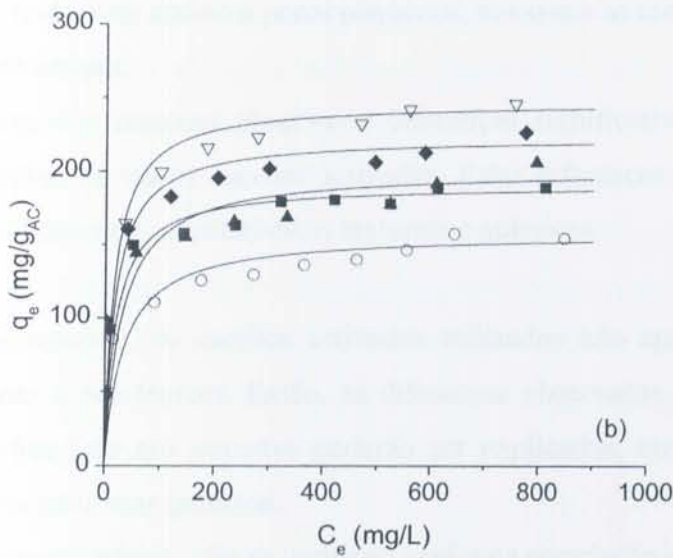


Figura 3.9 Isotérmicas de equilíbrio de adsorção à temperatura ambiente dos corantes ácido (a), reactivo (b) e básico (c) nos carvões activados estudados: AC1 (■), AC2 (○), AC3 (▲), AC4 (▽), AC5 (★).

Comparando as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos três corantes, verifica-se que o corante básico origina valores de K_L e q_m bastante superiores. Como será discutido mais à frente, o corante básico pode adsorver à superfície do carvão por dois mecanismos diferentes, envolvendo quer interacções electrostáticas quer dispersivas. Isto pode contribuir para explicar a sua maior afinidade com o adsorvente. Por outro lado, atendendo

ao menor tamanho das suas moléculas, em relação às dos outros corantes estudados (ver secção 2.1.1), elas podem ter acesso a poros pequenos, nos quais as moléculas dos corantes ácido e reactivo não entram.

Para cada um dos corantes observa-se diferenças significativas nas capacidades máximas de adsorção dos vários carvões activados. Estas diferenças serão seguidamente explicadas com base nas suas características texturais e químicas.

Como já foi referido, os carvões activados utilizados não apresentam diferenças significativas quanto à sua textura. Então, as diferenças observadas nas capacidades de adsorção dos carvões face aos corantes poderão ser explicadas, quase exclusivamente, pelas suas diferentes naturezas químicas.

No caso do corante básico, não se verificou nenhuma correlação significativa entre as características texturais dos carvões e as quantidades de corante adsorvidas na saturação. Nas amostras AC1, AC2 e AC3, a capacidade de adsorção do corante aumentou mesmo com a diminuição tanto do V_{micro} como da S_{meso} , como pode ser observado na Figura 3.10. Registou-se um comportamento semelhante nas amostras AC4 e AC5 no que diz respeito à área de mesoporos. Ao contrário do que seria de esperar, a amostra com menor área de mesoporos (AC4) é aquela que apresenta maior remoção de corante.

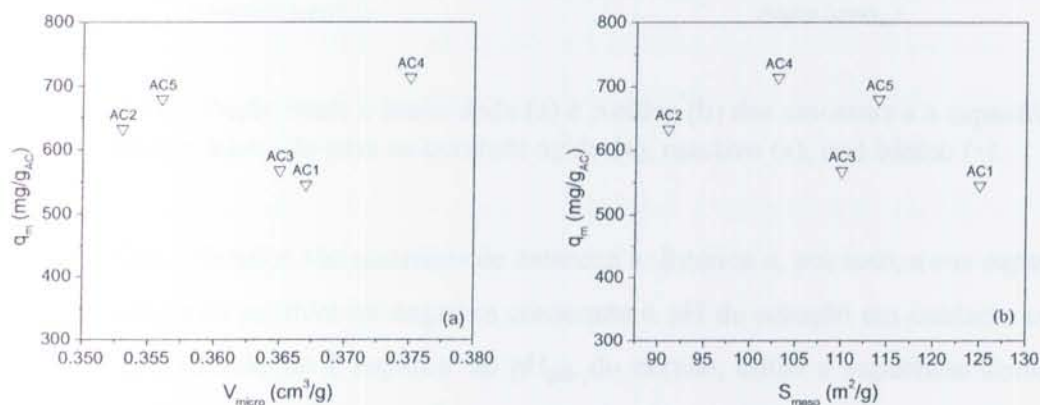


Figura 3.10 Capacidade máxima de adsorção para o corante básico vs. V_{micro} (a) e S_{meso} (b) das amostras de carvão activado.

Estas observações comprovam que as variações observadas nas propriedades texturais dos materiais estudados não são importantes para explicar o comportamento destes adsorventes face aos corantes básicos. Contudo, a influência da textura do adsorvente na remoção de corante não pode ser totalmente colocada de parte, já que para os corantes ácido e reactivo poderão ser identificadas algumas correlações fracas entre as capacidades máximas de adsorção dos carvões e as suas propriedades texturais.

Por outro lado, é de salientar a existência de correlações fortes e positivas entre a basicidade dos carvões e os valores de q_m para os corantes ácido e reactivo, representadas na Figura 3.11 (a). O mesmo se verifica no caso do corante básico, para a relação entre a capacidade máxima de adsorção dos carvões AC1, AC2 e AC3 e os respectivos valores de acidez (Figura 3.11 (b)).

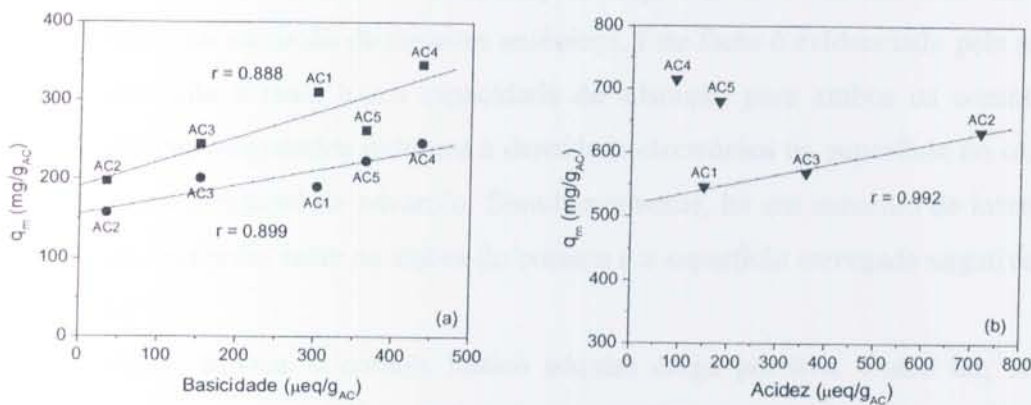


Figura 3.11 Correlação entre a Basicidade (a) e Acidez (b) das amostras e a capacidade máxima de adsorção para os corantes ácido (■), reactivo (●), and básico (▼).

Os carvões activados são materiais de natureza anfotérica e, por isso, a sua superfície pode apresentar carga positiva ou negativa consoante o pH da solução em contacto com o carvão. Se o pH da solução é superior ao pH_{pzc} do carvão, então a superfície deste fica carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies catiónicas. De modo semelhante, se o pH_{pzc} do carvão for superior ao pH da solução, então é favorecida a adsorção de espécies aniónicas já que a superfície do carvão adquire carga positiva²³.

As soluções de corante utilizadas na determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção apresentavam todas pH neutro. Atendendo à relação entre o pH das soluções e o pH_{pzc} dos carvões, i.e., tendo em conta apenas as interacções electrostáticas corante-carvão, é de esperar que o corante básico (catiónico) adsorva mais nos carvões ácidos, AC2 e AC3

($\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$), enquanto que os corantes ácido e reactivo (aniónicos) devem adsorver mais nos carvões com características básicas ($\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$).

No caso dos corantes aniónicos, verificou-se uma forte correlação entre a basicidade dos carvões e as quantidades máximas de corantes adsorvidas. Segundo Leon y Leon *et al.*⁶³, os carvões básicos são caracterizados por uma baixa concentração de grupos funcionais à superfície e por possuírem centros ricos em electrões livres nos seus planos basais. Supõe-se que a interacção entre as moléculas de corante e o carvão activado ocorre entre os electrões π deslocalizados existentes nos centros básicos de Lewis e os electrões livres presentes nas ligações múltiplas e anéis aromáticos das moléculas do corante. Os mesmos autores afirmam que os centros activos, livres de oxigénio, podem adsorver protões da solução, conferindo ao carvão uma carga superficial positiva, aumentando assim a afinidade para espécies aniónicas, como já foi referido. Por outro lado, a presença de grupos funcionais, aceitadores de electrões, na superfície dos carvões têm um efeito contraproducente na adsorção de corantes aniónicos. Este facto é evidenciado pela amostra AC2, que apresenta a mais baixa capacidade de adsorção para ambos os corantes. Os grupos superficiais oxigenados reduzem a densidade electrónica na superfície do carvão⁶⁵, diminuindo o seu potencial de adsorção. Simultaneamente, há um aumento de interacções electrostáticas repulsivas entre os aniões do corante e a superfície carregada negativamente da amostra AC2.

Em solução aquosa, o corante básico adquire carga positiva. Como tal, seria de esperar que este adsorvesse preferencialmente nos carvões com características mais ácidas. De facto, verifica-se que o carvão AC2 tem maior afinidade para o corante básico do que o carvão AC1 e o carvão AC3 tem um comportamento intermédio (ver Figura 3.11 (b)). Isto deve-se às interacções electrostáticas entre os catiões e a superfície do carvão carregada negativamente. No entanto, as amostras AC4 e AC5 apresentam capacidades máximas de adsorção superiores às outras, apesar da sua baixa acidez. Esta observação permite concluir que, apesar da adsorção de espécies catiónicas ser melhorada pela introdução de grupos ácidos à superfície dos carvões, os carvões básicos apresentam melhores resultados. A adsorção das espécies catiónicas nos carvões básicos ocorre predominantemente por interacções entre os electrões π deslocalizados existentes nos planos basais do carvão e os electrões livres da moléculas de corante.

A adsorção de compostos orgânicos em carvões activados não pode ser explicada exclusivamente pela existência de interacções electrostáticas. Há que ter em conta a existência de um mecanismo paralelo, envolvendo forças dispersivas⁶⁵.

Pode-se concluir que a modificação da química superficial dos carvões activados origina diferentes capacidades de adsorção dos corantes, e que, 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 °C com H₂, independentemente da natureza química dos corantes.

4 Ensaio Cinéticos

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios cinéticos de remoção de cor realizados no reactor descrito na secção 2.5.1. Os objectivos desta secção passam pela comparação dos resultados obtidos por adsorção dos corantes em carvão activado, ozonização e ozonização na presença de carvão activado, tanto na remoção de cor como de TOC.

4.1 Adsorção de corantes em carvão activado

4.1.1 Influência da velocidade de agitação

A velocidade de agitação do sistema é um dos parâmetros que influencia a cinética de adsorção. O aumento da agitação, diminui a resistência externa à transferência de massa na partícula até a tornar desprezável face às outras resistências envolvidas. Com o objectivo de estudar o efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção dos corantes em carvão activado, utilizou-se uma solução de corante básico com concentração de 200 mg/L. Foram realizados ensaios com duração de 240 minutos a velocidades de agitação entre 150 e 700 rpm. No início de cada ensaio colocou-se a solução de corante juntamente com 300 mg de carvão activado comercial (amostra AC1) ($100 < d_p < 300 \mu\text{m}$) no reactor. Depois de se ligar a agitação, iniciou-se a contagem do tempo. Em intervalos de tempo pré-definidos foram retiradas amostras de solução. A evolução da concentração de corante em solução foi estudada por espectrofotometria de absorção de UV/Vis. Os resultados experimentais obtidos nos diferentes ensaios estão representados na Figura 4.1.

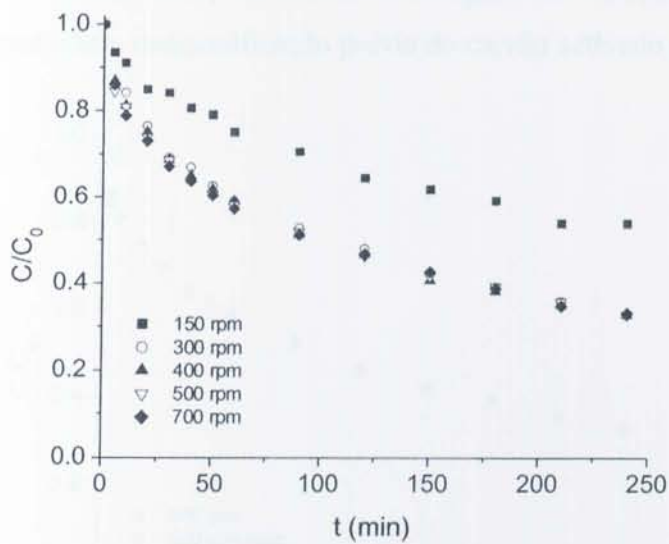


Figura 4.1 Influência da velocidade de agitação na adsorção de corante básico em ACI ($m_{ACI} = 300 \text{ mg}$, $C_0 = 200 \text{ mg/L}$).

Observando a representação gráfica dos resultados, verifica-se que não há diferenças significativas nas cinéticas de adsorção para velocidades de agitação compreendidas entre 300 e 700 rpm. Isto significa que, nesta gama de velocidades, as resistências externas à transferência de massa não são importantes. No ensaio realizado a 150 rpm, observou-se que grande parte do carvão activado ficava depositado no fundo do reactor, o que também contribuiu para que a quantidade adsorvida seja inferior à obtida para velocidades de agitação mais elevadas. Com base nestes resultados, todos os ensaios foram realizados à velocidade de agitação de 500 rpm.

4.1.2 Influência da desgaseificação prévia do carvão activado

A desgaseificação do carvão activado consiste em remover o ar do interior dos poros do carvão activado antes de o pôr em contacto com a solução de corante. Este procedimento permite, em princípio, diminuir a resistência à difusão nos poros, facilitando o acesso das moléculas de corante aos mesmos. Antes do ensaio de adsorção, o carvão activado ACI foi colocado num matraz com água destilada ligado a uma bomba de vácuo durante alguns minutos. Posteriormente foi transferido para o reactor juntamente com a

solução de corante e deu-se início ao ensaio. Na Figura 4.2 compara-se os resultados cinéticos obtidos, com e sem desgaseificação prévia do carvão activado original.

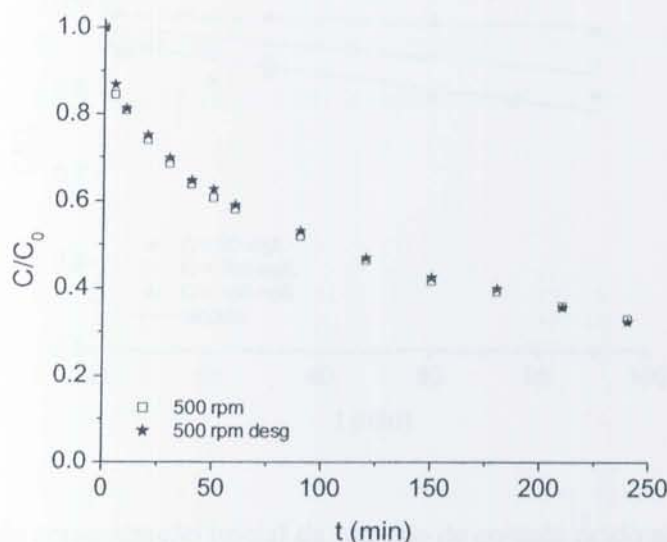


Figura 4.2 Influência da desgaseificação do carvão activado na adsorção de corante básico em AC1 ($m_{AC1} = 300$ mg, $C_0 = 200$ mg/L, 500 rpm).

Ao contrário do que se esperava, não se verificou qualquer diferença nas curvas de remoção de cor em função do tempo. Desta forma concluiu-se que, nestas condições, a desgaseificação do carvão não influencia a cinética de adsorção dos corantes e optou-se por não desgaseificar o carvão em nenhum dos ensaios posteriores.

4.1.3 Influência da concentração de corante

A descoloração de soluções com carvão activado foi estudada no sistema mencionado anteriormente. Foram efectuados ensaios com os corantes ácido, reactivo e básico às concentrações de 50, 100 e 150 mg/L. Em cada experiência, introduziu-se no reactor 600 mL de solução de corante e 300 mg de carvão activado. A agitação foi mantida a 500 rpm e fez-se passar uma corrente de oxigénio de modo a reproduzir as condições de agitação utilizadas nos ensaios de ozonização. Todas as experiências foram prolongadas até aos 90 minutos.

As curvas experimentais de abatimento da cor obtidas para todos os sistemas AC1/corante estão representadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5.

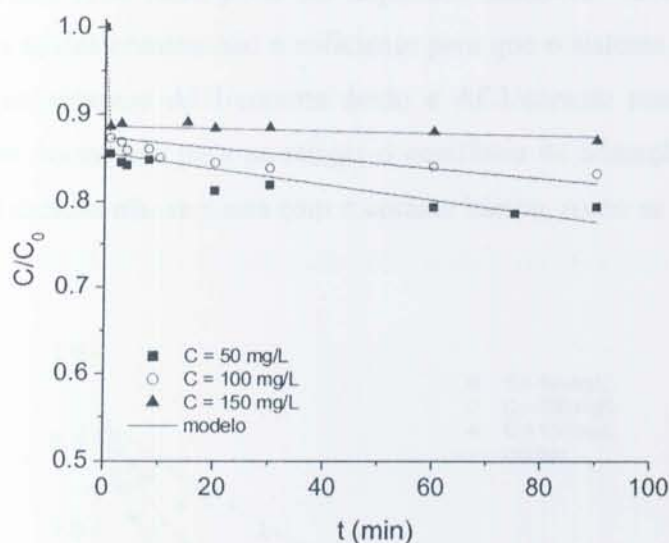


Figura 4.3 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por adsorção em AC1.

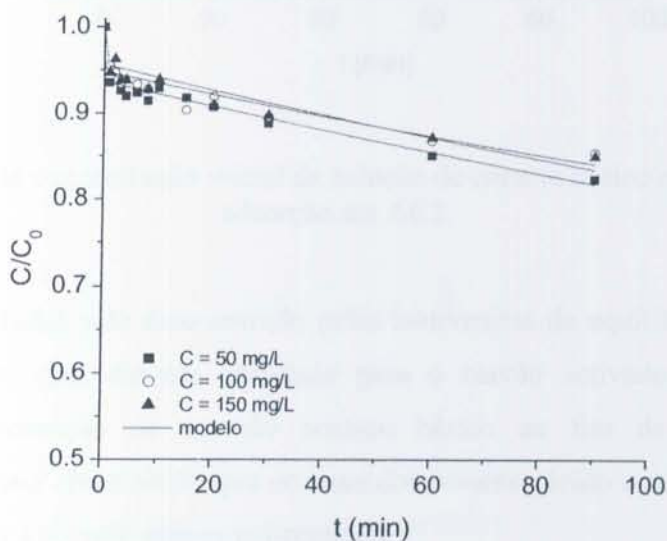


Figura 4.4 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por adsorção em AC1.

No estudo efectuado com o corante ácido verifica-se que alguns minutos após o início da adsorção, a variação da concentração de corante em solução é tão baixa que leva a crer que se atingiu o equilíbrio. No entanto, as quantidades de corante adsorvido são muito baixas e estão muito longe dos valores de equilíbrio previstos pelas isotérmicas de

equilíbrio de adsorção. Este facto pode ser explicado tendo em conta que o tempo de adsorção estipulado nestes ensaios não é suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio. Note-se que para os sistemas AC1/corante ácido e AC1/corante reactivo estudados na secção 3.2, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção é de 5 e 4 dias, respectivamente. O mesmo não se passa com o corante básico, como se pode ver na Figura 4.5.

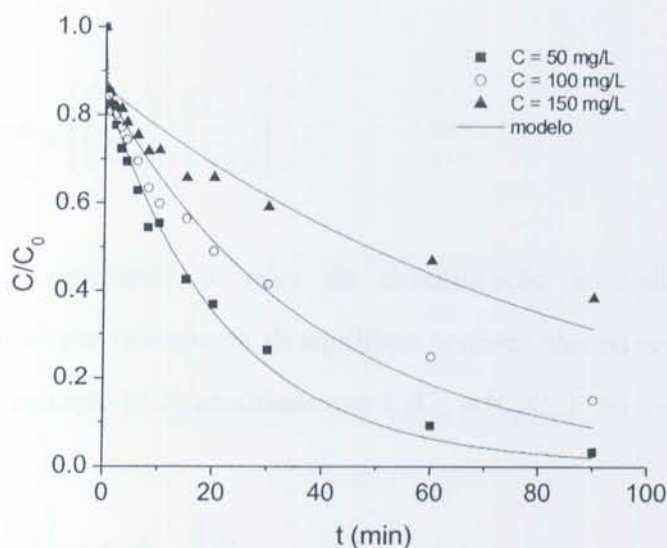


Figura 4.5 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por adsorção em AC1.

Tal como já tinha sido demonstrado pelas isotérmicas de equilíbrio de adsorção, o corante básico tem uma elevada afinidade para o carvão activado seleccionado. As percentagens de remoção de cor do corante básico ao fim de 90 minutos são substancialmente mais elevadas do que no caso dos corantes ácido e reactivo, chegando a atingir os 96 % para a solução menos concentrada.

De uma forma geral, observa-se uma diminuição na remoção de cor com o aumento da concentração inicial de corante. Nas soluções menos concentradas, a quantidade de moléculas de corante em solução é menor, logo a percentagem de remoção de cor por adsorção é maior. À medida que aumenta a concentração de corante em solução, há uma maior competição entre as moléculas para o mesmo número de centros activos no carvão. Por outro lado, pode haver aglomeração de moléculas dificultando o acesso aos poros do adsorvente.

Em todos os casos verifica-se uma diminuição acentuada da concentração de corante nos instantes iniciais da adsorção. Esta adsorção inicial rápida poderá ser explicada pela adsorção nos meso e macroporos mais facilmente acessíveis. Após este primeiro passo a adsorção processa-se lentamente, o que leva a crer que é controlada fortemente pela difusão nos microporos.

Os resultados das cinéticas de adsorção podem ser ajustados pelo seguinte modelo de primeira ordem:

$$-\frac{d(C/C_0)}{dt} = k_{AC} \left[\left(\frac{C}{C_0} \right) - \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \right] \quad (4.1)$$

em que (C_e/C_0) representa o valor de concentração normalizada de equilíbrio determinada com base nas isotérmicas de equilíbrio apresentadas na secção 3.2.

Integrando a equação (4.1) admitindo que $C/C_0 = (C/C_0)^*$ no instante $t = t^*$, vem:

$$\int_{(C/C_0)^*}^{(C/C_0)} \frac{d(C/C_0)}{\left(\frac{C}{C_0} \right) - \left(\frac{C_e}{C_0} \right)} = -k_{AC} \int_{t^*}^t dt \quad (4.2)$$

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{C_e}{C_0} \right) + \left[\left(\frac{C}{C_0} \right)^* - \left(\frac{C_e}{C_0} \right) \right] \exp[-k_{AC}(t - t^*)] \quad (4.3)$$

em que k_{AC} é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}), e $(C/C_0)^*$ e t^* correspondem ao ponto a partir do qual a adsorção passa a ser controlada pela difusão nos microporos.

Na Tabela 4.1 apresenta-se os parâmetros do modelo utilizado para descrever os dados experimentais de adsorção dos corantes na amostra AC1. Note-se que o facto de se tentar ajustar um modelo de primeira ordem aos resultados dos ensaios de adsorção tem como objectivo obter valores das constantes cinéticas que permitam uma comparação com os resultados das cinéticas de oxidação com ozono e de oxidação com ozono na presença de carvão activado, apresentados nas secções seguintes. As curvas correspondentes ao modelo referido estão representadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 antes apresentadas.

Tabela 4.1 Parâmetros do modelo de adsorção de primeira ordem obtidos por ajuste não linear para os sistemas ACI/corante.

| Corante | C_0 (mg/L) | t^* (min) | $(C/C_0)^*$ | (C_e/C_0) | k_{AC} (min^{-1}) |
|----------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| Ácido | 50 | 1 | 0,854 | 0,075 | 0,0012 |
| | 100 | 1 | 0,873 | 0,127 | 0,0008 |
| | 150 | 1 | 0,886 | 0,197 | 0,0002 |
| Reactivo | 50 | 1 | 0,935 | 0,247 | 0,002 |
| | 100 | 1 | 0,954 | 0,380 | 0,003 |
| | 150 | 1 | 0,946 | 0,496 | 0,003 |
| Básico | 50 | 0,5 | 0,832 | 0,005 | 0,044 |
| | 100 | 0,5 | 0,842 | 0,006 | 0,026 |
| | 150 | 0,5 | 0,857 | 0,008 | 0,011 |

No decorrer de cada ensaio foram recolhidas amostras de solução para análise do teor em carbono orgânico total (TOC). Nos ensaios em que só há adsorção de corante, a remoção de TOC deverá estar estreitamente relacionada com a remoção de cor, i.e., deverá acompanhar a diminuição da concentração de corante em solução. De facto, esta hipótese é apoiada pelos resultados obtidos representados na Figura 4.6.

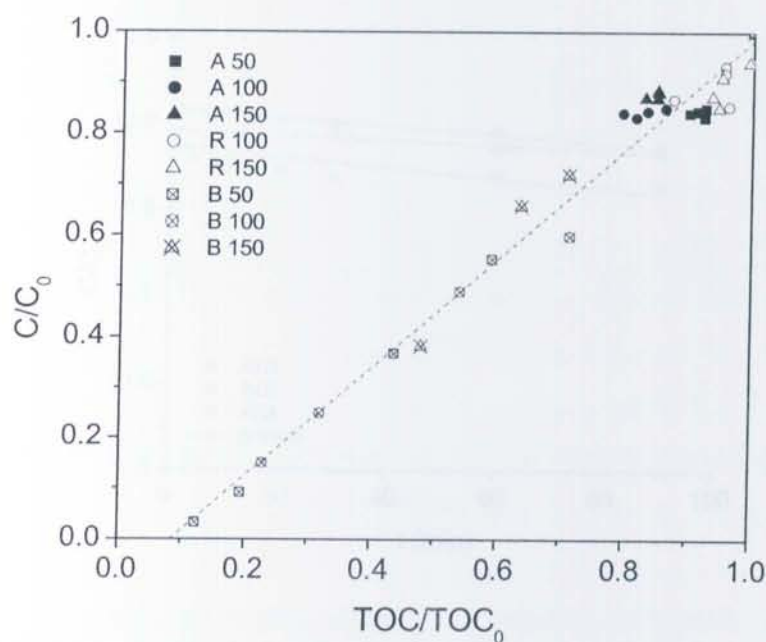


Figura 4.6. Relação entre C/C_0 e TOC/TOC_0 dos corantes ácido (A), reactivo (R) e Básico (B) às concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

Como se pode verificar na figura anterior, as variações de TOC acompanham a variação de cor das soluções dos diferentes corantes. Por se tratarem de corantes comerciais, na sua composição existem outras substâncias para além do corante em si. Daí que é possível que para soluções descoradas ($C/C_0 = 0$), o valor de TOC, neste caso de TOC/TOC_0 possa ser diferente de zero.

4.1.4 Influência do tipo de carvão

Numa fase anterior deste trabalho foram determinadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos três corantes numa série de carvões activados com diferentes propriedades químicas superficiais. Dessa série de adsorventes foram seleccionados para realizar estudos cinéticos, o carvão comercial original (AC1), o carvão com fortes características ácidas (AC2) e o carvão com natureza mais básica (AC4). Estes três carvões foram testados na adsorção de soluções dos corante ácido, reactivo e básico com concentração inicial de 100 mg/L. Na Figura 4.7 estão representadas as curvas experimentais das cinética de adsorção do corante ácido em AC1, AC2 e AC4.

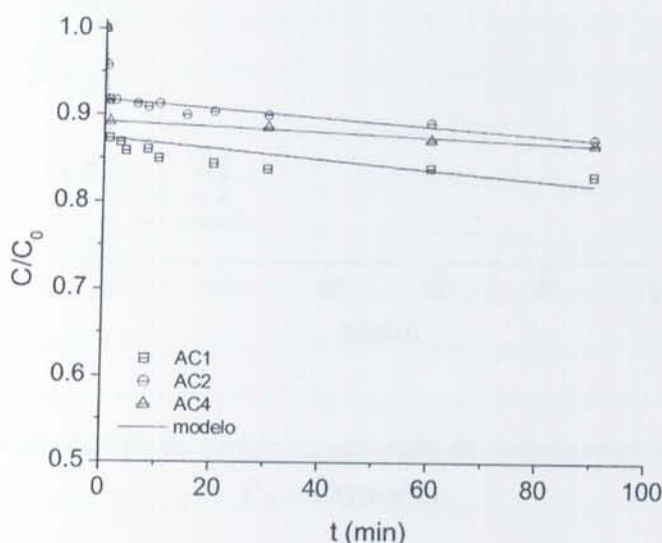


Figura 4.7 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante ácido nos carvões AC1, AC2 e AC4 ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L).

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante ácido nos carvões referidos, revelaram que, na saturação, aquele era adsorvido em maior quantidade pelo carvão de

natureza mais básica, AC4. Nos ensaios de adsorção do corante ácido em reactor fechado não se verificou exactamente a mesma tendência observada aquando da realização das isotérmicas de equilíbrio de adsorção, o que poderá ser justificado pelo facto do sistema se encontrar longe de atingir o equilíbrio. Nestas condições verifica-se uma maior remoção de corante na amostra AC1, seguida de AC4 e finalmente de AC2. Esta ordem poderá estar relacionada com a área de mesoporos dos carvões utilizados. Como se viu na secção 3.1, das amostras seleccionadas, o carvão AC2 é aquele que apresenta uma menor área de mesoporos, enquanto que AC1 é o carvão com maior área de mesoporos. No entanto, as diferenças entre as quantidades adsorvidas pelos três carvões ao fim de 90 minutos não são muito grandes.

No caso do corante reactivo, como pode ser observado pela Figura 4.8, as cinéticas de adsorção seguem a tendência prevista pelas isotérmicas de equilíbrio de adsorção, i.e., a adsorção do corante reactivo aumenta com a basicidade dos carvões ($AC4 > AC1 > AC2$).

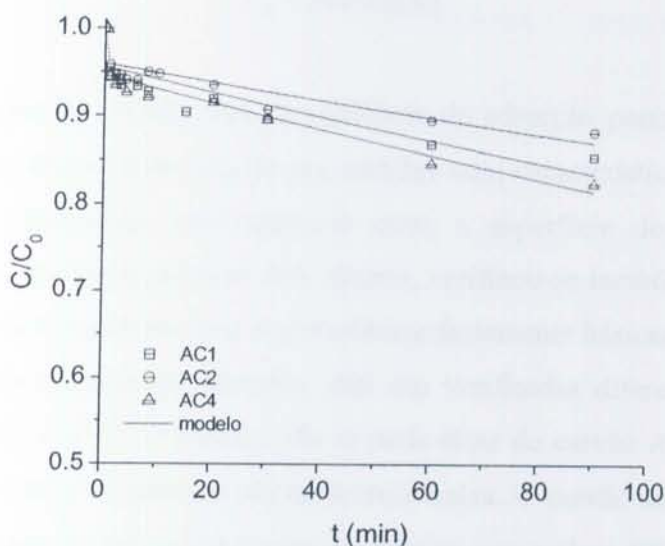


Figura 4.8 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante reactivo ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L).

Na figura seguinte estão representados os resultados experimentais obtidos para o corante básico. Como já havia sido referido, este corante é adsorvido muito mais rapidamente do que qualquer um dos outros. Neste caso, cerca de 85 % do corante básico em solução é adsorvido nos carvões AC1 e AC4, ao fim de 90 minutos.

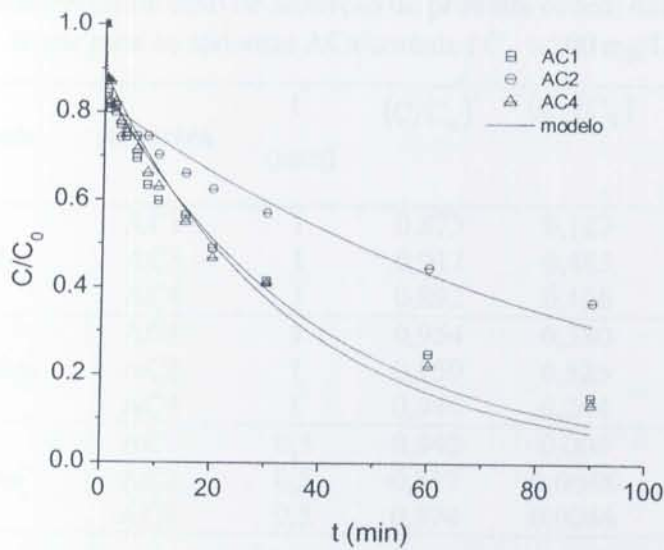


Figura 4.9 Influência do tipo de carvão na adsorção de corante básico ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L).

A determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção permitiu concluir que a adsorção do corante básico é favorecida por carvões com características ácidas, devido a um aumento das interações electrostáticas entre a superfície do carvão carregada negativamente e os catiões do corante. No entanto, verificou-se também que este corante adsorve ainda melhor em carvões com características fortemente básicas, como é o caso de AC4. Em termos de cinética de adsorção, não são verificadas diferenças significativas entre os carvões AC1 e AC4. O mesmo não se pode dizer do carvão AC2, para o qual se observou uma velocidade de adsorção bastante mais baixa. O carvão activado AC2 possui uma grande quantidade de grupos funcionais superficiais que podem dificultar o acesso das moléculas de corante aos poros do carvão, diminuindo a velocidade de adsorção.

Também neste caso é possível representar os pontos experimentais por um modelo cinético de primeira ordem idêntico ao apresentado na secção anterior. As curvas correspondentes ao modelo referido estão representadas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 acima apresentadas. Os parâmetros do modelo estão listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Parâmetros do modelo de adsorção de primeira ordem obtidos por ajuste não linear para os sistemas ACs/corante ($C_0 = 100$ mg/L).

| Corante | Amostra | t^* (min) | $(C/C_0)^*$ | (C_e/C_0) | k_{AC} (min^{-1}) |
|----------|---------|----------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| Ácido | AC1 | 1 | 0,873 | 0,127 | 0,0008 |
| | AC2 | 1 | 0,917 | 0,485 | 0,0012 |
| | AC4 | 1 | 0,892 | 0,166 | 0,0004 |
| Reactivo | AC1 | 1 | 0,954 | 0,380 | 0,003 |
| | AC2 | 1 | 0,959 | 0,525 | 0,003 |
| | AC4 | 1 | 0,944 | 0,244 | 0,003 |
| Básico | AC1 | 0,5 | 0,842 | 0,006 | 0,026 |
| | AC2 | 0,5 | 0,817 | 0,0048 | 0,011 |
| | AC4 | 0,5 | 0,874 | 0,0046 | 0,030 |

Convém referir novamente que estes valores das constantes cinéticas determinados pelo modelo servem apenas como valores indicativos para posterior comparação com as constantes de velocidade obtidas para os outros métodos de degradação dos corantes, discutidos nas secções seguintes.

Tal como nos ensaios anteriores, a evolução da concentração de carbono orgânico foi avaliada. Analisando a Figura 4.10 verifica-se que a remoção de TOC acompanha, de um modo geral, a diminuição da intensidade de cor, tal como era esperado. Já foi avançada uma possível explicação para o TOC não ser nulo na ausência de cor.

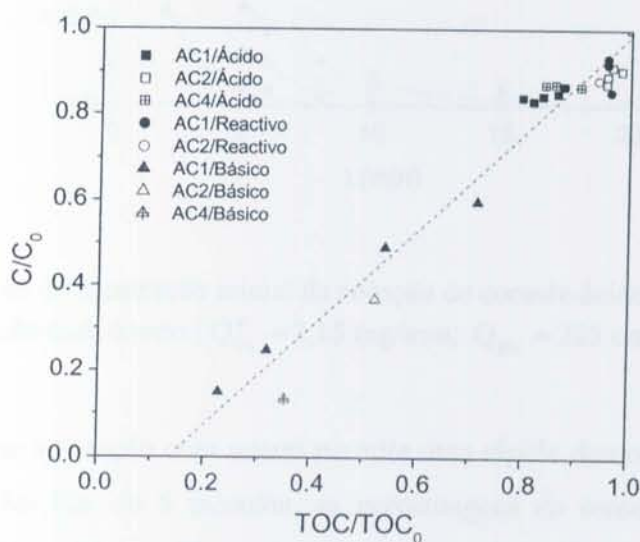


Figura 4.10 Relação entre C/C_0 e TOC/TOC_0 dos corantes ácido, reactivo e básico ($C_0 = 100$ mg/L) adsorvidos nos carvões AC1, AC2 e AC4.

4.2 Degradação de corantes por oxidação com ozono

Estudou-se a degradação dos três corantes de classes diferentes por oxidação com ozono. Os ensaios foram todos realizados nas mesmas condições operatórias ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm³/min medidos à P e T ambiente), $m_{AC} = 300$ mg, 500 rpm), variando-se apenas a concentração inicial de corante em solução. Para cada corante, avaliou-se a velocidade de descoloração das soluções bem como a remoção de TOC para concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L. A evolução da concentração de corante foi seguida ao longo do tempo por espectrofotometria de absorção de UV/Vis. A remoção de TOC foi medida para vários tempos de reacção.

Nas figuras seguintes estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor obtidas para os corantes ácido, reactivo e básico, às três concentrações estudadas.

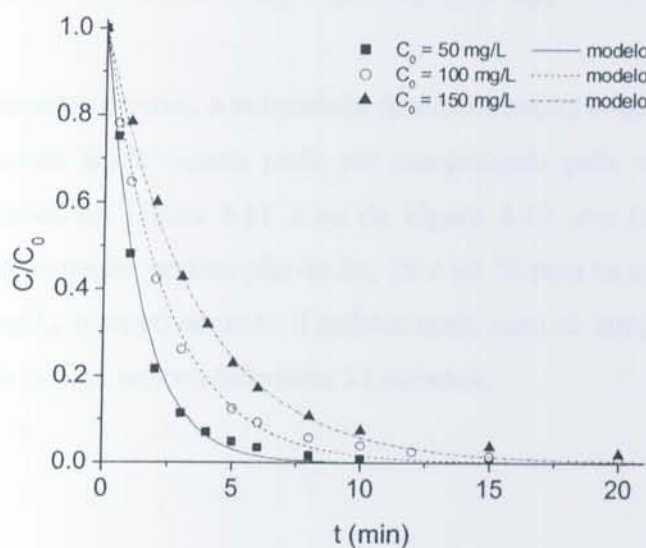


Figura 4.11 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm³/min).

Observa-se que a reacção com ozono permite uma rápida descoloração das soluções de corante ácido. Ao fim de 5 minutos, as percentagens de remoção de cor para as concentrações de 50, 100 e 150 mg/L são de 95, 88 e 77 %, respectivamente. Independentemente da concentração inicial de corante, é possível obter uma descoloração quase total para tempos inferiores a 15 minutos.

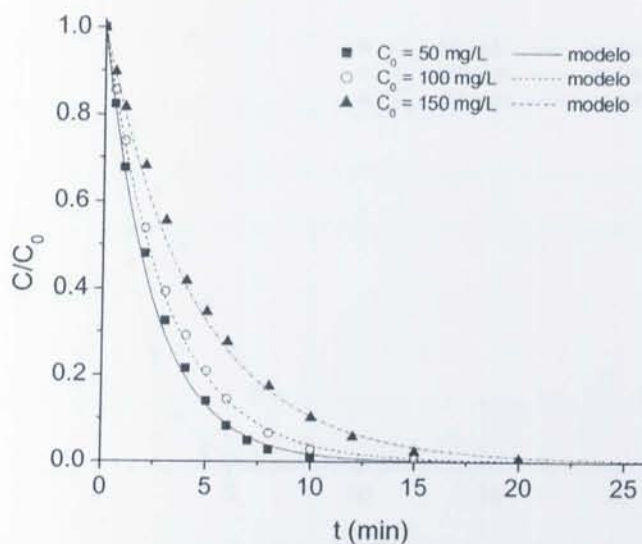


Figura 4.12 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15 \text{ mg/min}$; $Q_{\text{gás}} = 285 \text{ cm}^3/\text{min}$).

No caso do corante reactivo, a velocidade de descoloração é ligeiramente mais baixa do que para o corante ácido, como pode ser comprovado pela comparação entre os resultados apresentados na Figura 4.11 e os da Figura 4.12. Ao fim de 5 minutos, as percentagens de descoloração obtidas são de 86, 79 e 65 % para as concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L, respectivamente. Também neste caso se atinge uma descoloração praticamente de 100 % para tempos inferiores 15 minutos.

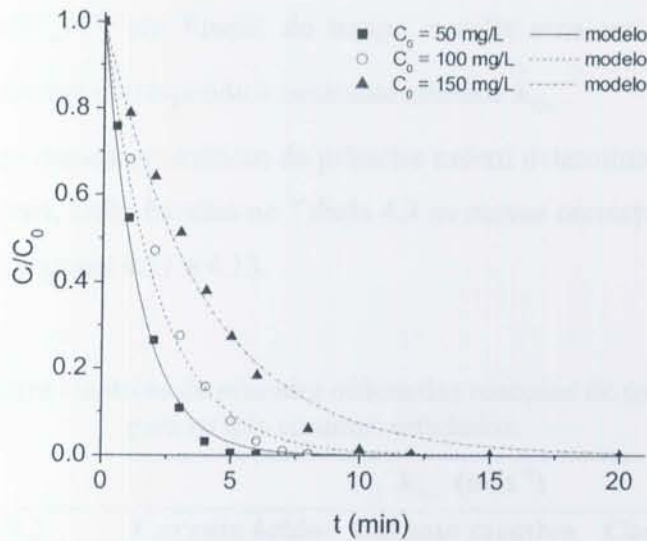


Figura 4.13 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15 \text{ mg/min}$; $Q_{\text{gás}} = 285 \text{ cm}^3/\text{min}$).

O corante básico é aquele que é mais facilmente degradado por acção do ozono. Para uma solução de concentração inicial de 50 mg/L, a percentagem de remoção de cor é de 99 % ao fim de apenas 5 minutos de reacção. Para as concentrações de 100 e 150 mg/L, consegue-se remoções de 92 e 72 %, respectivamente, ao fim de 5 minutos de ozonização.

Por observação dos resultados experimentais obtidos nos ensaios de degradação por oxidação, concluiu-se que a velocidade de degradação dos vários corantes segue, com boa aproximação, um cinética de primeira ordem relativamente à concentração de corante. O processo é descrito pela seguinte equação:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{O_3} C \quad (4.4)$$

em que k_{O_3} (min^{-1}) representa a constante cinética de primeira ordem da reacção de oxidação com ozono e C (mg/L) representa a concentração de corante em cada instante t .

Integrando a equação (4.4) admitindo que $C = C_0$ no instante inicial ($t = 0$), vem:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{O_3} t \quad (4.5)$$

em que C_0 (mg/L) corresponde à concentração inicial de corante em solução. Da representação de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, resulta uma recta com ordenada na origem nula e cujo declive corresponde à constante cinética k_{O_3} .

Os valores das constantes cinéticas de primeira ordem determinadas por ajuste linear do dados experimentais, estão listadas na Tabela 4.3 as curvas correspondentes ao modelo são apresentadas nas Figuras 4.11 a 4.13.

Tabela 4.3 Constantes cinéticas de primeira ordem das reacções de oxidação com ozono para os três corantes estudados.

| C_0 (mg/L) | k_{O_3} (min^{-1}) | | |
|--------------|---------------------------------|------------------|----------------|
| | Corante ácido | Corante reactivo | Corante básico |
| 50 | 0,697 | 0,409 | 0,706 |
| 100 | 0,412 | 0,326 | 0,470 |
| 150 | 0,285 | 0,226 | 0,260 |

As constantes cinéticas obtidas para os corantes ácido e básico apresentam valores não muito afastados, embora os associados ao segundo sejam ligeiramente superiores. Por outro lado, o corante reactivo é nitidamente mais resistente à acção do ozono. Genericamente, pode afirmar-se que a ordem de reactividade é, básico > ácido >> reactivo.

Independentemente do tipo de corante, obteve-se remoções de cor praticamente completas para tempos inferiores a 15 minutos. Como se pode ver pelos valores da Tabela 4.3 há uma diminuição do valor das constantes cinéticas com o aumento da concentração. Esta tendência é a mesma para os três corantes estudados.

O ozono ataca os grupos cromóforos da molécula de corante, resultando na descoloração da solução. Para soluções mais concentradas, há mais moléculas em solução por molécula de ozono disponível. Daí que as constantes de velocidade de descoloração sejam mais baixas para soluções mais coradas. Por outro lado, sabe-se que a cisão das moléculas de corante por acção do ozono resultam produtos secundários que eventualmente também consomem ozono. Nesta situação, quanto maior a concentração de produtos secundários em solução capazes de serem atacados pelo ozono, menor será a quantidade de ozono disponível para a reacção de descoloração, pelo que a constante cinética determinada pelo modelo simples considerado, terá tendência a diminuir.

Paralelamente, avaliou-se o efeito da concentração inicial na remoção de TOC para os três corantes seleccionados. Nestes ensaios, a reacção de degradação foi prolongada até

aos 90 minutos. Em todos os casos se verifica que o ozono permite diminuir a quantidade de carbono orgânico total em solução. Os resultados das análises de TOC efectuadas durante as reacções de degradação do corante ácido estão representados na Figura 4.14.

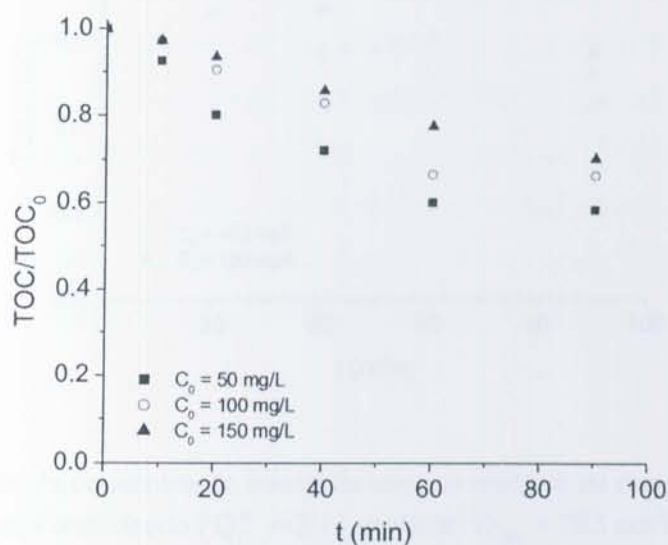


Figura 4.14 Efeito da concentração inicial de corante ácido na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm³/min).

A remoção de TOC é conseguida à custa da mineralização dos produtos de degradação do corante. Note-se que nos primeiros 10 minutos de reacção a percentagem de remoção de TOC é bastante baixa. Nesta primeira fase, o ozono está a ser consumido na quebra das ligações dos grupos cromóforos levando à descoloração da solução. No entanto a quebra das moléculas dos corantes origina produtos secundários que ficam em solução e contribuem para a concentração de carbono orgânico. Daí que nestes instantes iniciais não se verifique logo uma remoção significativa de TOC.

Para o corante ácido verifica-se que a remoção relativa de TOC diminui com o aumento da concentração. Aumentando a concentração de corante, aumenta a concentração de produtos de degradação. Dado que a concentração de ozono à entrada do reactor é sempre a mesma, há uma menor quantidade disponível de ozono por molécula de corante. Daí que a percentagem de remoção de TOC das soluções mais concentradas seja menor. O mesmo se passa com o corante reactivo, como se pode observar na Figura 4.15.

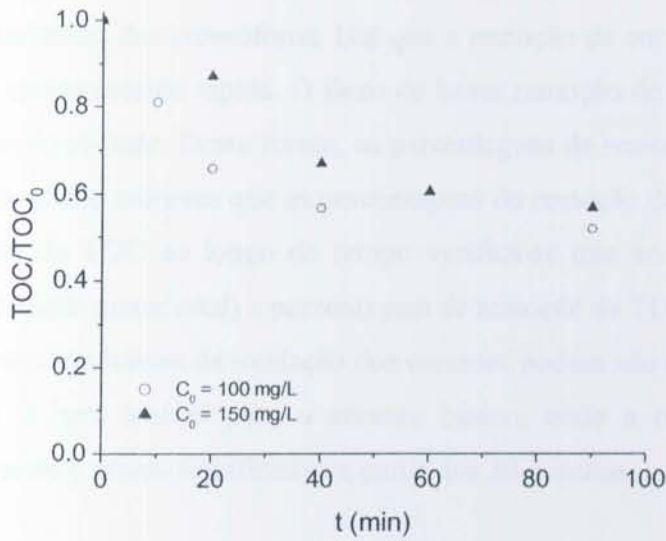


Figura 4.15 Efeito da concentração inicial de corante reactivo na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm³/min).

Na Figura 4.16 estão representados os resultados obtidos para o corante básico. Apesar deste corante apresentar uma velocidade de degradação da cor superior aos outros dois corantes, verifica-se que em termos de remoção de TOC ele é o mais refractário já que apenas se conseguem remoções de TOC na ordem dos 20 %.

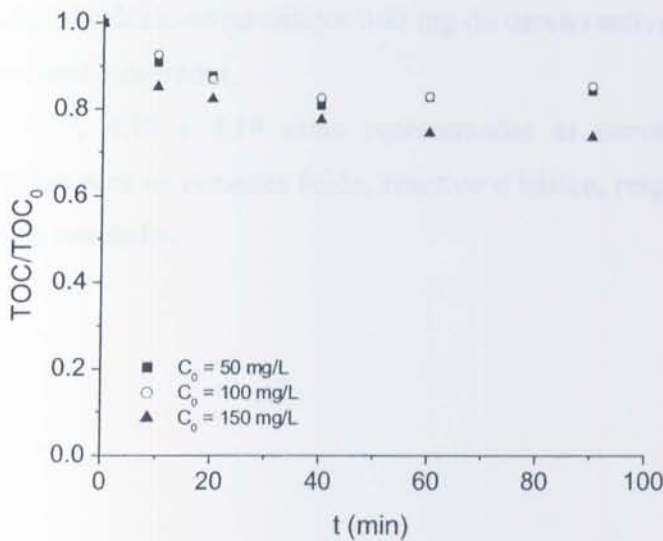


Figura 4.16 Efeito da concentração inicial de corante básico na remoção de TOC por oxidação com ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $Q_{gás} = 285$ cm³/min).

A molécula de ozono é altamente selectiva e ataca preferencialmente as ligações insaturadas características dos cromóforos. Daí que a remoção de cor por acção do ozono seja uma reacção extremamente rápida. O facto de haver remoção de cor não implica que haja mineralização do corante. Desta forma, as percentagens de remoção de TOC obtidas por ozonização são muito menores que as percentagens de remoção de cor. Analisando as curvas de remoção de TOC ao longo do tempo verifica-se que ao fim de 10 minutos (tempos de descoloração quase total) a percentagem de remoção de TOC é muito baixa. Os produtos secundários resultantes da oxidação dos corantes podem não ser degradados pelo ozono. Este caso é bem visível para o corante básico, onde a remoção de TOC é praticamente constante e pouco significativa a partir dos 30 minutos.

4.3 Degradação de corantes por oxidação com ozono na presença de carvão activado

Com o objectivo de melhorar a eficiência da degradação das soluções coradas por oxidação com ozono, foi considerada a adição de uma certa quantidade de carvão activado.

Os ensaios de descoloração por oxidação com ozono na presença de carvão activado foram realizados nas mesmas condições operatórias dos ensaios de oxidação com ozono. Em cada experiência introduziu-se no reactor 300 mg de carvão activado ACI juntamente com a solução de corante a degradar.

Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 estão representadas as curvas experimentais de remoção de cor obtidas para os corantes ácido, reactivo e básico, respectivamente, às três concentrações iniciais estudadas.

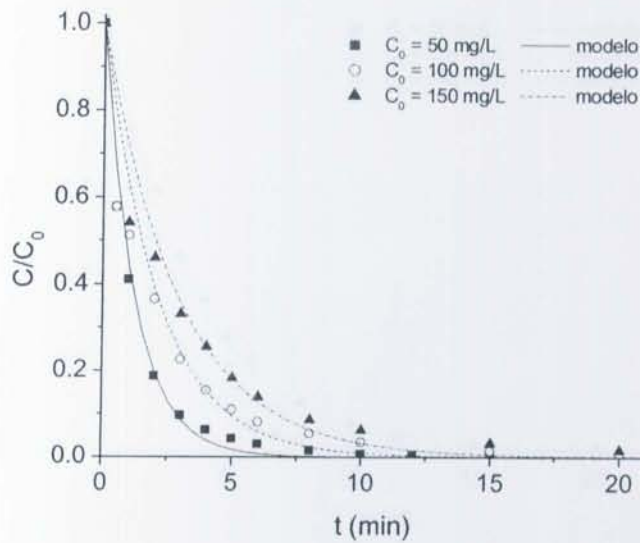


Figura 4.17 Efeito da concentração inicial da solução de corante ácido na descoloração por oxidação com ozono e carvão ativado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg).

A degradação do corante ácido por oxidação com ozono e carvão ativado é muito rápida. Para a solução de concentração mais baixa atinge-se uma percentagem de descoloração de 96 % ao fim de 5 minutos de reacção. Embora a percentagem de descoloração diminua à medida que aumenta a concentração de corante, é possível obter soluções praticamente incolores ao fim de escassos minutos.

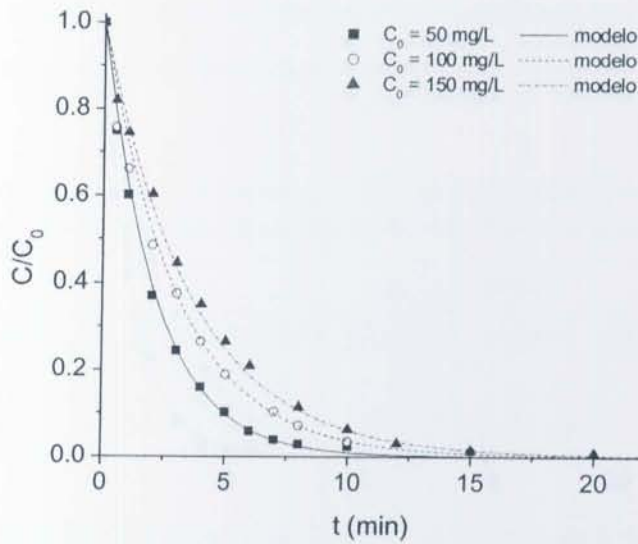


Figura 4.18 Efeito da concentração inicial da solução de corante reactivo na descoloração por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg).

No caso do corante reactivo (Figura 4.18), as percentagens de descoloração observadas ao fim de 5 minutos de reacção são de 90, 81 e 73 %, respectivamente para as concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

Os resultados obtidos para o corante básico estão representados na Figura 4.19. Observa-se que a remoção de cor das soluções é ainda maior do que para os outros dois corantes. Independentemente da concentração inicial é possível obter soluções praticamente descoradas em menos de 10 minutos. Para a solução de concentração mais baixa, atinge-se uma remoção de cor de 99 % em apenas 5 minutos.

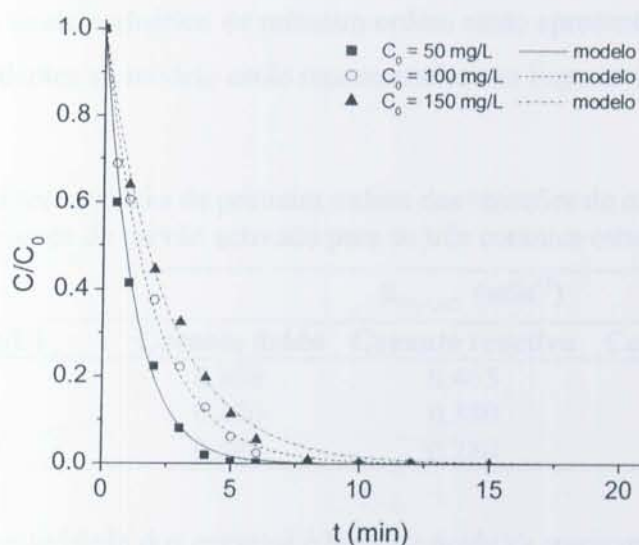


Figura 4.19 Efeito da concentração inicial da solução de corante básico na descoloração por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15 \text{ mg/min}$; $m_{AC} = 300 \text{ mg}$).

Também neste caso os resultados experimentais da degradação dos corantes ao longo do tempo seguem, com boa aproximação, uma cinética de primeira ordem relativamente à concentração de corante, sendo o processo descrito pela seguinte expressão:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{O_3/AC} C \quad (4.6)$$

em que $k_{O_3/AC}$ (min^{-1}) representa a constante cinética de primeira ordem da reacção e C (mg/L) representa a concentração de corante em cada instante t .

Integrando a equação admitindo que $C = C_0$ no instante inicial ($t = 0$), vem:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{O_3/AC} t \quad (4.7)$$

em que C_0 (mg/L) corresponde à concentração inicial de corante em solução. Da representação de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo, resulta uma recta com ordenada na origem nula e cujo declive corresponde à constante cinética $k_{O_3/AC}$.

Os valores das constantes de velocidade determinadas por ajuste dos pontos experimentais a um modelo cinético de primeira ordem estão apresentados na Tabela 4.4 e as curvas correspondentes ao modelo estão representadas nas Figuras 4.17 a 4.19.

Tabela 4.4 Constantes cinéticas de primeira ordem das reacções de oxidação com ozono na presença de carvão activado para os três corantes estudados.

| C_0 (mg/L) | $k_{O_3/AC}$ (min^{-1}) | | |
|--------------|------------------------------------|------------------|----------------|
| | Corante ácido | Corante reactivo | Corante básico |
| 50 | 0,808 | 0,465 | 0,820 |
| 100 | 0,470 | 0,330 | 0,532 |
| 150 | 0,344 | 0,280 | 0,415 |

A ordem de reactividade dos corantes é básico > ácido >> reactivo, tal como acontecia sem a presença de carvão activado. As velocidades são ligeiramente superiores e, tal como no caso da oxidação com ozono, este processo permite uma rápida remoção de cor dos três corantes estudados. Ao fim de 15 minutos a remoção de cor é praticamente 100 % para qualquer um dos corantes, às diferentes concentrações iniciais. Independentemente do corante estudado, verifica-se que as constantes de velocidade de descoloração diminuem à medida que aumenta a concentração inicial.

Simultaneamente analisou-se o efeito da conjugação do ozono com carvão activado na capacidade de remoção do TOC presente em solução. Os resultados obtidos para o corante ácido às diferentes concentrações iniciais estão representados na Figura 4.20.

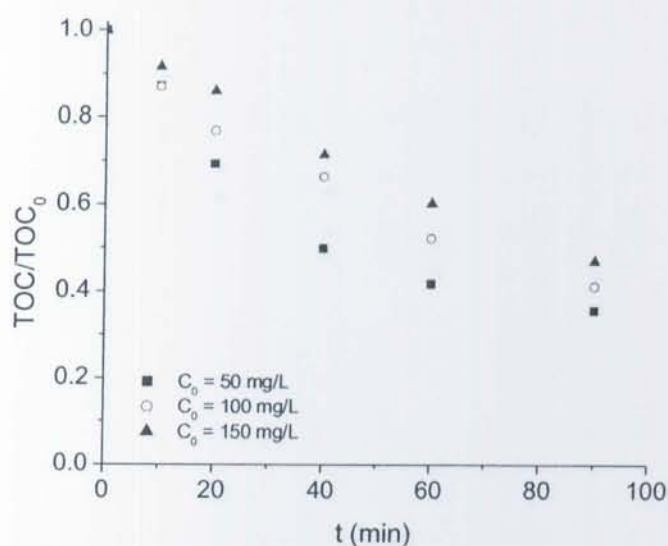


Figura 4.20 Efeito da concentração inicial de corante ácido na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg).

Tal como acontece para as cinéticas de descoloração das soluções, a remoção de TOC é também mais baixa para soluções mais concentradas. Para as concentrações iniciais de 100 e 150 mg/L verifica-se que a remoção de TOC com o tempo não se afasta muito da linearidade até aos 90 minutos. Isto leva a crer que um eventual prolongamento do tempo de reacção permitiria percentagens de remoção de TOC mais elevadas.

Na Figura 4.21 apresenta-se os resultados das análises de TOC efectuadas para o corante reactivo para as três concentrações iniciais.

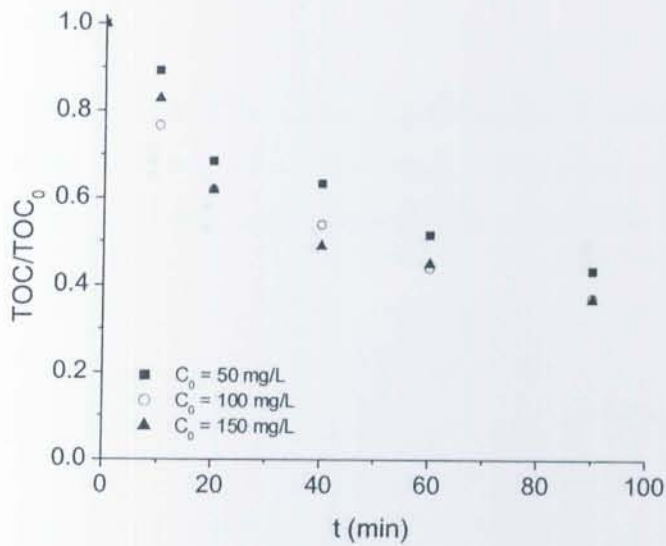


Figura 4.21 Efeito da concentração inicial de corante reactivo na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg).

Neste caso as curvas de remoção de TOC para as concentrações de 100 e 150 mg/L são praticamente coincidentes, tendendo para um patamar acima dos 60 % de remoção.

No estudo efectuado com o corante básico (Figura 4.22) verificou-se uma elevada remoção de TOC nos instantes iniciais da reacção (até ca. 30 minutos). No entanto, ao fim de algum tempo, a remoção de TOC parece tender para um valor constante entre 50 e 55 %, independentemente da concentração inicial.

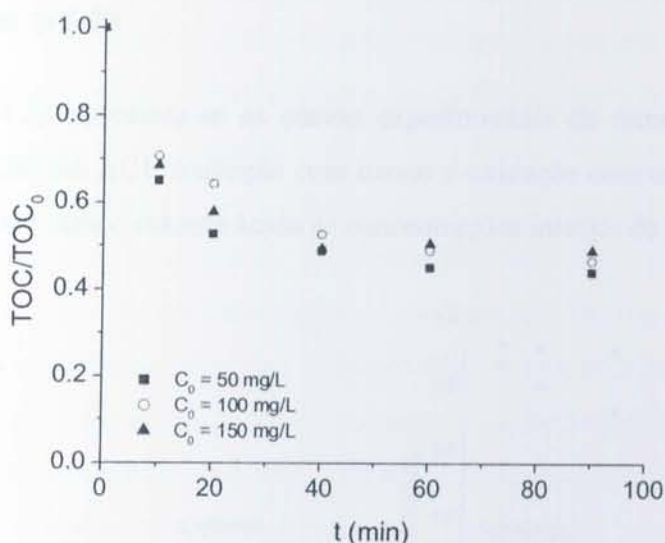


Figura 4.22 Efeito da concentração inicial de corante básico na remoção de TOC por oxidação com ozono e carvão activado ($Q_{O_3}^m = 2,15$ mg/min; $m_{AC} = 300$ mg).

Tal como na oxidação com ozono, também neste caso, apesar de se atingir uma descoloração total de todas as soluções, não se atinge total mineralização dos compostos em solução. No entanto verifica-se que a percentagem de remoção de TOC é substancialmente mais elevada do que nos casos em que se utiliza apenas carvão ou apenas ozono.

Na secção seguinte será feita uma comparação dos resultados obtidos pelos três processos.

4.4 Comparação entre os três processos

Nesta secção apresenta-se uma compilação de todos os resultados experimentais obtidos para a remoção de cada um dos corantes estudados, pelos três processos descritos: adsorção em carvão activado, oxidação com ozono e oxidação com ozono na presença de carvão activado.

4.4.1 Corante ácido

Na Figura 4.23 apresenta-se as curvas experimentais de remoção de cor e TOC obtidas por adsorção em AC1, oxidação com ozono e oxidação com ozono na presença do carvão activado AC1 para o corante ácido às concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

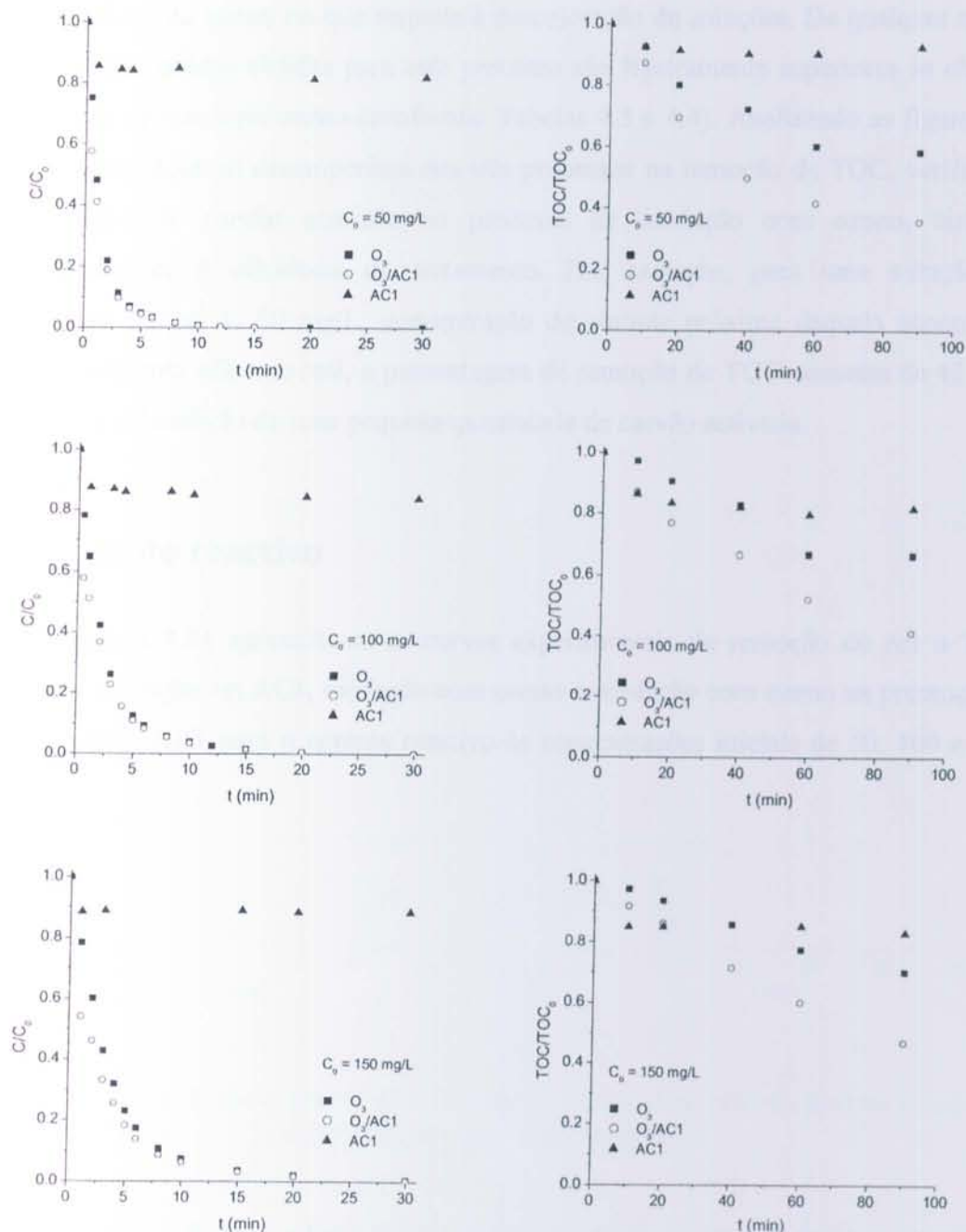


Figura 4.23 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante ácido para diferentes concentrações iniciais.

Independentemente da concentração inicial da solução de corante, verifica-se que a ozonização permite uma descoloração total das soluções em tempos bastante curtos. Por sua vez, a adsorção em carvão activado mostra-se insuficiente para remover o corante em solução. Como se pode observar nos gráficos de C/C_0 vs tempo, as curvas de remoção de cor associadas aos dois processos de oxidação são praticamente coincidentes. O efeito da adição de carvão activado ao processo de ozonização simples é mascarado pela acção altamente eficaz do ozono no que respeita à descoloração de soluções. De qualquer modo, as constantes cinéticas obtidas para este processo são ligeiramente superiores às obtidas por oxidação apenas com ozono (confrontar Tabelas 4.3 e 4.4). Analisando as figuras em que são comparados os desempenhos dos três processos na remoção de TOC, verifica-se que a adição de carvão activado ao processo de oxidação com ozono, melhora significativamente a eficiência do tratamento. Por exemplo, para uma solução de concentração inicial de 50 mg/L, concentração de corante próxima daquela encontrada habitualmente num efluente real, a percentagem de remoção de TOC aumenta de 42 para 65 % apenas pela adição de uma pequena quantidade de carvão activado.

4.4.2 Corante reactivo

Na Figura 4.24 apresenta-se as curvas experimentais de remoção de cor e TOC obtidas por adsorção em AC1, oxidação com ozono e oxidação com ozono na presença do carvão activado AC1 para o corante reactivo às concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

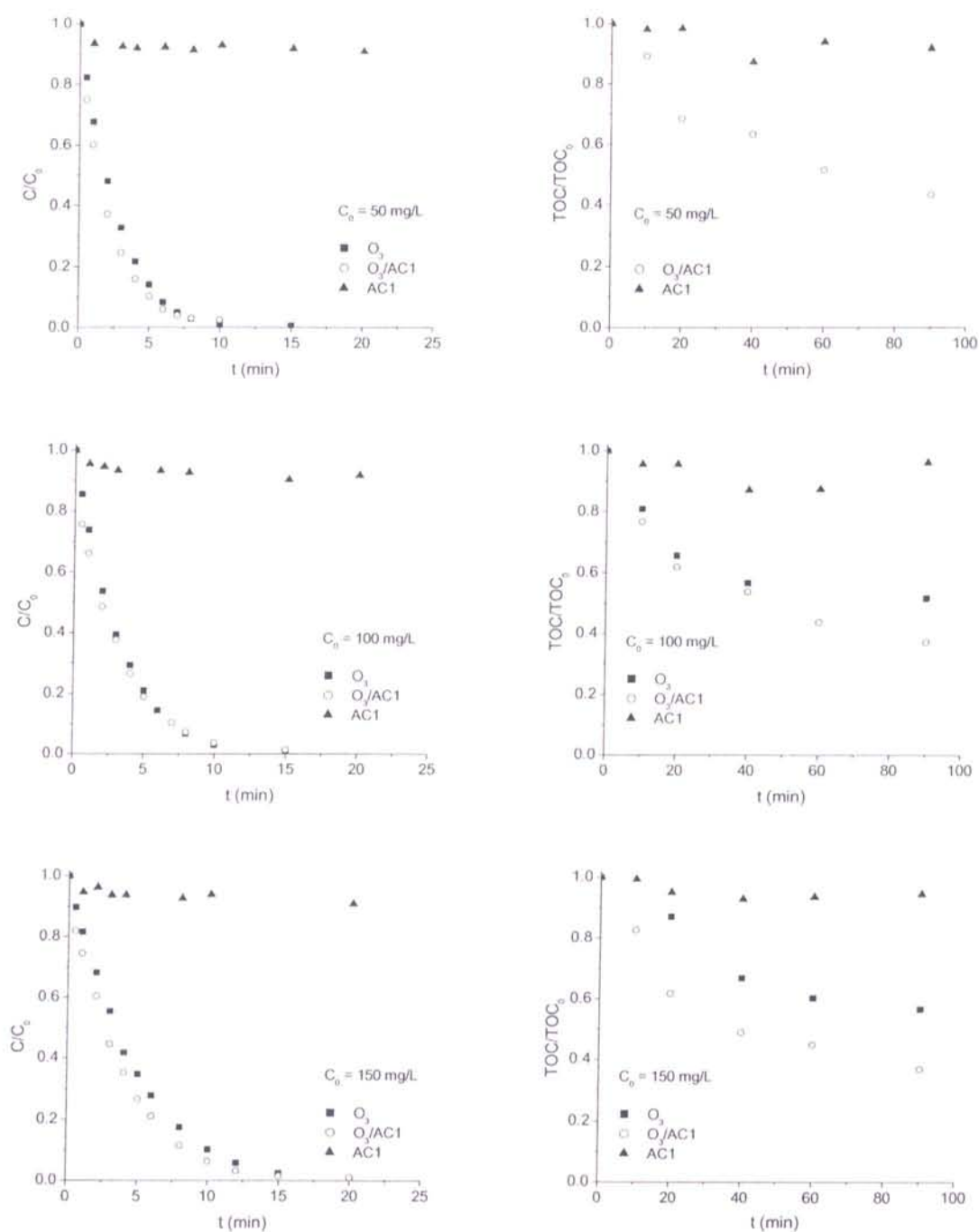


Figura 4.24 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante reactivo para diferentes concentrações iniciais.

O comportamento do corante reactivo é semelhante ao do corante ácido. Como já foi referido, a remoção de cor conseguida por adsorção em AC1 foi muito pouco significativa. Por sua vez o ozono mostrou ser altamente eficaz na descoloração de soluções de corante reactivo. A adição de carvão activado ao processo anterior resultou num ligeiro aumento da

velocidade de degradação do corante, visível quando se compara as percentagens de descoloração obtidas ao fim de 5 minutos de reacção. Este aumento de velocidade é no entanto mais notório para a solução com concentração inicial de 150 mg/L. Tal como no caso do corante ácido, o efeito da adição de carvão activado é bastante evidente se se atender à percentagem de remoção de TOC.

4.4.3 Corante básico

Na Figura 4.25 apresenta-se as curvas experimentais de remoção de cor e TOC obtidas por adsorção em AC1, oxidação com ozono e oxidação com ozono na presença do carvão activado AC1 para o corante básico às concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg/L.

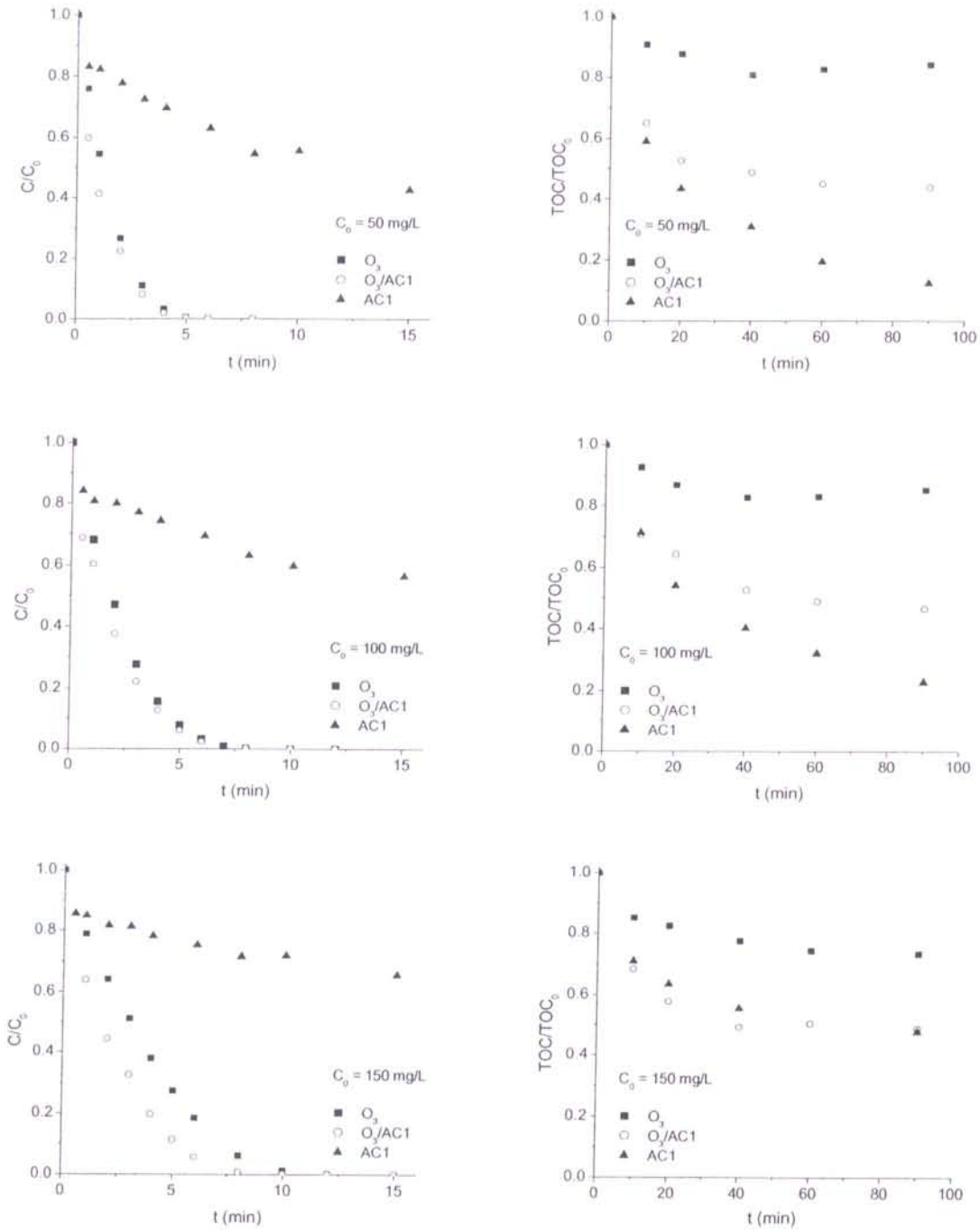


Figura 4.25 Resultados experimentais da remoção de cor e de TOC do corante básico para diferentes concentrações iniciais.

Ao contrário dos outros corantes estudados, o corante básico é fortemente adsorvido pelo carvão activado, daí que o seu comportamento seja distinto dos corantes ácido e reactivo. Apesar da elevada remoção conseguida apenas por adsorção, também neste caso o ozono é muito mais eficiente, já que permite a total descoloração das soluções em

escassos minutos. A adição de uma pequena quantidade de carvão activado mostrou acelerar o processo de descoloração, especialmente nos minutos iniciais da reacção. Como já tinha sido observado, a remoção de TOC apenas por oxidação com ozono é relativamente baixa, sendo mesmo inferior à conseguida por adsorção. A adição de carvão activado aumenta drasticamente a percentagem de remoção de TOC. No entanto, verifica-se que no caso em que há apenas adsorção em carvão activado se atinge percentagens de remoção de TOC superiores, pelo menos para as duas concentrações iniciais mais baixas. Pode acontecer que durante a oxidação do corante com ozono se formem compostos resistentes quer à acção do ozono quer à adsorção pelo carvão e que permanecem em solução contribuindo para a concentração de TOC. Quando se utiliza apenas carvão activado, a remoção de TOC acompanha a remoção de cor. Não há formação de outros produtos que estejam a contribuir para um possível aumento da carga orgânica em solução.

4.4.4 Papel do carvão activado durante a ozonização

De acordo com o que foi explicado na introdução, admite-se que a presença de carvão activado durante o processo de ozonização possa iniciar a produção de radicais hidroxilo, o que poderia explicar a drástica diminuição de TOC, quando comparada com os valores obtidos por ozonização simples. Por outro lado, o carvão activado pode actuar simultaneamente como adsorvente. A degradação dos corantes por acção do ozono ou dos radicais formados, origina moléculas orgânicas mais pequenas que poderão ser mais facilmente adsorvidas no carvão activado do que as moléculas dos corantes. Por este processo, o carvão activado contribui também para a diminuição de TOC em solução. Resumindo, na ozonização em presença de carvão activado, este pode actuar de duas formas distintas:

- o carvão activado funciona como catalisador promovendo a decomposição das moléculas de ozono em radicais mais reactivos, capazes de mineralizar compostos resistentes à acção do ozono;
- o carvão activado actua como adsorvente, removendo uma pequena percentagem de corante e principalmente alguns dos produtos secundários resultantes da degradação dos corantes.

4.5 Avaliação da química superficial dos carvões activados no processo de ozonização

Como já foi demonstrado na secção anterior, o processo de tratamento que combina ozono com carvão activado apresenta vantagens relativamente à adsorção em carvão activado e à oxidação com ozono.

Relativamente ao processo de descoloração, a introdução de carvão activado não traz melhorias muito importantes, já que o ozono por si só consegue remoções de cor superiores a 99 % em escassos minutos. As grandes diferenças detectadas, prendem-se com a diminuição da carga orgânica das soluções ao longo do tempo.

Após ter sido observado o efeito positivo do carvão activado AC1 neste contexto, estudou-se o efeito dos outros dois carvões seleccionados para esta parte do trabalho, AC2 e AC4. Levou-se a cabo a ozonização de cada um dos corantes na presença de AC2 e AC4 exactamente nas mesmas condições dos ensaios de ozonização com AC1. Em todos os casos, tal como se esperava, as curvas de diminuição da cor ao longo do tempo são praticamente coincidentes. Por este motivo não vão ser aqui apresentadas as representações gráficas correspondentes. Os resultados experimentais obtidos seguem com boa aproximação um cinética de primeira ordem. As constantes cinéticas foram calculadas por ajuste linear dos pontos experimentais, tal como já foi explicado na secção 4.3 e estão apresentadas na tabela seguinte.

Tabela 4.5 Constantes cinéticas de primeira ordem para as reacções de oxidação com ozono e carvão activado para os três corantes estudados ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

| Corante | $k_{O_3/AC} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | | |
|----------|--|-----------|-----------|
| | $O_3/AC1$ | $O_3/AC2$ | $O_3/AC4$ |
| Ácido | 0,470 | 0,462 | 0,413 |
| Reactivo | 0,330 | 0,325 | 0,337 |
| Básico | 0,532 | 0,456 | 0,520 |

Por sua vez, os resultados das análises das concentrações de TOC mostraram-se bastante interessantes. Nas Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 estão representadas as curvas de evolução do TOC normalizado ao longo do tempo para os três corantes estudados.

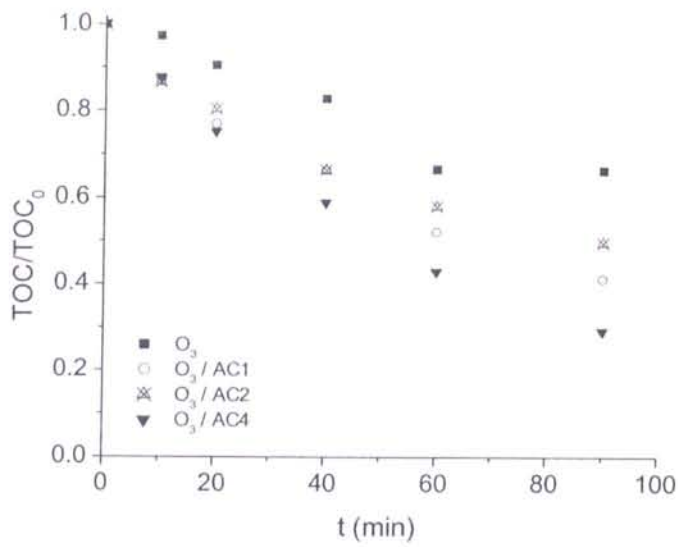


Figura 4.26 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante ácido por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L).

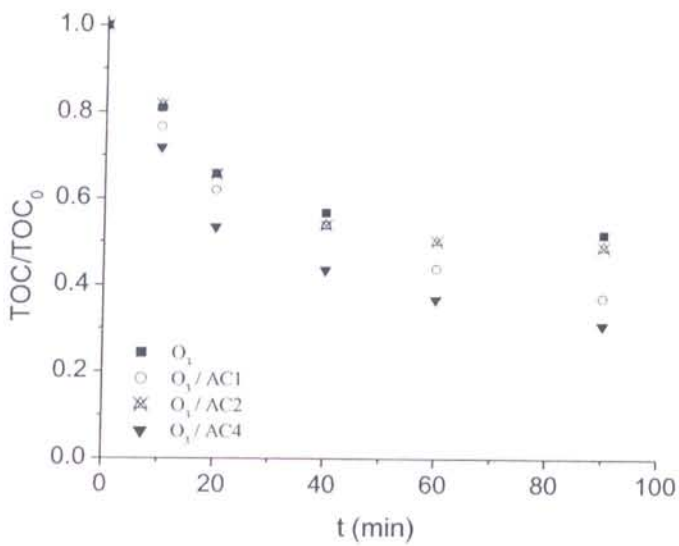


Figura 4.27 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante reactivo por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L).

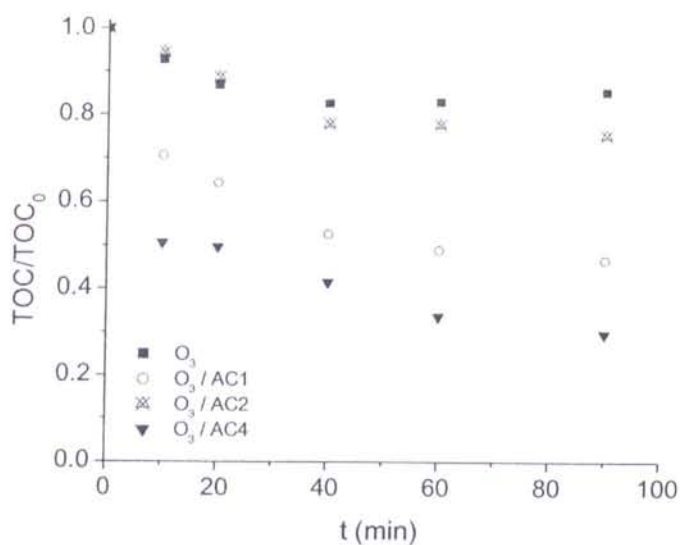


Figura 4.28 Influência da presença dos carvões activados AC1, AC2 e AC4 na remoção de TOC do corante básico por ozonização ($C_0 = 100$ mg/L).

Como se pode observar pelos resultados obtidos, o efeito conseguido pela introdução de carvão é variável consoante o tipo de carvão utilizado. No entanto, a diminuição de TOC para os vários corantes segue a mesma tendência, i.e., a percentagem de remoção de TOC aumenta da seguinte forma: $O_3 < O_3/AC2 < O_3/AC1 < O_3/AC4$. Este comportamento está evidenciado na Figura 4.29, onde se pode confrontar as percentagens de remoção de TOC obtidas pelos diferentes processos de tratamento, ao fim de 90 minutos para os vários corantes.

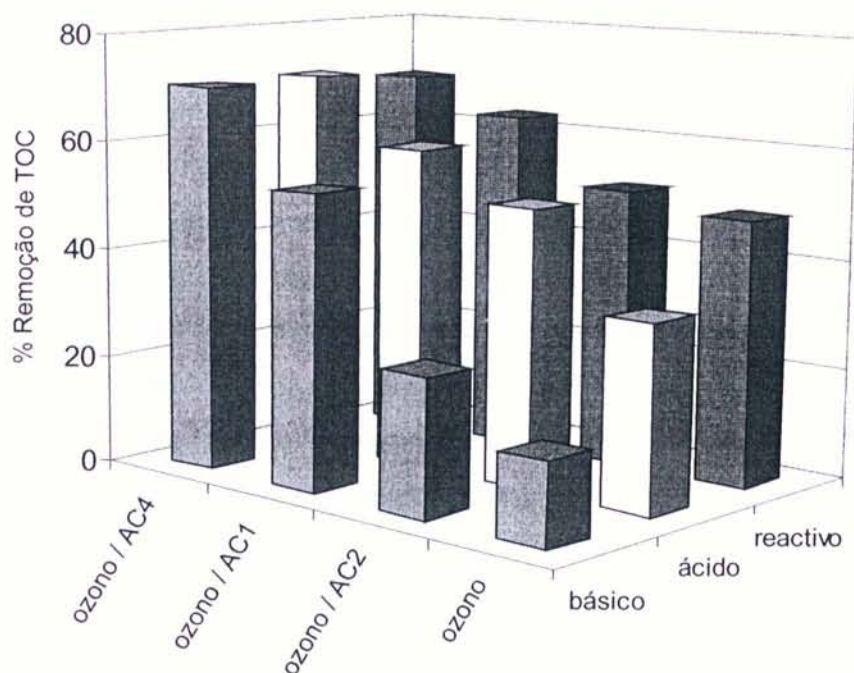


Figura 4.29 Comparação das percentagens de remoção de TOC ao fim de 90 minutos de reacção para os três corantes. ($m_{AC} = 300$ mg, $C_0 = 100$ mg/L).

Os resultados apresentados levam à conclusão de que a remoção de TOC por ozonização na presença de carvão activado aumenta com o aumento da basicidade do carvão, já que, em todos os casos, os melhores resultados foram obtidos com o sistema ozono/AC4. De facto, resultados semelhantes foram obtidos por Rivera-Utrilla e Sánchez-Polo⁴⁷ que, no contexto da ozonização do ácido naftalenotrisulfónico, atribuíram a capacidade dos carvões catalisarem a decomposição do ozono às suas propriedades básicas, conforme foi já descrito na introdução.

Os ensaios realizados tornam evidente que o carvão AC4, quando conjugado com o ozono, apresenta os melhores resultados. No entanto, para poder concluir acerca do seu efeito catalítico é necessário saber qual a sua contribuição como adsorvente, i.e., os bons resultados obtidos para o sistema ozono/AC4 poderão estar também relacionados com uma eventual maior capacidade de adsorção desta amostra.

4.6 Avaliação do efeito sinérgico

Todos os ensaios realizados com os vários sistemas AC/corante permitiram concluir que a adição de carvão activado no processo de oxidação com ozono era vantajosa, essencialmente no que diz respeito à remoção de TOC.

Com o objectivo de avaliar o tipo de contribuição do carvão activado no processo de oxidação com ozono na presença de AC e concluir acerca da existência de um possível efeito sinérgico entre os dois, foram realizados ensaios sequenciais de ozonização e adsorção em carvão activado. Em cada ensaio colocou-se uma solução de corante ácido com concentração inicial de 100 mg/L no reactor e introduziu-se uma corrente de ozono durante 60 minutos. Seguidamente deixou-se passar uma corrente de oxigénio durante ca. 10 minutos, de modo a eliminar vestígios de ozono na solução, e introduziu-se 300 mg do carvão activado. A etapa de adsorção teve uma duração de 60 minutos. Foram testados os carvões AC1, AC2 e AC4. Pretendia-se desta forma contabilizar a contribuição do carvão como adsorvente dos produtos de degradação do corante. Caso os resultados obtidos por ozonização seguida de adição de carvão activado fossem idênticos aos resultados obtidos anteriormente por ozonização na presença de carvão activado, então poder-se-ia concluir que a melhoria dos resultados se deveria apenas à contribuição do carvão como adsorvente.

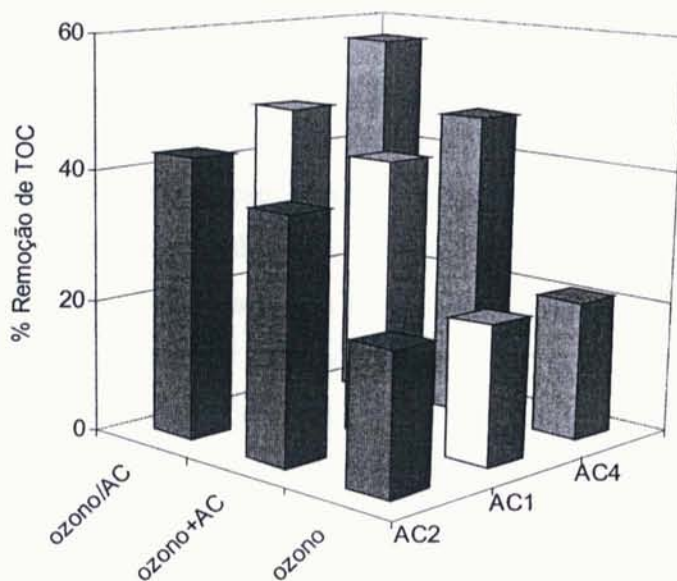


Figura 4.30 Percentagens de remoção de TOC obtidas por oxidação com ozono, oxidação com ozono seguido de adsorção em AC (ozono+AC) e ozonização na presença de AC (ozono/AC) de uma solução de corante ácido ($C_0 = 100$ mg/L).

Analisando a Figura 4.30 verifica-se que, independentemente do carvão utilizado, a percentagem de remoção de TOC é maior no caso em que se utiliza carvão e ozono simultaneamente do que no caso em que o carvão é introduzido apenas após a etapa de oxidação. Esta observação permite concluir que o carvão não actua meramente como adsorvente, mas tem também uma contribuição catalítica.

Os ensaios realizados permitiram evidenciar que os resultados obtidos, em termos de remoção de TOC, pela conjugação do ozono com o carvão activado são melhores do que aqueles obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção. Estes resultados indicam claramente a existência de um efeito sinérgico quando a ozonização é realizada na presença de carvão activado.

Comparando na Figura 4.30 as barras relativas à remoção de TOC por ozono com as correspondentes à ozonização na presença de carvão activado, conclui-se que dos três carvões, a amostra AC4 é aquela que apresenta um melhor desempenho. No entanto, também se verifica que este é o que está associado a uma maior contribuição da adsorção. De qualquer modo, este é o carvão que apresenta a maior contribuição catalítica visto que a variação entre as percentagens de remoção na ozonização na presença de carvão activado e na oxidação com ozono seguida de adsorção em AC é maior para a amostra AC4.

4.7 Influência do ozono no carvão activado

Como já foi referido na introdução, a exposição do carvão activado a uma atmosfera de ozono origina alterações no carvão, quer a nível textural, quer a nível de química superficial. Ao contrário do que se passa em fase gasosa, na fase aquosa a superfície do carvão poderá não ser afectada pela acção do ozono⁴⁴. Com o objectivo de avaliar os efeitos que a corrente de ozono poderia provocar no carvão activado durante os ensaios de ozonização catalisada pelo carvão activado, realizou-se a seguinte experiência. Colocou-se no reactor 300 mg de carvão ($100 < d_p < 300 \mu\text{m}$) em 600 mL de água destilada e introduziu-se uma corrente de ozono ($Q_{O_3}^m = 2,15 \text{ mg/min}$; $Q_{\text{gás}} = 285 \text{ cm}^3/\text{min}$). O ensaio foi realizado exactamente nas mesmas condições utilizadas durante os ensaios de descoloração. Ao fim de 90 minutos, o carvão foi retirado do reactor, lavado em água destilada e seco na estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante aproximadamente 24 h. Posteriormente esta amostra de carvão activado foi caracterizada através da isotérmica de adsorção de N_2 a 77

K e por TPD. Os perfis de TPD da amostra de carvão ozonizada foram comparados com os perfis de TPD de uma amostra de carvão AC1 colocada em contacto com água destilada durante 90 minutos, que serviu como branco. O resultados estão representados na Figura 4.31.

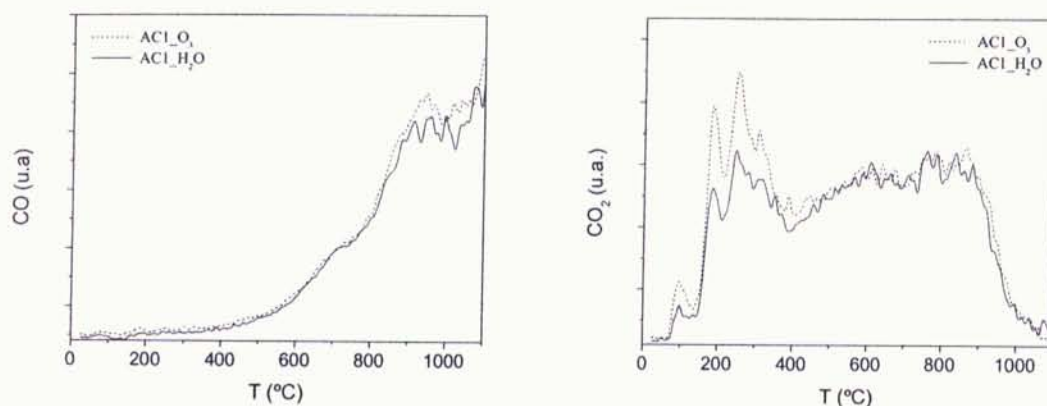


Figura 4.31 Espectros de dessorção de CO e de CO₂ resultantes da análise de TPD dos carvões activados.

Analisando os espectros de TPD apresentados, verifica-se que a amostra ozonizada apresenta uma quantidade ligeiramente superior de grupos que originam CO₂ a baixas temperaturas, quando comparada com a amostra de carvão original. Estes grupos poderão ser ácidos carboxílicos resultantes da oxidação da superfície provocada pelo ozono. Conclui-se então que, nas condições dos ensaios realizados, o ozono praticamente não altera a química superficial do carvão provocando apenas uma ligeira oxidação.

Em termos de textura verificou-se uma ligeira diminuição tanto na área específica de mesoporos como no volume específico de microporos.

Em qualquer processo envolvendo adsorção em carvão activado, este acaba por ficar saturado necessitando de regeneração. Os processos de regeneração vulgarmente utilizados, apesar de eficazes, são bastante caros e provocam alguma diminuição da capacidade de adsorção do material. Este é sem duvida um dos maiores inconvenientes dos processos de adsorção. Uma das possíveis vantagens da utilização de ozono juntamente com carvão activado, assenta na hipótese deste poder actuar sobre as moléculas adsorvidas no carvão activado, contribuindo para a regeneração deste *in situ*. Resultados que comprovam esta hipótese foram já obtidos e encontram-se descritos na literatura^{45, 48, 52}.

Neste trabalho, foram realizados alguns ensaios com o objectivo de avaliar o possível efeito regenerativo do ozono sobre o carvão activado nas condições em que foram feitos os ensaios de descoloração. A experiência realizada consistiu numa série de três ensaios consecutivos em que foi utilizado o mesmo carvão activado. Uma solução de corante básico com concentração inicial de 50 mg/L foi colocada em contacto com 300 mg de carvão AC1 dentro do reactor durante 60 minutos. Ao fim desse tempo, o carvão foi recolhido e lavado com água destilada para remover o excesso de corante. Seguidamente foi colocado novamente no reactor, em água destilada, e ozonizado durante 60 minutos. Este procedimento foi repetido três vezes. A concentração do corante em solução ao longo do tempo foi analisada por espectrofotometria de UV/Vis. Paralelamente foi realizada outra série de ensaios idênticos, em que o carvão não foi submetido a uma corrente de ozono, que serviram base de comparação. Na Figura 4.32 apresenta-se as curvas de remoção de cor obtidas em cada ciclo.

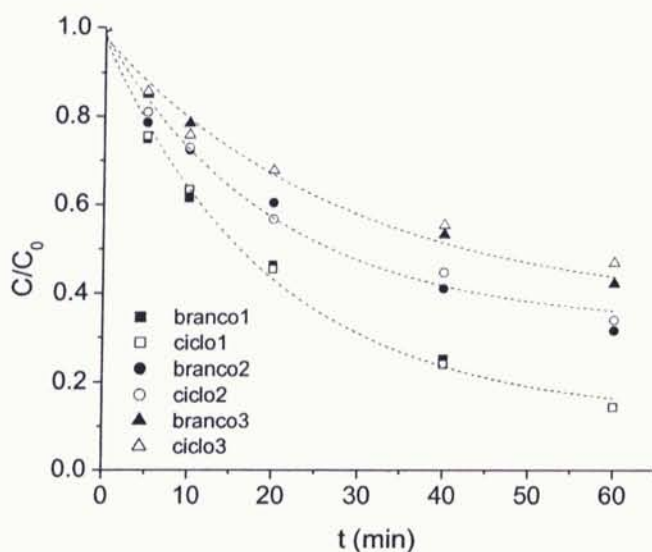


Figura 4.32 Resultados obtidos nos ensaios cíclicos.

Como seria de esperar, nos ensaios em branco, a cinética de adsorção torna-se mais lenta de ciclo para ciclo, uma vez que à medida que os centros activos vão sendo preenchidos por moléculas de corante, a capacidade de adsorção vai diminuindo. De acordo com o que vem descrito na literatura, seria de prever que nos ensaios em que o carvão activado foi submetido a uma corrente de ozono houvesse alguma regeneração do carvão, fazendo com que o carvão activado mantivesse desempenhos semelhantes ao longo

dos três ciclos. No entanto, este pressuposto não foi verificado, o que poderá ser explicado quer pela baixa concentração de ozono presente na corrente alimentada ao reactor, quer pelo curto tempo em que o carvão activado ficou exposto à acção do ozono. Num estudo recente realizado por Lin e Wang⁶⁶, é comprovada a regeneração de um leito de carvão activado contendo compostos fenólicos, por acção do ozono. No entanto verifica-se que essa regeneração só é alcançada para tempos de ozonização superiores a 180 minutos e com concentrações de ozono bastante superiores às utilizadas nestes ensaios.

Nas condições em que foram realizados estes ensaios, não se verificou qualquer efeito do ozono na regeneração da capacidade de adsorção do carvão. No entanto não se pode pôr de parte a hipótese de, em outras condições, o ozono regenerar o carvão activado.

4.8 Ensaio com efluente industrial

Após ter sido verificada a eficácia da degradação de soluções coradas por ozonização na presença de carvão activado, foi avaliado o desempenho deste tipo de tratamento com um efluente têxtil industrial.

O efluente testado é proveniente de uma unidade têxtil de tinturaria, estampagem e acabamentos. As águas residuais geradas nesta unidade fabril são sujeitas a um tratamento convencional composto por uma etapa de homogeneização seguida de tratamento biológico. Após o tratamento biológico, o efluente é enviado para um flutuador. As lamas geradas recolhidas são recirculadas ao tanque de homogeneização, enquanto que o efluente clarificado é enviado para o rio.

O efluente foi recolhido, filtrado e conservado no frigorífico até à sua utilização. Na Tabela 4.6 estão listados alguns parâmetros de caracterização deste efluente.

Tabela 4.6 Caracterização do efluente industrial.

| Parâmetro | Valor |
|-----------------------|-------|
| pH | 8,5 |
| TOC (mg/L) | 76,7 |
| Condutividade (mS/cm) | 4,06 |

A composição do efluente, em termos de corantes é de aproximadamente: 80 % de corantes reactivos, 15 % de corantes dispersos e 5 % de corantes ácidos. Para além de corantes, o efluente apresenta na sua composição alguns produtos auxiliares de tingimento.

O espectro de absorção de UV/Vis de uma amostra do efluente está representado na Figura 4.33.

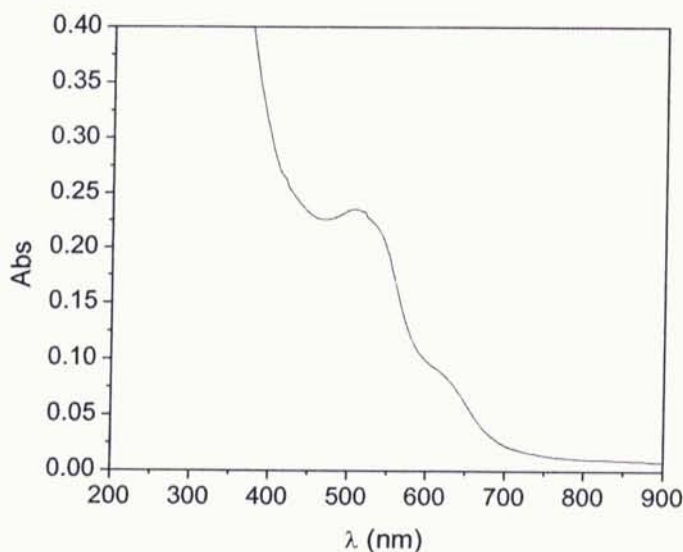


Figura 4.33 Espectro de absorção de UV/Vis do efluente real, após filtração.

Apesar da eficiência do tratamento biológico na redução da carga orgânica do efluente, o efluente final ainda apresenta uma coloração significativa. Nos ensaios de ozonização na presença de carvão activado, utilizou-se o carvão activado comercial (AC1) e o carvão activado tratado termicamente com H_2 (AC4), por se tratar daqueles que apresentaram melhores resultados na degradação das soluções dos corantes estudados. Estes ensaios foram realizados nas mesmas condições operatórias dos ensaios de degradação dos corantes seleccionados.

A evolução da perda de cor do efluente foi seguida por espectrofotometria de UV/Vis, registando-se os espectros de varrimento das amostras recolhidas ao longo do tempo e o valor de absorvância ao comprimento de onda fixo de 506 nm. Simultaneamente foram recolhidas amostras ao longo do processo de tratamento para análise do teor em carbono orgânico total.

Na Figura 4.34 estão representados os espectros de absorção de UV/Vis das amostras recolhidas ao longo da reacção de oxidação com ozono.

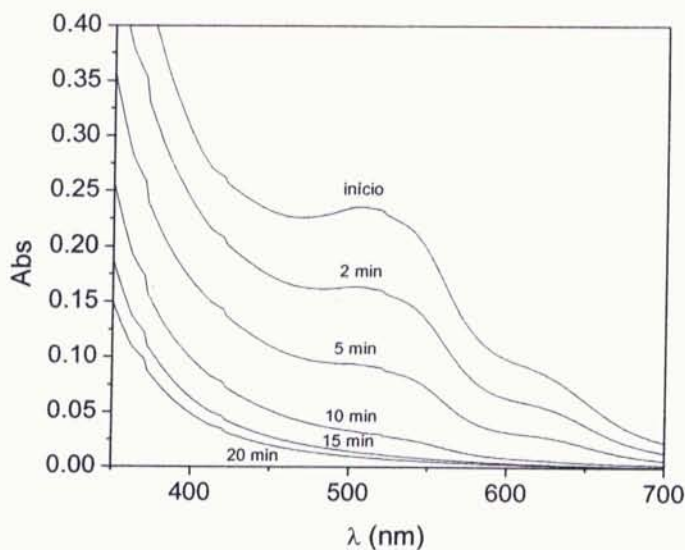


Figura 4.34 Espectro de absorção de UV/Vis do efluente real inicial e ao longo da reação de oxidação com ozono.

É visível a diminuição da intensidade de absorção na zona do visível, em particular ao comprimento de onda 506 nm, que corresponde a um desaparecimento progressivo da cor da solução. Ao fim de 15 minutos de reação, o efluente está praticamente incolor.

O mesmo ensaio foi repetido na presença de AC1 e de AC4. As curvas de decaimento da cor (medida pela absorvância a 506 nm) obtidas nos três processos estão representadas na Figura 4.35. Em todos os casos, se verifica que a cinética de descoloração se aproxima a uma cinética de primeira ordem.

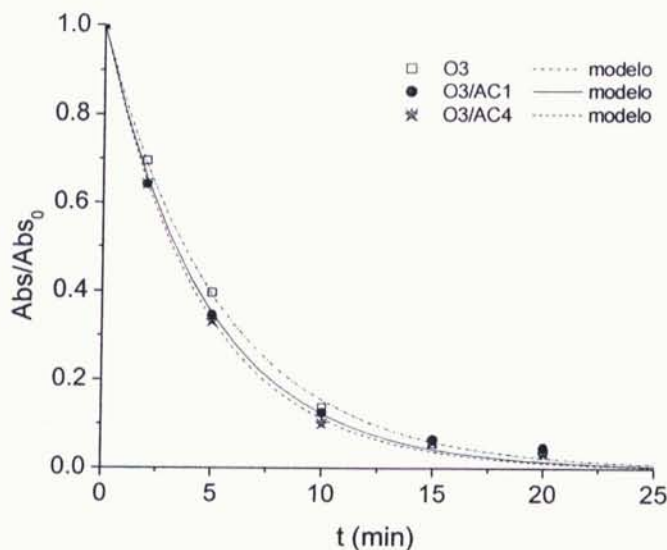


Figura 4.35 Cinéticas de descoloração do efluente industrial por oxidação com ozono e na presença dos carvões activados AC1 e AC4.

Analisando os valores das constantes cinéticas das reacções de descoloração do efluente industrial (ver Tabela 4.7), verifica-se que a adição de carvão activado provoca um ligeiro aumento da constante cinética de descoloração. No entanto, não se obteve diferenças significativas entre os resultados para os dois carvões activados.

Tabela 4.7 Constantes cinéticas aparentes de primeira ordem da reacções de descoloração do efluente industrial.

| Processo | k (min ⁻¹) |
|---------------------|------------------------|
| O ₃ | 0,188 |
| O ₃ /AC1 | 0,210 |
| O ₃ /AC4 | 0,219 |

Embora a adição do carvão activado não tenha introduzido uma melhoria muito significativa no processo de descoloração, é de realçar o aumento conseguido na remoção de TOC. Por análise da Figura 4.36, conclui-se que a adição do carvão no tratamento do efluente por ozonização, provoca um aumento significativo na percentagem de remoção de TOC.

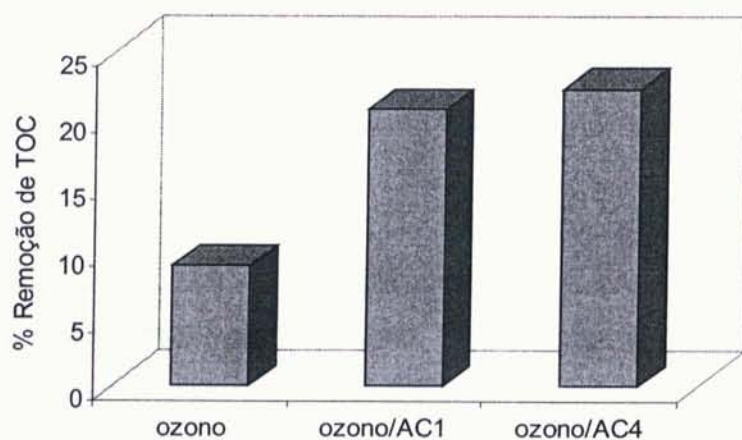


Figura 4.36 Percentagem de remoção de TOC no efluente industrial obtida ao fim de 60 minutos de reacção.

Embora não se tenha verificado diferenças importantes no desempenho dos dois tipos de carvão testados, é evidente que a presença destes melhora os resultados obtidos. Tal como no capítulo anterior, verifica-se que o carvão AC4 tem um desempenho ligeiramente melhor quando comparado com a amostra AC1. No tratamento do efluente por ozonização na presença de carvão activado obtém-se uma remoção de TOC 2,5 vezes superior à obtida pelo processo de ozonização simples.

5 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

As principais conclusões resultantes da realização deste trabalho sobre descoloração de efluentes com ozono na presença de carvão activado são:

1. É possível modificar a superfície dos carvões activados de modo a otimizar a sua capacidade para adsorver corantes. O tratamento de carvões activados por oxidação em fase líquida com HNO_3 e H_2O_2 permitem obter materiais com características ácidas (pH_{pzc} baixo). Os tratamentos térmicos realizados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 e com N_2 permitem obter carvões activados com características básicas (pH_{pzc} alto).

2. Os resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram analisados utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich. Para os sistemas ACs/corante básico, o modelo de Langmuir representa melhor os dados experimentais. Em geral, para os sistemas envolvendo os corantes ácido e reactivo, verifica-se que os dados experimentais são ajustados com qualidade semelhante pelos dois modelos referidos.

3. Independentemente da natureza química dos corantes, conclui-se que os melhores adsorventes são os carvões activados com características básicas. Neste trabalho aquele que originou os melhores resultados foi o carvão AC4, preparado por tratamento térmico a $700\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2 .

4. As diferenças das propriedades texturais dos carvões activados não permitem explicar as disparidades observadas nas capacidades de adsorção dos corantes nas várias amostras, levando à conclusão de que a química superficial destes adsorventes tem um papel fundamental no processo de adsorção.

5. Para os corantes ácido e reactivo (corantes aniónicos) observou-se uma relação entre a basicidade dos carvões activados e a quantidade máxima de corante adsorvido. Conclui-se que a adsorção destes ocorre por interacção electrostática entre os aniões e a superfície dos carvões carregada positivamente. Para os corantes básicos, verificou-se que a presença de grupos ácidos à superfície do carvão favorecia a adsorção. No entanto, os

carvões básicos revelaram-se mais eficientes, levando a concluir que a adsorção dos corantes poderá ocorrer por interações devidas a forças dispersivas.

6. Os ensaios cinéticos de adsorção dos corantes ácido, reactivo e básico realizados nas amostras AC1, AC2 e AC4 permitiram concluir que, nas condições experimentais definidas, o carvão activado é insuficiente para atingir uma remoção de cor total em tempo útil.

7. Por outro lado, a ozonização permite degradar os corantes ácido, reactivo e básico, eliminando totalmente a cor das soluções em escassos minutos. Nem sempre a remoção de cor é acompanhada de uma total mineralização dos compostos orgânicos em solução. De facto, a ozonização simples não permite remoções de TOC muito elevadas.

8. Todos os ensaios realizados com os vários sistemas AC/corante permitiram concluir que a adição de carvão activado ao processo de oxidação com ozono é vantajosa, essencialmente no que diz respeito à remoção de TOC. A adição de uma certa quantidade de carvão no processo de ozonização permite um ligeiro aumento na velocidade de remoção de cor, mas o grau de mineralização das soluções de corante aumenta substancialmente.

9. As cinéticas de degradação dos corantes estudados por ozonização simples e por ozonização na presença de carvão activado podem ser descritas por modelos cinéticos de primeira ordem relativamente à concentração de corante. Em ambos os casos, as constantes cinéticas diminuem com o aumento de concentração.

10. Os ensaios realizados com o corante ácido permitiram evidenciar que os resultados obtidos, em termos de remoção de TOC, pela conjugação do ozono com o carvão activado são melhores do que aqueles obtidos pela soma das contribuições da ozonização e da adsorção. Estes resultados indicam claramente a existência de um efeito sinérgico conseguido pela conjugação do ozono e do carvão activado.

11. Apesar da complexidade da composição do efluente industrial testado, foi possível, nas condições de operação usadas neste trabalho, eliminar a cor do efluente por ozonização em cerca de 20 minutos. No entanto, a remoção de TOC foi inferior a 10 %. A

adição de carvão activado ao processo de ozonização permitiu um aumento de 2,5 vezes na remoção de TOC.

Trabalho futuro

O presente trabalho consistiu numa primeira abordagem à possibilidade do tratamento de efluentes têxteis por ozonização na presença de carvão activado. Este processo apresenta algumas vantagens relativamente à ozonização simples e à adsorção em carvão activado, já que permite obter melhores resultados em termos de descoloração e de degradação de compostos orgânicos.

As experiências realizadas permitiram concluir acerca da existência de um efeito sinérgico quando se conjuga carvão activado e ozono. No entanto, não contribuíram para a clarificação do mecanismo reaccional.

As reacções de ozonização são bastante complexas e dependem de vários parâmetros tais como: a concentração de espécies em solução, a concentração de ozono na fase gasosa, o caudal de gás, a temperatura e o pH da solução. Logo, é essencial a realização de um estudo cinético mais aprofundado.

Apesar dos trabalhos já publicados nesta área, a maioria dos modelos apresentados na literatura sobre ozonização catalisada por carvão activado assentam em especulações. A compreensão e posterior modelização do mecanismo de ozonização na presença de carvão activado passa por clarificar qual o papel desempenhado pelo carvão activado, em particular, da respectiva química superficial. A realização de ensaios sequenciais de ozonização e adsorção em carvão activado e a análise dos compostos adsorvidos na superfície do carvão no final dos tratamentos, são exemplos de testes a realizar futuramente. Para um estudo mais aprofundado seria necessário partir de compostos mais simples, de estrutura perfeitamente conhecida, de modo a facilitar a identificação de possíveis produtos intermediários de oxidação.

Neste trabalho não foi possível concluir acerca da hipótese de regeneração do carvão activado por acção do ozono. Também nesta área é essencial a realização de mais ensaios variando a concentração de ozono na fase gasosa e o tempo de exposição do carvão activado ao ozono. Em termos práticos esta é uma das possíveis vantagens deste processo.

No caso dos efluentes têxteis, um tratamento final com vista à reutilização da água, envolvendo ozono e carvão activado apresenta diversas vantagens. O ozono consegue remover praticamente toda a cor dos efluentes num curto espaço de tempo. O seu elevado potencial de oxidação permite diminuir a carga orgânica em solução sem gerar lamas ou outros resíduos secundários. Como foi verificado, a utilização simultânea de ozono e carvão activado origina um efeito sinérgico. A presença de carvão activado catalisa as reacções de oxidação e actua também como adsorvente dos produtos secundários. Caso o carvão activado possa ser regenerado continuamente pelo ozono, isto resultará numa diminuição do custo do tratamento, já que o carvão terá um tempo de vida maior.

A aplicação deste processo de tratamento à escala industrial, passa pela realização de ensaios em coluna, numa primeira fase com efluentes simulados e finalmente com efluentes reais, e pela optimização de todos os parâmetros de projecto que permitam fazer posteriormente o *scale up* da instalação.

Referências Bibliográficas

1. *Observatório Têxtil - Perfil da Indústria Têxtil e da Moda em Portugal*. CENESTAP - Centro de Estudos Textéis Aplicados, 2002.
2. A indústria têxtil e o ambiente - Desafios Actuais do sector. *Revista AEP*. 28 (1999).
3. *Manual das Boas Práticas Ambientais e Energéticas - Indústria Têxtil e do Vestuário*. AEP - Associação Empresarial de Portugal, 2002.
4. *Profile of the Textile Industry*. U.S. Environmental Protection Agency, 1997. EPA/310-R-97-009.
5. Por um Ave Despoluído. *Revista da Associação de Municípios do Vale do Ave*. 6 (2001).
6. *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. Cincinnati, Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, 1996. EPA/625/R-96/004.
7. *Guia de Gestão Ambiental para as Indústrias Têxtil e do Vestuário - Água Industrial e Efluentes Líquidos*. Associação Portuguesa de Têxteis e Vestuário, 2000.
8. Rott, U.; Minke, R. - Overview of wastewater treatment and recycling in the textile processing industry. *Water Science and Technology*. (1999). p. 137-144.
9. O'Neill, C.; Hawkes, F. R.; Hawkes, D. L.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; Celée, W. - Colour in textile effluents - sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. (1999). p. 1009-1018.
10. Cooper, P. - *Colour in Dyehouse Effluent*. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1995.
11. Cooper, P. - Removing colour from dyehouse wastewaters - a critical review of technology available. *J. Soc. Dyers Colour*. 109 (1993). p. 97-100.
12. Bahorsky, M. - *Emerging Technologies for color removal*. In: Color reduction and removal seminar, Charlotte, North Carolina, 1998, 17 June 1998.
13. Bousher, A.; Shen, X.; Edyvean, R. G. J. - Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research*. 31 (1997). p. 2087-2092.
14. Bhavani, K. D.; Dutta, P. K. - Physico-chemical adsorption properties on chitosan for dyehouse effluent. *American Dyestuff Reporter*. (1999). p. 53-58.

15. Choy, K. K. H.; McKay, G.; Porter, J. F. - Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*. 27 (1999). p. 57-71.
16. Walker, G. M.; Weatherley, L. R. - Adsorption of acid dyes onto granular activated carbon in fixed beds. *Water Research*. 31 (1997). p. 2093-2101.
17. Marmagne, O.; Coste, C.; Jacquart, J.-C.; Bailli, A.; Thieblin, E. - La décoloration des effluents. *L'Industrie Textile*. (1996). p. 46-51.
18. Higarashi, M.; Moreira, J. C.; Oliveira, A. S.; Ferreira, L. F. V. - A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. *Química*. (2000). p. 16-20.
19. Uygur, A.; Kök, E. - Decolorization treatments of azo dyes wastewaters including dichlorotriazinyl reactive groups by using advanced oxidation methods. *J. Soc. Dyers Colour*. 115 (1999). p. 350-354.
20. Henning, K. D.; Kienle, H. v. - Carbon. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Electronic release, 2002.
21. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F. - *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker, 1988.
22. Derbyshire, F.; Jagtoyen, M.; Andrews, R.; Rao, A.; Martin-Gullón, I.; Grulke, E. A. - *Carbon Materials in Environmental Applications*. In: Chemistry and Physics of Carbon. Ljubisa R. Radovic, Editor. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 1-65.
23. Rodríguez-Reinoso, F. - The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*. 36 (1998). p. 159-175.
24. Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J. - *Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions*. In: Chemistry and Physics of Carbon. Ljubisa R. Radovic, Editor. New York: Marcel Dekker, 2000, p. 227-405.
25. Figueiredo, J. L.; Pereira, M. F. R.; Freitas, M. M. A.; Órfão, J. J. M. - Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 37 (1999). p. 1379-1389.
26. Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M. V.; Carrasco-Marín, F. - Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*. 38 (2000). p. 1995-2001.
27. Pereira, M. F. R.; Soares, S. F.; Órfão, J. J. M.; Figueiredo, J. L. - Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*. 41 (2003). p. 811-821.
28. Menéndez, J. A.; Phillips, J.; Xia, B.; Radovic, L. R. - On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties. *Langmuir*. (1996). p. 4404-4410.

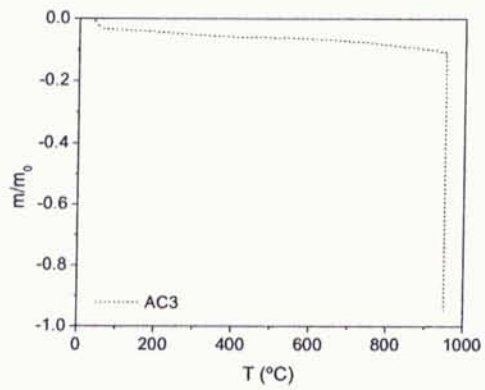
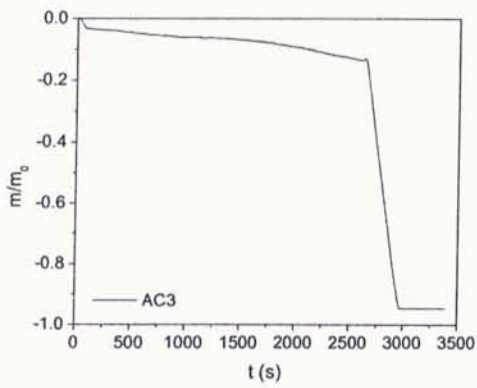
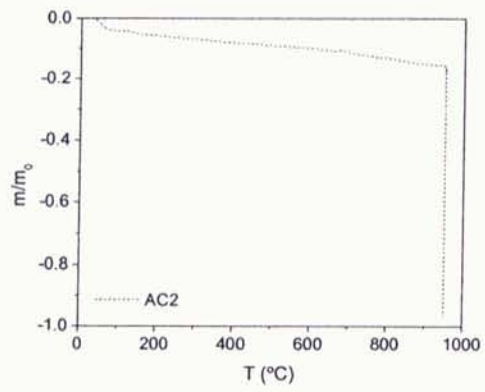
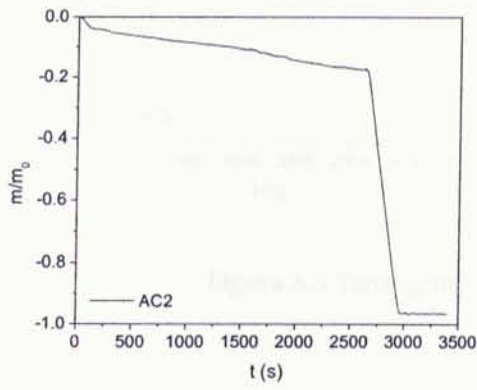
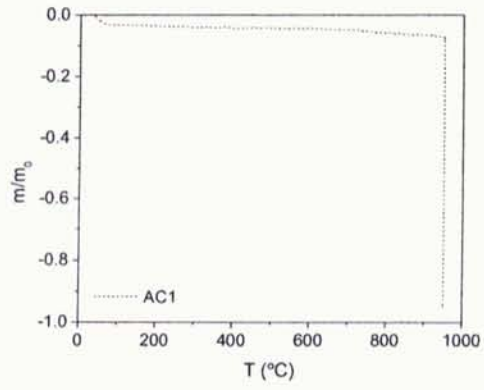
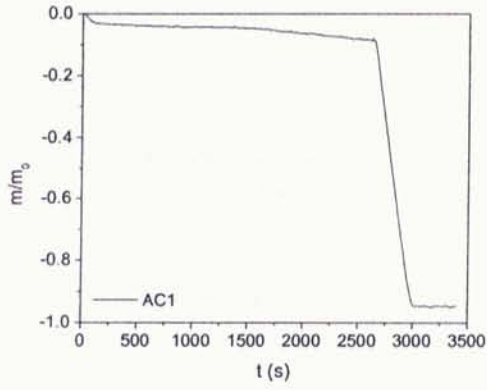
29. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. - Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*. 34 (2000). p. 927-935.
30. Mock, B.; Hamouda, H. - Ozone application to color destruction of industrial wastewater part II: modeling. *American Dyestuff Reporter*. (1999). p. 20-24.
31. Ozone Applications. - www.ozonet.com, 1998.
32. Metcalf & Eddy, I. - *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. third Ed. New Delhi: McGraw-Hill, 1995.
33. Kirschner, M. J. - Ozone. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Electronic Release, 2002.
34. Prousek, J. - Advanced oxidation processes for water treatment. Chemical processes. *Chem. Listy*. (1996). p. 229-237.
35. Ku, Y.; Su, W.-J.; Shen, Y.-S. - Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. *Ind. Chem. Res.* (1996). p. 3369-3374.
36. Sotelo, J.; Béltran, F.; Benítez, F. - Ozone decomposition in water: kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987). p. 39-43.
37. Solomons, T. W. G. - *Química Orgânica I*. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.
38. Chu, W.; Ma, C.-W. - Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research*. 34 (2000). p. 3153-3160.
39. Ciabatti, I.; Ciardelli, G.; Marcucci, M., Il riutilizzo degli effluenti tessili mediante ozono: il caso del lanificio Pecci. *Innovare*. 1 (2001).
40. Perkins, W. S.; Walsh, W. K.; Red, I. E.; Namboodri, C. G. - A demonstration of reuse of spent dyebath water following color removal with ozone. *Textile Chemist and Colorist*. 28 (1995). p. 31-37.
41. Hsu, Y.-C.; Tse-Yu; Chen; Chen, J.-H.; Lay, C.-W. - Ozone transfer into water in a gas-inducing reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002). p. 120-127.
42. Marmagne, O.; Coste, C. - Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff Reporter*. (1996). p. 15-21.
43. Legube, B.; Leitner, N. K. V. - Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*. (1999). p. 61-72.
44. Jans, U.; Hoigné, J. - Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals. *Ozone Science Engineering*. 20 (1998). p. 67-90.
45. Lin, S. H.; Lai, C. L. - Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds. *Water Research*. 34 (2000). p. 763-772.

46. McKay, G.; McLeavey, G. - Ozonation and carbon adsorption in a three-phase fluidised bed for colour removal peat water. *Chem Eng Res Des.* 66 (1988). p. 531-536.
47. Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. - Ozonation of 1,3,6-naphthalenetrisulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental.* 1219 (2002). p. 1-11.
48. Beltrán, F. J.; Rivas, F. J.; Fernández, L. A.; Álvarez, P. M.; Montero-de-Espinosa, R. - Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002). p. 6510-6517.
49. Dusenbury, J. S.; Cannon, F. S. - Advanced oxidant reactivity pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control. *Carbon.* 34 (1996). p. 1577-1589.
50. Lin, J.; Kawai, A.; Nakajima, T. - Effective catalysts for decomposition of aqueous ozone. *Applied Catalysis B: Environmental.* (2002). p. 157-165.
51. Valdés, H.; Sánchez-Polo, M.; Rivera-Utrilla, J.; Zaror, C. A. - Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir.* (2002). p. 2111-2116.
52. SEGHERSbettertechnology - Emerging technologies for colour removal. Focus on catalyzed ozone.
[http://www.scientecmatrix.com/seghers/tecma/scientecmatrix.nsf/vFeaturePDF/0025/\\$file/ColourRemoval.pdf](http://www.scientecmatrix.com/seghers/tecma/scientecmatrix.nsf/vFeaturePDF/0025/$file/ColourRemoval.pdf), 1998.
53. Johns, J. D. - Catalytic ozonation treats explosive contaminated groundwater, April DOD/DOE Pollution Engineering.
<http://www.pollutionengineering.com/archives/1997/pol0402.97/04sjk1f0.htm>, 1997.
54. SEGHERSecoclear - Advanced catalytic oxidation.
<http://www.bettertechnology.com/water>,
55. Society of Dyers and Colourists - *Colour Index*. 3rd revision. Bradford, 1998.
56. Chen, L.-C. - Effects of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone. *Water Research.* 34 (2000). p. 974-982.
57. Papirer, E.; Li, S.; Donnet, J. B. - Contribution to the study of basic surface groups on carbon. *Carbon.* 25 (1987). p. 243-247.
58. Linares-Solano, A. - *Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases*. In: Carbon and Coal Gasification, Nato ASI Series, E105. J.L. Figueiredo and Moulijn, J.A., Editors. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1986.
59. Rodríguez-Reinoso, F.; Martín-Martínez, J. M.; Prado-Burguete, C.; McEnaney, B. - A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *J. Phys. Chem.* 91 (1987). p. 515-516.

60. Stoeckli, H. F.; Ballerini, L.; De Bernardini, S. - On the evolution of micropore widths and areas in the course of activation. *Carbon*. 27 (1989). p. 501-502.
61. Ottaway, M. - Use of thermogravimetry for proximate analysis of coals and cokes. *Fuel*. 61 (1982). p. 713-716.
62. Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. New York: American Public Health Association, 1998.
63. Leon y Leon, C. A.; Solar, J. M.; Calemma, V.; Radovic, L. R. - Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. *Carbon*. 30 (1992). p. 797-811.
64. Sawyer, C. N.; McCarty, P. L.; Parkin, G. F. - *Chemistry for Environmental Engineering*. 4th Ed. Singapore: McGraw-Hill, 1994.
65. Radovic, L. R.; Silva, I. F.; Ume, J. I.; Menéndez, J. A.; Leon y Leon, C. A.; Scaroni, A. W. - An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*. 35 (1997). p. 1339-1348.
66. Lin, S. H.; Wang, C. H. - Ozonation of phenolic wastewater in a gas-induced reactor with a fixed granular activated carbon bed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003). p. 1648-1653.

Anexos

Anexo A - Termogramas dos carvões activados (Análise Imediata).



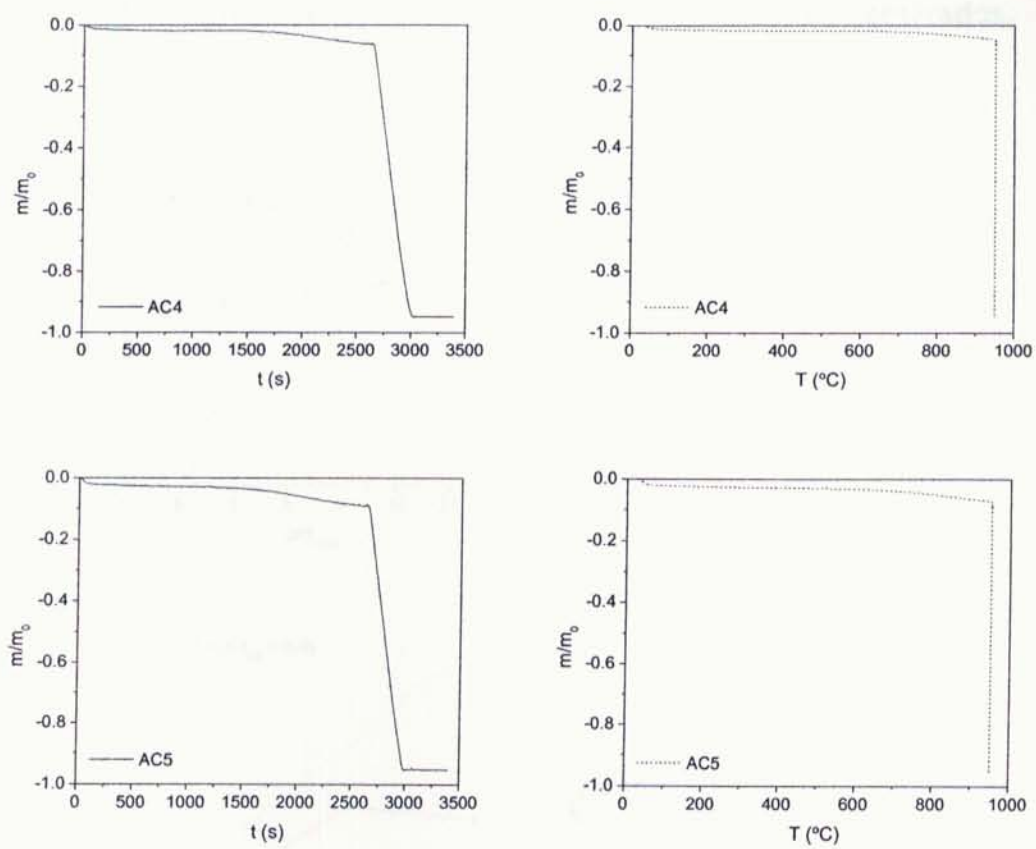
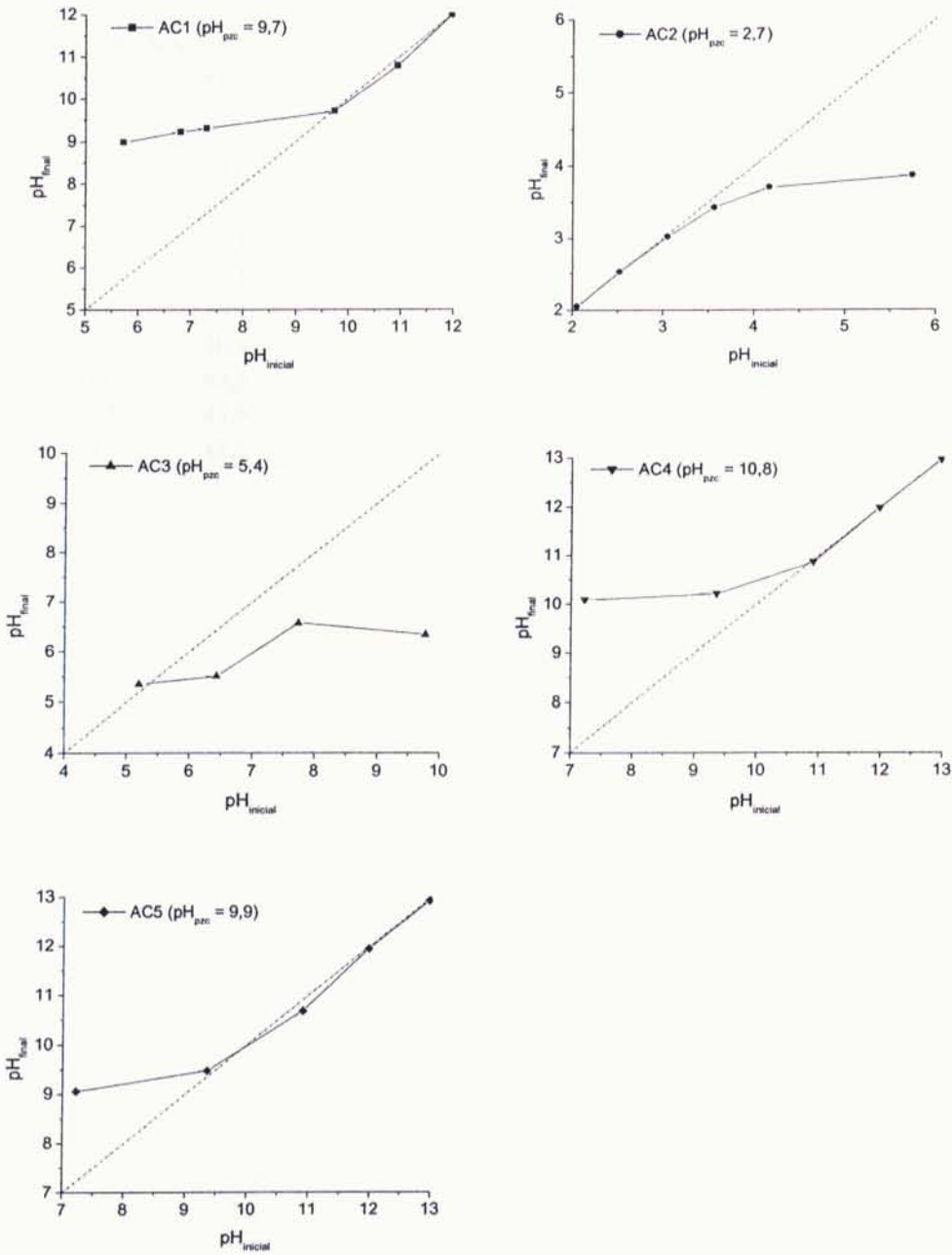


Figura A.1 Termogramas das amostras de carvão activado.

Anexo B - Curvas de determinação do pH_{pzc} dos carvões activados.**Figura B.1** Curvas de determinação do pH_{pzc} das amostras de carvão activado.

Anexo C - Cinéticas para determinação dos tempos de equilíbrio.

Tabela C.1 Resultados dos ensaios cinéticos para determinar tempos de equilíbrio.

| AC1/Ácido | | AC1/Reactivo | | AC1/Básico | |
|------------------|------------------|---------------------|------------------|-------------------|------------------|
| t (h) | % remoção de cor | t (h) | % remoção de cor | t (h) | % remoção de cor |
| 0 | 0,0 | 0 | 0,0 | 0 | 0,0 |
| 2 | 16,9 | 2 | 25,3 | 2 | 81,4 |
| 6 | 22,8 | 6 | 32,7 | 6 | 83,3 |
| 9 | 26,8 | 9 | 29,4 | 9 | 81,9 |
| 24 | 32,1 | 24 | 33,4 | 24 | 78,8 |
| 47 | 38,1 | 48 | 34,6 | 47 | 87,7 |
| 72 | 40,9 | 72 | 33,8 | 72 | 89,0 |
| 96 | 43,3 | 96 | 36,9 | 96 | 93,0 |
| 120 | 43,6 | 120 | 35,8 | 120 | 88,1 |
| 144 | 43,8 | 144 | 37,2 | 144 | 85,6 |

Anexo D - Resultados correspondentes às isotérmicas de equilíbrio de adsorção dos corantes em carvão activado e ajustes lineares às equações dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Corante Ácido

Tabela D.1 Equilíbrio AC1/corante ácido.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 200 | 4,71 | 195,29 | 0,02 | 1,55 | 5,27 |
| 300 | 44,22 | 255,78 | 0,17 | 3,79 | 5,54 |
| 400 | 115,89 | 284,11 | 0,41 | 4,75 | 5,65 |
| 500 | 205,33 | 294,67 | 0,70 | 5,32 | 5,69 |
| 600 | 300,23 | 299,77 | 1,00 | 5,70 | 5,70 |
| 700 | 397,57 | 302,43 | 1,31 | 5,99 | 5,71 |
| 1000 | 693,07 | 306,93 | 2,26 | 6,54 | 5,73 |

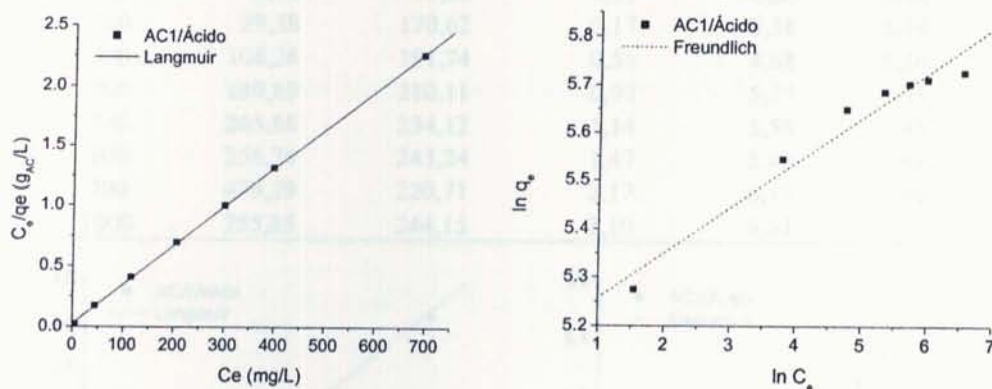


Figura D.1 Ajustes lineares para o sistema AC1/Ácido.

Tabela D.2 Equilíbrio AC2/corante ácido.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 100 | 10,33 | 89,67 | 0,12 | 2,34 | 4,50 |
| 200 | 76,12 | 123,88 | 0,61 | 4,33 | 4,82 |
| 250 | 115,27 | 134,73 | 0,86 | 4,75 | 4,90 |
| 300 | 139,35 | 160,65 | 0,87 | 4,94 | 5,08 |
| 400 | 234,31 | 165,69 | 1,41 | 5,46 | 5,11 |
| 500 | 329,83 | 170,17 | 1,94 | 5,80 | 5,14 |
| 600 | 427,41 | 172,59 | 2,48 | 6,06 | 5,15 |
| 700 | 517,90 | 182,10 | 2,84 | 6,25 | 5,20 |
| 1000 | 808,19 | 191,81 | 4,21 | 6,69 | 5,26 |

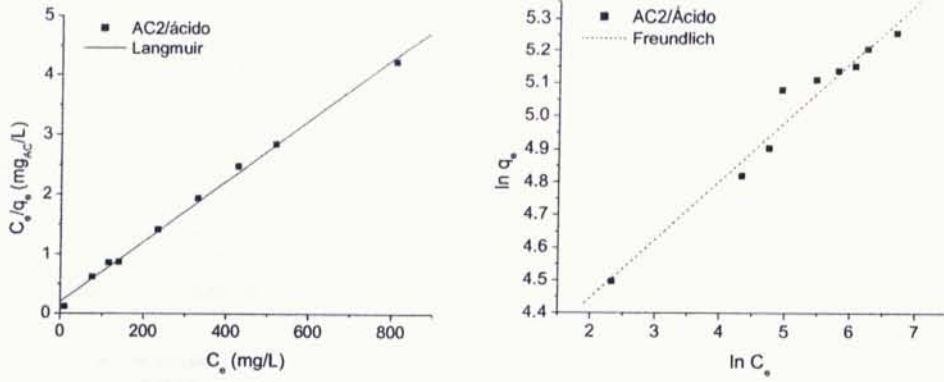


Figura D.2 Ajustes lineares para o sistema AC2/Ácido.

Tabela D.3 Equilíbrio AC3/corante ácido.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 100 | 0,70 | 99,30 | 0,01 | -0,35 | 4,60 |
| 200 | 29,38 | 170,62 | 0,17 | 3,38 | 5,14 |
| 300 | 108,26 | 191,74 | 0,56 | 4,68 | 5,26 |
| 400 | 189,89 | 210,11 | 0,90 | 5,25 | 5,35 |
| 500 | 265,88 | 234,12 | 1,14 | 5,58 | 5,46 |
| 600 | 356,76 | 243,24 | 1,47 | 5,88 | 5,49 |
| 700 | 479,29 | 220,71 | 2,17 | 6,17 | 5,40 |
| 1000 | 755,85 | 244,15 | 3,10 | 6,63 | 5,50 |

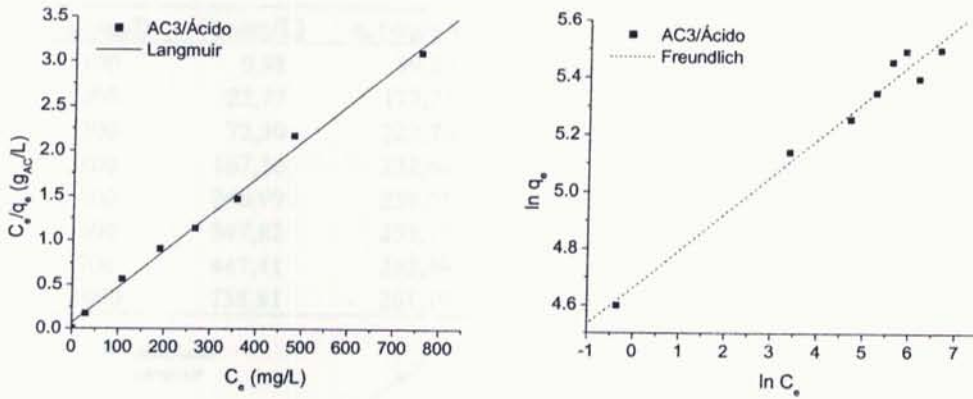


Figura D.3 Ajustes lineares para o sistema AC3/Ácido.

Tabela D.4 Equilíbrio AC4/corante ácido.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 200 | 3,00 | 197,00 | 0,02 | 1,10 | 5,28 |
| 300 | 39,22 | 260,78 | 0,15 | 3,67 | 5,56 |
| 400 | 118,68 | 281,32 | 0,42 | 4,78 | 5,64 |
| 500 | 192,09 | 307,91 | 0,62 | 5,26 | 5,73 |
| 600 | 280,94 | 319,06 | 0,88 | 5,64 | 5,77 |
| 700 | 378,28 | 321,72 | 1,18 | 5,94 | 5,77 |
| 1000 | 658,34 | 341,66 | 1,93 | 6,49 | 5,83 |

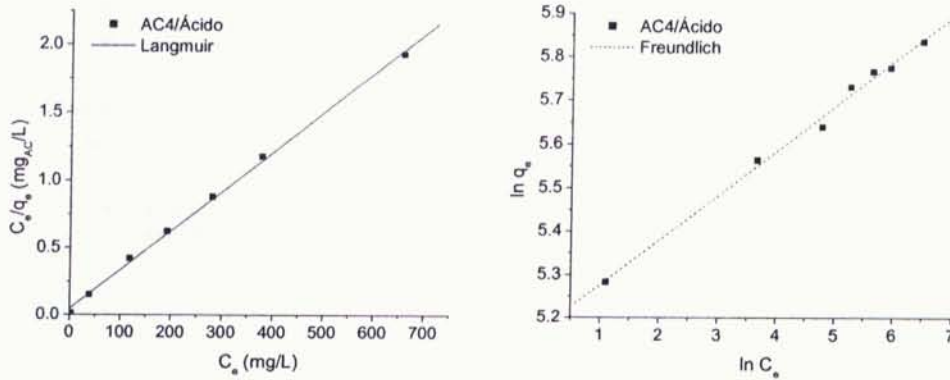


Figura D.4 Ajustes lineares para o sistema AC4/Ácido.

Tabela D.5 Equilíbrio AC5/corante ácido.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 100 | 0,98 | 99,02 | 0,01 | -0,02 | 4,60 |
| 200 | 22,77 | 177,23 | 0,13 | 3,13 | 5,18 |
| 300 | 72,30 | 227,70 | 0,32 | 4,28 | 5,43 |
| 400 | 167,36 | 232,64 | 0,72 | 5,12 | 5,45 |
| 500 | 240,99 | 259,01 | 0,93 | 5,48 | 5,56 |
| 600 | 347,82 | 252,18 | 1,38 | 5,85 | 5,53 |
| 700 | 447,41 | 252,59 | 1,77 | 6,10 | 5,53 |
| 1000 | 738,81 | 261,19 | 2,83 | 6,61 | 5,57 |

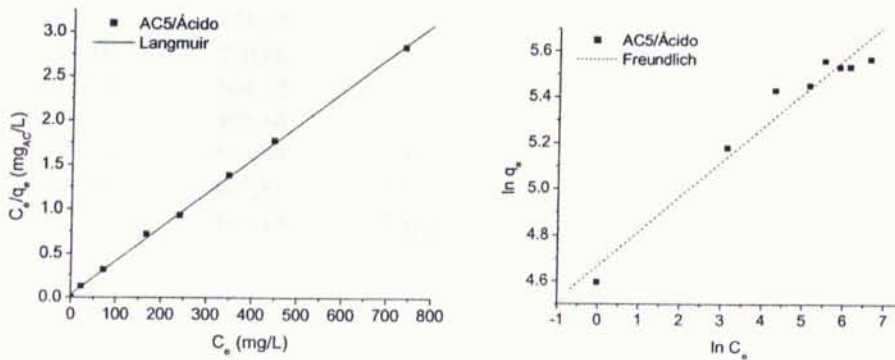


Figura D.5 Ajustes lineares para o sistema AC5/Ácido.

Corante Reactivo

Tabela D.6 Equilíbrio AC1/corante reativo.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 50 | 1,74 | 48,26 | 0,04 | 0,55 | 3,88 |
| 100 | 8,12 | 91,88 | 0,09 | 2,09 | 4,52 |
| 200 | 50,41 | 149,59 | 0,34 | 3,92 | 5,01 |
| 300 | 142,32 | 157,68 | 0,90 | 4,96 | 5,06 |
| 400 | 237,13 | 162,87 | 1,46 | 5,47 | 5,09 |
| 500 | 320,95 | 179,05 | 1,79 | 5,77 | 5,19 |
| 600 | 419,62 | 180,38 | 2,33 | 6,04 | 5,20 |
| 700 | 522,36 | 177,64 | 2,94 | 6,26 | 5,18 |
| 800 | 611,04 | 188,96 | 3,23 | 6,42 | 5,24 |
| 1000 | 811,39 | 188,61 | 4,30 | 6,70 | 5,24 |

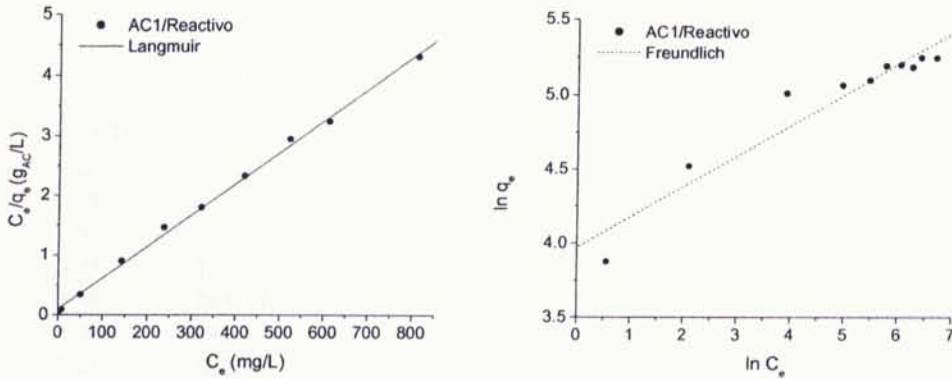


Figura D.6 Ajustes lineares para o sistema AC1/Reativo.

Tabela D.7 Equilíbrio AC2/corante reativo.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 50 | 1,45 | 48,55 | 0,03 | 0,37 | 3,88 |
| 100 | 14,35 | 85,65 | 0,17 | 2,66 | 4,45 |
| 200 | 89,56 | 110,44 | 0,81 | 4,49 | 4,70 |
| 300 | 174,55 | 125,45 | 1,39 | 5,16 | 4,83 |
| 400 | 270,86 | 129,14 | 2,10 | 5,60 | 4,86 |
| 500 | 364,15 | 135,85 | 2,68 | 5,90 | 4,91 |
| 600 | 460,60 | 139,40 | 3,30 | 6,13 | 4,94 |
| 700 | 553,99 | 146,01 | 3,79 | 6,32 | 4,98 |
| 800 | 642,83 | 157,17 | 4,09 | 6,47 | 5,06 |
| 1000 | 846,13 | 153,87 | 5,50 | 6,74 | 5,04 |

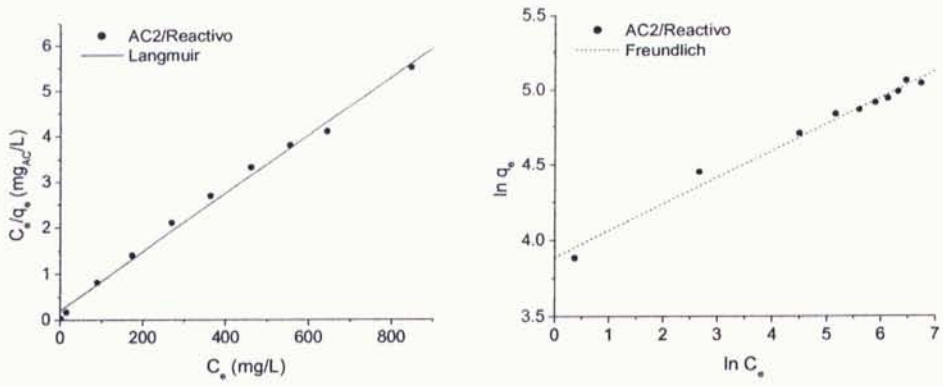


Figura D.7 Ajustes lineares para o sistema AC2/Reactivo.

Tabela D.8 Equilíbrio AC3/corante reactivo.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 50 | 0,30 | 49,70 | 0,01 | -1,21 | 3,91 |
| 100 | 6,75 | 93,25 | 0,07 | 1,91 | 4,54 |
| 200 | 55,62 | 144,38 | 0,39 | 4,02 | 4,97 |
| 300 | 145,03 | 154,97 | 0,94 | 4,98 | 5,04 |
| 400 | 234,33 | 165,67 | 1,41 | 5,46 | 5,11 |
| 500 | 331,45 | 168,55 | 1,97 | 5,80 | 5,13 |
| 700 | 522,54 | 177,46 | 2,94 | 6,26 | 5,18 |
| 800 | 608,82 | 191,18 | 3,18 | 6,41 | 5,25 |
| 1000 | 794,33 | 205,67 | 3,86 | 6,68 | 5,33 |

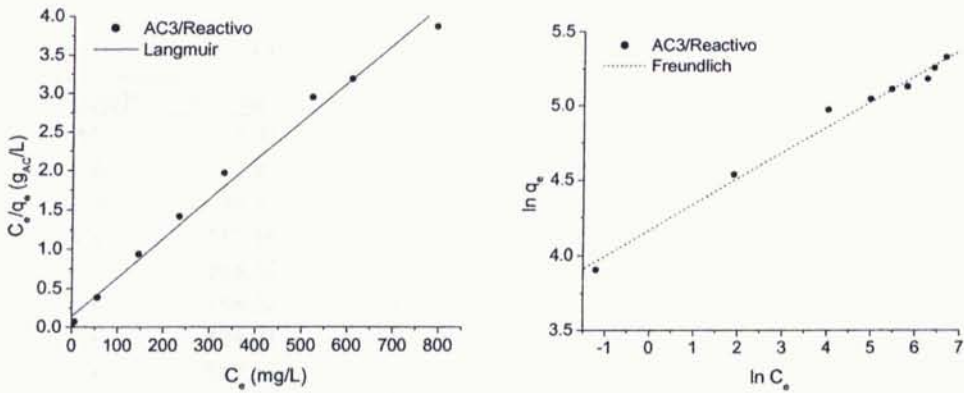
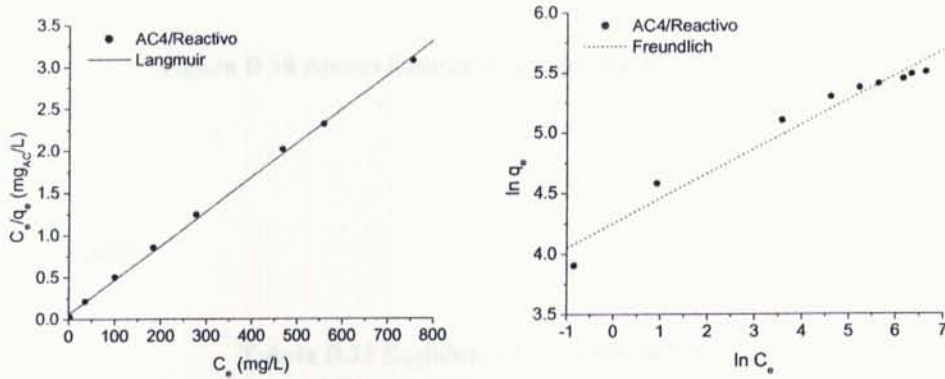


Figura D.8 Ajustes lineares para o sistema AC3/Reactivo.

Tabela D.9 Equilíbrio AC4/corante reativo.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 50 | 0,43 | 49,57 | 0,01 | -0,84 | 3,90 |
| 100 | 2,53 | 97,47 | 0,03 | 0,93 | 4,58 |
| 200 | 35,60 | 164,40 | 0,22 | 3,57 | 5,10 |
| 300 | 100,50 | 199,50 | 0,50 | 4,61 | 5,30 |
| 400 | 184,27 | 215,73 | 0,85 | 5,22 | 5,37 |
| 500 | 277,05 | 222,95 | 1,24 | 5,62 | 5,41 |
| 700 | 467,89 | 232,11 | 2,02 | 6,15 | 5,45 |
| 800 | 558,60 | 241,40 | 2,31 | 6,33 | 5,49 |
| 1000 | 754,55 | 245,45 | 3,07 | 6,63 | 5,50 |

**Figura D.9** Ajustes lineares para o sistema AC4/Reativo.**Tabela D.10** Equilíbrio AC5/corante reativo.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 50 | 1,01 | 48,99 | 0,02 | 0,01 | 3,89 |
| 100 | 2,41 | 97,59 | 0,02 | 0,88 | 4,58 |
| 200 | 39,32 | 160,68 | 0,24 | 3,67 | 5,08 |
| 300 | 117,16 | 182,84 | 0,64 | 4,76 | 5,21 |
| 400 | 204,52 | 195,48 | 1,05 | 5,32 | 5,28 |
| 500 | 298,28 | 201,72 | 1,48 | 5,70 | 5,31 |
| 700 | 494,03 | 205,97 | 2,40 | 6,20 | 5,33 |
| 800 | 587,53 | 212,47 | 2,77 | 6,38 | 5,36 |
| 1000 | 773,82 | 226,18 | 3,42 | 6,65 | 5,42 |

Figura D.10 Ajustes lineares para o sistema AC5/Reativo.

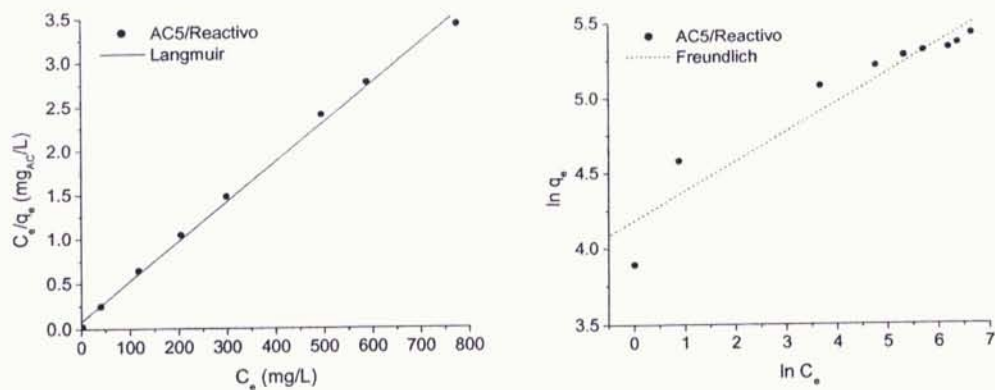


Figura D.10 Ajustes lineares para o sistema AC5/Reactivo.

Corante Básico

Tabela D.11 Equilíbrio AC1/corante básico.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 400 | 0,59 | 399,41 | 0,00 | -0,52 | 5,99 |
| 500 | 4,40 | 495,60 | 0,01 | 1,48 | 6,21 |
| 600 | 78,34 | 521,66 | 0,15 | 4,36 | 6,26 |
| 700 | 150,13 | 549,87 | 0,27 | 5,01 | 6,31 |
| 800 | 260,78 | 539,22 | 0,48 | 5,56 | 6,29 |
| 900 | 353,64 | 546,36 | 0,65 | 5,87 | 6,30 |

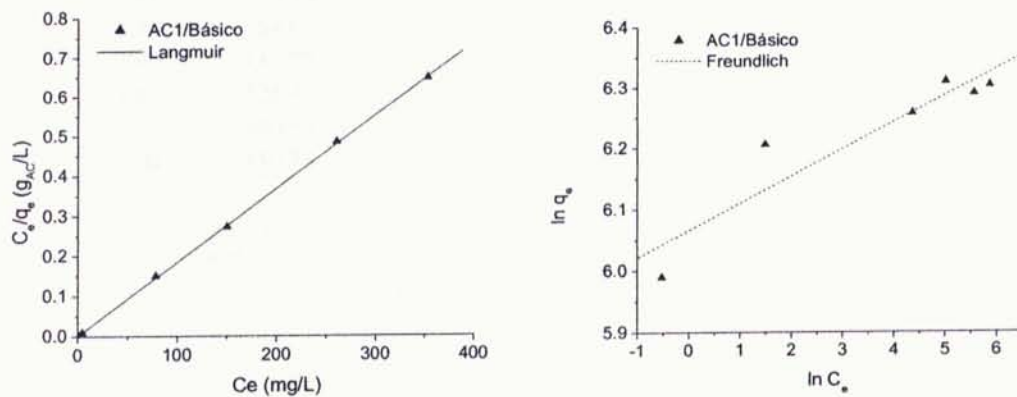


Figura D.11 Ajustes lineares para o sistema AC1/Básico.

Tabela D.12 Equilíbrio AC2/corante básico.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 400 | 0,39 | 399,61 | 0,00 | -0,95 | 5,99 |
| 500 | 0,95 | 499,05 | 0,00 | -0,05 | 6,21 |
| 600 | 10,22 | 589,78 | 0,02 | 2,32 | 6,38 |
| 700 | 87,34 | 612,66 | 0,14 | 4,47 | 6,42 |
| 800 | 171,11 | 628,89 | 0,27 | 5,14 | 6,44 |
| 1000 | 366,51 | 633,49 | 0,58 | 5,90 | 6,45 |

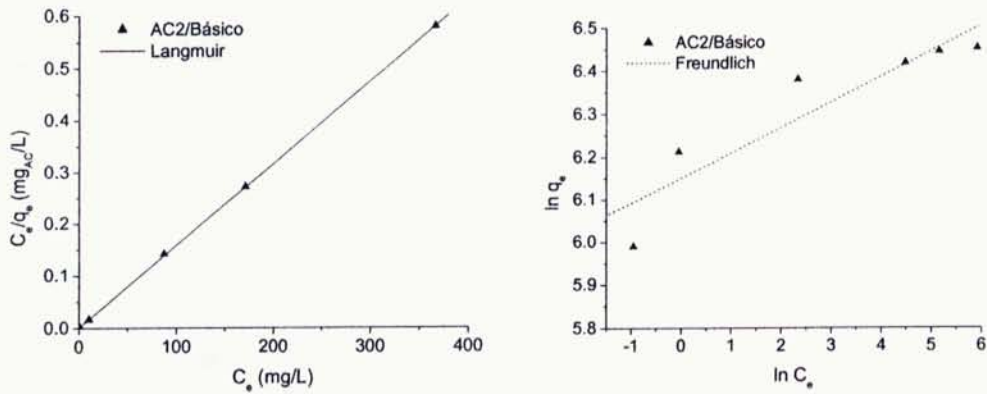


Figura D.12 Ajustes lineares para o sistema AC2/Básico.

Tabela D.13 Equilíbrio AC3/corante básico.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 400 | 0,80 | 399,20 | 0,00 | -0,22 | 5,99 |
| 500 | 5,74 | 494,26 | 0,01 | 1,75 | 6,20 |
| 600 | 64,92 | 535,08 | 0,12 | 4,17 | 6,28 |
| 700 | 139,73 | 560,27 | 0,25 | 4,94 | 6,33 |
| 800 | 228,43 | 571,57 | 0,40 | 5,43 | 6,35 |
| 900 | 340,96 | 559,04 | 0,61 | 5,83 | 6,33 |
| 1000 | 430,75 | 569,25 | 0,76 | 6,07 | 6,34 |

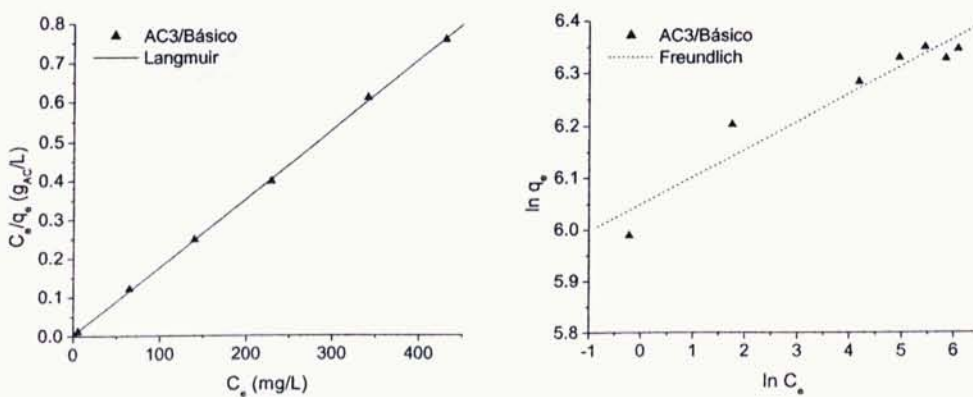


Figura D.13 Ajustes lineares para o sistema AC3/Básico.

Tabela D.14 Equilíbrio AC4/corante básico.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 400 | 0,38 | 399,62 | 0,00 | -0,96 | 5,99 |
| 500 | 0,81 | 499,19 | 0,00 | -0,21 | 6,21 |
| 600 | 2,73 | 597,27 | 0,00 | 1,01 | 6,39 |
| 700 | 30,33 | 669,67 | 0,05 | 3,41 | 6,51 |
| 800 | 108,26 | 691,74 | 0,16 | 4,68 | 6,54 |
| 900 | 198,53 | 701,47 | 0,28 | 5,29 | 6,55 |
| 1000 | 285,76 | 714,24 | 0,40 | 5,66 | 6,57 |

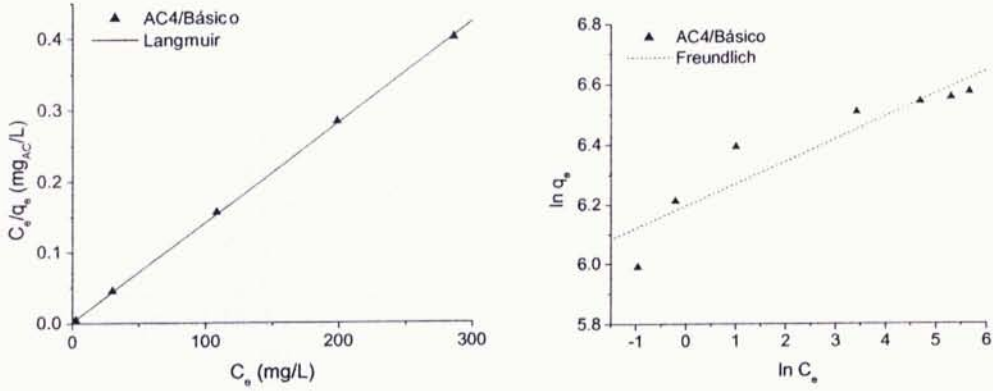


Figura D.14 Ajustes lineares para o sistema AC4/Básico.

Tabela D.15 Equilíbrio AC5/corante básico.

| C_0 (mg/l) | C_e (mg/L) | q_e (mg/g _{AC}) | C_e/q_e (g _{AC} /L) | $\ln C_e$ | $\ln q_e$ |
|--------------|--------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|
| 400 | 0,27 | 399,73 | 0,00 | -1,29 | 5,99 |
| 500 | 0,48 | 499,52 | 0,00 | -0,74 | 6,21 |
| 600 | 2,86 | 597,14 | 0,00 | 1,05 | 6,39 |
| 700 | 66,44 | 633,56 | 0,10 | 4,20 | 6,45 |
| 800 | 116,66 | 683,34 | 0,17 | 4,76 | 6,53 |
| 900 | 226,04 | 673,96 | 0,34 | 5,42 | 6,51 |
| 1000 | 319,84 | 680,16 | 0,47 | 5,77 | 6,52 |

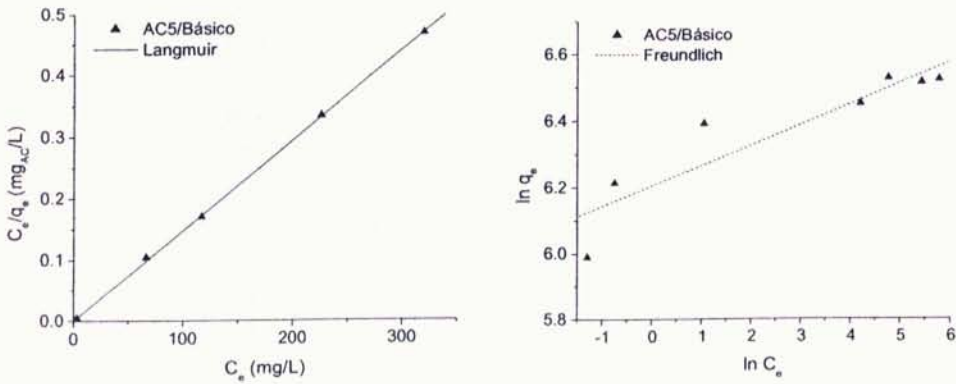


Figura D.15 Ajustes lineares para o sistema AC5/Básico.

Anexo E - Resultados experimentais correspondentes aos ensaios cinéticos.

Tabela E.1 Adsorção do corante ácido em AC1.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 1 | 0,8546 | 1 | 0,8726 | 1 | 0,8859 |
| 3 | 0,8446 | 3 | 0,8680 | 3 | 0,8896 |
| 4 | 0,8413 | 4 | 0,8583 | 15 | 0,8910 |
| 8 | 0,8477 | 8 | 0,8603 | 20 | 0,8840 |
| 20 | 0,8121 | 10 | 0,8496 | 30 | 0,8847 |
| 30 | 0,8184 | 20 | 0,8438 | 60 | 0,8800 |
| 60 | 0,7930 | 30 | 0,8380 | 90 | 0,8699 |
| 75 | 0,7855 | 60 | 0,8397 | | |
| 90 | 0,7931 | 90 | 0,8311 | | |

| $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 |
|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,926 | 10 | 0,862 | 10 | 0,849 |
| 20 | 0,913 | 20 | 0,833 | 20 | 0,849 |
| 40 | 0,902 | 40 | 0,820 | 60 | 0,851 |
| 60 | 0,901 | 60 | 0,795 | 90 | 0,830 |
| 90 | 0,924 | 90 | 0,816 | | |

Tabela E.2 Adsorção do corante reactivo em AC1.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|---------|--------------------------|---------|--------------------------|---------|
| $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 1 | 0,9351 | 1 | 0,9545 | 1 | 0,9466 |
| 3 | 0,9260 | 2 | 0,9464 | 2 | 0,9626 |
| 4 | 0,9196 | 3 | 0,9341 | 3 | 0,9375 |
| 6 | 0,9237 | 6 | 0,9333 | 4 | 0,9377 |
| 8 | 0,9141 | 8 | 0,9275 | 8 | 0,9272 |
| 10 | 0,9288 | 15 | 0,9037 | 10 | 0,9386 |
| 15 | 0,9177 | 20 | 0,9189 | 20 | 0,9093 |
| 20 | 0,9070 | 30 | 0,8959 | 30 | 0,8973 |
| 30 | 0,8880 | 60 | 0,8673 | 60 | 0,8714 |
| 60 | 0,8505 | 90 | 0,8537 | 90 | 0,8496 |
| 90 | 0,8225 | | | | |

| $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 |
|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,981 | 10 | 0,956 | 10 | 0,994 |
| 20 | 0,983 | 20 | 0,956 | 20 | 0,951 |
| 40 | 0,873 | 40 | 0,871 | 40 | 0,929 |
| 60 | 0,938 | 60 | 0,875 | 60 | 0,936 |
| 90 | 0,917 | 90 | 0,962 | 90 | 0,946 |

Tabela E.3 Adsorção do corante básico em AC1.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,8317 | 0,5 | 0,8425 | 0,5 | 0,8567 |
| 1 | 0,8221 | 1 | 0,8076 | 1 | 0,8497 |
| 2 | 0,7764 | 2 | 0,8006 | 2 | 0,8175 |
| 3 | 0,7229 | 3 | 0,7715 | 3 | 0,8133 |
| 4 | 0,6942 | 4 | 0,7437 | 4 | 0,7826 |
| 6 | 0,6276 | 6 | 0,6952 | 6 | 0,7534 |
| 8 | 0,5439 | 8 | 0,6336 | 8 | 0,7171 |
| 10 | 0,5535 | 10 | 0,5981 | 10 | 0,7193 |
| 15 | 0,4253 | 15 | 0,5644 | 15 | 0,6570 |
| 20 | 0,3682 | 20 | 0,4898 | 20 | 0,6576 |
| 30 | 0,2642 | 30 | 0,4145 | 30 | 0,5905 |
| 60 | 0,0912 | 60 | 0,2483 | 60 | 0,4670 |
| 90 | 0,0330 | 90 | 0,1499 | 90 | 0,3830 |
| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,590 | 10 | 0,713 | 10 | 0,711 |
| 20 | 0,435 | 20 | 0,539 | 20 | 0,635 |
| 40 | 0,309 | 40 | 0,403 | 40 | 0,555 |
| 60 | 0,193 | 60 | 0,318 | 90 | 0,478 |
| 90 | 0,123 | 90 | 0,228 | | |

Tabela E.4 Ozonização do corante ácido.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,7505 | 0,5 | 0,7814 | 1 | 0,7842 |
| 1 | 0,4808 | 1 | 0,6463 | 2 | 0,6003 |
| 2 | 0,2168 | 2 | 0,4225 | 3 | 0,4281 |
| 3 | 0,1136 | 3 | 0,2608 | 4 | 0,3188 |
| 4 | 0,0704 | 5 | 0,1243 | 5 | 0,2299 |
| 5 | 0,0486 | 6 | 0,0922 | 6 | 0,1727 |
| 6 | 0,0351 | 8 | 0,0574 | 8 | 0,1076 |
| 8 | 0,0169 | 10 | 0,0399 | 10 | 0,0747 |
| 10 | 0,0085 | 12 | 0,0263 | 15 | 0,0376 |
| 15 | 0,0016 | 15 | 0,0151 | 20 | 0,0203 |
| 20 | 0,0006 | 20 | 0,0049 | 30 | 0,0057 |
| 30 | 0,0006 | 30 | 0,0009 | 40 | 0,0025 |
| | | 40 | 0,0009 | | |
| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,925 | 10 | 0,973 | 10 | 0,973 |
| 20 | 0,800 | 20 | 0,904 | 20 | 0,934 |
| 40 | 0,720 | 40 | 0,827 | 40 | 0,856 |
| 60 | 0,599 | 60 | 0,665 | 60 | 0,774 |
| 90 | 0,582 | 90 | 0,662 | 90 | 0,701 |

Tabela E.5 Ozonização do corante reactivo.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,8222 | 0,5 | 0,8548 | 0,5 | 0,8972 |
| 1 | 0,6769 | 1 | 0,7376 | 1 | 0,8155 |
| 2 | 0,4795 | 2 | 0,5371 | 2 | 0,6810 |
| 3 | 0,3249 | 3 | 0,3930 | 3 | 0,5540 |
| 4 | 0,2158 | 4 | 0,2913 | 4 | 0,4173 |
| 5 | 0,1393 | 5 | 0,2094 | 5 | 0,3460 |
| 6 | 0,0825 | 6 | 0,1435 | 6 | 0,2769 |
| 7 | 0,0493 | 8 | 0,0660 | 8 | 0,1746 |
| 8 | 0,0281 | 10 | 0,0281 | 10 | 0,1018 |
| 10 | 0,0100 | 15 | 0,0061 | 12 | 0,0577 |
| 15 | 0,0056 | | | 15 | 0,0239 |
| | | | | 20 | 0,0057 |
| | | | | 30 | 0,0024 |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| - | - | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| - | - | 10 | 0,809 | 20 | 0,870 |
| - | - | 20 | 0,656 | 40 | 0,669 |
| - | - | 40 | 0,567 | 60 | 0,603 |
| - | - | 90 | 0,517 | 90 | 0,566 |

Tabela E.6 Ozonização do corante básico.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,7576 | 1 | 0,6813 | 1 | 0,7879 |
| 1 | 0,5456 | 2 | 0,4707 | 2 | 0,6417 |
| 2 | 0,2646 | 3 | 0,2760 | 3 | 0,5117 |
| 3 | 0,1086 | 4 | 0,1567 | 4 | 0,3789 |
| 4 | 0,0319 | 5 | 0,0792 | 5 | 0,2733 |
| 5 | 0,0055 | 6 | 0,0326 | 6 | 0,1834 |
| 6 | 0,0016 | 7 | 0,0100 | 8 | 0,0612 |
| 8 | 0,0001 | 8 | 0,0027 | 10 | 0,0126 |
| | | 10 | 0,0002 | 12 | 0,0025 |
| | | 12 | 0,0002 | 15 | 0,0006 |
| | | | | 20 | 0,0003 |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,907 | 10 | 0,926 | 10 | 0,851 |
| 20 | 0,877 | 20 | 0,869 | 20 | 0,824 |
| 40 | 0,808 | 40 | 0,826 | 40 | 0,775 |
| 60 | 0,827 | 60 | 0,829 | 60 | 0,744 |
| 90 | 0,842 | 90 | 0,852 | 90 | 0,735 |

Tabela E.7 Ozonização na presença de ACI do corante ácido.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,5768 | 0,5 | 0,5775 | 1 | 0,5410 |
| 1 | 0,4114 | 1 | 0,5114 | 2 | 0,4606 |
| 2 | 0,1878 | 2 | 0,3662 | 3 | 0,3312 |
| 3 | 0,0965 | 3 | 0,2267 | 4 | 0,2556 |
| 4 | 0,0635 | 4 | 0,1538 | 5 | 0,1829 |
| 5 | 0,0437 | 5 | 0,1092 | 6 | 0,1388 |
| 6 | 0,0308 | 6 | 0,0824 | 8 | 0,0869 |
| 8 | 0,0157 | 8 | 0,0548 | 10 | 0,0630 |
| 10 | 0,0075 | 10 | 0,0351 | 15 | 0,0323 |
| 12 | 0,0042 | 15 | 0,0147 | 20 | 0,0163 |
| 15 | 0,0026 | 20 | 0,0056 | 30 | 0,0042 |
| | | 30 | 0,0015 | | |
| $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 |
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,872 | 10 | 0,870 | 10 | 0,916 |
| 20 | 0,692 | 20 | 0,768 | 20 | 0,860 |
| 40 | 0,497 | 40 | 0,662 | 40 | 0,714 |
| 60 | 0,416 | 60 | 0,521 | 60 | 0,602 |
| 90 | 0,355 | 90 | 0,411 | 90 | 0,469 |

Tabela E.8 Ozonização na presença de ACI do corante reactivo.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 | $t \text{ (min)}$ | C/C_0 |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,7489 | 0,5 | 0,7575 | 0,5 | 0,8196 |
| 1 | 0,6008 | 1 | 0,6609 | 1 | 0,7449 |
| 2 | 0,3703 | 2 | 0,4856 | 2 | 0,6035 |
| 3 | 0,2439 | 3 | 0,3757 | 3 | 0,4451 |
| 4 | 0,1596 | 4 | 0,2642 | 4 | 0,3508 |
| 5 | 0,1020 | 5 | 0,1892 | 5 | 0,2655 |
| 6 | 0,0592 | 7 | 0,1033 | 6 | 0,2098 |
| 7 | 0,0392 | 8 | 0,0716 | 8 | 0,1142 |
| 8 | 0,0293 | 10 | 0,0355 | 10 | 0,0637 |
| 10 | 0,0242 | 15 | 0,0136 | 12 | 0,0311 |
| | | | | 15 | 0,0139 |
| | | | | 20 | 0,0092 |
| | | | | 30 | 0,0073 |
| $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 | $t \text{ (min)}$ | TOC/TOC_0 |
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,892 | 10 | 0,766 | 10 | 0,827 |
| 20 | 0,684 | 20 | 0,619 | 20 | 0,618 |
| 40 | 0,632 | 40 | 0,538 | 40 | 0,489 |
| 60 | 0,515 | 60 | 0,438 | 60 | 0,449 |
| 90 | 0,433 | 90 | 0,371 | 90 | 0,367 |

Tabela E.9 Ozonização na presença de AC1 do corante reactivo básico.

| $C_0 = 50 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ | | $C_0 = 150 \text{ mg/L}$ | |
|-------------------------|------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,5981 | 0,5 | 0,6880 | 1 | 0,6392 |
| 1 | 0,4138 | 1 | 0,6045 | 2 | 0,4442 |
| 2 | 0,2224 | 2 | 0,3754 | 3 | 0,3248 |
| 3 | 0,0812 | 3 | 0,2211 | 4 | 0,1968 |
| 4 | 0,0193 | 4 | 0,1275 | 5 | 0,1139 |
| 5 | 0,0036 | 5 | 0,0611 | 6 | 0,0556 |
| 6 | 0,0021 | 6 | 0,0242 | 8 | 0,0084 |
| 8 | 0,0008 | 8 | 0,0035 | 10 | 0,0011 |
| | | 10 | 0,0010 | 12 | 0,0003 |
| | | 12 | 0,0007 | 15 | 0,0001 |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,650 | 10 | 0,706 | 10 | 0,685 |
| 20 | 0,527 | 20 | 0,642 | 20 | 0,578 |
| 40 | 0,488 | 40 | 0,526 | 40 | 0,493 |
| 60 | 0,449 | 60 | 0,488 | 60 | 0,504 |
| 90 | 0,438 | 90 | 0,465 | 90 | 0,488 |

Tabela E.10 Adsorção dos corantes em AC2 ($C_0=100 \text{ mg/L}$).

| Corante ácido | | Corante reactivo | | Corante básico | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 1 | 0,9170 | 1 | 0,9587 | 0,5 | 0,8174 |
| 2 | 0,9163 | 3 | 0,9463 | 1 | 0,8198 |
| 6 | 0,9125 | 4 | 0,9404 | 2 | 0,8150 |
| 8 | 0,9087 | 6 | 0,9399 | 3 | 0,7419 |
| 10 | 0,9127 | 8 | 0,9498 | 4 | 0,7621 |
| 15 | 0,8997 | 10 | 0,9478 | 6 | 0,7450 |
| 20 | 0,9033 | 20 | 0,9346 | 8 | 0,7451 |
| 30 | 0,8997 | 30 | 0,9065 | 10 | 0,7024 |
| 60 | 0,8912 | 60 | 0,8944 | 15 | 0,6611 |
| 90 | 0,8730 | 90 | 0,8815 | 20 | 0,6251 |
| | | | | 30 | 0,5699 |
| | | | | 60 | 0,4461 |
| | | | | 90 | 0,3684 |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,965 | 90 | 0,938 | 90 | 0,521 |
| 20 | 0,983 | | | | |
| 40 | 0,979 | | | | |
| 60 | 0,955 | | | | |
| 90 | 0,955 | | | | |

Tabela E.11 Adsorção dos corantes em AC4 ($C_0=100$ mg/L).

| Corante ácido | | Corante reactivo | | Corante básico | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 1 | 0,8916 | 1 | 0,9443 | 0,5 | 0,8738 |
| 30 | 0,8855 | 2 | 0,9346 | 1 | 0,8691 |
| 60 | 0,8716 | 3 | 0,9399 | 2 | 0,8211 |
| 90 | 0,8672 | 4 | 0,9259 | 3 | 0,7795 |
| | | 8 | 0,9206 | 4 | 0,7524 |
| | | 20 | 0,9152 | 6 | 0,7135 |
| | | 30 | 0,8956 | 8 | 0,6610 |
| | | 60 | 0,8454 | 10 | 0,6303 |
| | | 90 | 0,8232 | 15 | 0,5491 |
| | | | | 20 | 0,4672 |
| | | | | 30 | 0,4095 |
| | | | | 60 | 0,2214 |
| | | | | 90 | 0,1335 |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | - | - | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,906 | - | - | 90 | 0,353 |
| 20 | 0,838 | - | - | - | - |
| 40 | 0,874 | - | - | - | - |
| 60 | 0,857 | - | - | - | - |
| 90 | 0,873 | - | - | - | - |

Tabela E.12 Ozonização dos corantes na presença de AC2 ($C_0 = 100$ mg/L).

| Corante ácido | | Corante reactivo | | Corante básico | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,7607 | 0,5 | 0,8280 | 0,5 | 0,7641 |
| 1 | 0,6114 | 1 | 0,7523 | 1 | 0,6357 |
| 2 | 0,3799 | 2 | 0,5197 | 2 | 0,4656 |
| 3 | 0,2308 | 3 | 0,3967 | 3 | 0,2760 |
| 4 | 0,1552 | 4 | 0,2922 | 4 | 0,1851 |
| 5 | 0,1081 | 5 | 0,2109 | 5 | 0,1027 |
| 7 | 0,0673 | 6 | 0,1479 | 6 | 0,0538 |
| 8 | 0,0549 | 8 | 0,0648 | 8 | 0,0137 |
| 10 | 0,0387 | 10 | 0,0585 | 10 | 0,0047 |
| 12 | 0,0278 | 12 | 0,0323 | 12 | 0,0031 |
| 15 | 0,0173 | 15 | 0,0181 | | |
| 20 | 0,0097 | 20 | 0,0151 | | |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,865 | 10 | 0,818 | 10 | 0,944 |
| 20 | 0,803 | 20 | 0,656 | 20 | 0,887 |
| 40 | 0,663 | 40 | 0,538 | 40 | 0,778 |
| 60 | 0,579 | 60 | 0,501 | 60 | 0,776 |
| 90 | 0,495 | 90 | 0,489 | 90 | 0,752 |

Tabela E.13 Ozonização dos corantes na presença de AC4 ($C_0 = 100$ mg/L).

| Corante ácido | | Corante reactivo | | Corante básico | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|
| t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ | t (min) | C/C ₀ |
| 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 | 0 | 1,0000 |
| 0,5 | 0,7932 | 0,5 | 0,7914 | 0,5 | 0,6390 |
| 1 | 0,6309 | 1 | 0,7039 | 1 | 0,4753 |
| 2 | 0,4126 | 2 | 0,4966 | 2 | 0,3507 |
| 3 | 0,2804 | 3 | 0,3729 | 3 | 0,2412 |
| 4 | 0,1891 | 4 | 0,2724 | 4 | 0,1393 |
| 5 | 0,1355 | 5 | 0,1844 | 5 | 0,0805 |
| 6 | 0,1035 | 6 | 0,1387 | 7 | 0,0229 |
| 8 | 0,0685 | 8 | 0,0695 | 8 | 0,0126 |
| 10 | 0,0505 | 10 | 0,0325 | 10 | 0,0049 |
| 12 | 0,0373 | 12 | 0,0188 | 12 | 0,0032 |
| 15 | 0,0238 | 15 | 0,0119 | | |
| 20 | 0,0126 | 20 | 0,0116 | | |
| 30 | 0,0059 | | | | |

| t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ | t (min) | TOC/TOC ₀ |
|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|
| 0 | 1,000 | 0 | 1,000 | 0 | 1,000 |
| 10 | 0,877 | 10 | 0,718 | 10 | 0,506 |
| 20 | 0,751 | 20 | 0,533 | 20 | 0,496 |
| 40 | 0,588 | 40 | 0,435 | 40 | 0,414 |
| 60 | 0,429 | 60 | 0,368 | 60 | 0,336 |
| 90 | 0,292 | 90 | 0,309 | 90 | 0,296 |





FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000079733