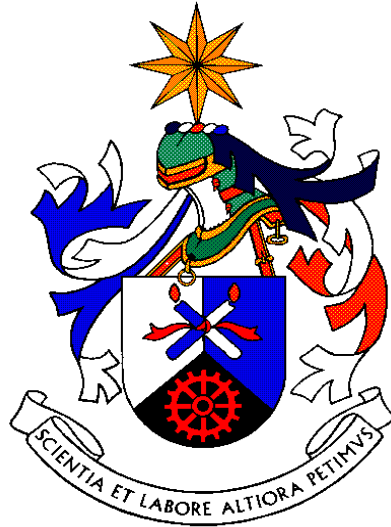


Universidade da Beira Interior



MESTRADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Luís Roberto Fernandes, nº 3475

## Agradecimentos

É com muita satisfação que expresso aqui o meu mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Antes de mais, gostaria de agradecer ao Professor Doutor Rogério Simões pela orientação e pela disponibilidade e acima de tudo pelo apoio que me ofereceu ao longo desta etapa da minha formação académica.

Gostaria também de agradecer ao professor Doutor Arlindo Gomes pela disponibilidade demonstrada, e pelo apoio e pela orientação prestada.

Gostaria ainda de agradecer aos meus amigos que me apoiam e me ajudam nos momentos de alegria e nos momentos de tristeza.

A todos os envolvidos na minha formação.

Para finalizar gostaria de agradecer à minha família, pais, irmãos e avós que, sem eles, não seria possível chegar a esta fase.

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

## Resumo

A velocidade e a eficiência da remoção de cor em corantes através de tratamentos com ozono, ou usando métodos avançados de oxidação envolvendo ozono, têm usualmente sido estudadas em sistemas heterogêneos, gás-líquido, onde a reação química e a transferência de massa ocorrem em simultâneo. Dada a amplamente referida elevada velocidade de reação do ozono com os corantes, o processo global é controlado pela velocidade de transferência do ozono da fase gasosa (ozono/oxigênio) para a fase líquida aquosa, onde tem lugar as reações conducentes à remoção de cor. No seguimento de estudos anteriores, onde se comprovou a elevada velocidade de reação, no presente trabalho operou-se em fase homogênea, partindo de soluções aquosas saturadas com ozono, fazendo-as reagir com a solução do corante. Num trabalho anterior verificou-se a elevada velocidade de reação do ozono com várias classes de corantes, operando essencialmente a pH ácido e na presença de varredor de radicais, de forma a minimizar a produção de radicais, estudando essencialmente a acção do ozono molecular.

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar o efeito do pH do meio sobre a velocidade e a eficiência de remoção de cor do sistema reaccional, neste caso constituído por ozono molecular e radicais hidroxilo, para além do corante. Operando com soluções tampão, verificou-se um aumento acentuado da velocidade de remoção de cor com o aumento do pH na gama 2– 10. Simultaneamente assiste-se a uma perda de eficiência de remoção de cor do sistema reaccional, já que há aumento da quantidade de ozono necessário para obter uma determinada remoção de cor. Este resultado é compatível com a elevada participação na reação dos radicais hidroxilo, produzidos por decomposição do ozono molecular e outras reações secundárias, que são muito menos selectivos, atacando indiscriminadamente diversas estruturas químicas, baixando a eficiência de remoção de cor. Resultados preliminares relativos à influência da presença de sal (NaCl) no meio sugerem que há uma perda adicional da eficiência do ozono.

*Palavras chave:* Ozono; Corantes Têxteis; Cinética.

## Abstract

The reaction rate and efficiency of colour removal of dyes by treatment with ozone, or advanced oxidation processes involving ozone, had usually been studied in heterogeneous systems, gas-liquid, where the chemical reaction and mass transfer occur simultaneously. Given the widely referred fast reaction of ozone with the dyes, the whole process is controlled by the mass transfer rate of gaseous ozone (ozone / oxygen) to the aqueous liquid phase, where the reactions take place leading to the removal of colour. Following previous studies, which demonstrated the fast reaction rate, in this study we operated under homogeneous conditions, using ozone saturated aqueous solutions and dye solutions. In a previous study we verified the high speed of reaction of ozone with several classes of dyes, operating mainly at acidic pH and in presence of radical scavenger in order to minimize the generation of radicals, therefore mainly studying the action of molecular ozone. The present work aimed to study the effect of pH on the speed and efficiency of colour removal of the reaction system, in this case consisting of molecular ozone and hydroxyl radicals, in addition to the dye. Operating with a buffer solution, the experimental have revealed a marked increase in the rate of colour removal with increasing pH in the range 2-10. Simultaneously, a loss of efficiency of colour removal of reaction system was observed, since an increase amount of ozone was required to achieve a given colour removal. This result is consistent with the high participation of hydroxyl radicals in the reaction, produced by decomposition of molecular ozone and other secondary reactions, which are much less selective, attacking indiscriminately diverse chemical structures, lowering the efficiency of colour removal. Preliminary results regarding the influence of salt (NaCl) in the reaction medium suggest that the ozone efficiency decrease even more.

*Keywords:* Ozone; Textile Dyes; kinetics

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

Absorvância (ABS)

Tempo de reacção ( $\tau$ )

Velocidade inicial ( $r_0$ )

Micromolar ( $\mu\text{M}$ )

Mili-segundo (ms)

Temperatura (T)

Comprimento de onda ( $\lambda$ )

Ultravioleta (UV)

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Agradecimentos .....	I
Resumo.....	II
Abstract .....	III
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	IV
1.Introdução.....	3
2.Objectivos .....	3
3.Revisão Bibliográfica .....	4
3.1.Industria Têxtil como Fonte de Poluição .....	4
3.2.Corantes .....	4
3.3. Classificação dos Corantes .....	5
3.3.1. Corantes Azo .....	6
3.3.2. Corantes Antraquinónicos.....	6
3.4 Processos Correntes para a Remoção de Corantes.....	7
3.4.1 Reactores Biológicos de Lamas Activadas.....	7
3.4.2 Técnicas Físico-Químicas.....	7
3.4.2.1 Adsorção .....	7
3.4.2.2 Troca Iónica.....	7
3.4.2.3 Tecnologia de Membranas .....	8
3.4.3.Aplicação da Biotecnologia na Remoção de Corantes.....	8
3.4.3.1 Sistemas Bacterianos Aeróbios.....	8
3.4.3.2 Sistemas Bacterianos Anaeróbicos .....	9
3.4.3.3. Processo Enzimático para a Remoção de Cor .....	9
3.4.4. Tratamento com Ozono.....	9
3.4.4.1. Mecanismos para a Oxidação de Efluentes com Ozono .....	10
3.4.4.1.1.Oxidação directa .....	11
3.4.5 Processos de Oxidação Avançados .....	12
3.4.5.1 Ozono a pH elevado .....	13
3.4.5.2.Ozono + Peróxido de Hidrogénio (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	14
3.4.5.3.Fenton (H <sup>2</sup> O <sup>2</sup> /Fe <sup>2+</sup> ).....	15
3.4.5.4.O <sub>3</sub> /UV .....	15
3.4.5.5 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. ....	16
3.4.5.6.O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	16
3.4.5.7 Foto-Fenton.....	16

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

3.4.5.8. Oxidação Fotocatalítica (UV/TiO <sub>2</sub> ) .....	17
3.4.5.9. Processos Combinados .....	17
<b>4. Materiais e Métodos.....</b>	<b>19</b>
4.1. Materiais.....	19
4.2. Métodos .....	19
4.2.1. Montagem Experimental.....	19
4.2.2. Métodos Analíticos .....	22
<b>5. Resultados e Discussão .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 Velocidade de Oxidação de Corantes Individuais.....</b>	<b>24</b>
5.1.1. Influência da Concentração na Velocidade de Descoloração .....	30
5.1.2. Influência do pH na Velocidade de Descoloração .....	31
<b>5.2. Velocidade de Oxidação de Misturas de Corantes .....</b>	<b>35</b>
5.2.1. Velocidade de oxidação relativa dos corantes .....	36
5.2.2. Efeito do pH na velocidade de oxidação dos corantes quando misturados .....	37
5.2.3. Efeito da adição de sal (NaCl) na velocidade de oxidação dos corantes quando misturados. ....	38
<b>6. Conclusões e Perspectivas de Trabalho Futuro .....</b>	<b>39</b>
<b>7. Bibliografia Consultada .....</b>	<b>40</b>
<b>8. Anexos .....</b>	<b>45</b>

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

## 1.Introdução

A procura da sustentabilidade no nosso planeta constitui-se como um dos maiores desafios jamais colocados à humanidade. Mesmo as regiões mais abastadas e melhor desenvolvidas apresentam apenas um ambiente aceitável, ecossistemas relativamente equilibrados e uma relativa justiça social, não alcançando no entanto a sustentabilidade plena. Em função do aumento da quantidade de resíduos gerados per capita, a eliminação destes elementos descartados tem constituído um grande desafio. A intensificação da produção industrial, provocada pelo aumento do consumo das massas e potenciada pelo crescimento populacional, tem conduzido a consumos gigantescos de matérias primas, nomeadamente de origem fóssil, como é o petróleo, utilizados na produção de bens, muitos deles de natureza sintética, e/ou serviços com impactos muito difíceis de absorver pelo meio ambiente e colocando em causa a sustentabilidade global do nosso planeta (Somensi *et al.*, 2008).

Apesar dos enormes avanços tecnológicos das últimas décadas e da sua incorporação nos processos de produção de produtos, são ainda muito significativos os impactos dos processos de transformação, bem como das matérias primas usadas e dos produtos nos ecossistemas do nosso planeta. A indústria transformadora continua a ser intensiva em energia e muitos produtos de consumo corrente não são, ainda, fácil e economicamente recicláveis. Os processos de produção de materiais têxteis não são excepção e o processo de tingimento dos tecidos gera efluentes líquidos com impactos ambientais significativos, devido ao não completo esgotamento do corante pelo material têxtil. A sua relevância tem naturalmente suscitado interesse e novos meios e métodos de fim de linha têm vindo a ser testados com o objectivo de minimizar o impacto dos efluentes líquidos têxteis (Somensi *et al.*, 2008).

## 2.Objectivos

Com este trabalho de investigação pretende-se avaliar o impacto do pH do meio reaccional sobre a velocidade de oxidação de corantes têxteis pelo ozono, bem como sobre a sua eficiência. A maior parte do trabalho foi realizado com um só corante, mas pretende-se estender a investigação a misturas de corantes, e adição de NaCl, numa primeira tentativa de aproximação ao efluente industrial.

## 3.Revisão Bibliográfica

### 3.1.Industria Têxtil como Fonte de Poluição

A consequência natural da busca das sociedades pelo desenvolvimento foi a intensificação da actividade industrial. Para atender às necessidades da humanidade e ao crescimento económico local e global, intensificou-se a produção de bens, tornando-se inevitável a produção de resíduos. Alguns destes resíduos são nocivos e podem atingir os sistemas hídricos, atmosférico ou o solo (Nogueira e Guimarães, 1998), se não forem devidamente processados antes de serem lançados nos meios receptores.

O processamento têxtil gera uma grande quantidade de resíduos altamente poluentes, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente em grande parte devido à elevada quantidade de corantes utilizados. Os processos e resíduos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a procura por outros tipos de tecidos e cores.

São necessárias numerosas operações para conferir ao tecido as propriedades desejadas, gerando assim, em cada etapa, diferentes resíduos (Hassember e Sens, 2002). Os resíduos têxteis são muito tóxicos, resistentes ao tratamento através de métodos físico-químicos e pouco biodegradáveis. A maior parte da carga contaminante, além dos corantes, é constituída por impurezas inerentes à matéria-prima, produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, surfactantes, espessantes e outros produtos químicos diversos, o que torna o efluente muito complexo (Somensi *et al.*, 2008).

Os efluentes têxteis são caracterizados pela sua cor intensa devido à fixação incompleta do corante às fibras que varia entre 5% e 80% da quantidade inicial de corante aplicado (O'Neill e Hawkes 1999). A qualidade e a quantidade de carga contaminada encontram-se intimamente relacionadas com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos "crus" (Somensi *et al.*, 2008).

### 3.2.Corantes

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica e

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos diferentes são utilizados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas no mundo (Kunz *et al.* 2002). Os corantes têxteis são uma classe importante de compostos orgânicos e como tal são poluentes industriais muito comuns. Os corantes são produzidos em larga escala e podem entrar no ambiente durante o processo de produção ou durante a operação de tingimento. (Soares,1995). Os corantes presentes nos efluentes têxteis são moléculas altamente estruturadas, contendo dois componentes principais: um cromóforo que provoca a cor, e um grupo funcional que liga o corante à fibra. Devido à estabilidade dos corantes modernos, os métodos biológicos convencionais (lamas activadas) de tratamento de efluentes industriais são ineficazes, resultando em descargas intensamente coradas, sendo portanto necessário o desenvolvimento de novos métodos de tratamento mais eficazes (Soares,1995).

### 3.3. Classificação dos Corantes

Os corantes podem ser divididos em dois grupos, corantes naturais e corantes sintéticos.

Um corante natural é uma substância corada produzida através de processos físico-químicos (dissolução, precipitação e outros) ou bioquímicos (fermentação), a partir de uma matéria-prima animal ou vegetal.

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reacções intermediárias (Zanoni e Carneiro, 2001). São compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível selectivamente devido à presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo carbonilo etc. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etilo, nitro, amino, sulfónico, hidroxilo, metóxi, etóxi, cloro e bromo (Kimura *et al.*, 1999). Assim, a molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que são responsáveis pela fixação do corante à fibra, tecido, couro, cabelo, papel, entre outros, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem. Por vezes é necessária a adição de sais metálicos (mordente) para aumentar a intensidade da interacção corante/fibra (Cardoso e Ramalho, 2004).

A estabilidade da molécula do corante está directamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou estabilidade à luz (Cardoso e Ramalho, 2004).

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Os corantes podem ser classificados de acordo com a estrutura química ou, em alternativa, de acordo com os métodos pelos quais vão ser aplicados a um substrato. O Color Index (C.I.), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, contém uma classificação clara e organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes (Allen, 1971). De acordo com o Colour Index, os corantes são usualmente classificados pela sua estrutura química, como azo, antraquinónicos etc (em anexo na tabela 3.1), ou de acordo com o método de aplicação, como directos, ácidos, básicos, reactivos, dispersivos, etc (Robinson *et al.*, 2001).

### 3.3.1. Corantes Azo

Existem vários grupos cromóforos utilizados actualmente na síntese de corantes. O grupo mais representativo e largamente utilizado pertence à família dos corantes azo, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupos - N=N- ligados a sistemas aromáticos (Kunz *et al.*, 2002). Os corantes podem possuir um ou mais grupos azo na sua estrutura, sendo designados por monoazo, diazo, triazo, etc., consoante o número de grupos azo que possuírem [(Abrahart, 1968) (Allen, 1971)]. Os corantes azo são uma numerosa família de corantes sintéticos e representam cerca de 70% dos corantes actualmente utilizados na indústria têxtil, alimentar, cosmética e do papel, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis (Kunz *et al.*, 2002). Estima-se que 60 a 70% dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, devido à sua facilidade de produção, grande variedade e resistência à degradação. Esta resistência prende-se com o modo como são concebidos para não descolorarem facilmente sob a acção da luz, do calor ou por oxidação [Manu B., 2002] (Geda, 2006)].

### 3.3.2. Corantes Antraquinónicos

Os corantes antraquinónicos constituem a segunda classe mais importante de corantes têxteis, sendo caracterizados pela sua vasta gama de cores, rapidez de tingimento e durabilidade, devido à elevada estabilidade da sua estrutura química. Esta característica, conveniente na sua utilização, torna-se numa dificuldade no momento do tratamento do efluente, conferindo-lhe uma natureza recalcitrante, e tornando a destruição da cor muito difícil de atingir pelos métodos de tratamento convencionais (Dos Santos *et al.*, 2007).

## 3.4 Processos Correntes para a Remoção de Corantes

### 3.4.1 Reactores Biológicos de Lamas Activadas

São o tipo de sistemas de tratamento mais utilizados, obtendo-se níveis de remoção de CQO da ordem de 30-40%. Uma vez que as águas não contem nutrientes suficientes e a razão CBO/CQO normalmente é menor que 30%, apenas bactérias resistentes podem sobreviver, e a remoção de cor pode atingir 50%. Isto é atingido em parte por bactérias anaeróbicas que convertem os corantes azo reactivos em aminas mutagénicas. Além da formação de aminas tóxicas, os problemas adicionais são a formação de odores e a acumulação de lamas (Soares, 1995).

### 3.4.2 Técnicas Físico-Químicas

#### 3.4.2.1 Adsorção

Podem ser utilizados suportes de adsorção, tais como, carvão activado para adsorver compostos hidrofóbicos incluindo compostos corantes. A tecnologia é simples e o carvão pode ser obtido a baixo custo. Contudo, o processo de dessorção é difícil e não é viável economicamente, obrigando a depositar em aterro o carvão com os corantes adsorvidos [(Soares, 1995) (Robinson *et al.*, 2001)].

#### 3.4.2.2 Troca Iónica

A coagulação utilizada em conjunto com a floculação ou sedimentação é frequentemente utilizada na indústria têxtil. A coagulação é promovida pela adição de polielectrólitos inorgânicos. Estas partículas formadas são separadas quer por flotação, quer por sedimentação. Algumas das características desta tecnologia são: resposta rápida a factores operacionais, e como tal, a automatização é fácil de implementar; o equipamento requer menos espaço que as lagoas biológicas, mas, o equipamento é mais dispendioso; podem ser atingidas remoções de 90 % dos sólidos suspensos e pode ser obtida uma CQO entre 10-50% do valor inicial; sobredosagens de polielectrólitos prejudicam o processo de nitrificação; embora sejam atingidas remoções de corantes da fase líquida muito significativas, a maior parte do

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

corante é “simplesmente” transferida para a fase sólida (lamas); a produção de lamas depende da natureza do floculante utilizado (Soares, 1995).

### 3.4.2.3 Tecnologia de Membranas

Compreende três categorias, nomeadamente, ultrafiltração, nanofiltração, e osmose inversa. Estas tecnologias permitem, no essencial, a remoção dos poluentes da corrente principal e a sua concentração numa corrente de muito mais baixo caudal. As principais desvantagens são os custos iniciais e energéticos elevados, além dos corantes não serem degradados e apenas concentrados, necessitando posteriormente de ser depositados (Soares, 1995) (Robinson *et al.*, 2001).

### **3.4.3. Aplicação da Biotecnologia na Remoção de Corantes**

Os processos biotecnológicos tiram partido das reacções bioquímicas que têm lugar dentro das células vivas. Tais processos utilizam o metabolismo das células para transformar ou produzir espécies químicas. Os corantes sintéticos não existem na natureza e como tal podem não ser prontamente biodegradados. Contudo, os bioprocessos quer sejam constituídos por microrganismos inteiros ou enzimas derivadas destes, são suficientemente versáteis para serem “manipulados” de forma a atingir a aplicação desejada (Soares, 1995) (Robinson *et al.*, 2001).

#### 3.4.3.1 Sistemas Bacterianos Aeróbios

As bactérias descolorantes (por ex: Streptomyces) têm a capacidade de mineralizar corantes têxteis de relevância industrial, ainda que apenas numa extensão limitada, o mecanismo envolvido não está suficientemente elucidado. Em geral os microrganismos são sensíveis às alterações no seu ambiente (pH, temperatura, salinidade, inibidores...). Portanto este processo pode ser difícil de controlar ao longo do tempo, e pode estar sujeito a problemas operacionais frequentes. Estes sistemas também requerem o fornecimento de macro- e micro-nutrientes para sustentar o crescimento microbiano. São também produzidas elevadas quantidades de biomassa que será necessário depositar. Embora os sistemas biológicos sejam utilizados comumente para remover a carga orgânica em águas residuais, apresentam dificuldade em remover poluentes tóxicos, mantendo-os em níveis consistentemente baixos. Os sistemas biológicos convencionais, tal como todos os outros sistemas, necessitam de ser otimizados até a qualidade das águas atingir os critérios legislativos de descarga de águas residuais (Soares, 1995).

### 3.4.3.2 Sistemas Bacterianos Anaeróbicos

Foram reportadas já várias bactérias capazes de descolorar corantes azo em condições anaeróbicas. O passo inicial para o metabolismo bacteriano dos corantes azo em condições anaeróbicas envolve uma clivagem redutora da ligação azo altamente electrofílica. Apesar da descoloração de corantes azo em condições anaeróbicas ser relativamente fácil de atingir à escala laboratorial, a mineralização completa da molécula é difícil de atingir. De modo a ultrapassar o problema dos produtos recalcitrantes resultantes da quebra do corante azo, alguns grupos de investigação utilizaram um sistema de tratamento em dois passos, no primeiro passo (anaeróbico), o corante azo é reduzido à amina incolor correspondente, que posteriormente é metabolizada em condições aeróbias com relativa facilidade. Em resumo, os sistemas combinados anaeróbico-aeróbio têm mostrado ser fiáveis a escala laboratorial utilizando reactores com diferentes configurações (Soares, 1995).

### 3.4.3.3. Processo Enzimático para a Remoção de Cor

Na tentativa de ultrapassar algumas das dificuldades associadas aos sistemas biológicas, pesquisas recentes têm-se focado na utilização de enzimas, para a remoção de cor em efluentes. Muitos autores reconhecem o potencial das enzimas no tratamento de efluentes, contudo, o desenvolvimento destes processos, numa perspectiva industrial, estagnou. A principal razão prende-se com o custo das enzimas, que tradicionalmente é muito elevado para uma utilização à escala industrial. Este custo das enzimas deve-se à dificuldade da sua produção, isolamento e purificação, mas a introdução de novas tecnologias de fermentação significam que as maiores barreiras que têm limitado a aplicação da tecnologia de enzimas podem ser ultrapassadas [(Soares, 1995) (Robinson *et al.*, 2001)].

### 3.4.4. Tratamento com Ozono

O ozono é um agente oxidante poderoso ( $E^0 = 2,08 \text{ V}$ ), quando comparado com outros agentes oxidantes conhecidos, tais como por exemplo o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^0 = 1,78 \text{ V}$ ), o que o habilita a reagir com uma numerosa classe de compostos. (Kunz *et al* 2002). O ozono é muito eficaz na

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

remoção de cor de efluentes têxteis, podendo também converter corantes biorrefractários presentes em águas residuais em espécies biodegradáveis.

Dependendo do pH, o ozono pode reagir directamente com os compostos alvo ou pode decompor-se em radicais hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que também vão reagir com os compostos alvo [(Lee *et al.*, 2007) (Silva *et al.*, 2009)].

Apesar de o ozono ser um oxidante forte, o tratamento com ozono raramente resulta numa mineralização completa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), originando produtos de oxidação, tais como, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas que podem posteriormente ser degradados biologicamente (Demirev e Nenev, 2005).

O tratamento de efluentes têxteis com ozono mostra-se como uma alternativa bastante atractiva. Geralmente, os cromóforos encontrados nestes efluentes são compostos orgânicos com grande quantidade de ligações duplas conjugadas. Estas ligações podem ser quebradas pelo ozono (directa ou indirectamente) formando moléculas menores, descolorando desta forma o efluente (Kunz *et al.*, 2002).

Foi confirmado que o passo limitante na ozonização de efluentes que contêm corantes é a transferência de massa da fase gasosa para o efluente líquido. A “driving force” para a transferência de massa é a diferença entre a concentração de ozono de equilíbrio na interface e a concentração de ozono dissolvido (Wu e Wuang, 2001). Ambos os valores dependem das condições de operação. Consequentemente, a eficácia do tratamento de efluentes industriais com ozono depende dos parâmetros de qualidade do efluente, tais como as características do corante, a sua concentração, e também de parâmetros operacionais tais como concentração de ozono e temperatura (Wu *et al.*, 2008)

Um inconveniente muitas vezes encontrado nos estudos de degradação com ozono refere-se ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reacção, o que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade (Kunz *et al.*, 2002). Outra desvantagem é o curto tempo de meia vida do ozono no estado gasoso, situando-se tipicamente nos 20 minutos, sendo necessário que o processo seja realizado em contínuo, aumentando consideravelmente os custos de operação. A pH alcalino a decomposição do ozono é acelerada e é necessário controlar o pH do efluente (Robinson *et al.*, 2001).

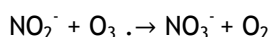
### 3.4.4.1. Mecanismos para a Oxidação de Efluentes com Ozono

A oxidação de poluentes ou efluentes pode ocorrer de maneira directa ou indirecta:

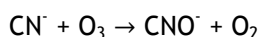
# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

## 3.4.4.1.1. Oxidação directa

Através deste processo a molécula de ozono pode reagir directamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição electrofílica (equação 3.1 e 3.2) O ataque electrofílico do ozono pode ocorrer em átomos com uma elevada densidade de carga negativa (N, P, O em carbonos nucleofílicos ou, ainda, em ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-azoto e azoto-azoto (Kunz *et al.*, 2002)

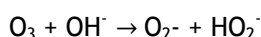
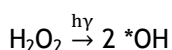
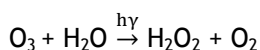


Equação 1e 2: exemplos de oxidação directa com ozono



## 3.4.4.1.2. Oxidação indirecta

O ozono pode reagir indirectamente através de reacções radiculares, principalmente através do radical hidroxilo (\*OH), que é gerado pela decomposição do ozono (equação 3.1, 3.2, e 3.3). O radical hidroxilo é um oxidante poderoso e não selectivo ( $E^0 = 2.80 \text{ V}$ ) que pode reagir através de três mecanismos distintos: abstracção de hidrogénio, transferência de electrões ou adição radicalar (Figura 3.1). Os radicais secundários formados durante estas reacções podem novamente reagir com o ozono ou outros compostos (Kunz *et al.*, 2002).



Equações 3.1, 3.2, 3.3: Reacções de decomposição de ozono formando espécies

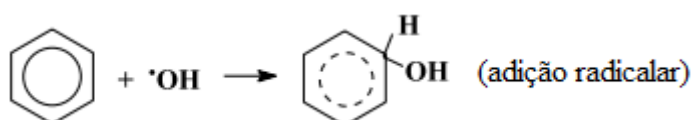
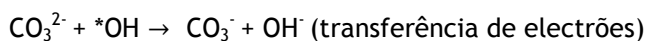
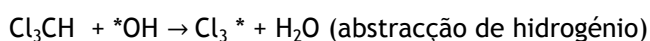


Figura 3.1 (Gottschalk 2000): Reacções iniciadas por radical hidroxilo

## 3.4.5 Processos de Oxidação Avançados

Há um interesse crescente na aplicação de processos avançados de oxidação (“Advanced oxidation processes”; AOP) na destruição de compostos recalcitrantes com ou sem catálise heterogénia. Estes sistemas baseiam-se na produção de radicais hidroxilo como agentes oxidantes.

Os AOPs seguiram principalmente duas vias:

-Oxidação com  $O_2$  em gamas de temperaturas entre a ambiente e as encontradas em incineradores. A oxidação WAO (wet air oxidation) processa-se na região de 1-20MPa e 200-300 °C (Glaze e Wun, 1989)

-Uso de oxidantes de alta energia, tais como, ozono,  $H_2O_2$  e/ou fótons capazes de gerar intermediários altamente reactivos - radicais  $^*OH$  (Munter, 2001)

Do ponto de vista termodinâmico, e em geral, a oxidação dos compostos orgânicos é um processo favorável. Porém, os processos de oxidação em fase condensada ainda não são largamente utilizados na eliminação de contaminantes orgânicos em águas residuais ou resíduos sólidos. Isto deve-se ao facto de todos os processos de oxidação serem limitados pela cinética química e/ou transferência de massa, resultando numa reacção lenta dos compostos alvo com os oxidantes comuns, mesmo aqueles que como o ozono têm potenciais redox altamente favoráveis. Além disso, os contaminantes não alvo podem também consumir grandes quantidades de oxidante, tornando o consumo de oxidante muito elevado podendo comprometer a viabilidade económica (Glaze e Wun, 1989). Apesar destas limitações, os processos oxidativos mantêm-se como uma hipótese atractiva para o tratamento de efluentes e têm sido alvo de uma pesquisa intensa. Os processos oxidativos são particularmente atractivos numa era em que a redução dos resíduos é cada vez mais importante e estes processos podem destruir contaminante perigosos e não simplesmente transferi-los para outra fase (Glaze e Wun, 1989).

O processo ideal para a destruição de resíduos orgânicos perigosos deveria consistir numa oxidação, de preferência com oxigénio, a temperatura e pressão ambiente, mas no entanto ainda não foram desenvolvidos catalisadores que permitam que o processo decorra a temperatura e pressão ambiente. São necessários catalisadores estáveis capazes de “quebrar” a ligação dupla oxigénio-oxigénio para formar espécies de oxigénio capazes de oxidar compostos orgânicos de forma economicamente viável. Na ausência de tal processo ideal, tem vindo a ser utilizados oxidantes mais reactivos (e caros), incluindo oxidantes convencionais tais como o cloro, ozono, e peróxido de hidrogénio. Pesquisas recentes e trabalhos em desenvolvimento indicam que as limitações relativas às velocidades de reacção podem ser ultrapassadas e os custos de operação diminuídos se os oxidantes convencionais forem

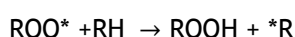
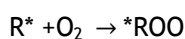
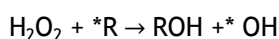
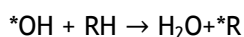
## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

substituídos por combinações de oxidantes ou de oxidantes com radiação ultravioleta. Estes processos são designados por processos avançados de oxidação (AOP) (Glaze e Wun, 1989).

Os processos de oxidação avançados compreendem a combinação de ozono com radiação ultravioleta, ozono com peróxido de hidrogénio, peróxido de hidrogénio com radiação ultravioleta e ozono a altos valores de pH. Todos estes processos devem a sua maior reactividade à formação de radicais livres, dos quais o radical hidroxilo é o mais importante; o radical hidroxilo é um oxidante químico não selectivo extremamente poderoso (em anexo na tabela 3.2 e 3.3) que reage de forma extremamente rápida com a maioria dos compostos orgânicos [(Munter, 2001) (Lopez *et al.*, 2007)].

Carey descreveu o mecanismo comum para a degradação de compostos orgânicos pelo radical hidroxilo da seguinte forma: (Carey, 1990)



A produção destes radicais pode ser alcançada usando oxidantes sozinhos, combinações de ozono e peróxido de hidrogénio, ozono e radiação UV, ou combinações de peróxido de hidrogénio com iões ferrosos (reagentes de Fenton) (Azbar *et al.*, 2004).

Em geral, os AOPs quando aplicados nas condições adequadas conseguem reduzir a concentração de contaminantes de várias centenas de ppm até menos de 5 ppm. Por esta razão são chamados os processos de tratamento de águas do século XXI (Munter, 2001).

Estão disponíveis vários métodos para gerar radicais  $^*OH$ , tanto por via fotoquímica como não fotoquímica.

### 3.4.5.1 Ozono a pH elevado

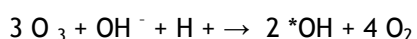
O ozono reage rapidamente com as moléculas de corantes devido à sua alta afinidade para com os grupos cromóforos (Arslan, 2000). O ozono pode ser aplicado ao pH natural dos resíduos corados, o que elimina custos associados com ajustes de pH. A pH alto (> 10), o ozono sofre forte decomposição gerando radicais hidroxilo, que reagem quase indiscriminadamente com todos os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio de reacção (Arslan e Balcioglu, 2000). À medida que o pH aumenta, a taxa de decomposição do ozono também aumenta; por exemplo, a pH 10 o tempo de meia vida do ozono pode ser inferior a um minuto.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Assim, em meio alcalino a oxidação de compostos orgânicos é o resultado do efeito conjunto do ozono molecular e dos radicais  $\cdot\text{OH}$ . A importância relativa de cada uma destas espécies reacionais não é, em geral, fácil de estabelecer para umas dadas condições reacionais.

Três moléculas de ozono dão origem a dois radicais  $\cdot\text{OH}$  (Gottschalk *et al.*, 2000)

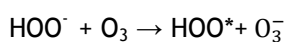


O bicarbonato e o carbonato desempenham um papel importante como varredores dos radicais  $\cdot\text{OH}$  nos sistemas naturais. Os produtos da reacção entre o radical  $\cdot\text{OH}$  e o ião bicarbonato ou carbonato são passivos e não interagem mais com o ozono ou compostos orgânicos.

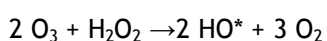
As velocidades de reacção dos radicais  $\cdot\text{OH}$  são tipicamente  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápidas que a velocidade para o ozono molecular (Munter 2001).

### 3.4.5.2. Ozono + Peróxido de Hidrogénio ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )

A adição de peróxido de hidrogénio ao ozono pode iniciar o ciclo de decomposição do ozono resultando na formação de radicais hidroxilo, de acordo com o esquema reaccional seguinte:



A reacção continua segundo o mecanismo acima descrito produzindo radicais  $\cdot\text{OH}$ . A combinação dos diferentes passos mostra que duas moléculas de ozono produzem dois radicais  $\cdot\text{OH}$  [(Munter 2001) (Esplugas *et al.*, 2002)].



Ozono + catalisador ( $\text{O}_3/\text{CAT}$ )

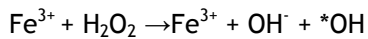
O uso de catalisadores para acelerar a reacção de ozonização já foi estudado com resultados positivos por vários autores, tendo-se demonstrado que vários metais e óxidos metálicos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Ru/CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{Me}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , etc) podem em alguns casos acelerar significativamente a decomposição do composto alvo, contudo o mecanismo da reacção permanece pouco claro [(Munter 2001) (Avramescu *et al.* 2009)].

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

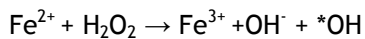
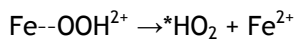
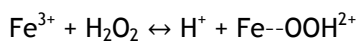
---

## 3.4.5.3.Fenton (H<sup>2</sup>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>)

O processo de Fenton foi reportado por Fenton há mais de cem anos para a oxidação do ácido maleico



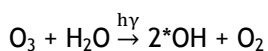
A constante de velocidade da reacção dos iões ferro com peróxido de hidrogénio é alta e o Fe(II) na presença de excesso de peróxido de hidrogénio é oxidado a Fe(III) em alguns segundos. Por sua vez, o peróxido de hidrogénio é decomposto cataliticamente pelo Fe(III) e gera radicais hidroxilo de acordo com as seguintes reacções:



O uso de Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante no tratamento de águas residuais é atractivo devido ao ferro ser um elemento altamente abundante não tóxico e o peróxido de hidrogénio ser fácil de manusear e não poluente. Por estas razões, o processo Fenton é muito eficaz na geração de radicais hidroxilo, no entanto requer o consumo de uma molécula de Fe<sup>2+</sup> por cada radical hidroxilo produzido, requerendo altas concentrações de Fe(II) [Munter 2001]. (Robinson *et al*, 2001)

## 3.4.5.4.O<sub>3</sub>/UV

Quando é fornecida energia através de radiação UV ao ozono, esta vai interagir com o O<sub>3</sub> segundo a reacção global:



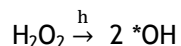
Se as soluções a oxidar tiverem elevado conteúdo em compostos absorventes de radiação UV, não se vai sentir nenhum efeito adicional ao efeito do ozono; contudo compostos fenólicos são facilmente oxidáveis até a sua mineralização completa (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) [Esplugas *et al.*, 2002] (Munter 2001) (Song *et al*, 2009)]

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

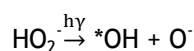
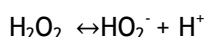
---

### 3.4.5.5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

A fotólise directa do peróxido de hidrogénio origina a formação de radicais hidroxilo:



Também se estabelece um equilíbrio HO<sub>2</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que absorve radiação e origina radicais hidroxilo:

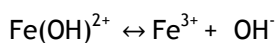
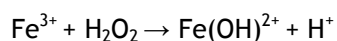


### 3.4.5.6. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

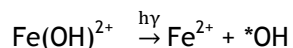
A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao processo O<sub>3</sub> /UV acelera a decomposição do ozono resultando no aumento da velocidade de geração de radicais hidroxilo (Munter 2001). Este método permite uma mineralização rápida e completa de poluentes. É considerado o método mais eficaz no tratamento de efluentes altamente poluentes (Esplugas *et al.*, 2002).

### 3.4.5.7 Foto-Fenton

Quando são adicionados iões Fe<sup>3+</sup> ao processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, o novo processo é comumente chamado oxidação do tipo foto-Fenton. A pH 3 é formado o complexo Fe(OH)<sup>2+</sup> devido ao ambiente ácido



Quando exposto à radiação, o complexo é sujeito a uma decomposição e produz radicais hidroxilo e iões Fe<sup>2+</sup>



## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

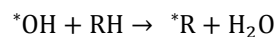
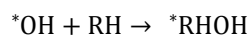
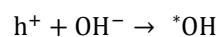
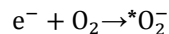
A maior eficiência dos processos do tipo foto-Fenton é atribuída a:

-Foto-redução do ião férrico: a irradiação do ião férrico (e/ou hidróxido de ferro) produz iões ferrosos de acordo com o mecanismo descrito acima. O ião ferroso produzido reage com o peróxido de hidrogénio formando um segundo radical hidroxilo e ião férrico, este ciclo continua;

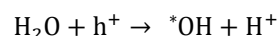
-Uso mais eficiente da radiação: o espectro de absorção do peróxido de hidrogénio não se estende para além dos 300 nm e possui um coeficiente de extinção molar abaixo dos 250 nm. Por outro lado o espectro de absorção do ião férrico estende-se ate próximo da região UV/visível e possui um coeficiente de extinção molar bastante grande, o que permite a foto-oxidação mesmo com luz visível (Munter 2001).

### 3.4.5.8. Oxidação Fotocatalítica (UV/TiO<sub>2</sub>)

O princípio da foto-catálise é a excitação de um semiconductor sólido como resultado da absorção de radiação electromagnética. Sob radiação UV um semiconductor capaz pode ser excitado por fotões de energia de magnitude suficiente, produzindo electrões (e<sup>-</sup>) na banda de condução e “buracos” na banda de valência (h<sup>+</sup>). Estas diferenças de carga são capazes de induzir redução ou oxidação respectivamente (Munter, 2001)



Os “buracos” na camada de valência possuem um poder oxidante extremamente positivo, podendo oxidar quase todos os compostos (Munter 2001).



### 3.4.5.9. Processos Combinados

Para o tratamento de um dado efluente, muitas vezes a utilização de processos combinados é uma solução mais vantajosa que os correspondentes processos separados. Estes métodos

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprimir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente.

Actualmente estão disponíveis vários métodos para tratamento de efluentes, podendo ser classificados principalmente em físicos, químicos e biológicos. A combinação destes para tratamento de um dado efluente vai depender muito dos objectivos a atingir no tratamento.

Para o tratamento de efluentes têxteis, a combinação de métodos mostra-se adequada, devido à presença de corantes que normalmente são resistentes à degradação nos sistemas convencionais de tratamento. Em geral, tem sido dado maior ênfase ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação electroquímica (Kunz *et al.* 2002).

A combinação de processos oxidativos avançados (AOPs), utilizando peróxido de hidrogénio, ozono, luz ultravioleta,  $\text{TiO}_2$  tem sido testados recentemente como alternativas aos processos de tratamento estabelecidos actualmente, com resultados promissores [(Kunz *et al.*, 2002) (Glaze *et al.* 1989)].

Processos físicos utilizando tecnologias de membranas combinadas principalmente com ozono também têm recebido especial atenção no final da década de 90 devido a possibilidade de reutilização da água recuperada (Tang e Chen 2002).

A combinação de processos biológicos (anaeróbios-aeróbios) também é útil, pois permite a descoloração efectiva do efluente principalmente quando estiverem presentes corantes azo no efluente.(Kunz *et al.*, 2002).

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Materiais

Todos os reagentes, com a exceção dos corantes, foram adquiridos à Merck (Darmstad, Alemanha) ou à Fulka (Buchs, Suíça) e são de qualidade analítica. O “Acid Green 27” (AG27) foi adquirido à Aldrich (Buchs, Suíça) e o “Acid Orange 7” (AO7) foi adquirido à Acros Organics (Geel, Bélgica). Os seus graus de pureza são 65% e 85%, respectivamente, tendo as respectivas soluções sido preparadas em conformidade com estes dados. A estrutura química dos corantes é mostrada na figura 1 do anexo e as suas principais propriedades na tabela.4.1 do anexo. Todas as soluções foram preparadas com água destilada (condutividade abaixo de 1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

### 4.2. Métodos

#### *4.2.1. Montagem Experimental*

Têm sido utilizadas várias metodologias para estudar a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos com ozono, incluindo corantes têxteis. Uma das metodologias mais utilizadas usa um sistema heterogêneo onde a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida é acompanhada de reacção química (Wu, 2008; Khadhraoui, 2009; Lopez, 2007). Nesta abordagem a constante cinética é estimada de acordo com a teoria de filme, após a identificação do regime cinético válido para essas condições particulares. Tem vindo a ser usada por Hoigné *et al.* (Hoigné *et al.* 1983) uma outra estratégia na qual o substrato em estudo e o ozono em fase aquosa são misturados e a concentração de ozono na fase líquida é seguida através de leituras da absorvância a 258nm ou através do método do índigo (Bader e Hoigné 1981). Kuo e Huang (Kuo e Huang, 1995) utilizaram um sistema semelhante aplicado à oxidação de clorofenóis, seguindo a concentração do reagente através de leituras da sua absorvância (Kuo, 1995). Recentemente foram utilizados sistemas de fluxo contínuo com paragem instantânea da reacção à saída do reactor (“Contínuos Quench Flow System”, CQFS) para estudar a oxidação por ozono de produtos farmacêuticos (Buffle *et al.* 2006) e corantes têxteis (Gomes *et al.*, 2010).

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

A metodologia utilizada no presente trabalho foi, no essencial, desenvolvida por Gomes *et al* (Gomes *et al*, 2010), tendo-se introduzido apenas ligeiras alterações.

A figura 4.1 ilustra a montagem experimental, que, resumidamente, é constituído por dois reservatórios (um para a solução saturada de ozono e outro para a solução do corante), uma bomba peristáltica multi-canal, um micro-reactor, e um copo onde se encontra o reagente que ao reagir a elevadíssima velocidade com o ozono residual termina instantaneamente a reacção. O iodeto de potássio provou apresentar estas características (Gomes *et al.*, 2010). O micro-reactor é um reactor tubular com enchimento de esferas de vidro, capaz de assegurar um escoamento muito próximo do tubular ideal e proporcionar tempos de passagem bastante baixos, da ordem dos 10 mili-segundos (ms).

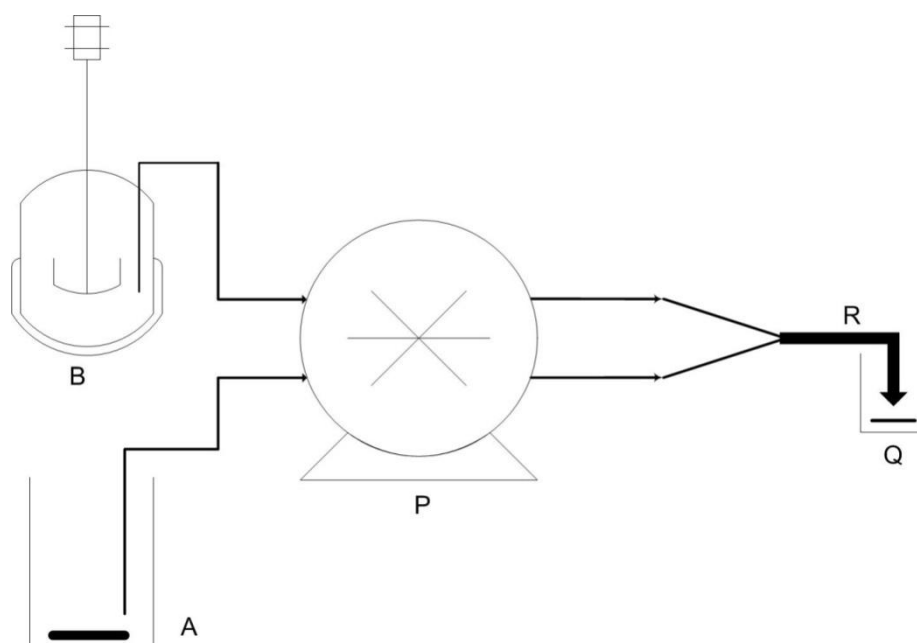


Figura 4.1 - Montagem experimental (A - corante sob agitação magnética; B - Vaso de absorção de ozono; P - Bomba peristáltica; R - Micro-reactor tubular; Q - Solução de paragem da reacção “Quenching solution”).

Para a produção de ozono foi utilizado um gerador da marca Fischer, modelo 520, (Bonn, Alemanha), alimentado com oxigénio seco. As soluções aquosas de ozono dissolvido foram preparadas borbulhando a mistura ozono/oxigénio em água destilada refrigerada (2-3.5 °C), previamente acidificada a pH 2.5 com solução de ácido sulfúrico (2.5 M), durante 15 a 30 min até à saturação. O absorvedor é um vaso fechado provido de um agitador mecânico. Nestas circunstâncias, a concentração de ozono mantêm-se praticamente constante durante 1 hora, o que permite realizar uma série de vários ensaios (5– 8), com pelo menos 3 réplicas.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

As soluções aquosas de corante foram preparadas dissolvendo as quantidades apropriadas de reagente (corante), considerando o seu grau de pureza, em água destilada ou em solução tampão. Noutros casos, após a preparação da solução de corante foi adicionado ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para ajustar o pH.

Para a realização dos estudos cinéticos foram utilizados micro-reactores tubulares com enchimento e diferentes volumes úteis. O reactor mais pequeno (50 $\mu$ L) consiste num tubo muito pequeno de polioximetileno (diâmetro interno: 2.5 mm; comprimentos: 20 mm; ligação Y) cheio com esferas de vidro de 1 mm de diâmetro de forma a assegurar uma boa mistura inicial das duas correntes reagentes (ozono e corante), reduzir o volume útil e assegurar um escoamento próximo do tubular ideal (“plug-flow”).

A bomba peristáltica de dois canais é usada para bombear ambas as soluções (ozono e corante) até à câmara de reacção e desta até à “quenching solution” de iodeto de potássio ou índigo.

A tubagem utilizada é feita de Tygon ST, a união em Y e a bomba peristáltica foram produzidas pela Ismatec (Glattbrugg, Suíça).

Após atingir o estado estacionário, a corrente de saída do reactor é colocada em contacto com uma camada finamente dispersa de KI colocada num copo de vidro sob agitação magnética, onde é acumulado progressivamente o produto da reacção até obter um volume de aproximadamente 50 mL (a saída do reactor é colocada sob o nível do líquido).

Foram realizados sempre ensaios em paralelos, usou-se índigo como “quenching solution” com vista a determinar a concentração de ozono à saída do reactor, e usou-se KI como “quenching solution” para seguir a concentração de corante à saída do reactor. De notar que a adição de tiosulfato de sódio à solução contendo agora o iodo e o corante residual permite a eliminação da cor do iodo, e a medida rigorosa da concentração de corante à saída do reactor. Uma solução correspondente sem corante foi usada como ensaio em branco.

O caudal volumétrico de cada canal, assim como o caudal global, foram medidos ao início de cada série de ensaios e verificou-se que a variação é inferior a 1%.

O volume útil de reactor mais pequeno é de 50  $\mu$ L, o que para um caudal volumétrico global entre 100 e 400 mL/min, permitiu a obtenção de tempos de passagem (equivalente ao tempo de reacção em reactores “batch”) entre 7.3 e 30 ms. Estes tempos de reacção muito pequenos provaram ser adequados para estimar as velocidades de reacção muito rápidas entre as moléculas de corante e o ozono. Os valores obtidos são mais pequenos que os reportados por outros autores que também utilizaram uma montagem experimental semelhante para estudar a oxidação de produtos farmacêuticos (Buffle *et al.*, 2006).

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Foram utilizados reactores de maiores volumes (125  $\mu\text{L}$ , 250  $\mu\text{L}$ , 500  $\mu\text{L}$ , 1500 e 4500  $\mu\text{L}$ ) de forma a estudar reacções mais lentas. As temperaturas foram medidas à saída do reactor.

Para cada corante foram realizadas varias séries de ensaios com diferentes valores de pH e diferentes concentrações de corante. Cada série de ensaios, por sua vez, compreende quatro ou mais pontos correspondendo a diferentes tempos de reacção. Cada ponto representa a média de três determinações do corante e ozono.

Foram também realizadas experiências com varredor de radicais, de forma a avaliar a contribuição dos radicais hidroxilo na destruição da cor.

Dada a complexidade do sistema reaccional (vários pontos susceptíveis de serem atacados pelos reagentes; presença de ozono e radicais hidroxilo, reacções secundárias, etc) e a dificuldade em manter um dos reagentes em franco excesso (por forma a ser considerado constante) sem deficit do outro, levou-nos a optar por utilizar o método das velocidades iniciais para determinar as velocidades. Além do exposto, este método fornece o valor da velocidade para as condições iniciais, onde as concentrações dos reagentes estão perfeitamente definidas e não há subprodutos presentes. No presente trabalho as concentrações de ozono variaram entre 114 e 337  $\mu\text{M}$  (5.5 e 16.2 mg/L) e 30 e 60  $\mu\text{M}$  para o corante. A relação entre o ozono e o corante garante que o ozono esteja presente em excesso durante o período da reacção.

De forma a calcular a velocidade inicial de reacção foram efectuadas séries de ensaios, os dados retirados foram ajustados a uma função e foi calculada a derivada da função no ponto zero. Os dados experimentais foram ajustados pela função  $y = y_{\infty} + y_0 \exp(-kt)$  que foi utilizada por Gomes *et al.* (Gomes *et al.*, 2010) para ajustar os dados e retirar a velocidade inicial de reacção.

### 4.2.2. Métodos Analíticos

O desaparecimento da cor dos corantes foi determinado seguindo a absorvância ao comprimento de onda máximo no visível ( $\lambda_{\text{Max}}$ ) do corante na solução de KI após a redução do iodo com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) de forma a assegurar que não há praticamente nenhuma interferência na medição da absorvância do corante: o mesmo não acontece com o índigo, mesmo nos casos em que a banda de absorvância não coincide com o azul.

A concentração de ozono na solução aquosa foi determinada utilizando o método do índigo, seguindo, no essencial, os procedimentos descritos na literatura (Bader e Hoigné 1981), apenas com ligeiras alterações (Gomes *et al.*, 2010).

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

A montagem experimental associada ao procedimento analítico garante uma repetibilidade perto de 5%, apesar dos muito pequenos tempos de reacção estudados.

## 5. Resultados e Discussão

O presente trabalho tem por objectivo a avaliação do efeito do pH do meio reaccional sobre a velocidade e a eficiência de remoção de cor através de ozono. Os ensaios foram realizados em meio homogéneo, partindo de soluções aquosas de corante e ozono. Com vista a conferir estabilidade à solução saturada de ozono, o seu pH foi ajustado a cerca de 2,5, com ácido sulfúrico diluído. O pH final é determinado pelo pH da solução padrão do corante. Uma parte do trabalho trata das velocidades de remoção de cor, usando um só corante, outra parte analisa a velocidade para mistura de dois corantes. O impacto da introdução de sal (NaCl) também foi avaliado, tendo em conta a presença deste composto nos efluentes reais da indústria têxtil.

### 5.1 Velocidade de Oxidação de Corantes Individuais

Para esta parte do trabalho foram escolhidos dois corantes já anteriormente estudados por Gomes *et al.* (Gomes *et al.*, 2010), que são o “acid green 27” (AG27), de natureza antraquinónica, e o “acid Orange 7” (AO7) com um grupo azo. No trabalho de Gomes *et al.* (2010) a velocidade de remoção de cor pelo ozono foi avaliada a pH=2,5, e em presença de um varredor de radicais, onde o ozono molecular predomina. No presente trabalho pretende-se estender o estudo à gama de pH 2,5-10, com vista a avaliar a importância da presença crescente de radicais hidroxilo no meio reaccional.

Foram utilizadas soluções de corantes com concentrações de 15 e 30  $\mu\text{M}$  com o pH controlado através de soluções tampão de forma a avaliar a influência do pH na velocidade de oxidação do corante. De forma a avaliar a contribuição dos radicais na velocidade da reacção foram também levadas a cabo experiências em que foi utilizado um varredor de radicais (álcool tert-butílico).

De forma a seguir a concentração de corante nas soluções, foram traçados espectros de absorvância de ambos os corantes (AO7 e AG27) individualmente, bem como da mistura equimolar dos corantes (figura 1), onde se pode verificar que ambos os corantes apresentam espectros com picos bem definidos e susceptíveis de serem seguidos na mistura. Foram identificados os comprimentos de onda de absorvância máxima (485 nm para o AO7, e 604 nm para o AG27). De forma a avaliar a aplicabilidade da Lei de *Lambert-Beer* foram traçados espectros de várias soluções dos mesmos corantes com diferentes concentrações e confirmou-se que este princípio é válido para a utilização no cálculo da concentração das soluções obtidas experimentalmente.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Na medição do ozono presente nas soluções de AG27 obtidas experimentalmente através do método do índigo (Bader e Hoigné, 1981) foi necessário introduzir uma correção uma vez que este método também se baseia na alteração de cor da solução (de índigo), e, como ao comprimento de onda máximo de absorvância do índigo (611nm), o AG27 ainda tem uma absorvância considerável, foi medida a absorvância do corante a 611 nm, calculada a sua contribuição para a absorvância da solução de índigo, e tida em conta de acordo com a aditividade da Lei de *Lambert-Beer* no cálculo da concentração de ozono.

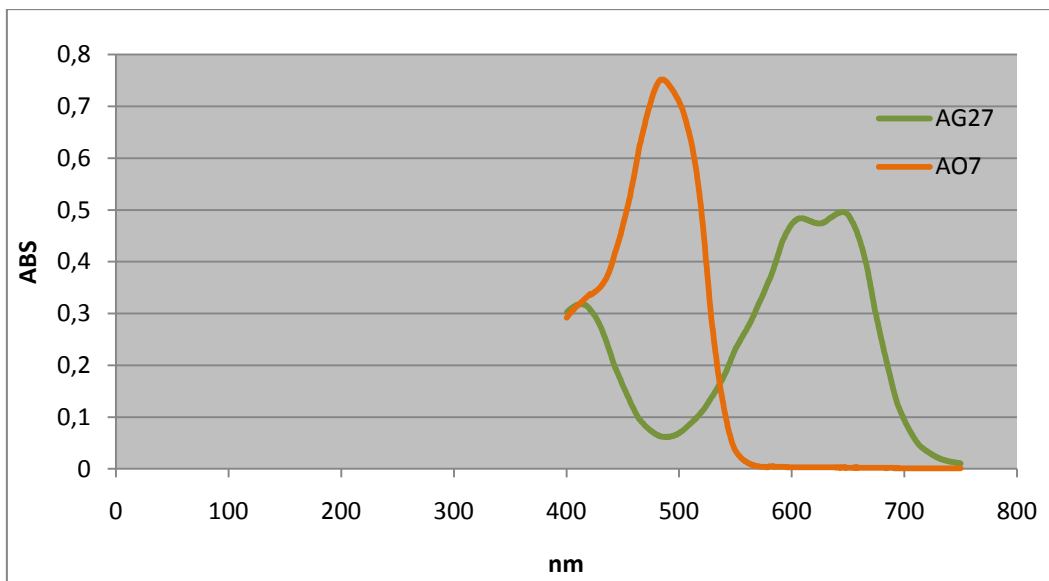


Figura 1-Espectro do corante AO7 e do corante AG27,com concentrações 30 $\mu$ M

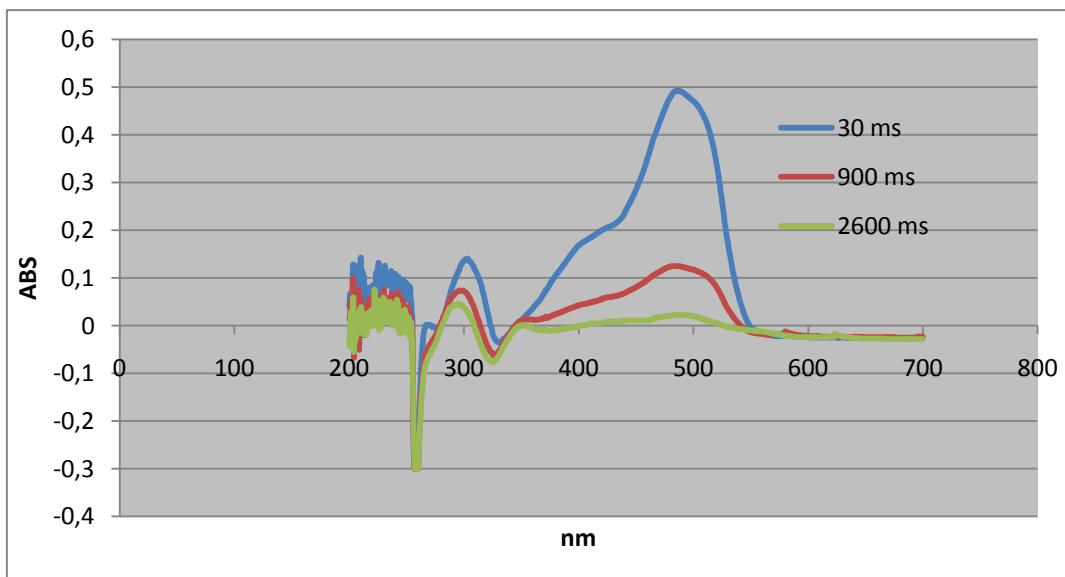


Figura 2-Espectro de absorção referente ao corante AO7 quando submetido a diferentes tempos de descoloração

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

A figura 2 representa os espectros que reflectem o comportamento de uma amostra de corante AO7 submetida ao tratamento com ozono a pH=2.5 e T=6°C, para diferentes tempos de reacção. Como se pode verificar, o pico de absorção continua a 485nm, o que permite seguir sem dificuldades a concentração do corante (mais precisamente, o/s grupo/s funcional/ais responsáveis pela cor). Assim, torna-se possível retirar a concentração correspondente aos diferentes tempos de reacção, através da aplicação da Lei de *Lambert-Beer*. A diminuição de absorvância verificada é devida ao efeito do ozono nas estruturas químicas responsáveis pela absorção da radiação visível.

Nas figuras 3 e 4 apresentam-se os perfis para o corante e o ozono numa série de ensaios com o corante AG27 a pH 2,5. A concentração de ozono foi calculada através do método do índigo. Na figura 4 é possível verificar a diminuição da concentração de ozono, como seria de esperar, uma vez que este está a reagir com o corante; apesar do elevado consumo, também se mostra que o ozono está presente em quantidade suficiente para assegurar que a reacção pode prosseguir. Relativamente ao corante, há uma remoção de 87,5 %, enquanto a diminuição do ozono é da ordem dos 27 %. Os dados referentes a este estudo encontram-se em anexo na tabela 5.1.

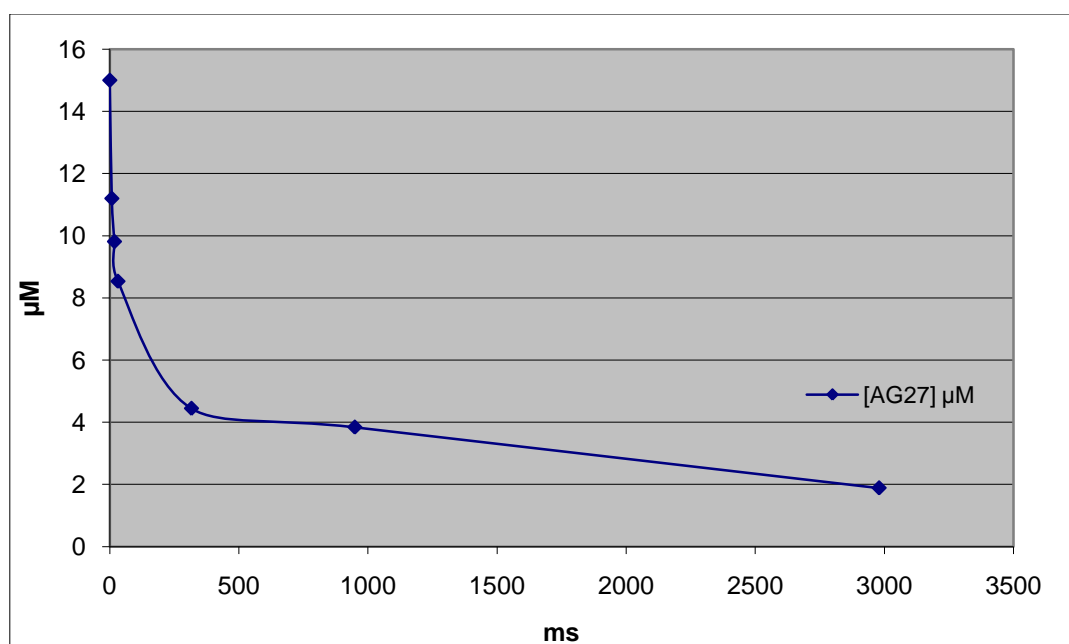


Figura 3-Perfil temporal da concentração de AG27 a pH 2.5

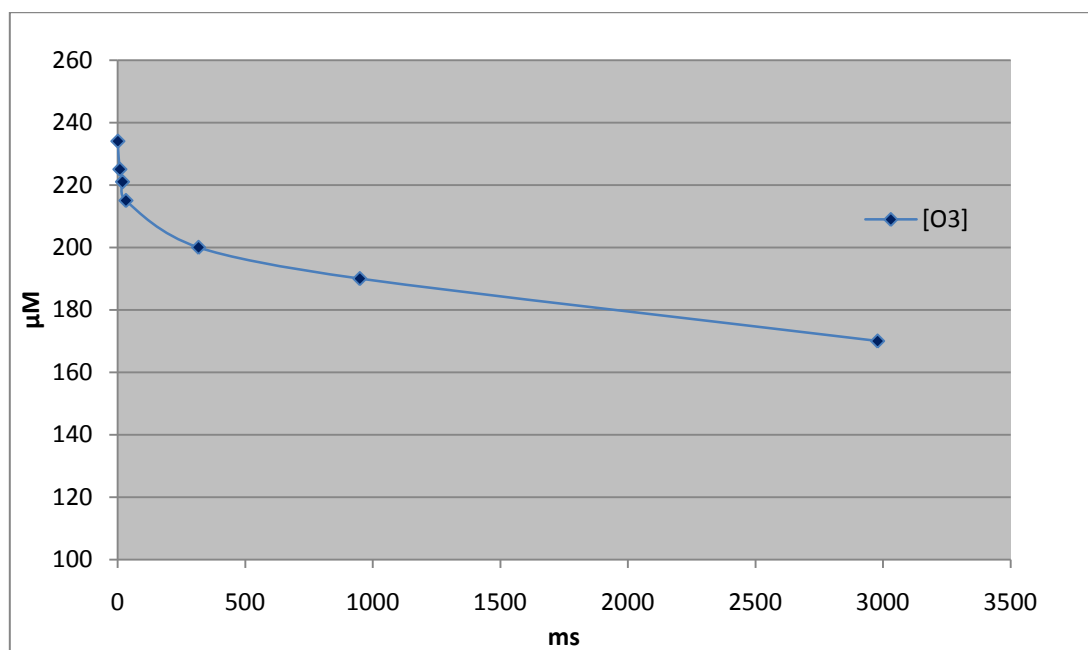


Figura 4-Perfil temporal da concentração de ozono para o corante AG27 a pH 2.5

A determinação da estequiometria apresenta alguma incerteza, mas vários ensaios a pH 2,5 com os corantes AO7 e AG27 indicam que os valores são da ordem dos 3–5 moles de ozono por mole de corante destruído nestas condições..

Com vista a avaliar a repetibilidade do procedimento experimental foram realizadas três séries de experiências nas mesmas condições operacionais utilizando o corante AG27, que tinha apresentado num estudo anterior uma das maiores velocidades de reacção, garantindo assim que o sistema é avaliado nas condições mais exigentes.

Na figura 5 representa-se a evolução da concentração do corante AG27 para diferentes tempos de passagem, na escala dos milissegundos, e para três séries de ensaios. Tendo em conta a escala de tempo estudada, decorrente da elevada velocidade de reacção, os resultados obtidos evidenciam a fiabilidade do método utilizado.

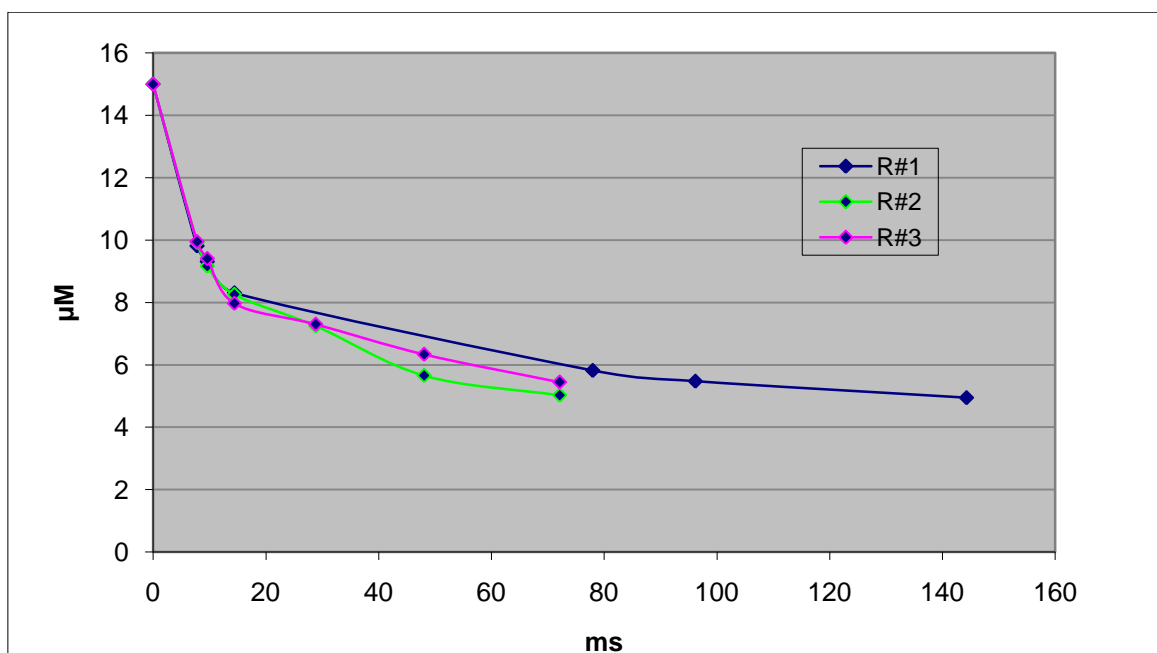


Figura 5-Perfil temporal da concentração de AG27, em três séries de ensaios.

De facto, comparando os ensaios dois (R#2) e três (R#3), que foram realizados a temperaturas semelhantes (15°C e 12°C respectivamente) verifica-se uma diferença inferior a 3%. O ensaio R#1 foi realizado a uma temperatura inferior, daí a diferença observada (Os dados experimentais utilizados encontram-se em anexo na tabela 5.2). Uma vez garantida a fiabilidade do método experimental, procedeu-se ao estudo do efeito do pH para os corantes individuais.

No presente estudo utilizou-se o método das velocidades iniciais para estimar as velocidades de reacção. Para este efeito, os dados experimentais foram previamente ajustados a uma equação do tipo  $y = a \times e^{-bt} + c$ , em que a, b e c são parâmetros ajustáveis pelo programa de ajuste. A figura 6 ilustra a bondade do ajuste para os dados de uma série correspondente ao corante AO7 com concentração inicial de 15 μM e pH de 5.

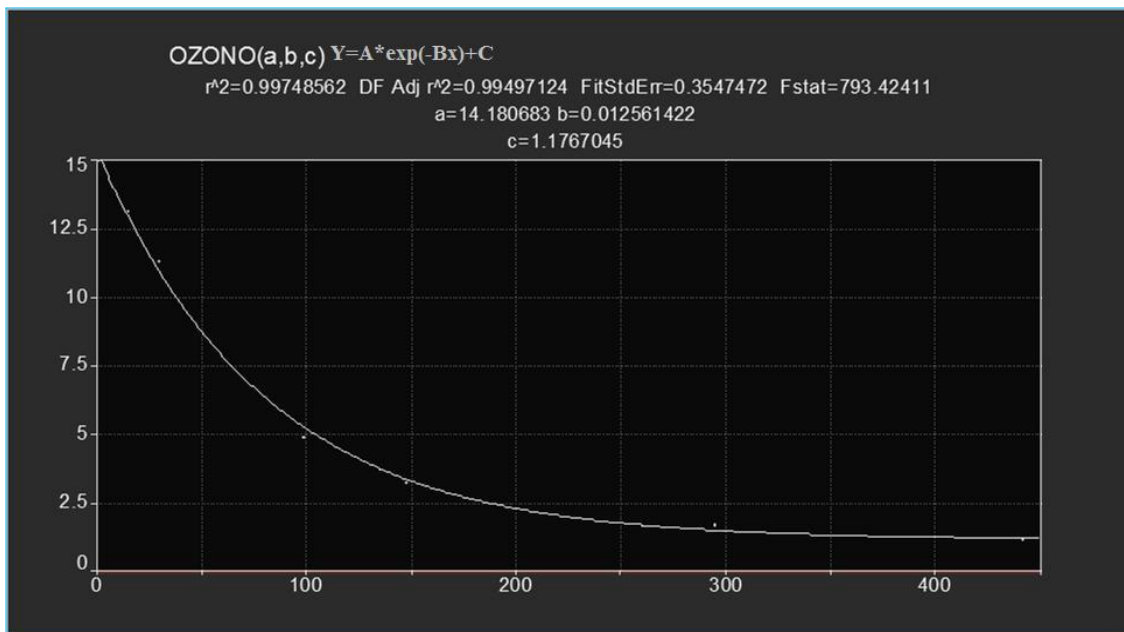


Figura 6-Ajuste dos dados correspondentes a um ensaio realizado com AO7 a pH=5

A qualidade do ajuste depende dos dados experimentais obtidos, mas, em geral, é bastante boa. Após o ajuste dos dados experimentais à equação acima referida, determina-se a velocidade inicial para as condições iniciais de concentração de corante e ozono.

Para o presente estudo seleccionaram-se dois corantes, AO7 e AG27, com base nas velocidades de descoloração que apresentam face ao ozono. Já foi evidenciado por Gomes *et al.* (2010) a diferença de velocidade de descoloração entre os dois corantes em estudo quando expostos às mesmas condições reaccionais e pH 2,5. A figura 7 ilustra a evolução da concentração observada para os dois corantes tratados individualmente, em meios reaccionais semelhantes, onde se confirma que as velocidades são bastante diferentes. (Os dados experimentais utilizados encontram-se em anexo na tabela 5.3). As velocidades são  $0.096$  e  $0.650 \text{ mM} \times \text{s}^{-1}$  respectivamente.

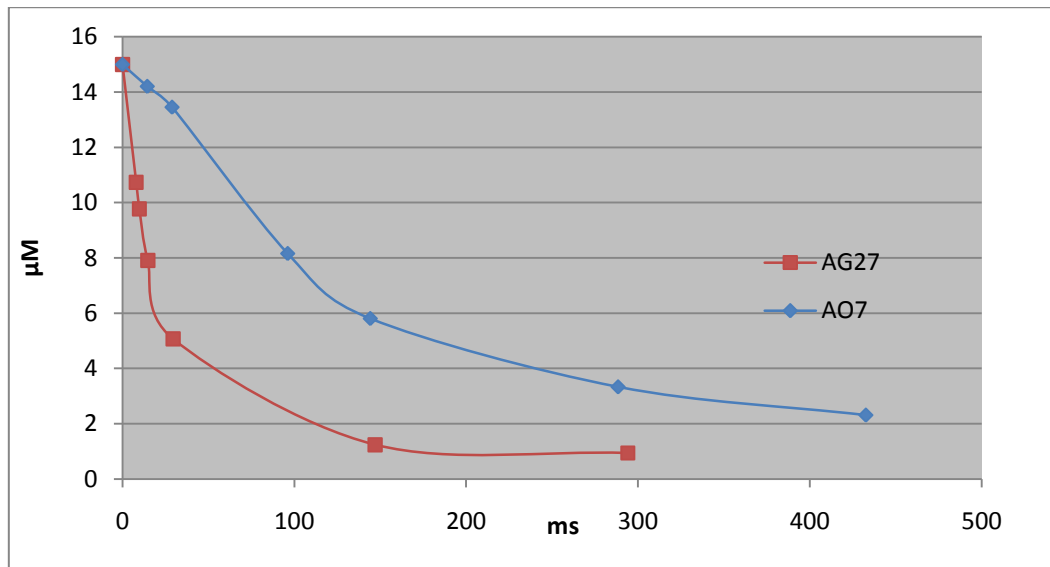


Figura 7-Comparação das velocidades de reacção experimentais dos corantes estudados a pH 3

### 5.1.1. Influência da Concentração na Velocidade de Descoloração

De forma a estudar a influência da concentração de corante na velocidade de reacção seleccionou-se o corante que apresentou maior velocidade e seguiu-se o perfil de duas soluções com concentrações diferentes (15 e 30 μM) em meios reaccionais semelhantes (pH 2,5). Na figura 8 apresentam-se os resultados (ver Tabela 5.4 em anexo), a partir dos quais se determinaram as velocidades iniciais, de acordo com o procedimento acima descrito. Verifica-se, tal como esperado, que a velocidade aumenta de 0,825 μM×s<sup>-1</sup> para 1,165 μM×s<sup>-1</sup>, quando a concentração inicial de corante passa de 15 μM para 30 μM. De referir que as concentrações iniciais de ozono não eram exactamente as mesmas. Num estudo anterior (Gomes *et al.*, 2010) tinha-se verificado que as ordens de reacção relativamente às concentrações de ozono e corante eram da ordem da unidade.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

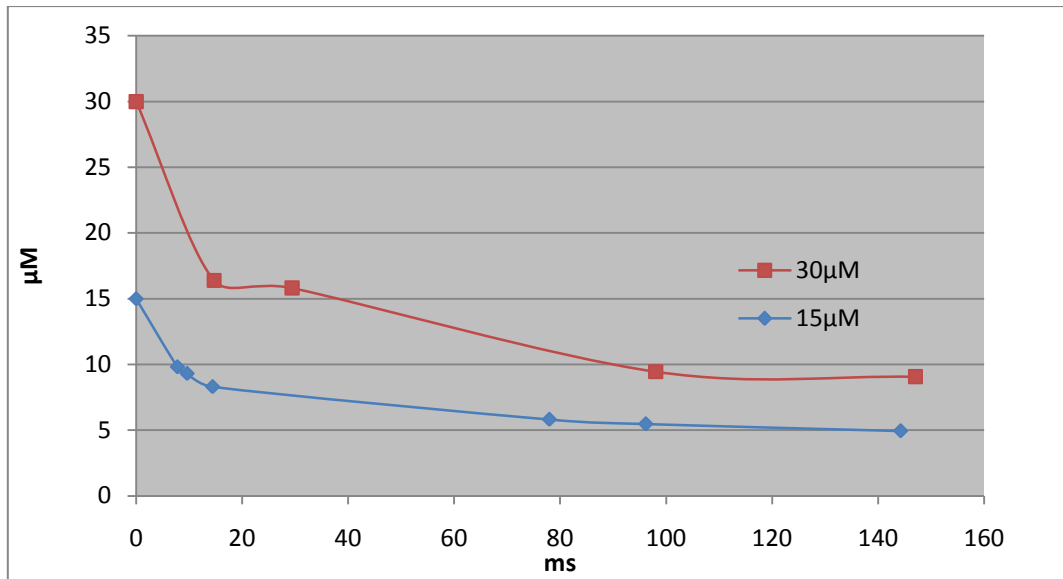


Figura 8-Perfil temporal da concentração de soluções de concentrações diferentes de AG27 a pH 2.5

### 5.1.2 Influência do pH na Velocidade de Descoloração

Foram realizadas séries de ensaios para o corante A07 em que apenas se variou o pH do meio reaccional, tendo-se obtido os dados representados na figura 9 (Os dados experimentais utilizados encontram-se em anexo na tabela 5.5)

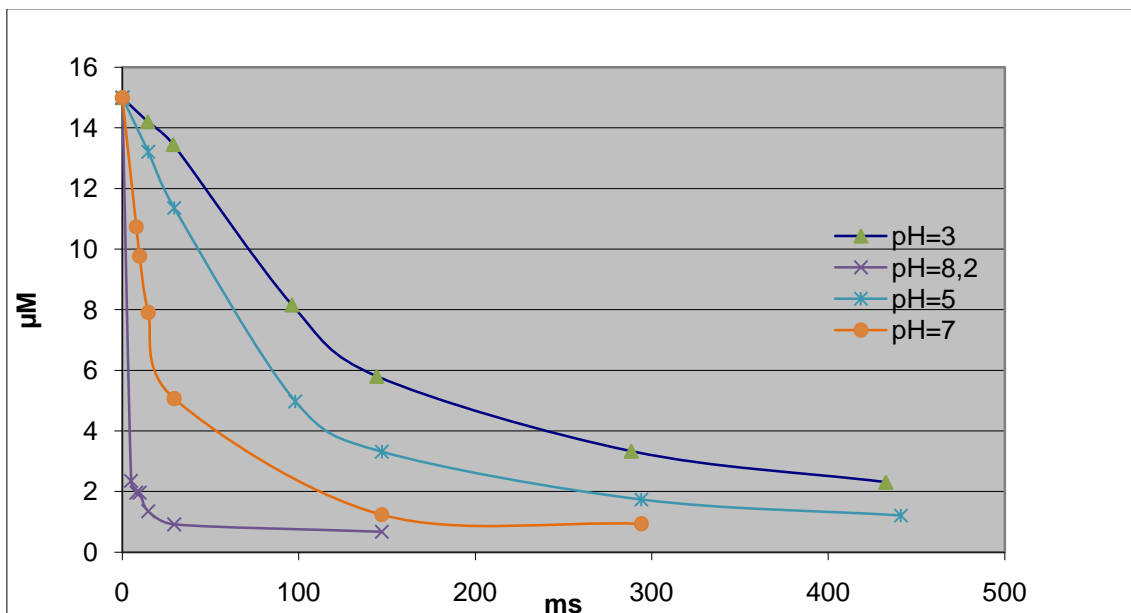


Figura 9-Perfil temporal da concentração de A07 para diferentes pH

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

O grau de descoloração aumenta drasticamente com o aumento do pH de 3 para 8,2. De facto, a velocidade inicial aumentou de  $-0.096$  para  $-9,01 \mu\text{M}\times\text{s}^{-1}$  com o aumento do pH de 3 para 8,2. Assumindo uma cinética de 2ª ordem (1ª ordem para cada um dos reagentes), determinou-se a constante de velocidade de reacção para as várias séries de ensaios a pH diferente (Tabela 1). Os valores aumentaram de  $2.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para pH = 3 até  $4.68 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para pH = 8,2, evidenciando a forte contribuição dos radicais hidroxilo para a velocidade global observada. Em termos de percentagem de descoloração, verifica-se que para um tempo de passagem de 144 ms, esta aumentou de 61.26% para 95.5 % (tabela 1). Verifica-se ainda que o aumento da conversão e da velocidade não é uniforme ao longo da gama de pH. De facto, a conversão aumenta de forma mais acentuada entre pH=5 e pH=7. De acordo com a literatura consultada, é entre o pH=5 e o pH=6 que se situa a zona crítica a partir da qual os radicais hidroxilo se tornam os oxidantes predominantes (Gurol *et al.*, 1984).

pH	T(°C)	Vel. Inicial( $\mu\text{M}\times\text{s}^{-1}$ )	k( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	Descoloração a t=144 ms (%)
3	15	-0.096	$-2,70 \times 10^4$	61,3
5	15	-0.167	$-4.98 \times 10^4$	77,9
7	16	-0.51	$-1.47 \times 10^5$	91,7
8,2	12	-9,01	$-4.68 \times 10^6$	95,5

Tabela 1-pH, velocidade Inicial, e % de descoloração do AO7 para vários pH estudados

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Alguma flutuação nas temperaturas dos ensaios não tem um efeito muito significativo, já que a energia de activação destes processos é relativamente baixa (30 kJ/mole, citado em Gomes *et al.*, 2010).

A figura 10 permite-nos comparar o consumo de ozono durante a descoloração de soluções de AO7 15 $\mu$ M a pH diferentes. Quando o ensaio é realizado pH 7 a velocidade de consumo de ozono e a sua extensão aumentam consideravelmente, uma vez que nesta gama de pH a reacção é controlada pela via indirecta (via radicais hidroxilo), aumentando a velocidade da reacção mas diminuindo a eficácia da remoção de cor por mole de ozono. A 300 ms, por exemplo, a estequiometria aumenta de cerca de 5 para cerca de 8, quando o pH aumenta de 5 para 7.

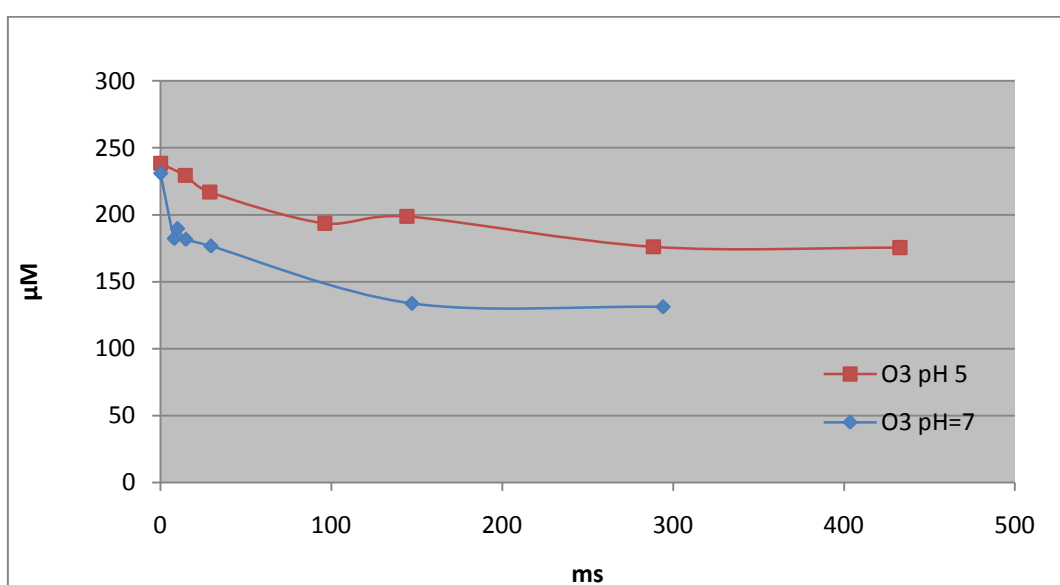


Figura 10-Perfil temporal da concentração de ozono em ensaios realizados com AO7 15  $\mu$ M a pH 5 e a pH 7

Estes resultados podem ser explicados pelo aumento da concentração de radicais hidroxilo intervenientes na reacção. Segundo Staelin e Hoigné (Staelin e Hoigné, 1985), por cada unidade de pH incrementada a velocidade de formação de radicais hidroxilo pode aumentar num factor de dez; por outro lado, a literatura também indica que a velocidade de reacção envolvendo o ataque dos radicais hidroxilo é  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápida que a correspondente velocidade para o ozono molecular (Munter 2001). Poderão apontar-se várias razões para a constante cinética obtida no presente estudo não variar na magnitude acabada de referir: (i) apesar do aumento da quantidade de radicais com o aumento do pH acima referido, o valor absoluto da concentração de radicais depende do valor de partida, que pode ser baixo; (ii) a eficiência de descoloração pelo ozono molecular e pelos radicais hidroxilo é, com certeza, diferente; a reacção por via radicalar perde especificidade e o ataque não é apenas efectuado nos grupos cromóforos. De facto, avaliando a estequiometria da reacção (moles de  $O_3$  consumidas/ mole de corante (cor) destruídas) para o presente estudo verificou-

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

se que esta aumenta com o pH. De facto, a estequiometria acumulada da reacção para pH 5 é de cerca de 5 moles de  $O_3$ /mole de AO7 enquanto para pH 7 é de cerca de 8 moles de  $O_3$ /mole de AO7, o que significa que apesar de a reacção ser mais rápida está a ocorrer uma perda de selectividade.

Na figura 11 representam-se os dados obtidos numa série de ensaios a pH =10,5 (ajustado com NaOH). Ao cabo de apenas 14 ms, o valor da concentração de corante desceu de 15  $\mu\text{M}$  para 2  $\mu\text{M}$ , permanecendo sem alterações significativas para tempos de passagem mais elevados, eventualmente em consequência do esgotamento do ozono molecular. No entanto, é de realçar a elevadíssima velocidade de descoloração para o pH 10,5, o que está de acordo com a informação disponível na literatura (Lopez *et al.*, 2007 ;Gurol *et al.*, 1984)

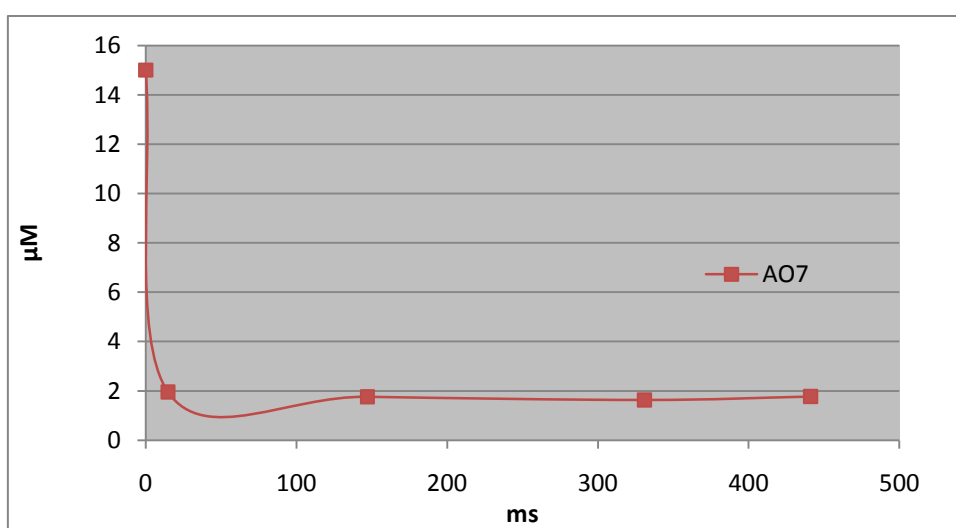


Figura 11-Perfil temporal da concentração de AO7 para pH 10.5

A figura 12 representa dados experimentais correspondentes para pH 8.2 (com tampão) onde se confirma um comportamento semelhante com velocidades de oxidação iniciais bastante elevadas (Os dados experimentais encontram-se representados em anexo na tabela 5.6).

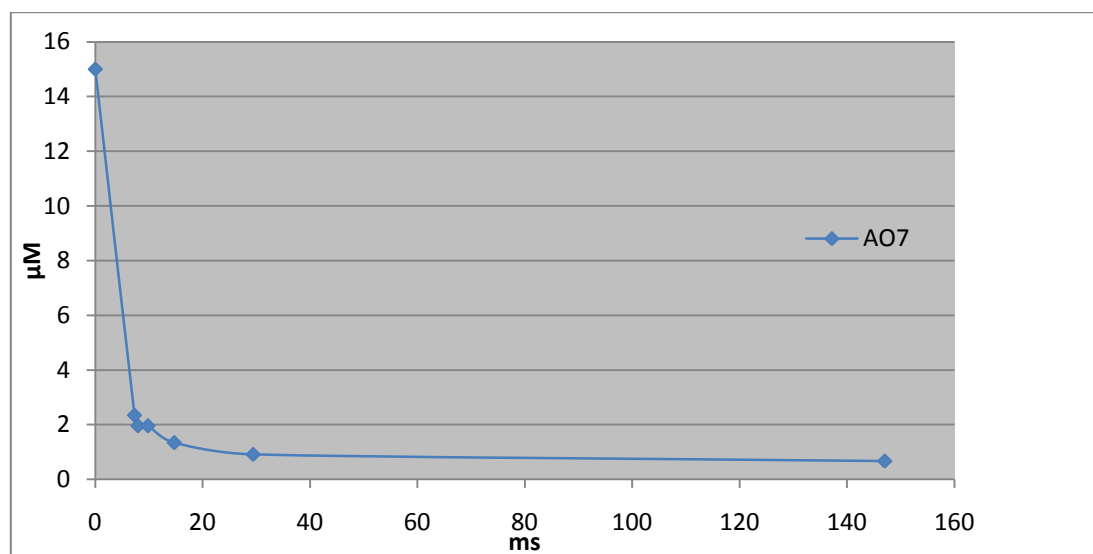


Figura 12-Perfil temporal da concentração de AO7 para pH 8.2

### 5.2. Velocidade de Oxidação de Misturas de Corantes

Nesta secção estuda-se o comportamento de misturas de dois corantes, numa primeira tentativa de simulação de um efluente industrial. Para este efeito, usou-se uma mistura equimolar dos corantes em estudo (AO7 e AG27) e em alguns ensaios, NaCl, fazendo-se variar as concentrações e o pH.

Procedeu-se de forma semelhante à utilizada no caso dos corantes estudados individualmente. Inicialmente, foram traçados espectros onde se pode verificar que os corantes respeitam a Lei de *Lambert-Beer* e continuam a apresentar picos bastante distintos mesmo quando misturados, o que torna possível a quantificação da concentração de cada corante na mistura utilizada (ver figura 13).

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

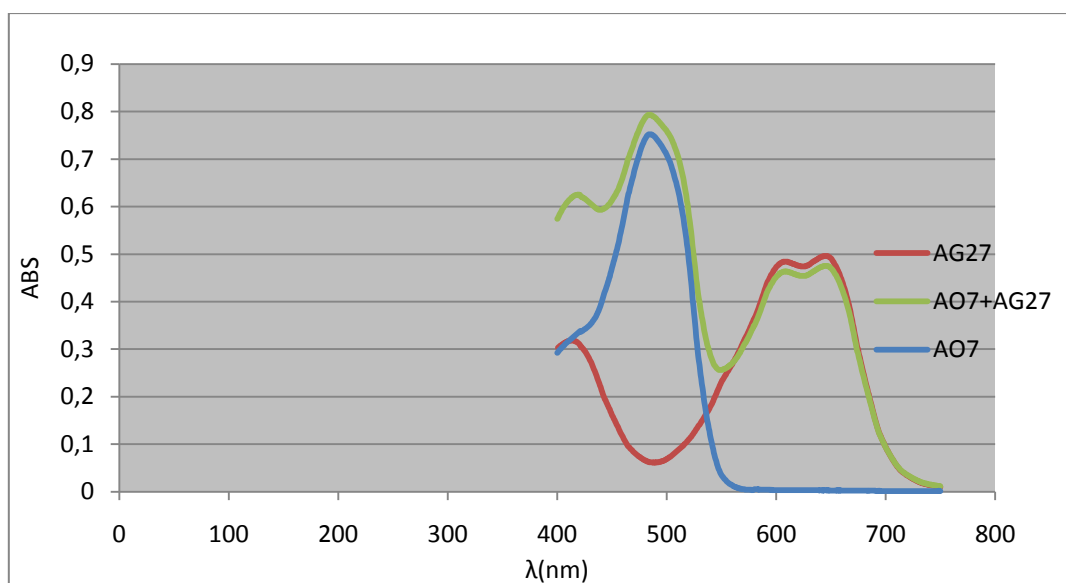


Figura 13-Espectro de absorção do corante AO7 com concentração de 15  $\mu\text{M}$ , do corante AG27 com concentração de 15  $\mu\text{M}$  e da mistura de ambos os corantes

### 5.2.1 Velocidade de oxidação relativa dos corantes

Na figura 14 pode verificar-se que, tal como verificado nas experiências realizadas com os corantes individualmente, o AG27 apresenta uma velocidade de descoloração superior ao AO7, em ensaios a pH 2,5. Foram estudadas outras condições experimentais que parecem indicar que quando o pH se desloca para a gama alcalina as velocidades dos dois corante se aproximam (ver em anexo Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 e tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, correspondentes aos pH=2.5, pH=3, pH=7 e pH= 8.2). A variabilidade registada em alguns ensaios e a importância do assunto requerem trabalho suplementar.

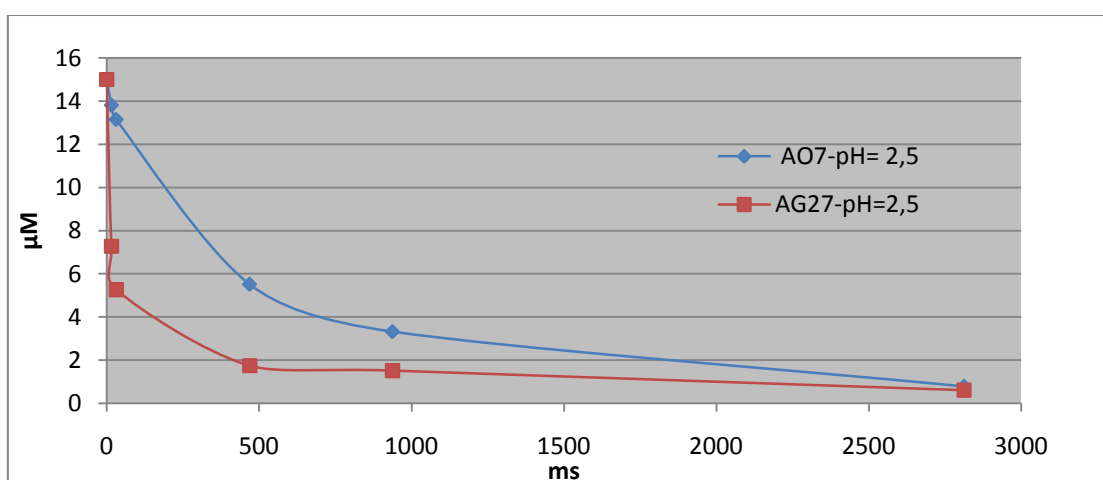


Figura 14-Perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH=2.5

## 5.2.2. Efeito do pH na velocidade de oxidação dos corantes quando misturados

Quando comparadas as velocidades de descoloração a diferentes pH, pode-se verificar que estas também seguem a tendência já verificada no estudo realizado com os corantes individualmente, isto é, a velocidade de reação aumenta com o aumento do pH. Na figura 15 ilustram-se os resultados a pH 5 e 7. Na figura 16 comparam-se os comportamentos, contrastando séries de ensaios a pH 2,5 e pH 7, que ilustram claramente o efeito positivo do pH sobre a velocidade. Mais importante, a pH 7 os dois corantes reagem praticamente à mesma velocidade. Este resultado é muito importante já que nos efluentes industriais podem estar em presença vários corantes.

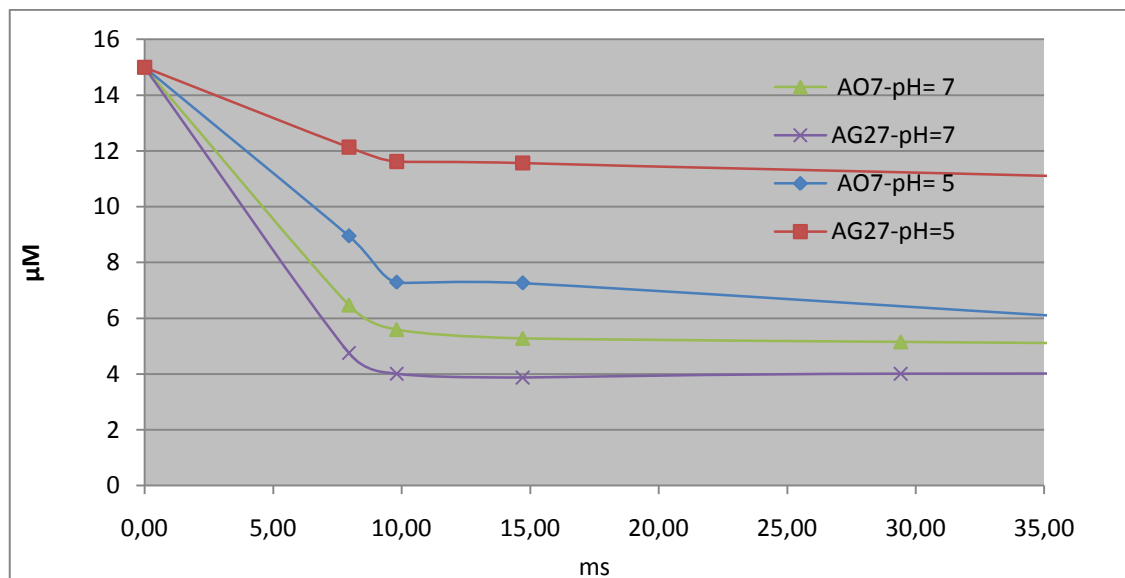


Figura 15-Perfil temporal da concentração do A07 e de AG27 quando misturados a pH=5 e a pH=7

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

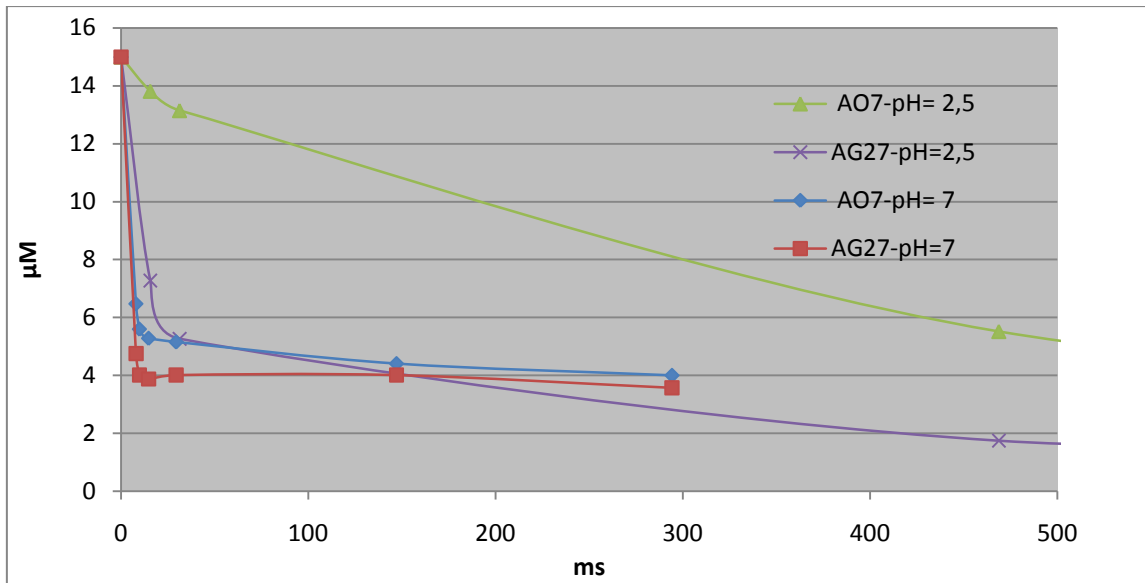


Figura 16-Perfil temporal da concentração do AO7 e de AG27 quando misturados a pH=2.5 e a pH=7

### 5.2.3. Efeito da adição de sal (NaCl) na velocidade de oxidação dos corantes quando misturados.

A adição de sal ao meio reaccional a pH alcalino traduziu-se numa velocidade de descoloração inicial elevada, mas com valores residuais de corante ainda muito significativos, conforme se ilustra na figura 17. O consumo do ozono é muitíssimo elevado, o que se traduz por uma baixa eficiência na utilização do ozono. Pensa-se que uma parte do ozono se consome rapidamente na oxidação do Cl, mas o assunto merece ser estudado com maior profundidade.

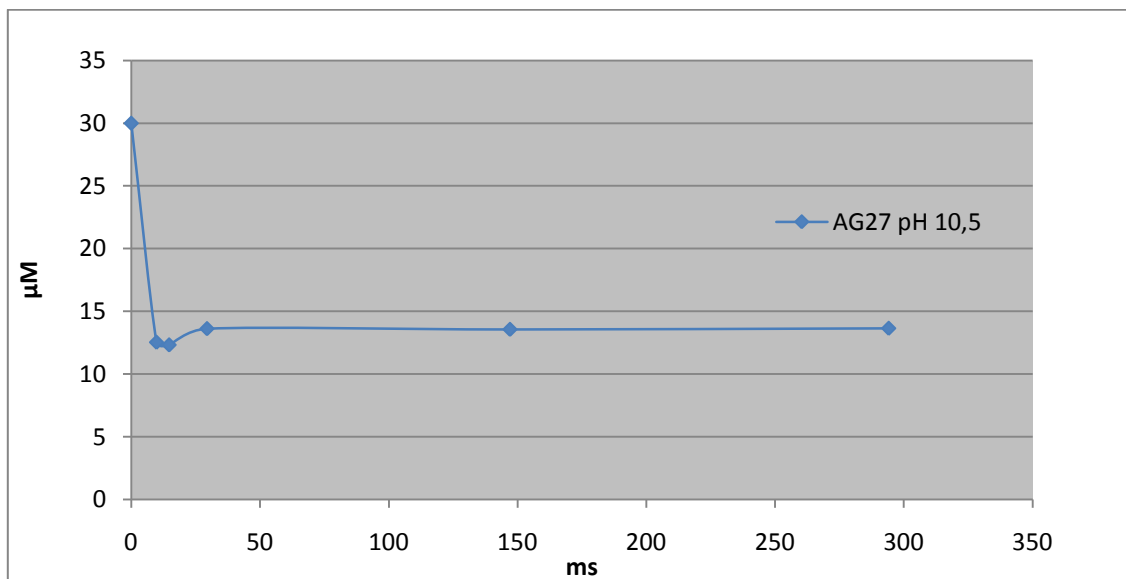


Figura 17-Descoloração do AG27, a pH 10,5 na presença de 5 g/L de sal.

## 6. Conclusões e Perspectivas de Trabalho Futuro

Com o presente trabalho estudou-se o efeito do pH do meio reaccional sobre a velocidade e a eficiência de descoloração dos corantes A07 e AG27 pelo ozono. A pH ácido (pH cerca de 2,5), em que predomina o ozono molecular, o corante AG27 apresenta uma velocidade de descoloração várias ordens de grandeza superior ao corante A07. No entanto, em qualquer dos casos, as velocidades de descoloração são extremamente elevadas. A pH alcalino, o meio reaccional é constituído por ozono molecular e radicais hidroxilo, para além do corante. Operando com soluções tampão fosfato, verificou-se um aumento acentuado da velocidade de remoção de cor do corante A07 com o aumento do pH na gama 3–8. A constante de velocidade de reacção aumentou de  $2,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  para  $4,7 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Simultaneamente assistiu-se a uma perda de eficiência de remoção de cor do sistema reaccional, já que a quantidade de ozono necessário para obter remoção de cor passou de cerca de 5 moles ozono/mole de corante a pH 3 para 8 moles de ozono/mole de corante a pH 8. Este resultado é compatível com a elevada participação na reacção dos radicais hidroxilo, produzidos por decomposição do ozono molecular e outras reacções secundárias, que são muito menos selectivos, atacando indiscriminadamente diversas estruturas químicas, baixando a eficiência de remoção de cor. Relativamente aos ensaios realizados com misturas de corantes, os resultados sugerem que a pH ácido que se devem manter as diferenças nas velocidades de reacção dos dois corantes individuais, mas a pH alcalino as duas velocidades se aproximem bastante. Resultados preliminares relativos à influência da presença de sal (NaCl) no meio sugerem que há uma perda adicional da eficiência do ozono.

Apesar do presente trabalho ter fornecido respostas interessantes, registaram-se algumas incertezas que requerem clarificação futura, nomeadamente: (i) estudar o comportamento de misturas de dois ou mais corantes a pH alcalino, avaliando a velocidade de cada um e a estequiometria global; (ii) Confirmar o efeito negativo da introdução de NaCl no meio reaccional; (iii) estender os estudos a outros produtos auxiliares das soluções de tingimento.

## 7. Bibliografia Consultada

Abrahart, E. *Dyes and their Intermediates*, 1ª Edição. Pergamon Press. : Braunschweig., 1968.

Allen, R L M. *Colour Chemistry*. Pitman press, 1971.

Arslan, I., Balcioglu , I.A. “Effect of common reactive dye auxiliaries on the ozonation of dyehouse effluents containing vinylsulphone and amino chlorotriazine dyes.” *Institute of Environmental Sciences, Bogazifi University*, 2000: 61-71.

Avramescu S., Mihalache N., Bradu C., Neata M., Udrea I. “Catalytic Ozonation of Acid Red 88 from Aqueous Solutions.” 2009.

Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. “Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent.” *Chemosphere* 55 , 2004: 35–43.

Bader, H., e J. Hoigné. “ Determination of ozone in water by the indigo .” *Water Res.* 15, 1981: 449-456.

Buffle M.C., Schumacher J., Salhi E., Jekel, M., Gunten U. “Measurement of the initial phase ozone decomposition in water by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation.” *Water Res.* 40, 2006: 1884-1894.

Cardoso M.H., Ramalho P. “ Biodegradação de corantes de efluentes têxteis por leveduras. .” *FW-Science*, 2004.

Carey, J. H. “An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater.” *A Symposium on Advanced Oxidation Process for*. Toronto, Canada., 1990.

Carliell C.M, Barclay S.J, Naidoo N., Buckley C.A, Mulholland D.A, Senior E. “Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions.” *Water (SA)* 21, 1995: 61-69.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

- Demirev A., Nenov V. "Ozonation of Two Acidic Azo Dyes with Different Substituents." *Ozone: Science and Engineering*, 27, 2005: 475–485.
- Dos Santos A. B., Cervantes F. J., Van Lier J. B. "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology." *Bioresour. Technol.* 98, 2007: 2369-2385.
- Esplugas S., Gimenez E., Contreras S., Pascual E., Rodríguez M. "Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation." *Water Research* 36 , 2002: 1034–1042.
- Geadá, Oriana Maria Ribeiro Neves Duarte. "Remoção de Corantes Textéis Utilizando Resíduos Agrícolas ." *Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente* . Porto, 2006.
- Glaze W. H., Kang Joon-Wun. "Advanced Oxidation Processes. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor." *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 1989: 1573-1580.
- Gökçen, F., Özbelge, T., A. "Enhancement of biodegradability by continuous ozonation in Acid Red-151 solutions and kinetic modeling." *Chemical Engineering Journal* 114, 2005: 99-104.
- Gottschalk, C., Libra, J. A., Saupe, A. *Ozonation of Water and Waste Water*. weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- Gürol M. D., Nekkouh S. "Kinetic Behavior of Ozone in Aqueous Solutions of Substituted ." *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 23, 1984: 54-59.
- Hassemer M., Sens M. "Tratamento do Efluente de Uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozono e Coagulação/Floculação." *jornal de engenharia sanitária e ambiental*, Vol. 7 , 2002.
- Hedayatullah, Mir. *Les Colorants Synthétiques*. Vendôme: Presses Universitaires de France, 1976.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Hoigné J., Bader H. “Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – I Non-dissociating organic compounds.” *Water Res.* 17, 1983: 173-183. .

Khadhraoui M., Trabelsi H., Ksibi M., Bouguerra S., Elleuch B. “Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse.” *Journal of Hazardous Materials* 161, 2009: 974–981.

Kimura I.Y., Gonçalves Jr. A.C., Stolberg J., Laranjeira M.C.M, Fávère V.T. “Efeito do pH e do tempo de contacto na adsorção de corantes reactivos por microesferas de quitosana.” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999: 51-57.

Kunz A., Zamora P.P., Moraes S.G., Durán N. “Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.” *Química Nova* 25, 1, 2002: 78-82.

Kuo C.H., Huang C.H. “Aqueous phase ozonation of chlorophenols.” *journal of Hazardous Materials* 41, 1995: 31-45.

Lee C., Yoon J., Gunten U. “Oxidative degradation of N-nitrosodimethylamine by conventional ozonation and the advanced oxidation process ozone/hydrogen peroxide.” *Water research* 41, 2007: 581-590.

Lopez A. L., Pic J.S., Debellefontaine H. “Ozonation of azo dye in a semi-batch reactor: A determination of the molecular and radical contributions.” *Chemosphere* 66, 2007: 2120–2126.

Manu B., Chaudhari S. “Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes.” *Bioresource Technology* 82, 2002: 225-231.

Munter, R. “Advanced Oxidation Processes Current Status and Prospects.” *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50, 2, 2001: 59-80.

Nogueira R. F. P., Guimarães J. R. “Processos Oxidativos Avançados: uma alternativa para o tratamento de efluentes.” *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.3, n.3, 1998: 97-100.

O’Neill C., Hawkes F. R. “Colour in textile effluents - sources, measurements, discharge consents and simulation: a review.” *J. Chem. Technol. biotechnol* 74, 1999: 1009-1018.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Oguz E., Keskinler B, Celik C., Celik Z. “Determination of the optimum conditions in the removal of Bomaplex Red CR-L dye from the textile wastewater using  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $HCO_3^-$  and PAC.” *Journal of Hazardous Materials B131*, 2006: 67-72.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.” *Bioresource Technology* 77, 2001: 247-255.

Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.” *Bioresour. Technol.* 77, 2001: 247-255.

Silva A., Pic J., Sant’Anna Jr G., Dezotti M. “Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media.” *Journal of Hazardous Materials* 169, 2009: 965-971.

Simões, R.M., A.C. Gomes, e J.C. Nunes. “Determination of fast ozone oxidation rate for textile dyes by using a continuous quench-flow system.” *Journal of Hazardous Materials Volume 178*, 15 June 2010: 57-65.

Soares, G M B. “Current situation and future perspectives for textile declourisation.” *Departamento De Engenharia Textil, Universidade Do Minho*, 1995.

Somensi C. A., Fendrich J. L., Simionatto L. ., “A integração de cadeias produtivas com a abordagem da manufatura sustentável.” *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*. Rio de Janeiro, 2008.

Song S., Liu Z., He Z., Li Y., Chen J., Li C. “Degradation of the biocide 4-chloro-3,5-dimethylphenol in aqueous medium with ozone in combination with ultraviolet irradiation: Operating conditions influence and mechanism.” *Chemosphere* 77, 2009: 1043-1051.

Staelin J, Hoigne J. “Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions.” *Environ. Sci. Technol.*, 1985: 1206–1213.

Tang C., Chen V. “Nanofiltration of textile wastewater for water reuse.” *J Environ. Eng*, 2002.

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

U., Bali. “Application of Box-Wilson Experimental Design for the Photodegradation of Textile Dyestuff with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process.” *Dyes and Pigments* 60, 2004: 187-193.

Vandevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W. “Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies.” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*

Wu J., Doan H., Upreti H. “Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone.” *Chemical Engineering Journal* 142 , 2008: 156–160.

Wu J., Wang T., “Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-batch Reactor.” *Water Research* vol 35, 2001: 1093-1099.

Zanoni M.V., Carneiro P.A. “O descarte dos corantes têxteis.” *Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Ciência Hoje*, 29, 174, , 2001: 61-64.

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

## 8. Anexos

### Tabelas

Tabela 3.1 Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do Colour Index (Geada 2006)

Classe química	Número de constituição (CI)	Classe química	Número de constituição (CI)
Nitroso	10000 - 10299	Indamina	49400 - 49699
Nitro	10300 - 10999	Indofenol	49700 - 49999
Monoazo	11000 - 19999	Azina	50000 - 50999
Diazo	11000 - 19999	Oxazina	51000 - 51999
Triazo	30000 - 34999	Triazina	52000 - 52999
Pliazo	35000 - 36999	Sulfuroso	53000 - 54999
Azóico	37000 - 39999	Lactona	55000 - 55999
Estilbeno	40000 - 40799	Aminocetona	56000 - 56999
Carotenóide	40800 - 40999	Hidroxicetona	57000 - 57999
Difenilmetano	41000 - 41999	Antraquinona	58000 - 72999
Triarilmetano	42000 - 44999	Indigóide	73000 - 73999
Xanteno	45000 - 45999	Ftalocianina	74000 - 74999
Acridina	46000 - 46999	Natural	75000 - 75999
Quinolina	47000 - 47999	Base de oxidação	76000 - 76999
Metina	48000 - 48999	Pigmento inorgânico	77000 - 77999
Triazol	49000 - 49399		

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

Tabela 3.2 Poder de oxidação relativo de algumas espécies oxidantes (Munter 2001)

Espécies Oxidantes	Poder Oxidante Relativo
Cloro	1.00
Acido hipocloroso	1.10
Permanganato	1.24
Peróxido de Hidrogénio	1.31
Ozono	1.52
Oxigénio atómico	1.78
Radicais Hidroxilo	2.05
Ião Dióxido de Titânio $TiO_2^+$	2.35

Tabela 3 Taxas de reacção do Ozono vs radicais  $^*OH$  ( $K, M^{-1} s^{-1}$ ) (Munter 2001)

Composto	$O_3$	$^*OH$
Alcenos Clorados	103-104	109-1011
Fenóis	103	109-1010
Compostos orgânicos contendo-N	10-102	108-1010
Aromáticos	1-102	108-1010
Cetonas	1	109-1010
Álcoois	10-2-1	108-109

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Tabela 4.1-Principais características dos corantes seleccionados

Nome (Codigo)	Classe de corante	Color index	Pureza (%)	$\lambda_{max}$ (nm)	Massa Molecular (g/mol <sup>-1</sup> )
Acid Green 27 (AG27)	Antraquinona	61580	65	604	706.7
Acid Orange 7 (AO7)	Azo (monoazo)	15510	85	485	350.3

Tabela 5.1-Dados apresentados na figura 3 e 4

$\tau$ (ms)	[AG27] $\mu\text{M}$	[O3] $\mu\text{M}$	EST	% de remoção de cor	% de ozono consumido
0,0	15,0	234,0	0,0		
7,9	11,2	225,0	2,4	25,4	3,8
18,1	9,8	221,0	2,5	34,6	5,6
31,6	8,5	215,0	2,9	43,1	8,1
316,3	4,4	200,0	3,2	70,4	14,5
948,8	3,8	190,0	3,9	74,4	18,8
2979,2	1,9	170,0	4,9	87,4	27,4

Tabela 5.2-Dados apresentados na figura 5

R#1(T=12°C)		R#2(T= 15°C)		R#3(T=14°C)	
$\tau$ (ms)	[AG27]( $\mu\text{M}$ )	$\tau$ (ms)	[AG27]( $\mu\text{M}$ )	$\tau$ (ms)	[AG27]( $\mu\text{M}$ )
0	15	0	15	0	15
7,79	9,81	7,79	9,92	7,79	9,95
9,61	9,31	9,61	9,26	9,61	9,41
14,43	8,30	14,42	8,25	14,42	7,97
77,96	5,72	28,84	7,29	28,84	7,30
96,15	5,27	48,07	6,16	48,07	6,33
144,23	4,94	72,11	5,32	72,11	5,44
		144,23	4,79	144,23	4,87

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Tabela 5.3-Dados referentes à figura 7

AG27			AO7		
$\tau$ (ms)	[ ] ( $\mu\text{M}$ )	$r_0$ ( $\text{mM}\times\text{s}^{-1}$ )	$\tau$ (ms)	[ ] ( $\mu\text{M}$ )	$r_0$ ( $\text{mM}\times\text{s}^{-1}$ )
0,00	15,00	0,6	0,00	15,00	0,10
7,95	10,73		14,42	14,21	
9,80	9,77		28,85	13,45	
14,71	7,91		96,15	8,16	
29,41	5,07		144,23	5,81	
147,06	1,24		288,46	3,33	
294,12	0,94		432,69	2,31	

Tabela 5.4-Dados referentes à figura 8

AO7 15 $\mu\text{M}$		AO7 30 $\mu\text{M}$	
$\tau$ [ms]	[ ]	$\tau$ [ms]	[ ]
0	15	0	30
7,79	9,81		
9,61	9,31		
14,42	8,30	14,70	16,38
77,96	5,82	29,41	15,81
96,15	5,47	98,03	9,45
144,23	4,94	147,05	9,06

Tabela 5.5-Dados referentes à figura 9

pH=3		pH=5		pH=7		pH=8,2	
$\tau$ [ms]	[AO7]	$\tau$ [ms]	[AO7]	$\tau$ [ms]	[AO7]	$\tau$ [ms]	[AO7]
0	15	0	15	0	15	0	15
14,4	14,2	14,7	13,2	7,9	10,7	7,3	2,3
28,8	13,5	29,4	11,3	9,8	9,7	7,9	1,9
96,2	8,2	98,1	4,9	14,7	7,9	9,8	1,9
144,2	5,82	147,1	3,3	29,4	5,1	14,7	1,3
288,5	3,3	294,1	1,7	147,1	1,2	29,4	0,9
432,7	2,3	441,2	1,2	294,1	0,9	147,1	0,6

# Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

Tabela 5.6-Dados referentes à figura 12

pH=8,2	
$\tau$ [ms]	[AO7]
0	15
7,3	2,34
7,94	1,96
9,81	1,96
14,70	1,34
29,41	0,91
147,05	0,67

Tabela 5.7-Dados referentes à figura 14

pH=2,5		
$\tau$ [ms]	[AO7]	[AG27]
0	15	15
15,6	13,8	7,3
31,3	13,1	5,3
468,8	5,5	1,7
937,5	3,3	1,5
2812,5	0,8	0,6

Tabela 5.8-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH=3

pH=3		
$\tau$ [ms]	[AO7]	[AG27]
0,0	15,0	15,0
7,9	8,2	8,5
9,8	7,7	8,0
14,7	6,8	6,7
29,4	6,1	5,7
49,0	5,6	5,1
73,5	4,7	4,2
147,1	4,1	3,5

Tabela 5.9-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH=5

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

---

pH=5		
$\tau$ [ms]	[AO7]	[AG27]
0,0	15,0	15,0
7,9	9,0	12,1
9,8	7,3	11,6
14,7	7,3	11,6
73,5	4,2	10,0
147,1	2,6	6,2

Tabela 5.10-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH=7

pH= 7		
$\tau$ [ms]	[AO7]	[AG27]
0,0	15,0	15,0
7,9	6,5	4,8
9,8	5,6	4,0
14,7	5,3	3,9
29,4	5,2	4,0
147,1	4,4	4,0
294,1	4,0	3,6

Tabela 5.11-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH=8.5

pH=8.5		
$\tau$ [ms]	[AO7]	[AG27]
0,0	30,0	30,0
9,8	16,6	10,2
14,7	16,7	9,8
29,4	15,8	8,8
294,1	8,1	8,0

~

## Figuras

Figura 1-Estrutura química dos corantes seleccionados

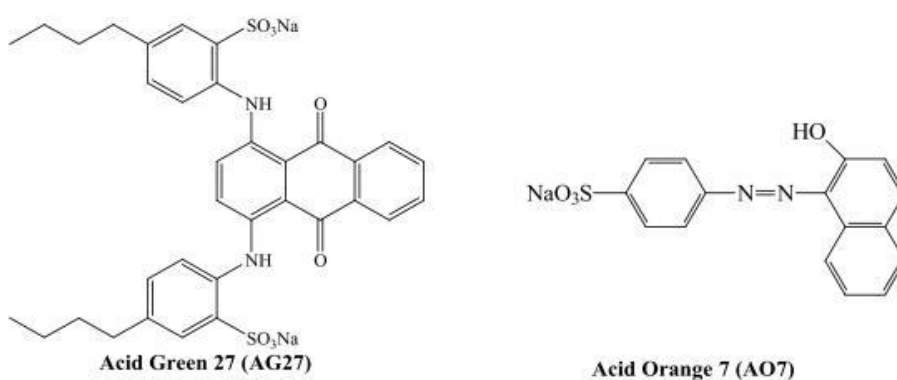


Gráfico 5.1-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de AO7 e de AG27 quando misturados a pH =3

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

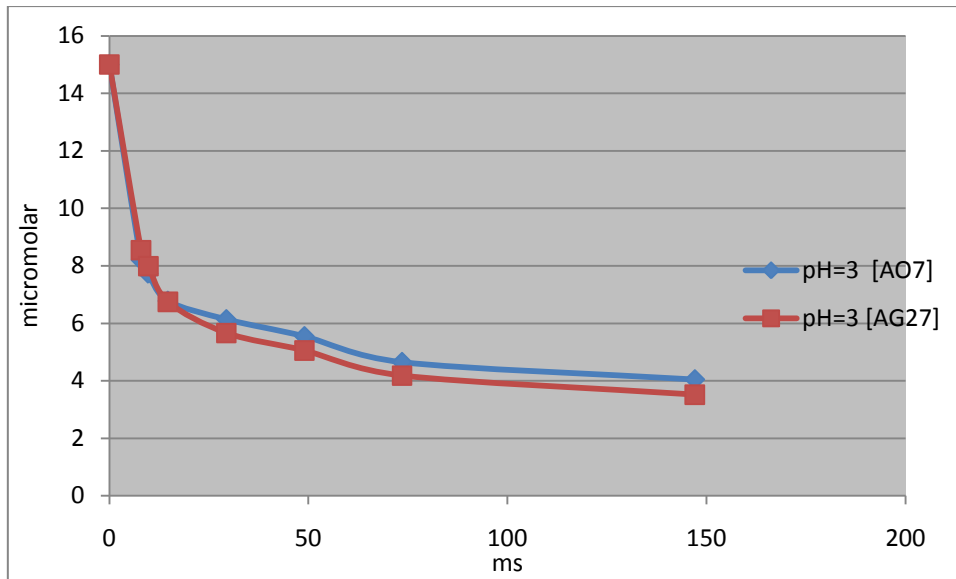


Gráfico 5.2-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de A07 e de AG27 quando misturados a pH =7

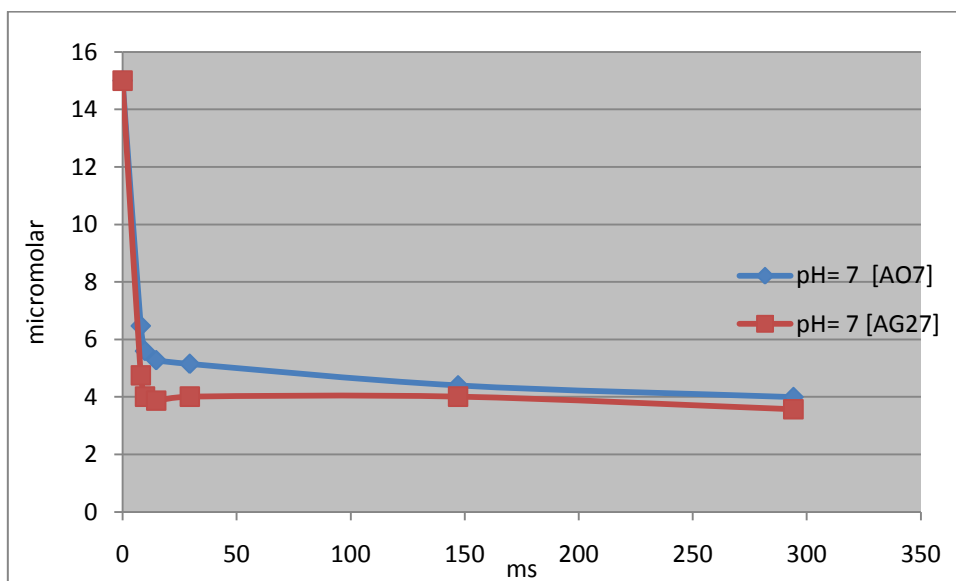


Gráfico 5.3-Dados referentes ao perfil temporal da concentração de A07 e de AG27 quando misturados a pH =8.5

## Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono

