



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

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

DESCOLORAÇÃO OXIDATIVA EM MEIO AQUOSO DOS AZO CORANTES *ACID RED 27*, *ACID RED 66* E *ACID RED 151* VIA PROCESSOS UV E UV/H₂O₂

FORTALEZA - CEARÁ

2013



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

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

DESCOLORAÇÃO OXIDATIVA EM MEIO AQUOSO DOS AZO CORANTES *ACID RED 27*, *ACID RED 66* E *ACID RED 151* VIA PROCESSOS UV E UV/H₂O₂

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

Co-orientadora: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva

FORTALEZA - CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Instituto Federal do Ceará - IFCE

Sistema de Bibliotecas - SIBI

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

S586d Silva, Francisco de Assis Rocha da.

Descoloração oxidativa em meio aquoso dos azo corantes acid red 27, acid red 66 e acid red 151 via processos UV e UV/H₂O₂ / Francisco de Assis Rocha da Silva. - 2013.

109 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Tecnologia em Gestão Ambiental, Campus Fortaleza, 2013.

Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

Coorientação: Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva.

1. Fotólise. 2. Processo fotoquímico. 3. Azo corante. 4. Acid Red. 5. Descoloração. I. Título.

CDD 628

FRANCISCO DE ASSIS ROCHA DA SILVA

DESCOLORAÇÃO OXIDATIVA EM MEIO AQUOSO DOS AZO CORANTES *ACID RED 27*, *ACID RED 66* E *ACID RED 151* VIA PROCESSOS UV E UV/H₂O₂

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 grau de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo (Orientador)
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ – IFCE CAMPUS FORTALEZA

Profa. Dra. Glória Maria Marinho Silva
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ - IFCE CAMPUS FORTALEZA

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola
INSTITUTO FEDERAL DO CEARÁ – IFCE CAMPUS IGUATU

Aos meus queridos pais, Manoel Mendes da Silva e Maria Rocha da Silva, que sempre incentivam e veem com orgulho a busca pela melhor formação e pelo conhecimento como forma de melhor se preparar para o mundo e de enfrentar as suas dificuldades. O meu eterno agradecimento pelo exemplo de vida que me dão.

“E conhecereis a verdade e a verdade vos libertará”.

João 8:32 - Bíblia Sagrada.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais que sempre me educaram pelo exemplo que são.

Ao Professor Dr. Rinaldo Araújo que com sua obstinação pela ciência consegue contagiar a todos os seus alunos e, particularmente, pela segura e objetiva orientação e incentivo durante toda a realização deste trabalho.

A Professora Dra. Glória Marinho pela oportunidade e pelo apoio na realização de um grande sonho que foi me tornar aluno do Instituto Federal do Ceará.

Aos diletos amigos Antônio Hermeson de Sousa Castro, Paulo Henrique Ferreira de Brito e Bárbara Costa Albuquerque pelo esmero na execução dos experimentos e pela longa troca de ideias durante todo este trabalho.

Ao Professor MSc. Bruno César Barroso Salgado pela participação conjunta nos trabalhos apresentados relacionados à temática desse estudo.

Ao Professor MSc. José Helder Filgueiras Júnior pelas discussões oportunas relacionadas aos conteúdos da sua área de formação.

Ao Professor MSc. Aristides de Souza Neto, Diretor do IFCE - Campus Quixadá, pela oportunidade e incentivo ao longo dessa caminhada.

Aos Professores do Programa de Pós Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará que com seus conhecimentos e compromisso contribuíram para a minha formação me tornando um ex-aluno do Instituto Federal do Ceará, o que para mim é um sonho realizado.

A minha esposa, Maria do Carmo Silva, pela compreensão e incentivo na superação das dificuldades enfrentadas ao longo da vida.

Aos meus filhos, Bruno Silva Rocha, Gabriel Silva Rocha e Francisco de Assis Rocha da Silva Filho a quem espero contagiar e educar pelo exemplo de como fui educado pelos meus pais.

RESUMO

No presente trabalho investigou-se a descoloração dos azo corantes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* e *Acid Red 151* em solução aquosa via Processos Oxidativos Avançados (POA) do tipo fotólise direta e oxidação fotoquímica. Inicialmente foram realizados ensaios com soluções a 25 mg/L de cada corante para avaliação do pH (2 a 10) sobre o comportamento de absorção das bandas espectrais nas regiões do ultravioleta e visível. Os estudos de descoloração a temperatura ambiente (27 °C) foram realizados em batelada em um foto reator com volume útil de 100 mL sob agitação magnética de 200 rpm e usando como fonte de radiação ultravioleta (254 nm) uma lâmpada de vapor de mercúrio de 5 W, a qual fornece uma intensidade de radiação constante de 17,7 mW/cm². Experimentalmente foram investigados os efeitos dos parâmetros de intensidade de radiação, concentração inicial de corante e dosagem de oxidante (H₂O₂) sobre a eficiência e cinética de descoloração. No processo fotolítico (UV) os resultados mostraram eficiências superiores a 95% para todos os corantes em tempos de reação superiores a 120 min para uma concentração inicial de 2,5 mg/L. No processo fotoquímico usando 1,0 mM de oxidante e uma concentração inicial de 25 mg/L foram observadas eficiências de 95,2%; 97,9% e 95,3% para os corantes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* e *Acid Red 151*, respectivamente. Do ponto de vista cinético os dados experimentais para o corante *Acid Red 27* se ajustaram melhor ao modelo cinético de primeira ordem apenas na concentração de 2,5 mg/L. No intervalo de concentrações entre 5 e 50 mg/L para os corantes as maiores correlações ($R^2 > 0,9542$) foram encontradas para o modelo de ordem zero. O corante *Acid Red 151* não se ajustou aos modelos de primeira ordem e de ordem zero apresentando ordem intermediária entre estes valores. Na cinética do processo fotoquímico (UV/H₂O₂) o modelo de pseudo primeira ordem de Behnajady-Mordirshahla-Ghanbary produziu boas correlações para todos os azo corantes. A caracterização das soluções aquosas após tratamento fotolítico mostra redução significativa das bandas cromóforas dos azo corantes (elevada descoloração) e quase nenhuma variação da banda aromática entre 200 e 250 nm (baixa mineralização). Por outro lado no processo fotoquímico observam-se grandes reduções das bandas cromóforas e aromáticas para todos os azos corantes. A análise por cromatografia iônica indicou baixo teores de nitrato e sulfato e a presença de íons como lactato, acetato, propionato, formiato, maleato, carbonato, oxalato e ftalato, o que evidencia os fenômenos simultâneos de descoloração e degradação das moléculas corantes em meio aquoso.

Palavras-Chave: Fotólise. Processo fotoquímico. Azo corante. *Acid Red*. Descoloração. Mineralização. Cinética.

ABSTRACT

In the present work we investigated the decolorization of azo dye *Acid Red 27*, *Acid Red 66* and *Acid Red 151* in aqueous solution via Advanced Oxidation Processes (AOP) type direct photolysis and photochemical oxidation. Initially tests were performed with solutions of 25 mg/L of each dye for evaluation of pH (2 to 10) on the absorption behavior of the spectral bands in the visible and ultraviolet regions. Studies of discoloration temperature (27 °C) were conducted in batch mode in a photo reactor with a volume of 100 mL under magnetic stirring at 200 rpm and using as a source of ultraviolet radiation (254 nm) a lamp mercury vapor 5 W, which provides a constant radiation intensity of 17.7 mW/cm². Experimentally was investigated the effects of radiation parameters, the initial concentration of dye and oxidant dosage on the efficiency and kinetics of discoloration. In the process photolytic results showed efficiencies above 95% for all dyes in reaction times exceeding 120 min to an initial concentration of 2.5 mg/L. In the process using photochemical oxidant and 1.0 mM initial concentration of 25 mg/L were observed efficiencies of 95.2%, 97.9% and 95.3% for dyes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* and *Acid Red 151*, respectively. Kinetics results shown for the dye *Acid Red 27* were best fitted to a first order kinetic model at the concentration of 2.5 mg/L. In the concentration range between 5 and 50 mg/L for the dyes were more correlated ($R^2 > 0.9542$) were found for the zero-order model. The *Acid Red 151* did not fit the model of first order and zero order presented order intermediate between these values. In the process kinetics model photochemical pseudo first-order Behnajady Mordirshahla-Ghanbary produced good correlation for all azo dyes. The characterization of aqueous solutions after photolytic treatment shows significant bands of the chromophore azo dyes (high discoloration) and almost no variation in the aromatic band between 200 and 250 nm (low mineralization). On the other hand the photochemical processes are observed significant reductions bands and aromatic chromophore azo for all molecules. The analysis by liquid chromatography showed low levels of nitrate and sulfate ions and the presence of lactate, acetate, propionate, formate, maleate, carbonate, oxalate, phthalate species, which shows the simultaneous phenomena of discoloration and deterioration of the dye molecules in aqueous media.

Keywords: Photolysis. Photochemical process. Azo dye. *Acid Red*. discoloration. Mineralization. Kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da cadeia produtiva têxtil e de confecção.	22
Figura 2 - Fluxograma do processo de enobrecimento do tecido bruto.	23
Figura 3 - Grupamento azo na forma trans.	29
Figura 4 - Azo corantes carbocíclicos e heterocíclicos.	29
Figura 5 - Corantes ácidos com grupamento cromóforo azo.	30
Figura 6 - Estrutura do corante direto C.I Direct Orange 26 e sua fixação à celulose por pontes de hidrogênio.	31
Figura 7 - Estrutura química do poliéster apolar. (2) Estrutura química do diazo corante disperse Orange 29.	32
Figura 8 - Estrutura química do C.I Reactive Yellow 4.	33
Figura 9 - Estrutura química da (a) antraquinona e do (b) corante C.I Disperse Red 60.	34
Figura 10 - Estrutura do (a) índigo e do seu (b) correspondente grupamento cromóforo.	34
Figura 11 - O espectro eletromagnético.	36
Figura 12 - Bandas de radiação UV no espectro eletromagnético.	37
Figura 13 - Gráfico para a energia do fóton em função do comprimento de onda.	38
Figura 14 - Mecanismo de Haber-Weis.	41
Figura 15 - Estruturas moleculares dos azo corantes: (a) AR27, (b) AR66 e (c) AR151.	47
Figura 16 - Reator de Bancada para os processos oxidativos UV e UV/H ₂ O ₂	50
Figura 17 - Parâmetros do modelo de Behnajady, Mordirshahla e Ghanbary.	53
Figura 18 - Ordem global de uma reação irreversível a partir do tempo de meia-vida para diferentes concentrações iniciais de reagente.	55
Figura 19 - Método das velocidades iniciais para teste de uma equação de ordem n.	56
Figura 20 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR27 a diferentes valores de pH. C ₀ = 25 mg/L.	57
Figura 21 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR66 a diferentes valores de pH. C ₀ = 25 mg/L.	58
Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR151 a diferentes valores de pH. C ₀ = 25 mg/L.	58
Figura 23 - Cinética de primeira ordem para a descoloração do AR27 a diferentes concentrações iniciais do corante. T = 27° C, pH = 6,5 e I ₀ = 17,7 mW/cm ²	60
Figura 24 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR27 em diferentes concentrações iniciais. T = 27° C, pH = 6,5 e I ₀ = 17,7 mW/cm ²	61

Figura 25 - Comparação entre os modelos de primeira ordem e ordem zero para a modelagem cinética da descoloração do azo corante AR66 a uma concentração de 2,5 mg/L. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	63
Figura 26 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR66 em diferentes concentrações iniciais. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	64
Figura 27 - Cinética de primeira ordem para a descoloração do corante AR151 a diferentes concentrações iniciais. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	66
Figura 28 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR151 em diferentes concentrações iniciais. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	67
Figura 29 - Variação do tempo de meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR151. T = 27° C, pH = 6,5, $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	69
Figura 30 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR27. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	70
Figura 31 - Cinética da descoloração do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	71
Figura 32 - Variação do tempo de meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR27. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	73
Figura 33 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR66. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	74
Figura 34 - Cinética da descoloração do corante AR66 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	75
Figura 35 - Meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR66. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	77
Figura 36 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR151. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	77
Figura 37 - Cinética da descoloração do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	79
Figura 38 - Cinética da descoloração do corante AR151 segundo o modelo das velocidades iniciais para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	81

Figura 39 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR27. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	82
Figura 40 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR66. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	83
Figura 41 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR151. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	84
Figura 42 - Modelagem de ordem zero para os azo corantes AR27, AR66 e AR151 para diferentes concentrações iniciais do corante. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	85
Figura 43 - Modelagem cinética de primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	87
Figura 44 - Modelagem cinética de pseudo primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	89
Figura 45 - Cinética da descoloração do corante AR27 segundo o modelo das velocidades iniciais para diferentes concentrações iniciais. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	91
Figura 47 - Análise comparativa da variação espectral no UV-Vis dos corantes AR27 AR66 e AR151 após descoloração avançada via processo de fotoquímico ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	94
Figura 48 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR27.	96
Figura 49 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR66.	97
Figura 50 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR151.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características gerais dos efluentes têxteis.	24
Tabela 2 - Carga poluente das operações envolvidas no processamento do algodão.	25
Tabela 3 - Fixação típica dos corantes utilizados nas operações de tingimento.....	27
Tabela 4 - Principais grupos auxocromos.	28
Tabela 5 - Classificação geral dos processos oxidativos avançados.	35
Tabela 6 - Propriedades dos corantes AR27, AR66 e AR151.	48
Tabela 7 - Condições experimentais do processo fotolítico (UV) empregado na descoloração das soluções aquosas dos corantes AR27, AR66 e AR151.	51
Tabela 8 - Condições experimentais usadas para a descoloração dos corantes AR27, AR66 e AR151 segundo o processo fotoquímico.	51
Tabela 9 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR27. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	59
Tabela 10 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	60
Tabela 11 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR27 segundo o modelo de ordem zero. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$. ..	62
Tabela 12 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR66. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	62
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos para a descoloração do corante AR66 segundo os modelos cinéticos de primeira ordem e ordem zero para uma concentração inicial de $2,5 \text{ mg/L}$. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	63
Tabela 14 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR66 segundo o modelo de ordem zero. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$. ..	65
Tabela 15 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR151. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	65
Tabela 16 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem. $T = 27^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	67
Tabela 17 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR151 calculados pelo modelo de ordem zero ($n = 0$).	68

Tabela 18 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	72
Tabela 19 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR66 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	76
Tabela 20 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	80
Tabela 21 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para os azo corantes AR27, AR66 e AR151 obtidos pelo modelo de ordem zero para diferentes concentrações iniciais do corante. $C_0 (\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	86
Tabela 22 - Parâmetros cinéticos do modelo de primeira-ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. $C_0 (\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	88
Tabela 23 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. $C_0 (\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$	90
Tabela 24 - Teor de mineralização para a descoloração avançada das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 via processos foto assistidos UV e UV/ H_2O_2	99
Tabela 25 - Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 após tratamento segundo processo fotolítico (UV).	100
Tabela 26 - Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 após tratamento segundo processo fotoquímico (UV/ H_2O_2).	100

LISTA DE PRINCIPAIS ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AR27	<i>Acid Red 27</i>
AR66	<i>Acid Red 66</i>
AR151	<i>Acid Red 151</i>
abs.	Absorbância
a_1	Absorbância num tempo reacional definido
a_0	Absorbância inicial
a_λ	Coeficiente de absorção, cm^{-1}
b	Parâmetro do modelo de pseudo primeira ordem, adimensional
Azo	Grupamento $-\text{N}=\text{N}-$
C	Concentração num tempo reacional definido, mg/L
c	Velocidade da luz, m/s
C_0	Concentração inicial, m/s
CI	Colour index
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DQO	Demanda Química de Oxigênio, $\text{mg O}_2/\text{L}$
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio, $\text{mg O}_2/\text{L}$
E^0	Potencial Padrão de Redução, V
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
$\epsilon_{\text{máx}}$	Coeficiente de absorção molar máximo, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
ϵ_λ	Coeficiente de absorção molar, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
h	Constante de Planck, J.s
$h \nu$	Energia do fóton, J
$I_a (\lambda)$	Intensidade da radiação absorvida, $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$
K_1^λ	Constante cinética de primeira ordem, s^{-1}
k_1	Constante cinética de primeira ordem, min^{-1}
k_{ap}	Constante cinética aparente, min^{-1}
k'	Constante cinética observada min^{-1} ou mg/L.min
k_0	Constante cinética de ordem zero, mg/L.min
λ	Comprimento de onda, nm
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo, nm

m	Parâmetro do modelo de pseudo primeira ordem, min
n	Ordem de reação
$N_0(\lambda)$	Fluxo incidente de fótons, mol s^{-1}
i	Potência radiante espectral absorvida pelo componente i , W m^{-1}
	Potência radiante espectral incidente, W m^{-1}
$[P]_0$	Concentração de P em $t = 0$, mol/L
$[P]$	Concentração de P em um instante $t > 0$, mol/L
POA	Processo Oxidativo Avançado
pH	Potencial hidrogeniônico
R^2	Coefficiente de correlação
$r[-\text{H}_2\text{O}_2]$	Taxa de consumo do peróxido de hidrogênio, $\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$
$t_{1/2}$	Tempo de meia vida, min
TOC	Carbono orgânico total, mg C/L
UV	Luz Ultravioleta
UV-A	Luz Ultravioleta com comprimento de onda entre $315 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$
UV-B	Luz Ultravioleta com comprimento de onda entre $280 \text{ nm} \leq \lambda \leq 315 \text{ nm}$
UV-C	Luz Ultravioleta com comprimento de onda entre $100 \text{ nm} \leq \lambda \leq 280 \text{ nm}$
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VUV	Luz ultravioleta no vácuo
$\Phi_r(\lambda)$	Rendimento quântico reacional, adimensional
χ	Fração de radiação monocromática absorvida, adimensional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	21
2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 O processamento têxtil e a geração de efluentes	22
3.2 Os azo corantes	28
3.3 Processos oxidativos avançados	34
3.3.1 Fontes de radiação em POAs	35
3.4 Fotólise direta UV (processo fotolítico)	38
3.4.1 Cinética das reações fotoquímicas	38
3.5 Sistema UV/H₂O₂ (processo fotoquímico)	40
3.5.1 Fotoquímica do H₂O₂	40
3.6 Descoloração de azo corantes via processos fotoassistidos homogêneos	42
4 MATERIAL E MÉTODOS	47
4.1 Os azo corantes Acid Red 27 (AR27), Acid Red 66 (AR66) e Acid Red 151 (AR151) ..	47
4.2 Oxidantes e outros reagentes	48
4.3 Caracterização das soluções aquosas dos azo corantes	48
4.3.1 Cor	48
4.3.2 pH	49
4.3.3 Demanda química de oxigênio (DQO).....	49
4.3.4 Nitrato e sulfato	49
4.4 Reator empregado	49
4.5 Estudos de descoloração oxidativa	50
4.5.1 Oxidação avançada via processo fotolítico (UV)	50
4.5.2 Oxidação avançada via processo fotoquímico (UV/H₂O₂)	51

4.6 Modelagem cinética da descoloração	52
4.6.1 Modelo de Ordem Zero	52
4.6.2 Modelo de Primeira Ordem	52
4.6.3 Modelo de Behnajady-Modirshahla-Ghanbary (BMG)	53
4.6.4 Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)	54
4.6.4.1 Ordem global de reações irreversíveis pelo tempo de meia-vida	55
4.6.4.2 Ordem global de reações irreversíveis pelo método das velocidades iniciais	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Estudos de Descoloração Avançada Fotoassistida	57
5.1.1 Efeito do pH sobre o espectro de absorção dos azo corantes	57
5.2 Descoloração fotolítica (UV): efeito da concentração de corante e modelagem cinética	59
5.2.1 Descoloração UV do azo corante Acid Red 27 (AR27)	59
5.2.2 Descoloração UV do azo corante Acid Red 66 (AR66)	62
5.2.3 Descoloração UV do azo corante Acid Red 151 (AR151)	65
5.3 Descoloração fotoquímica (UV/H₂O₂): efeito da concentração inicial de oxidante e de corante e modelagem cinética	69
5.3.1 Efeito da concentração de oxidante na descoloração UV/H₂O₂ do corante AR27	69
5.3.3 Efeito da concentração de oxidante na descoloração UV/H₂O₂ do corante AR151	77
5.3.4 Efeito da concentração de corante na descoloração UV/H₂O₂ dos azo corantes AR27, AR66 e AR151	82
5.3.5 Modelagem cinética da descoloração UV/H₂O₂ dos azo corantes AR27, AR66 e AR151	84
5.3.5.1 Cinética de ordem zero	84
5.3.5.2 Modelo de primeira ordem	86
5.3.5.3 Modelo de Behnajady, Mordirshala e Ghanbary	88
5.3 Caracterização final das soluções e análise dos coprodutos de descoloração	92
5.3.1 Caracterização das soluções pós-tratamento via espectroscopia UV-Vis	92

5.3.2 Análise de coprodutos via cromatografia iônica	95
5.3.1.3 Caracterização físico-química das soluções	99
6. CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

Os azo corantes utilizados em operações de tingimento têxtil são, de uma maneira geral, contaminantes de alto impacto ambiental. Em geral, essas moléculas não podem ser biodegradadas por meio de processos biológicos convencionais de tratamento sendo necessários métodos mais efetivos para o tratamento de efluentes têxteis (DANESHVAR *et al.* 2004; ZHAO *et al.* 2005). Outros processos como coagulação química e adsorção em carvão ativado são usados para a remoção destes poluentes, porém apenas transferem os contaminantes de uma fase para outra, o que exige tratamentos posteriores (SKOLAR e MARECHAL, 1988; GALINDO e KALT, 1999).

As fases do processamento têxtil que geram consideráveis quantidades de efluentes líquidos compreendem o beneficiamento e o enobrecimento dos produtos da tecelagem e malharia. Nesses processos estão incluídas as operações de tingimento com diversos tipos de corantes e outras operações como alveijamento, merceirização e caustificação, estamparia e desengomagem, dentre outras (BASTIAN, 2009).

A implementação de ações que busquem atingir a produção mais limpa (P+L) exige que as indústrias têxteis se tornem mais eficientes não apenas no aspecto produtivo, mas, sobretudo no ambiental, ou seja, o aumento da produção industrial deve estar acoplado a um menor gasto com insumos e matérias-primas de onde há de vir uma menor geração de efluentes. No tocante aos efluentes líquidos coloridos e de alta carga tóxica, quando contêm corantes azoicos, há que se considerar que as medidas de redução do consumo de água, solvente nas operações de tingimento, traz aspectos ambientais e econômicos benéficos como ganhos de tempo e redução do consumo de produtos químicos (BASTIAN, 2009). No entanto, somente técnicas apropriadas podem degradar a espécie mais simples as moléculas recalcitrantes dos azo corantes que além de conferirem cor ao efluente são carcinogênicos (CHUNG e CERNIGLIA, 1992).

Os efluentes gerados precisam atender a padrões de qualidade para lançamento nos corpos hídricos de acordo com a Resolução Federal CONAMA Nº 357 de 17 de Março de 2005, complementada pela Resolução Federal CONAMA Nº 430 de 13 de Maio de 2011 que estabelece que os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe no qual o mesmo está enquadrado. Dessa forma em se tratando de corpos hídricos formados por águas doces ou salinas deve haver ausência de corantes artificiais nos efluentes lançados nos corpos hídricos formados por águas doces ou salinas, ou que, em se tratando de águas salinas que os mesmos possam ser removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais com índice de cor até 75 mg Pt/L.

Em se tratando de substâncias químicas tóxicas e recalcitrantes independente das suas concentrações, os tratamentos primários e secundários convencionais não são eficientes. As tecnologias aplicáveis precisam ser limpas e eficientes, de alto poder destruidor dos poluentes, bem como de baixo custo. Os processos oxidativos avançados (POAs) envolvem a geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) que convertem as moléculas orgânicas presentes com extrema rapidez dado que as constantes de velocidade para as reações entre os poluentes orgânicos e esses radicais são muito altas (DEZOTTI, 2008).

De uma maneira geral, os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser homogêneos quando empregam as combinações químicas de H_2O_2 , O_3 e reagente de Fenton com ou sem radiação UV e heterogêneos quando empregam as combinações de UV e H_2O_2 na presença de um catalisador que é um metal semiconductor (DEZOTTI, 2008). A fotólise direta com UV usa a radiação absorvida pela molécula para gerar espécies excitadas e a partir destas espécies se desencadeia a descoloração oxidativa. Por outro lado no processo UV/ H_2O_2 ocorre a geração de radicais hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) através da fotólise do H_2O_2 , os quais são espécies de alto potencial de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), superior a outros oxidantes clássicos como o ozônio, cloro e dióxido de cloro (STEFAN, 2004).

A relação DQO/DBO para um efluente doméstico ou industrial é uma medida da biodegradabilidade do mesmo sendo que valores desta relação na faixa de 1,5 a 2,5 indicam que os poluentes são principalmente biodegradáveis e valores superiores a 5 indicam a presença de poluentes não biodegradáveis (DEZOTTI, 2008).

Uma relação DQO/DBO $\gg 2$ pode inviabilizar o tratamento biológico direto de um efluente por conter substâncias recalcitrantes, e nesses casos é recomendado um pré-tratamento a fim de aumentar a sua biodegradabilidade (DEZOTTI, 2008).

Este trabalho se propõe avaliar a aplicação dos processos oxidativos avançados foto assistidos tipo UV e UV/ H_2O_2 na descoloração, em meio aquoso, dos azo corantes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* e *Acid Red 151*. O estudo visa ainda contribuir no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes para os setores industriais que operam com moléculas corantes, geralmente tóxicas e recalcitrantes devido à presença de anéis benzênicos e naftalênicos e grupamentos sulfônicos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigar a descoloração avançada em meio aquoso dos azo corantes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* e *Acid Red 151* usando processos fotoassistidos do tipo fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂).

2.2 Específicos

- a) Investigar o efeito da concentração inicial na descoloração via processo fotolítico (UV) das soluções aquosas dos corantes *Acid Red 27*, *Acid Red 66* e *Acid Red 151*;
- b) Verificar a influência da concentração de peróxido de hidrogênio, da concentração inicial de corante na descoloração/degradação fotoquímica (UV/H₂O₂) das soluções aquosas dos corantes em estudo;
- c) Avaliar a qualidade dos tratamentos realizados por meio da caracterização físico-química dos efluentes obtidos (absorbância, pH, DQO, nitrato e sulfato);
- d) Realizar a modelagem cinética dos processos de descoloração/degradação das soluções aquosas estudadas;
- e) Identificar a formação de produtos de descoloração formados a partir dos processos oxidação avançados empregados;
- f) Comparar os parâmetros físico-químicos das soluções residuais aos parâmetros estabelecidos pela legislação vigente que trata do descarte aos efluentes líquidos industriais.

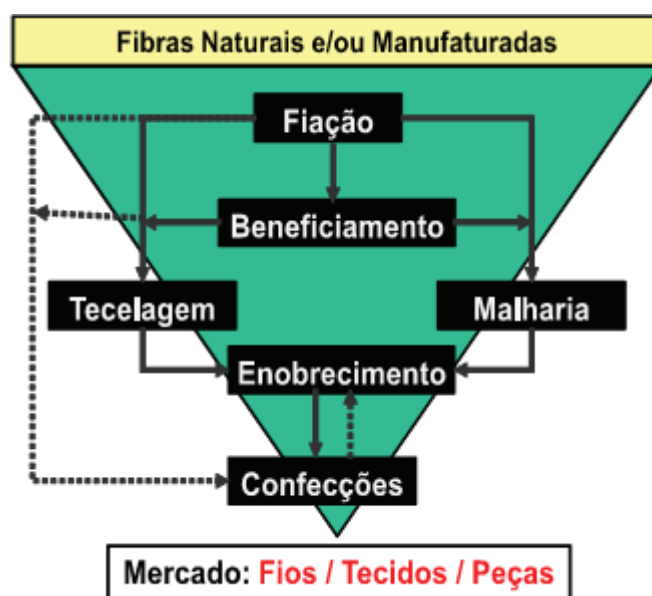
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O processamento têxtil e a geração de efluentes

A cadeia produtiva têxtil e de confecções é bastante heterogênea dado que se inicial na agropecuária (fibras naturais) ou na indústria química (fibras manufaturadas) passando por um processo produtivo que compreende a fiação, beneficiamento, tecelagem e/ou malharia e enobrecimento indo para o setor de confecções. Trata-se de um setor importante para a economia do país representando 3,5% do PIB total brasileiro sendo o 2º maior empregador da indústria de transformação, com 1,7 milhões de empregos registrados em 2010, sendo 75% deste total formado por mão de obra feminina (MDICE, 2012).

A legislação ambiental tem se tornado cada vez mais restritiva exigindo eficiência o que implica que o aumento da produção deve estar ligado a um menor gasto de insumos e geração de poluentes. As etapas da cadeia têxtil estão resumidas no fluxograma da Figura 1.

Figura 1 - Fluxograma da cadeia produtiva têxtil e de confecção.



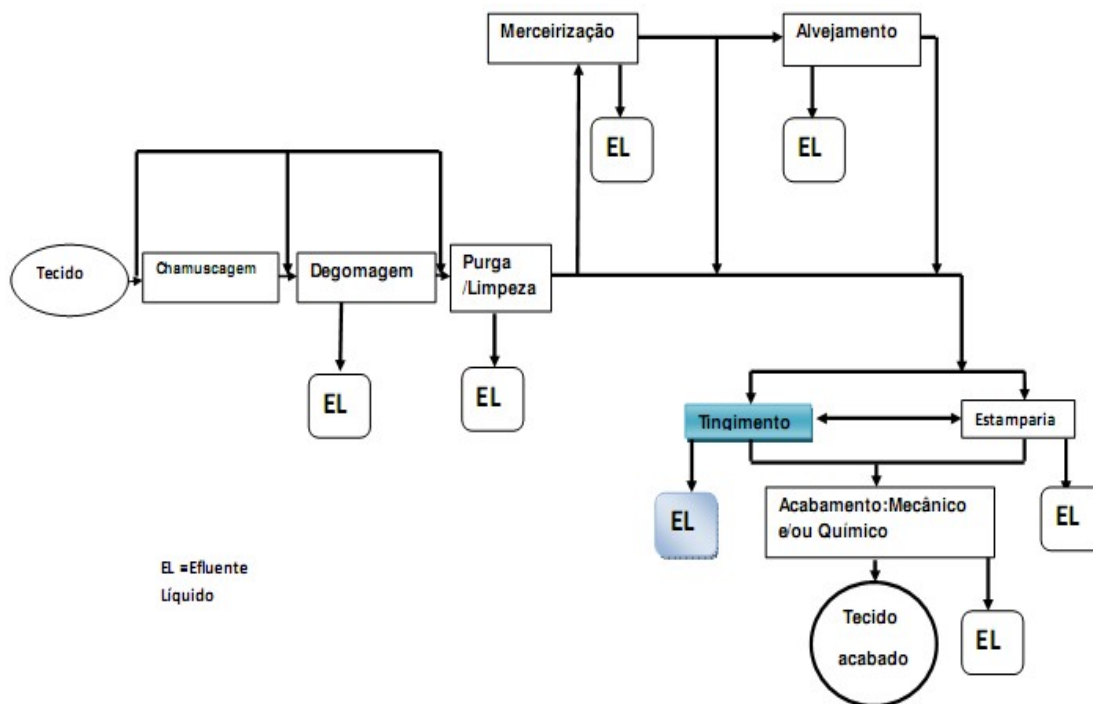
Fonte: Bastian (2009).

Nas etapas da cadeia produtiva total acima há geração de poluentes para o solo, ar e água, nesta última, pela geração de efluentes líquidos, devido também ao processo de tingimento de fios e tecidos planos que ocorre no beneficiamento e enobrecimento, respectivamente (BASTIAN, 2009).

No fluxograma da Figura 2 está ilustrada uma unidade têxtil que processa o tecido plano de algodão como matéria-prima e mostra os processos típicos em que se desdobra a

etapa de enobrecimento. As etapas incluem a chamuscagem, desengomagem, purga/limpeza, merceirização, alvejamento, tingimento e acabamento.

Figura 2 - Fluxograma do processo de enobrecimento do tecido bruto.



Fonte: Judd e Jefferson (2003).

A demanda de água é específica para cada tipo de operação, de matéria-prima ou produto final, dependendo também do equipamento empregado e respectivo regime de operação sendo da ordem de 5000 m³/dia numa unidade de grande porte (EPA, 1997). A indústria têxtil, portanto, é uma geradora de grandes volumes de efluentes os quais apresentam uma variabilidade muito grande em composição e carga poluente o que é resultado dos diversos tipos de operações envolvidas no processo e da ampla gama de produtos químicos utilizados.

No fluxograma da Figura 2 vê-se que o processo pode gerar mais de seis correntes de efluentes líquidos diferentes os quais são combinados num único efluente final. Acrescente-se que identificar a tecnologia mais apropriada para a redução da poluição ou para o reciclo da água é difícil, pois as correntes se misturam resultando numa variabilidade de composição química muito grande. Assim, as técnicas de tratamento de efluentes necessitariam ser aplicadas às correntes individuais mais do que ao efluente final combinado no sentido de serem efetivas. Entretanto, em plantas reais isso é extremamente difícil devido

ao número de operações individuais dentro do processo onde cada uma contribui para a carga poluente do efluente combinado (JUDD e JEFFERSON, 2003).

As composições características dos efluentes têxteis para diversas rotas possíveis no processamento têxtil representados pelo (a): (1) enobrecimento de tecidos de algodão é comparado com as rotas referentes ao (2) acabamento e tingimento de fios, (3) fabricação de fios e tecidos e (4) acabamento de malhas, conforme indicam as categorias de efluentes numeradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características gerais dos efluentes têxteis.

Parâmetro	Unidade	Categoria			
		1	2	3	4
DBO /DQO	-	0,54	0,31	0,29	0,35
DBO	mg /L	650	250	300	350
TSS	mg /L	300	75	130	300
DQO	mg /L	1200	800	1040	1000
Óleo e graxa	mg /L	14	-	-	53
Cromo Total	mg /L	0,04	0,27	4	0,05
Fenol	mg /L	0,04	0,12	0,5	0,24
Sulfeto	mg /L	3,0	0,09	0,1	0,2
pH	-	10	11	7,0	8,0
Temperatura	°C	37	38	62	39
Consumo de Água		L/Kg			
Mínimo		5	3	3	20
Médio		13	00	-	3
Máximo		07	57	-	78

Fonte: EPA (1978, 1997).

Ressalte-se que os valores da Tabela 1 representam valores médios para as rotas completas que são compostas por diversas correntes que são misturadas para compor o efluente final. Levando em conta também que muitas operações ocorrem num regime de batelada há, portanto, grande variação temporal nos valores.

A seleção da estratégia tecnicamente mais apropriada para a diminuição da poluição ou para o reciclo do efluente, mesmo para operações isoladas, não é geral e requer uma análise caso a caso. Correntes com pouca variabilidade na composição ou casos onde o

efluente reciclado tem valor econômico são preferíveis sendo estes critérios aplicados aos efluentes das operações de tingimento (DIAPER; CORREIA e JUDD, 1996).

De forma a caracterizar os efluentes de cada operação na Tabela 2 está apresentada uma noção da carga poluente associada a cada tipo de operação para o algodão como matéria-prima, incluindo dados sobre o consumo de água. Os valores estão sujeitos a uma variação considerável a depender das especificidades do processo como regime de operação e carga química utilizada. Os dados na Tabela 2 representam valores esperados mais prováveis resultantes das operações que envolvem compostos químicos e água e não representam toda a gama de parâmetros que podem ser medidos na prática (COOPER, 1978).

Tabela 2 - Carga poluente das operações envolvidas no processamento do algodão.

Fibra	Processo	pH	DBO (mg/L)	S (mg/L)	Consumo de Água (L/Kg)
Algodão	Degomagem	-	1700-5200	16000-32000	3-9
	Purga/Limpeza	10-13	50-2900	7600-17400	26-43
	Alvejamento	8,5-9,6	90-1700	2300-14400	3-124
	Merceirização	5,5-9,5	45-65	600-1900	232-308
	Tingimento	5-10	11-1800	500-14100	8-300

Fonte: adaptado de Judd e Jefferson (2003).

A seguir é feita uma descrição geral das principais operações envolvidas no processamento têxtil e que são geradoras de efluentes líquidos (JUDD e JEFFERSON, 2003).

- a) Engomagem – Na transformação das matérias-primas em produtos têxteis é o primeiro processo no qual o processamento úmido está envolvido. Substâncias como amido, amido modificado, álcool polivinílico, acetato de polivinila, carboximetil celulose e gomas são aplicadas aos fios para aumentar a sua resistência à tração bem como a suavidade dos mesmos. Os efluentes resultam da lavagem dos equipamentos empregados e podem apresentar altos níveis de DBO e DQO.
- b) Degomagem – Remove as substâncias aplicadas ao fio durante a operação de engomagem através da hidrólise e solubilização dos mesmos. Os métodos de degomagem bem como as características do efluente gerado variam de acordo com a goma aplicada ao fio o que requer uma receita para cada caso.

- c) Purga/Limpeza – Pode ser desempenhada em materiais sintéticos ou naturais para remover reagentes residuais. O algodão é purgado para remover ceras naturais, pectinas, óleos e outros componentes não celulósicos usando soluções alcalinas quentes (soda cáustica e carbonato de sódio) contendo detergentes ou sabões. Herbicidas, inseticidas, desfolhantes usados no crescimento da planta juntamente com fungicidas tais como os pentaclorofenóis usados no combate aos fungos durante a estocagem e transporte podem fazer parte dos efluentes de purga/limpeza. O efluente é, portanto, quimicamente muito agressivo e pode ser tóxico. O teor de sólidos resultante dos álcalis empregados e das impurezas do algodão pode ser alto. Em conjunto com a degomagem, esta operação gera altas concentrações de DBO de tal modo que as duas operações resultam na maior contribuição para a DBO do efluente gerado.
- d) Merceirização – Esta operação é executada quase que exclusivamente em tecidos de algodão, os quais são tratados por uma solução concentrada de soda cáustica seguida de uma lavagem final com ácido para neutralização. O objetivo é dar brilho, aumentar a afinidade pelo corante e aumentar a resistência à tração. Os efluentes apresentam baixos níveis de DBO sólidos totais, mas são altamente alcalinos antes da neutralização (COOPER, 2003). O baixo nível de DBO provém do uso de agentes surfactantes e penetrantes usados como auxiliares químicos.
- e) Alvejamento – Consiste na remoção da cor amarela natural da pluma aumentando a sua brancura. Esta operação é demandada se o tecido tiver que ser branco ou tingido com uma cor leve. É processada por meio da oxidação química com hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio e auxiliares químicos com ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica e bissulfito de sódio. Surfactantes e peróxido podem causar problemas de toxidez no tratamento biológico. Quando se processam fibras sintéticas ou lã se for necessário alvejar devem ser usado branqueadores óticos sendo que o efluente gerado nesses casos é de baixa carga poluente.
- f) Estamparia – Destina-se a conferir coloração localizada ao produto. Pode ser realizada por pigmento, corante reativo ou por corrosão (BASTIAN, 2009).
- g) Acabamento – que pode ser físico, químico e envolve operações como: felpagem, navalhagem, esmerilhagem e encorpamento. Quando químico

consiste na impregnação de um composto químico na superfície do tecido seguido da sua fixação por calor e requerendo uma lavagem subsequente.

O tingimento tem como finalidade óbvia conferir cor aos fios e tecido. A identificação das composições possíveis de efluentes é complicada pela diversidade dos corantes possíveis, conforme apresentado na Tabela 3, assim como pelas diferentes possibilidades de se executar o tingimento. Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores de DQO e DBO nos efluentes de tingimento (KAMMRADT, 2004). Embora sejam raramente tóxicos, exigem atenção especial uma vez que são considerados os mais problemáticos de todos os efluentes têxteis por algumas razões tais como:

- a) São produzidos em grandes volumes em torno de 100-150 L/Kg de produto têxtil, em média, nas operações de tingimento e enxágue;
- b) Não são facilmente biodegradáveis de tal sorte que os tratamentos convencionais de efluentes removem apenas cerca de 20-30% da cor associadas aos corantes sintéticos;
- c) Requerem a remoção total da cor de tal forma a enquadrar o efluente dentro das exigências legais.

Tabela 3 - Fixação típica dos corantes utilizados nas operações de tingimento.

Classes de corantes	Fixação típica (%)	Classificação Química	Poluentes associados
Ácidos	80-93	Azo	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos	97-98	Azo	Fixação quase que total na fibra, sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes etc.
ou básicos			
Diretos	70-95	Azo	Cor, sal, corante não fixado, fixadores, agentes catiônicos surfactantes, agentes retardantes e igualizantes, etc.
Dispersos	80-90	Azo	Cor, ácidos orgânicos, agentes de, igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes etc.
Reativos	60-90	Azo	Cor, sal, álcalis, corantes hidrolisados, surfactantes, antiredutores orgânicos, antiespumantes etc.
Sulfurosos	60-70	Estruturas indeterminadas	Cor, sal, álcali, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados etc.
Cuba ou Tina	80-95	Antraquinona	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores etc.

Fonte: Bastian (2009).

Mecanismos físicos e/ou químicos governam a adsorção e retenção do corante pelas fibras. A força motriz, equilíbrio e retenção são controlados por diversos fatores tais como tempo, temperatura, pH e auxiliares químicos (BALDWINSON, 1990; SALEN, 2010). Auxiliares químicos são substâncias químicas diferentes tais como sais, ácidos, bases, sequestrantes, oxidantes e redutores com funções diversas que podem ser encontrados no efluente a qualquer instante (BASTIAN, 2009; SALEN, 2010).

A composição do efluente e respectiva cor é complicada pelo fato de que a fixação do corante (Tabela 3) e razão do banho (volume da solução do corante /massa da matéria-prima) variarem, além do fato de que diferentes classes de corantes (Tabela 3) poderem ser utilizados numa única operação de tingimento (BALDWINSON, 1990). Além disso, operações em regime contínuo produzem volumes menores de efluentes mais concentrados do que operações em batelada perfazendo um fator de quatro vezes com relação à concentração do corante e 2,5 vezes o volume (GLOVER e HILL, 1993).

3.2 Os azo corantes

Os azo corantes são sem dúvida a mais importante classe de corantes perfazendo mais de 50% de todos os corantes comerciais e são os mais estudados dentre todas as classes (HUNGER, 2003). Do ponto de vista químico podem ser definidos como compostos que apresentam pelo menos um grupamento azo ($-N=N-$), mas podem apresentar dois grupamentos (díazo), três (triazó), ou mais raramente quatro (tetra azo) ou mais (poliazó) grupamentos azo. O grupamento funcional é responsável pela cor e além deste há os grupamentos auxocromos que intensificam as cores, tornam a molécula solúvel em água e melhoram a afinidade do corante à fibra. Os principais grupos estão listados na Tabela 4.

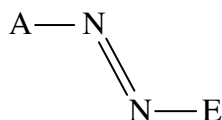
Tabela 4 - Principais grupos auxocromos.

Grupamento	Estrutura
Amino	NH_2
Amino substituídos	NHR ou NR_2
Carboxílico	$COOH$
Hidroxílicos	OH

Fonte: Salen (2010).

O azo grupamento está ligado a dois grupos onde pelo menos um ou, mais raramente, ambos são aromáticos. Existem na forma *trans* descrita na Figura 3.

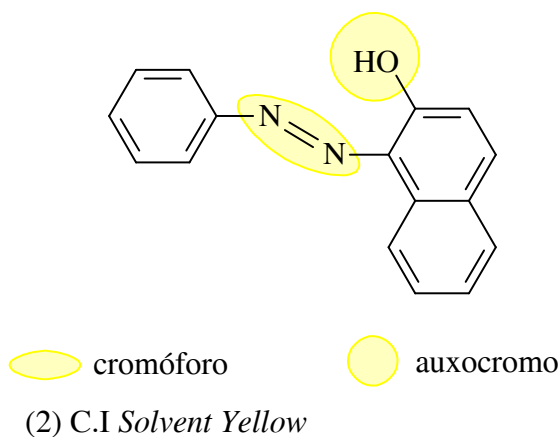
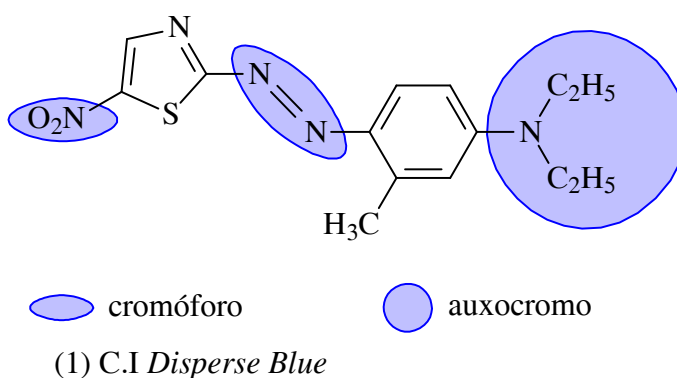
Figura 3 - Grupamento azo na forma trans.



Fonte: Hunger (2003).

Na estrutura azo os ângulos de ligação cujos vértices são os átomos de nitrogênio são de 120° , sendo estes hibridizados na forma sp^2 . Nos mono azo o grupo A frequentemente contém substituintes elétrons-receptores e o grupo E contém substituintes elétrons-doadores, particularmente os grupos hidroxila (-OH) e amino (-NH₂). Se os corantes apresentam somente grupos aromáticos tais como benzeno e naftaleno são designados corantes azo carbocíclicos ao passo que quando apresentam um ou mais grupos heterocíclicos são denominados de corantes azo heterocíclicos (HUNGER, 2003), conforme a Figura 4 nas quais estão indicados os grupos cromóforos e auxocromos.

Figura 4 - Azo corantes carbocíclicos e heterocíclicos.

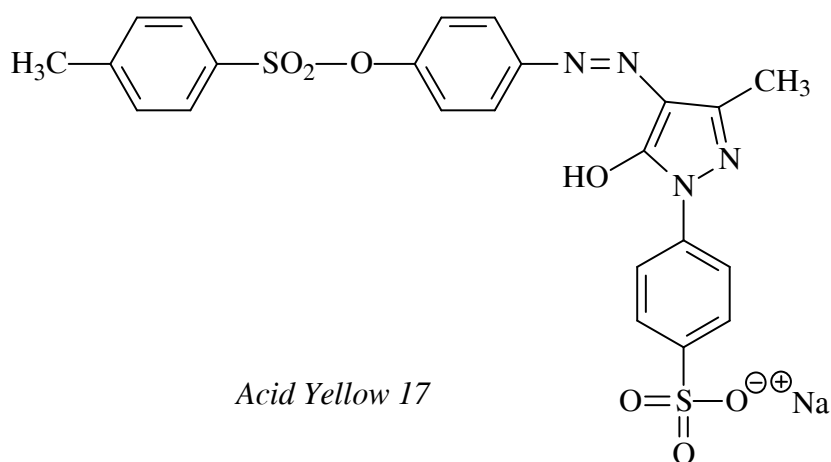
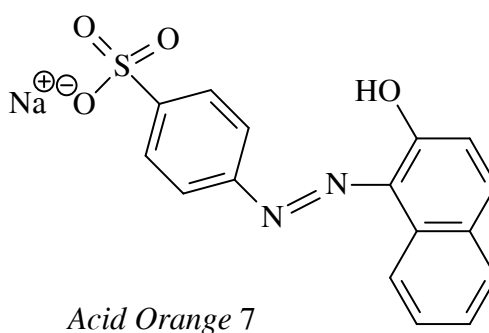


Fonte: Hunger (2003).

De uma maneira geral os corantes são classificados pelo uso, método de aplicação ou pela estrutura química, conforme descrito por Salen (2010) e Hunger (2003) em:

- a) Corantes Ácidos** – A solubilidade dos mesmos em água se deve a grupos sulfônicos de caráter ácido podendo ser aplicados a nylon, lã, seda e acrílicos modificados na forma de banhos neutros a ácidos. Grande parte dos corantes amarelos, vermelhos e quase totalidade dos escarlates e laranjas têm os grupamentos azo conforme apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Corantes ácidos com grupamento cromóforo azo.



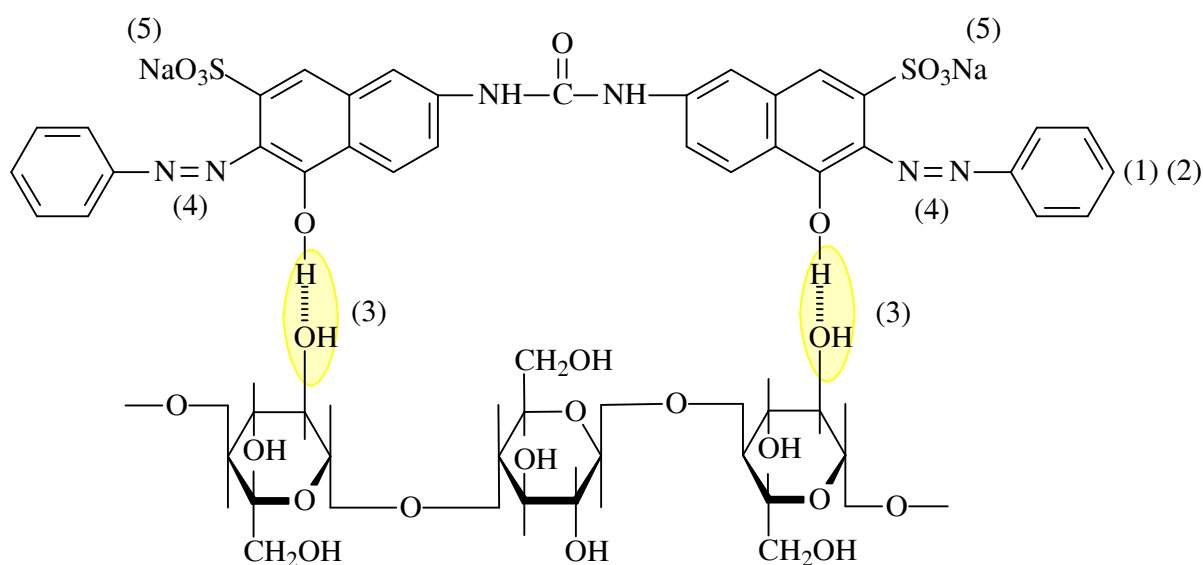
Fonte: Hunger (2003).

- b) Corantes catiônicos ou básicos** – São solúveis em água e fornecem cátions coloridos em solução. As classes químicas possíveis além da azo são: cianina, triarimetilarilmetano, hemocianina, oxazina e acridina. São aplicados a poliacrilonitrilo, nylons modificados e poliésteres modificados.

c) Corantes Diretos – São corantes aniônicos solúveis em água e a maioria é composta por compostos azoicos sulfonados. Semelhantes aos corantes ácidos, porém, em geral, com cadeias mais longas (SALEN, 2010). Atuam no tingimento da celulose e também tingem lã, seda e poliamida. A afinidade com a celulose deve atender aos seguintes requisitos descritos abaixo e ilustrado na Figura 6 a seguir:

- i. Linearidade – o corante deve localizar-se paralelamente à celulose para poder estabelecer as ligações por ponte de hidrogênio, conforme a indicação (1) na Figura 6;
- ii. Coplanaridade – Deve estar no mesmo plano da molécula de celulose de acordo com indicação (2) da Figura 6;
- iii. Pontes de Hidrogênio – O corante deve ter grupos que possibilitem as ligações por pontes de hidrogênio. Tais grupos podem ser amínicos, fenólicos, azoicos ou amídicos. Vide indicação (3) na Figura 6;
- iv. Grupos solubilizantes – são grupos sulfônicos localizados em posição oposta aos grupos que fazem as pontes de hidrogênio. Vide indicação (5) na Figura 6.

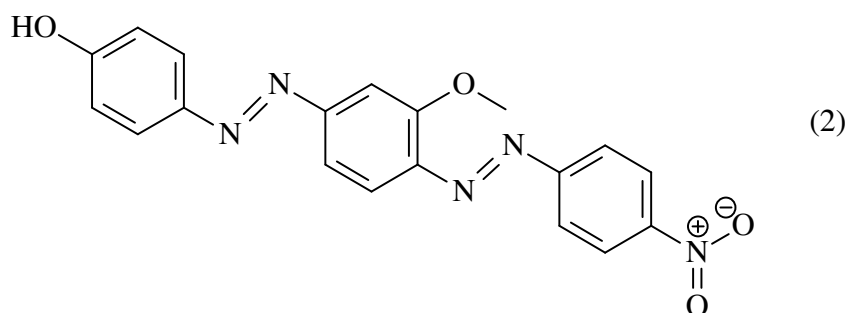
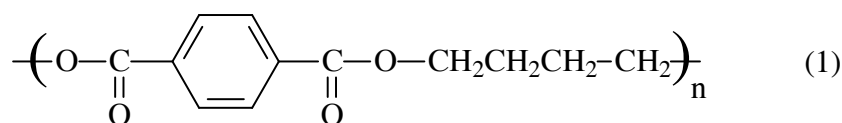
Figura 6 - Estrutura do corante direto *C.I Direct Orange 26* e sua fixação à celulose por pontes de hidrogênio.



Fonte: Salen (2010). (1): Linearidade, (2): Planaridade, (3): Ligações de Hidrogênio, (4): Duplas ligações do grupamento cromóforo azo e (5) Grupos solubilizantes.

d) Corantes Dispersos – São compostos não iônicos e de baixa solubilidade em água fria podendo esta atingir mais que 100mg/L na temperatura do tingimento e são sublimáveis. Apresentam estrutura química azo ou antraquinona. É a única classe de corantes que tem a propriedade de sublimar sendo a temperatura de sublimação função da percentagem aplicada e da estrutura química do corante. Por serem apolares se aplicam ao tingimento da fibra de poliéster, Figura 7, que não tem grupos polares e, por esse motivo, não pode ser tingida por mecanismos iônicos, com corantes hidrossolúveis como, por exemplo, os ácidos, catiônicos e diretos. Os corantes dispersos para poliésteres são classificados em função da estrutura e tamanho molecular em baixa, média e alta energia. A energia considerada é a necessária para se conseguir a adsorção e difusão na fibra onde os de baixa energia devem ser empregados para acetato ou poliamida não sendo recomendados para poliéster.

Figura 7 –(1) Estrutura química do poliéster apolar. (2) Estrutura química do diazo corante *Disperse Orange 29*.



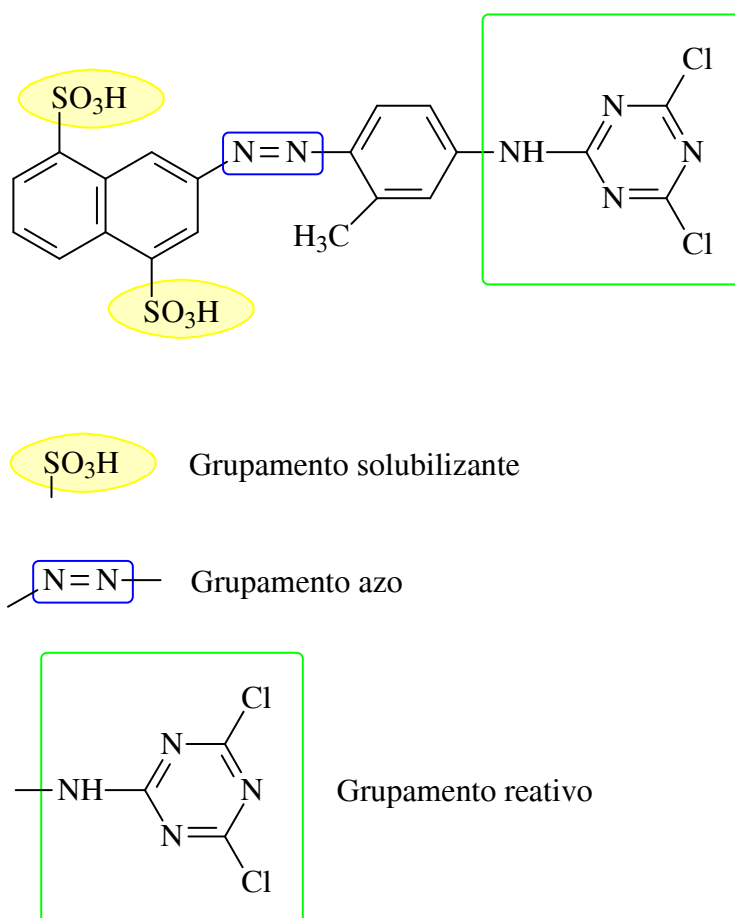
Fonte: Salen (2010).

e) Corantes reativos – Esses corantes formam uma ligação covalente com a fibra, geralmente algodão, podendo ser utilizados em menor extensão em lã e nylon. A maior parte

desses corantes é azo e apresentam uma estrutura composta de três grupos funcionais, (Figura 8):

- i. Grupo cromóforo: Na maioria grupos azo e, em menor proporção, trifenildioxano, ftalocianina e antraquinona.
- ii. Grupos solubilizantes: são grupos sulfônicos, responsáveis pela solubilidade.
- iii. Grupo(s) reativo(s): São estes que caracterizam os corantes reativos.

Figura 8 - Estrutura química do C.I *Reactive Yellow 4*.

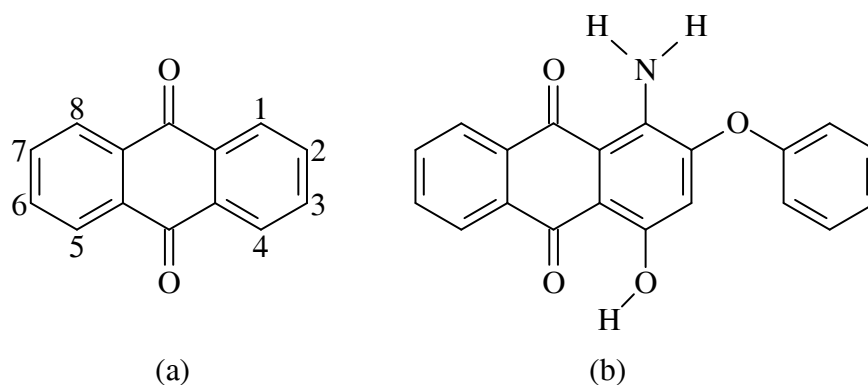


Fonte: Hunger (2003).

- f) Corantes sulforosos – São, originalmente, insolúveis em água. Mediante redutores (sulfeto de sódio e, mais recentemente, redutores ecológicos à base de dextrose) podem ser solubilizados e são aplicados à fibra do algodão a partir de um banho alcalino.
- g) Corante cuba ou tina – São insolúveis em água podendo, por redução em meio alcalino, serem solubilizados. São aplicados às fibras celulósicas onde

apresentam excelente solidez à luz e aos tratamentos úmidos. Pertencem do ponto de vista químico principalmente às classes antraquinônicos e indigóides conforme a Figura 9. A antraquinona (a) é essencialmente incolor e através da introdução de grupos fortemente doadores de elétrons como amino ou hidroxil em uma ou mais posições α (1, 4, 5 e 8), conforme apresentado na Figura 9b pode-se obter corantes comercialmente úteis:

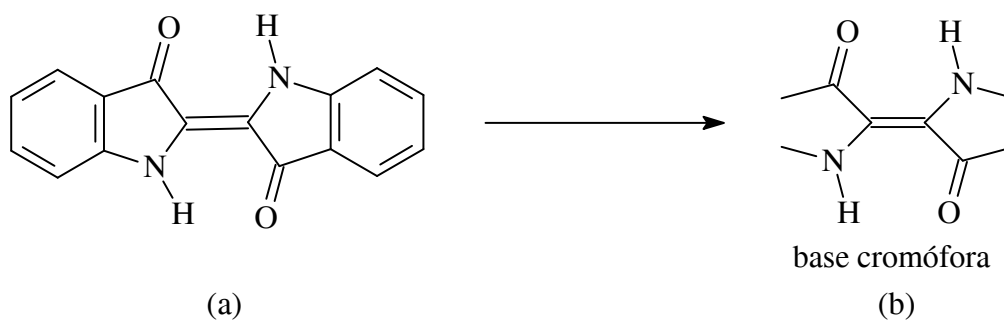
Figura 9 - Estrutura química da (a) antraquinona e do (b) corante *C.I Disperse Red 60*.



Fonte: Hunger (2003).

Na Figura 10 está ilustrada a estrutura do índigo onde está indicado o grupamento cromóforo respectivo.

Figura 10 - Estrutura do índigo (a) e do seu correspondente grupamento cromóforo (b).



Fonte: Adaptado de Hunger (2003).

3.3 Processos oxidativos avançados

Os efluentes têxteis são de composição complexa e, em geral, recalcitrantes, o que exige processos de tratamento que sejam limpos, eficientes e com alto poder de destruição dos poluentes a um baixo custo (DEZOTTI, 2008).

Os processos oxidativos avançados (POA) geram radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), forte agente oxidante, que converte as moléculas orgânicas dos corantes a espécies inorgânicas mais simples com CO_2 , água, íons inorgânicos ou compostos menos complexos (HACHEM *et al.*, 2001).

As constantes de velocidade para as reações entre os radicais hidroxila são altas o que torna cineticamente favorável a oxidação que embora seja termodinamicamente favorável pode ser lenta com outros oxidantes. Estes processos podem ser classificados em homogêneos quando usam H_2O_2 , O_3 e/ou luz ultravioleta e heterogêneos quando usam óxidos ou metais fotoativos como o TiO_2 (SADIK, 2007).

A eficiência destes processos está ligada a geração dos radicais hidroxilas, pois o poder oxidativo depende dos mesmos. Na Tabela 5 está sumarizada a classificação dos processos oxidativos avançados:

Tabela 5 - Classificação geral dos processos oxidativos avançados.

Processos	Homogêneos	Heterogêneos
Fotoquímico	UV	Fotocatálise heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foto-Fenton	
	O_3/UV	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
Não fotoquímico	$\text{O}_3/\cdot\text{OH}$	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Reativo de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	

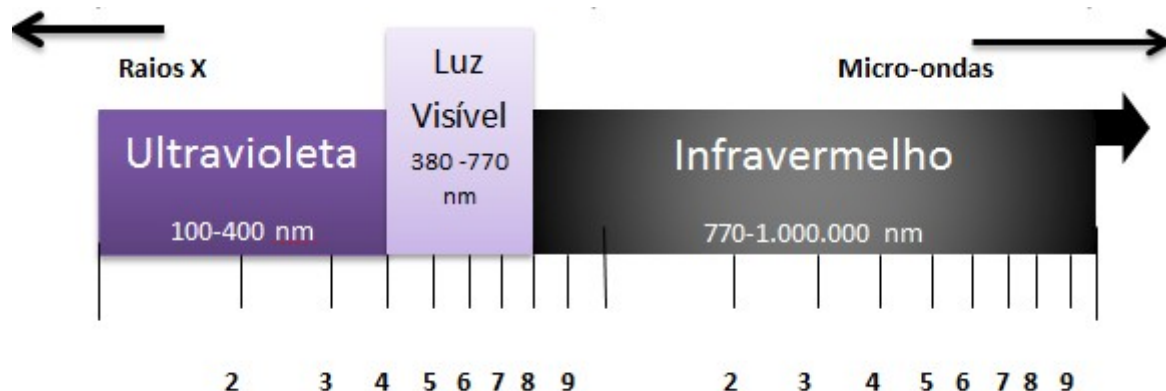
Fonte: Adaptado de Dezotti (2008).

3.3.1 Fontes de radiação em POAs

A luz é apenas uma parte das diversas ondas eletromagnéticas que viajam através do espaço. O espectro eletromagnético abrange uma faixa extremamente ampla, indo de ondas de rádio com comprimentos de onda de um metro ou mais e diminuindo para os raios-X que apresentam comprimentos de onda de menos de um bilionésimo do metro. A radiação ótica situa-se entre as ondas de rádio e os raios X do espectro apresentando propriedades quânticas únicas. À medida que o comprimento de onda diminui acentua-se o comportamento de

partícula e nos comprimentos de onda maiores predomina o comportamento de onda. A porção visível ocupa uma faixa intermediária (Figura 11) apresentando comportamento de onda e de partícula em vários graus.

Figura 11 - O espectro eletromagnético.

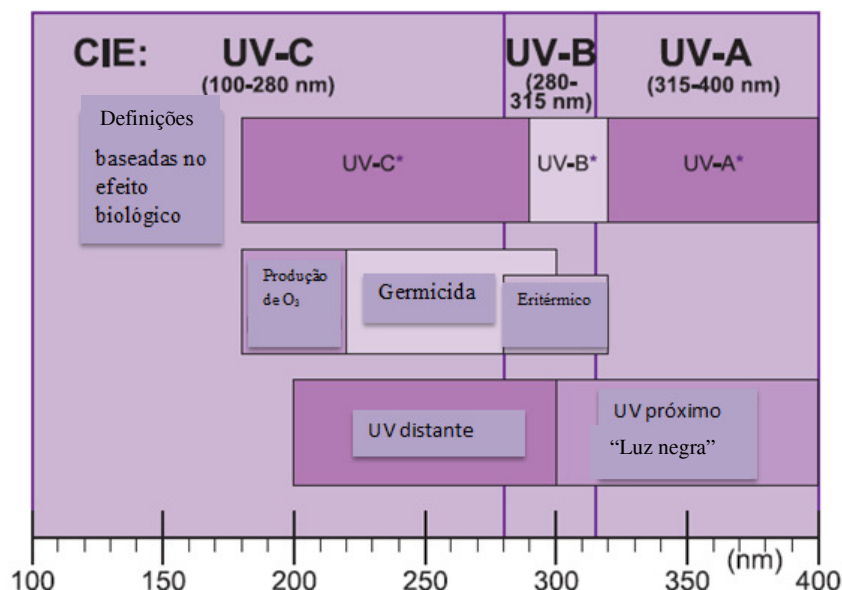


Fonte: Ryer, A. The Light Measurement Handbook. (1997). Disponível em www.intl-lighttech.com.

3.3.1.1 Luz ultravioleta

Luz ultravioleta de curto comprimento de onda exibe mais propriedades quânticas do que a luz visível e infravermelha. A luz ultravioleta é arbitrariamente dividida em três faixas de acordo com os seus efeitos empíricos. UV-A é o tipo menos prejudicial e mais comumente encontrado de luz UV por que tem menos energia e é utilizada por causa de sua relativa inocuidade e sua capacidade de fazer com que materiais fluorescentes emitam luz brilhando no escuro, sendo também chamada de luz negra. UV-B é tida como a forma mais destrutiva de luz UV por que tem energia suficiente para destruir tecidos biológicos desde que não é completamente absorvida pela atmosfera sendo causadora de câncer de pele. Luz UV-C de curto comprimento de onda é quase totalmente absorvida no ar dentro de algumas centenas de metros. Quando fótons UV-C colidem com átomos de oxigênio causa a formação de ozônio. A radiação UV-C quase nunca é encontrada na natureza uma vez que é absorvida muito rapidamente. Lâmpadas germicidas UV-C são frequentemente usadas para purificar ar e água devido a sua habilidade de matar bactérias. A Figura 12 ilustra as diversas faixas de radiação UV.

Figura 12 - Bandas de radiação UV no espectro eletromagnético.



Fonte: Ryer, A. The Light Measurement Handbook, 1997. Disponível em www.intl-lighttech.com

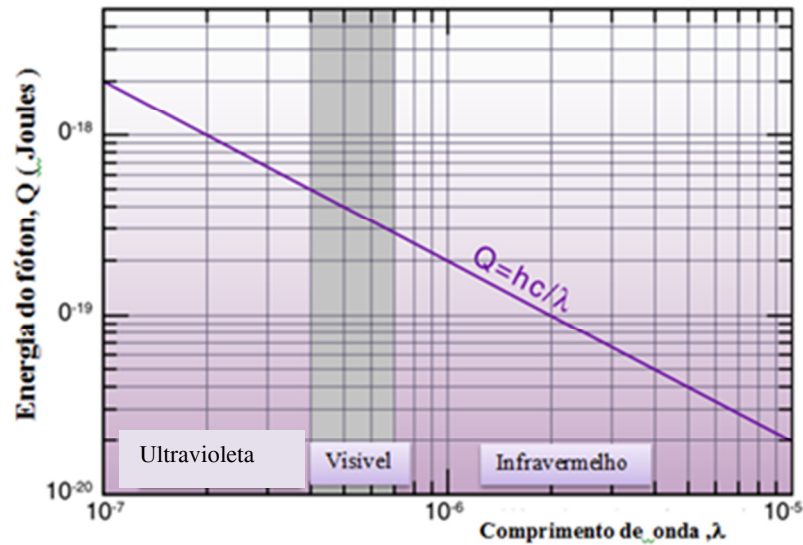
3.3.1.2 A luz visível

A luz visível está relacionada com a radiação percebida pelo olho humano tendo comprimento de onda na faixa de 380-770 nm. De acordo com a teoria quântica, o watt (W), unidade fundamental de potência ótica, é definido como a taxa de energia de um joule (J) por segundo. A potência ótica é função do número de fótons e do comprimento de onda. Cada fóton transporta uma energia que é dada pela equação de Planck.

$$Q = hc/\lambda \quad (1)$$

Sendo Q a energia do fóton (joules), h a constante de Planck ($6,623 \times 10^{-34}$ J.s), c a velocidade da luz no vácuo ($2,998 \times 10^8$ m.s⁻¹) e λ é o comprimento de onda da radiação em metros. De acordo com a Figura 13, a luz ultravioleta de curto comprimento de onda tem muito mais energia por fóton do que a luz visível ou a infravermelha longa.

Figura 13 - Gráfico para a energia do fóton em função do comprimento de onda.



Fonte: Ryer, A. The Light Measurement Handbook, 1997. Disponível em www.intl-lighttech.com.

3.4 Fotólise direta UV (processo fotolítico)

3.4.1 Cinética das reações fotoquímicas

A expressão geral para a taxa de fotólise direta de um poluente P num meio aquoso sob radiação monocromática de comprimento de onda λ é tem sido extensivamente estudada (ZEEP, 1981) e é dada pela equação (2).

$$-\frac{dP}{dt} = \phi(\lambda) I_a(\lambda) \quad (2)$$

Onde $\phi(\lambda)$ e $I_a(\lambda)$ ($\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$) são: o rendimento quântico reacional e a taxa de absorção de luz por P, respectivamente. $I_a(\lambda)$ é uma função da fração de luz absorvida por P de acordo com a equação (3), onde ϵ o termo ϵ representa a fração da potência radiante espectral absorvida.

$$I_a(\lambda) = \frac{\epsilon(\lambda) I_0(\lambda)}{\epsilon(\lambda) + 1} \quad (3)$$

A fração da radiação monocromática absorvida pelo componente P é obtida pela equação (4).

$$\epsilon(\lambda) = \frac{2.303}{l} \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (4)$$

Logo a equação para a taxa de decaimento do poluente P pode ser escrita na forma abaixo onde o termo $\sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot l$ pode ser entendido como sendo igual ao somatório $\epsilon \cdot l$, qual é definido como sendo o fator ϵ , coeficiente de absorção e medido em m^{-1} ou, mais comumente em cm^{-1} , que leva em conta o poluente em questão o poluente e o solvente. O termo α_λ é definido como o coeficiente de atenuação do meio solvente. Dessa forma a expressão para a taxa de decaimento do poluente P, equação (5), pode ser escrita como:

$$\frac{1}{V} \frac{d[P]}{dt} = - \frac{3}{4} \frac{\epsilon}{6\epsilon} \frac{1}{1} \frac{2}{2} 10^{-10} \cdot 10^6 \epsilon \cdot 1 \cdot 2 \quad (5)$$

Na expressão acima o termo $N_0(\lambda)$ representa o fluxo de fótons incidentes (mols^{-1}) e V o volume. Numa perspectiva geral a equação (5) descreve a interação entre dois reagentes, que são o poluente P e a luz. Se a absorção da luz pelo poluente P é muito forte devido a uma alta concentração de P e alto coeficiente de absorção molar no comprimento de onda λ , temos que $\epsilon \cdot 10^{-10} \gg 1$, o reagente limitante passa a ser a luz e o processo de descoloração segue uma cinética de ordem zero de acordo com a equação (6).

$$\frac{1}{V} \frac{d[P]}{dt} = - \frac{3}{4} : \quad (6)$$

Tais casos não são encontrados na fotoquímica das águas naturais sendo geralmente aplicáveis a sistema actinométricos. As concentrações do poluente em meio aquático são geralmente baixas de modo que quem mais absorve a radiação UV é o meio (substâncias húmicas, metais complexos, nitratos, nitritos, etc.). Em tais casos, o reagente limitante é o poluente P onde, neste caso, teremos $\epsilon \cdot 10^{-10} \ll 1$ portanto, $\epsilon \cdot 10^{-10} \approx 0$ que enseja duas situações extremas que podem ser discutidas com relação à equação cinética e com a fração de luz absorvida pelo sistema. Quando a absorbância de luz é muito baixa $\epsilon \cdot 10^{-10} \ll 1$ a maior parte da luz é transmitida através da água, então o termo $10^{-(\alpha(\lambda) + \epsilon(\lambda) [P]) \ell}$ pode ser expandido em uma série de Taylor e a equação (5) integrada resultando na equação 7.

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \frac{d[P]}{dt} = - \frac{3}{4} \epsilon \ell : \quad (7)$$

A expressão acima é uma lei de velocidade de primeira ordem, com uma constante de velocidade de primeira ordem k_1^A (s^{-1}) dependente das características fotoquímicas do poluente e do fluxo incidente de fótons (eq.8).

$$- \frac{3}{4} \varepsilon \ell \quad (8)$$

Quando aproximadamente toda a luz é absorvida na água
 1. $\frac{3}{4} \varepsilon \ell \geq 12.22$ termo 1 & $5 \cdot 10^{-6} \varepsilon B$ a forma integrada da equação (5) é dada pela equação 9.

$$= \frac{12}{12.22} \left| \frac{3}{4} \varepsilon \ell \right| \quad (9)$$

Neste caso, o caminho reacional (ℓ) não tem qualquer efeito sobre a taxa de reação desde que toda a luz seja absorvida na água. Consequentemente, a otimização do caminho reacional é um parâmetro importante no projeto do reator. Frequentemente, a absorção de luz está entre os dois casos anteriores sendo a lei de velocidade de primeira ordem aplicada ao caso geral.

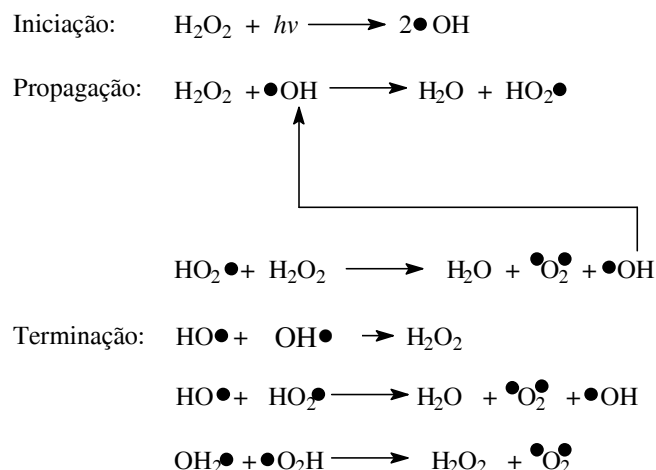
A conclusão a que se chega é que as reações fotoquímicas dependem das condições de absorção da luz do sistema e do rendimento quântico do poluente em estudo. Portanto, qualquer meio aquoso pode afetar os parâmetros de eficiência reacional e, implicitamente, afetar a evolução dos estados excitados o que interfere na cinética da reação e no caminho reacional. Os compostos presentes na água que podem interferir são substâncias absorvedoras de luz e outras foto sensíveis bem como sólidos suspensos, pH, força iônica, concentração de oxigênio dissolvido e temperatura. A temperatura geralmente não tem grande impacto sobre a cinética das reações fotoquímicas, na medida em que a energia de ativação para estas são bastante baixas (10-20 kJ mol⁻¹), tal como nas reações controladas pela difusão (STEFAN, 2004).

3.5 Sistema UV/H₂O₂ (processo fotoquímico)

3.5.1 Fotoquímica do H₂O₂

Processos de oxidação via UV/Vis envolvem a geração de radicais $\bullet OH$ através da fotólise de H₂O₂. O método mais direto para a geração de radicais hidroxil é através da quebra de moléculas H₂O₂ descrita no mecanismo de *Haber-Weis* sobre o efeito da radiação eletromagnética na decomposição do H₂O₂ da Figura 14.

Figura 14 - Mecanismo de Haber-Weis.



Fonte: Oppenländer (2002).

O mecanismo descrito tem como suporte as evidências de existência do intermediário ($\text{HO}\bullet\text{H}_2\text{O}_2$) formado na reação de ambos (WANG, HOU e GU, 1999) e também a existência de um intermediário cíclico de seis átomos entre o radical hidroperoxil e o peróxido de hidrogênio na fase líquida. O complexo formado por ($\text{HOO}\bullet\cdots\text{H}_2\text{O}_2$) sofre um rearranjo liberando um elétron para dar os produtos água, oxigênio molecular e um radical hidroxil entrando este no ciclo de propagação. As reações mais prováveis de terminação dessa cadeia incluem a recombinação radical-radical de dois radicais hidroxil com formação de H_2O_2 , a reação de um radical hidroxil com um radical hidroperoxil com formação de água e oxigênio e a formação de H_2O_2 e O_2 por desproporcionamento de dois radicais hidroperoxil.

A taxa de decomposição do peróxido (LUNAC e SEDLAK, 1992) em função do fluxo incidente (Φ) de fótons pode ser descrito pelas equações 10 e 11.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \Phi I_0 \frac{1}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{para } K[\text{H}_2\text{O}_2] \leq 10^{-3} \quad \text{Pó: } K > L \quad (10)$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \Phi I_0 \frac{1}{1 + K[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{para } K[\text{H}_2\text{O}_2] > 10^{-3} \quad \text{Pó: } K > L \quad (11)$$

Altos rendimentos de descoloração $\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} \gg 1$ são somente encontrados em baixos fluxos de fótons incidentes onde a reação $\text{HO}_2\bullet + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \bullet\text{OH}$ se torna importante e propaga a reação. A explicação para o fenômeno diminuição dos altos rendimentos de descoloração é que as altas iniciais de fótons conduzem também a altas concentrações de hidroxil e hidroperoxil iniciais, que fazem predominar a etapa de terminação de acordo com o mecanismo de *Haber-Weis* da Figura 14 acima. Quanto à dependência com o

pH sabe-se que em condições alcalinas o peróxido de hidrogênio sofre desprotonação formando o par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^{1-}$ no equilíbrio. A espécie HO_2^{1-} , que apresenta um coeficiente de absorção maior do que o H_2O_2 sofre dissociação fotoquímica de acordo com as equações 12 e 13 onde a espécie reativa $\text{O}^\bullet$ inicia o processo.



Além disso, a taxa de fótons absorvida também influencia a dependência com o pH da decomposição foto induzida do H_2O_2 . As condições alcalinas exercem um forte efeito inibidor sobre a decomposição do H_2O_2 em condições de baixa pH e a baixas concentrações de H_2O_2 . Por outro lado não foi encontrada nenhuma influência de pH em condições de alto pH . A maioria dos processos oxidativos avançados do tipo UV/ H_2O_2 são conduzidos em condições de pH neutros para ácidos (LEGRINE; OLIVERO e BRAUN, 1993) no sentido de evitar o sequestro dos íons OH^- pelo sistema carbonato-bicarbonato.

3.6 Descoloração de azo corantes via processos fotoassistidos homogêneos

O número de corantes correntemente utilizados na indústria têxtil é a algo em torno de 10.000 sendo que a produção anual destes supera 7×10^5 toneladas (DANESHVAR, 2004). Os azo corantes causam grande preocupação ambiental dada à natureza cancerígena de seus produtos de descoloração como as aminas aromáticas (NEAMTU *et al.*, 2002).

Processos biológicos não são efetivos no tratamento dos azo corantes (KUO e HO; 2001; ZHANG *et al.*, 2001). Por outro lado, a adsorção sobre carvão ativado e coagulação por um agente químico também pode ser aplicada a tais efluentes (ALATON e BALCIOGLU, 2001), porém tais métodos apenas transferem o corante da fase aquosa para a fase sólida produzindo outro tipo de rejeito (TANAKA *et al.*, 2000; HACHEM *et al.*, 2001).

Dentre os processos oxidativos avançados (POA), a oxidação química usando a radiação ultravioleta (UV) na presença de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma técnica muito promissora. Lâmpadas de mercúrio que emitem radiação a 254 nm são as mais comumente utilizadas para dissociar o H_2O_2 em radicais hidroxil. Os radicais hidroxil podem oxidar compostos orgânicos (RH) produzindo radicais orgânicos, os quais são altamente reativos e podem ser posteriormente oxidados. As principais reações que ocorrem durante a oxidação

por UV/H₂O₂ (LEGRINI *et al.*, 1993; GEORGIOU, 2002) são as descritas nas equações 14 e 15 seguintes:



Sob as condições operacionais adequadas, os produtos finais são H₂O, CO₂ e ácidos alifáticos de baixo peso molecular (DANESHVAR, 2002).

Azevedo *et al.* (2011) estudaram a descoloração do corante azul de metileno via processos oxidativos em fase homogênea (UV e UV/H₂O₂) e heterogênea (UV/H₂O₂/TiO₂) à 27°C. Os resultados obtidos mostraram que o processo fotoquímico com [H₂O₂] = 0,50 mmolL⁻¹ apresentou uma eficiência (90,5%) cerca de oito vezes maior do que o processo fotolítico (11,1%). No processo heterogêneo com TiO₂ houve uma redução na eficiência de 66,4% para 56,4% ao se variar a concentração de peróxido de hidrogênio de 0,25 mmolL⁻¹ para 0,50 mmolL⁻¹ em 50 mg de TiO₂.

Marechal *et al.* (1997) descreveram uma comparação entre os diversos processos de oxidação de corantes nos quais o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) é ativado por O₃, radiação UV e sais de Fe (II) (Reagente Fenton), mostrando que o processo UV/H₂O₂ apresenta as vantagens de não formar lodo nem sais, ser consideravelmente seguro e de fácil operação, apresentar baixos tempos de reação e reduzir a DQO. No entanto, não são aplicáveis a todos os tipos de corantes e requer remoção das partículas de sólidos suspensas.

Behnajady *et al.* (2004) investigaram descoloração do acid orange 7 (AO7) num sistema UV/H₂O₂. Os dados cinéticos se ajustaram a um modelo de primeira ordem onde a constante de velocidade (*k_{ap}*) alcançou o valor máximo de 0,105 min⁻¹ nas condições de [H₂O₂]₀ = 80 mg L⁻¹ e [AO7]₀ = 30 mg L⁻¹, se mantendo inalterado para concentrações maiores de H₂O₂ e decrescendo para aumentos da concentração inicial do AO7. O pH e a intensidade da radiação influenciaram a constante de velocidade.

Neamtu *et al.* (2002) estudaram a fotodescoloração dos azo corantes reativos RR120, RB5 e RY 84 em solução aquosa. Os resultados obtidos apontaram para concentração ótima de peróxido de hidrogênio igual a 24,5 mmolL⁻¹, tempo de irradiação igual a 60 min e um grau de descoloração superior a 99,6% para as três soluções. Os autores observaram que concentrações de peróxido de hidrogênio superiores a 24,5 mmolL⁻¹ implicam em queda de rendimento reacional e aumento de custos. Numa segunda série de experimentos com a

concentração ótima definida foram encontradas taxas de mineralização de 58,5% para o RY84, 52,9% para o RR84 e 81,6% para o RB5, respectivamente. Os dados cinéticos se ajustaram a um modelo de primeira ordem.

Behnajady *et al.* (2006) investigaram a cinética de descoloração do *C.I Acid Red* 28, um corante mono azo aniônico, em processos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂). Os autores propuseram um modelo cinético de pseudo primeira ordem para ambos os processos em face dos resultados experimentais, sendo as ordens de reação com relação ao H₂O₂ e com relação à intensidade da luz obtidas por regressão linear.

Ince (1994) deduziu uma relação matemática entre a taxa de descoloração de um diazo corante, *Remazol Black B*, num sistema UV/H₂O₂ e a dosagem de H₂O₂ aplicada. Usando a técnica de regressão não linear o autor concluiu que a taxa relativa de descoloração aumenta com o acréscimo da dosagem (H) de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) até certo valor crítico de 0,937 min⁻¹ além do qual esta é inibida. A correlação não linear é dada pela equação 16 que se assemelha a equação proposta na cinética tipo M-M competitiva:

$$\frac{6H}{-6!H6H} \quad (16)$$

Sendo k a constante cinética de descoloração de primeira ordem (min⁻¹), H o teor efetivo de peróxido de hidrogênio, medido como a fração da luz absorvida ou pela razão da sua concentração em relação à do corante no instante $t = 0$ e a , b , c e d são constantes empíricas.

Daneshvar *et al.* (2004) investigaram a descoloração do azo corante AR27 num sistema UV/H₂O₂. A taxa de descoloração seguiu uma cinética de pseudo primeira ordem em relação à concentração do corante sendo a constante aparente de velocidade uma função da concentração do H₂O₂. Os resultados mostraram que para uma concentração do corante igual a 30 mg/L a constante cinética atingiu o valor máximo de 24,4 min⁻¹ na concentração do oxidante igual a 650 mg/L decrescendo a partir deste valor. Os testes realizados na concentração ótima do oxidante e variando a concentração inicial do corante mostraram que este não tem efeito crítico sobre a constante cinética.

Chang *et al.* (2010) investigaram o efeito da variação dos parâmetros operacionais sobre a descoloração de azo corante. Os resultados mostraram um efeito crítico das concentrações do oxidante e do corante sobre a velocidade reacional. A velocidade atingiu valor máximo estando o corante a 20 mg/L quando a concentração do oxidante foi igual a 8,42 mM. Na concentração ótima do oxidante a velocidade reacional foi máxima quando a

concentração do corante foi de 20 mg/L. A alcalinidade do meio diminuiu a velocidade da reação para $\text{pH} \geq 8$ e no ponto ótimo do processo a velocidade foi diretamente proporcional à intensidade da radiação.

Shu *et al.* (2004) estudaram a descoloração do *Acid Black 1* (diazó corante) num processo UV/H₂O₂ onde foi observada uma descoloração total numa dosagem ótima do oxidante de 21,2 mmol/L e intensidade de radiação UV de 1400W/L em menos de 1,2 min. A velocidade de descoloração seguiu uma cinética de pseudo primeira quanto ao corante.

Malik *et al.* (2003) investigaram a descoloração de efluentes reais de operações de tingimento contendo os azo corantes *C.I Direct Red 7*, *C.I Direct Red 28* e *C.I Direct Blue 54* além de sais e surfactantes não-iônicos por meio dos processos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂). A velocidade de descoloração não sofreu influência do pH na faixa de 4 a 8 e aumentou com o aumento da concentração do oxidante sendo obtida uma constante de velocidade $k_{\text{obs}} = 8,11 [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,63}$ num ambiente de intensidade de radiação UV constante. A descoloração quase completa foi alcançada em 10 min para uma concentração de H₂O₂ igual a $5,88 \times 10^{-3}$ mol/L. A redução de TOC foi de 18,9 %.

Faria e Silva (2003) investigaram a descoloração do corante *Solophenyl Green* (SG) sob radiação UV constante e concentrações variáveis do substrato concluindo que houve uma diminuição na constante cinética de pseudo primeira ordem de cerca de 6 vezes para um aumento de 10 vezes na concentração.

Shen *et al.* (2011) pesquisaram a descoloração fotolítica (UV) e fotoquímica (UV/H₂O₂) dos corantes *Acid Orange 8*, monoazo e *Acid Blue 29* e *Acid Blue 113* que são diazo corantes. A cinética observada foi de primeira ordem e a constante cinética relativa à contribuição dos radicais hidroxil (OH[•]) diminuiu com o aumento do pH para o *Acid Orange 8* enquanto que em condições ácidas e neutras esta contribuição para os três azo corantes foi Superior.

El-Dein *et al.* (2003) pesquisaram a cinética do azo corante *C.I Reactive Black 5* num processo fotoquímico (H₂O₂/UV) em condições de concentração variável do corante mantendo a concentração do oxidante, pH, intensidade luminosa e temperatura constantes e observaram que os dados cinéticos se ajustaram a um modelo de pseudo primeira ordem.

Swaminathan e Muruganandham (2006) investigaram a cinética da descoloração do azo corante *Reactive Yellow 14* (RY14) por meio dos processos UV/H₂O₂, H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton) e UV/H₂O₂/Fe²⁺ (foto-Fenton). O corante foi efetivamente descolorido em todos os processos e os parâmetros relativos às dosagens de Fe²⁺ e H₂O₂ apresentaram forte influência sobre o processo. Os dados experimentais do processo UV/H₂O₂ se ajustaram a uma cinética

de pseudo primeira ordem com uma constante cinética que decresce com o aumento da concentração do corante. As eficiências de descoloração seguiram a ordem: $UV/H_2O_2/Fe^{2+} > Fe^{2+}/H_2O_2 > UV/H_2O_2$.

Swaminathan e Muruganandham (2004) também investigaram os efeitos do pH, dosagem de H_2O_2 e potência da radiação UV sobre a fotooxidação do azo corante *Reactive Orange 4*. O aumento da concentração inicial do corante diminui a velocidade da reação e os dados cinéticos se ajustaram a um modelo de pseudo primeira ordem. Na comparação entre os processos solar- H_2O_2 e UV/H_2O_2 foi verificada a influência de inibidores como NaOH, NaCl e Na_2CO_3 sobre a descoloração.

Colonna *et al.* (1999) estudaram a descoloração e a mineralização dos azo corantes *C.I Acide Red 1* (AR1), *C.I Acid Red 40* (AR40) e *Metil Orange* (MO) via processo fotoquímico (UV/H_2O_2) mantendo a razão $\frac{H_2O_2}{R} = 40$ e a concentração do corante de $2,5 \times 10^{-4}$ M. Os autores observaram que a descoloração se completa num período de tempo relativamente curto ao passo que a mineralização requer um tempo maior de irradiação. Os dados cinéticos se ajustaram a uma cinética de pseudo primeira ordem de acordo com um mecanismo semelhante proposto para a descoloração de todos os corantes. O pH não influenciou significativamente no processo na faixa de valores entre 3 e 9.

Litter *et al.* (2001) estudaram a oxidação fotoquímica (UV/H_2O_2) do azo corante *Hispanin Black CA* amplamente utilizado na indústria têxtil peruana. Uma solução fortemente absorvente do corante foi totalmente descolorida em 35 min de reação e a redução de COT de 82% foi alcançada após 60 min de reação. A taxa de descoloração aumentou até a concentração ótima do oxidante além do que se observou inibição.

Chu e Ma (1998) investigaram a foto descoloração (UV) dos corantes *Reactive Black 5* (díazo), *Direct Green 26* (triazó) e *Direct Blue 86* (poliazó) e observaram para todos eles um melhor ajuste segundo o modelo de pseudo primeira. A reação apresentou forte dependência com o pH inicial e a solubilidade constituiu um fator predominante na eficiência de descoloração a 254 nm.

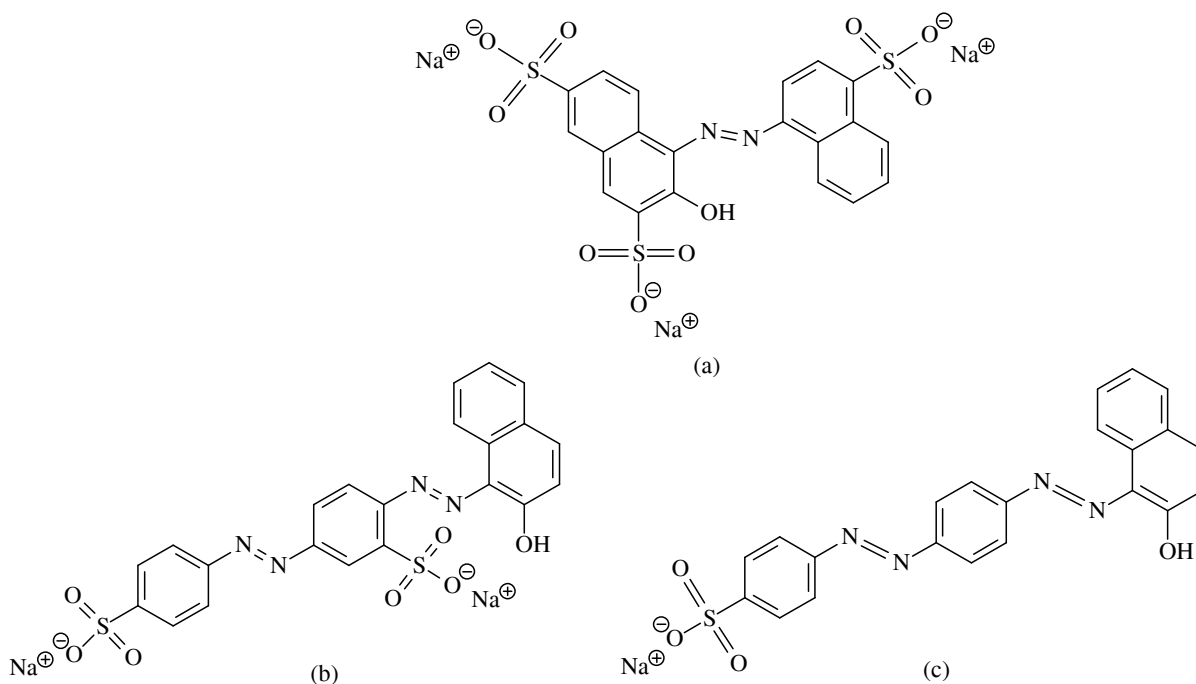
4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Os azo corantes *Acid Red 27* (AR27), *Acid Red 66* (AR66) e *Acid Red 151* (AR151)

Os corantes utilizados foram adquiridos a partir da Sigma[®] e as soluções foram preparadas usando água ultrapura (condutividade 0,055 mS/cm) proveniente de uma unidade UHQQS –MK3 Elga como solvente.

Os corantes foram selecionados porque os azos corantes representam a maior e mais importante classe de corantes industriais, sendo o seu despejo um problema sério para as indústrias e uma ameaça para o meio ambiente (NEANTUM *et al.*, 2002; COLONNA *et al.*, 1999). Na Figura 15 estão ilustradas as estruturas dos corantes utilizados neste trabalho.

Figura 15 - Estruturas moleculares dos azo corantes: (a) AR27, (b) AR66 e (c) AR151.



Fonte: Autor (2013).

As principais propriedades de interesse ambiental dos azo corantes estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades dos corantes AR27, AR66 e AR151.

Propriedade	AR27 ^(a)	AR66 ^(b)	AR151 ^(c)
Fórmula química	C ₂₀ H ₁₁ N ₂ Na ₃ O ₁₀ S ₃	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₇ S ₂	C ₂₂ H ₁₅ N ₄ O ₄ SNa
Massa molar (g.mol ⁻¹)	604,48	456,48	454,44
$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	521	505	512
Color index number	16185	26905	26900
Solubilidade ^(d)	10 g/L	> 30 g/L	Baixa*
Polarizabilidade (Å ³) ^(e)	49,49	48,65	44,13
Log K _{ow} ^(e)	-2,24	1,80	4,30
Log D ^(e)	-4,21	0,39	3,56

K_{ow} = Coeficiente de partição octanol-água. D = Coeficiente de distribuição octanol-água.

Fonte: ^(a) Daneshvar *et al.* (2004), ^(b) Tunç *et al.* (2012), ^(c) Acar (2004), ^(d) Sigma-Aldrich Catalog, ^(e) www.chemicalize.org/structure/, * Soluções a 100 mg/L já apresentam elevada turbidez.

4.2 Oxidantes e outros reagentes

Para a realização dos experimentos nos processos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂) foram utilizados os seguintes reagentes e soluções:

- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) P.A. (30% v/v): fonte de radicais hidroxilos, marca CRQ.
- soluções 0,5 M de ácido clorídrico (HCl) e 0,5 M de hidróxido de sódio (NaOH) para ajuste de pH, conforme o caso.

4.3 Caracterização das soluções aquosas dos azo corantes

4.3.1 Cor

A remoção de cor na solução aquosa foi monitorada pela diminuição da absorção de luz no comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$) relativo a cada molécula, sendo o mesmo obtido a partir de varredura espectral (0 a 800nm) das soluções dos azo corantes usando espectrofotômetro Thermo Genesys 10S.

As eficiências de descoloração foram definidas de acordo com a equação (17).

$$TUL+K=KD(\frac{X_1}{X_2}) \quad (17)$$

Onde: a_0 é a absorvância inicial das soluções a serem degradadas e μa a absorvância das mesmas em um tempo reacional pré-definido.

4.3.2 pH

Os valores de pH das soluções foram obtidos através de um pHmetro Quimis, modelo Q400AS.

4.3.3 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada pelo método titulométrico com refluxo fechado (APHA, 2002), 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. Esta análise permite mensurar, de maneira indireta, a quantidade total de oxigênio requerida para oxidação a dióxido de carbono e água de uma amostra com uma dada carga de matéria orgânica.

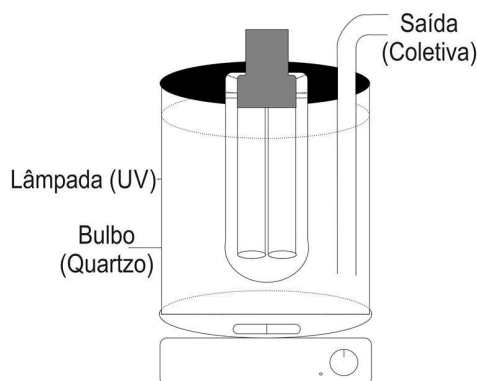
4.3.4 Nitrato e sulfato

Para a determinação de nitrato e sulfato (coprodutos iônicos de descoloração/mineralização) foi empregada a técnica de cromatografia iônica a partir de um cromatografia de íons da Thermo-Dionex modelo ICS 2100 equipado com uma pré-coluna Dionex IonPac AG11-HC (2 x 50 mm) em conjunto a coluna Dionex IonPac AS11-HC (2 x 250 mm), sob a temperatura de 30 °C e corrente elétrica de 33 mA. O eluente utilizado foi representado por uma solução de KOH com gradiente de eluição de: 0 min – 1 mM; 5 min – 15 mM; 20 min – 35 mM; 27 min – 1 mM em fluxo de 0,38 mL/min.

4.4 Reator empregado

O tratamento foi realizado em um reator de bancada com volume total de 120 mL e volume útil de 100 mL (Figura 16) equipado com agitação magnética de 200 rpm. A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (5 W) inserida na solução e protegida por meio de um bulbo de quartzo, a fim de evitar contato com o meio reacional. Este sistema produziu uma intensidade luminosa (I_0) de aproximadamente 17,7 mW/cm².

Figura 16 - Reator de Bancada para os processos oxidativos UV e UV/H₂O₂.



Fonte: Autor (2013).

4.5 Estudos de descoloração oxidativa

Nesta parte do trabalho estão descritos os principais procedimentos envolvendo os estudos de avaliação da eficiência de descoloração e de modelagem cinética dos tratamentos oxidativos aplicados. Todos os ensaios experimentais foram realizados em duplicata.

4.5.1 Oxidação avançada via processo fotolítico (UV)

Inicialmente foram realizados estudos de influência do pH sobre as características de absorção molecular dos corantes dos azo corantes a fim de verificar possíveis alterações moleculares destes compostos (redução de intensidade de absorção, deslocamento de comprimento de ondas de absorção, etc.).

Nos ensaios de fotólise direta (processo UV) usou-se o reator cilíndrico de vidro da Figura 14. Experimentalmente foram realizados testes com soluções dos corantes variando a concentração inicial para os valores de 2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg/L. Para o corante AR151 o valor limite de concentração foi de 15 mg/L por questões de solubilidade. O pH inicial adotado foi de 6,5. Os estudos foram conduzidos à temperatura ambiente (27 °C) e o acompanhamento da cinética reacional foi feito coletando-se alíquotas nos tempos pré-estabelecidos de 1, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos, seguido de análise por espectrofotometria de absorção molecular no comprimento máximo de absorção de cada corante: 521 nm para o AR27, 505 nm para o AR66 e 512 nm para o AR151. A Tabela 9 mostra as condições utilizadas nos testes fotolíticos.

Tabela 7 - Condições experimentais do processo fotolítico (UV) empregado na descoloração das soluções aquosas dos corantes AR27, AR66 e AR151.

Teste	Condições Experimentais
1-16	$[C] = 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0$ e $50,0$ mg/L $I_0 = 17,7$ mW/cm ² pH = 6,5, T = 27 °C

Fonte: Autor (2013).

4.5.2 Oxidação avançada via processo fotoquímico (UV/H₂O₂)

A oxidação pelo sistema UV/H₂O₂ ocorreu no mesmo tipo de reator utilizado na fotólise direta e sob a mesma intensidade luminosa e pH inicial. Neste processo ocorre a geração de radicais hidroxilo, que em conjunto com a radiação UV são responsáveis pela descoloração das moléculas do corante. Nos primeiros testes manteve-se constante a concentração do corante em 25 mg/L, em pH natural, e variou-se a concentração do oxidante para os valores de: 0,1 mM, 0,25 mM, 0,5 mM, 1,0 mM, 2,0 mM, 5 mM, 10 mM e 15 mM, com o intuito de se obter a concentração ótima deste. Posteriormente, procedeu-se à realização de testes na concentração ótima do oxigênio, porém variando a concentração do corante para os valores de: 2,5; 5; 10; 15; 25 e 50 mg/L para os azo corantes AR27 e AR66 e 2,5; 5; 10 e 15 mg/L para o azo corante AR151, considerada a solubilidade relativamente baixa desta molécula. As condições experimentais utilizadas nos testes fotoquímicos estão descritas na Tabela 08.

Tabela 8 - Condições experimentais usadas para a descoloração dos corantes AR27, AR66 e AR151 segundo o processo fotoquímico.

Teste	Condições experimentais
1-24	$[H_2O_2]_0 = 0,1; 0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0; 10, 15$ mM $[corante]_0 = 25$ mg/L $I_0 = 17,7$ mW/cm ² pH = 6,5 T = 27 °C
1-17	$[H_2O_2] = a$ ser determinada. $[AR27]_0 = 2,5; 5,0; 10; 15; 25, 50$ mg/L $[AR66]_0 = 2,5; 5,0; 10; 15; 25, 50$ mg/L $[AR151]_0 = 2,5; 5,0; 7,5; 10, 15$ mg/L $I_0 = 17,7$ mW/cm ² pH = 6,5 T = 27 °C

Fonte: Autor (2013).

4.6 Modelagem cinética da descoloração

A modelagem cinética de descoloração das soluções aquosas dos corantes para os processos estudados foi realizada a partir de três modelos cinéticos distintos, a fim de se verificar qual melhor correlaciona aos dados experimentais obtidos.

4.6.1 Modelo de Ordem Zero

Reações de ordem zero são independentes da concentração dos reagentes. Em reatores tipo batelada a expressão geral para a velocidade $(-r)$ pode ser expressa na equação 18.

$$D = \frac{1}{t} \quad (18)$$

A equação 18 acima quando integrada resulta na equação 19:

$$A = A_0 - k_0 t \quad \text{para } t < \frac{A_0}{k_0} \quad \text{e} \quad A = 0 \quad \text{para } t \geq \frac{A_0}{k_0} \quad (19)$$

Sendo A a concentração remanescente no instante t , A_0 a concentração inicial e k_0 a constante cinética de ordem zero.

4.6.2 Modelo de Primeira Ordem

O teste do modelo cinético proposto foi realizado neste trabalho sempre pelo método integral de análise dos dados cinéticos. Neste método uma equação diferencial resultante do modelo é integrada e se procede ao ajuste entre a curva C versus t prevista teoricamente com os dados experimentais obtidos (LEVENSPIEL, 1999). Admitindo uma cinética de primeira ordem a lei de velocidade fica descrita pela equação 20.

$$D = \frac{1}{t} \ln \frac{A_0}{A} \quad (20)$$

A qual após separação de variáveis e integração resulta em:

$$\ln \frac{A_0}{A} = k_0 t \quad (21)$$

Onde: C_t é a concentração remanescente no instante t , C_0 é a concentração inicial e k_1 a constante cinética. Plotando-se $\ln \frac{C_0}{C_t}$ versus t obtém-se uma linha reta e o ajuste é feito através do método dos mínimos quadrados.

4.6.3 Modelo de Behnajady-Modirshahla-Ghanbary (BMG)

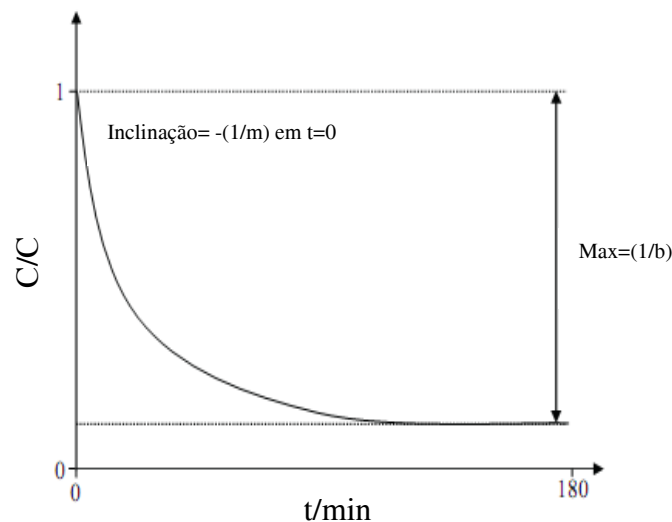
Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) propuseram um modelo matemático para o ajuste de dados experimentais obtidos de processos de descoloração:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{a} \left(1 - e^{-bt} \right) \quad (22)$$

Onde: C é a concentração do corante no tempo t e C_0 é a concentração inicial do corante no tempo $t = 0$, m e b são duas constantes características relacionadas à cinética da reação e a capacidade de oxidação.

Para a descrição da cinética reacional, os parâmetros do modelo de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary são mostrados na Figura 17.

Figura 17 - Parâmetros do modelo de Behnajady, Modirshahla e Ghanbary.



Fonte: Behnajady *et al.* (2007).

O significado físico de cada uma das constantes m e b é investigado pela análise de dois casos extremos na equação 22 que é derivada com relação ao tempo:

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = \frac{1}{a} \left(1 - e^{-bt} \right) \quad (23)$$

Quando t é muito curto ou se aproxima de zero está representado na equação 24.

$$\frac{[I]}{a} = \frac{t}{a} \quad (24)$$

O parâmetro $\frac{t}{a}$ está relacionado, portanto, à velocidade inicial de descoloração do reagente. Quanto maior for $\frac{t}{a}$ mais rápida será a velocidade inicial de descoloração do reagente. Quando t for longo e tender para o infinito, o valor $\frac{t}{a}$ indica a fração teórica máxima de descoloração do reagente, a qual é igual à capacidade máxima de oxidação para o término de reação num processo oxidativo, conforme descrito na equação 25.

$$\frac{t}{a} = 1 + \frac{\ln \frac{I_0 - I}{I_0 - I_\infty}}{k} \quad (25)$$

A forma linearizada para a cinética de pseudo primeira ordem de Behnajady-Mordirshahla-Ghanbary está mostrada na equação 26.

$$\frac{\ln \frac{I_0 - I}{I_0 - I_\infty}}{t} = k + f \quad (26)$$

4.6.4 Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

O tempo de meia-vida é outro importante parâmetro usado na interpretação cinética das reações químicas. Teoricamente é definido como o tempo necessário para que a concentração do reagente reduza-se à metade do seu valor inicial. Nos modelos de ordem zero ($n = 0$), primeira ordem ($n = 1$) e no modelo de pseudo primeira ordem ($n = 1$) o cálculo é feito pelas expressões descritas pelas equações 27, 28 e 29.

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{k}{F} t \quad (\text{modelo de ordem zero}) \quad (27)$$

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{k}{h} t \quad (\text{modelo de primeira ordem}) \quad (28)$$

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{k}{F} t \quad (\text{modelo BMG}) \quad (29)$$

4.6.4.1 Ordem global de reações irreversíveis pelo tempo de meia-vida

Em reações irreversíveis (LEVENSPIEL, 1999) tal como a que envolve a interação entre fótons e moléculas formando espécies excitadas a partir do estado fundamental pela absorção de um fóton representada pela equação 30.



A equação da velocidade global considerando o excesso do componente A pode ser escrita pela equação 31.

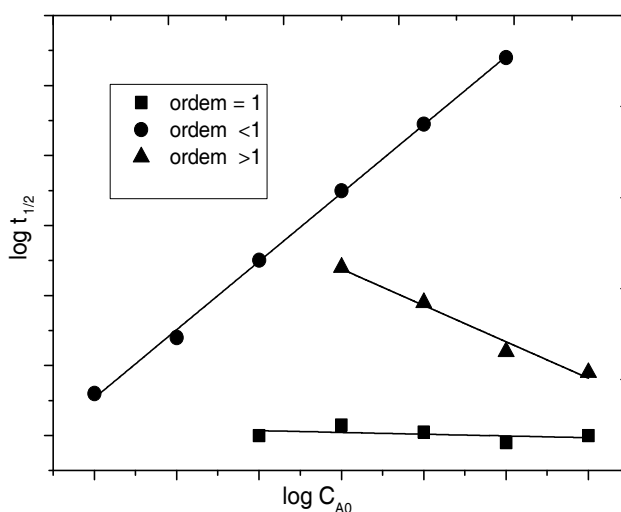
$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n \quad (31)$$

Por integração ($n \neq 1$) tem-se que a meia-vida pode ser descrito pela equação 32:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \frac{1 - 2^{1/n}}{1 - n} \quad (32)$$

O método se adapta à metodologia empregada nos testes fotolíticos uma vez que foram realizadas diversas corridas experimentais com diferentes concentrações iniciais. Grafando $\log t_{1/2}$ em função de $\log C_{A0}$ obtém-se uma linha reta cuja inclinação é $(1 - n)$, sendo n a ordem global da reação de acordo com a Figura 18.

Figura 18 - Ordem global de uma reação irreversível a partir do tempo de meia-vida para diferentes concentrações iniciais de reagente.



Fonte: Levenspiel (1999). Adaptado pelo autor.

4.6.4.2 Ordem global de reações irreversíveis pelo método das velocidades iniciais

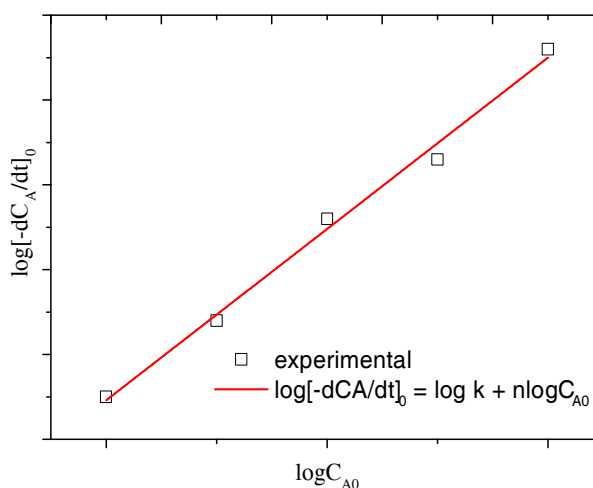
Este método requer várias curvas cinéticas com concentrações iniciais diferentes.

A lei de velocidade descrita na equação 33.

$$\log \left[\frac{1}{-dC_A/dt} \right]_0 = \log k + n \log C_{A0} \quad (33)$$

O método requer a construção de diversos gráficos de $-dC_A/dt$ em função de t onde para cada um é determinado de forma analítica ou geométrica a velocidade inicial e, em seguida, esboça-se a curva $\log \left[\frac{1}{-dC_A/dt} \right]_0$ em função de $\log C_{A0}$, a partir da qual se obtém a ordem global da reação e a constante de velocidade conforme o gráfico da Figura 19.

Figura 19 - Método das velocidades iniciais para teste de uma equação de ordem n .



Fonte: Adaptado pelo autor a partir de Levenspiel (1999).

4.7 Análise dos coprodutos de descoloração

Experimentalmente foi realizado o detalhamento espectroscópico no UV-Vis das bandas de absorção para todas as amostras em estudo, ao término de cada processo oxidativo empregado, visando assim avaliar a possível formação de produtos de reação. Para tanto, foram executadas “varreduras” entre 200 e 800 nm das alíquotas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Genesys 10 S. Adicionalmente, com o objetivo de analisar quantitativamente os teores de nitrato e sulfato bem como detectar qualitativamente outros ânions, as amostras degradadas foram submetidas à análise de cromatografia iônica utilizando-se cromatógrafo de íons Thermo Dionex modelo ICS 2100, conforme descrito na seção referente à caracterização das soluções aquosas dos azo corantes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

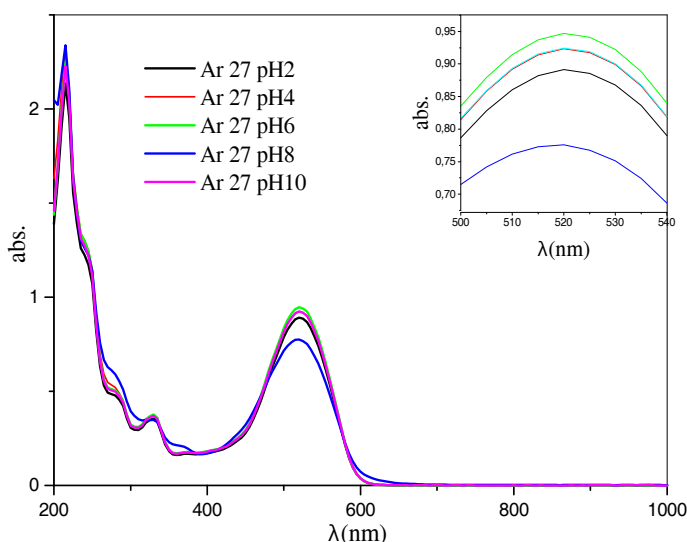
5.1 Estudos de Descoloração Avançada Fotoassistida

5.1.1 Efeito do pH sobre o espectro de absorção dos azo corantes

A fim de investigar o efeito do pH sobre as características de absorção molecular dos azo corantes foram preparadas soluções a 25 mg/L de cada composto e o pH foi ajustado para valores entre 2 e 10.

Na Figura 20 é mostrado o espectro de absorção UV-Vis da molécula de AR27 nas condições estudadas. Analiticamente, observa-se uma banda principal na região do visível a qual possui um máximo de absorção em 520 nm e duas bandas na região UV localizadas em 220 e 340 nm, referentes à parte aromática (benzênica e naftênica) da molécula corante.

Figura 20 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR27 a diferentes valores de pH. $C_0 = 25$ mg/L.



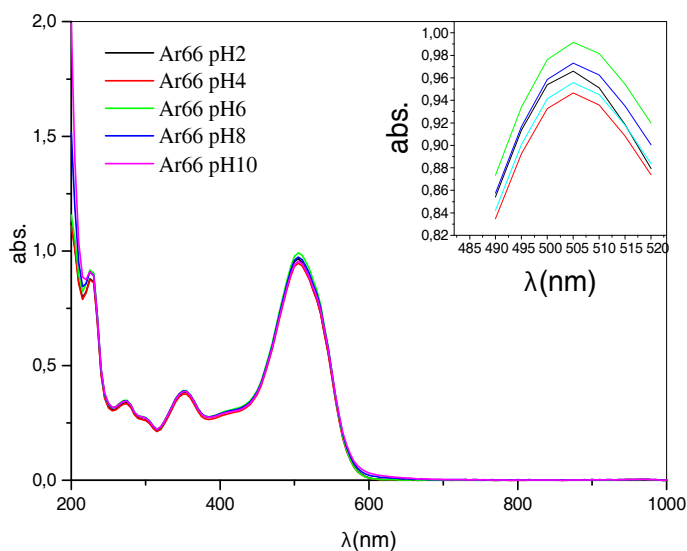
Fonte: Autor (2013.)

Tecnicamente, observa-se que em relação ao pH natural das soluções, em torno de 6,5, há na posição de $\lambda_{\text{máx}}$ um deslocamento hipocrômico caracterizado por um ligeiro decréscimo na intensidade da radiação absorvida, mas que não implica em mudança de estrutura.

O espectro de absorção UV-Vis da molécula do azo corante AR66, nas condições de pH variável, é mostrado na Figura 21. Semelhantemente ao AR27 há duas bandas de absorção na região UV a 350nm e 230nm referentes à parte aromática da molécula e uma banda de absorção a 510nm referente ao grupamento cromóforo (-N=N-). Para esta molécula

verifica-se um forte efeito hipocrômico da banda cromófora com aumento da acidez do meio, o qual praticamente desaparece a $\text{pH} = 2$.

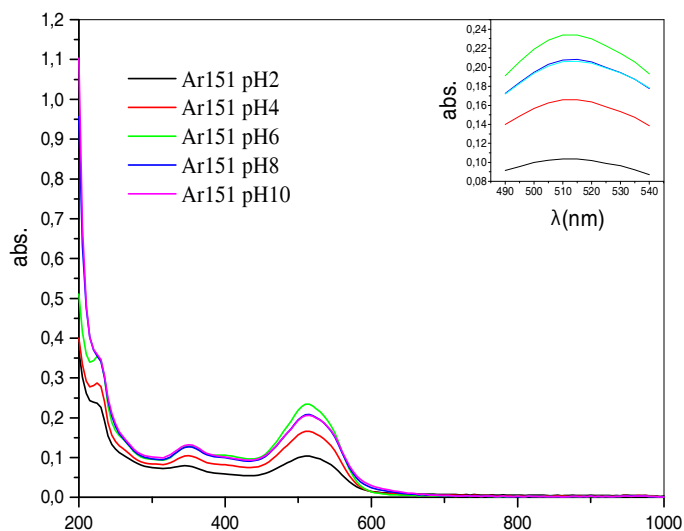
Figura 21 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR66 a diferentes valores de pH . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$.



Fonte: Autor (2013).

A molécula do azo corante AR151 apresenta o espectro de absorção UV-Vis da Figura 22, onde se observa um máximo de absorção em 505 nm, portanto na região do visível, e bandas na região UV a 350 nm e 230 nm. Não ocorreu significativo deslocamento de intensidade das bandas com a variação do pH .

Figura 22 - Espectro de absorção UV-Vis do azo corante AR151 a diferentes valores de pH . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$.



Fonte: Autor (2013).

5.2 Descoloração fotolítica (UV): efeito da concentração de corante e estudos cinéticos

Os resultados apresentados a seguir mostram os dados de eficiência de descoloração para as diferentes concentrações dos azo corantes investigados, bem como as constantes de velocidade e os tempos de meia-vida segundo os modelos cinéticos adotados na pesquisa.

5.2.1 Descoloração UV do azo corante Acid Red 27 (AR27)

Os resultados de descoloração do azo corante AR27 estão apresentados a seguir. Em geral observa-se um nível maior de eficiência degradativa nas concentrações mais baixas investigadas. Detalhadamente, na Tabela 9 estão apresentados os resultados da descoloração para o corante AR27 durante a cinética reacional.

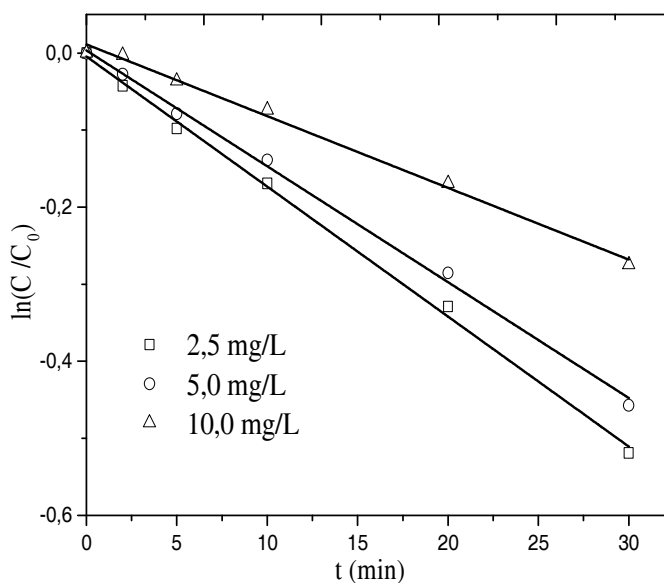
Tabela 9 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR27. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

Corante	C (mg/L)	% Descoloração				
		5min	10 min	30min	60min	120min
AR27	2,5	9,3	15,6	40,5	65,9	98,6
	5,0	7,6	13,1	36,7	71,7	97,6
	10,0	3,5	7,12	24,1	49,4	85,1
	15,0	2,8	6,01	19,3	44,9	85,1
	25,0	1,5	3,72	13,1	29,2	67,9
	50,0	1,1	2,11	7,03	16,1	40,8

Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 9 observa-se uma perda de eficiência a partir de 10 mg/L do corante, a qual se torna muito baixa a 50 mg/L. Neste contexto, na Figura 23 e na Tabela 10 está mostrado o comportamento cinético observado para o corante AR27 nos 30 minutos iniciais de reação para as concentrações de 2,5 mg/L; 5,0 mg/L e 10,0 mg/L: As constantes de velocidade de primeira ordem (k_1) para a descoloração foram determinadas a partir dos gráficos de $\ln \frac{c_0}{c}$ versus t , onde c e c_0 são as concentrações nos instantes t e zero, respectivamente.

Figura 23 - Cinética de primeira ordem para a descoloração do AR27 a diferentes concentrações iniciais do corante. $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

O tempo de meia-vida $(t_{1/2})_1$ foi comparado com o valor experimental conforme os resultados apresentados na Tabela 10:

Tabela 10 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem. $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ W/cm}^2$.

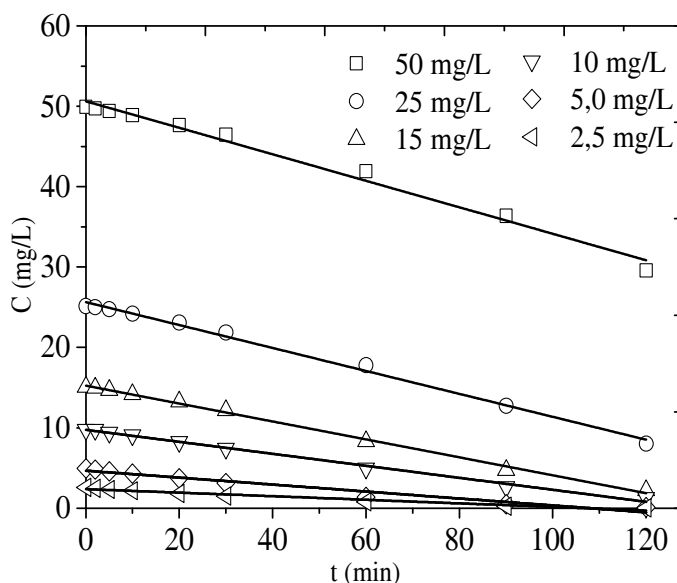
C (mg/L)	R ²	$\rho_q \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$(t_{1/2})_1 \text{ (min)}$		Erro %
			Calculado	Experimental	
2,5	0,9976	0,01687	41,1	39,9	3,12
5,0	0,9971	0,01503	46,1	41,3	11,6
10,0	0,9938	0,00931	74,5	60,8	22,5

Fonte: Autor (2013).

A análise da Tabela 10 mostra que com aumento da concentração a partir de 5 mg/L há uma discrepância crescente entre o tempo de meia-vida previsto no modelo de primeira ordem e o valor medido experimentalmente. Assim a velocidade da reação passa a depender do reagente limitante, presumidamente a luz, e supõe-se um comportamento cinético tipicamente representado pelo modelo de ordem zero. As constantes de velocidade de ordem zero (k_0) para a descoloração/descoloração foram determinadas a partir dos gráficos C versus t

e os tempos de meia-vida ($t_{1/2}$)₀ segundo o modelo de ordem zero foram estimados e comparados com o valor experimental. Na Figura 24 e na Tabela 11 estão apresentados os resultados experimentais para a cinética de descoloração conforme o modelo de ordem zero.

Figura 24 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR27 em diferentes concentrações iniciais. T = 27° C, pH = 6,5 e I₀ = 17,7 mW/cm².



Fonte: Autor (2013).

O tempo de meia-vida foi comparado com os valores medidos experimentalmente e os resultados são apresentados na Tabela 11 de onde se conclui que a cinética é de primeira ordem para a concentração de 2,5 mg/L e de ordem zero para as concentrações a partir de 5,0 mg/L.

De forma semelhante Faria *et al* (2006) avaliaram a descoloração fotolítica dos corantes *Chromotrop 2R* (C2R) (monoazo) e *Erionyl Red B* (CR) (diazó) e observaram que soluções dos mesmos a 50 mg/L quando submetidas à radiação UV de 253,7nm seguem o modelo cinético de pseudo primeira ordem. A descoloração total das soluções ocorreu num tempo de reação de 120 min e um aumento da concentração do corante de 10 vezes resultou numa diminuição de 9 vezes na constante cinética da reação sendo isso resultado do efeito do filtro interno causado pela intensidade da cor do corante o que torna menos disponíveis os fótons de energia emitidos pela fonte UV.

Tabela 11 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR27 segundo o modelo de ordem zero. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

C (mg/L)	R ²	k ₀ (mg/L.min)	(t _{1/2}) ₀ (min)		Erro %
			Calculado	Experimental	
2,5	0,9564	0,0221	58,3	39,8	46,5
5	0,9542	0,0588	42,5	41,4	2,6
10	0,9996	0,0807	61,9	60,1	3,0
15	0,9967	0,1162	64,5	65,9	2,1
25	0,9945	0,1357	92,1	91,1	1,1
50	0,9853	0,1778	140,6	139,5	0,8

Fonte: Autor (2013).

5.2.2 Descoloração UV do azo corante Acid Red 66 (AR66)

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de descoloração para o corante AR66 durante a cinética reacional.

Tabela 12 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR66. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

Corante	C (mg/L)	% Descoloração				
		5min	10min	30min	60min	120min
AR66	2,5	3,1	5,2	18,7	39,5	75,6
	5,0	2,0	4,0	13,5	27,5	50,7
	10,0	1,7	3,7	9,9	20,8	44,5
	15,0	1,2	2,3	7,3	15,5	34,5
	25,0	1,7	3,0	10,7	18,1	30,6
	50,0	1,0	1,6	4,5	8,0	15,4

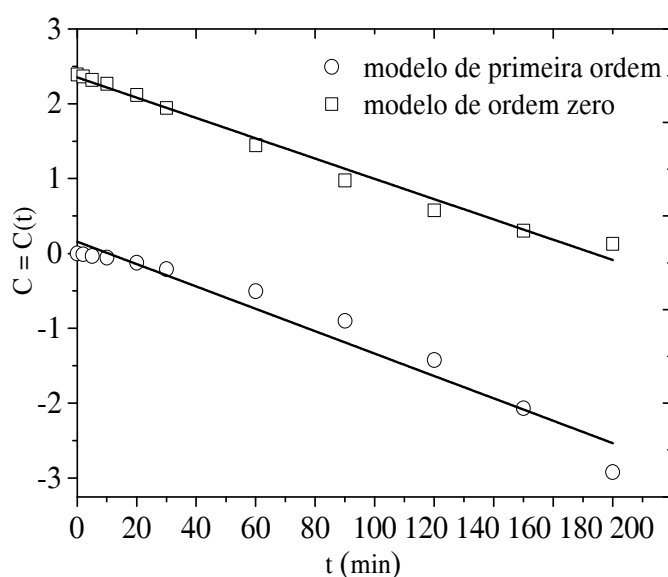
Fonte: Autor (2013).

A análise dos resultados da Tabela 12 mostra que a eficiência decresce com o aumento da concentração havendo pequena variação da mesma em todas as corridas experimentais executadas. O melhor resultado obtido foi de 75,6 % de descoloração para um

tempo de reação de 120 minutos na concentração de 2,5 mg/L. Semelhantemente ao AR27 a taxa de variação da descoloração em função do tempo é menor a altas concentrações.

Comparativamente as curvas cinéticas segundo os modelos de primeira ordem e de ordem zero referentes à concentração inicial de 2,5 mg/L do corante AR66 estão apresentadas na Figura 25.

Figura 25 - Comparação entre os modelos de primeira ordem e ordem zero para a modelagem cinética da descoloração do azo corante AR66 a uma C de 2,5 mg/L. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Os dados cinéticos obtidos a partir de cada modelo bem como o coeficiente de correlação e o tempo de meia-vida que é comparado em cada caso com o valor experimental constam na Tabela 13.

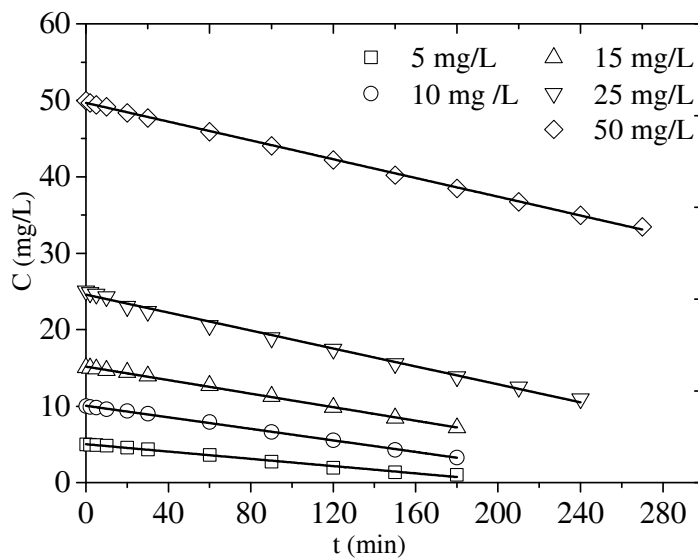
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos para a descoloração do corante AR66 segundo os modelos cinéticos de primeira ordem e ordem zero para uma C de 2,5 mg/L. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

Ordem (n)	R ²	Constante cinética (k_{obs})		$t_{(1/2)}$ (min)		Experimental (min)	Erro %	
		(min ⁻¹)	(mg/L.min)	n=1	n=0		n=1	n=0
1	0,9541	0,01495		46,4		74,4	37,6	
0	0,9987		0,01549		77,2			3,8

Fonte: Autor (2013).

Os resultados apresentados na Tabela 13 e na Figura 24 evidenciam o modelo de ordem zero como o mais adequado a interpretação cinética da descoloração do azo corante AR66. A Figura 26 apresenta os perfis cinéticos da descoloração avançada segundo este modelo.

Figura 26 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR66 em diferentes concentrações iniciais. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7\text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Os parâmetros cinéticos obtidos estão explicitados na Tabela 14 onde se observa o ajuste dos dados cinéticos ao modelo de ordem zero que é tanto maior à medida que a concentração aumenta situação em que o reagente limitante passa a ser a luz.

Tabela 14 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR66 segundo o modelo de ordem zero. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

C (mg/L)	R ²	k ₀ (mg/L.min)	(t _{1/2}) ₀ (min)		Erro %
			Calculado	Experimental	
2,5	0,9987	0,01549	77,2	74,4	3,8
5,0	0,9925	0,02378	105	98,8	6,3
10,0	0,9991	0,03768	133	133,3	0,23
15,0	0,9984	0,04416	170	172,1	1,2
25,0	0,9924	0,05866	204	207,5	1,7
50,0	0,9993	0,06302	397	>270	ND

ND: não definido.

Fonte: Autor (2013).

5.2.3 Descoloração UV do azo corante Acid Red 151 (AR151)

Os testes com o azo corante AR151 foram realizados até a concentração limite de 15 mg/L devido à evidência de baixa solubilidade do mesmo em relação aos demais corantes estudados a maiores concentrações, provavelmente devido à presença de apenas um grupo sulfônico na molécula. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15 mostra onde se observa que há um decréscimo da eficiência de redução de cor com o aumento da concentração do corante.

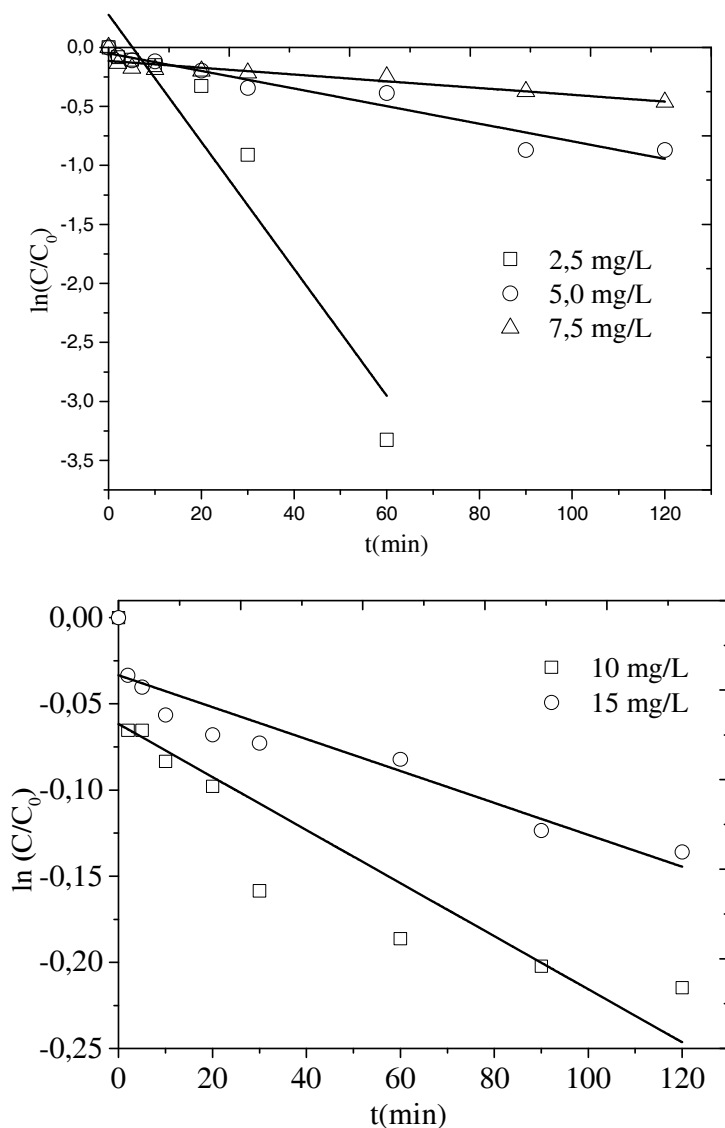
Tabela 15 - Influência da concentração na descoloração fotolítica do corante AR151. T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

Corante	C (mg/L)	% Descoloração				
		5min	10min	30min	60 min	120 min
AR151	2,5	9,9	13,9	59,8	96,4	-
	5,0	10,4	11,2	29,1	32,0	82,0
	7,5	16,1	17,1	19,5	21,9	37,0
	10,0	6,3	8,0	14,7	17,0	19,3
	15,0	3,9	5,5	7,0	7,9	12,7

Fonte: Autor (2013).

As curvas cinéticas da Figura 27 ilustram o comportamento frente ao modelo de primeira ordem e a Tabela 16 resume os parâmetros obtidos e a comparação entre a meia-vida calculada e experimental segundo este modelo.

Figura 27 - Cinética de primeira ordem para a descoloração do corante AR151 a diferentes concentrações iniciais. $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 16 estão resumidos os parâmetros obtidos e a comparação entre a meia-vida calculada e experimental:

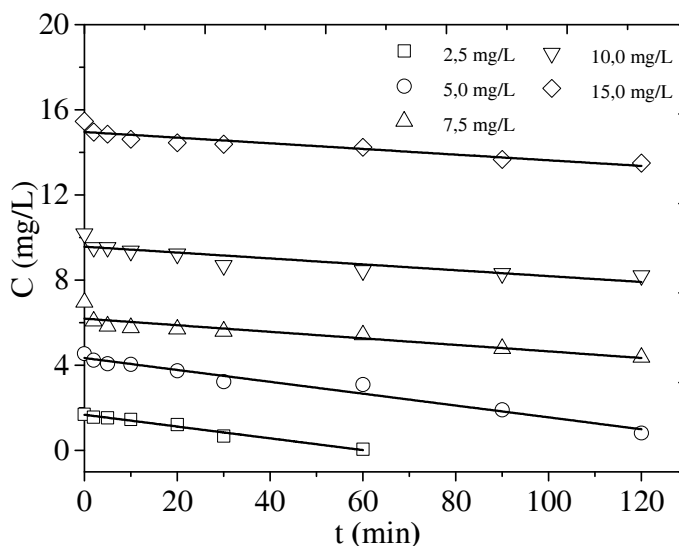
Tabela 16 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem. $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

$C \text{ (mg/L)}$	R^2	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$(t_{1/2})_1 \text{ (min)}$		Erro %
			Calculado	Experimental	
2,5	0,9009	0,05383	12,9	26,9	52
5,0	0,9372	0,00745	93,0	80,7	15,2
7,5	0,8398	0,00286	242,4	136,3	77,8
10,0	0,7783	0,00154	450,1	174,8	157,5
15,0	0,8542	0,00093	748,5	> 180	> 200

Fonte: Autor (2013).

O comportamento cinético frente ao modelo de ordem zero foi obtido plotando-se as curvas C versus t para as concentrações iniciais testadas (Figura 28).

Figura 28 - Cinética de ordem zero para a descoloração fotolítica do azo corante AR151 em diferentes concentrações iniciais. $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 17 estão resumidas as informações obtidas das funções de descoloração versus o tempo para cada concentração e mostra os tempos de meia-vida preditos a partir do modelo cinéticos de ordem zero comparando-os com os experimentalmente obtidos.

Tabela 17 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para a descoloração fotolítica do corante AR151 calculados pelo modelo de ordem zero ($n = 0$).

C (mg/L)	R^2	p_r (mg/L.min)	$(t_{1/2})_0$ (min)		Erro %
			Calculado	Experimental	
2,5	0,9736	0,02763	30,8	26,9	4,5
5,0	0,9659	0,02787	81,6	80,7	1,1
7,5	0,7843	0,01537	226,3	136,3	66,0
10,0	0,7547	0,01379	369,1	174,8	111
15,0	0,8391	0,01324	584,2	> 180	> 200

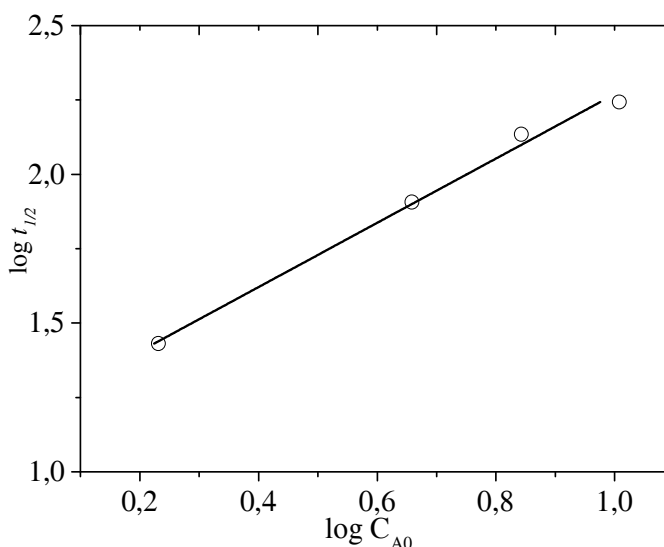
Fonte: Autor (2013).

Os resultados não são conclusivos com relação às ordens testadas (0 e 1) em toda a faixa de concentrações o que não dá subsídios para descartar a dependência da velocidade global em relação à luz e a concentração do corante. Os erros medidos são menores para o modelo de ordem zero e na concentração de 5 mg/L do corante ele é mínimo, porém com um coeficiente de correlação relativamente baixo.

Analiticamente, neste sistema complexo, o meio reacional pode ser caracterizado por um excesso do corante a uma dada intensidade luminosa constante de tal forma que o método cinético da meia-vida pode ser aplicado a esta situação para a obtenção de uma ordem global da reação.

Na Figura 29 está apresentada a curva $\log t_{1/2}$ versus $\log C_{A0}$, onde $t_{1/2}$ é a meia-vida e C_{A0} é a concentração inicial. Os ajustes foram feitos para as concentrações de: 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg/L.

Figura 29 - Variação do tempo de meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR151. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$, $I_0 = 17,7\text{mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

A análise dos parâmetros cinéticos obtidos indica uma ordem global de 0,07, portanto, intermediária entre as ordens testadas (0 e 1).

5.3 Descoloração fotoquímica (UV/H₂O₂): efeito da concentração inicial de oxidante e de

Nesta parte do estudo foram realizados ensaios variando-se a concentração do peróxido de hidrogênio (oxidante) em um ambiente de intensidade luminosa constante e no pH natural de cada corante ($\sim 6,5$). Em seguida para uma concentração ótima de oxidante foi investigado o efeito da concentração do corante sobre a eficiência de descoloração fotoquímica. Os parâmetros cinéticos da descoloração em meio aquoso para cada molécula também foram determinados.

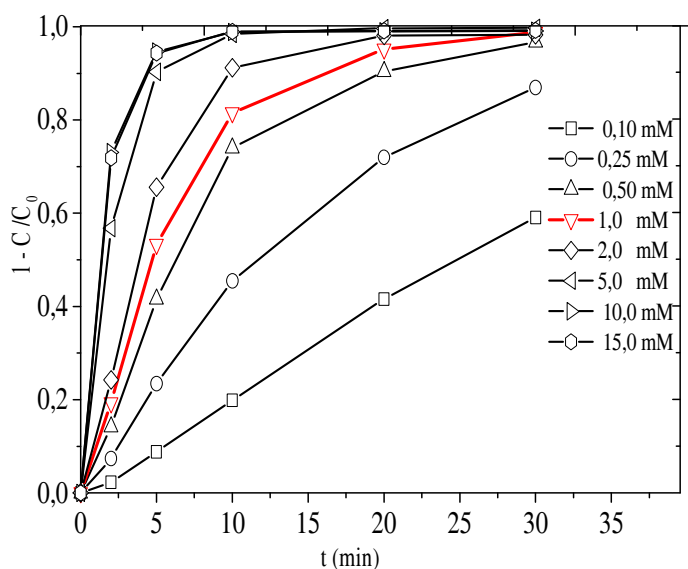
5.3.1 Efeito da concentração de oxidante na descoloração UV/H₂O₂ do corante AR27

A Figura 28 mostra as curvas de descoloração (conversões) durante o ciclo reacional para o azo corante AR27. Experimentalmente se observa que os incrementos de eficiência de descoloração a partir de 20 min não justificam o uso de concentrações do oxidante superiores a 1,0 mM sendo esta considerada a concentração ótima do processo.

A velocidade inicial de descoloração como se observa na Figura 30 continua a aumentar até a concentração limite de 5 mM do oxidante sendo que a partir desta concentração se tem um ambiente químico onde o excesso de peróxido pode consumir os

radicais hidroxil originando outras espécies reativas que diminuem a velocidade (CHANG *et al.*, 2010).

Figura 30 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR27. $C_0 = 25$ mg/L, $T = 27^\circ C$, $pH = 6,5$ e $I_0 = 17,7$ mW/cm².

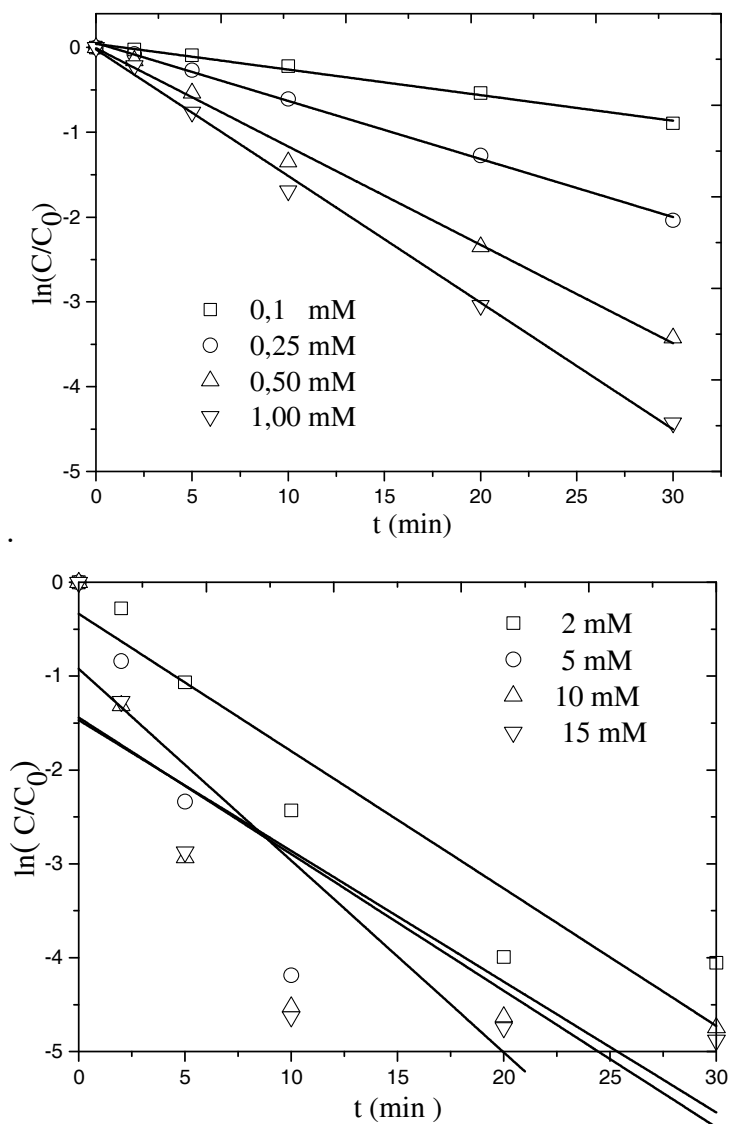


Fonte: Autor (2013).

Na Figura 30 a desaceleração observada da velocidade de descoloração a partir da concentração limite de 5 mM é semelhante ao comportamento cinético do corante Reactive Black 5 (RB5) estudado por El-Dein *et al.* (2003), neste caso até um limite de 140 mM do oxidante (H_2O_2). Posteriores aumentos do oxidante resultaram em pequenos aumentos da velocidade o que torna a reação independente da concentração do oxidante. O aumento da fotólise do H_2O_2 às altas concentrações é contrabalanceado pelo sequestro dos radicais hidroxil ($\cdot OH$) pelo H_2O_2 .

Na Figura 31 estão mostradas as curvas cinéticas de primeira ordem obtidas ao se traçar os gráficos de $\ln(C/C_0)$ em função de t para o azo corante AR27 em toda a faixa de concentrações estudadas, sendo observado que o modelo cinético de primeira ordem se aplica até a concentração ótima de 1 mM do oxidante.

Figura 31 - Cinética da descoloração do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Os parâmetros cinéticos obtidos e a comparação entre as meias-vidas teóricas e experimentais para a descoloração do AR27 estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR27 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

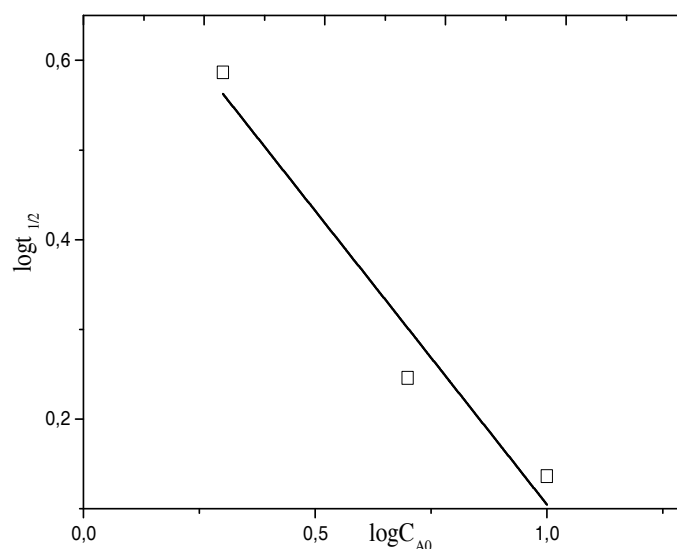
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mM)	R^2	Descoloração (%)	k_1 (min^{-1})	$(t_{1/2})_1(\text{min})$		Erro %
				Calculado	Experimental	
0,1	0,9899	59,1	0,03016	23,1	24,8	7,22
0,25	0,9972	86,9	0,06839	10,1	11,1	8,11
0,50	0,9936	96,7	0,11514	6,01	6,31	4,72
1,00	0,9961	98,9	0,14925	4,62	4,71	2,13
2,00	0,8749	98,3	0,14635	4,74	3,86	22,7
5,00	0,8424	99,8	0,20431	3,39	1,76	92,6
10,00	0,5817	99,8	0,13935	4,97	1,34	270,8
15,00	0,5992	99,1	0,14555	4,76	1,39	242,4

Fonte: Autor

Da análise dos dados da Tabela 18 observa-se uma elevada descoloração do corante (> 98%) a partir de concentrações de 1,0 mM de oxidante, o que tende a minimizar o emprego desta espécie química e constitui fator atraente para futuras implementações.

A partir da concentração ótima de 1 mM observa-se uma tendência de mudança de ordem com o aumento da concentração do oxidante de forma que a velocidade passa a depender da concentração do oxidante e dos demais íons fornecidos pela decomposição do mesmo. O método da meia-vida é aplicado plotando-se $\log t_{1/2}$ em função de $\log [\text{H}_2\text{O}_2]$ e o perfil cinético está apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Variação do tempo de meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR27. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7\text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

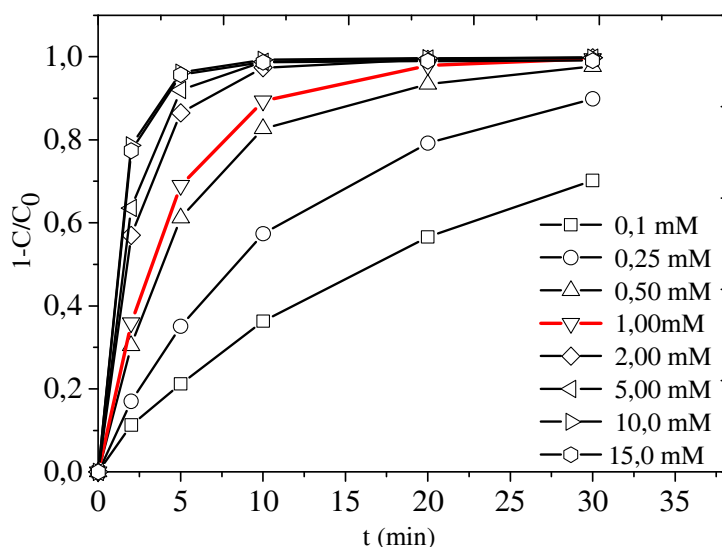
Os resultados obtidos indicam uma ordem global de 1,7 e constante de velocidade de $5,7(\text{mg/L})^{-0,7}\text{min}^{-1}$ para um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9145, o que mostra um aumento da ordem para concentrações acima de 1 mM e justifica o aumento da velocidade de descoloração acima deste valor conforme apresentado na Figura 28. Neste caso infere-se, como já observado, um ponto ótimo a partir do qual os incrementos de concentração do oxidante não trazem maior acréscimo de eficiência corresponde ao instante $t = 20\text{ min}$ e dosagem de oxidante de 1 mM.

5.3.2 Efeito da concentração de oxidante na descoloração UV/ H_2O_2 do corante AR66

A Figura 33 mostra as curvas de descoloração (conversões) durante o ciclo reacional para o azo corante AR66 onde se observa que os incrementos de eficiência de descoloração a partir do instante $t = 20\text{ min}$ não justificam o uso de concentrações de oxidante superior a 1 mM que pode ser considerada a concentração ótima no processo.

A velocidade inicial de descoloração conforme se observa continua a aumentar até uma concentração de oxidante igual a 5 mM e a partir desta a velocidade diminui o que indica um ambiente químico onde o excesso do oxidante pode consumir os radicais hidroxil gerando outras espécies menos reativas o que justifica o comportamento cinético observado (CHANG *et al* 2010; DANESCHAR *et al.*, 2002; NEAMTU *et al.*, 2002).

Figura 33 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR66. $C_0 = 25$ mg/L, $T = 27^\circ C$, $pH = 6,5$ e $I_0 = 17,7$ mW/cm².



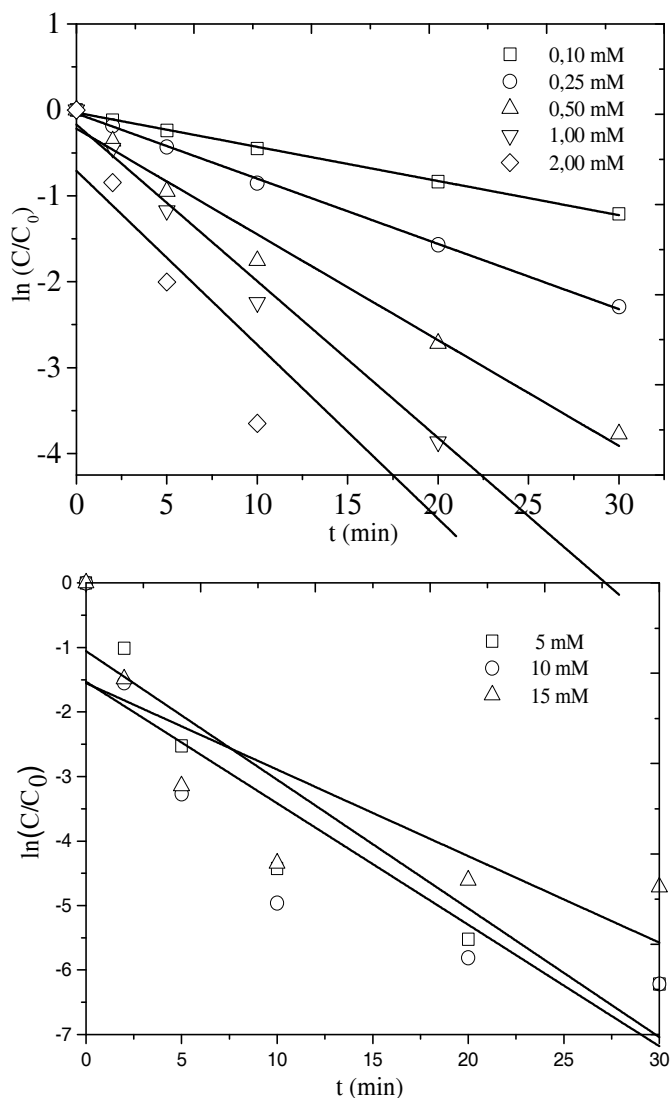
Fonte: Autor (2013).

Os resultados obtidos são semelhantes aos observados por Swaminathan e Muruganandham (2006) que investigaram a cinética do corante *Reactive Yellow 14* (RY14) via processo fotoquímico (UV/ H_2O_2). A adição do oxidante (5 a 20 mmol/L) a uma solução do corante de concentração igual a 5×10^{-4} mol/L em 60 min de reação resultou num acréscimo de descoloração de 40 a 60,1 %. Adições posteriores do oxidante reduziram a taxa de descoloração para 59,2 % indicando que a concentração ótima do oxidante é de 20 mmol/L. A velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração de radicais hidroxil, porém nas altas concentrações o oxidante age na extinção do radical hidroxil de acordo com as equações:



Na Figura 34 estão mostradas as curvas cinéticas de primeira ordem obtidas ao se traçar os gráficos de $\ln(C/C_0)$ em função de t para o corante AR66 em toda a faixa de concentrações investigadas.

Figura 34 - Cinética da descoloração do corante AR66 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

O comportamento das curvas indica uma mudança de ordem para concentrações acima de 1 mM do oxidante o que se deduz pela observação dos valores de R^2 contidos na Tabela 19, a qual também apresenta os parâmetros cinéticos obtidos e a comparação entre as meias-vidas teóricas e experimentais para a descoloração do AR66:

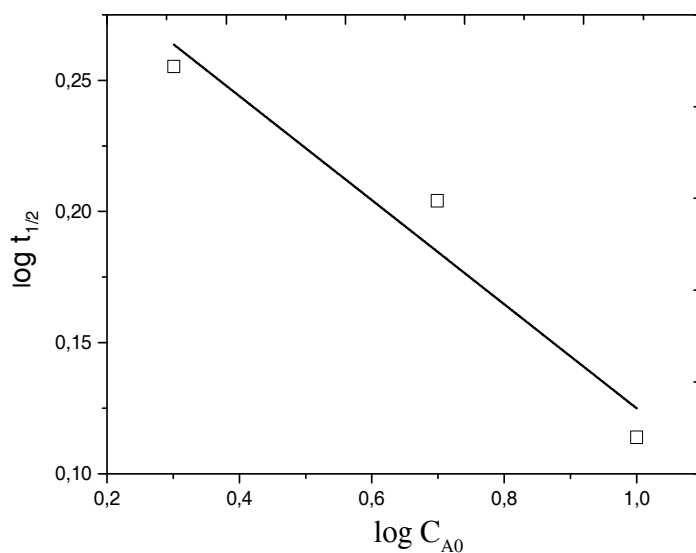
Tabela 19 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR66 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mM)	R^2	Descoloração (%)	k_1 (min^{-1})	$(t_{1/2})_1$ (min)		Erro %
				Calculado	Experimental	
0,1	0,9978	70,2	0,03971	17,5	16,7	4,8
0,25	0,9983	89,9	0,07591	9,1	8,3	9,6
0,50	0,9972	97,7	0,17591	3,9	3,9	0
1,00	0,9991	99,6	0,22254	3,1	3,3	6,1
2,00	0,9186	99,8	0,20253	3,4	1,8	88,8
5,00	0,8279	99,8	0,19948	3,5	1,6	118,7
10,00	0,7285	99,8	0,18834	3,7	1,3	184,6
15,00	0,5726	99,9	0,13409	5,2	1,3	300

Fonte: Autor (2013).

Aplicando o método da meia-vida tem-se o gráfico da Figura 34 de onde se observa que a ordem global da reação para concentrações a partir de 2,00 mM do oxidante assume o valor de 1,2 e a constante cinética de $2,01 (\text{mg/L})^{-0,2} \text{min}^{-1}$ para um coeficiente de correlação (R^2) de 0,8889, o que justifica o aumento da velocidade, entretanto na Figura 35 se identifica um ponto ótimo a partir do qual os incrementos de eficiência não justificam o excesso de oxidante, correspondente a um $t = 20 \text{ min}$.

Figura 35 - Meia-vida em função da concentração inicial para o azo corante AR66. $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

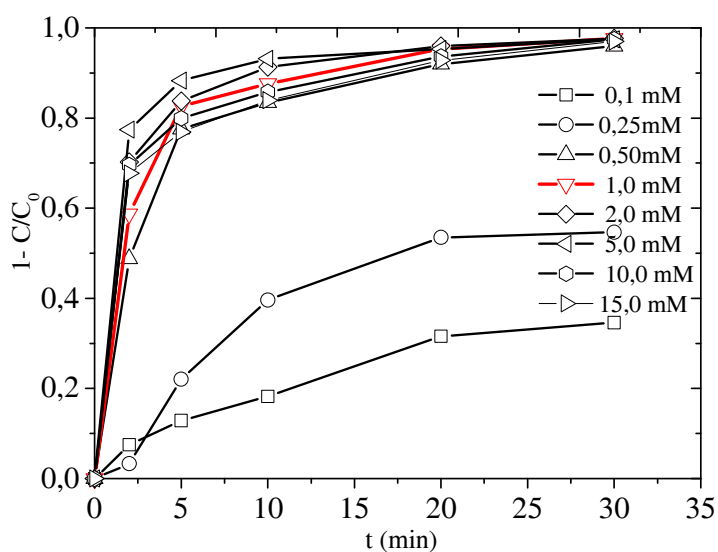


Fonte: Autor (2013).

5.3.3 Efeito da concentração de oxidante na descoloração UV/ H_2O_2 do corante AR151

Na Figura 36 estão mostradas as curvas de descoloração durante o ciclo reacional para o azo corante AR151.

Figura 36 - Efeito da concentração de H_2O_2 sobre a descoloração do corante AR151. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

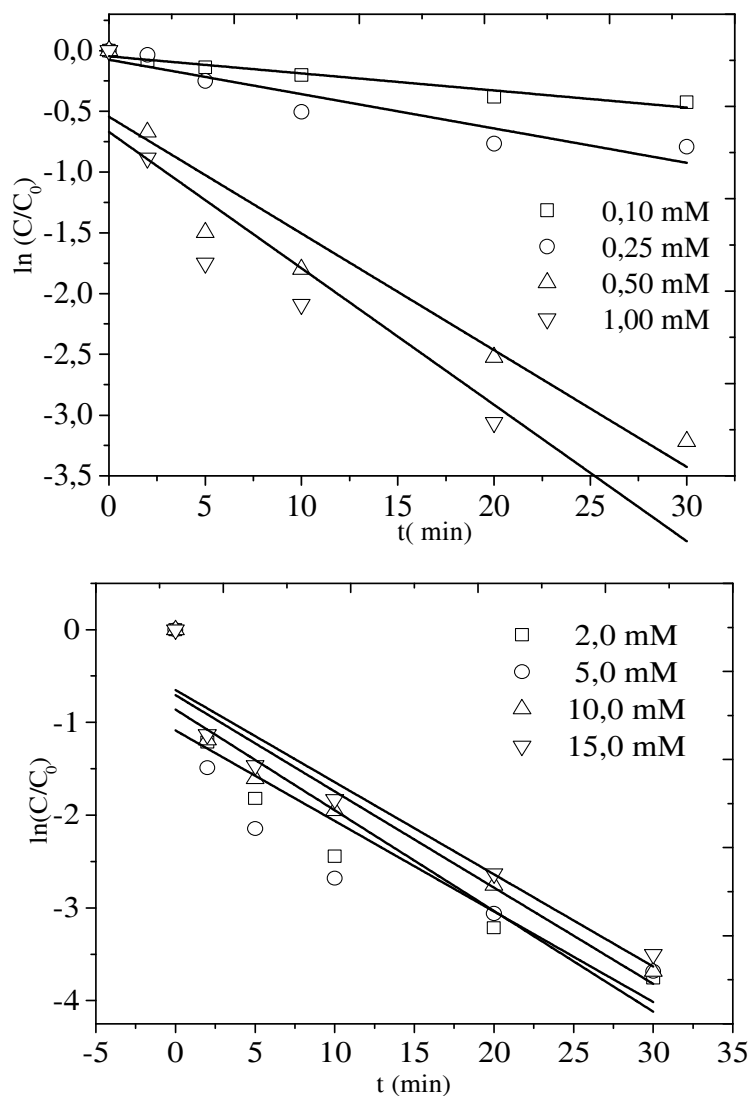


Fonte: Autor (2013).

Na Figura 36 mostra-se que há um rápido aumento da velocidade inicial nos instantes iniciais e que a partir do instante $t = 10$ min se observa que para concentrações acima de 5 mM ocorre perda de eficiência de descoloração. Assim como observado para os demais corantes acima da concentração de 1 mM os incrementos na eficiência não justificam os incrementos os aumentos na concentração do H_2O_2 , sendo esta concentração e o tempo de 20 min os parâmetros ótimos para o processo de descoloração do azo corante AR151, conforme observado na Figura 36.

A eficiência de descoloração do AR151 foi investigada por Acar (2004) por meio do processo peroxônio (O_3/H_2O_2). A descoloração é dependente do pH e da concentração inicial do corante bem como da razão (R) $\frac{[H_2O_2]_0}{[O_3]_0}$. Para uma concentração do AR151 igual a 15 mg/L e $R = 0,5$ a descoloração variou de 42,7 a 96% em uma faixa de pH de 10 a 2,5 durante 50 min de reação. O teste do modelo cinético de primeira ordem está mostrado na Figura 37.

Figura 37 - Cinética da descoloração do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 20 estão mostrados os parâmetros cinéticos do modelo de primeira ordem testado, sendo observadas elevadas descolorações do corante AR151 ($> 95\%$) a partir de uma concentração de 0,5 mM de H_2O_2 .

Tabela 20 - Efeito da concentração de oxidante sobre os parâmetros cinéticos de descoloração fotoquímica do corante AR151 segundo o modelo de primeira ordem. $C_0 = 25 \text{ mg/L}$, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

H_2O_2 (mM)	R^2	Descoloração (%)	k_1 (min^{-1})	$(t_{1/2})_1$ (min)		Erro %
				Calculado	Experimental	
0,10	0,9344	34,6	0,0141	46,4	> 60	> 100
0,25	0,8557	54,7	0,0283	24,5	17,5	40
0,50	0,8817	96,0	0,0981	7,1	2,1	238
1,00	0,8805	97,6	0,1123	6,2	2,0	210
2,00	0,8209	97,6	0,1086	6,4	1,4	386
5,00	0,7011	97,5	0,0976	7,1	1,3	446
10,0	0,8797	97,5	0,1038	6,7	1,4	378
15,0	0,8891	97,0	0,0994	7,0	1,5	367

Fonte: Autor (2013).

A análise dos dados pelo método dos mínimos quadrados que indica baixos coeficientes de correlação (R^2) e a elevada discrepância crescente entre os tempos de meia-vida experimental e teórico com o aumento da concentração do H_2O_2 , confirma a pouca aplicabilidade do modelo de primeira ordem na interpretação cinética da descoloração do corante AR151.

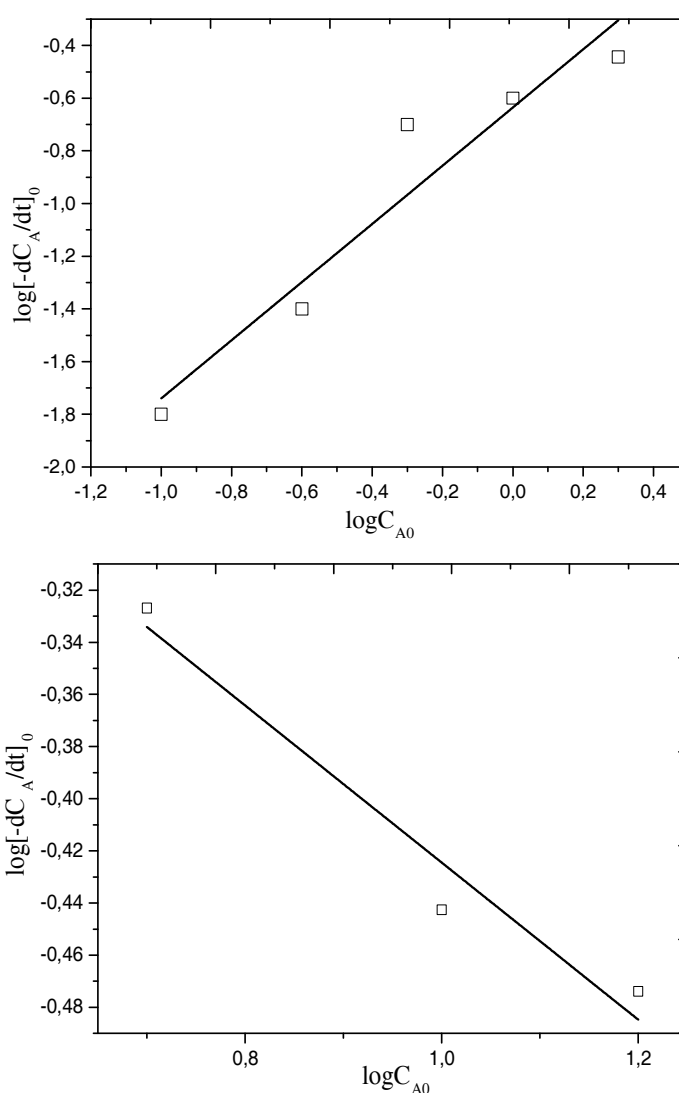
Os resultados obtidos são semelhantes aos descritos por Chan e Chu (2010), Daneshvar *et al.* (2002) e Neamtu *et al.* (2002) e são atribuídos ao aumento da concentração de radicais hidroxil gerados a partir do H_2O_2 sob radiação UV. Por outro lado a formação do radical hidroperoxil (Eq. 44) tende a reduzir a velocidade e o rendimento de conversão, sendo este comportamento observado em todos os azo corantes a partir da concentração de oxidante de 5 mM.



Analisando os dados obtidos na Tabela 22 observa-se que a proximidade entre os valores dos tempos de meia-vida dificulta a aplicação do método dos tempos de meia-vida para a investigação da ordem global da reação por uma questão de precisão.

Analiticamente para o método das velocidades iniciais foram plotadas as curvas C_A versus t para cada concentração de oxidante e calculada as velocidades iniciais correspondentes com auxílio do software computacional Origin Pro 9.0. Em seguida foram esboçadas as curvas $\log \left[\frac{1}{t} \right]_0$ em função de $\log k$ a partir das quais se obtém a ordem global da reação e a constante de velocidade, conforme a Figura 38.

Figura 38 - Cinética da descoloração do corante AR151 segundo o modelo das velocidades iniciais para diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 . $C_0 = 25$ mg/L, $T = 27^\circ C$, $pH = 6,5$ e $I_0 = 17,7$ mW/cm².



Fonte: Autor (2013).

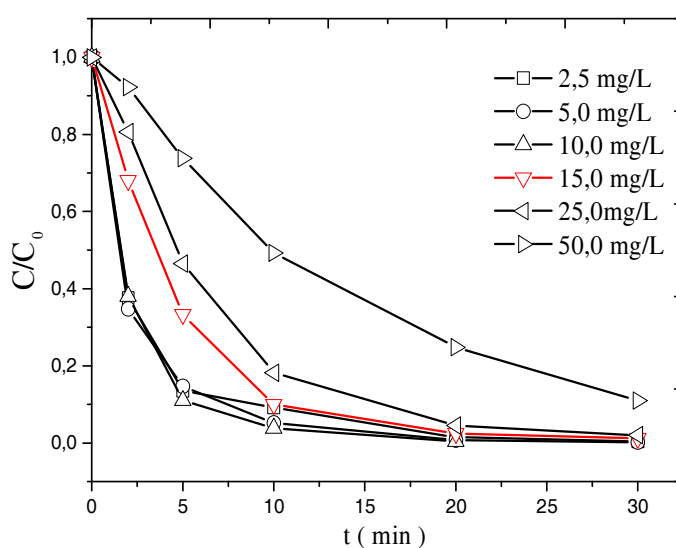
A despeito dos baixos coeficientes de correlação obtidos e iguais a 0,85597 e 0,91702, o comportamento das curvas cinéticas indica que houve uma mudança de ordem de

1,1 para -0,3 ao se atingir as mais altas concentrações do oxidante ($[H_2O_2] \geq 5 \text{ mM}$) o que é um comportamento predito pela equação 42, onde o excesso de oxidante consome os radicais hidroxilos gerando o menos reativo hidroperoxil que induz a diminuição da velocidade da reação.

5.3.4 Efeito da concentração de corante na descoloração UV/H₂O₂ dos azo corantes AR27, AR66 e AR151.

Do ponto de vista da aplicabilidade do processo é necessário investigar a dependência da eficiência de remoção bem como da velocidade de reação com a concentração inicial da molécula de interesse a degradar. Neste sentido foram realizados ensaios na concentração ótima do oxidante adotada, 1 mM, variando-se a concentração inicial do azo corante. A Figura 39 apresenta o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante AR27.

Figura 39 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR27. $C_0 (H_2O_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

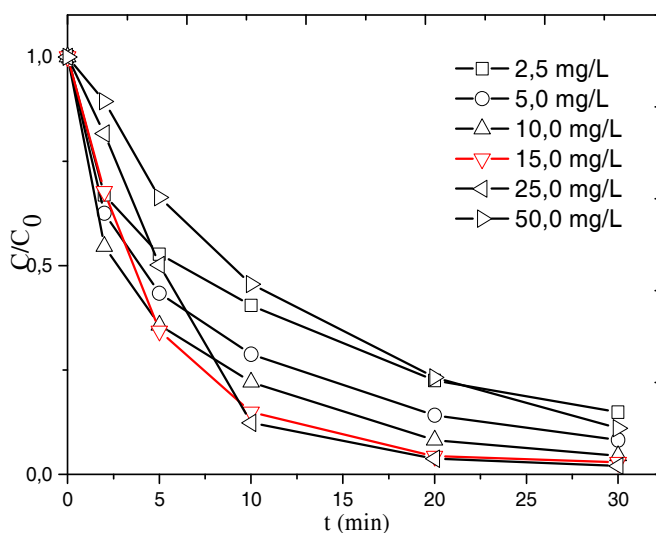
Na Figura 39 observa-se um aumento da eficiência de descoloração com o tempo até a concentração limite de 10 mg/L e a partir daí uma diminuição desta. Nas altas concentrações iniciais a velocidade de descoloração é menor exigindo tempos maiores para o mesmo grau de descoloração.

Behnajady *et al.* (2004) estudaram o efeito da concentração na fotooxidação (UV/H₂O₂) do Acid Orange 7 (AO7) e observaram que a eficiência de remoção de cor sofre

um decréscimo a partir de uma concentração de 20 mg/L do corante a uma $[C_0]$ de 80 mg/L, $4,11 \leq \text{pH} \leq 4,89$, I_0 de $1,5 \times 10^{-5}$ Einstein $\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 22 ± 2 °C. Os autores relatam que o coeficiente de extinção molar do corante ($\lambda < 260$ nm) é muito alto de modo que um acréscimo na concentração do corante induz a um efeito de filtro interno tornando a solução impermeável à radiação UV.

A Figura 40 apresenta o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante AR66.

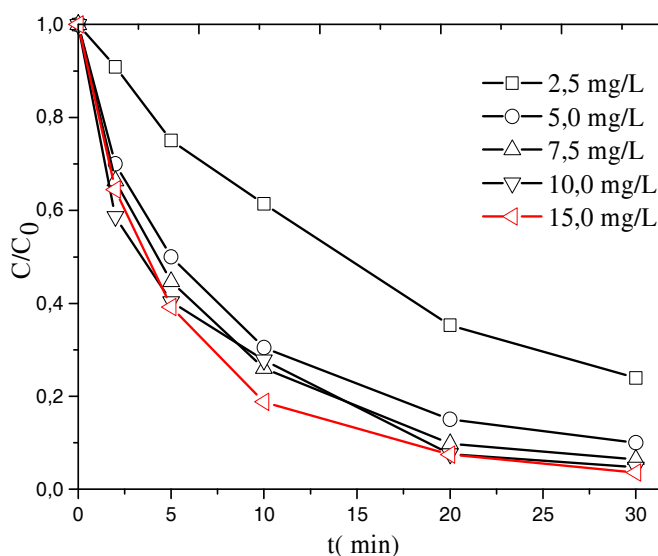
Figura 40 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR66. C_0 (H_2O_2) = 1 mM, $T = 27^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Conforme se observa na Figura 40 há um aumento da taxa de descoloração com a concentração até o limite de 10 mg/L, embora as eficiências obtidas sejam menores do que as observadas para o azo corante AR27. A Figura 41 apresenta o efeito da concentração inicial sobre a descoloração do azo corante AR151.

Figura 41 - Efeito da concentração inicial na descoloração do azo corante AR151. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

A análise das curvas cinéticas da Figura 41 revela um aumento da taxa de descoloração à medida que a concentração aumenta sendo a concentração de 10 mM o valor limite a partir do qual não se observa grandes variações na taxa de descoloração.

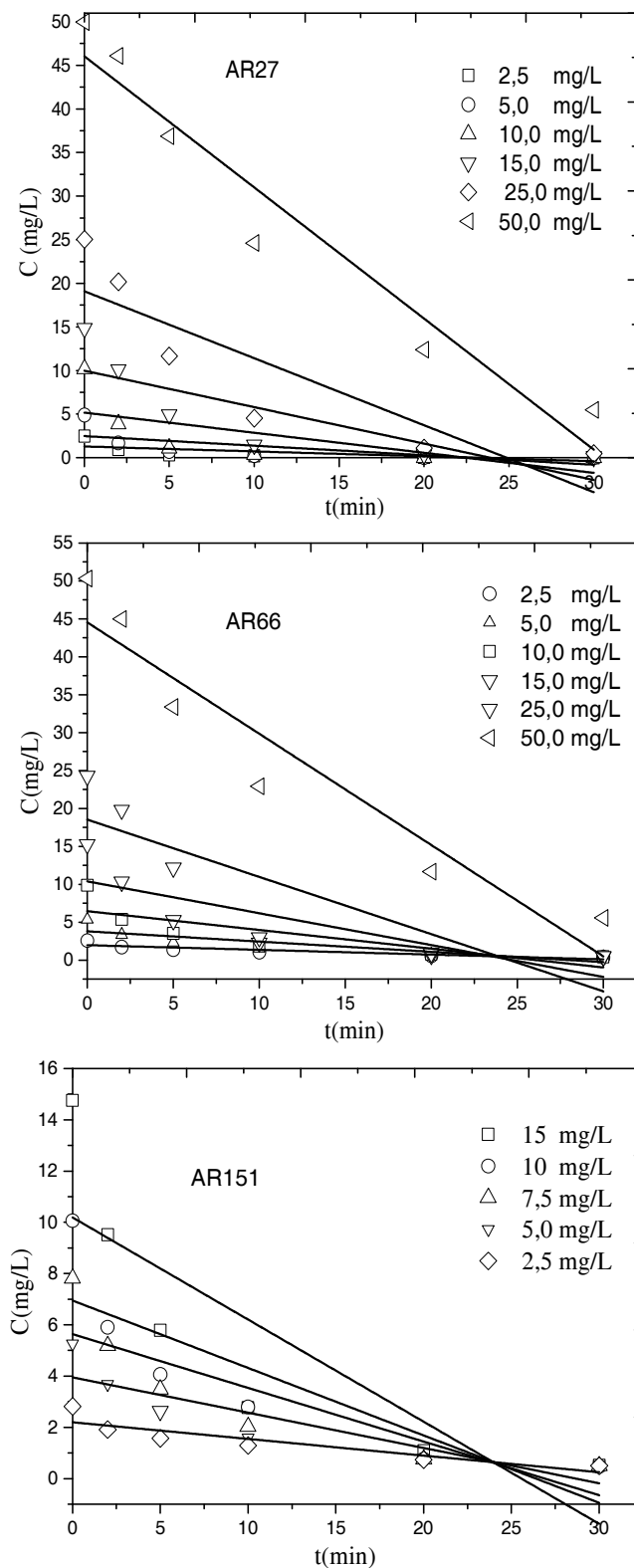
Em geral, de acordo com Chang *et al.* (2010) o aumento inicial da concentração permite que mais moléculas reajam com os radicais hidroxil favorecendo a descoloração. A altas concentrações ($> 10 \text{ mg/L}$) as eficiências de foto-oxidação são desfavoráveis por que a solução se torna mais impermeável à penetração da radiação UV e consequentemente ocorre menor produção de radicais $\bullet\text{OH}$.

5.3.5 Modelagem cinética da descoloração UV/ H_2O_2 dos azo corantes AR27, AR66 e AR151.

5.3.5.1 Cinética de ordem zero

Nas corridas experimentais realizadas há a necessidade de testar o modelo de ordem zero nas situações onde há excesso do azo corante em relação ao oxidante, pois nestes casos teoricamente a reação pode se tornar independente da concentração da molécula em excesso passando a luz se comportar como reagente limitante. Na Figura 42 estão ilustrados os gráficos obtidos ao se plotar C em função de t para os azos corantes nas corridas experimentais realizadas e na Tabela 23 estão mostrados mostra os parâmetros cinéticos obtidos bem como a comparação entre os tempos de meia-vida calculados e experimentais.

Figura 42 - Modelagem de ordem zero para os azo corantes AR27, AR66 e AR151 para diferentes concentrações iniciais do corante. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Tabela 21 - Constantes de velocidade e tempos de meia-vida para os azo corantes AR27, AR66 e AR151 obtidos pelo modelo de ordem zero para diferentes concentrações iniciais do corante. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

Corante	C (mg/L)	R ²	k ₁ (mg/L/min)	(t _{1/2}) ₀ (min)		Erro %
				Calculado	Experimental	
AR27	50	0,9224	1,50378	16,6	10,1	66,6
AR66	50	0,8874	1,46743	17,1	8,9	91,1
AR151	15	0,6329	0,39831	18,8	3,7	400

Fonte: Autor (2013).

Os resultados mostram que o comportamento cinético dos azo corantes difere do previsto pelo modelo de ordem zero a altas concentrações. Nas altas concentrações o coeficiente de correlação respectivo assumiu valores bem inferiores, o que sempre conduz a erros bastante elevados.

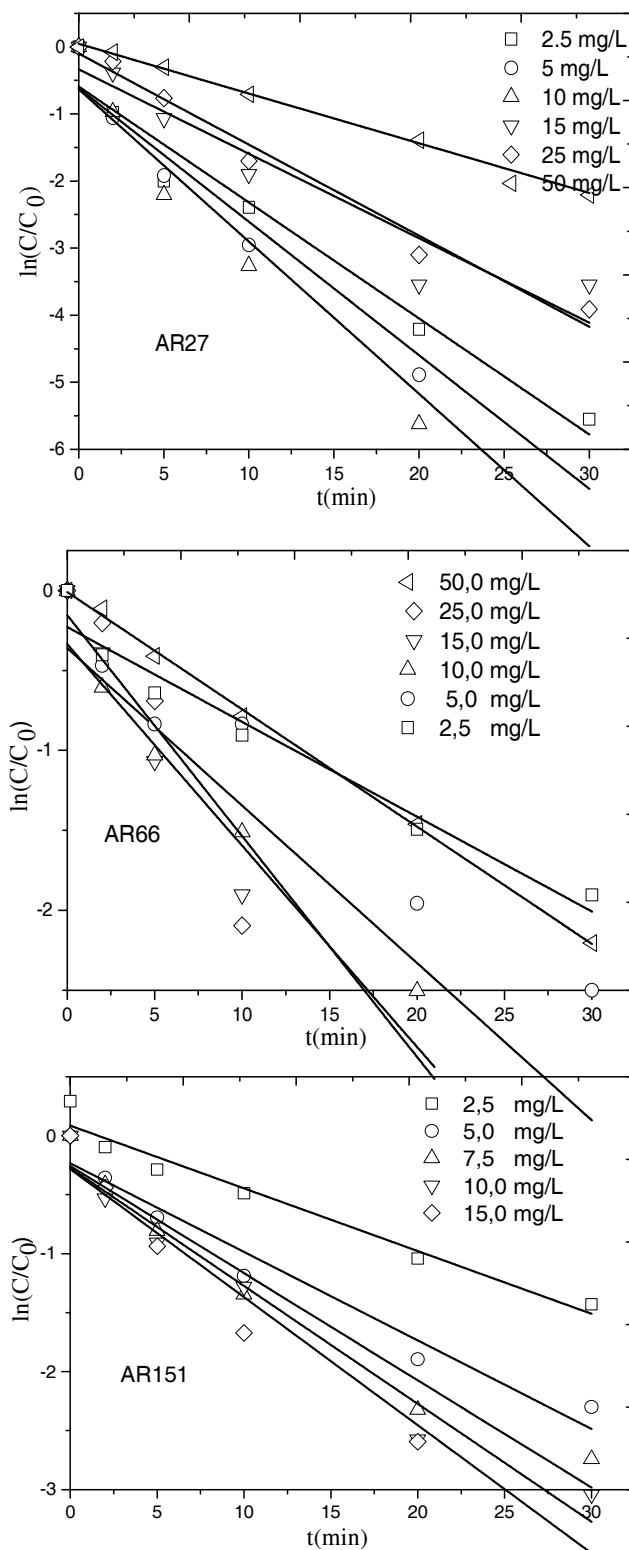
5.3.5.2 Modelo de primeira ordem

Os dados cinéticos obtidos experimentalmente para as soluções dos corantes utilizados foram modelados com vistas aos testes cinéticos do modelo de primeira ordem.

Em tempo, esclarece-se que as reações de descoloração/descoloração são reações não elementares cujo mecanismo respectivo envolve mais de uma etapa e, neste contexto, só há sentido se referir à constante de velocidade como sendo de pseudo primeira ordem tal como descrito por Behnajady *et al.* (2004). Estes autores propuseram um mecanismo para a descoloração do *Acid Orange 7* via processo foto assistido do tipo UV/H₂O₂ que resulta numa cinética de primeira ordem em relação ao corante com uma constante de velocidade aparente que incorpora os termos de concentração inicial do corante, rendimento quântico de dissociação do oxidante e intensidade da radiação.

A Figura 43 mostra as curvas obtidas plotando-se $\ln(C/C_0)$ em função de t para os azo corantes investigados e a Tabela 28 resume os parâmetros cinéticos obtidos e a comparação entre os tempos de meia-vida calculados e experimentais:

Figura 43 - Modelagem cinética de primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mM}$, $T = 27^\circ \text{ C}$, $\text{pH} = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Na Tabela 22 estão resumidos os parâmetros cinéticos e os resultados do teste do modelo cinético de primeira ordem para os azo corantes investigados.

Tabela 22 - Parâmetros cinéticos do modelo de primeira-ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. C_0 (H_2O_2) = 1 mM, T = 27° C, pH = 6,5 e I_0 = 17,7 mW/cm².

Corante	C (mg/L)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	(t _{1/2}) ₁ (min)		Erro %
				Calculado	Experimental	
AR27	2,5	0,9566	0,17284	4,1	1,6	150
	5,0	0,9636	0,19899	3,5	1,5	133
	10,0	0,9598	0,22698	3,1	1,6	94
	15,0	0,8884	0,12587	5,5	3,6	53
	25,0	0,9762	0,13571	5,1	4,7	8,5
	50,0	0,9981	0,07411	9,4	9,9	5,1
AR66	2,5	0,9535	0,05927	11,7	6,1	92
	5,0	0,9527	0,07921	8,8	4,1	120
	10,0	0,9521	0,09842	7,1	2,7	159
	15,0	0,8884	0,12587	5,5	3,6	53
	25,0	0,9355	0,13807	5,1	5,1	0
	50,0	0,9982	0,07333	9,5	9,2	5,5
AR151	2,5	0,9547	0,05314	13	8,1	62,5
	5,0	0,9481	0,07506	9,2	5,1	84
	7,5	0,9512	0,09082	7,6	4,2	81
	10,0	0,9574	0,09998	6,9	3,4	103
	15,0	0,9621	0,10853	6,4	3,7	73

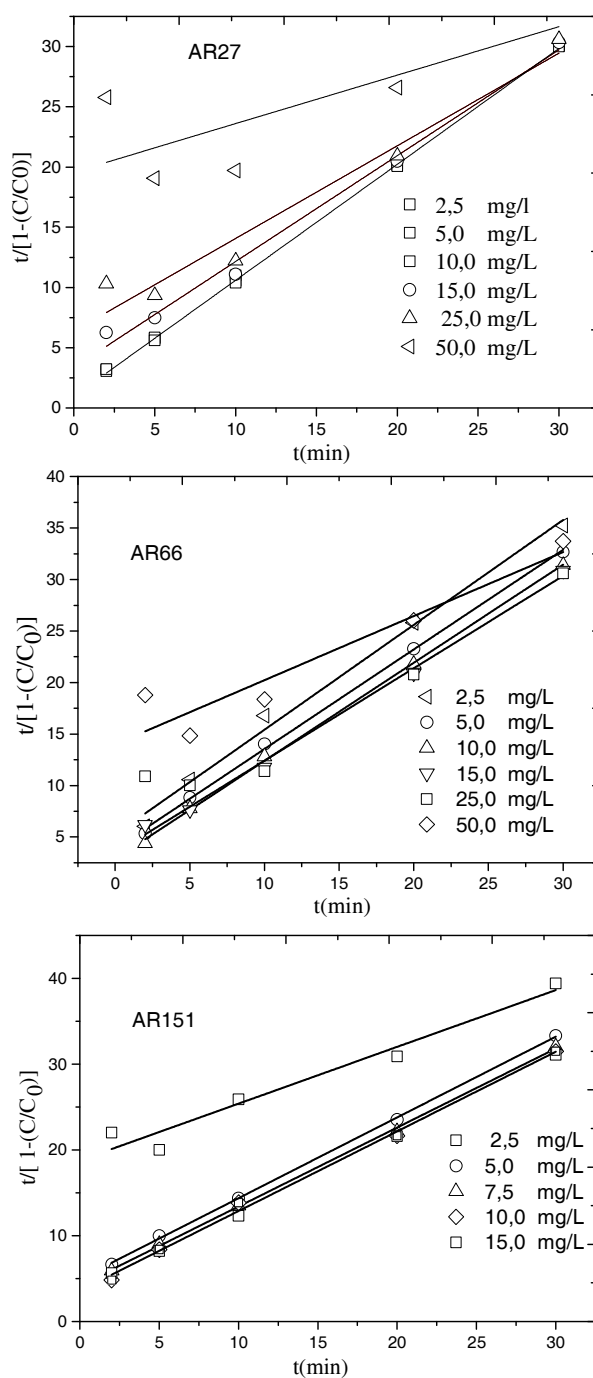
Fonte: Autor (2013).

A análise dos resultados da Tabela 24 mostra que para os azo corantes AR27 e AR66 o modelo cinético de primeira ordem não ajusta aos dados experimentais à exceção das concentrações 25 e 50 mg/L, ao passo que para o azo corante AR151 o ajuste do modelo não é satisfatório. Daneshvar *et al* (2004) observaram a descoloração fotoquímica do azo corante AR27 a 30 mg/L submetido a dosagens de peróxido de hidrogênio na faixa de 0,6 mM a 28 mM e concluíram que a cinética de primeira ordem se ajusta aos dados experimentais com coeficientes de correlação (R²) superiores a 0,99.

5.3.5.3 Modelo de Behnajady, Mordirshala e Ghanbary.

Com base na falta de ajuste para os modelos de ordem zero (0) e um (1) o modelo não linear de pseud. primeira ordem de Behnajady, Mordirshala e Ghanbary foi aplicado. Na Figura 44 estão mostradas as curvas cinéticas obtidas para os azos corantes investigados:

Figura 44 - Modelagem cinética de pseudo primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. C_0 (H_2O_2) = 1 mM, $T = 27^\circ C$, $pH = 6,5$ e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Os parâmetros do modelo de pseudo primeira ordem de Behnajady, Mordirshala e Ghanbary (BMG) estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo primeira ordem para a descoloração via processo fotoquímico dos corantes AR27, AR66 e AR151. C_0 (H_2O_2) = 1 mM, T = 27° C, pH = 6,5 e I_0 = 17,7 mW/cm².

Corante	C (mg/L)	1/m (min ⁻¹)	1/b	Descoloração %	R ²	(t _{1/2}) _{BMG} (min)		Erro %
						Cálc.	Exp.	
AR27	2,5	0,8461	1,0387	99,6	0,9997	1,1	1,6	31
	5,0	0,9768	1,0669	99,8	0,9998	1,0	1,5	50
	10,0	1,0371	1,0383	99,9	0,9994	0,9	1,6	44
	15,0	0,2975	1,1372	98,8	0,9903	3,0	3,6	17
	25,0	0,1567	1,2999	98,1	0,9512	5,2	4,7	11
	50,0	0,0511	2,4551	89,1	0,4742	12	10	20
AR66	2,5	0,1904	0,9825	85,1	0,9909	5,4	6,1	10
	5,0	0,2575	1,0344	91,8	0,9986	3,8	4,1	5
	10,0	0,3472	1,0501	95,5	0,9989	2,7	2,7	0
	15,0	0,2889	1,1156	97,1	0,9939	3,2	3,6	11
	25,0	0,1493	1,3341	97,9	0,9238	5,4	5,0	8
	50,0	0,0713	1,6079	90,8	0,8697	10,2	8,9	14,6
AR151	2,5	0,0532	1,5114	76,1	0,9445	14	7,9	77
	5,0	0,2009	1,0625	90,1	0,9994	4,7	5,1	6
	7,5	0,2374	1,0862	93,5	0,9991	3,9	4,2	7
	10,0	0,2272	1,0773	95,5	0,9953	3,6	3,4	6
	15,0	0,2265	1,0977	96,4	0,9992	3,3	3,7	10,8

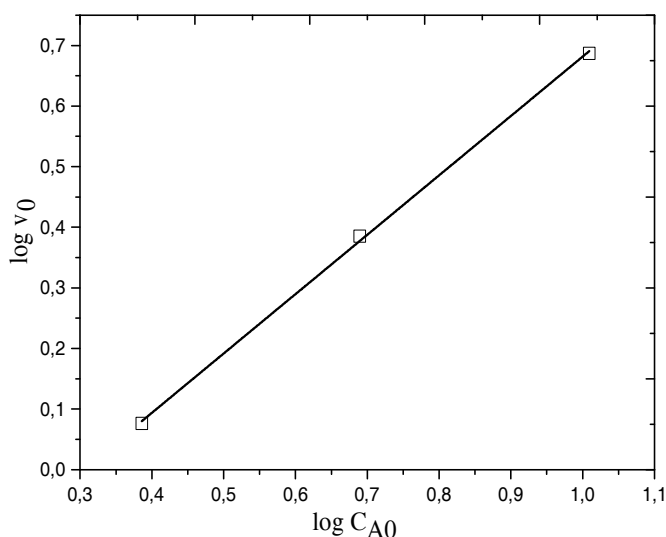
Fonte: Autor (2013).

Para o azo corante AR27 a análise dos coeficientes de correlação (R^2) revela uma boa concordância dos dados ao modelo de pseudo primeira ordem nas concentrações mais baixas ($C < 15$ mg/L), porém não há a mesma tendência nos valores das meias-vidas de modo que provavelmente o modelo também não se aplica.

Detalhadamente com base nos tempos de meia-vida os resultados mostram que o modelo de pseudo primeira ordem descreve melhor a cinética de descoloração da solução aquosa do azo corante AR66 no intervalo de concentrações inferior a 25 mg/L enquanto que para a solução aquosa do azo corante AR151 os dados se ajustam ao modelo praticamente em todo o intervalo de concentrações investigado (0 a 15 mg/L).

A relativa proximidade dos tempos de meia-vida nas concentrações abaixo de 15 mg/L para o AR27 dificulta a aplicação do método da meia-vida por uma questão de precisão razão pela qual se aplicou o método das velocidades iniciais de onde se calcula uma ordem de reação igual a 0,98, próxima de 1 ($R^2 = 0,9901$) conforme mostrado na Figura 45.

Figura 45 - Cinética da descoloração do corante AR27 segundo o modelo das velocidades iniciais para diferentes concentrações iniciais. C_0 (H_2O_2) = 1 mM, $T = 27^\circ C$, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.



Fonte: Autor (2013).

Tunç *et al* (2012) investigaram a cinética da descoloração oxidativa do AR66 por meio do processo Fenton e observaram que o modelo de Behnajady, Mordirshala e Ghanbary se adequou ao dados cinéticos ao passo que os modelos de primeira e segunda ordem não apresentam a mesma concordância. A constante $1/m$ (min^{-1}), diferentemente do comportamento observado no processo fotoquímico (H_2O_2 /UV) diminui com o aumento da concentração do corante e a constante de capacidade oxidativa $1/b$ se mantém em torno de 1,0 com pequeno desvio padrão.

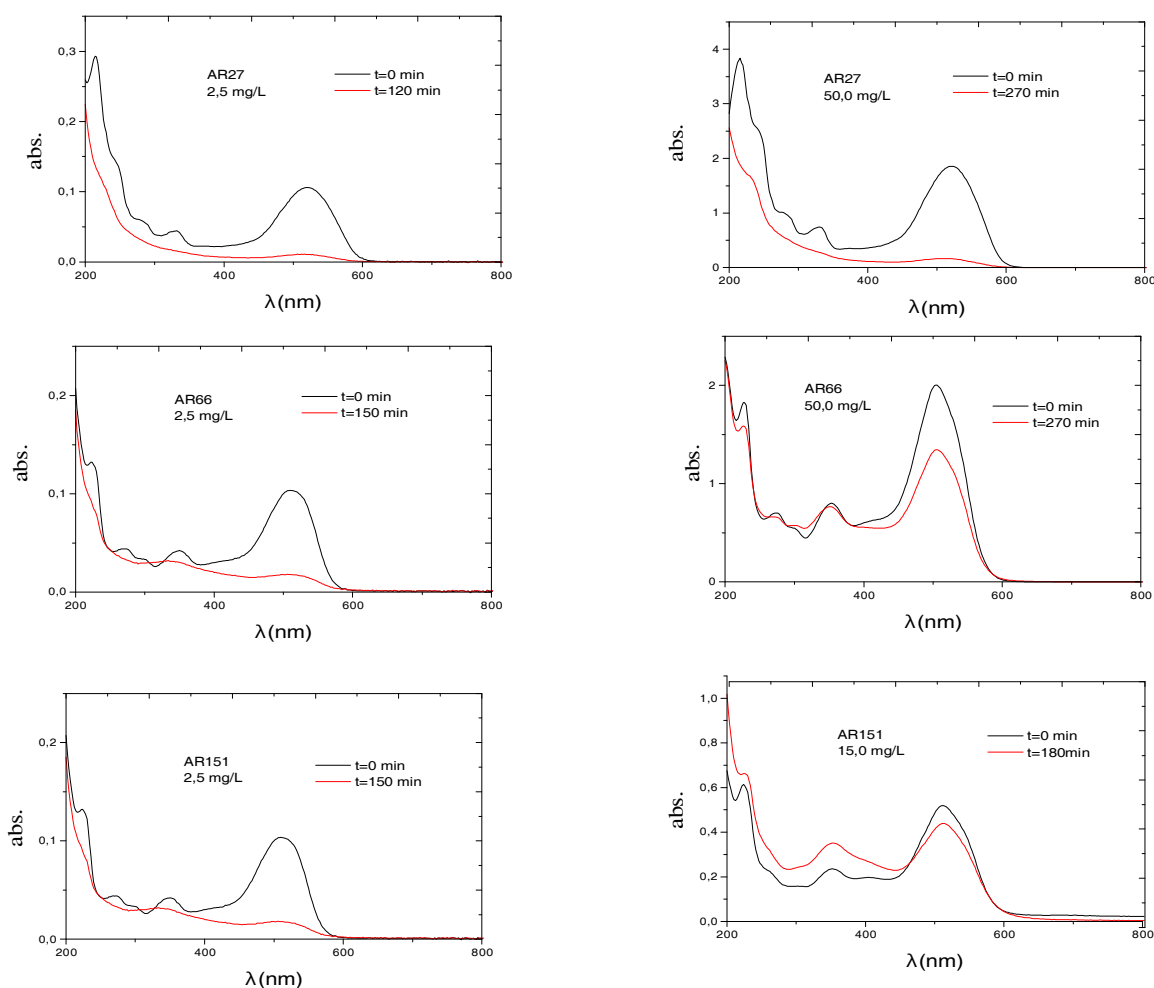
5.3 Caracterização final das soluções e análise dos coprodutos de descoloração

5.3.1 Caracterização das soluções pós-tratamento via espectroscopia UV-Vis

Ao final de cada processo de oxidação foi realizada uma análise dos possíveis coprodutos oriundos de cada processo por meio dos espectros das soluções iniciais e finais as quais foram submetidas a uma “varredura” espectral obtendo-se o espectro final de cada amostra. Também se utilizou da técnica da cromatografia iônica para a determinação de nitrato e sulfato e detecção de outros coprodutos.

Nas Figuras 46 e 47 são apresentados os espectros UV-Vis dos corantes AR27 AR66 e AR151 submetidos aos processos oxidativos fotolítico (UV) e fotoquímico (UV/H₂O₂) nas condições inicial e final do tratamento considerando as concentrações mais baixa e alta para cada molécula em estudo.

Figura 46 - Análise comparativa da variação espectral no UV-Vis dos corantes AR27 AR66 e AR151 após descoloração avançada via processos de fotólise direta (UV). T = 27° C, pH = 6,5 e $I_0 = 17,7 \text{ mW/cm}^2$.

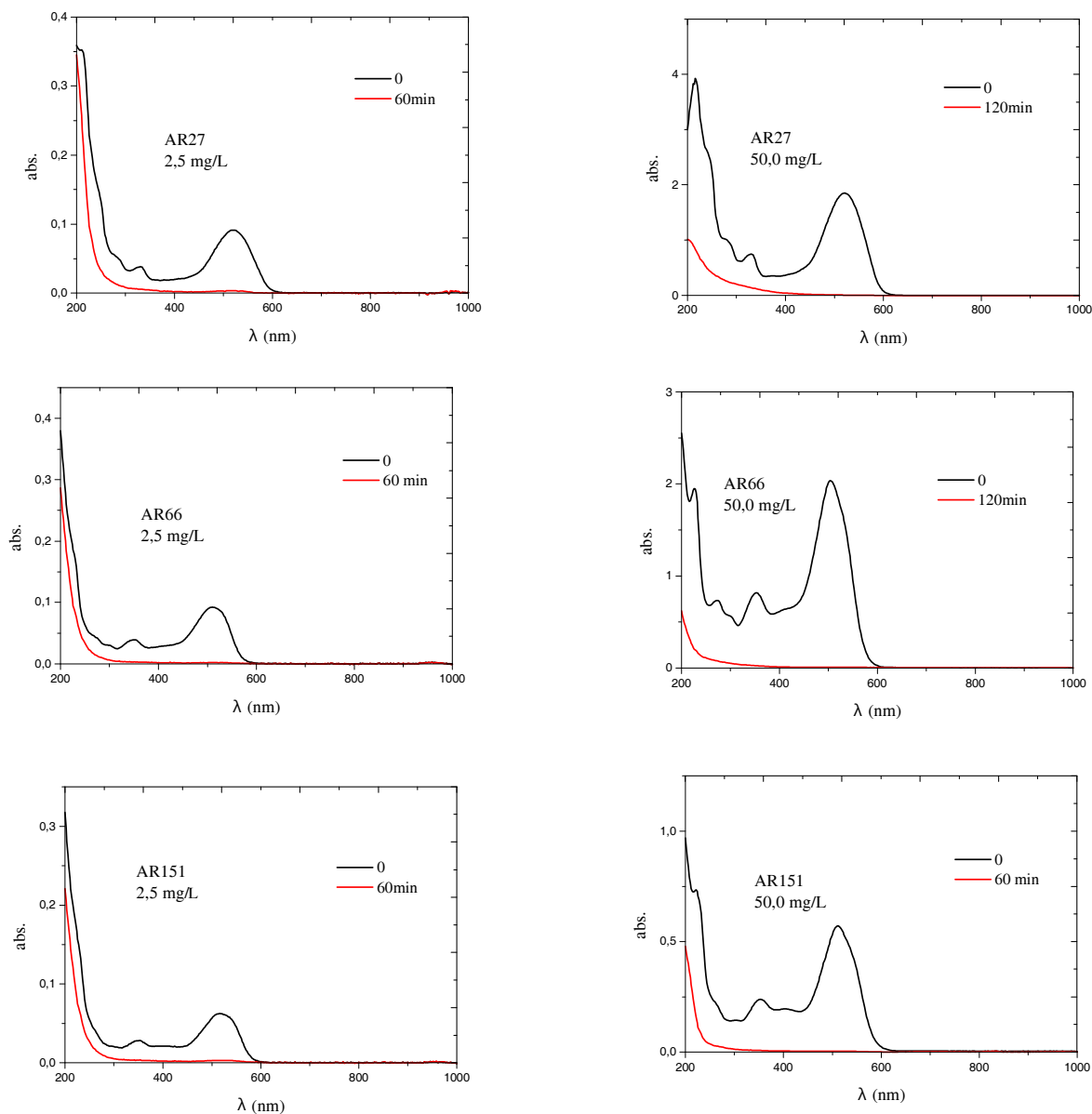


Fonte: Autor (2013).

Em geral observa-se nos espectros UV-Vis das amostras que na concentração de 2,5 mg/L houve uma redução significativa das bandas entre 505 e 521 nm, características do grupamento cromóforo (-N=N-) o que se traduz em elevadas taxa de descoloração para os três corantes ao fim da reação: 89,8%, 82,4% e 85,4% para as soluções aquosas dos corantes AR27, AR66 e AR151, respectivamente. O aumento da concentração resultou em taxas de descoloração iguais a 91,1%; 32,8 % e 15,6 %, atestando a baixa eficiência de descoloração para a solução aquosa do corante AR151 com o aumento da concentração.

Na região ultravioleta dos espectros da Figura 46 observa-se redução das bandas referentes à parte aromática (200 a 250 nm) da molécula para a solução aquosa do AR27 com o aumento da concentração indicando a ocorrência de descoloração/mineralização do corante, ao passo que para o AR66 ocorre uma redução discreta das bandas aromáticas independente da concentração indicando um baixo grau de descoloração. A solução aquosa de AR151 apresenta baixo grau de descoloração tanto a baixa como em alta concentração. Para este corante tal comportamento pode estar provavelmente relacionado ao fenômeno de associação molecular relatado por Simon *et al.* (1994) que investigaram os aspectos termodinâmicos da auto associação de três mono azo corantes: C.I *Acid Red* 88, C.I *Acid Orange* 8 e C.I *Acid Orange* 7 em solução aquosa por meio de um método potenciométrico.

Figura 47 - Análise comparativa da variação espectral no UV-Vis dos corantes AR27 AR66 e AR151 após descoloração avançada via processo de fotoquímico (UV/H₂O₂). T = 27° C, pH = 6,5 e I₀ = 17,7 mW/cm²



Fonte: Autor (2013).

Na Figura 47 observa-se que houve elevada redução das bandas de absorção molecular entre 505nm e 521 nm características do grupamento cromóforo (-N=N-) o que representa, assim como observado no processo fotolítico, altas taxas de descoloração para os três corantes durante o ciclo reacional, os valores foram de: 96,3%, 97,6% e 95,1%, respectivamente para as soluções aquosas dos corantes AR27, AR66 e AR151. Diferentemente do processo UV o aumento da concentração não resultou em perdas de

eficiência descolorativa, sendo verificado remoções de cor de 99,6%; 99,5% e 99,3% na mesma sequência apresentada das moléculas.

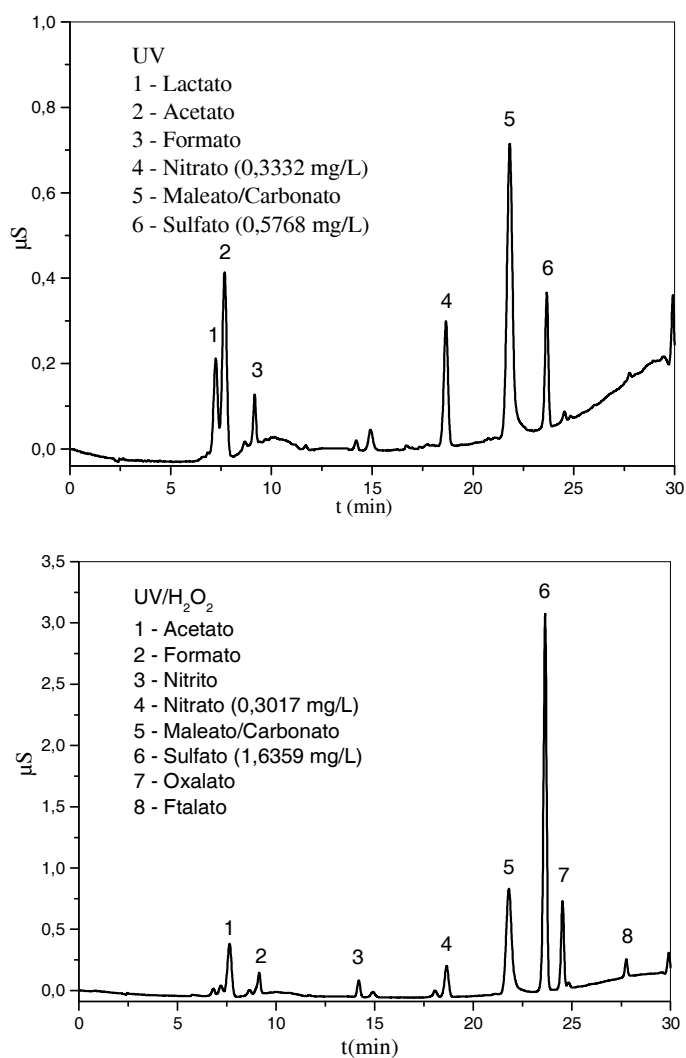
A análise da região ultravioleta dos espectros (200 a 250 nm) indica um aumento da descoloração pela diminuição quantitativa das bandas referentes à parte aromática das moléculas, bem maior que a observada no processo UV. Estes resultados confirmam a maior eficiência degradativa do processo UV/H₂O₂.

Tunç *et al* (2012) obtiveram resultado semelhante para o AR66 por meio do processo Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) correspondente a uma descoloração de 99,6 % ao fim de 180 min de reação nas condições ótimas do processo. O abaixamento dos picos correspondentes à parte aromática da molécula (228 a 354 nm) foi inferior ao observado para o grupo azo, indicando uma baixa taxa de mineralização.

5.3.2 Análise de coprodutos via cromatografia iônica

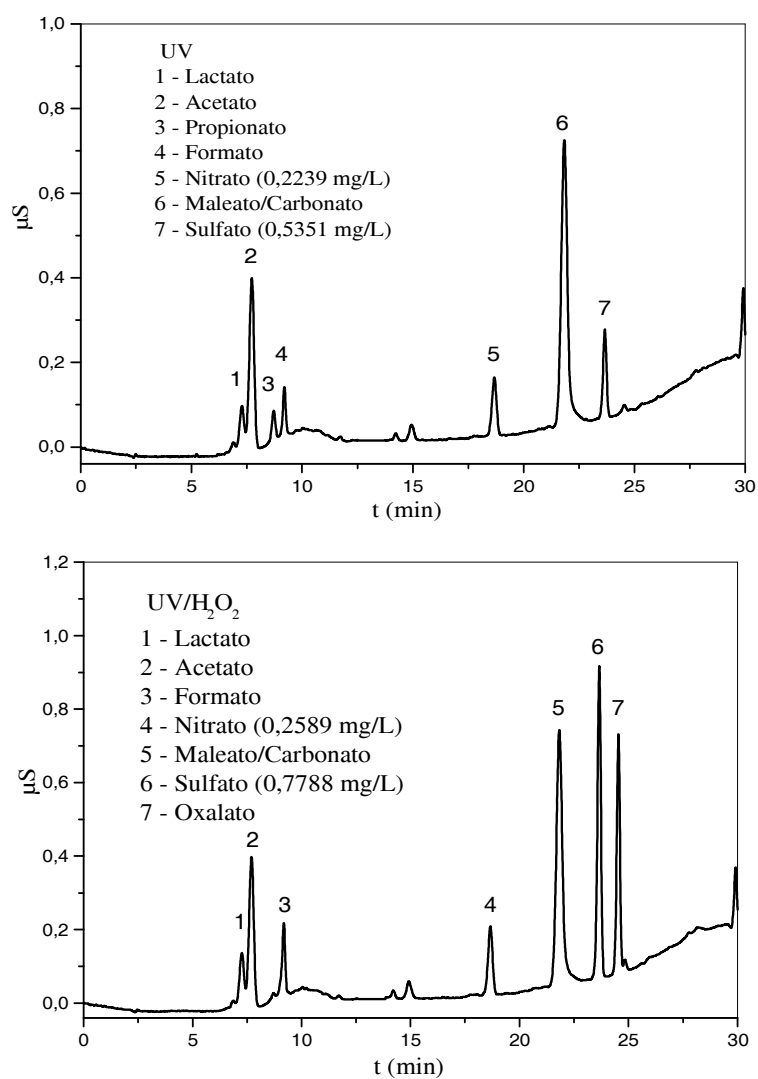
As amostras degradadas foram submetidas à análise via cromatografia iônica com vistas à quantificação dos teores de nitrato e sulfato para fins de avaliação da mineralização ocorrida. Oportunamente foram identificados ainda a presença dos íons de lactato, acetato, formiato, maleato/carbonato, oxalato, nitrito e ftalato. Nas Figuras 48, 49 e 50 estão mostrados os perfis cromatográficos obtidos.

Figura 48 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR27.



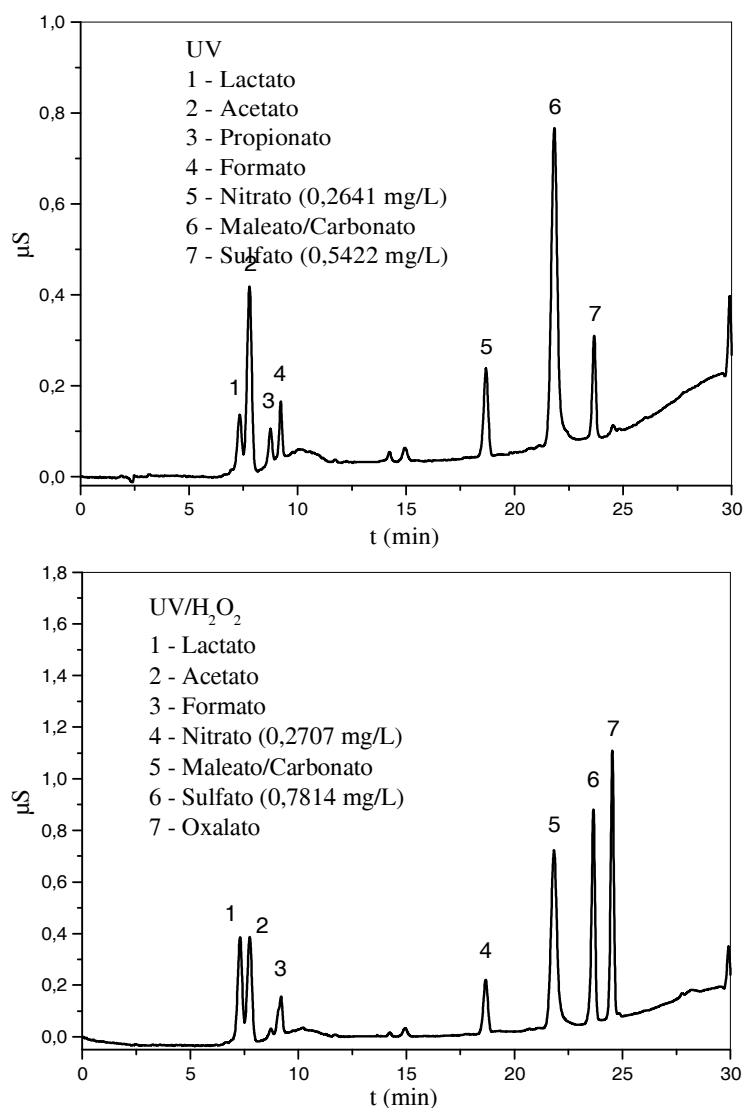
Fonte: Autor (2013).

Figura 49 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR66.



Fonte: Autor (2013).

Figura 50 - Cromatograma de íons das amostras degradadas dos tratamentos fotolítico e fotoquímico do azo corante AR151.



Fonte: Autor (2013).

O teor de mineralização obtido é baseado na oxidação total de cada azo corante que produz como principais espécies inorgânicas os ânions sulfato e nitrato. Assim, na Tabela 24 estão apresentados os resultados obtidos das quantidades destes íons a partir das corridas experimentais realizadas tomando como base, para fins de comparação, concentrações de 15 mg/L de cada molécula.

Tabela 24 - Teor de mineralização para a descoloração avançada das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 via processos foto assistidos UV e UV/H₂O₂.

Corante	Teor de mineralização (%)			
	SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻	
	UV	UV/H ₂ O ₂	UV	UV/H ₂ O ₂
AR27	8,1	22,7	10,6	9,6
AR66	8,5	12,4	2,8	3,2
AR151	17,2	24,8	3,2	2,7

Fonte: Autor (2013).

Os resultados obtidos na mineralização dos corantes são pouco expressivos e indicam que ainda permanecesse na solução após tratamento uma razoável quantidade de outros compostos orgânicos sulfurados e nitrogenados, geralmente de menor peso molecular e menos tóxicas. Colonna *et al.* (1999) observaram para os corantes C.I *Acid Red* 1 (AR1), C.I *Acid Red* 40 (AR40) e *Metil Orange* (MO) uma descoloração superior a 90% em 50 min de reação, porém a mineralização medida pela redução do carbono orgânico total foi inferior a 12% no mesmo intervalo de tempo.

5.3.1.3 Caracterização físico-química das soluções

Nas Tabelas 25 e 26 estão apresentados os parâmetros físico-químicos das soluções aquosas dos corantes AR27, AR66 e AR151 após os tratamentos fotolítico e fotoquímico.

Tabela 245 - Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 após tratamento segundo processo fotolítico (UV).

Corante	Parâmetros								% Descoloração ⁺
	C (mg/L)	<i>abs</i> ₀	<i>abs</i> _f	pH ₀	pH _f	[DQO] ₀ (mgO ₂ /L)	[DQO] _f (mgO ₂ /L)	Redução (%) DQO	
AR27	2,5	0,106	0,011	6,5	6,0	3,2	1,6	50	90,1
	50,0	1,879	0,166	6,5	6,1	61,2	33	46,1	88,9
AR66	2,5	0,102	0,018	6,5	6,1	5,5	4,5	18,2	82,4
	50,0	2,014	0,352	6,5	6,1	106	104	2,12	83,4
AR151	2,5	0,154	0,021	6,5	6,1	5,8	4,0	31,1	85,4
	15,0	0,561	0,438	6,5	6,5	32,3	35,9	11,1	15,6

Fonte: Autor (2013). ⁺ A exceção do AR151 a 15mg/L observa-se ausência de cor na solução residual.

Tabela 256 - Caracterização físico-química das soluções aquosas dos azo corantes AR27, AR66 e AR151 após tratamento segundo processo fotoquímico (UV/H₂O₂).

Corante	Parâmetros								% Descoloração ⁺
	C (mg/L)	<i>abs</i> ₀	<i>abs</i> _f	pH ₀	pH _f	[DQO] ₀ (mgO ₂ /L)	[DQO] _f (mgO ₂ /L)	Redução (%) DQO	
AR27	2,5	0,106	0,003	6,5	6,0	3,2	1,4	56,3	96,3
	50,0	1,879	0,014	6,5	6,0	61,2	13,9	77,3	99,6
AR66	2,5	0,102	0,001	6,5	6,0	5,5	2,6	52,3	97,3
	50,0	2,014	0,011	6,5	6,0	106,2	12,6	88,1	99,5
AR151	2,5	0,154	0,002	6,5	6,0	5,8	2,6	55,2	95,1
	15,0	0,561	0,003	6,5	6,0	32,3	6,3	80,6	99,3

Fonte: Autor (2013). ⁺ Em todos os casos observa-se ausência de cor na solução residual.

Os resultados obtidos mostram a maior eficiência oxidativa tanto para descoloração como para descoloração/mineralização do processo fotoquímico (UV/H₂O₂) frente ao sistema fotolítico (UV). Os percentuais obtidos de remoção de DQO são elevados e podem ser considerados promissores para este tipo de tratamento.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho podemos concluir que:

- O pH das soluções dos corantes de 2 a 10 não produz deslocamentos batocrômicos ou hipsocrômicos nas regiões do UV e visível dos espectros permitindo avaliar a descoloração em uma faixa ampla desta propriedade.
- Os processos fotolíticos são de cinética lenta e de baixa eficiência em termos de descoloração e degradação dos azo corantes *Acid Red*, principalmente para o *Acid Red 151* que apresenta baixíssima conversão a uma concentração de 15,0 mg/L (< 20%). As degradações para os corantes AR27 e AR66 foram promissoras (> 83%) para as concentrações testadas entre 2,5 e 50 mg/L em tempos de reação superiores a 2h ;
- O aumento da concentração do oxidante (H_2O_2) acarreta o incremento da taxa de descoloração de cada azo corante investigado. O ponto ótimo a partir do qual os incrementos nas eficiências não justificam aumentos significativos na concentração do oxidante corresponde a uma concentração de 1 mM de H_2O_2 em um tempo de descoloração de 20 minutos.
- No processo fotoquímico (UV/ H_2O_2) ocorre aumento da taxa (velocidade) de descoloração até a concentração limite de 10 mg/L para os azos corantes AR27 e AR66. Diferente do processo UV a eficiência (%) de descoloração foi elevada em toda a faixa de concentração investigada, mesmo a concentrações de 10,0 e 15,0 mg/L do corante AR151.
- No processo fotolítico constata-se que para os azos corantes AR27 e AR66 a cinética se ajusta ao modelo de ordem zero nas altas concentrações indicando que o reagente limitante nestes casos é a própria luz UV.
- No processo fotoquímico observa-se que os dados experimentais dos azos corantes AR27 e AR66 se ajustam ao modelo de primeira ordem a altas concentrações ($C \geq 25$ mg/L), enquanto que a baixas concentrações ($C \leq 15$ mg/L) do azo corante AR66 o ajuste se dá pelo modelo de pseudo primeira ordem. O azo corante AR27 segue uma ordem fracionária obtida pelo método das velocidades iniciais. Além somente este modelo permitiu interpretar a cinética do azo corante AR151.
- A análise dos espectros UV-Vis das amostras degradadas segundo o processo fotolítico releva que a altas concentrações os picos correspondentes aos grupamentos cromóforos dos azos corantes AR66 e AR151 sofrem baixa redução comprovando a baixa eficiência deste sistema oxidativo. Para concentrações até 2,5 mg/L as descolorações foram significativas para os azo corantes testados

- Nos espectros UV-Vis de amostras degradadas fotoquimicamente se verifica a diminuição das bandas cromóforas de todos os azos corantes bem como das bandas relativas à parte aromática das moléculas indicando ser este processo o de maior eficiência em termos de descoloração e mineralização.

- As análises de cromatografia iônica revelam a presença dos íons lactato, acetato, formiato, maleato/carbonato, oxalato, nitrito e ftalato nas amostras; o que confirma o processo de mineralização dos corantes em estudo.

- A caracterização físico-química das amostras tratadas pelo processo UV mostram baixos teores de sulfato, nitrato e de redução da DQO, o que confirma a baixa eficiência degradativa deste processo. De forma oposta no processo UV/H₂O₂ as mineralizações foram mais significativas e a redução média de DQO foi superior a 50%, o que se constitui em uma característica promissora de aplicação.

- Do ponto de vista do enquadramento dos efluentes gerados aos parâmetros físico-químicos exigidos pela Resolução CONAMA N^o 430, de 13 de Maio de 2011 pode-se verificar que os teores de nitrato, sulfato e pH estão dentro dos limites exigidos. Embora se tenha observado a ausência virtual de cor em todos os efluentes gerados medidas de absorbância indicam a presença de corantes nos mesmos.

No sentido de dar continuidade ao presente estudo de descoloração/degradação dos azo corantes investigados são sugeridos os seguintes estudos experimentais:

- A utilização de outros sistemas oxidante como o ozônio tipo H₂O₂/O₃/UV ou Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) a fim de potencializar o poder oxidante, principalmente a altas concentrações. Estratégias de planejamento estatístico de experimentos podem ser requeridas e utilizadas para este fim.
- Avaliar uma exposição mais prolongada das soluções corantes ao sistema oxidante, mesmo após a completa descoloração, a fim de favorecer os processos de redução da DQO e aumento do grau de mineralização;
- Monitorar a concentração dos radicais hidroxil (·OH) ao longo do processo para aferir a ocorrência de extinção dos mesmos por possíveis coprodutos gerados nos processos o que pode influir no grau de mineralização;
- Investigar a aplicação de uma etapa posterior de tratamento biológico para abatimento da DQO inicial a fim de promover maiores eficiências nos processo oxidativos;
- Realizar estudo detalhado da natureza e quantidade dos coprodutos de descoloração/degradação oxidativa e da toxicidade dos efluentes gerados.

REFERÊNCIAS

ACAR, E. **Oxidation of acid red 151 solutions by peroxone (O_3/H_2O_2) process**. Ankara, Turkey, 2004. 139p. Master of Science in Chemical Engineering. Department of Chemical Engineering-Middle East Technical University.

ALATON, I.A; BALCIOGLU.A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 141, n.2-3, p.247-254, 2001.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York, 2002.

AZEVEDO, J.A. H; LIMA, M.R. P; TORRES, A.A.F. N; RODRIGUES, K.A; ARAUJO, R.S. Descoloração oxidativa do corante azul de metileno segundo processos oxidativos UV, UV/ H_2O_2 e UV/ H_2O_2 /TiO₂. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 26. Porto Alegre, RS, 2011. **Anais**. Porto Alegre, RS: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

BASTIAN, E.Y.O. Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil. **CETESB: SINDITEXTIL**. São Paulo, 2009. 74p.

BALDWINSON, T.M. Functions and properties of dyeing and printing auxiliaries In: SHORE, J., ed. **Colorants and auxiliaries**. 2.ed. Manchester, UK: **Society of Dyes and Colourists**, 2002. Cap. 8, p. 471-476.

BEHNAJADY, M.A; MORDIRSHAHLA, N; SHOKRI, M. Photodestruction of acid orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/ H_2O_2 : influence of operational parameters. **Chemosphere**. v.55, n.1, p.129-134, 2004.

BEHNAJADY, M.A; MORDIRSHAHLA, N; FATHI, H. Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/ H_2O_2 processes. **Chemosphere**. v.136, n.3, p.816-821, 2006.

BEHNAJADY, M.A; MORDIRSHAHLA, N; GHAMBARY, A. A kinetic model for the decolorization of C.I acid yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**. v.48, n. 1-2, p. 98-102, 2007.

CHANG, M-W; CHUNG, C-C; CHERN, J-M; CHEN, T-S. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. **Chemical Engineering Science**. v. 65, n.1, p.135-140, 2010.

CHU, W; MA, C. W. Reaction Kinetics of UV–Decolourization for dye materials. **Chemosphere**. v.37, n.5, p.961-974, 1998.

CHUNG, K.T; CERNIGLIA, C.E. Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships. **Mutation Research**. v. 277, p.201-220, 1992.

COLONNA, G.M; CARONNA, T; MARCANDALLI, B. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**. v. 41, n. 3, p. 211-220, 1999.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução CONAMA N° 357, de 17 de Março de 2005**.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011**.

COOPER, S.G. The textile industry, environmental control and energy conservation. Noyes Data Co. Park Ridge, N.J. *apud* JUDD, S; JEFFERSON, B. eds. **Membranes for Industrial Wastewaters Recovery and Re-Use**. New York: Elsevier Ltd, 2003. p.134-137.

DANESHVAR, N; RABBAN, M; MODIRSHAHLA, N; BEHNAJADY, M.A. Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27). **Chemosphere**. v.56, n.10, p.895-900, 2004.

DANESHVAR, N; SALARI, D; BEHNAJADY, M.A. Decomposition of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate by UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes: a comparison of reaction rates. Iran. J. Chem. Eng. 21, p.55-62, 2002.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais Ltda, 2008. 354p.

DIAPER, C; CORREIA, V. M; JUDD, S.J. The use of membranes for the recycling of water and chemicals from dyehouse effluents: in economic assessment. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**. v. 112, n.10, p.273-281, 1996.

EL-DEIN, A.M; LIBRA, J.A; WIESMANN, U. Mechanism and Kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. **Chemosphere**. v.52, n.6, p. 1069-1077, 2003.

EPA. Profiles of the textile industry, EPA-310-R-97-009. Washington: US Environmental Protection Agency, 1997. p. 13-51.

EPA. Textile processing industry. EPA-625/778-002. Washington: US Environmental Protection Agency, 1978. p.1-56.

FARIA, J.L; SILVA, C.G. Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v.155, n.1-3 p.133-143, 2003.

FARIA, J.L; WANG, W; SILVA, C.G. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV irradiation. **Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry**. v.181, n. 2-3, p.314-324, 2006.

GALINDO, C; KALT, A. UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. **Dyes and Pigments**. v.40, n.1, p.27-35, 1999.

GEORGIOU, D; MELIDIS, P; AIVASIDIS, A; GIMOUHOPOULUS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**. v. 52, n.2, p.69-78, 2002.

GLOVER, B; HILL, L. Waste minimization in the dyehouse. **Textile Chemist and Colorist**. v. 25, n. 6, p.15-20, 1993.

HACHEN, C; BACQUILLON, F; ZAHRAA, O; BOUCHY, M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. **Dyes and Pigments**. v. 49, n. 2, p.117-125, 2001.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.

INCE, N.H. “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**. v. 33, n. 4, p.1086-1084, 1999.

JUDD, S. Industrial Waters. In: JUDD, S; JEFFERSON, B., eds. **Membranes for Industrial Wastewaters Recovery and Re-Use**. New York: Elsevier Ltd, 2003. p. 132-144.

KAMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Curitiba, 2004. 92 p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade Federal do Paraná.

KUU, W.S; HO, P.H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. **Chemosphere**. v. 45, n. 1, p.77-83, 2001.

LEGRINI, O; OLIVEROS, E; BRAU, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Review**. v. 93, n. 2, p.671-698, 1993.

LEVENSPIEL, Interpretation of Batch Reactor Data. In: _____. **Chemical Engineering**. USA. 3.ed. 1999. cap.3, p.38-75.

LITTER, M.I; CISNEROS, R.L; ESPINOZA, A.G. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. *Chemosphere*. v. 68, n. 1, p. 1-33, 1992.

LUNAK, S. SEDLAK, P. Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase. **Journal of photochemistry and photobiology of A: Chemistry**. v. 68, n. 1, p. 1-33, 1992.

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

MARECHAL, A.M.L; SLOKAR, Y.M; TAUFER, T.A. Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H₂O₂/UV. **Dyes and Pigments**. v. 33, n. 4, p. 281-298, 1997.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR-MDIC. Cadeia Produtiva Textil e de Confecções. disponível em <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/interno/interno.php?area=28menu=316>. Acesso em 03/09/2012.

NEAMTU, M; SIMINICEANU, I; YEDILER, A; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**. v. 53, n. 2, p. 93-99, 2002.

OPPENLWANDER, T. Properties, reactivity and photochemistry of auxiliary chemicals. In: _____; **Photochemical purification of water and air**. Germany: Wiley-VCH, 2003. p. 155-157.

SADIK, W.A. Effect of inorganic oxidants in photodecolourisation of an azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 191, n. 1-2, p. 132-137, 1997.

SALEN, V. **Tingimento textil: fibras, conceitos e tecnologias**. São Paulo: Blucher: Golden Tecnologia, 2012. 279p.

SHEN, Y-S; HANG, N-T; CHEN, H-N; HONG, G-B ; MA, C-M. Photooxidation contribution study on the decomposition of azo dyes in aqueous solution by VUV-based AOPs. *International Journal of Photoenergy*. doi:10.1155/2011/156456.

SHU, H-Y; CHANG, M-C; FAN, H-J. Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 113, p. 201-208, 2004.

SIMONJY, B; ZPAN, J; VESNAVER, G. A study of the self-association of simple azo dyes using the potentiometric method. **Dyes and Pigments**. v. 26, n. 4, p. 257-276, 1994.

SLOKAR, Y. M; LE MARECHAL, A.M. methods of decoloration of textile wastewaters. **Dyes and Pigments** .v. 37, n. 1, p. 335-356, 1998.

STEFAN, M.I. UV photolysis: background. In: PARSONS, S. ed. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA Publishing, 2004. p. 7-43.

SWAMINATHAN, M; MURUGANANDHAM, M. Advanced oxidative decolourisation of reactive yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺² processes – a comparative study. **Separation and Purification Technology** .v.48, n.3, p. 297-303, 2006.

SWAMINATHAN, M; MURUGANANDHAM, M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. **Dyes and Pigments**. v.62, n.3, p. 269-275, 2004.

TANAKA, K; PANDERMPOLE, K; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**. v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TUNÇ, S; GURKAN, T; DUMAN, O. Online spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. **Chemical Engineering Journal**. v. 181-182, p. 431-442, 2012.

WANG, B; HOU, H; GU, Y. Existence of hydrogen bonding between the hydroxyl radical and hydrogen peroxide: OH·H₂O₂. **Chemical Physics Letters**. v. 309, n. 3-4, p. 274-278, 1999.

ZHANG, T; OYAMA, T; AOSHIMA, A; HIDAKA, H; ZHAO, J. SERPONE, N.

Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 140, n. 2, p. 163-172, 2001.

ZHAO, W; WU, Z; SHI, H; WANG, D. UV photodegradation of azo dye Diacryl Red X-GRL. **Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry**. v. 40, n. 1, p. 97-106, 2005.

ZEEP, R. G; BAUGHMAN, G.L; SCHLOTZHAUER, P.F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: I. sunlight induced reactions of aquatic pollutants photo sensitized by humic substances. **Chemosphere**. v. 10, n. 1, p. 109-117, 1981.

ZEEP, R.G; BAUGHMAN, G.L; SCHLOTZHAUER, P.F. Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water. II. Photosensitized oxygenations. **Chemosphere**. v. 10, n. 1, p. 111-126, 1981.