



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

ZULEIKA BEZERRA PINHEIRO

ESTUDOS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA DE CORANTES
INDUSTRIAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA

FORTALEZA – CEARÁ

2012



ZULEIKA BEZERRA PINHEIRO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA DE CORANTES
INDUSTRIAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA – CEARÁ

2012

P654e Pinheiro, Zuleika Bezerra.
Estudos de adsorção e oxidação avançada de corantes industriais em solução aquosa / Zuleika Bezerra Pinheiro. - 2012.
89 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2012.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

1. Corantes industriais. 2. Adsorção. 3. Al-MCM-41, POAs. 4. Degradação. 5. Cinética. I. Título.

CDD 628

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P654e Pinheiro, Zuleika Bezerra.
Estudos de adsorção e oxidação avançada de corantes industriais em solução aquosa / Zuleika Bezerra Pinheiro. - 2012.
89 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2012.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

1. Corantes industriais. 2. Adsorção. 3. Al-MCM-41, POAs. 4. Degradação. 5. Cinética. I. Título.

CDD 628

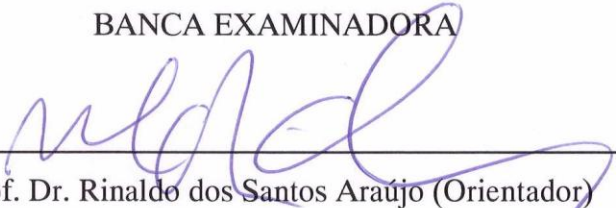
ZULEIKA BEZERRA PINHEIRO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO E OXIDAÇÃO AVANÇADA DE CORANTES
INDUSTRIAIS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 27/12/2012

BANCA EXAMINADORA



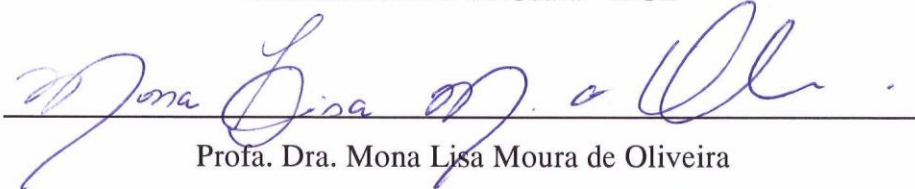
Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)

Instituto Federal do Ceará - IFCE



Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

Instituto Federal do Ceará - IFCE



Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira

Universidade de Fortaleza - UNIFOR

A minha querida e amada mãe, que sempre olhou por mim de onde ela está e sei que essa vitória também é dela e aos meus queridos familiares, que sempre acreditaram no meu potencial me apoiando com palavras de incentivo e motivação.

“Apesar dos nossos defeitos, precisamos enxergar que somos pérolas únicas no teatro da vida e entender que não existem pessoas de sucesso e pessoas fracassadas. O que existem são pessoas que lutam pelos seus sonhos ou desistem deles.”

Augusto Cury.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus e Pai por todas as coisas boas que vivi, porque sei que o bem apenas dele é que vem. O que vivi de ruim em minha vida foi por ignorância ou desacerto, contudo escolha minha, mas a felicidade eu só devo a ele.

Ao meu querido e amado orientador prof. Dr. Rinaldo Araújo pelo carinho, amizade e dedicação, e por não desistir de mim, quando ninguém mais teria continuado.

Aos meus queridos e amados pais, pela dádiva da vida e em especial ao meu pai Antero que mesmo distante nunca deixou de acreditar na minha capacidade.

A minha madrinha Claudete e meu padrinho José Cândido, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e que sem eles eu não teria chegado até aqui.

A minha amada Gera, minha conselheira, minha mãe, minha irmã, meu espelho, minha inspiração, não tenho palavras para decifrar tamanho amor.

A Goinha, por não me deixar desistir nunca, por sempre me transmitir paz e sabedoria, pelos seus ensinamentos e palavras de consolo.

As Tias Jacinta e Tereza, mães que Deus me deixou aqui na Terra após levar a minha verdadeira mãe, pois sem vocês não sei o que seria de mim.

A minha irmã Érika e meu cunhado Irandir que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me dando forças para nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus lindos e amados sobrinhos Beatriz e Gustavo, que com seus gestos simples de amor conseguem arrancar meu sorriso de onde eu não conseguia mais tirar.

Aos meus tios e primos por sempre estarem presentes em minha vida, em especial a Laryssa, que sempre esteve ao meu lado dividindo os momentos de alegria e tristeza

A toda a equipe do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) pelo apoio na execução deste trabalho, pela convivência e pelos momentos de descontração, em especial a Mayara (May) e o Ivan (Didi) por sempre me aconselharem e me ajudarem nos momentos difíceis.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental (PGTGA) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) pela oportunidade, e em especial ao Laboratório de Tecnologia Química que abriu as portas para execução deste trabalho.

Aos meus queridos e amados amigos do LATAM, com os quais dividi vários momentos de descontração.

Aos professores do PGTGA e do Departamento de Química e Meio Ambiente do IFCE pelo compartilhamento de conhecimentos que contribuíram na minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro concedido (bolsa) no decorrer deste trabalho.

RESUMO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem se tornado um problema gradativamente preocupante nas últimas décadas. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos de coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e biodegradação. Entre as diversas formas de tratamento de águas residuárias podemos destacar a técnica de adsorção, a qual têm se tornado muito popular devido a sua elevada eficiência na remoção de poluentes quando comparado aos métodos convencionais. Adicionalmente, Processos de Oxidação Avançada (POA) se apresentam como poderosos métodos de eliminação de componentes tóxicos, uma vez que, destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase. Neste trabalho foram aplicados processos de adsorção, degradação fotoassistida (UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e UV/H₂O₂) e de ozonização (O₃ e O₃/TiO₂) no tratamento de soluções aquosas de corantes industriais tipo índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo. A adsorção foi realizada no modo batelada a diferentes temperaturas (25, 40 e 55 °C) usando material Al-MCM-41 como adsorvente. Os processos fotoassistidos foram executados em reator batelada com um volume útil de 100 mL contendo uma lâmpada UVC. Experimentalmente, para avaliação da eficiência degradativa no sistema UV o efeito da irradiação foi investigado para intensidades luminosas (I_0) de 19,8 e 27,8 mW/cm², enquanto que no sistema fotoquímico foi utilizado o H₂O₂ como oxidante em concentrações de 0,50; 1,0 e 2,0 mM ($I_0 = 27,8$ mW/cm²). Nos sistemas fotocatalíticos para uma I_0 de 27,8 mW/cm² e 1,0 mM de H₂O₂ foi avaliado o efeito da concentração do catalisador TiO₂ comercial P-25 (50, 125, 250, 500 e 1000 mg/L). Os resultados obtidos mostraram valores máximos da capacidade de adsorção (q_{max}) a temperatura ambiente (25 °C) foram de 181,8 mg/g; 90,9 mg/g e 72,3 mg/g, respectivamente para os corantes vermelho congo, azul de metileno e índigo carmim e elevadas taxas de degradação do corante vermelho congo (molécula modelo) em todos os processos estudados (80 a 100 %). A modelagem cinética para todos os sistemas oxidativos mostrou uma elevada concordância com o modelo de pseudo primeira ordem. Para os processos oxidativos a temperatura ambiente, os valores da constante cinética ($1/m$) obedeceram à ordem: O₃/TiO₂ (0,392 min⁻¹) > O₃ (0,307 min⁻¹) > UV/H₂O₂/TiO₂ (0,091 min⁻¹) > UV/H₂O₂ (0,077 min⁻¹) >>> UV (0,012 min⁻¹). Em geral, os processos adsorptivos e oxidativos avançados desenvolvidos neste trabalho, a exceção do sistema fotolítico, se mostraram eficientes na remoção em meio aquoso e a temperatura ambiente dos corantes industriais, apresentando-se como alternativa interessante para o tratamento destas moléculas recalcitrantes.

Palavras-Chaves: Corantes industriais, Adsorção, Al-MCM-41, POAs, Degradação, Cinética.

ABSTRACT

The environmental pollution by industrial effluents has become alarming problem gradually in recent decades. In general, the wastewater contains pollutants which are toxic and resistant to coagulation/flocculation, activated carbon adsorption, membrane filtration and biodegradation treatments. Among the various forms of wastewater treatment, the adsorption technique has been highlighted recently due to its efficiency in removing pollutants when compared with conventional methods. Additionally, the Advanced Oxidation Process (AOP) presents as powerful methods for complete elimination of toxic components. In this work was performed adsorption processes using Al-MCM-41 material, fotoassisted processes type: UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ e ozonation (O₃ e O₃/TiO₂) in the treatment of aqueous solution of industrial dyes. Fotoassisted systems operated in batch reactor with a useful volume of 100 mL containing a UVC lamp. Experimentally, the efficiency and kinetics degradation reaction system was evaluated for the effect of UV irradiation for light intensities (I_0) of 19.8 and 27.8 mW/cm², while in photochemical system was used hydrogen peroxide as oxidant at concentrations of 0.50, 1.0 and 2.0 mM ($I_0 = 27.8$ mW/cm²). In the photocatalytic systems for $I_0 = 27.8$ mW/cm² and 1.0 mM H₂O₂ was assessed the effect of concentration of commercial TiO₂ P-25 catalyst (50, 125, 250, 500 and 1000 mg/L). The results showed maximum adsorption capacity (q_m) at room temperature (25 °C) of 181.8 mg/g, 90.9 mg/g and 72.3 mg/g, respectively for the congo red, methylene blue and indigo carmine and high rates of degradation of the congo red in all cases studied (80 to 100%). The kinetic modeling for all systems oxidative showed a high correlation with the pseudo first order model. For all the processes, the values of the kinetic constant ($1/m$) showed the following order: O₃/TiO₂ (0.392 min⁻¹) > O₃ (0.307 min⁻¹) > UV/H₂O₂/TiO₂ (0.091 min⁻¹) > UV/H₂O₂ (0.077 min⁻¹) >>> UV (0.012 min⁻¹). In general, the Advanced Oxidation Processes developed, exception of photolytic system, shown promising alternative for the treatment of recalcitrant dye molecules.

Keywords: Industrial dyes, Adsorption, Al-MCM-41, AOPs, Degradation, Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Zeólitas naturais: (A) Ammonioleucite; (B) Analcime; (C) Bellbergite; (D) Erionite; (E) Mordenite e (F) Natrolite.	26
Figura 2 – Classificação e tipos de sólidos adsorventes em função do tamanho de poros.	28
Figura 3 – Diagrama de fases do surfactante brometo hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TMABr$) em água para formação de materiais M41S e correspondentes formas cristalinas produzidas.	29
Figura 4 – Mecanismo LCT para a síntese de material MCM-41	30
Figura 5 – Principais processos ocorridos na partícula do semiconductor quando fotoexcitado e mecanismo simplificado de degradação fotocatalítica.	39
Figura 6 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase (a), rutilo (b) e brookita (c).	40
Figura 7 – Estruturas moleculares dos corantes: (a) índigo carmim, (b) azul de metileno e (c) vermelho congo.	44
Figura 8 – Reator de bancada usado nos processos oxidativos fotoassistidos (UV e UV/H_2O_2).	48
Figura 9 – Reator de bancada empregado no processo de ozonização.	49
Figura 10 – Modelagem da adsorção batelada para o corante índigo carmim sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.	52
Figura 11 – Modelagem da adsorção batelada para o corante azul de metileno sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.	53
Figura 12 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.	54
Figura 13 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre carvão ativado comercial nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.	57
Figura 14 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre zeólita Y nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.	58

- Figura 15** – Determinação do calor de adsorção dos corantes: índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41. 60
- Figura 16** – Efeito da intensidade luminosa sobre a cinética de degradação a 25 °C do corante vermelho congo via processo fotolítico (UV). $C_0 = 50$ mg/L, $\text{pH}_0 = 6,0$. 61
- Figura 17** – Efeito da concentração de oxidante sobre a cinética de degradação a 25 °C do corante vermelho congo via processo UV/ H_2O_2 . $C_0 = 50$ mg/L, $\text{pH}_0 = 6,0$; $I_0 = 27,8$ mW/cm². 62
- Figura 18** – Efeito da concentração de catalisador sobre a cinética de degradação do corante Vermelho congo a 25 °C via processo fotocatalítico com TiO_2 . C_0 (corante) = 50 mg/L, $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1$ mM, $I_0 = 27,8$ mW/cm², $\text{pH}_0 = 6,0$. 64
- Figura 19** – Cinética de degradação a 25 °C para a ozonização direta do corante Vermelho congo em diferentes valores de pH inicial segundo o modelo de pseudo-primeira ordem. $C_0 = 20$ mg/L. 66
- Figura 20** – Cinética de degradação a 25 °C para a ozonização direta do corante Vermelho congo em diferentes valores de concentração inicial segundo o modelo de pseudo-primeira ordem $\text{pH}_0 = 6,0$. 68
- Figura 21** - Cinética de degradação a 25°C via sistemas de ozonização direta e catalítica do corante vermelho congo. $C_0 = 50$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min, $\text{pH}_0 = 6,0$. 69
- Figura 22** – Espectro UV/Vis das soluções aquosas de vermelho congo após tratamentos oxidativos. $C_0 = 50$ mg/L, $\text{pH}_0 = 6,0$. 71
- Figura 23** – Co-produtos de degradação da solução aquosa de vermelho congo após tratamento oxidativo via processo UV/ H_2O_2 . 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados – POAs.	33
Tabela 2 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários sistemas oxidantes.	33
Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção dos corantes índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41 a diferentes temperaturas e pH 6,0.	55
Tabela 4 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do corante vermelho congo sobre zeólita Y, carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 a diferentes temperaturas e pH 6,0.	59
Tabela 5 – Valores do calor de adsorção para os sistemas corantes/material Al-MCM-41 segundo a equação de van't Hoff.	60
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para a oxidação avançada do corante vermelho congo a 25° C via processo UV. $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$.	62
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para a oxidação avançada do corante vermelho congo a 25° C via processo UV/H ₂ O ₂ . $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$; $I_0 = 27,8$ mW/cm ² .	63
Tabela 8 – Parâmetros cinéticos para a modelagem da degradação avançada do corante Vermelho congo a 27 °C via processo fotocatalítico UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ . C_0 (corante) = 50 mg/L, C_0 (H ₂ O ₂) = 1 mM, $I_0 = 27,8$ mW/cm ² , $pH_0 = 6,0$.	64
Tabela 9 – Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem para o estudo da influência do pH na degradação via ozonização direta do corante Vermelho congo. $C_0 = 20$ mg/L.	67
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem a 25 °C para o estudo da influência da concentração na degradação por ozonização direta do corante vermelho congo. $pH_0 = 5,0$.	68
Tabela 11 - Eficiência de degradação e parâmetros cinéticos de pseudo-primeira ordem a 25 °C para a degradação do corante vermelho congo via sistemas de ozonização direta e catalítica. $C_0 = 50$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min, $pH_0 = 5,0$.	69
Tabela 12 – Caracterização físico-química da solução aquosa de vermelho congo após tratamentos oxidativos. $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$.	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a_0	Parâmetro de rede
<i>ADE</i>	Anodos dimensionalmente estáveis
APHA	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
$1/b$	Capacidade oxidativa
BC	Banda de Condução
eBC	Elétrons na banda de condução
BDD	Diamante dopado com bromo
BV	Banda de Valência
CTC	Capacidade de troca catiônica
C_t	Concentração residual ou remanescente
C_0	Concentração inicial
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
d_{poro}	Diâmetro médio de poros
$H\nu$	Energia do fóton incidente
I_0	Intensidade luminosa
K_A	Constante de adsorção no equilíbrio
K_L	Constante cinética de Langmuir
k_1	Constante cinética de primeira ordem
$1/m$	Constante cinética de pseudo primeira ordem (min^{-1})
LCT	Formação de líquidos cristalinos
MCM-41	Material mesoporoso MCM-41 (Mobile Crystalline Material)
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxilo
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_{ZPC}	Potencial Hidrogeniônico no Ponto de Carga Zero
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R^2	Coefficiente de correlação linear
RO	Forma oxidada do composto orgânico
S_{BET}	Área superficial específica pelo método BET

TOC	Carbono Orgânico Total
(TPD-NH ₃)	Dessorção Termoprogramada de Amônia
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta-Visível
V	Volume reacional
V_{poro}	Volume específico de poros
W_t	Espessura de poros
Λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Geral	19
2.2 Específicos	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Os Corantes Industriais	20
3.2 Tratamento de Efluentes Têxteis	24
3.2.1 Métodos Físicos e químicos	24
3.2.2 Processos biológicos	25
3.3 Breve Descrição Sobre as Peneiras Moleculares Zeolíticas e Materiais Mesoporosos	25
3.4 O processo de adsorção	31
3.5 Os Processos Oxidativos Avançados	32
3.5.1 Fotocatálise Homogênea.....	33
3.5.2 Fotocatálise Heterogênea	37
3.5.3 O processo de ozonização.....	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	44
4.1 Reagentes	44
4.2 Adsorventes e Catalisador	45
4.2.1 Material Al-MCM-41	45
4.2.2 Dióxido de titânio	46
4.2.3 Zeólita Y e Carvão Ativado	46
4.3 Estudos de Adsorção em Batelada.....	46
4.3.1 Modelagem da adsorção	47
4.4 Estudos de Oxidação Avançada	48

4.4.1. Processo fotolítico (UV)	48
4.4.2 Processos fotoquímico (UV/H ₂ O ₂) e fotocatalítico heterogêneo (UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂).....	48
4.4.3 Processo de Ozonização (O ₃)	49
4.4.4 Modelagem cinética da degradação avançada	49
4.5 Caracterizações Físico-Químicas e Análise de Co-Produtos de Degradação	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 Estudos de Adsorção	52
5.2. Estudos de Oxidação Avançada	61
5.2.1 Degradação fotoassistida (UV, UV/H ₂ O ₂ e UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂)	61
5.2.2 Degradação via processo de ozonização	66
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem se tornado um problema gradativamente preocupante nas últimas décadas. Os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos de coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e biodegradação (MURUGANANDHAM *et al.*, 2004).

Particularmente, o setor têxtil apresenta destaque no cenário econômico local e junto com a agroindústria e o setor pesqueiro são as bases de desenvolvimento industrial do Estado do Ceará. Do ponto de vista ambiental, a indústria têxtil apresenta como principais características o grande consumo de água para a produção de tecido e, conseqüentemente, a geração de elevados volumes de águas residuárias altamente coloridas. Exemplificando, tem-se que, no processo de acabamento, são necessários 100 litros de água para produzir-se uma tonelada de tecido (SILVA FILHO, 2006). As águas residuárias apresentam características bastante variadas como conseqüência dos diferentes processos produtivos, matérias-primas utilizadas, bem como do controle da quantidade de substâncias que entram no processo. Muitos desses efluentes são tóxicos e não biodegradáveis e, se não tiverem um tratamento correto, irão causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde pública.

A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve ao alto conteúdo de corantes não fixados, surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas (UEDA *et al.*, 2010).

O principal problema de impacto ambiental do descarte de efluentes industriais têxteis é a presença de corantes reativos do tipo azo, os quais apresentam um ou mais grupamentos $-N=N$ ligados aos sistemas aromáticos e que podem gerar subprodutos com caráter carcinogênico e mutagênico (SOUZA *et al.*, 2006).

Uma considerável quantidade de corante é perdida durante o processo de fabricação, a qual com frequência causa sérios problemas ambientais (YOKOYAMA *et al.*, 2006). Os corantes afetam a natureza da água e inibem a penetração da luz solar nos rios, diminuindo a atividade fotossintética (GOSMEN *et al.*, 2009).

Em geral, a estrutura química dos corantes possui dois componentes principais: um grupo cromóforo, responsável pela cor, que absorve a luz solar e artificial, e o grupo funcional que permite sua fixação às fibras do tecido (TARR *et al.*, 2003). A forma de fixação da molécula do corante às fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações químicas: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes (HSUEH, 2005).

Entre as várias maneiras de tratamento de águas residuárias podemos destacar as técnicas de adsorção, as quais tem se tornado recentemente popular devido a sua eficiência na remoção de poluentes quando comparada com os métodos convencionais. A adsorção produz um produto de alta qualidade, e é um processo economicamente viável. A remoção de cor é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como: interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ROBINSON, 2001).

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) se destacam pelo poder de eliminação (degradação) dos componentes tóxicos, uma vez que, destroem as moléculas orgânicas poluentes, ao invés de simplesmente removê-las para outra fase, gerando assim resíduos ambientalmente aceitáveis (LIU *et al.*, 2007, PANIZZA e CERISOLA, 2001).

Os processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam em processos químicos capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes e são caracterizados pela geração e uso de agentes oxidantes fortes, os chamados radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) (TARR, 2003). Em águas residuárias coloridas, os radicais hidroxilos atacam as ligações azo do cromóforo e a cadeia aromática, descolorindo e mineralizando o efluente (HSUEH *et al.*, 2005).

Entre os diferentes processos oxidativos avançados se destacam aqueles que se configuram como sistemas homogêneos de degradação, como por exemplo, a reação Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) com e sem radiação, o processo de fotólise direta e o sistema oxidativo UV/ H_2O_2 . Estes sistemas, em geral, são de mais fácil aplicação e apresentam eficiência oxidativa em condições mais brandas de reação. Sistemas heterogêneos também podem ser empregados, e neste caso um semiconductor, geralmente o TiO_2 , é irradiado com luz ultravioleta na presença/ausência de um agente oxidante típico, H_2O_2 , por exemplo, (SALGADO, 2009).

Neste contexto, o presente trabalho busca investigar a aplicação das tecnologias de adsorção e oxidação avançada no tratamento de soluções aquosas de corantes industriais representados pelas moléculas do azul de metileno, índigo carmim e vermelho congo.

Em termos há que se considerar a escassez de água no estado do Ceará e a poluição dos mananciais, de forma que esta pesquisa vem contribuir com a inserção de novas tecnologias (adsortivas e oxidativas) a fim de degradar compostos recalcitrantes e minimizar os impactos provocados por estes no meio ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho se propõe a avaliar em meio aquosos a eficiência de tratamentos de adsorção e oxidação avançada de corantes industriais azul de metileno, índigo carmim e vermelho congo.

2.2 Específicos

Avaliar a capacidade adsortiva do material mesoporoso Al-MCM-41 na remoção em meio aquoso dos corantes industriais azul de metileno, índigo carmim e vermelho congo via sistemas de adsorção em batelada a diferentes temperaturas.

Realizar estudos comparativos para o processo de adsorção do azo corante vermelho do congo (molécula modelo) frente a adsorventes comerciais como a zeólita Y e o carvão ativado comercial.

Avaliar a aplicação de processos oxidativos avançados fotoassistidos: UV, UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/TiO₂ e aplicação do processo de ozonização na degradação do azo corante vermelho do congo (molécula modelo).

Realizar caracterização físico-química e de co-produtos de degradação do azo corante após a aplicação dos processos oxidativos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Os Corantes Industriais

Diversos setores industriais como, por exemplo, os de alimentos, têxteis, cosméticos, tintas e vernizes fazem uso frequente de moléculas corantes. Particularmente, o setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a sua grande geração de volumes de efluentes oriunda dos grandes parques instalados em todo o mundo, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (KUNZ, 2002).

A indústria têxtil representa extraordinário valor econômico, absorvendo expressiva quantidade de mão de obra e gerando divisas. No Brasil, ha cerca de 5.000 indústrias têxteis, sendo 11% de grande porte, 21% de pequeno e 68% como microempresas. O setor têxtil brasileiro ocupa o 5º lugar em empregos diretos e o 6º em faturamento. Há grande demanda interna respectivamente por corantes diretos e reativos resultantes da grande produção de couros e algodão no país (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de dúzias de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (ZOLLINGER *et al.*, 1991).

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

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes, conforme descrito por Guaratini e Zanoni (2000):

Interações Iônicas – ocorre em tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.

Interações de van der Waals - ocorre em tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

Interações de Hidrogênio - ocorre em tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes nas fibras. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

Segundo Guaratini *et al.*, (2000) os corantes utilizados pela indústria têxtil podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo) ou pelo método de fixação à fibra têxtil (reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, dispersos). Uma descrição interessante das características químicas dos corantes foi feita por Salgado (2009), de forma que os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação e pela sua natureza são apresentados a seguir:

- **Azo** – possuem importância significativa, englobando cerca de 50% dos corantes comerciais, além de serem mais estudados que os de outras classes. Estes corantes possuem em sua estrutura ao menos um grupo azo ($-N=N-$), mas podem conter dois (díazo), três (triazó) ou mais (poliazó) ligações $-N=N-$. Na molécula, o grupo azo está ligado a dois outros grupos, dos quais ao menos um, mas usualmente ambos, é tipicamente aromático.

- **Antraquinônicos** – baseiam-se na 9,10-antraquinona, a qual é essencialmente incolor. Para se produzir corantes eficientemente comerciais, grupos fortemente doadores de elétrons como amino ou hidróxi são introduzidos em uma ou mais posições. A força dos grupos doadores de elétrons aumenta na seguinte ordem: $HNAr > NHR > NH_2 > OH$. Antraquinonas tetrassubstituídas (1,4,5,8-) são mais batocrômicas (aumento do $\lambda_{m\acute{a}x}$) do que as di- (1,4-) ou trissubstituídas (1,2,4-). Isto produz, a partir de uma seleção apropriada do grupo doador, uma faixa ampla de cores de interesse comercial.

- **Reativos** – são corantes capazes de formar ligação covalente com a fibra. As classes químicas predominantes contêm as funções azo e antraquinônica. As principais características estruturais envolvem a alta solubilidade em água e grande estabilidade da cor do tecido conferida pela ligação covalente existente entre o corante e a fibra.

- **Dispersos** – são corantes não iônicos insolúveis em água aplicados para fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas de 1 a 4 micras). Durante o processo de tintura o corante sofre hidrólise e a forma original insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividida) sobre o acetato de celulose. Este grupo de corantes é amplamente utilizado na tintura de fibras sintéticas, como: nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

- **Diretos** – são corantes aniônicos que se caracterizam por sua elevada solubilidade em água quando em presença de outros eletrólitos, possuindo alta afinidade por fibras celulósicas. Esta classe é representada por corantes que contêm em sua estrutura mais de um grupo azo (di, tri e poliazos) ou complexos metálicos ftalocianínicos.

- **Ácidos** – são corantes aniônicos solúveis em água portadores de um a três grupos sulfônicos. Os corantes ácidos caracterizam-se por possuírem estruturas de compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- **Básicos** – são corantes solúveis em água que em solução geram cátions coloridos. As principais classes de compostos químicos que representam estes corantes são as cianinas, triarilmetanos, azinas, oxazinas e acridinas. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica, sendo usados na medicina como antissépticos.

- **Vat** – são corantes aplicados praticamente como formas insolúveis em água, porém após o processo de tingimento ser iniciado, os mesmos são reduzidos em meio alcalino (com hidrossulfito de sódio, por exemplo) convertendo-se em um composto solúvel (forma leuco). Uma posterior oxidação pelo ar e peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra. As principais classes de compostos são as antraquinonas e os indigóides.

- **Sulfurosos** – são corantes aplicados a fibra celulósica a partir de um banho redutor alcalino com sulfito de sódio. Particularmente, este é um grupo de corantes relativamente pequeno. O baixo custo e as boas propriedades de fixação garantem a estas espécies certa importância do ponto de vista econômico, entretanto, apresentam a desvantagem de gerar, quando da sua aplicação, resíduos tóxicos.

A grande dificuldade em se tratar as águas residuárias têxteis vem do fato das mesmas possuírem grandes quantidades de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade, em geral, compostos orgânicos de estrutura complexa: corantes, surfactantes e aditivos

(SCHRANK, 2000). A característica fundamental deste efluente é a presença de altas cargas de sais dissolvidos, sólidos suspensos e matéria orgânica (NEAMTU *et al.*, 2002, ROTT e MINKE, 1999).

No Brasil, o controle de cor de efluentes líquidos é feito através de padrões de qualidade de corpos d'água (comumente rios) que recebem estes despejos. Os padrões de qualidade para corantes/cor estão dispostos na Resolução Federal tal que revisou a CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005. As principais classificações, segundo esta legislação, estão relatadas a seguir:

- Para águas doces:

- Artigo 4º (rios de classe 1): corantes artificiais visualmente ausentes.
- Artigos 5º e 6º (rios de classe 2 e 3, respectivamente): não é permitida a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. Cor – até 75 mg Pt/L.

Para águas salinas:

- Artigos 8º e 9º (corpos d'água de classe 5 e 6): corantes artificiais visualmente ausentes.

Os corantes possuem como características, serem persistentes no ambiente ao qual serão lançados e por este motivo, os problemas associados à presença dos mesmos em efluentes geram grande preocupação ambiental. Despejos industriais têxteis quando lançados no ambiente sem tratamento prévio, são altamente tóxicos à vida aquática e reduzem a transparência de água, afetando o processo de fotossíntese e diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido, o qual é essencial a biota aquática (OZFER *et al.*, 2003, AKSU e DONMEZ, 2003).

Comumente, para a remoção de cor dos efluentes têxteis, são utilizados os processos de coagulação-floculação e/ou adsorção. A adsorção pode ser realizada em carvão ativado ou resinas adsorventes que possibilitam a remoção de corantes aniônicos e catiônicos. Grandes dificuldades no tratamento de efluentes têxteis são enfrentadas devido à baixa biodegradabilidade apresentada, assim tradicionalmente se emprega o processo de Lodos Ativados para tratamento dos resíduos gerados (AL-MOMANI *et al.*, 2002).

3.2 Tratamento de Efluentes Têxteis

A realização do tratamento de efluentes têxteis se dá através da combinação de processos físicos, químicos e biológicos, devido às características complexas e bio-resistentes (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998; PEKAKIS *et al.*, 2006). Ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes aquosos das indústrias têxteis. A maior parte das indústrias realiza processos de tratamentos fundamentais na operação de precipitação-coagulação, seguida de oxidação biológica, principalmente lodos ativados (BRUNO, 2008).

3.2.1 Métodos Físicos e químicos

Os processos de separação físicos como adsorção em carvão ativado, ultrafiltração e osmose reversa; e os químicos como coagulação por agentes químicos, troca iônica em resinas de adsorventes sintéticos, entre outros, têm sido utilizados intensivamente e apresentam eficiência elevada na remoção de material particulado. No entanto, estes processos por serem não destrutivos causam poluição secundária, pois simplesmente transferem os compostos orgânicos da fase aquosa para outro meio (SAUER *et al.*, 2002; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

As técnicas de tratamento para estes efluentes constituem-se de processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, processos estes que apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, para remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, estes se mostram deficientes, necessitando-se de tratamento complementar, por exemplo, com filtros de carvão ativado. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam em geral excelente desempenho, todavia, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (HEMKEMEIER apud KUNZ *et al.*, 2002). Para estes casos, pode-se utilizar de processos tais como resina de troca iônica, ultrafiltração e osmose reversa.

A utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração, têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reúso da água no processo industrial (GUARANTINI E ZANONI, 2000). Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras não muito animadoras de escassez, elevação dos custos para captação de água e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes.

Alternativamente tem crescido o interesse pelos processos de degradação eletroquímica de moléculas corantes, no qual praticamente não se utiliza reagentes químicos e não gera lodo. Os produtos de degradação formados não são tóxicos e podem ser lançados em corpos d'água com baixo impacto na qualidade da água (CARNEIRO *et al.*, 2004; ROBINSON *et al.*, 2001).

3.2.2 Processos biológicos

Os processos biológicos utilizados com maior frequência nas indústrias têxteis estão representados pelos sistemas de lodos ativados. Este processo consiste na agitação dos efluentes na presença de micro-organismos e ar durante tempo necessário para metabolizar e flocular grande parte da matéria orgânica. O sistema tem apresentado eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Por outro lado, como o teor de corante adsorvido pelo lodo é bastante elevado, neste tipo de tratamento também há simplesmente uma transferência de problema, ou seja, como eliminar posteriormente o corante do lodo (KUNZ *et al.*, 2002). Além disso, o tratamento biológico não é efetivo na descoloração e na degradação, devido à presença de grupos aromáticos nas moléculas de corante (BEHNAJADY *et al.*, 2004; MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2006).

3.3 Breve Descrição Sobre as Peneiras Moleculares Zeolíticas e Materiais Mesoporosos

Sólidos inorgânicos porosos possuem uma grande utilidade como catalisadores e adsorventes em muitas aplicações industriais. A presença de porosidade permite que as moléculas tenham acesso a elevadas áreas superficiais, onde estão associadas altas atividades catalíticas e adsorptivas. Os materiais porosos em uso atualmente podem ser classificados com base em sua microestrutura em três grandes grupos: os suportes amorfos ou policristalinos, as peneiras moleculares cristalinas e os materiais lamelares modificados (BECK, 1991; KRESG *et al.*, 1992a,b). As zeólitas, em particular, apresentam propriedades catalíticas para vários tipos de reações envolvendo hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos, sendo caracterizados como aluminossilicatos com estrutura cristalina definida, apresentando canais e cavidades com dimensões moleculares microporosas (comumente menor que 10 Å). Estes canais e cavidades são uniformes em tamanho, pois são definidas pela sua própria estrutura cristalina. O termo peneira molecular vem do fato de as dimensões destes poros serem tais que permitem a adsorção de moléculas apresentando certas dimensões, enquanto rejeitam outras de dimensões maiores.

Na natureza, materiais zeolíticos são formados por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas (BARRER, 1982). As alterações geológicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas. O termo hidrotérmico é usado em amplo sentido e inclui a cristalização de zeólitas a partir de sistemas aquosos que contenham os componentes químicos imprescindíveis à sua formação. As zeólitas sintéticas apresentam uma série de vantagens sobre as naturais, como ajuste da dimensão dos cristais, composição, e polaridade entre outras (GUINNET e RIBEIRO, 2004).

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a dessorção reversível da água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: *zeo* (que ferve) e *lithos* (pedra), ou seja, pedra que ferve. (GIANNETO, 1990). A Figura 1 apresenta algumas imagens de diferentes tipos de zeólitas naturais.



Figura 1 - Zeólitas naturais: (A) Ammonioleucite; (B) Analcime; (C) Bellbergite; (D) Erionite; (E) Mordenite e (F) Natrolite. Fonte: www.google.com.br/imagens de zeólitas.

Tecnicamente, zeólitas são aluminossilicatos hidratados formados por estruturas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , cuja deficiência de carga gerada pela substituição isomórfica do Si^{4+} pelo Al^{3+} é compensada por cátions alcalinos e/ou alcalinos terrosos situados nas cavidades dos anéis de oxigênio. Nessas cavidades, a água e outras moléculas podem-se alojar e/ou movimentar, permitindo hidratação reversível e uma troca iônica equivalente à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros estruturais (PABALAN e BERTETTI 2001). As zeólitas podem ser representadas pela fórmula química da célula unitária apresentada na Equação 1 (DERR *et al.* 1966; BRECK, 1984, GIANNETO, 1990, LUZ, 1994).



Sendo: M o cátion intercambiável ou de compensação de valência n; m o número de moléculas de água e $x + y$ o número de tetraedros por célula unitária.

A uniformidade das cavidades formadas pelos anéis de oxigênio nas zeólitas contrasta com a relativa variedade de tamanho observada nos poros de uma sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, permitindo-lhe a capacidade de troca catiônica (CTC) de 2 a 4 meq/g, ou seja, aproximadamente duas vezes a CTC de uma argila tipo bentonita (MUMPTON 1999). A zeólita impõe uma seletividade entre os íons competidores, diferente da maioria dos trocadores iônicos não cristalizados.

Em geral, as zeólitas apresentam uma superfície interna muito grande em relação à externa devido a sua estrutura microporosa, o que permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo, mas pode ser limitada através do diâmetro dos poros da estrutura zeolítica, pois só poderão entrar ou sair do espaço intercristalino moléculas com dimensões inferiores a certo valor crítico, o que vai variar de uma zeólita a outra (AGUIAR *et al.*, 2002). O que dá a variedade de zeólitas existentes é a maneira de como os tetraedros se unem associado a possível substituição de silício por vários outros elementos e o tipo de íon presentes nos poros (BRUNO, 2008).

Na Figura 2 estão apresentadas exemplos de materiais adsorventes com diferentes tamanhos de poros.

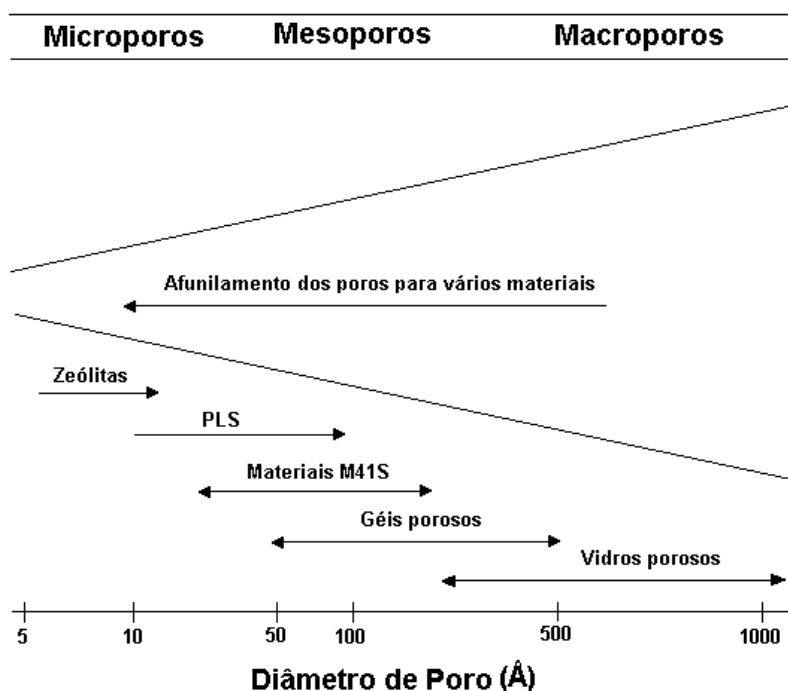


Figura 2 - Classificação e tipos de sólidos adsorventes em função do tamanho de poros.

Fonte: www.google.com.br/imagens.

Os principais exemplos de materiais zeolíticos envolvem as peneiras moleculares do tipo A (3A, 4A, 5A) com relação Si/Al de 1 a 1,5 e dimensões de poros entre 3,5 e 4,5 Å; zeólitas tipo X e Y com relação Si/Al de 2 a 5 e dimensões de poros entre 6 e 8 Å e as zeólitas modificadas ou de síntese direta (x ou Y modificadas, ZSM-5) com relações Si/Al de 10 a 100 (BEKKUM *et al.*, 1991).

Adicionalmente a importância e uso generalizado das zeólitas como adsorventes, uma das mais importantes descobertas, no campo das sínteses de novos materiais adsorventes ocorreu na década de 90, onde uma nova família de materiais porosos, apresentando um sistema de mesoporos de tamanho bem definido (entre 15 e 100 Å) com arranjo espacial regular foi descoberta por cientistas da Mobil (BECK *et al.*, 1992; VARTULI *et al.* 1994). Esta família de materiais foi denominada M41S e é composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal, (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica (MCM-48) apresentando um sistema de poros tridimensional e uma terceira fase lamelar (MCM-50), instável, e que sofre colapso quando calcinada para remoção do surfactante (CIESLA e SCHUTH, 1999; CORMA, 1997; OCCELI BIZ e BIZ, 1998). Na Figura 3 está apresentada de forma esquemática as diferentes estruturas dos materiais M41S.

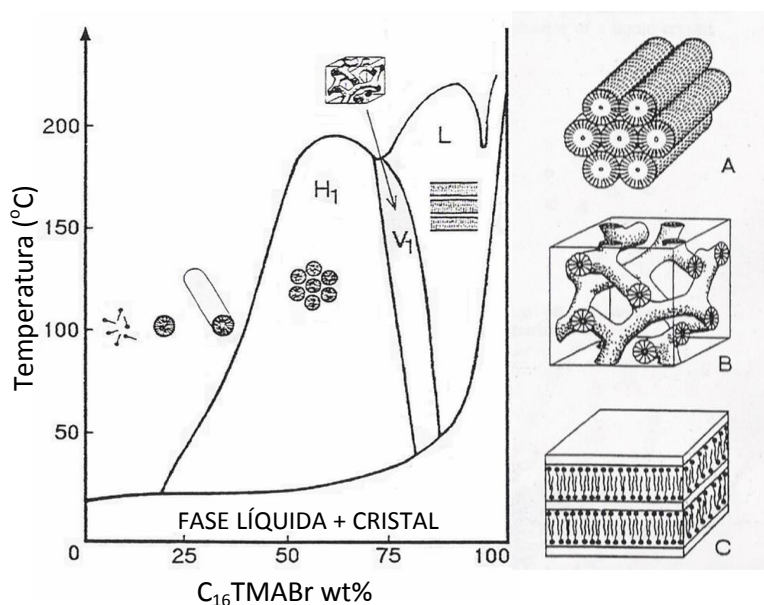


Figura 3 - Diagrama de fases do surfactante brometo hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TMABr$) em água para formação de materiais M41S e correspondentes formas cristalinas produzidas: A – hexagonal, B – cúbica e C – lamelar (L). Fonte: adaptado de Araujo *et al.*, (2005).

Na literatura materiais MCM-41 foram testados para a adsorção de moléculas orgânicas corantes em solução aquosa, devido a sua estrutura mesoporosa que permite amplas aplicações em processos catalíticos (WANG e LI, 2006). Este tipo de material apresenta diâmetro de poros entre 2 e 10 nm, boa estabilidade térmica e altos valores de área específica e volume dos poros. A dopagem da estrutura MCM-41 com outros elementos químicos permite obter sólidos cristalinos com elevadas propriedades ácidas ou redox para aplicações em processos industriais. A adição de alumínio, por exemplo, à estrutura mesoporosa produz sólidos com boas perspectivas de emprego na catálise ácida (CORMA, 1994; CHEN *et al.*, 1999; REDDY e SONG, 1996; SELVAM *et al.*, 2000).

Ramila *et al.*, (2003) e Horcajada *et al.*, (2004) relataram que o material mesoporoso MCM-41 tem sido explorado, também, em sistemas de adsorção de drogas farmacêuticas, principalmente devido a elevada área superficial ($> 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) e grande volume de poros. O acúmulo e a taxa de liberação das drogas dependem das funcionalidades dos grupos superficiais e dos poros dos materiais.

Na literatura diferentes mecanismos de síntese foram propostos para explicar a organização das mesofases surfactante/silicato. O modelo mais aceito é atribuído a Beck *et al.*, (1992), os quais propuseram inicialmente uma estruturação baseado na formação de cristais líquidos, “*Liquid Crystal Templating*” (LCT), no qual a estrutura é formada a partir da organização das espécies silicatos encapsuladas na fase cristal liquido das micelas surfactantes. A Figura 4 apresenta de forma esquemática o mecanismo de formação dos cristais mesoporosos.

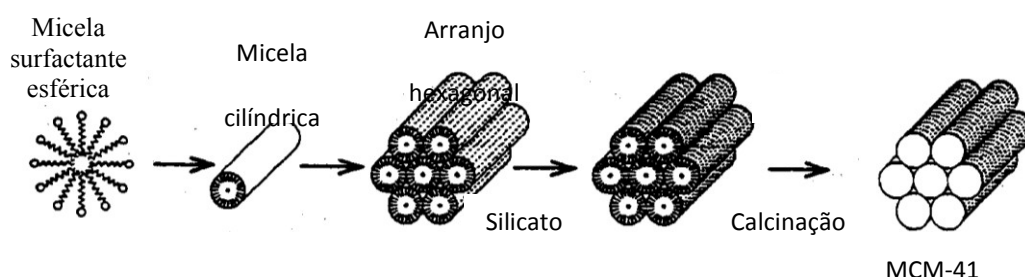


Figura 4 - Mecanismo LCT para a síntese de material MCM-41 segundo Beck *et al.*, (1992). Fonte: adaptado de Araujo *et al.*, (2005).

É importante destacar que a síntese de sólidos mesoporosos, em geral, envolve o uso de uma grande variedade de fatores físicos e químicos. Destaca-se a influência de parâmetros como a fonte de sílica ou de outro metal que se deseja incorporar à composição, a temperatura de cristalização, o pH, o uso de co-solventes, a natureza do surfactante, a razão molar surfactante/sílica, etc. As principais fontes de sílicas empregadas incluem a sílica coloidal, a sílica amorfa, o cloreto de silício e os alcóxidos de silício. Dependendo das outras condições de síntese, a cristalização do material mesoporoso pode ocorrer em algumas poucas horas a dias a temperatura ambiente (BAGSHAW *et al.*, 1995). Na maioria dos casos a temperatura de cristalização varia entre 80 a 120°C. Em temperaturas inferiores a velocidade de condensação dos grupos silanóis é baixa e a agregação das moléculas é controlada pela natureza e intensidade das interações interiônicas. Oportunamente, as condições de pH, por sua vez, podem variar entre, para neutras e até extremamente básicas, afetando as características adsorptivas e catalíticas destes materiais (SAYARI, 1996; OCCELI, 1998).

3.4 O processo de adsorção

Os tratamentos por processos de adsorção encontram maior aplicação industrial do que outras técnicas, pois associam baixo custo a elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química. Possuem um menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com os outros processos químicos (BANAT *et al.*, 1996).

É crescente o número de pesquisas quanto ao desenvolvimento de novos adsorventes para aplicação da remoção de corantes têxteis, que são liberados constantemente nos efluentes pelas indústrias têxteis em todo o mundo.

Comercialmente, o carvão ativado é ainda um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos devido a sua alta capacidade de adsorção. Os carvões ativados têm uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poro.

Meskho *et al.*, (2001) avaliaram a capacidade de adsorção de um carvão ativado comercial e de uma zeólita natural utilizando efluente têxtil sintético contendo uma mistura de corantes básicos (MG-400 e MS-300). A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado e da zeólita foi de 159 mg/g para o corante MG-400; 309,2 mg/g para o corante MS-300; 14,9 mg/g para o corante MG-400 e 55,9 para o corante MS-300, respectivamente.

A turfa possui uma estrutura celular que lhe permite adsorver metais de transição e compostos orgânicos de efluentes contaminados com corantes (ROBINSON *et al.*, 2001). Nigam *et al.*, (2000) testaram palha de trigo, pedaços de madeira e espigas de milho para absorver misturas de corantes em soluções aquosas, com resultados de 70-75% de remoção a partir de 500 ppm de corante.

A sílica gel quimicamente modificada tem recebido especial atenção em função de sua elevada área superficial, porosidade controlada, resistência mecânica e estabilidade química. Embora a sílica gel seja eficiente para a remoção de alguns corantes, a ocorrência de reações secundárias entre o particulado adsorvido e o ar impedem o seu uso comercial (SCHIAVO, 2000).

O uso de argilas naturais e bagaço celulósico como adsorventes foi estudado e mostra-se economicamente atraente para o tratamento de efluentes têxteis. Estes adsorventes naturais foram recomendados como efetivos e baratos, e, portanto, a regeneração do adsorvente após a saturação não seria assim tão necessária (NASSAR e EL-GEUNDI, 1991).

3.5 Os Processos Oxidativos Avançados

Os métodos convencionais de purificação da água frequentemente não são eficientes no tratamento efetivo de compostos orgânicos recalcitrantes, como os organoclorados que se encontram dissolvidos em baixas concentrações. Neste contexto têm sido desenvolvidos e disseminados os chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos visam a mineralização dos poluentes, isto é, converte-los inteiramente em CO_2 , H_2O e ácidos minerais, (NOGUEIRA *et al.*, 2007, BAIRD, 2002).

Os POA são tecnologias desenvolvidas nos últimos anos que se baseiam em sistemas fortemente oxidantes capazes de alterar profundamente as estruturas químicas dos contaminantes. São caracterizados por apresentarem radicais hidroxilos como espécie ativa, entidade essa cuja capacidade oxidativa é bastante elevada. Os radicais $\cdot\text{OH}$ oxidam grande parte dos contaminantes orgânicos transformando-os em água, dióxido de carbono e íons inorgânicos. Radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser produzidas através de reações envolvendo fortes oxidantes, como o ozônio (O_3); o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores, como o óxido de titânio (TiO_2), o óxido férrico (Fe_2O_3), o óxido de zinco (ZnO), o óxido de alumínio (Al_2O_3), dentre outros. (DOMÈNECH *et al.*, 2001, TEIXEIRA e JARDIM (2004).

Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são reconhecidos como uma das mais eficazes alternativas para a degradação de substratos de relevância ambiental. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes, em tempos relativamente curtos. O alto potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^\circ = + 2,8 \text{ V}$) permite o ataque a substâncias orgânicas, subtraindo delas átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações (SILVA, 2007).

De acordo com Poyatos *et al.*, (2010) e Teixeira e Jardim (2004), os POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são heterogêneos e os demais, homogêneos. Aqueles que envolvem reações homogêneas utilizam H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta (UV) como oxidantes e os que envolvem reações heterogêneas utilizam óxidos ou metais foto-ativos. Na Tabela 1 é apresentada a classificação dos principais processos oxidativos empregados na degradação de compostos orgânicos

Tabela 1 – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados – POAs.

Sistema	Com radiação	Sem radiação
Homogêneo	UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	Metal semiconductor/UV	
	Metal semiconductor/H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: adaptado de Huang *et al.*, (1993).

Na Tabela 2 são apresentados os potenciais de oxidação de alguns oxidantes utilizados na degradação de moléculas orgânicas. Observa-se que o radical OH é um forte oxidante, perdendo apenas para o flúor e superando alguns agentes oxidantes comumente utilizados em processos de tratamento de poluentes orgânicos, como o O₃ e o H₂O₂.

Tabela 2 – Potencial de oxidação eletroquímica para vários sistemas oxidantes.

Agente Oxidante	Potencial de Oxidação (V)
F ₂	3,00
OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23
HO ₂	-0,30
O ₂	-0,33

Fonte: adaptado de U.S. Environmental Protection Agency (1998).

3.5.1 Fotocatálise Homogênea

Entre os POAs designados de homogêneos destacamos os processos fotolíticos, fotoquímicos e Fenton. No processo fotolítico, a luz UV é a única fonte degradativa existente

no meio e sua eficiência é menor quando comparada aos outros oxidantes. A fotocatalise homogênea ou processo fotoquímico se utiliza da luz UV e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para destruir compostos químicos em água (sistema UV/ H_2O_2). A radiação ultravioleta produz uma fissão homolítica do peróxido de hidrogênio resultando em radicais hidroxilos, conforme a Equação 2:

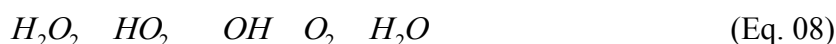


O peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou então se decompor formando dois radicais hidroxilos $^{\bullet}OH$ conforme as Equações 3 e 4:



Onde: RO é o composto orgânico oxidado.

A combinação de H_2O_2 com radiação UV é um dos métodos mais simples de se produzir radicais hidroxilos. As principais reações de dissociação de peróxido de hidrogênio e oxidação que ocorrem na presença de radiação UV são representadas a seguir (ANDREOZZI *et al.*, 2003):



Vários pesquisadores relatam a direta proporcionalidade entre a eficiência do processo e a concentração de H_2O_2 no meio (GOI e TRAPIDO, 2002; BENITEZ, ACERO e REAL, 2002). Daneshvar, Behnajady e Asghar (2007) estudaram a degradação fotooxidativa do 4-nitrofenol segundo o processo UV/ H_2O_2 . Os autores observaram que houve um aumento na eficiência de degradação com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio até um certo limite, e a partir daí decresce em função de que um excesso de radicais hidroxilos no meio reage com o H_2O_2 produzindo radicais $HO_2^{\bullet}$ menos eficientes que as espécies $^{\bullet}OH$.

Constatou-se ainda que a oxidação do composto orgânico é proporcional a intensidade luminosa UV devido a uma maior efetividade na formação de radicais hidroxilos.

Os principais intermediários identificados na oxidação do 4-nitrofenol foram o 4-nitrocatecol, a hidroquinona e o 1,2,4-benzenotriol.

Do ponto de vista molecular, o máximo de absorbância para o H_2O_2 ocorre a 220 nm e, quando exposto a este comprimento de onda, o peróxido de hidrogênio se decompõe em radical hidroxilo em um rendimento quântico igual a 1 (um). Em função do baixo coeficiente de extinção do peróxido de hidrogênio, quando se pretende utilizar o processo UV/H_2O_2 a fonte de radiação tem que ser específica para a utilização; por exemplo, lâmpadas de xenônio. Quando se utiliza lâmpada de vapor de mercúrio, concentrações altas de oxidante são necessárias; sendo que nesta situação o peróxido de hidrogênio pode atuar como sequestrador de radicais $\cdot OH$, conforme a Equação 10. Assim, o excesso de peróxido de hidrogênio e radicais $HO_2\cdot$, que possuem poder de oxidação mais baixo do que radicais hidroxilos podem tornar o processo oxidativo menos eficiente (ALATON, BALCIOGLU e BAHNEMANN, 2002).

A reação Fenton, por sua vez, se baseia na decomposição do peróxido de hidrogênio na presença do íon ferroso para produzir um radical hidroxilo (FLOTON *et al.*, 2005). A reação Fenton é geralmente conduzida em meio ácido (pH = 2 a 3) para prevenir a precipitação de sais de ferro.



Íons férricos (Fe^{3+}) também podem reagir com H_2O_2 em uma reação tipo Fenton, regenerando íons ferrosos (Fe^{2+}) e assim suportando o processo Fenton (PÉREZ *et al.*, 2002).



Os íons ferrosos também podem ser regenerados através da reação dos radicais hidroperóxidos ($HO_2\cdot$) formados com os íons férricos presentes no meio (Equação 13):



Tem sido mostrado que os radicais hidroxilos gerados através da reação Fenton são capazes de realizar degradação oxidativa de numerosos compostos xenobióticos poluentes. Esses incluem hidrocarbonetos inflamáveis, alifáticos clorados e aromáticos, pentaclorofenol, pesticidas, nitrobenzenos e nitrofenóis, trinitrotolueno, benzeno, tolueno e outros monoaromáticos e HPAs (BOGAN, 2003).

Alternativamente, métodos eletroquímicos também vêm sendo estudados como alternativa para a degradação de poluentes orgânicos, sendo este processo capaz de levar à completa mineralização de poluentes orgânicos e assim reduzir a carga orgânica e tóxica lançada no meio ambiente (CAÑIZARES *et al.*, 2004).

Neste método a destruição da espécie poluente pode se realizada de forma direta, onde a oxidação da espécie poluente é feita na superfície do anodo, ou de forma indireta, que se baseia na liberação de reagentes químicos capazes de converter as espécies poluentes em compostos menos prejudiciais.

Nos processos eletroquímicos diretos a oxidação de substratos orgânicos é iniciada pelos radicais hidroxilas os quais são gerados eletroquimicamente na superfície dos anodos dimensionalmente estáveis – ADE (JEDRAL *et al.* 1999). O processo de oxidação eletroquímica ocorre via transferência do átomo de oxigênio da água para o produto de oxidação. Neste processo não ocorre a formação de lodo e é possível o manuseio de soluções concentradas.

O processo global de transferência do oxigênio nos processos eletroquímicos pode ser representado pela reação genérica (LANZA, 2002).



Onde: R é o substrato e RO_x é o produto de oxidação.

O mecanismo de transferência do oxigênio ocorre via radical hidroxila (·OH), formado na superfície do eletrodo, como uma consequência do passo intermediário de descarga da água.

Os principais eletrocatalisadores empregados em processos de degradação eletrocatalítica são representados pelos eletrodos de carbono e grafite, platina (Pt) e eletrodos óxidos a base de irídio (IrO_2) e rutênio (RuO_2), os quais apresentam baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio e pelos eletrodos de óxido de estanho dopado com antimônio (Sb/SnO_2), diamante dopado com boro (BDD) e dióxido de chumbo (PbO_2), os quais têm elevado sobrepotencial de evolução de oxigênio (COMNINELLIS e CHEN, 2010).

Finalizando, a grande aplicação dos POAs em sistemas ambientais pode ser atribuída às seguintes características:

Normalmente não geram resíduos que por sua vez requeira, processos posteriores de tratamento e disposição dos mesmos.

São eficientes na degradação de contaminantes refratários que resistem aos outros métodos convencionais, principalmente os biológicos, devido a baixa seletividade dos radicais hidroxila.

Tratam contaminantes, dependente da sua natureza, em baixas e altas concentrações,

Em muitos casos, consomem menos energia que outros métodos como, por exemplo, a incineração

3.5.2 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise heterogênea tem se mostrado no decorrer das duas últimas décadas como um dos métodos mais promissores na destruição de uma variedade de compostos orgânicos (SERPONE *et al.*, 1986; HOFFMANN *et al.*, 1995; ZIOLLI e JARDIM, 1998; GALINDO *et al.*, 2001; EVGENIDOU *et al.*, 2005,). O processo neste caso se baseia na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico do tipo n, como TiO_2 , ZnO ou CdS , cuja energia do fóton ($h\nu$) deve ser maior ou igual a energia de “band gap” (E_{bg}) do semicondutor. Os elétrons são promovidos da banda de valência para banda de condução sob radiação, formando sítios oxidantes e redutores, oxidando os compostos orgânicos em CO_2 e H_2O e simultaneamente reduzindo os metais dissolvidos ou outras espécies presentes (HOFFMANN *et al.*, 1995; GOUVEA *et al.*, 2000).

Entre as mais recentes aplicações da fotocatalise heterogênea, destacam-se: a) desodorização de ambientes através da utilização de filtros impregnados com TiO_2 , que sob iluminação é capaz de degradar substâncias causadoras de mal odor; b) tintas fotocatalíticas para revestimentos anti-bactericidas e auto-limpantes de paredes em centros cirúrgicos; c) vidros e espelhos anti-embassantes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Do ponto de vista ambiental a fotocatalise heterogênea é entre os processos oxidativos avançados o que tem demonstrado grande eficiência na remoção de poluentes tóxicos e não biodegradáveis comumente presentes no ar e em efluentes domésticos e industriais.

O princípio básico de funcionamento da fotocatalise heterogênea pode ser resumido na excitação eletrônica de um semicondutor, visando à geração de sítios oxidativos e redutivos em sua superfície. Um semicondutor é caracterizado por apresentar uma estrutura em que a banda de menor energia (preenchida) é chamada de banda de valência (BV), e outra (mais energética) desocupada é chamada de banda de condução (BC). A diferença de energia que separa as bandas de valência e de condução é conhecida como energia de “band gap” (E_{bg}). Quando um fóton de energia maior ou igual à energia de “band gap” incide sobre a partícula do semicondutor e é absorvido pela mesma, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução, levando à geração simultânea de uma lacuna na banda de valência ($h\nu^{+}$) e de um excesso de elétrons na banda de condução (e^{-}) (CLAUSEN, 2006, ZHAO E YANG, 2002).

A excitação eletrônica leva à formação do par elétron/lacuna ($e^{-}/h\nu^{+}$), o qual pode oxidar e/ou reduzir diretamente os compostos alvos ou interagir com o meio através de diferentes vias reacionais para promover a remoção indireta do poluente pela geração de radicais hidroxilos (SILVA, 2007, ASSALIN, 2001).

A Figura 5 mostra os principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando foto-excitado.

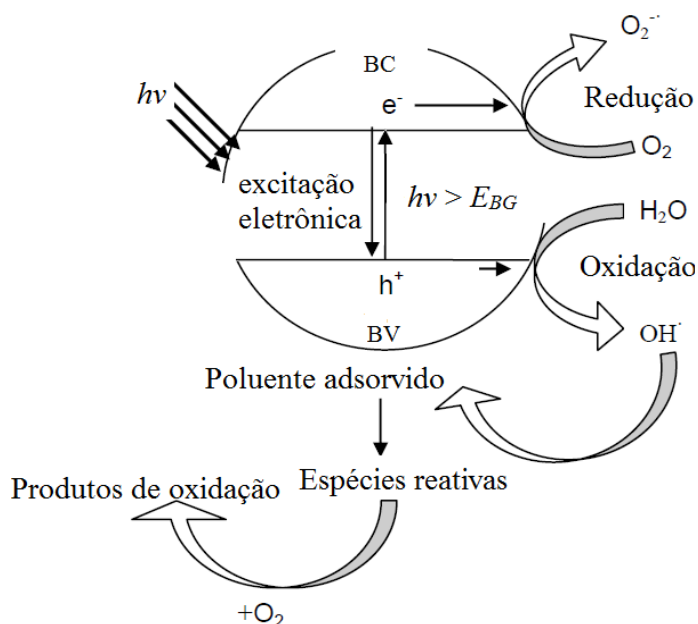


Figura 5 - Principais processos ocorridos na partícula do semicondutor quando fotoexcitado e mecanismo simplificado de degradação fotocatalítica. Fonte: adaptado de Laoufi *et al.*, (2008).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais utilizado em fotocatalise devido a várias propriedades interessantes tais como: possibilidade de ativação por luz solar, é estável fotocataliticamente; apresenta insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização em sólidos, baixo custo, possibilidade de reutilização, e ausência de toxicidade (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Por estas razões o TiO_2 tornou-se um dos semicondutores mais utilizados na fotodegradação de compostos orgânicos apresentando uma ampla variedade de aplicações em áreas de pesquisa aplicadas e tecnológicas, tais como: semicondutores, catálise, fotocatalise, fotoeletroquímica, sensores e células solares. Grande parte das propriedades anteriormente mencionadas provém da estrutura cristalina, de bandas e defeitos de material (GONZÁLEZ *et al.*, 2004).

O TiO_2 apresenta-se em três diferentes formas cristalográficas (Figura 6): anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico), sendo a fase anatase a mais eficiente em processos fotodegradativos, no entanto, a ativação desta fase requer alta energia, o que é conseguido pelo uso da irradiação UV (geralmente $< 380\text{ nm}$) (FUJISHIMA *et al.*, 1999; ALONSO *et al.*, 2002; DI PAOLA *et al.*, 2008; SANGCHAY *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012).

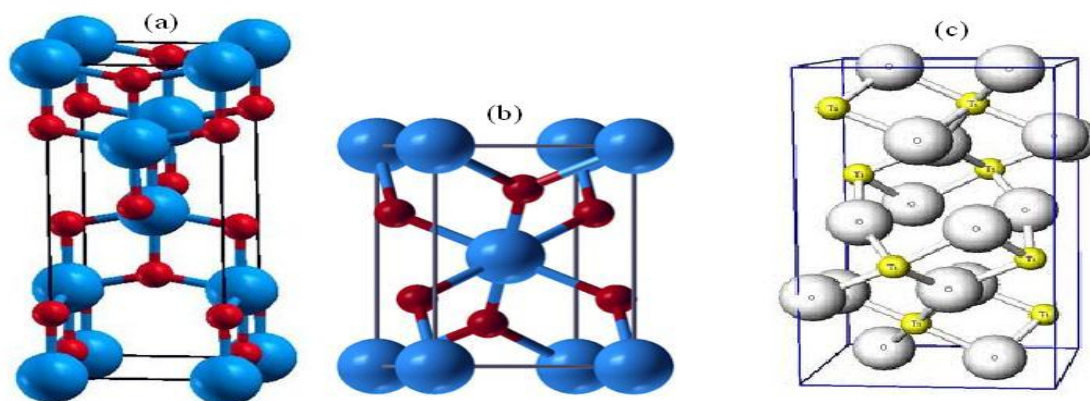


Figura 6 - Estruturas cristalinas do TiO_2 : anatase (a), rutilo (b) e brookita (c). Fonte: adaptado de Carp *et al.*, (2004).

De acordo com Dezotti (2008), as interações entre as espécies doadoras eceptoras de elétrons com os óxidos metálicos semicondutores são determinadas, em parte, pela química superficial intrínseca dessa classe de compostos. Partículas de óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfotéricas.

No caso do TiO_2 , o principal grupo funcional superficial anfotérico é o “titanol” ($-\text{TiOH}$). Os grupamentos hidroxila na superfície do TiO_2 exibem dois equilíbrios ácido-base: o primeiro com a formação do $-\text{TiOH}$ ($pK_{a1} = 4,5$) e o segundo com a formação do TiO^- ($pK_{a2} = 8,0$). O pH do ponto de carga zero (pH_{zpc}) é dado pela média aritmética dos dois pK_a (DEZZOTI, 2008).

No caso do TiO_2 fornecido pela Degussa (P25), as constantes ácidas correspondentes ao primeiro equilíbrio ácido base fornecem um $\text{pH}_{\text{zpc}} = 6,25$ (KORMANN *et al.*, 1991). Simplificadamente, para o TiO_2 isso implica em que: alterações com espécies catiônicas são favorecidas na fotocatalise quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$; por outro lado, interações com espécies aniônicas são favorecidas quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$.

Hoje em dia, a degradação fotocatalítica com semicondutor é vista como um método promissor para a remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos da água. A fotocatalise heterogênea com TiO_2 , em especial, já tem sido aplicado com sucesso na destruição de inúmeras classes de compostos orgânicos.

Segundo Saquib *et al.*, (2008), para a degradação dos corantes Fast Green FCF e Patent Blue VF nas concentrações de $0,031 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $0,125 \text{ mmol.L}^{-1}$, respectivamente foi utilizada fotocatalise heterogênea com TiO_2 como fotocatalisador (concentração de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$). Experimentalmente obteve-se 87-93% de degradação dos corantes em 80 minutos de irradiação, enquanto que com a utilização apenas do TiO_2 sem radiação ultravioleta, não foi obtido descoramento (MORAES e AZEVEDO, 2010).

Brito *et al.*, (2007) estudaram a depuração de um efluente têxtil originado do processamento com corantes reativos (pós tratamento biológico por lodos ativados) através de fotocatalise empregando TiO_2 como semiconductor ($1,4 \text{ g/L}$), vazão de ar de 150 mL/s , temperatura de 55°C e tempo de tratamento de 240 minutos foi possível verificar elevada eficiência na redução da cor (92%), de DQO (65%), de DBO (40%) e COT (29,3%).

L'Amour *et al.*, (2008) obtiveram reduções da concentração de fenóis na ordem de 98% utilizando 25 horas de tratamento com lodos ativados e mais 1 hora de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV). Pelegrini *et al.*, (2001) obtiveram redução em torno de 20% na concentração de fenóis totais após 90 minutos de tratamento utilizando a tecnologia de fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV).

3.5.3 O processo de ozonização

O ozônio é um gás instável produzido quando moléculas de oxigênio são dissociadas em átomos de oxigênio que se combinam com novas moléculas de O_2 . A energia de dissociação das moléculas de oxigênio pode ser produzida naturalmente pela luz ultravioleta do sol e pelos raios durante tempestades ou artificialmente pela utilização de eletrólise, reações fotoquímicas, reações radioquímicas e descargas elétricas. A produção de O_3 por descarga elétrica tem sido o processo mais utilizado na maioria das aplicações comerciais podendo chegar a concentrações de 2 a 4 % utilizando oxigênio e de 1 a 2 % utilizando ar resfriado (MATSUI, 1996).

O ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, e é um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade ($E^\circ = 2,07$), comparado com o cloro ($E^\circ = 1,36$) e o H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A dosagem aplicada ao efluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao

ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo (KAMMRADT, 2004).

A reação do ozônio com a matéria orgânica se dá através de duas diferentes rotas, denominadas de mecanismo direto e mecanismo indireto. No mecanismo direto o ozônio produzido “*in situ*” reage diretamente com as substâncias orgânicas. Esta oxidação envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e os contaminantes na fase líquida (ALONSO *et al.*, 2002).

Já no mecanismo indireto há formação de radicais hidroxilos pela decomposição e recombinação do O_3 em meio aquoso, conforme ilustradas nas Equações 15 e 16.



Em presença de radiação UV, o ozônio absorve em comprimento de onda de 254 nm e se decompõe em radicais $\cdot OH$. Os radicais hidroxilos gerados podem se recombinar e formar H_2O_2 que pode sofrer fotólise ou reagir novamente com ozônio. Assim, tem-se um mecanismo radicalar bastante complexo (Equações 17 a 19):



A oxidação por O_3/UV possui limitações em relação às características do meio, que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão, haja vista que a transmissão de luz UV é fundamental para a formação de radicais hidroxilos.

A ozonização tem se mostrado eficiente na degradação de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, podendo a reação ocorrer tanto diretamente, pela molécula de ozônio, quanto indiretamente, através da geração de radicais hidroxila ($\cdot OH$) a partir do ozônio (LEGUBE *et al.* 1999).

Arslan e Balcioglu (2000) promoveram a ozonização de dois corantes reativos dissolvidos em uma simulação de água residual de processos têxteis. Eles verificaram que há vantagens na ozonização em pH alcalino e que o ozônio reagiu rapidamente com moléculas de corantes devido à sua afinidade com os grupos cromóforos.

Szpyrkowics *et al.* (2001) utilizaram o ozônio no tratamento de águas residuárias dos banhos de tingimento, concluindo que a ozonização pode ser muito eficiente para a remoção da cor, desde que haja uma redução prévia dos colóides suspensos na água. Essa remoção pode ser feita por meio de coagulação e implica numa etapa adicional no esquema global de tratamento.

Finalmente, uma desvantagem da ozonização é o tempo de meia vida curto do O_3 , tipicamente de 20 minutos. Este tempo pode ser reduzido ainda mais se a estabilidade for afetada pela presença de sais, pelo pH e temperatura. Em condições alcalinas, a decomposição do ozônio é acelerada, e um monitoramento do pH do efluente se faz necessário. Outro problema grande associado ao processo envolve o custo de sua implementação (ROBINSON 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os corantes utilizados na pesquisa foram representados pelo índigo carmim (Acid Blue 74, C.I. 73015, peso molecular de 466,5g/mol), o azul de metileno (Basic Blue 9, C.I. 52015, peso molecular de 317 g/mol) e o vermelho congo (Direct Red 28, C.I. 22120, peso molecular de 697 g/mol). Os corantes foram selecionados em função de suas estruturas químicas complexas, elevados pesos moleculares, grande solubilidade em água, persistência quando descarregado em ambientes naturais e uso comercial diversificado.

As soluções aquosas dos corantes foram preparada pela solubilização do mesmo em água ultra-pura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQ OS-MK3 Elga. Peróxido de hidrogênio (30% v/v) fornecido por Isofar foi utilizado como oxidante nos tratamentos fotoquímicos. Para ajuste do pH soluções 0,5 M de ácido sulfúrico e NaOH foram utilizadas.

Na Figura 7 estão apresentadas as estruturas moleculares dos corantes industriais utilizados no trabalho.

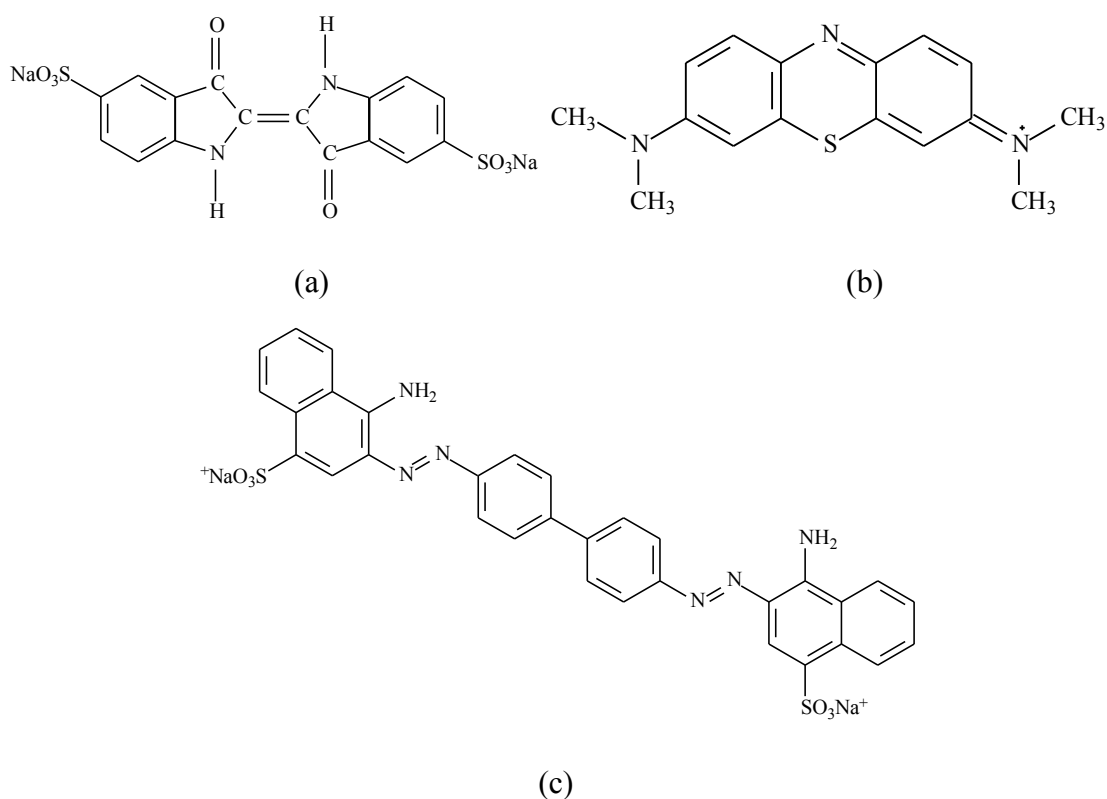


Figura 7 – Estruturas moleculares dos corantes: (a) índigo carmim, (b) azul de metileno e (c) vermelho congo.

4.2 Adsorventes e Catalisador

4.2.1 Material Al-MCM-41

O material Al-MCM-41 (razão Si/Al = 10) utilizado como adsorvente foi preparado por Araujo e colaboradores (2008), sendo gentilmente fornecidos para a realização deste trabalho. Os sólidos mesoporosos foram sintetizados através do método sol-gel em meio alcalino conforme descrito originalmente em Aguado *et al.*, (2000) e adaptado por Araújo *et al.*, (2008). A síntese foi realizada por hidrólises ácida e alcalina dos alcóxidos de silício e alumínio (tetraetilortosilicato – TEOS e alumínio isopropóxido) com a seguintes composição molar do gel de síntese: 1 TEOS : 0,033 AlIso : 0,30 cloreto de dodecilamina : 5,2 etanol : 23 H₂O. O sólido cristalizado foi separado por filtração, lavados em abundância com água deionizada e secos a 105 °C por aproximadamente 12 h, quando então foi calcinado a 550 °C sob atmosfera de ar por 2 h.

A caracterização dos sólidos foi feita segundo as técnicas usuais de: área superficial e diâmetro de poros usando um analisador BET NOVA 2000 Quantachrome, parâmetro de rede usando um difratômetro de raios-X de pó Philips X'PERT MPD com fonte de radiação CuK α , ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e acidez superficial por volumetria com indicadores de adsorção, dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) usando um GC Shimadzu 14A entre 100 e 550 °C com detector de condutividade térmica e adsorção de piridina (Py) usando um espectrofotômetro FTIR Shimadzu MPC 3100 a 100 °C.

As principais características estruturais e superficiais determinadas para o material Al-MCM-41 foram: Si/Al = 10, área superficial (S_{BET}) de 569,3 m²/g; diâmetro médio de poros (d_{poro}) de 32 Å; volume específico de poros (V_{poro}) de 0,46 cm³/g; espessura de poros (Wt) de 0,11 nm; parâmetro de rede (a_0) de 33,4 Å; Acidez superficial de 1,08 mmol NH₃/g; 0,451 mmol n-butilamina/g; 0,276 mmol ciclohexilamina/g. A acidez determinada pelos diferentes métodos citados anteriormente caracteriza o material Al-MCM-41 como possuidor de sítios ácidos predominantemente (60 %) de natureza moderada a forte (-SiOH, -AlOH, -Al-O-SiOH). Os centros ácidos podem ser classificados como do tipo sítios ácidos de Bronsted, em sua maioria, e sítios ácidos de Lewis. Detalhes destas caracterizações podem ser encontrados em Araújo *et al.*, (2008b, 2009).

4.2.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio comercial (TiO_2 P25) utilizado com o catalisador foi fornecido pela Degussa/Evonik e possui composição de 70-85% da forma anatase e 15-30% da fase rutilo e área superficial específica de $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ (CHEN e DIONYSIOU, 2007; SANGCHAY *et al.*, 2012; EVONIK, 2012).

Todos os sólidos antes dos testes adsorptivos e catalíticos foram previamente aquecidos a 300°C para eliminação de umidade e outras impurezas adsorvidas.

4.2.3 Zeólita Y e Carvão Ativado

A zeólita Y (razão $\text{Si}/\text{Al} = 1,5$) foi fornecida pela Degussa e apresenta propriedades particulares, como dimensão de poros de $7,3 \text{ \AA}$ e acidez superficial de $0,43 \text{ mmol n-butilamina/g}$ e $0,309 \text{ mmol ciclohexilamina/g}$. O carvão ativado comercial foi fornecido pela FLUKA Analytical e conforme descrição do fabricante apresenta as seguintes características: área superficial (S_{BET}) de $1200 \text{ m}^2/\text{g}$, diâmetro médio da partícula de 40 m , diâmetro de poros de 8 nm ou $80 \text{ \AA}$ e teor de 99% em carbono.

4.3 Estudos de Adsorção em Batelada

Os ensaios de equilíbrio de adsorção dos corantes em solução aquosa foram realizados conforme a metodologia de banho finito (EVERETT, 1986) para os adsorventes representados pela peneira molecular mesoporosa Al-MCM-41 (mesoporosa), zeólita Y (microporosa) e carvão ativado comercial (macroporoso). A solução aquosa de cada corante (25 a 200 mg/L) foi preparada com água ultra-pura e o pH inicial foi o mesmo da solução original ($\approx 6,0$). Nos experimentos foram utilizadas relações de $0,020 \text{ } 0,005\text{g}$ de material Al-MCM-41 e carvão ativado e $0,040 \text{ } 0,005\text{g}$ de zeólita Y para volumes de 20 mL de solução corante. A mistura foi agitada em shaker rotacional sob temperatura ambiente a 150 rpm e o tempo de 30 min se mostrou eficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção em todos os sistemas adsorvente/adsorvato.

Em termos analíticos, em intervalos de tempos pré-determinados foi retirado um pequeno volume de amostra, filtrado e a concentração residual do adsorbato foi monitorada por espectrofotômetro UV-Visível (Genesys 10, Thermo Corporation) usando o comprimento de onda característico para cada corante: 665 nm para o azul de metileno, 610 nm para o índigo carmim e 550 nm para o vermelho congo. A capacidade de adsorção (q) do corante foi calculada usando a Equação 20:

$$q = \frac{V \cdot C}{m} \quad (\text{Eq. 20})$$

Sendo: V o volume da solução do corante, m a massa do adsorvente e C a diferença entre as concentrações inicial e final dos corantes em solução.

4.3.1 Modelagem da adsorção

Isotermas de adsorção foram levantadas às temperaturas de 25, 40 e 55°C e os resultados obtidos foram modelados segundo as isotermas clássicas de Langmuir e Freundlich, respectivamente descritas a partir das Equações 21 e 22.

A isoterma de Langmuir (Equação 21) é utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistemas homogêneos e assume que todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e que a adsorção ocorre na forma de monocamadas do soluto sobre a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 21})$$

Sendo: q a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio por g do adsorvente, C_e a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução, $q_{\max}$ a capacidade máxima adsorvida na fase adsorvente e K_L a constante de adsorção de Langmuir. Em termos gerais a constante de Langmuir, K_L , representa uma medida da afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

Particularmente, a isoterma de Freundlich (Equação 22) é frequentemente utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistemas representados por superfícies heterogêneas assumindo que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial (RUTHVEN, 1984).

$$q = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Sendo: q a quantidade de adsorbato adsorvida por g de adsorvente, K_F a constante de adsorção específica, C_e a concentração de equilíbrio adsorbato/adsorvente e n a constante do modelo relacionada à heterogeneidade do sistema.

Adicionalmente, a estimativa dos calores de adsorção (H_{ads}) dos corantes sobre o adsorvente mesoporoso Al-MCM-41 foi feita a partir do modelo de Langmuir usando a equação de van't Hoff (RUTHVEN, 1984) na sua forma logarítmica, conforme a (Eq. 23).

$$\ln K' - \ln K'_0 = \frac{H_{ads}}{RT} \quad (\text{Eq. 23})$$

Onde: K' é a constante de Henry da adsorção ($K' = \frac{q}{K_x q_{max}}$), K'_0 é fator de van't Hoff, H_{ads} é o calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (K).

4.4 Estudos de Oxidação Avançada

4.4.1. Processo fotolítico (UV)

O tratamento foi realizado em um reator de bancada (Figura 8) com volume útil de 100 mL. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (5 W e 7 W) inserida na solução e protegida por meio de um bulbo de quartzo, afim de evitar contato com o meio reacional. Nesta configuração o sistema produz intensidades luminosas (I_0) de aproximadamente 19,8 e 27,8 mW/cm².

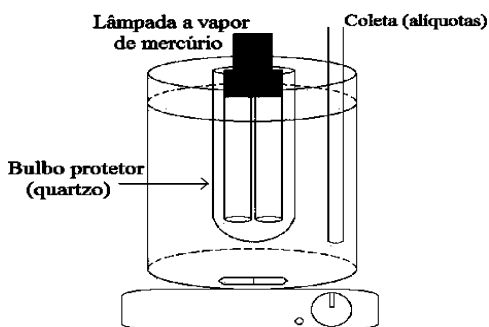


Figura 8 - Reator de bancada usado nos processos fotoassistidos (UV e UV/H₂O₂).

4.4.2 Processos fotoquímico (UV/H₂O₂) e fotocatalítico heterogêneo (UV/H₂O₂/TiO₂)

Nos sistemas fotoassistidos utilizou-se o mesmo reator descrito no processo de fotólise direta ($V_0 = 100$ mL), entretanto, adicionou-se à solução aquosa do corante o peróxido de hidrogênio proveniente de uma solução estoque 1000 mg/L de forma a se obter concentrações finais de 0,5; 1,0 e 2,0 mM de H₂O₂ do oxidante (sistema UV/H₂O₂). Nos estudos de

fotocatálise heterogênea (UV/H₂O₂/TiO₂) empregou-se uma concentração constante de H₂O₂ e óxido de titânio (TiO₂) em concentrações de 50, 125, 250, 500 e 1000 mg/L.

4.4.3 Processo de Ozonização (O₃)

No tratamento por ozonização utilizou-se um reator em vidro de 3 entradas (Figura 9) com volume reacional de 100 mL. Experimentalmente foram testadas concentrações iniciais do corante de 20, 50 e 100 mg/L. O ozônio foi fornecido por uma unidade ozonizadora Ozonic C20 para uma vazão de entrada (Q) de 0,6 L/min. O ozonizador capta o oxigênio atmosférico e converte em ozônio segundo o processo de descarga corona. O O₃ produzido foi conduzido através de uma mangueira inerte até o meio reacional. O reator possui ainda uma saída para o excesso de O₃, o qual é recolhido em solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 1% para posterior eliminação do excesso do oxidante gasoso e posterior descarte.

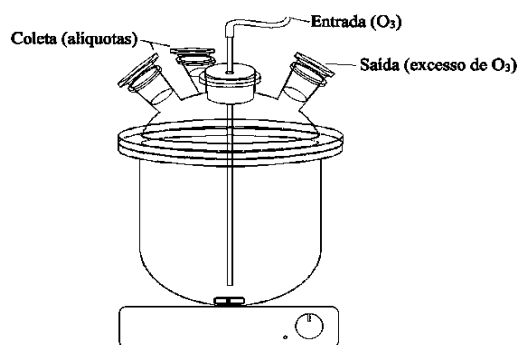


Figura 9 - Reator de bancada empregado no processo de ozonização.

Todos os experimentos de degradação oxidativa foram realizados em batelada e em duplicata, à temperatura ambiente (25 °C) e alíquotas foram retiradas em intervalos regulares de tempo em todos os casos. Em todos os sistemas oxidativos a concentração de corante foi determinada a partir das medidas de absorbância da solução empregando-se um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Genesys 10.

4.4.4 Modelagem cinética da degradação avançada

A modelagem cinética dos dados de descoloração foi inicialmente realizada para o modelo matemático de pseudo-primeira ordem proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), o qual obedece a Equação 24. Este modelo tem se mostrado como uma boa ferramenta para a modelagem cinética em processos oxidativos homogêneos e heterogêneos usando moléculas corantes.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{t}{m + b \cdot t} \quad (\text{Eq. 24})$$

Sendo: C_t a concentração (mg/L) do composto no tempo t (min), C_0 a concentração (mg/L) do composto no tempo inicial e m e b são duas constantes empíricas relacionadas à cinética da reação e à capacidade de oxidação, respectivamente.

Para se obter os valores das constantes (m e b), procede-se a linearização da Equação 25, tendo-se a seguinte forma final:

$$\frac{t}{1 - C_t / C_0} = m + b \cdot t \quad (\text{Eq. 25})$$

4.5 Caracterizações Físico-Químicas e Análise de Co-Produtos de Degradação

As análises físico-químicas para caracterização da solução aquosa dos corantes foram realizadas segundo as metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Experimentalmente foram feitas as determinações de pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e teor de Carbono Orgânico Total (COT).

Os valores de pH das soluções aquosas dos corantes foram medidos usando um pHmetro da marca Marconi (modelo MA-522). A determinação da DQO foi realizada pelo método titrimétrico com refluxo fechado (APHA 5220 C), onde a amostra é oxidada em meio ácido na presença de um catalisador (prata) pelo íon dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) a 150 °C por duas horas.

A medida da matéria orgânica via análise de carbono orgânico total foi realizada segundo o método espectrofotométrico direto 10129 HACH 2003 pela digestão da amostra em ácido e persulfato a 103-105 °C por 2 horas em reator digestor DRB200. A leitura das amostras foi realizada exclusivamente em espectrofotômetro HACH 2800.

Adicionalmente foram realizadas análises da concentração residual de peróxido de hidrogênio ao final dos experimentos conforme o método iodométrico clássico descrito em Ohlweiler (1985).

Os co-produtos de degradação foram identificados a partir da técnica de absorção molecular na região do UV-Vis usando um espectrofotômetro Thermo Genesys 10UV com varredura espectral entre 190 e 1100 nm em cubeta de quartzo retangular com caminho ótico de 1 cm. A análise por cromatografia iônica foi realizada em cromatógrafo Thermo-Dionex modelo ICS 2100, usando uma coluna Dionex IonPac AS11-HC (2 x 250 mm) à temperatura

de 30 °C, com um fluxo de 0,38 mL/min, uma corrente de 33 mA e tendo como eluente uma solução de KOH, com um gradiente de eluição de 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudos de Adsorção

Nesta parte do trabalho foi avaliada a capacidade de adsorção do material mesoporoso Al-MCM-41 para os corantes industriais representados pelo índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo. As isotermas de adsorção para estes corantes estão apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12 a seguir.

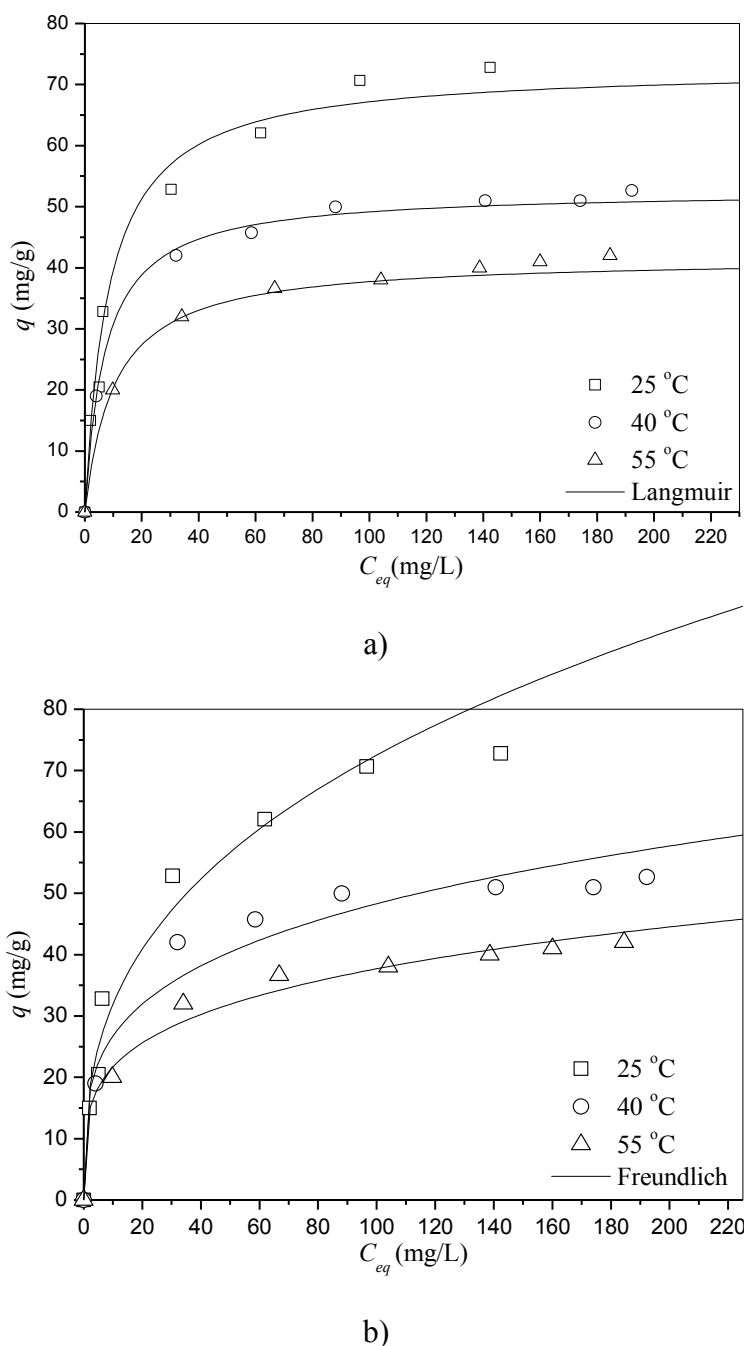
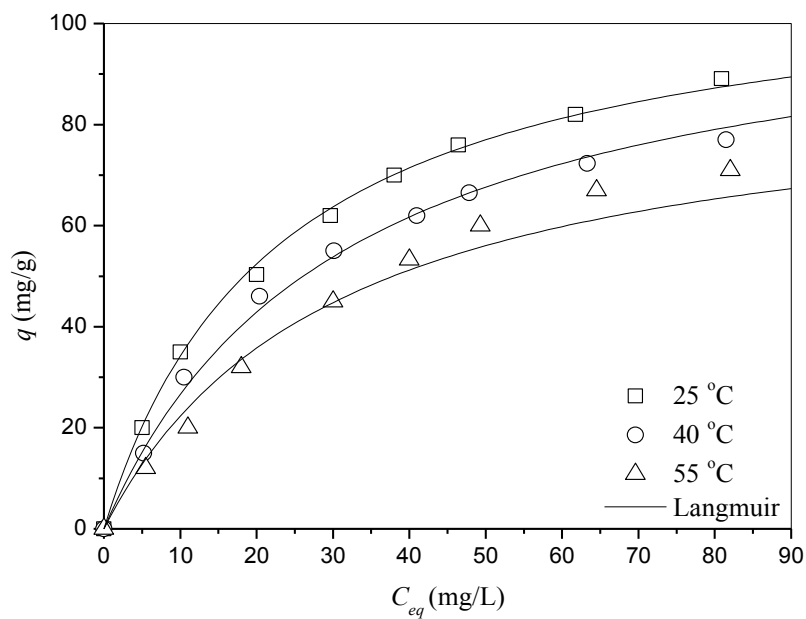
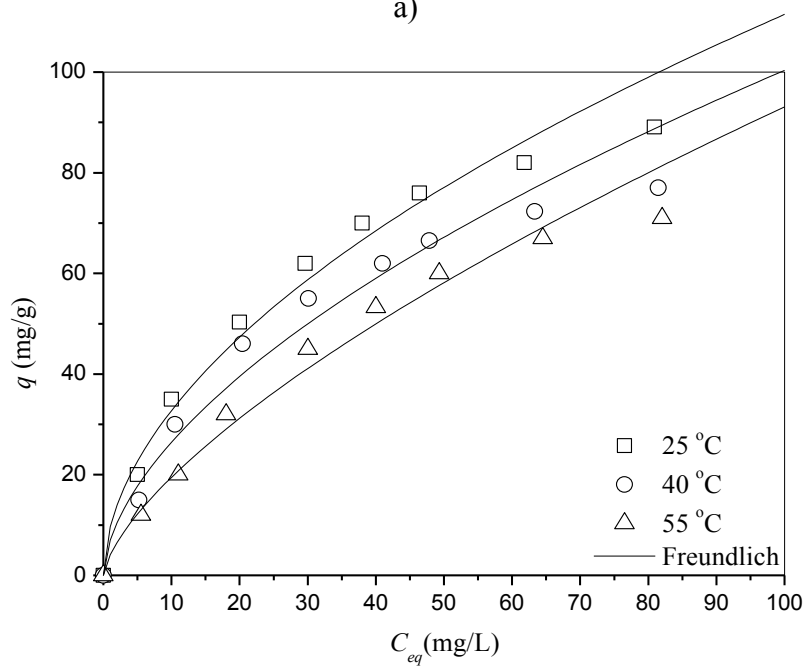


Figura 10 – Modelagem da adsorção batelada para o corante índigo carmim sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.

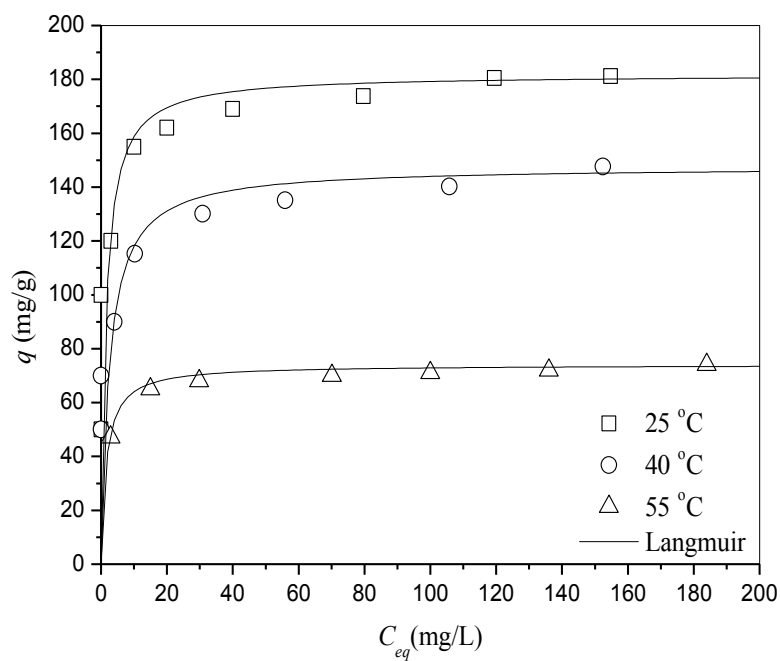


a)

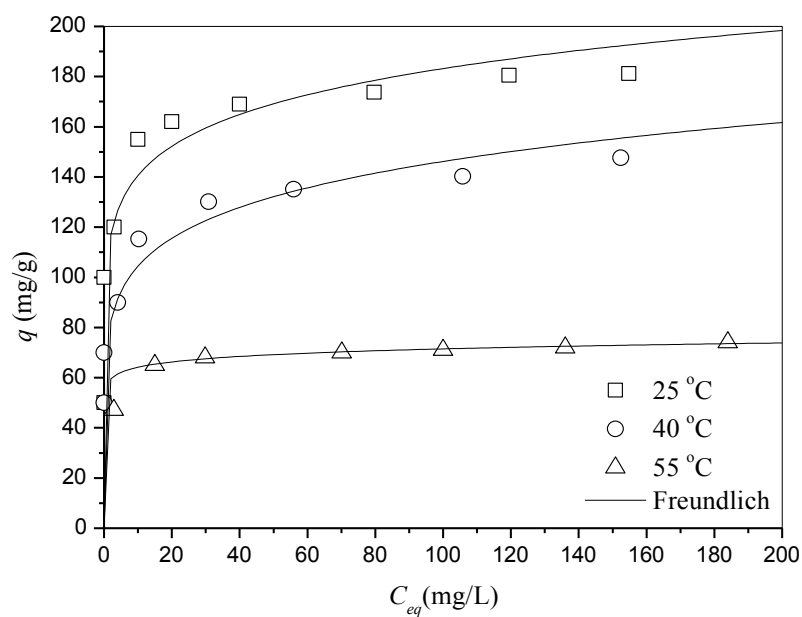


b)

Figura 11 – Modelagem da adsorção batelada para o corante azul de metileno sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.



a)



b)

Figura 12 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.

Analisando as Figuras 10 a 12 verificou-se que há um bom ajuste experimental dos dados a ambos os modelos testados, embora se observe uma tendência de melhor ajuste dos dados experimentais a isoterma de Langmuir. Em termos esta concordância muito mais ligada a um ponto de vista matemático de tratamento dos dados que às considerações teóricas em que a mesma se baseia, haja visto o material utilizado apresentar uma elevado caráter de pseudo cristalinidade, como observado por Lee (2007). Considerado os resultados obtidos a partir da isoterma de Freundlich, os valores de n variaram numa faixa entre 2,81 e 19,6; o que ratifica a elevada heterogeneidade dos sistemas estudados.

Para as isotermas de Langmuir, em geral, os valores de q_{max} e K_L diminuem com a elevação da temperatura, o que confirma o caráter exotérmico do fenômeno de sorção em estudo. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas a temperatura ambiente (25 °C) em todos os adsorventes testados, conforme a Tabela 3.

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros de equilíbrio obtidos a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção sobre a peneira molecular Al-MCM-41 nas diferentes temperaturas investigadas.

Tabela 3 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção dos corantes índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41 a diferentes temperaturas e pH 6,0.

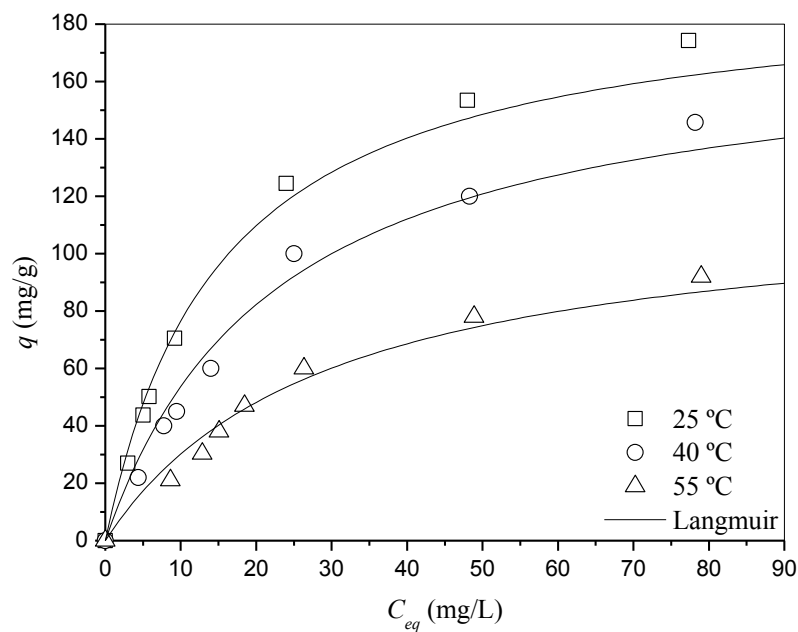
Sistema		T	K_L	q_{max}	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Adsorvente	Adsorbato	(°C)	(L/mg)	(mg/g)				
Al-MCM-41	Índigo carmim	25	0,119	72,83	0,989	14,08	0,356	0,955
		40	0,141	52,66	0,998	14,79	0,213	0,922
		55	0,096	41,66	0,997	12,48	0,241	0,945
	Azul de metileno	25	0,059	90,91	0,999	9,619	0,532	0,975
		40	0,051	77,04	0,992	6,975	0,579	0,953
		55	0,038	70,92	0,969	4,083	0,679	0,982
	Vermelho Congo	25	0,687	181,8	0,977	107,9	0,121	0,921
		40	0,398	147,6	0,976	74,62	0,151	0,952
		55	0,614	73,99	0,983	57,56	0,051	0,979

Como apresentado na Tabela 3, os valores de $1/n$ são todos inferiores a unidade e os valores de K_F diminuem com o aumento da temperatura na faixa de valores estudados, denotando adsorções muito favoráveis para ambos os corantes a temperaturas mais baixas. A ordem da capacidade de adsorção encontrada a pH 6,0 sobre material Al-MCM-41 foi: vermelho congo >> azul de metileno > índigo carmim.

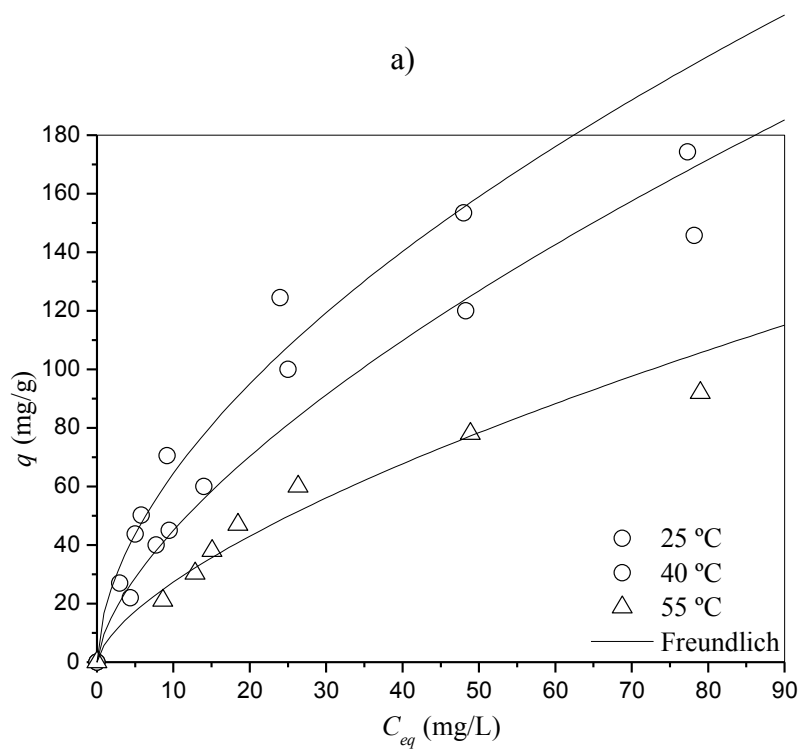
Mecanicamente a adsorção pode ser explicada pelas fortes interações entre os grupos estruturais das moléculas corantes com elevada densidade negativa de carga (azo, sulfonato, amina, duplas ligações) e os grupos superficiais ácidos da superfície adsorvente (JUANG *et al.* 2006, LEE *et al.* 2007). No caso do material Al-MCM-41, a acidez varia de fraca a muito forte sendo representada pelos grupos silanóis fracamente ácidos (Si-O, Si-OH) e pelos grupos hidroxil contendo alumínio, os quais são naturalmente fortes. Además, a maior densidade de cargas negativas no vermelho do congo justifica a maior capacidade de adsorção deste corante quando comparada às espécies índigo carmim e azul de metileno. Adicionalmente para o corante básico tipo catiônico representado pelo azul de metileno as fortes interações estabelecidas entre o nitrogênio quaternário e os grupos hidroxilados superficiais e a presença de átomos polares como o nitrogênio e o enxofre favorecem ainda mais a adsorção (STEFAN e MARCUS, 1999, KAEWPRASIT *et al.*, 1998, LIA *et al.*, 2006). Para o material Al-MCM-41 a soma destes efeitos mostra uma ordem da capacidade de adsorção a pH 6,0 do tipo: vermelho congo >> azul de metileno > índigo carmim.

Considerado o melhor desempenho de remoção no sistema Al-MCM-41/vermelho congo realizou-se para fins de comparação estudos adicionais de equilíbrio usando materiais convencionalmente empregados em aplicações industriais segundo o processo de adsorção. Assim foram conduzidos a temperatura ambiente estudos de adsorção usando zeólita Y (microporosa) e carvão ativado comercial (macroporoso) como adsorventes.

As isotermas de adsorção para o corante vermelho congo sobre carvão ativado e zeólita Y estão apresentadas nas Figuras 13 e 14 a seguir

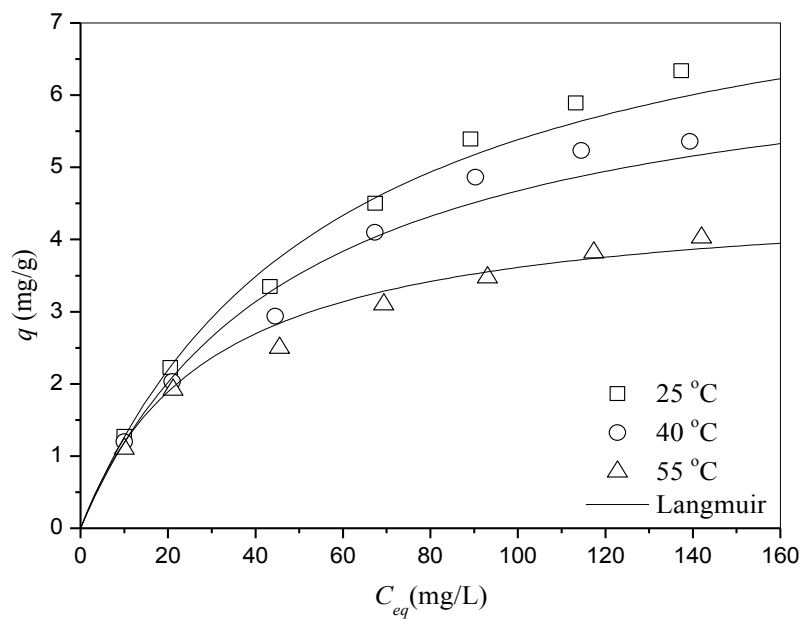


a)

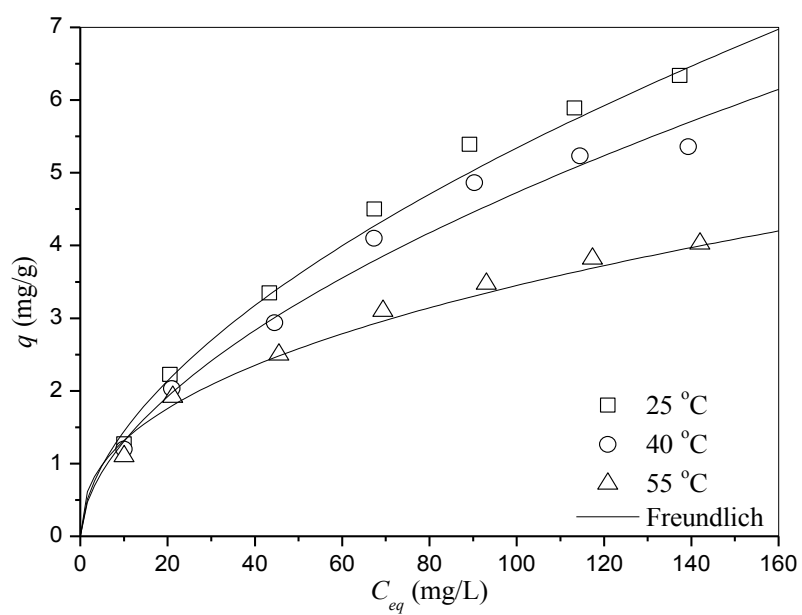


b)

Figura 13 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre carvão ativado comercial nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.



a)



b)

Figura 14 – Modelagem da adsorção batelada para o corante vermelho congo sobre zeólita Y nas diferentes temperaturas investigadas e pH 6,0. a) isoterma de Langmuir, b) isoterma de Freundlich.

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros de equilíbrio obtido a partir das isotermas de Langmuir e Freundlich para a adsorção do corante vermelho do congo sobre a peneira molecular Al-MCM-41, carvão ativado e zeólita Y nas diferentes temperaturas investigadas.

Tabela 4 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção do corante vermelho congo sobre zeólita Y, carvão ativado e material mesoporoso Al-MCM-41 a diferentes temperaturas e pH 6,0.

Sistema		T	K_L	q_{max}	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Adsorbato	Adsorvente	(°C)	(L/mg)	(mg/g)				
Vermelho congo	Zeólita Y	25	0,017	8,45	0,997	0,391	0,568	0,993
		40	0,021	6,95	0,993	0,361	0,559	0,988
		55	0,034	4,67	0,994	0,521	0,418	0,982
	Carvão ativado	25	0,065	174,2	0,986	17,71	0,561	0,963
		40	0,044	145,7	0,969	10,23	0,644	0,961
		55	0,034	99,1	0,941	6,069	0,654	0,941
	Al-MCM-41	25	0,687	181,8	0,977	107,9	0,121	0,921
		40	0,398	147,6	0,976	74,62	0,151	0,952
		55	0,614	73,99	0,983	57,56	0,051	0,979

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4 foi possível observar capacidades adsorptivas que decrescem com o aumento da temperatura para ambos os adsorventes, indicando para todos os sistemas natureza exotérmica do processo adsorptivo. Os valores de q_{max} são bem elevados e muito próximos quando se comparam os materiais Al-MCM-41 (182 mg/g) e o carvão ativado (174 mg/g), o que evidencia a importância do sistema de canais largos, a elevada área superficial e a acidez sobre a eficiência de adsorção. No caso particular da zeólita Y as limitações difusionais impostas pela pequena abertura de poros desfavorecem fortemente a adsorção, apesar da forte acidez que este material apresenta. Em geral, os valores de adsorção são elevados e similares aos observados por Juang *et al.*, (2006) na adsorção em meio aquoso dos corantes Basic Green 5 e Basic Violet 10 sobre material MCM-41 neutro a temperatura ambiente.

A determinação dos calores de adsorção (H_{ads}) dos corantes sobre o adsorvente mesoporoso Al-MCM-41 segundo a equação de van't Hoff está apresentada na Figura 15.

O gráfico de $\ln K'$ em função de $1/T$ fornece uma reta cuja inclinação é $-H_{ads}/R$. A Figura 15 e a Tabela 5 apresentam os resultados experimentais para os sistemas adsortivos: Al-MCM-41/corante industrial.

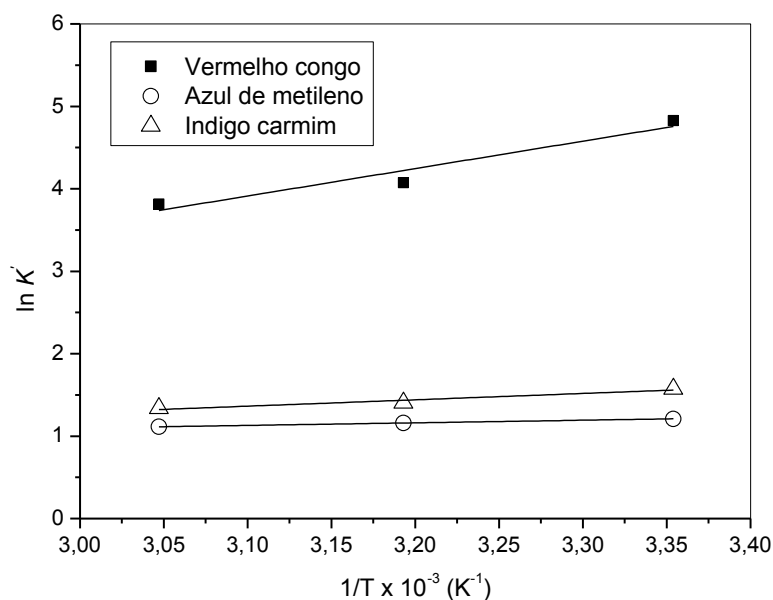


Figura 15 – Determinação do calor de adsorção dos corantes: índigo carmim, azul de metileno e vermelho congo sobre material mesoporoso Al-MCM-41.

Tabela 5 – Valores do calor de adsorção para os sistemas corantes/material Al-MCM-41 segundo a equação de van't Hoff.

Corante	H_{ads} (kJ/mol)	R^2
Vermelho congo	27,6	0,939
Azul de metileno	18,6	0,993
Índigo carmim	20,7	0,877

Em todos os sistemas, os calores de adsorção podem ser considerados baixos e estão na faixa que caracteriza o mecanismo de fisissorção (RUTHVEN, 1984), o que denota a existência de interações fracas entre as moléculas dos corantes e os grupos hidroxil da superfície mesoporosa (LEE *et al.*, 2006). O valor de H_{ads} para o sistema vermelho congo/Al-MCM-41 é o mais elevado, indicando, entre os corantes, um processo mais favorável do ponto de vista termodinâmico.

5.2. Estudos de Oxidação Avançada

Nesta parte do trabalho foram realizados estudos de oxidação avançada para o corante vermelho congo a temperatura ambiente (25 °C) segundo os processos fotoassistidos UV, UV/H₂O₂ UV/H₂O₂/TiO₂ e de ozonização (O₃ e O₃/TiO₂). Experimentalmente foram investigados os efeitos de variáveis reacionais como a intensidade luminosa, concentração de oxidante, pH e concentração de catalisador (TiO₂). Oportunamente um ensaio de peroxidação direta foi realizado (somente H₂O₂) e a degradação obtida foi praticamente nula.

5.2.1 Degradação fotoassistida (UV, UV/H₂O₂ e UV/H₂O₂/TiO₂)

Na Figura 16 estão apresentados os resultados da degradação fotolítica (UV) do corante vermelho congo para as duas intensidades luminosas testadas. A modelagem cinética foi realizada segundo o modelo de pseudo primeira ordem.

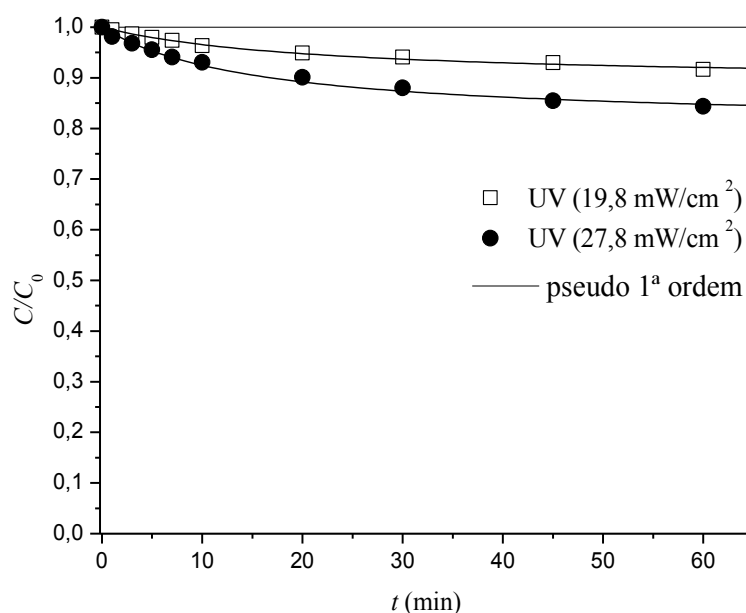


Figura 16 – Efeito da intensidade luminosa sobre a cinética de degradação a 25 °C do corante vermelho congo via processo fotolítico (UV). $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$.

Na Tabela 6 são apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congo por fotólise direta (UV).

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para a oxidação avançada a 25° C do corante vermelho congo via processo UV. $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$.

Intensidade luminosa (mW/cm ²)	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²	Eficiência de degradação %
19,8	0,005	0,177	0,988	8,31
27,8	0,012	0,191	0,981	15,6

A análise da Figura 16 e Tabela 6 mostram a baixa eficiência da radiação UV nas intensidades aplicadas sobre a eficiência de degradação do corante vermelho congo, o que confirmou o caráter recalcitrante da molécula. Em termos, o aumento de I_0 de 19,8 para 27,8 mW/cm² favorecem a eficiência de degradação do corante. Em geral, o modelo de pseudo-primeira ordem mostrou-se adequado para a interpretação cinética do processo.

Na Figura 17 estão apresentados os resultados da degradação fotoquímica do corante vermelho congo para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio segundo o modelo cinético de pseudo primeira ordem. A intensidade luminosa de 27,8 mW/cm² foi adotada para os experimentos segundo o processo UV/H₂O₂.

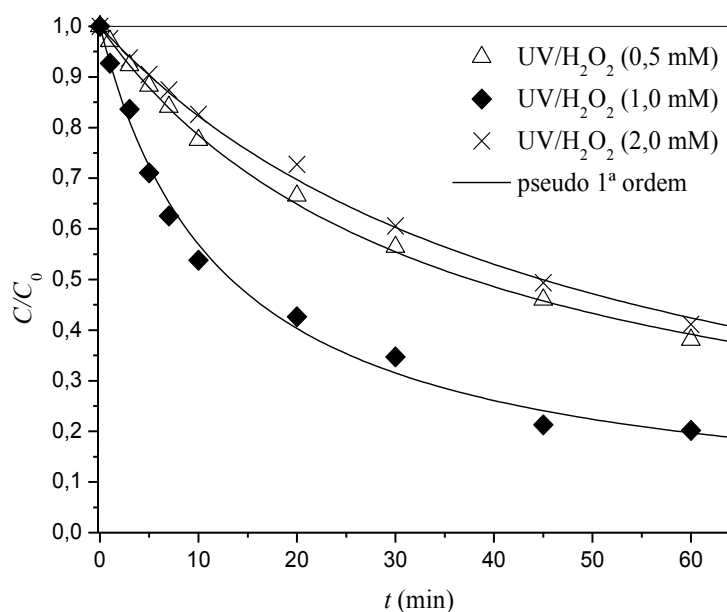


Figura 17 – Efeito da concentração de oxidante sobre a cinética de degradação a 25 °C do corante vermelho congo via processo UV/H₂O₂. $C_0 = 50$ mg/L, $pH_0 = 6,0$; $I = 27,8$ mW/cm².

Na Tabela 7 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congo via processo fotoquímico (UV/H₂O₂).

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para a oxidação avançada a 25° C do corante vermelho congo via processo UV/H₂O₂. C₀ = 50 mg/L, pH₀ = 6,0; I₀ = 27,8 mW/cm².

[H ₂ O ₂] (mM)	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²	Eficiência de degradação %
0,5	0,028	0,959	0,993	61,9
1,0	0,077	0,971	0,994	79,8
2,0	0,021	1,047	0,964	58,8

Os resultados da Tabela 7 mostraram um aumento da eficiência de degradação do azo corante com o aumento da concentração de H₂O₂ atingindo eficiência máxima de aproximadamente 80% em 60 minutos de foto-oxidação para uma concentração de 1,0 mM do oxidante. Nesta condição há maior concentração de radicais hidroxilos disponíveis no meio para as reações de substituição e quebra do anel aromático. As menores eficiências de degradação observadas nas concentrações de 0,5 e 2,0 mM são atribuídas respectivamente a menor concentração de radicais [•]OH gerados no sistema e ao excesso de H₂O₂ no meio, o qual consome os radicais [•]OH (Equação 7), conforme relatado por Weir *et al.*, (1987), Alaton *et al.*, (2002) e Gogate e Pandit (2004). Os resultados de eficiência de degradação UV/ H₂O₂ são inferiores aos relatados por Salgado *et al.*, (2009) que encontrou níveis de descoloração de 95% para uma solução aquosa 20 mg/L de vermelho congo a pH 7,5 usando radiação UV de 30 mW/cm² e 0,2 mM de H₂O₂ em 30 minutos de reação. Neste trabalho a menor eficiência pode ser atribuída a maior quantidade de corante utilizada.

Do ponto de vista cinético na condição ótima a constante cinética é elevada (0,077 min⁻¹) e cerca de 6 vezes maior que a observada no processo fotolítico (0,012 min⁻¹).

Na Figura 18 estão apresentados os resultados da degradação fotocatalítica do corante vermelho congo para diferentes concentrações catalisador (TiO₂) segundo o modelo cinético de pseudo primeira ordem. A intensidade luminosa de 27,8 mW/cm² foi adotada para os experimentos e a concentração de H₂O₂ inicial foi de 1 mM.

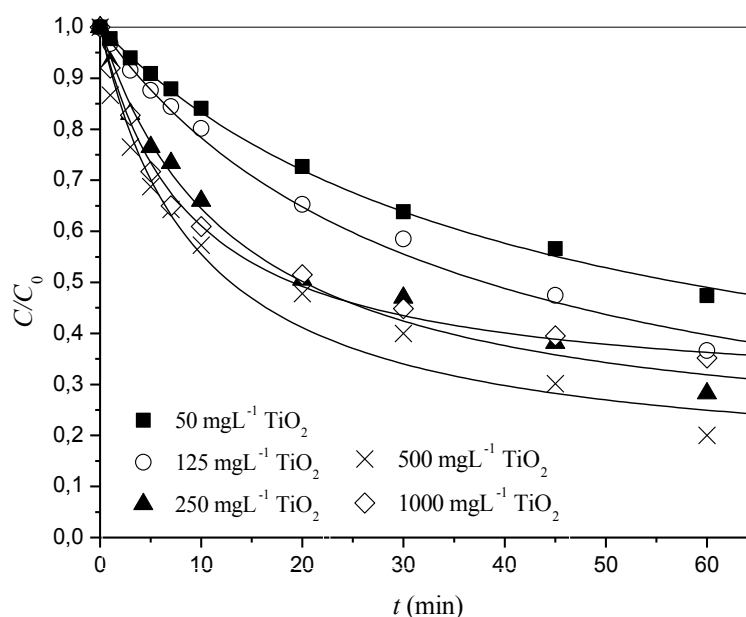


Figura 18 – Efeito da concentração de catalisador sobre a cinética de degradação a 25 °C do corante Vermelho congo via processo fotocatalítico com TiO₂. C₀ (corante) = 50 mg/L, C₀ (H₂O₂) = 1 mM, I₀ = 27,8 mW/cm², pH₀ = 6,0.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congo via processo fotocatalítico (UV/H₂O₂/TiO₂).

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para a oxidação avançada a 25° C do corante vermelho congo via processo fotocatalítico UV/H₂O₂/TiO₂. C₀ (corante) = 50 mg/L, C₀ (H₂O₂) = 1 mM, I₀ = 27,8 mW/cm², pH₀ = 6,0.

TiO ₂ (mg/L)	1/m (min ⁻¹)	1/b	R ²	Eficiência de degradação %
50 mg/L	0,021	0,864	0,986	44,4
125 mg/L	0,028	0,936	0,971	52,6
250 mg/L	0,062	0,834	0,987	71,7
500 mg/L	0,091	0,869	0,981	80,2
1000 mg/L	0,084	0,731	0,998	64,8

De acordo com os resultados da Tabela 8 verificou-se que com o aumento da concentração do catalisador TiO_2 a partir de 500 mg/L ocorre uma redução da eficiência de degradação do corante vermelho congo. Esse comportamento para concentração de 1000 mg/L pode ser explicado pelo excesso de TiO_2 no meio reacional, o qual torna a solução opaca à penetração da radiação UV, fazendo com que uma menor quantidade de fótons atinjam a superfície do catalisador (HERRMANN *et al.*, 1993; SCHRANK, 2003; HU *et al.*, 2008).

Comparativamente, na concentração ótima do catalisador de 500 mg/L TiO_2 a eficiência de degradação é similar a encontrada no processo fotoquímico (UV/ H_2O_2). Entretanto, em termos de operação, o catalisador de TiO_2 favoreceu a cinética reacional, pois o valor da constante de pseudo primeira ordem nesta condição ($0,091 \text{ min}^{-1}$) é cerca de 20% superior ao encontrado no sistema UV/ H_2O_2 ($0,077 \text{ min}^{-1}$).

Em tempo, para todas as variáveis (intensidade luminosa, concentração de oxidante, concentração de catalisador) estudadas as variações observadas nos valores da ordem de reação podem ser atribuída às mudanças no mecanismo da reação em decorrência da produção no meio de diversas formas radiculares não seletivas que originam diferentes intermediários reacionais.

Adicionalmente em todos os processos em que o H_2O_2 foi utilizado a concentração residual de peróxido foi praticamente nula, correspondente a níveis finais de 3 a 5% da quantidade inicial empregada.

Assim entre os processos fotoassistidos aplicados a ordem de degradação foi do tipo UV/ H_2O_2 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ >>> UV, enquanto a ordem cinética encontrada foi: UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ > UV/ H_2O_2 >>> UV. Em todos os casos o ajuste pelo modelo de pseudo primeira ordem mostrou elevadas correlações. Em termos práticos o uso do TiO_2 nas condições experimentais estudadas não é recomendado em função de apresentar apenas a mesma degradação do sistema fotoquímico e constituir um componente a mais de custo para um possível *scale up* do processo.

5.2.2 Degradação via processo de ozonização

Os estudos de ozonização foram inicialmente desenvolvidos para diferentes valores de pH: 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0, já que as formas oxidantes de ozônio variam significativamente com esta propriedade do meio, conforme relatado por Harrison (2000). Segundo Dezotti (2008) em pH 6,0 o tempo de meia-vida do O_3 residual é de 20 minutos e nos pHs 7 e 8 esse valor diminui para 15 e 5 minutos respectivamente. Em pH superior a 7,0 aumenta a formação de oxidantes secundários, principalmente o radical OH , a qual é instantânea em pH = 10 (HARRISON, 2000). A faixa de pH foi escolhida a fim de evitar a mudança de coloração do corante de vermelho par azul que ocorre a pHs 3,0-5,0.

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas cinéticas de ozonização do corante vermelho congo nos diferentes pHs investigados.

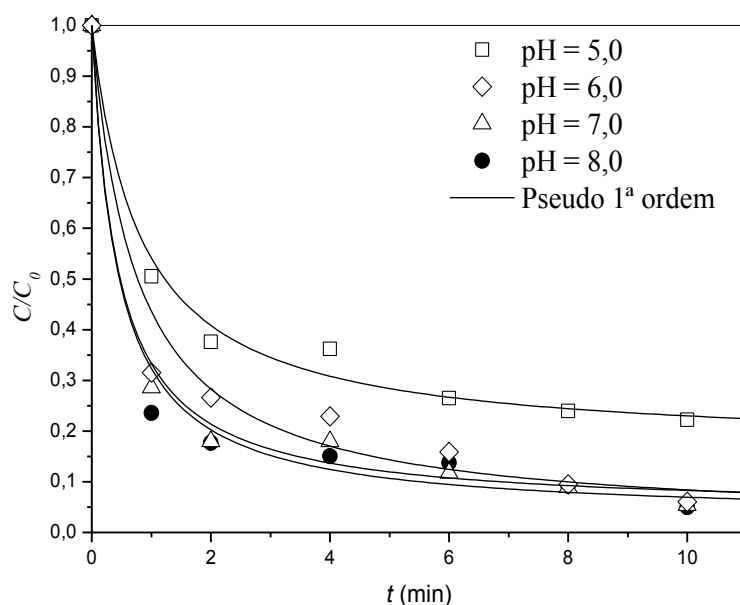


Figura 19 – Efeito do pH na Cinética de degradação a 25 °C para a ozonização do corante vermelho congo. $C_0 = 20$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congo via processo de ozonização (O_3) nos diferentes valores de pHs em estudo.

Tabela 9 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para o efeito do pH na oxidação avançada a 25° C do corante vermelho congo via processo de ozonização. $C_0 = 20$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min.

pH	$1/m$ (min⁻¹)	$1/b$	R²	Eficiência de degradação %
5	1,021	0,833	0,995	77,8
6	1,421	0,984	0,993	93,9
7	2,211	0,957	0,998	94,6
8	2,231	0,971	0,996	94,9

Na Tabela 9 está mostrada que em relação à cinética reacional, os maiores valores da constante cinética ($1/\rho$, min⁻¹) e de eficiência degradação foram obtidos a pH 8 onde efetivamente a reação ocorre parte via ozônio molecular (reação direta) e parte via reações com os radicais •OH (reação indireta) quantitativamente formados no meio reacional, os quais reagem de forma mais rápida e menos seletiva (STAEHELIN e HOIGNÉ, 1985). Em termos gerais a eficiência de degradação é satisfatoriamente elevada e muito semelhante nos pHs 6, 7 e 8. A pH 5,0 a reação é menos efetiva devido a menor reatividade do O₃ molecular frente a moléculas mais fortemente recalcitrantes (DEZOTTI, 2008).

Na Figura 20 estão apresentadas as curvas cinéticas de ozonização do corante vermelho congo nas diferentes concentrações iniciais (C_0) do corante utilizadas nesta pesquisa: 20, 50 e 100 mg/L. Para efeito de comparação com os processos fotoassistidos o valor de pH 6,0; que coincide com o pH natural da solução aquosa do corante, foi utilizado nesta fase do desenvolvimento experimental.

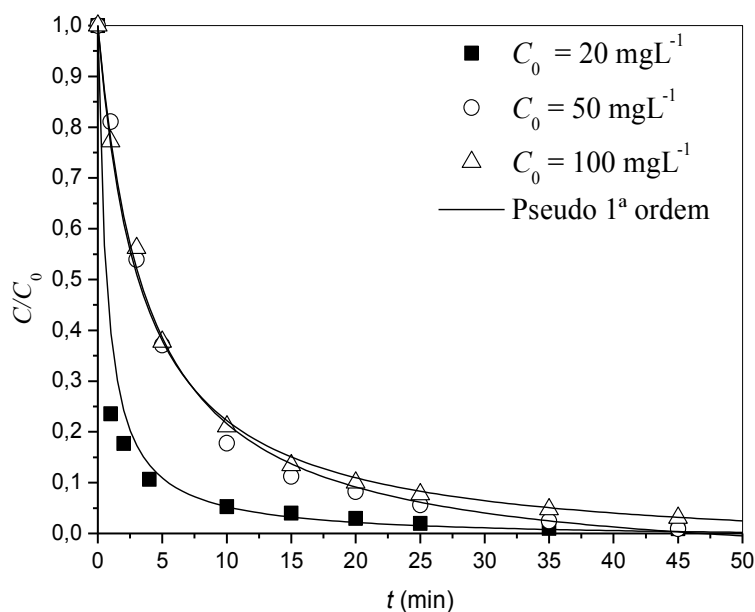


Figura 20 – Efeito da concentração inicial de corante vermelho congô na cinética de degradação a 25 °C via processo de ozonização. $\text{pH}_0 = 6,0$; $Q = 0,6 \text{ L/min}$.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congô via processo de ozonização (O_3) nos diferentes valores de concentração inicial de corante em estudo.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação para o efeito da concentração inicial do corante vermelho congô na oxidação avançada a 25 °C via ozonização direta. $\text{pH}_0 = 6,0$; $Q = 0,6 \text{ L/min}$.

$C_0 \text{ (mg/L)}$	$1/m \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$1/b$	R^2	Eficiência de degradação %
20	1,497	1,011	0,996	99,3
50	0,307	1,041	0,999	99,1
100	0,285	1,081	0,998	99,2

Na Tabela 10 está mostrado que o aumento da concentração na faixa de valores empregada diminui acentuadamente o valor da constante de velocidade, entretanto o fornecimento contínuo de oxidante (O_3) confirma as elevadas conversões, por exemplo, superiores a 90% em tempos reacionais mais longos para as concentrações iniciais de 50 e

100 mg/L, respectivamente de 18,7 e 21,6 min. Para este nível de conversão o tempo necessário quando se usa 20 mg/L de corante é apenas de 5,2 min.

Na Figura 21 estão apresentadas as curvas cinéticas de ozonização homogênea e catalítica de vermelho congo a pH 6,0 para uma concentração inicial de corante de 50 mg/L, a mesma utilizada nos processos fotoassistidos inicialmente aplicados.

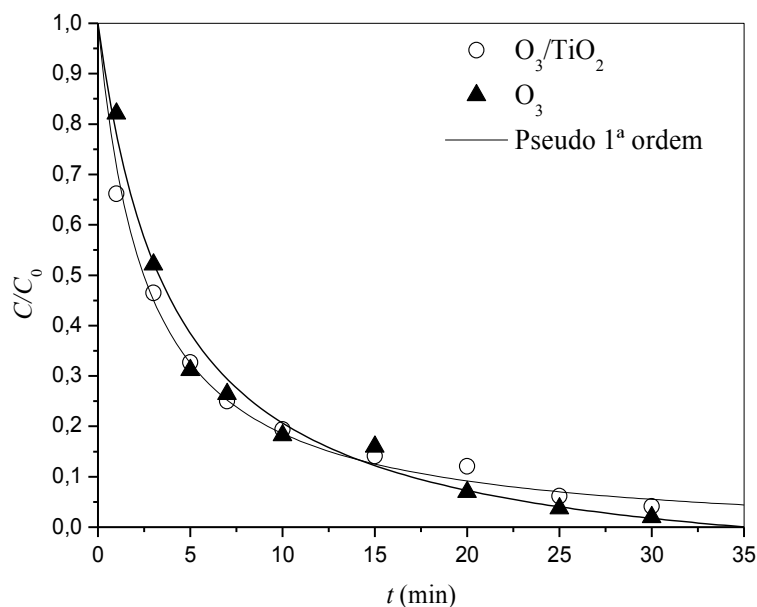


Figura 21 - Cinética de degradação a 25°C para os processos de ozonização direta e catalítica do corante vermelho congo. $C_0 = 50$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min, $pH_0 = 6,0$, $[TiO_2] = 500$ mg/L.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores das eficiências de degradação e os parâmetros cinéticos para a degradação da solução de vermelho congo via processos de ozonização homogênea e catalítica.

Tabela 11 - Parâmetros cinéticos e eficiência de degradação a 25°C para a oxidação avançada do corante vermelho congo via processos de ozonização direta e catalítica. $C_0 = 50$ mg/L, $Q = 0,6$ L/min, $pH_0 = 6,0$; $[TiO_2] = 500$ mg/L.

Processo	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2	Eficiência de degradação (%)
O ₃	0,307	1,041	0,999	99,1
O ₃ /TiO ₂	0,392	1,027	0,998	95,9

A análise da Tabela 11 mostrou o efeito positivo da fase heterogênea representado pelo catalisador de TiO_2 na cinética de degradação do corante, sendo observado um aumento de 27% da constante cinética de pseudo primeira ordem devido aos efeitos simultâneos de reação em solução e na superfície do TiO_2 , neste caso representadas pelas etapas de adsorção, decomposição do O_3 e oxidação superficial (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Quanto às eficiências de degradação o desempenho oxidativo foi semelhante, embora se deva considerar na implementação os componentes de custo e recuperação quanto ao emprego do catalisador, o que tende a limitar a o emprego da fase neste contexto experimental.

5.3 Caracterizações físico-químicas e análise de co-produtos de degradação

A caracterização das soluções aquosas de vermelho congo foi realizada antes e após os experimentos de degradação para os diferentes processos oxidativos aplicados nas condições ótimas de tratamento. Os resultados finais obtidos em termos de pH, remoção de DQO, NO_3^- e SO_4^{2-} formados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Caracterização físico-química da solução aquosa de vermelho congo após tratamentos oxidativos. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 6,0$; $\text{DQO}_0 = 108,5 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Processo	Condição ótima	pH	Remoção de DQO (%)	Formação de NO_3^- (%)	Formação de SO_4^{2-} (%)
UV	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$	5,8	8,33	-	-
UV/ H_2O_2	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ / $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$	4,4	46,2	34,6	32,4
UV/ H_2O_2 / TiO_2	$I_0 = 27,8 \text{ mW/cm}^2$ / $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ / $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$	4,5	45,4	37,5	34,1
O_3	$Q = 0,6 \text{ L/min}$	4,2	46,7	38,9	37,1
O_3 / TiO_2	$Q = 0,6 \text{ L/min}$ / $[\text{TiO}_2] = 500 \text{ mg/L}$	4,3	48,5	34,7	35,3

- Não detectada.

Na Tabela 12 esta mostrada uma acidificação do meio reacional, a qual pode ser atribuída à formação de ácidos orgânicos de cadeia curta decorrente da abertura do anel aromático durante o ciclo oxidativo e formação de íons H^+ devido a oxidação do corante (DUPREZ *et al.*, 1996; GUTOWSKA *et al.*, 2007). Em geral, para todos os processos estudados, a remoção de DQO foi moderada ($> 45\%$) e muito semelhante. A produção dos ânions de nitrato e sulfato, bem como os valores de pH encontrados se assemelham aos obtidos por Lachheb *et al.*, 2002 na degradação de alizarina, azul de metileno, croceína Orange G, vermelho congo e vermelho de metila em meio aquoso a pH natural usando processo UV/ H_2O_2 com lâmpada de 125 W e 500 mg/L de TiO_2 em suspensão.

O espectro UV/VIS da solução de vermelho congo após tratamento segundo os processos oxidativos otimizados está apresentado na Figura 22.

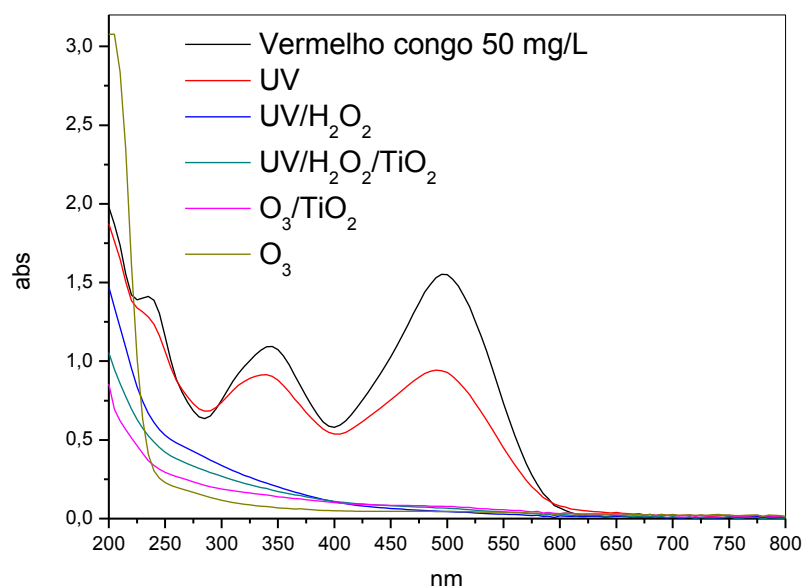


Figura 22 – Espectro UV/Vis das soluções aquosas de vermelho congo após tratamentos oxidativos. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_0 = 6,0$.

Os espectros UV-Vis mostram as bandas características da estrutura do corante vermelho congo, ou seja, banda benzóica a 235 nm, banda naftalênica a 347 nm e banda cromófora azóica a 495 a 500 nm (SILVERSTEIN *et al.*, 1979; MOVAHEDI, 2009). A análise ao fim de cada processo mostrou em comum o desaparecimento da banda cromófora (descoloração) e das bandas aromáticas indicando a ruptura do anel aromático e formação de co-produtos orgânicos, (comumente representados por ácidos graxos de cadeia curta, que absorvem entre 200 e 220 nm, mantendo elevada a absorção molecular nesta faixa espectral do ultravioleta. No processo de ozonização, particularmente, observou-se um aumento de

absorção nesta região superior aos das demais soluções tratadas, o que indicou a formação de co-produtos fortemente absorvedores, diferente dos produzidos nos demais processos oxidativos, caracterizando um mecanismo reacional diferente, conforme relatado por (KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2003, MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Na Figura 23 está apresentado um cromatograma típico obtido por cromatografia iônica para a solução aquosa de vermelho congo após os diversos tratamentos oxidativos aplicados. Experimentalmente em todos os efluentes finais de cada processo foram identificados os mesmos co-produtos, sendo as diferenças observadas somente na quantidade formada de cada espécie orgânica ou inorgânica.

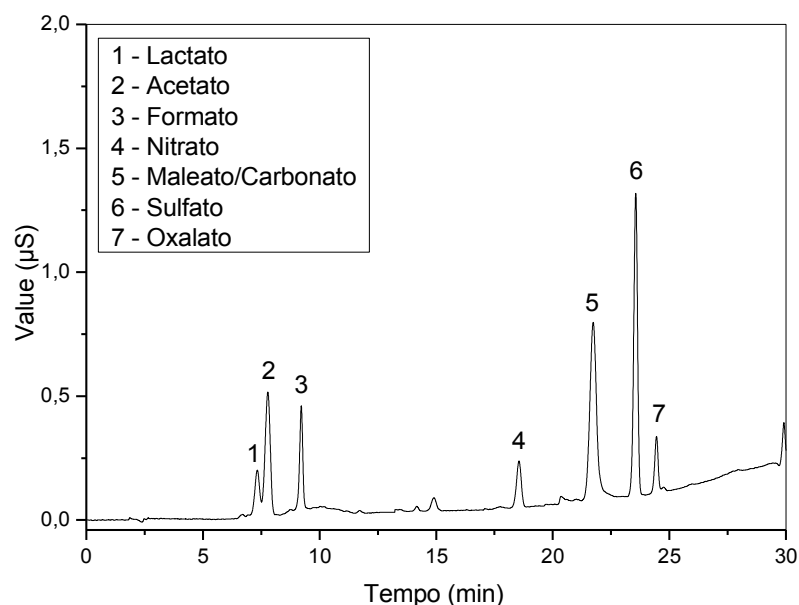


Figura 23 – Co-produtos de degradação da solução aquosa de vermelho congo após tratamento oxidativo via processo UV/H₂O₂.

De acordo com o perfil cromatográfico da Figura 23 foram encontrados como co-produtos de degradação da solução de vermelho congo os ânions dos ácidos graxos de cadeia curta representados pelo acetato, formato, lactato, maleato e oxalato, além dos íons de carbonato, nitrato e sulfato, os quais são relatados na literatura como espécies aniônicas produzidas durante a oxidação em meio aquoso de compostos aromáticos e azo corantes (LACHHEB *et al.*, 2002, GHARBANI *et al.*, 2008).

6 CONCLUSÕES

Com base no desenvolvimento do trabalho concluiu-se que:

- As isotermas de Langmuir e Freundlich produziram bons ajustes dos dados experimentais ($R^2 > 0,92$). Os valores do parâmetro de heterogeneidade de Freundlich foram superiores a unidade indicando sistemas adsorvato/adsorvente bastante heterogêneos, principalmente para o sistema Al-MCM-41/corante onde o caráter pseudo cristalino do adsorvente é acentuado.
- A adsorção dos corantes sobre material mesoporoso Al-MCM-41 diminui com a temperatura na faixa de valores investigados (25, 40 e 55 °C) o que caracterizou um caráter exotérmico do processo adsorptivo. As entalpias (calores) de adsorção encontradas foram de 18,6 kJ/mol para o azul de metileno; 20,7 kJ/mol para o índigo carmim e 27,6 kJ/mol para o vermelho congo.
- Os valores máximos da capacidade de adsorção a temperatura ambiente sobre o material mesoporoso para os diferentes corantes industriais obedeceram a ordem: vermelho congo (181,8 mg/g) >> azul de metileno (90,9 mg/g) > índigo carmim (72,3 mg/g).
- Particularmente para a adsorção do azo corante vermelho do congo nos diversos adsorventes utilizados a ordem de adsorção encontrada foi do tipo: Al-MCM-41 (181,8 mg/g) > carvão ativado (174,2 mg/g) >>>>>> zeólita y (8,45 mg/g). Este comportamento evidencia a importância do sistema de poros (meso e macroporos) na separação de moléculas volumosas em meio aquoso.
- As condições ótimas observadas ao longo do estudo para a degradação em meio aquoso do corante vermelho congo (50 mg/L) a pH 6,0 segundo os processos oxidativos tipo UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂, O₃ e O₃/TiO₂ foram: intensidade luminosa de 27,8 mW/cm², concentração de H₂O₂ de 1 mM, concentração de TiO₂ de 500 mg/L e 0,6 L/min de O₃.
- No processo fotolítico (UV) eficiência máxima de degradação encontrada foi de 15,6%. Este valor baixo confirma a elevada recalcitrância do azo corante nas condições estudadas.
- Os tratamentos fotoassistidos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ apresentaram nas condições otimizadas eficiências de degradação de 79,8 e 80,2%, respectivamente. No processo de ozonização as degradações foram elevadas (entre 93 e 100%) e são praticamente independentes da concentração do corante e do pH nas faixas de valores investigadas, entre 20 e 100 mg/L de vermelho congo e em potenciais hidrogeniônicos de 5 a 8.
- Em geral, entre os processos estudados a ordem global de eficiência de degradação a temperatura ambiente encontrada para uma solução aquosa a 50 mg/L de vermelho congo a pH 6,0 foi do tipo: O₃ ≥ O₃/TiO₂ > UV/H₂O₂/TiO₂ ≥ UV/H₂O₂ >>>>> UV.

- A modelagem cinética para todos os sistemas oxidativos mostrou uma elevada concordância com o modelo de pseudo primeira ordem. Para os processos estudados, na mesma concentração inicial de corante (50 mg/L) e pH 6,0; os valores da constante cinética $1/m$ a temperatura ambiente obedeceram à ordem: O_3/TiO_2 ($0,392 \text{ min}^{-1}$) > O_3 ($0,307 \text{ min}^{-1}$) > $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ ($0,091 \text{ min}^{-1}$) $\geq$ $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ($0,077 \text{ min}^{-1}$) >>>>> UV ($0,012 \text{ min}^{-1}$).
- As remoções de DQO (45 a 49%) e as formações de nitrato (34 a 39%) e sulfato (32 a 37%) nos diferentes processos aplicados podem ser consideradas moderadas para este tipo de aplicação.
- A análise dos intermediários reacionais e co-produtos da degradação fotoassistida por espectrofotometria UV-Vis e cromatografia iônica em solução aquosa evidenciou os mecanismos relatados na literatura oxidação do anel aromático com subsequente quebra da cadeia e formação de ácidos de cadeia curta (lactato, oxalato, formato, acetato, maleato), além da formação dos ânions de nitrato, sulfato e carbonato, que caracterizam o processo de mineralização do corante.
- Os processos oxidativos avançados desenvolvidos neste trabalho, a exceção do sistema fotolítico, se mostraram eficientes na degradação a temperatura ambiente (25°C) da solução aquosa de vermelho congo, apresentando-se como alternativa interessante para o tratamento de moléculas corantes recalcitrantes e não biodegradáveis.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a adsorção de corantes usando o sistema de leito fixo ou colunas.

Realizar estudo comparativo da adsorção frente a materiais mesoporosos sem dopagem e/ou com outros teores do metal incorporado.

Avaliar no processo de ozonização níveis maiores de concentração de corante.

Avaliar a degradação dos outros corantes estudados (azul de metileno e índigo carmim).

Realizar avaliação econômica dos processos visando implantação.

REFERÊNCIAS

AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; ESCOLA, J. M. A sol-gel approach for the room temperature synthesis of Al-containing micelle-templated silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 34, n. 1, p. 43-54, 2000.

AKSU, Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 997-1026, 2005.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dye batch effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A process. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1145, 2002.

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGOURCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 153, p. 191-197, 2002.

ALONSO, M. D. H.; CORONADO, J. M.; MAIRA, A. J.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 257-267, 2002.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; MAROTTA, R. A.; VOGNA, D. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H_2O_2 /UV system. **Water Research**, v. 37, p. 993-1004, 2003.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York, 2005

ARAÚJO, R. S. **Alumino e Titanossilicatos Mesoporosos para Aplicações na Fase Líquida em Processos de Catálise e Adsorção de Hidrocarbonetos Poliaromáticos**. 185p, Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, 2005.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from isooctane solutions by mesoporous molecular sieves: Influence of the surface acidity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 213-222, 2008a.

ARAÚJO, R. S.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Al and Ti-containing mesoporous molecular sieves: Synthesis, characterization and redox activity in the anthracene oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 154-163, 2008b.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I.A. Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and aminochlorotriazine dyes. **Desalination**, v. 130, p. 61-71. 2000.

ASSALIN, M. R. **Aplicação da Fotólise e Fotocatálise Heterogênea na desinfecção de águas contaminadas com *E. coli***. Dissertação de Mestrado; Faculdade de Eng. Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

BAIRD, C. **Química Ambiental**, 2ª edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2002

BAGSHAW, S. A.; PROUZET, E.; PINNAVAIA, T. J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. **Science**, v. 269, p. 1242-1244, 1995.

BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Photodestruction of Acid Orange 7(AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. **Chemosphere**, v. 55, p. 129-134, 2004.

BENETIZ, F.J.; ACERO, J.L.; REAL, F.J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 89, p. 51-65, 2002.

BEKKUM, H. V.; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite: Science e Practice**. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 58, Elsevier Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1991.

BOGAN, B. W.; TRBOVIC, V. Effect of sequestration on PAH degradation with Fenton's reagent: roles of total organic carbon, humus, and soil porosity. **Journal of Hazardous Materials, B**, v. 100, p. 285-300, 2003.

BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieve**. John Wiley & Sons: New York, 1984.

BRITO, N. N.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. **Fotocatálise Heterogênea (TiO₂/UV) para o tratamento de percolado de aterro sanitário**. In: IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry. Salvador-Brazil, 2011.

BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. Dissertação (Mestrado). Programa de Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear - Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CAÑIZARES, P.; SÁEZ, C.; LOBATO, J.; RODRIGO, M. A. Electrochemical treatment of 2,4-dinitrophenol aqueous wastes using boron-doped diamond anodes. **Electrochemical Acta**, v. 49, p. 4641-4650, 2004.

CARNEIRO, P.A.; OSUGI, M.E.; SENE, J.J.; ANDERSON, M.A.; ZANONI, M.V.B. Evaluation of color removal and degradation of reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. **Eletrochim. Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CHEN, Y.; DIONYSIOU, D. D. A comparative study on physicochemical properties and photocatalytic behavior of macroporous TiO₂-P25 composite films and macroporous TiO₂ films coated on stainless steel substrate. **Applied Catalysis A: General**, v. 317 p. 129-137, 2007.

CHAN, K. H.; CHU, W. **Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine**. *Chemosphere*, v. 51, p. 305-311, 2003.

CHEN, L. Y.; PING, Z.; CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; SIMON, G. A comparison of post-synthesis alumination and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework aluminum content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 231-242, 1999.

CIESLA, U., SCHÜTH, F. Ordered mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, n. 2-3, p. 131-149, 1999.

CORMA, A.; FORNES, V.; NAVARRO, M.T.; PÉREZPARIENTE, J. acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates. **Journal of Catalysis**, v. 148, n. 2, p. 569-574, 1994.

CORMA, A.; KUMAR, D. Possibilities of mesoporous materials in catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 117, p. 201-222, 1997.

DANESHVAR, N., RABBANI, M., MODIRSHAHLA, N., BEHNAJADY, M.A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of CI Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**, v. 56, p. 895-900, 2007.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**, v. 5, Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DI PAOLA, A.; CUFALO, G.; ADDAMOA, M.; BELLARDITA, M.; CAMPOSTRINI, R.; ISCHIA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L. Photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ (brookite, rutile and brookite-based) powders prepared by thermohydrolysis of TiCl₄ in aqueous chloride solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 317, p. 366-376, 2008.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A. (Ed.). **Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea**. La Plata, Cap.1, p. 3–26, 2001

DUPREZ, D.; DELANOE, F.; BARBIER Jr, J.; ISNARD, P.; BLANCHARD, G. Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media. **Catalysis Today**, v. 29, p. 317-322, 1996.

EVERETT, D. H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, p. 967-984, 1986.

Evonik Industries. Aeroxide TiO₂ P25. Disponível em: <https://www.aerosil.com/www2/uploads_all/productfinder/AEROXIDE-TiO2-P-25_1822_18112010134406.pdf>. Acesso em: 02 de dezembro de 2012.

FLOTON V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. **Chemosphere**, v. 59, p. 1427-1437, 2005.

FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. **TiO₂ Photocatalysis - Fundamentals and applications**, Tokyo: BKC, 1999.

GHARBANI, P.; TABATABAI, S. M.; MEHRIZAD, A. Removal of congo red from textile wastewater by ozonation. **Int. j. Environ. Sci. Tec.**, v. 5, n. 4, p. 495-500, 2008.

GIANNETO, G. Zeólitas, características, propiedades y aplicaciones industriales. EdT **Ediciones Innovación Tecnológica**: Caracas. 1990.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen Peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, v. 46, p. 913-922, 2002.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GONZÁLEZ, A. J.; REYNA, P. M.; GELOVER, S. Inmovilización del catalizador de TiO_2 y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas. Avances en tecnologías económicas solares para desinfección, descontaminación y remoción de arsénico em aguas de comunidades rurales de América Latina (métodos FH y RAOS) Proyecto OEA AE 141. Editores: Marta I. Litter y Antonio Jiménez González, AICD Agência Interamericana para la Cooperación y el Desarrollo, 2004.

GÖZMEN, B.; TURAB IK, M.; HESENOV, A. Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binar y mixture by UV/ TiO_2 /periodate system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1487–1495, 2009.

GUARATINI, C.; ZANONI, M. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 71-75, 2000.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zéolitos – um nanomundo a serviço da catalise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian 2004.

GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLIN'SKA, J.; JOZWIAK, W. K. Degradation mechanism of reactive orange 113 dye by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 74, p. 41-47, 2007.

KAEWPRASIT, C.; HEQUET, E.; ABIDI, N.; GOURLOT, J. P. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement. Part I. Methodology. **J. Cotton Sci.**, v. 2, p. 164-167, 1998.

HARRISON, J. F. **Ozone for point-of use, point-of entry and small water system water treatment applications – A reference Manual**. Water Quality Association, 2000.

HERRMANN, J.-M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 7, p.7-20, 1993.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.

HU, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; CHEN, Y.; MAO, K.; ZHANG, X.; XIONG, Y.; ZHU, M. Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 795-803, 2008.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIOLEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied catalysis B: Environmental*. v.43, p. 639-669, 2003.

KORMANN, C.; BAHNEMANN, D. W.; HOFFMANN, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. **Environmental Science and Technology**, v. 25, p. 494-500, 1991.

JEDRAL, W.; MERICA, S. G.; BUNCE, N. J. Electrochemical oxidation of chlorinated benzenes. **Electrochemistry Communications**, v. 1, p. 108-110, 1999.

JUANG, L-C.; WANG, C-C.; LEE, C-K. Adsorption of basic dyes onto MCM-41. **Chemosphere**, v. 64, p. 1920-1928, 2006.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

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

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Química Nova*, v. 25, n.1, p. 78-82, 2002.

LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (alizarin S, crocein orange G, methyl red, congo red, methylene blue) in water by UV- irradiated titania. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 39, p. 75-90, 2002.

L'AMOUR, R. J.A.; AZEVEDO, E.B.; LEITE, S.G.F.; DEZOTTI, M. Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis). **Separation and Purification Technology**, v. 60, n. 2, p. 142-146, 2008.

LANZA, M. R. V.; BERTAZZOLI, R. **Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, p. 345-351, 2002.

LAOUFI, N. A.; TASSALIT, D.; BENTAHAR, F. The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. **Global Nest Journal**, v. 10, n. 3, p. 404-418, 2008.

LEE, CHUNG-KUNG, LIU, SHIN-SHOU, JUANG, LAIN-CHUEN, WANG, CHENG-CAI, LIN, KUEN-SONG, LYU, MENG-DU. Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. **J. Hazard. Mater.**, v. 147, p. 997-1005, 2007

LEGUBE, B., LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **applied catalysis**, v.53, p. 61-72, 1999.

LIA, D.; ZHAOA, W.; SUNA.; X. ZHANGA, J.; ANPOB, M.; ZHAO, J. Photophysical properties of coumarin derivatives incorporated in MCM-41. **Dyes Pigments**, v. 68, p. 33-37, 2006.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. CETEM/CNPq. Série Tecnologia Mineral. 42p., Rio de Janeiro, 1995.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, v. 30, p. 198-205, 2007.

MATSUI, M. **Ozonation in Environmental Chemistry of Dyes and Pigments**. Wiley-Interscience Publication, 1996.

MESHKO, V.; MARKOVSKA, L.; MINCHEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, **Water Res.**, v.35, p. 3357-3366, (2001).

MILLS, A.; LEE, S. K.; LEPRE, A. Photodecomposition of ozone sensitised by a film of titanium dioxide on glass. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 155, p. 199-205. 2003.

MORAES, J.L.; SIRTORI, C.; PERALTA -ZAMORA, P. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Química Nova**. v. 29, n. 1, p. 20-23, 2006.

MORAES, L. A. R.; AZEVEDO, E. B. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade de São Paulo, Instituto de Química- IQ, 2010.

MOVAHEDI, M.; MAHJOUR, A. R.; JANITABAR-DARZI, S. Photodegradation of congo red in aqueous solution on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 . **J. Iran. Chem. Soc.**, v. 6, n. 3, 570-577, 2009.

MUMPTON, F. A. La roca magica: uses of natural zeolites in agriculture and industry. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v.96, p. 3463-3470, 1999.

MURUGANADHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO_2 -UV process. **Dyes and Pigm.**, v. 68, p. 133-142, 2006.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Decolorisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology, **Dyes and Pigments**, v. 63, p. 315-321, 2004.

NASSAR, M. M.; EL-GEUNDI, M. S. Comparative cost of color removal from textile effluent using natural adsorbents, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.50, p. 257-264, 1991.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse Red 345 azo dye in water by several oxidation processes: A comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 61–68. 2002.

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

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998.

NOGUEIRA, R. F. P.; VILLA, R. D.; SILVA, M. R. A. Potencial do processo foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1799-1803, 2007.

OCCELLI, M. L.; BIZ, S. Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v. 40, n. 3, p. 329-407, 1998.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**: 3ª ed., v. 1, Rio de Janeiro: LTC, 1985.

PABALAN, R.T., BERTETTI, F. P. Cation-exchange properties of natural zeolites. In: Bish D.L. & Ming D.W. (eds.) Reviews in Mineralogy and Geochemistry. **Mineralogical Society of America**, v.45: p. 453-518, 2001.

PANIZZA, M.; BOCCA, C.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants. **Water Research**, v. 34, n. 9, p. 2601-2605, 2000.

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. **Wat. Res.**, v.10 p. 1276-1286, 2006.

PELEGRINI, R. T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the bleach kraft mill effluent. **Environmental Science Technology**, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, 2001.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE Jr., M.; REYES, J.; MANSILLA, H.; DURAN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, v. 36 p. 2119-2133, 1998.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; HORTAL, J.A.G.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 36, p. 63-74, 2002

POYATOS, J.M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C., HONTORIA, E.; OSORIO, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. **Water Air Soil Pollut**, vol. 205, p.187-204, 2010.

RAMILA, A.; MUNOZ, B.; PEREZ-PERIENT, J.; VALLET-REGI, M. **Mesoporous MCM-41 as drug host system**, J. Sol-Gel Sci. Technol., v. 26, p. 1199-1202, 2005.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Wiley, New York, 1984.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G., M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos e têxtil contendo corantes azo e índigo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, 14, 1, 1-10, 2009.

SANGCHAY, W.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO_2 -AgCl nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 590-596, 2012.

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

SAUER, T.; CESCONE NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO_2 slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, n. 1-3, p. 147-154, 2002.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 102, p. 1-46, 1996.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de Processos Avançados de Oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 207p., 2003.

SCHRANK, S. G.; JOSE, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRODER, H. F. Applicability of Fenton and H_2O_2 /UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v.60, n.5, p.644-655, 2000.

SELVAM, P.; BADAMALI, S.; SAKTHIVEL, A. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous Al-MCM-41 molecular sieves. **Catal. Today**, v. 63, p. 291-295, 2000.

SENS, M. L.; HASSEMER, M. E. N. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 7, n.1, p. 30-36, 2002.

SILVA FILHO, H. A. **Remoção de corante têxtil em reator biológico com fungos**. Trabalho de conclusão de curso (Curso de Gestão em Tecnologia Ambiental) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará (CEFETCE), Fortaleza, 2006.

SILVA, L. P. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 3ª ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

SLADEWIKI, T. E.; SHAFER, A. M.; HOAG, C. M. The effect of ionic strength on the UV-Vis spectrum of congo red in aqueous solution. **Spectrochimica acta**, v. 65, p. 985-987, 2006.

SOUZA, C. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação redutiva de azo corantes utilizando ferro metálico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 16-20, 2006.

STAEHELIN, J.; HOIGNÉ, J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. **Environmental Science Technology**, v. 19, p. 1206-1213, 1985.

STEFAN, E.; MARKUS, S. Immobilization and catalytic properties of perfluorinated ruthenium phthalocyanines complexes in MCM-41 type molecular sieves. **Micropor. Mesopor. Mater.** v. 27, p. 353-363, 1999.

SZPYRKOWICZ, L.; JUZZOLINO, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Wat. Res.**, 35, n. 9, p. 2129–2136. 2001.

TARR, M. A. Fenton and Modified Fenton: Methods for Pollutant Degradation. **Chemical Degradation: Methods for Wastes and Pollutants**, p. 165-200, CRC Press. 2003

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. **Caderno Temático**, Universidade Estadual de Campinas, v.3, 2004.

TURHAN, K., TURGUT, Z., Decolorization of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-bath bubble column reactor. **Desalination**; v. 242: p. 256-263, 2009

UEDA, A. C.; TAKESHITA, E. V.; SILVA, G. I.; KÁTIA R.; ESPOSITO, M. **Biotecnologia Aplicada À Indústria Têxtil**. Homepage da Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: http://www.enq.ufsc.br/labs/probio/disc_eng_bioq/trabalhos_pos2004/textil/efluentes. Acesso em: 26 jun de 2012.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; MCCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. **Chem. Mater.**, v. 6, p. 2317-2326, 1994.

WANG, C. T.; HU, J. L.; CHOU, J. L.; KUO, Y. M. Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 601-606, 2006.

WEIR, B. A.; SUNDSTROM, D. W.; KLEI, H. E. Destruction of benzene by ultraviolet light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. **Hazardous Waste and Hazardous Materials**, v. 4, n. 2, 1987.

YU, Y.; WANG, J.; PARR, J. F. Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials. **Procedia Engineering**, v. 27, p. 448-456, 2012.

ZHAO, J.; YANG, X. Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A literature Review. Building and Environment. Department of Civil Engineering, Environmental and Architecture, Miami University, USA, 2002.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂. **Química Nova**. v. 21, n.3, p.319-325, 1998.

ZOLLINGER, H.; Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 2. Ed., VCH Publishers, Inc., New York, 1991.