

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS COMBINANDO PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO**

**Recife
2019**

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS COMBINANDO PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.
Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Otidene Rossiter Sá da Rocha.
Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

N514t Neves, Naiana Santos da Cruz Santana.
Tratamento de corantes têxteis combinando processo oxidativo avançado e adsorção / Naiana Santos da Cruz Santana Neves. – 2019.
76 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.
Coorientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Corantes. 4. Estudo cinético.
5. Fotocatálise. 6. Processo combinado. I. Rocha Otidene Rossiter Sá da.
(Orientadora). II. Benachour, Mohand (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-114

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS COMBINANDO PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 20/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a Otidene Rossiter Sá da Rocha (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a Yana Batista Brandão (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico aos meus pais, Valdeci Santana e Adelino
Filho, e a minha avó, Valdelice de Lima, pela presença
fundamental na construção deste caminho.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela fé que me fortaleceu para ultrapassar cada obstáculo e pela sabedoria para evoluir a cada nova oportunidade.

Aos meus pais, Adelino Filho e Valdeci Santana, por acompanhar sempre de perto, embora distantes, cada etapa desta caminhada. Agradeço pelo amor e dedicação em que se doaram para apoiar as minhas escolhas e por serem esse exemplo de luta por tudo que acreditaram.

Às avós, Valdelice de Lima e Clotildes Santos, irmão, Victor Santana e, padrinho, Ezequiel Neto pela dedicação, apoio, carinho e orações.

A José Júnior que enfrentou junto as dificuldades, o cansaço de cada dia de trabalho e as alegrias de cada bom resultado.

A José Neto, Jamile Cruz e Karen Neves que me motivam a mostrar que o conhecimento pode nos fazer cidadãos conscientes do nosso papel e seres humanos melhores.

Aos amigos Liz Souza, Josefa Alencar, Isis Reis, Cyntia Brasileiro, Geórgia Sousa e Silvan Borborema que participaram afetivamente desta conquista.

À Fátima, Fatinha, pelo carinho de todo dia e pelas orações.

À professora Otidene Rocha pela confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento especial ao meu co-orientador, Mohand Benachour, pela atenção dispensada e pelos ensinamentos que contribuíram para crescimento profissional e pessoal.

Aos meus companheiros de Laboratório de Processos Químicos: Ada Barbosa, Ramon Aquino, Ingrid Santana, Marina Gomes, Rafaela Carvalho, Pedro Pereira, Caio Lunguinho, Milena Silva e Débora Santos. Agradeço pelo apoio cotidiano e pela confiança no desenvolvimento das atividades. Sem vocês, essa conquista não seria a mesma.

Aos amigos que conquistei nessa fase: Maressa Santos, Edilene Silva, Zilmar Pimenta, Joanna Cysneiros e Alisson Nascimento, pelos conselhos e palavras amigas.

Aos técnicos, Ana Bastos e Chesque Cavassano, e à professora Patrícia Azoubel pelo apoio sempre dispensado.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) pela formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

A todos aqueles que direta e indiretamente acreditaram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A indústria têxtil é uma das principais fontes de poluições de contaminantes coloridos que apresentam complexidade de degradação visto a presença de compostos aromáticos em suas estruturas moleculares. Assim, verifica-se a necessidade de utilização de métodos eficientes, que sejam capazes de degradar ou remover este tipo de composto. O presente trabalho teve como objetivo a avaliação da eficiência dos processos oxidativos avançados, Processos Adsorptivos e sua combinação no tratamento dos corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL presentes na indústria têxtil. O tratamento da solução contendo 10 mg.L⁻¹ de cada corante foi avaliado por espectrofotometria de ultravioleta/visível, para os grupos cromóforos a partir de curvas analíticas com precisão e linearidade avaliados, com coeficiente de variância menor que 5% e coeficiente de regressão linear acima de 0,90. Para os testes preliminares, os seguintes tratamentos foram realizados UV_c/TiO₂suspensão, UV_c/TiO₂suportado, UV_c/H₂O₂/TiO₂suspensão, UV_c/H₂O₂/TiO₂suportado; UV_c/H₂O₂ e UV_c, todos por 360 minutos. Os melhores sistemas de degradação foram, UV_c/H₂O₂/TiO₂suspensão(100%) e UV_c/H₂O₂/TiO₂suportado(93,15%). Determinou-se as melhores condições de trabalho pelo planejamento experimental 2³ com ponto central em triplicata a partir das variáveis tempo, H₂O₂ e TiO₂ para o sistema UV_c/H₂O₂/TiO₂suportado. Todos os efeitos principais e de interação foram estatisticamente significativos. O estudo cinético foi realizado a partir da melhor condição experimental evidenciando que houve um ajuste com 0,97174 para o coeficiente de regressão linear e 0,02898 para variância dos dados experimentais. O processo adsorptivo usando casca de limão foi avaliado inicialmente pela determinação do ponto de carga zero, pelo estudo de pH e pela dosagem de adsorvente evidenciando que a casca de limão ativada apresentou pH_{pcz} igual a 4,5, melhor capacidade adsorptiva em pH 2 e menor massa pelo estudo de dosagem (1,2 g.L⁻¹). A cinética de adsorção para os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro evidenciou que em sistemas binários o equilíbrio foi atingido em menor tempo, ambos em 45 minutos, se comparado ao sistema monocomponente em batelada, 90 minutos e 120 minutos, respectivamente. Em sistema em recirculação, o equilíbrio se deu em 120 e 160 minutos para a solução multicomponente. O ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, apenas o sistema monocomponente para o corante remazol amarelo ouro em batelada apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, os demais apresentaram semelhança estatística para ambos. O estudo combinado foi realizado em 150 minutos, sendo os 75 minutos iniciais para o UV_c/H₂O₂/TiO₂suportado, seguido da adsorção em casca de limão ativada e se apresentou como 50 % mais eficiente, com

degradação total em 105 minutos, se comparado aos outros dois processos para o tempo de degradação dos corantes. Para os compostos aromáticos, em 150 minutos de processo combinado houve uma degradação/remoção de 90,42%, percentual 15,36% maior que o obtido para POA (75,06%) e, estatisticamente igual para adsorção (89,96%), ambos ao final dos 360 minutos.

Palavras-chave: Adsorção. Corantes. Estudo cinético. Fotocatálise. Processo combinado.

ABSTRACT

The textile industry is one of the main sources of pollution by colored contaminants that present degradation complexity, due to the presence of aromatic compounds in their molecular structures. Hence there is the necessity of efficient methods, able to degrade or remove this type of compounds. This work objective was the efficiency evaluation of the advanced oxidative processes, adsorptive processes and their conjunction in the treatment for the dye methylene blue and remazol golden yellow RNL used in textile industry. The treatment of a solution 10mg.L^{-1} of each dye was evaluated by ultraviolet-visible spectroscopy for dyes by analytical curves with accuracy and linearity evaluated, with variance coefficient lesser than 5% and correlation coefficient above 0.90. For preliminary tests the following treatments were applied: $\text{UV}_c/\text{TiO}_2\text{suspension}$, $\text{UV}_c/\text{TiO}_2\text{supported}$, $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2\text{suspension}$, $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2\text{supported}$; $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2$ and UV_c all for 360 minutes. The best degradation systems were $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2\text{suspension}$ (100%) and $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2\text{supported}$ (93,15%). The best experiment conditions were determined by experimental design 2^3 with center point in triplicate, for the variables time, H_2O_2 and TiO_2 for the system $\text{UV}_c/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2\text{supported}$. All the principal and interaction effects were statistically significant. The kinetic study was carried out on the best condition and evidenced an adjustment of 0.97174 for the linear regression coefficient and 0.02898 for the experimental data variance. The adsorptive process using lemon peel was initially evaluated by the point of zero charge determination, by the pH study and by the adsorbent dosage, wherein the activated lemon peel presented pH_{pcz} equals to 4.5, best adsorptive capability in pH 2 and less mass for 1.2 g.L^{-1} by the dosage study. The adsorption kinetic for the dyes methylene blue and remazol golden yellow displayed that binary systems reached the equilibrium in lesser time, both in 45 minutes. The single component systems in batch reached it in 90 and 120 minutes, respectively. For recycle systems, the equilibrium was achieved in 120 and 160 minutes for the multicomponent solution. In respect of the adjustments of pseudo first order and pseudo second order kinetic models, only the remazol golden yellow single component system showed best adjustment for pseudo second order, the other systems presented statistical similarity for both models. The combined study was carried out in 150 minutes, in which the 75 initial minutes were for POA, followed by adsorption and was 50% more efficient, with total degradation in 105 minutes, comparing to the other two processes total degradation times. For aromatic compounds, for 150 minutes of combined process, there was a degradation/ removal of 90.42%, what is 15.36% higher than the one for

POA (75.06%) and statistical equal to adsorption (89,96%), both after completed 360 minutes.

Keywords: Adsorption. Dyes. Kinetic study. Photocatalysis. Combined process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do corante azul de metileno.....	23
Figura 2 - Estrutura química do corante remazol amarelo ouro RNL 150.....	23
Figura 3 - Esquema para foto- ativação do TiO ₂	27
Figura 4 - Esquema dos sistemas de recirculação para processos oxidativos (a) e processos adsorptivos (b).....	36
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes do suporte sem tratamento (a), calcinado (b) e calcinado+TiO ₂ (c).....	43
Figura 6 - Curva de degradação para os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 em solução aquosa por processo oxidativo avançado. [C ₀]=10 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]=154,4 mmol.L ⁻¹ e [TiO ₂]=333,3 mg.L ⁻¹	44
Figura 7 - Carta de Pareto dos efeitos calculados para degradação dos corantes para sistema UVC/TiO ₂ suportado/H ₂ O ₂	46
Figura 8 - Superfícies de resposta para as interações (a) H ₂ O ₂ e TiO ₂ (b) H ₂ O ₂ e tempo (c) TiO ₂ e tempo para sistema UVC/TiO ₂ suportado/H ₂ O ₂	47
Figura 9 - Evolução cinética do processo de degradação dos grupos cromóforos com ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. [C ₀]=10 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]=231,7 mmol.L ⁻¹ e [TiO ₂]=166,7 mg.L ⁻¹	48
Figura 10 - Valores residuais (%) obtidos a partir da comparação entre os dados experimentais de degradação dos grupos cromóforos e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. [C ₀]=10 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]=231,7 mmol.L ⁻¹ e [TiO ₂]=166,7 mg.L ⁻¹	49
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1500 vezes para casca de limão <i>in natura</i> (a) e casca de limão ativada (b).....	50
Figura 12 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para casca de limão <i>in natura</i> e ativada.....	51
Figura 13 - Curva termogravimétrica para casca de limão <i>in natura</i> (a) e casca de limão ativada (b)	52
Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para casca de limão ativada.....	53
Figura 15 - Ponto de Carga Zero para casca de limão <i>in natura</i> (a) e casca de limão ativada (b).....	54
Figura 16 - Avaliação da influência do pH da solução na capacidade adsorptiva casca de	

limão in natura(a) e ativada(b).....	55
Figura 17 - Estudo da dosagem do adsorvente <i>in natura</i> para AM (a) e ativado para AM (b) e AO (c).....	56
Figura 18 - Evolução cinética para sistemas monocomponente e multicomponente para azul de metileno (a) e remazol amarelo ouro RNL 150 (b).....	58
Figura 19 - Ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o corante azul de metileno em sistemas monocomponente (a) e multicomponente, com (b) e sem (c) recirculação.....	59
Figura 20 - Ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o corante remazol amarelo ouro RNL 150 em sistemas monocomponente (a) e multicomponente, com (b) e sem (c) recirculação.....	60
Figura 21 - Ajuste linear para modelo cinético de Boyd para os contaminantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150.....	62
Figura 22 - Comparativo de degradação entre o processo oxidativo avançado, processo adsorativo e processo combinado para mistura binária de corantes em recirculação. $[C_0]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2]=417 \text{ mmol}$, $m_{TiO_2}=300 \text{ mg}$ e $m_{CA}=2880 \text{ mg}$	63
Figura 23 - Comparativo de degradação entre o processo oxidativo avançado, processo adsorativo e processo combinado para compostos aromáticos em recirculação. $[C_0]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2]=231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[TiO_2]=166,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[CA]=1,6 \text{ g.L}^{-1}$	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Caracterização e composição do efluente em cada operação dentro da indústria têxtil.....	21
Tabela 2 -	Código para as variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2 ³	38
Tabela 3 -	Valores codificados para as variáveis independentes e número total de ensaios do planejamento fatorial 2 ³	38
Tabela 4 –	Parâmetros principais das curvas analíticas relativos à quantificação dos corantes.....	42
Tabela 5 -	Percentuais de degradação para grupos cromóforos e grupamentos aromáticos obtidos para o sistema TiO ₂ suportado / H ₂ O ₂	45
Tabela 6 -	Relação entre mínimo e máximo para a capacidade adsorviva e percentual de remoção e dosagem referente à intersecção das curvas para adsorvente <i>in natura</i> e ativado.....	57
Tabela 7 -	Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção dos corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 em sistemas monocomponente e multicomponente, com e sem recirculação.....	61
Tabela 8 -	Caracterização dos processos oxidativo avançado, adsorção e combinado antes e após o tratamento.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
AO	Remazol Amarelo Ouro RNL 150
APHA	<i>American Public Health Association</i>
ATR	Reflexão Total Atenuada
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno
CA	Carvão Ativado
CV	Coeficiente de Variância
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
INMETRO	Instituto nacional de metrologia qualidade e tecnologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LD	Limites de detecção
LQ	Limites de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
ND	Não detectado
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
R ²	Coeficiente de regressão linear
TGA	Análise termogravimétrica
UNT	Unidade nefelométrica de turbidez
UV	Radiação Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

q	Capacidade adsortiva	mg.g^{-1}
λ	Comprimento de onda	Nm
C	Concentração de contaminantes orgânicos	mg.L^{-1}
Bt	Função matemática relacionada a F	
k_2	Taxa adsortiva de pseudossegunda ordem	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_1	Taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
r_{cat}	Taxa de oxidação fotocatalítica	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
$r_{H_2O_2}$	Taxa de reação fotoquímica	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
r_{uv}	Taxa de reação para fotólise	$\text{min}^{-1}.\text{mg.L}^{-1}$
k_1	Taxa de reação para o processo fotocatalítico	min^{-1}
h	Taxa inicial de adsorção	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
t	Tempo	Min
F	Teste F	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1	EFLUENTES TÊXTIL.....	20
2.2	CORANTES TÊXTEIS.....	22
2.2.1	Azul de metileno.....	22
2.2.2	Remazol amarelo ouro RNL 150.....	23
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	24
2.3.1	UV/H ₂ O ₂	25
2.3.2	Fotocatálise heterogênea.....	26
2.4	MODELAGEM CINÉTICA PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	28
2.5	REATORES EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS.....	28
2.6	ADSORÇÃO.....	29
2.7	RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS.....	30
2.8	MODELAGEM CINÉTICA.....	31
2.9	USO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES.....	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO PARA CORANTES REMAZOL AMARELO OURO RNL 150 E AZUL DE METILENO E AROMÁTICOS.....	35
3.2	PREPARAÇÃO DOS SUPORTES DE ALUMÍNIO.....	35
3.3	TESTES PRELIMINARES PARA TRATAMENTO DOS CORANTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	36
3.4	PLANEJAMENTO FATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO.....	37
3.5	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PARA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	39
3.6	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	39
3.7	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PARA O PROCESSO ADSORTIVO.....	40
3.7.1	Estudo de pH	40
3.7.2	Estudo da dosagem de adsorvente.....	40

3.8	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM PARA REMOÇÃO DOS CORANTES PARA PROCESSO ADSORTIVO.....	41
3.9	COMBINAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO...	41
3.10	AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO, ADSORTIVO E COMBINADO..	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
4.1	MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO PARA CORANTES REMAZOL AMARELO OURO RNL 150 E AZUL DE METILENO.....	42
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE ALUMÍNIO.....	43
4.3	TESTES PRELIMINARES PARA TRATAMENTO DOS CORANTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	43
4.4	PLANEJAMENTO FATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO.....	45
4.5	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PARA SISTEMA UV _c /TiO ₂ _{suportado} /H ₂ O ₂	48
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	50
4.7	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PARA O PROCESSO ADSORTIVO.....	55
4.7.1	Estudo de pH.....	55
4.7.2	Estudo da dosagem de adsorvente.....	56
4.8	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM PARA REMOÇÃO DOS CORANTES PARA PROCESSO ADSORTIVO.....	57
4.9	COMBINAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO.	63
4.10	AVALIAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO, ADSORTIVO E COMBINADO..	65
5	CONCLUSÕES.....	66
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	67
	REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

Diante do elevado quantitativo de água utilizado pelas indústrias, estas são responsáveis pela poluição de mananciais, uma vez que, após o uso, a água retorna ao ambiente na forma de despejos. Como os efluentes industriais são bastante diversos, é certo que suas composições químicas variam de acordo com a tipologia da indústria e dos processos que a envolvem. Desta maneira, a concentração de compostos orgânicos e inorgânicos é variável de acordo com cada tipo de efluente industrial (MAGDY; ALTAHER, 2018).

Estima-se que 10 a 50% dos corantes utilizados no processo de tingimento não são incorporados e acabam descartados (DUTTA *et al.*, 2018). Além disso, as águas residuais coloridas são fontes de poluição e eutrofização do meio ambiente, visto que a vida aquática e a atividade fotossintética são diretamente afetadas pela baixa penetração de luz e pelo consumo de oxigênio (HOLKAR *et al.*, 2016). Este tipo de efluente pode também fornecer subprodutos provenientes da oxidação, da hidrólise e de outras reações químicas, sendo ainda mais danosos ao meio aquático (ZANGENEH *et al.*, 2014). Desta maneira, há a necessidade de utilização de métodos eficientes e que sejam capazes de degradar ou remover estruturas moleculares pertencentes a uma categoria de difícil degradação pelos métodos tradicionais, como os corantes (BILAL *et al.*, 2018).

Os processos oxidativos avançados (POA) surgem como uma alternativa para tratamento de águas residuais degradando poluentes orgânicos persistentes. Durante esse processo, agentes oxidantes fortes como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2) ativados pela radiação, são utilizadas para atacar rapidamente moléculas orgânicas complexas. Desta forma, essas moléculas são mineralizadas produzindo CO_2 , H_2O e íons inorgânicos como produtos finais (ÇALIŞKAN *et al.*, 2017). Muitas vezes, o tratamento desses intermediários utilizando o POA torna-se caro devido a necessidade de grandes quantidades de oxidante e uso de radiação artificial.

Nesse contexto, pode-se fazer a combinação do POA com outros processos para remoção desses intermediários. Essa combinação é interessante especialmente quando o efluente possui coloração, visto que o POA é um excelente processo para degradação da cor (OLLER *et al.*, 2011), sendo rápido e eficiente e os intermediários, caso venha a ser formados, podem ser removidos por outro processo reduzindo assim o custo final do tratamento.

Outro processo utilizado para tratamento de moléculas orgânicas é o processo de adsorção. Neste processo, não há a formação de intermediários, mas há um acúmulo de

contaminantes na superfície do adsorvente por interação química (quimissorção) ou física (fisissorção). É uma alternativa para o tratamento de águas poluídas, especialmente se o adsorvente for barato e oriundo de fonte renovável (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Desta maneira, o presente trabalho teve como objetivo geral a avaliação da eficiência dos processos oxidativos avançados e adsortivos e sua combinação no tratamento de corantes presentes na indústria têxtil, visando a associação dos tratamentos para uma maior remoção dos contaminantes, tendo como objetivos específicos:

- Avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado para os sistemas em recirculação: $UV_c/TiO_{2\text{suspensão}}$, $UV_c/TiO_{2\text{suportado}}$, $UV_c/H_2O_2/TiO_{2\text{suspensão}}$, $UV_c/H_2O_2/TiO_{2\text{suportado}}$; UV_c/H_2O_2 e UV_c para degradação de corantes têxteis;
- Realizar o planejamento fatorial para determinar as melhores condições de degradação de contaminante;
- Elaborar a cinética de degradação da mistura de corantes utilizando a associação do melhor tratamento obtido pelo planejamento fatorial;
- Quantificar a eficiência da casca de limão *in natura* e ativada como adsorvente para remoção da mistura de corantes da solução aquosa;
- Determinar as condições de trabalho para o adsorvente escolhido para o processo adsortivo de modo a obter maior percentual de remoção;
- Elaborar a cinética de remoção dos corantes utilizando sistemas em batelada e em recirculação;
- Realizar o estudo combinado a partir das condições experimentais obtidas para os processos estudados;
- Fazer um estudo comparativo entre o processo oxidativo avançado, processo adsortivo e processos combinados.
- Caracterizar a solução de corantes antes e após os tratamentos por parâmetros físico-químicos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Diante da necessidade da água potável para a sobrevivência dos organismos vivos, buscar melhorias para o tratamento de águas passou a ser um tema de preocupação mundial, visto que a gama e o volume de contaminantes são bastante elevados. Dentre essa diversidade, os contaminantes coloridos são de fácil percepção e a sua presença, mesmo em traços, podem conferir ao meio receptor características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas. Além de reduzir a penetração de luz, estes corantes atenuam a realização da fotossíntese pela flora alterando, desta forma, o equilíbrio aquático (SHAKOOR; NASAR, 2016).

Os corantes sintéticos estão presentes em diversas áreas da tecnologia, estando presentes na composição de vários tipos de produtos têxteis, papéis, couro, alimentos, plásticos, cosméticos, borracha e tinta (YAGUB *et al.*, 2014). Desta forma, a indústria têxtil e alimentícia são fontes de poluições de contaminantes coloridos e, muitas vezes, seus efluentes são direcionados diretamente aos corpos hídricos (SANDOVAL; HERNÁNDEZ-VENTURA; KLIMOVA *et al.*, 2017).

2.1 EFLUENTES TÊXTIL

Segundo Verma, Dash e Bhunia (2012), só na Índia, estima-se que a indústria têxtil gere 55 milhões de m³ de efluente por dia, deste valor, 68.500 m³ são despejados diretamente na natureza sem tratamento prévio. Além disso, sabe-se que o consumo total de corantes na indústria têxtil mundial é de mais de 10.000 toneladas por ano, sendo, aproximadamente 100 toneladas por ano de corantes descarregados sem o devido tratamento (YAGUB *et al.*, 2014).

Desta maneira, os contaminantes provenientes do processo têxtil conferem características específicas ao meio ambiente. Dentro da cadeia produtiva, diversos são os processos constituintes e, para cada operação, seus efluentes apresentam características específicas (Tabela 1). Assim, o efluente final apresenta composição bastante heterogênea no final de todo o processo (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

Tabela 1 - Caracterização e composição do efluente em cada operação dentro da indústria têxtil.

Processo	Constituintes	Características do Efluente
Fiação	Desperdício de fios	Alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) Média demanda química de oxigênio (DQO)
Engomagem	Amônia Amidos Ceras Enzimas	DBO (35-40% do total) Alta DQO Temperatura (70-80°C)
Purga	Resíduos de desinfetantes e inseticidas Hidróxido de sódio Surfactantes Sabões	Oleosidade pH elevado Temperatura (70-80°C) Cor
Alveijamento	Peróxido de hidrogênio Hipoclorito de sódio Compostos orgânicos	DBO (30% do total) pH alcalino Sólidos totais dissolvidos
Merceirização	Peroxido de Hidrogênio	Alta DBO pH elevado Sólidos suspensos
Tingimento	Cor Metais Sulfeto Sais Acidez/Alcalinidade Formaldeído	Alta toxicidade pH Elevado DBO (6% do total) Sólidos dissolvidos alto
Estamparia	Uréia Solventes Cor Metais	Alta toxicidade Alta DQO Alta DBO Sólidos suspensos pH elevado Coloração intensa
Acabamento	Compostos clorados Resinas Solventes Ceras Acetato	Baixa alcalinidade Baixa DBO Alta toxicidade Cor forte

Fonte: adaptado de Verma, Dash e Bhunia (2012).

Conforme a Tabela 1, desde o processo de fiação até a etapa de acabamento, o efluente da indústria têxtil adquire ao longo de cada processo diferentes características como alteração de pH, aumento/redução da DQO e DBO, além de alteração de sua coloração de acordo com a finalidade de cada etapa.

A cor dos efluentes da indústria têxtil merece atenção especial visto que os corantes podem ser transportados a longas distâncias em cursos hídricos. Além disso tais compostos

apresentam ampla dispersão resulta no seu potencial efeito de contaminação dos mananciais (RASALINGAM; PENG; KOODALI, 2014). Além disso, os corantes têxteis coferem características específicas ao meio de acordo com a sua estrutura química.

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Dentre os contaminantes gerados pelo processo industrial têxtil, os compostos coloridos se destacam, visto que são os primeiros a serem detectados visualmente. Os corantes sintéticos apresentam certa complexidade de degradação pela presença de compostos aromáticos em suas estruturas moleculares, além das propriedades xenobióticas (GRČIĆ *et al.*, 2014).

Este grupo de contaminantes pode apresentar diversas classificações. De acordo com a sua composição, os corantes podem ser divididos em cromóforos, se produzem coloração; auxocromos, ou doadores de elétrons, se possibilitam a transformação de estruturas com potencial cromóforo em moléculas coloridas ou antiauxocromos que são receptores de elétrons que também possibilitam o deslocamento da absorção do corante no espectro eletromagnético. Caso estes três grupos estejam atuando simultaneamente, o grupamento característico pode ser denominado cromogênio (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

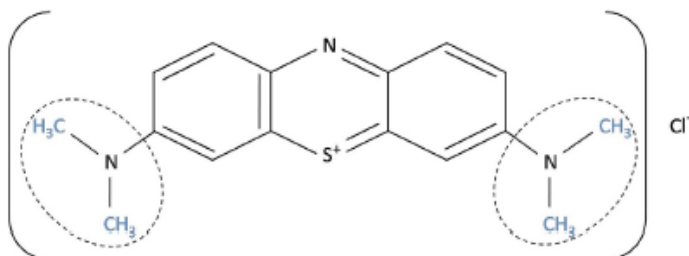
Esses compostos podem também ser classificados pela sua solubilidade. Os corantes solúveis podem ser subdivididos em ácidos, mordentes, diretos, básicos ou reativos, enquanto os insolúveis incluem muitos corantes azóicos, sulfurosos, cuba e dispersos. Alguns corantes podem reagir quimicamente com os substratos formando ligações fortes no processo e outros podem ser mantidos por forças físicas. Na grande maioria das utilizações, os corantes têxteis mais empregados em indústrias e lavanderias são os reativos, que apresentam ligações covalentes que acontecem entre a fibra e o corante. Essa classe exibe cor brilhante e apresenta fácil aplicação. Por outro lado, os corantes reativos apresentam característica recalcitrante quando direcionados a tratamentos convencionais para efluentes (NATARAJAN *et al.*, 2016).

2.2.1 Azul de metileno

O azul de metileno ou cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenazatiônio é um dos corantes mais conhecidos da indústria têxtil. Este é utilizado, principalmente, para tingimento de algodão, lã e seda, segundo Bayat, Javanbakht e Esmaili. (2018). Classifica-se entre os

corantes catiônicos e apresenta estrutura aromática heterocíclica com massa molar igual a $319.85 \text{ g.mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: Sandoval *et al.* (2017).

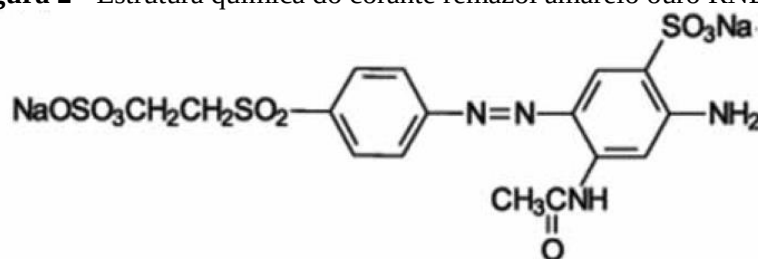
Em contato direto com seres humanos e outros animais, conforme Vargas *et al.* (2011), pode causar queimaduras nos olhos, cianose, convulsões, taquicardia, dispneia, irritação da pele e, se ingerida, causa irritação do sistema gastrointestinal, náusea, vômito e diarreia.

2.2.2 Remazol amarelo ouro RNL 150

Cerca de 70 % dos corantes têxteis são compostos por corantes azóicos. Estes tipos de corantes caracterizam-se pela presença de grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) associada a sistemas aromáticos e grupos funcionais como $-\text{OH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$. Embora possuam fácil processo de produção, são extremamente resistentes a tratamentos para sua remoção ou degradação (ZAFAR *et al.*, 2018; ESPINOZA *et al.*, 2016).

O corante remazol amarelo ouro RNL 150 apresenta massa molar igual a $566,49 \text{ g.mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$. Sua estrutura química pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 - Estrutura química do corante remazol amarelo ouro RNL 150.



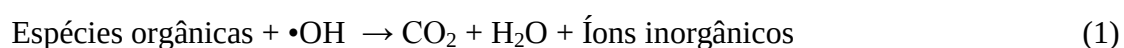
Fonte: Martins *et al.* (2015).

Segundo Zanoni e Yamanaka (2016), existem mais de três mil corantes azoicos disponíveis para uso. No entanto, devido a toxicidade relativa a esses compostos iniciou-se mundialmente uma tendência a redução da utilização, visto que em alguns países já são existentes restrições ao uso.

Desta forma, o emprego de processos de tratamento para corantes vem sendo desenvolvido por diversos pesquisadores de forma a atenuar os impactos destes contaminantes. Dentre estes, encontra-se os diversos tipos de processos oxidativos avançados (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DEWIL *et al.*, 2017).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançado (POA) se apresentam como uma tecnologia consolidada para a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, visto que ocorre em condições de temperatura e pressão ambiente (GUPTA *et al.*, 2015). Caracteriza-se, fundamentalmente, pela simples geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), hidroperoxil ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) e superóxido($\bullet\text{O}_2^-$) (SELISHCHEV *et al.*, 2017). Os radicais hidroxila, de modo especial, possuem elevada capacidade oxidativa (2,8V) em soluções aquosas, comportamento eletrofílico e possui atividade não seletiva resultando na mineralização de poluentes orgânicos no final do processo, formando CO_2 e H_2O , segundo a Equação 1 (ARIYANTI *et al.*, 2018; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).



Alguns dos processos ocorrem com a presença de radiação ultravioleta (UV) ou luz visível, com uso de diferentes oxidantes (O_2 , H_2O_2 ou O_3) e, muitas vezes, com a atuação de catalisadores (BETHI *et al.*, 2016). Desta forma, os POAs podem apresentar diversas classificações. Como classificação convencional, podem ser subdivididos em homogêneos ou heterogêneos de acordo com sua fase reativa (ausência ou presença de catalisadores sólidos, TiO_2 , por exemplo) ou pelo método de formação de radicais hidroxilas (ARIYANTI *et al.*, 2018; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; KHAKI *et al.*, 2017).

A degradação fotolítica, utilizada em larga escala para a desinfecção, ocorre por meio da interação de luz artificial ou solar com moléculas de contaminantes que estimulam reações fotoquímicas. Esta metodologia de tratamento, mesmo não sendo classificada como um processo oxidativo avançado, também é utilizada para tratamento de efluentes coloridos. A

eficiência da fotólise direta depende de como os compostos de interesse absorvem a radiação que chegam ao sistema. Desta forma, quando combinados com agentes oxidantes, a exemplo do peróxido de hidrogênio, sua eficiência é aumentada pela dissociação fotocatalítica que produz radicais hidroxila (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

2.3.1 UV/H₂O₂

O peróxido de hidrogênio é um ácido de caráter fraco com a capacidade de formar radicais no processo de decomposição que quebram as ligações duplas conjugadas dos corantes cromóforos, além de grupos funcionais como os aromáticos. O processo UV/H₂O₂ caracteriza-se como um processo oxidativo avançado quando combina H₂O₂ com radiação UV, luz solar ou artificial (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Comparando-se o uso de H₂O₂ isolado e UV/ H₂O₂, observa-se que o uso da radiação aumenta a porcentagem de degradação em, aproximadamente, 12% (ZANGENEH *et al.*, 2014; SARITHA *et al.*, 2007).

O processo de quebra homolítica da molécula de H₂O₂, conforme Equação 2, ocorre de forma mais efetiva em comprimentos de onda menores e, portanto, mais energéticos. Desta maneira, a radiação UVc com comprimentos entre 100-280 nm apresenta maior rendimento de produção de radicais hidroxilas se comparada as radiações UVb (280-320 nm) e UVa (320-400 nm) (ADAK *et al.*, 2015).



O mecanismo de Haber-Weiss, Equações de 3 a 8, descrito por Oppenländer (2003) *apud* Santana *et al.* (2017), apresenta de que forma a radiação promove a degradação do oxidante.



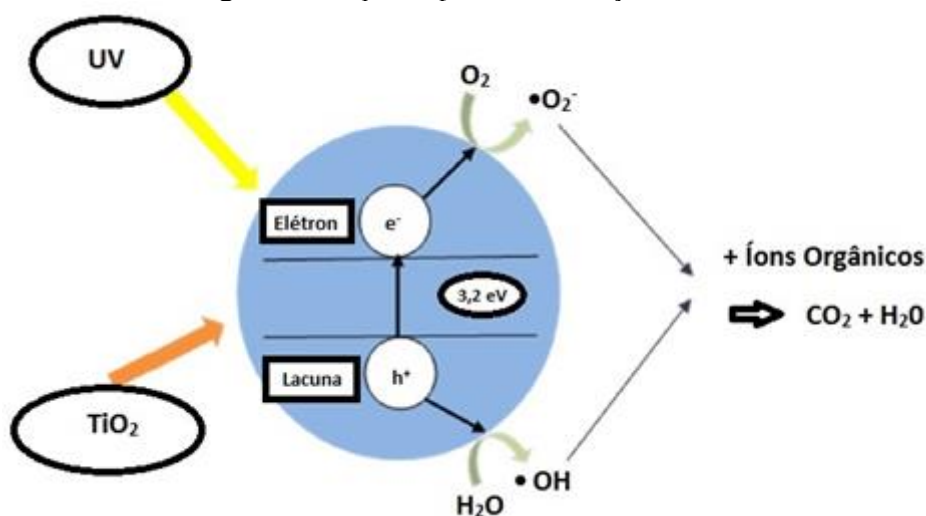
O uso de concentrações muito baixas de peróxido de hidrogênio, no entanto, não são suficientes para garantir a efetiva degradação dos contaminantes orgânicos (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Desta forma, o aumento da concentração de H_2O_2 eleva a degradação. Entretanto, sua presença em excesso, torna este oxidante um consumidor de radicais hidroxila, desfavorecendo, assim, a degradação dos compostos de interesse (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). O uso de catalisadores sólidos junto com os processos UV/ H_2O_2 , fotocatalise heterogênea, tem sido utilizado no tratamento de diversos compostos orgânicos (HIR *et al.*, 2017; TAMMINA; MANDAL; KADIYALA, 2018; M'BRA *et al.*, 2019).

2.3.2 Fotocatálise heterogênea

Para tratamentos de efluentes, o dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea visto que apresenta biocompatibilidade, estabilidade química, alta reatividade, disponibilidade além de ser atóxico e possuir baixo custo (NYAMUKAMBA *et al.*, 2018).

O TiO_2 exibe uma banda larga de 3,2 eV e se apresenta como semicondutor para a radiação correspondente a UV próxima - qualquer comprimento de onda menor que 387 nm na faixa do espectro visível - uma de suas vantagens frente a outros materiais semicondutores. A radiação UV na superfície deste catalisador excita a sua superfície gerando lacunas na condução e banda de valência, além de elétrons. Essa lacuna é responsável pela adsorção de moléculas de água da vizinhança e sua oxidação para formação de um radical hidroxila que também vão interagir com os compostos orgânicos. A geração deste radical acontece de maneira cíclica e dá início as reações na superfície de TiO_2 , conforme Figura 3 (BETHI *et al.*, 2016).

Figura 3 - Esquema para foto-ativação do TiO_2 .



Fonte: Adaptado de Bethi *et al.* (2016).

Segundo Wang *et al.* (2017), a presença dos contaminantes orgânicos da solução aquosa na superfície do catalisador é uma estratégia efetiva para facilitar o processo de oxidação visto que, em sua maioria, os radicais oxidativos são gerados na superfície do catalisador. Além disso, a combinação do catalisador com outras substâncias, como o peróxido de hidrogênio, por exemplo, pode diminuir o *gap* de energia e facilitar o aumento da atividade sob radiação, uma vez que este também é ativado sob radiação e pode fotogerar, também, radicais hidroxilas. Dessa maneira, há uma supressão da recombinação elétron/lacuna, decorrendo, assim, na elevação da taxa global de geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ no sistema tornando consequentemente o processo oxidativo mais eficiente (SALAEH *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016).

O uso do TiO_2 pode acontecer em dispersão ou imobilizado em diversos materiais de suporte. Do ponto de vista energético, a dispersão aquosa apresenta mais eficiência já que há um maior aproveitamento da área superficial do fotocatalisador. Todavia, esta pode ocasionar opacidade da solução não permitindo a devida penetração da radiação para realização do POA (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Além disso, sua utilização em suportes adequados reduz a necessidade de separação das partículas de TiO_2 após a finalização do processo, reduzindo o custo na operação (BARROS *et al.*, 2014).

A avaliação de como se dá a degradação dos corantes têxteis pelos processos oxidativos avançados e pela fotólise direta é possível pelo uso de modelos cinéticos.

2.4 MODELAGEM CINÉTICA PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Segundo Santos *et al.*, (2018), a taxa de degradação para mistura de corantes alimentícios pode ser descrita pela Equação 9, que considera a fotólise, a reação química e a fotocatalise acontecendo de forma simultânea para processo UVc/TiO₂/H₂O₂.

$$-\frac{d[C]}{dt} = r_{uv} + r_{cat} + r_{H_2O_2} \quad (9)$$

Sendo r_{uv} a taxa de reação para fotólise, r_{cat} a taxa de oxidação fotocatalítica, $r_{H_2O_2}$ a taxa de reação fotoquímica e $[C]$ a concentração de contaminantes orgânicos em mg.L⁻¹.

Considerando que a concentração de corantes é pequena e que a concentração de peróxido de hidrogênio é constante, a Equação 9 é simplificada tornando-se igual a Equação 10.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] \quad (10)$$

Sendo k_1 igual a taxa de reação para o processo fotocatalítico.

Integrando a Equação 10, é possível obter o ajuste linear para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Este modelo pode ser descrito pela Equação 11.

$$\frac{[C]}{[C]_0} = e^{-k_1 t} \quad (11)$$

2.5 EMPREGO DE REATORES EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

Segundo Dewil *et al.* (2017), os processos oxidativos avançados podem ser influenciados por vários fatores, como a complexidade da matriz da solução aquosa, o tipo e concentração do contaminante analisado, o tipo e a concentração dos oxidantes e catalisadores, além da configuração do reator. Desta maneira, busca-se o desenvolvimento de técnicas que levem em consideração a eficiência do processo um baixo custo e se aproximem de aplicações em maior escala, visto que a maioria dos processos descritos utilizam sistemas em batelada (SACCO *et al.*, 2018; PETALA *et al.*, 2018).

Para o desenvolvimento de um reator fotocatalítico, deve-se garantir que haja o contato ideal entre a luz, os locais de reação e os poluentes a serem tratados. Assim, podem ser divididos em duas categorias principais: lama aquosa, quando o catalisador encontra-se em suspensão e foto-reator com superfície imobilizada, seja o próprio reator ou algum outro tipo de suporte (AMIRI; AYATI; GANJIDUST, 2017). Embora o reator fotocatalítico leito de lama forneça um contato maior entre catalisador, reagentes e produtos, exige um processo de separação subsequente, dificultando a recuperação e a regeneração de partículas nanométricas do catalisador em solução aquosa tornando este tipo de processo ineficiente (SRAW *et al.*, 2018).

Desta maneira, reatores fotocatalíticos confeccionados a partir de materiais reciclados, em especial para os sistemas em recirculação, além de possibilitarem a reutilização de resíduos, permitem uma versatilidade para o processo oxidativo avançado. Estes reatores são de fácil montagem, aumentam o volume de solução a ser tratada e permitem imobilização ou o uso de suportes imobilizados (COLMENARES *et al.*, 2015).

Além dos processos oxidativos avançados, o processo adsorptivo também vem sendo aprimorado para tratamento de efluentes coloridos.

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo amplamente conhecido e eficaz para a remoção de contaminantes. Assim, como o POA, não exige elevada temperatura e pressão. Possui metodologia de simples execução, baixo custo e flexibilidade se comparado a alguns outros métodos convencionais já mencionados, como a coagulação e a floculação, além de não resultar em produtos prejudiciais após a sua execução, sendo muitas vezes, passível de reciclagem e reutilização de seus adsorventes (RASALINGAM *et al.*, 2014; FREITAS; CHMIELARZ, 2017).

Compostos orgânicos encontrados em quantidades menores que 100 mg.L^{-1} , geralmente não são removidos de maneira eficiente por métodos tradicionais de tratamento de águas residuais. Assim, os processos adsorptivos são métodos bastante utilizados, pois apresentam elevada capacidade de remoção dos compostos e habilidade de regeneração do adsorvente. Estas são as principais características consideradas durante a escolha desse processo para remoção da cor (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A adsorção realizada por carvão ativado (CA) é comumente aceita como uma das melhores tecnologias para remoção de corantes. Os carvões ativados são provenientes de

diferentes plantas, resíduos animais ou carvão betuminoso. Os carvões ativados comercialmente caracterizam-se pelo custo elevado (GALÀN *et al.*, 2013). Para ser considerado de baixo custo, um adsorvente deve requerer pouco processamento, e sua matéria prima deve ser abundante na natureza ou ser um subproduto da indústria. Segundo Bhatnagar, Sillanpää e Witek-krowiak (2015), verifica-se que vários adsorventes de baixo custo desenvolvidos a partir de diferentes origens mostram pouco ou fraco potencial de adsorção para a remoção de poluentes aquáticos comparado ao carvão ativado comercial. Desta maneira, fontes de baixo custo vêm sendo aprimoradas de maneira a manter a elevada capacidade adsorptiva (MELO *et al.*, 2009).

2.7 RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

O uso de resíduos agroindustriais como matéria-prima para adsorventes vem sendo fonte de diversas pesquisas a fim de determinar técnicas de preparação e aplicação desses biomateriais para a remoção de vários poluentes tóxicos (TAYLOR; RAMANA; MIN, 2015; SHAKOOR; NASAR, 2016; WANG *et al.*, 2018). Comparado com a fabricação tradicional com procedimentos de difícil execução e alto custo dos carvões ativados comerciais, carvões a base de biomassa vem sendo desenvolvidos devido às suas múltiplas vantagens, incluindo baixo custo, reciclabilidade, sustentabilidade e preservação ambiental (LI *et al.*, 2018).

Bhatnagar, Sillanpää e Witek-krowiak (2015) realizaram uma revisão de vários estudos referentes a resíduos agroindustriais na forma de cascas utilizados para purificação de águas residuais. Dentre os adsorventes oriundos de cascas utilizados para remoção de corantes tem-se: laranja (KHALED; NEMR; *et al.*, 2009a; KHALED; EL NEMR; *et al.*, 2009b; NASCIMENTO *et al.*, 2014), pomelo (HOU, 2013; ARGUN; GÜCLÜ; KARATAS, 2014), Uva (SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010), limão (BHATNAGAR *et al.*, 2009), banana (AMEL *et al.*, 2012; GUIO *et al.*, 2014), romã (AMIN, 2009), alho (ASFARAM *et al.*, 2014), maracujá (PAVAN; MAZZOCATO; GUSHIKEN, 2008), lichia (BHATNAGAR; MINOCHA, 2010), pepino (SANTHI; MANONMANI, 2011; AKKAYA; GÜZEL, 2014; BELLO; AHMAD; SEMIRE, 2015), *limetta* (SUDAMALLA; PICHIAH; MANICKAM, 2012), abacaxi (LUTPI *et al.*, 2013), fruta-pão (CHIENG; LIM; PRIYANTHA, 2015), e rambutã (AHMAD; ALROZI, 2011a; AHMAD; ALROZI, 2011b; NJOKU *et al.*, 2014).

A maioria dos adsorventes provenientes de carbono convencionais são produzidos pela ativação química, utilizando, geralmente, como agentes de ativação ZnCl_2 , H_3PO_4 ou KOH ,

ou física, que exige altas temperaturas e longo tempo de ativação, de precursores naturais (CAO *et al.*, 2015). Estes processos resultam em material altamente poroso e granular com estruturas acopladas a superfícies quimicamente heterogêneas. A elevada área de superfície específica, bem como a grande variedade de sítios ativos disponíveis conferem a esses adsorventes maior capacidade de adsorção (SHAM; NOTLEY, 2018).

2.8 MODELAGEM CINÉTICA

O processo adsorptivo ocorre por fracas interações intermoleculares entre as moléculas contaminantes e a superfície do material de carbono. A determinação da quantidade de contaminante adsorvida por grama de adsorvente é dada pela Equação 12.

$$q = \frac{C_0 - C_f}{M} V \quad (12)$$

Sendo, q a capacidade adsorptiva para o adsorvente em mg.g^{-1} , C_0 e C_f as concentrações iniciais e finais do corante na solução em mg.L^{-1} , M a massa de adsorvente em g e V o volume de solução em L .

A cinética de adsorção determina a taxa com que esses contaminantes são removidos da solução aquosa e se direcionam aos sítios ativos do adsorvente (AHMED; THEYDAN, 2012). Para determinar o mecanismo de controle de processo adsorptivo, utilizam-se três modelos cinéticos: o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e a difusão intraparticular (MILENKOVIĆ; BOJIĆ; VELKOVIĆ, 2013). A análise cinética de adsorção pelo modelo de pseudoprimeira ordem baseada na capacidade de adsorção dos sólidos é dada por Equação 13 (LAGERGREN 1898 *apud* PAVLOVIĆ *et al.*, 2017).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (13)$$

Em que, k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), e q_e e q_t as quantidades de adsorvatos adsorvidos por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t (min) em mg.g^{-1} .

O modelo de pseudo-segunda ordem assume que a capacidade de sorção é diretamente proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente. Desta maneira, pela expressão matemática definida por Ho e Mckay (1999), Equação 14, é possível ajustar os dados experimentais (PAVLOVIĆ *et al.*, 2017):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Neste caso, k_2 é a constante da taxa adsortiva de pseudossegunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). A partir da constante k_2 é possível determinar a taxa inicial de adsorção h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) para $t \rightarrow 0$ pela Equação (15):

$$h = k_2 q_e^2 \quad (15)$$

A determinação do melhor ajuste para os modelos pode ser obtida a partir da avaliação dos resíduos entre os dados experimentais e os valores previstos pelos modelos. Conforme realizado por Nascimento *et al.* (2014), o teste F (Equação 16) é aplicado para prever qual o modelo apresenta melhor ajuste.

$$F_{\text{calc}} = \frac{S_{R(A)}^2}{S_{R(B)}^2} \quad (16)$$

Sendo $S_{R(A)}^2$ e $S_{R(B)}^2$ as variâncias referentes aos modelos A e B para $S_{R(A)}^2 > S_{R(B)}^2$. Para um nível de 95% de confiança, se $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ admite-se que o modelo B se apresenta com melhor ajuste.

Para confirmação se a etapa limitante é o processo de difusão intraporo ou no filme, analisa-se os dados pelo modelo de Boyd (WANG *et al.*, 2018), segundo as Equações 17, 18 e 19.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (17)$$

Sendo: q_e a quantidade de corante adsorvido em um tempo infinito (mg.g^{-1}) e q_t (mg.g^{-1}) representa a quantidade de corante adsorvida em um tempo t (min).

Se $F > 0,85$, tem-se a Equação 18.

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (18)$$

Já para $F < 0,85$, considera-se a Equação 19.

$$Bt = -(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \pi^2 F / 3})^2 \quad (19)$$

Bt é uma função matemática relacionada a F .

Pelo gráfico Bt versus t , é possível avaliar se o mecanismo de difusão intrapartícula (difusão interna) é predominante. Assim, se o gráfico apresentar comportamento linear e passar pela origem, esta hipótese é confirmada. No entanto, se é não linear ou linear, e não passa pela origem, tem-se a difusão externa ou a reação química como a taxa controladora do processo global (WANG *et al.*, 2018).

A associação de processos de tratamentos vem sendo desenvolvidos de modo a promover alternativas mais eficientes para tratamento de diversos tipos de contaminantes.

2.9 USO DE PROCESSOS COMBINADOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Estudos vêm sendo realizados de modo a desenvolver processos combinados para tratamento de contaminantes persistentes. Duta e Visa (2015) estudaram a adsorção e fotodegradação simultânea para os corantes azul bemacid e vermelho bemacid em um compósito sintetizado a partir de cinzas e TiO_2 por síntese hidrotérmica moderada. O tratamento para os corantes utilizou 50 mg.L^{-1} de cada corante e $0,5 \text{ g}$ do compósito para 50 mL de solução. Para os tratamentos com H_2O_2 , utilizou-se $0,6 \text{ g.L}^{-1}$ do reagente. Em 240 minutos, o processo combinado sem utilização do agente oxidante foi mais eficiente para

ambos os corantes apresentando mais de 70% para o azul bemacid e mais de 90% para o vermelho bemacid.

Olvera-Vargas *et al.*, (2016) desenvolveram trabalho para mineralização do fármaco metoprolol a partir de oxidação eletroquímica seguido de tratamento biológico. Para isso foram utilizados 220 mL de solução aquosa do fármaco 0,1mM com Fe^{2+} 0,1 mM (catalisador). As amostras foram tratadas a pH 3,0 em 0,05 M de eletrólito de suporte por 1 hora. Em seguida, 200 mL da solução foram colocados em um reator em batelada de 0,5 L de capacidade a 30°C para tratamento aeróbico por 4 dias. O processo combinado conferiu a conversão de 90% de carbono orgânico total, embora em 60 minutos tenha havido a degradação total do fármaco.

Ye *et al.* (2016) estudaram o sistema em recirculação contendo uma célula eletroquímica e um foto-reator solar para tratamento de lixiviado de aterro. O sistema apresentou eficiência de 66,5% de DQO após 120 min de tratamento, utilizando as condições operacionais de 47 mM de H_2O_2 , 0,29 mM de Fe^{2+} , pH=3,0 e uma densidade de corrente de 60 Ma.cm^{-2} .

Klauck *et al.* (2017) investigaram um processo eletrooxidativo para tratamento de lixiviado proveniente do aterro sanitário estabilizado em um reator cilíndrico com capacidade de 2 L acoplado a um tanque de recirculação com banho termostático com 4 L com eletrodos de $\text{Ti}/70\text{TiO}_2\text{-}30\text{RuO}_2$ e de Ti/TiO_2 e uma lâmpada ultravioleta (400 W). A associação do processo oxidativo a adsorção com carvão ativado (AC) promoveu um aumento de eficiência para remoção de compostos tóxicos se comparado ao processo oxidativo de 70,3% para a DQO.

Sacco *et al.* (2018) realizaram estudos de adsorção simultânea ao processo fotocatalítico em micro-reator contínuo utilizando ZnO imobilizado em zeólita. Para isso, a maior eficiência de remoção (93%) foi observada com um fluxo líquido de 1,1 mL.min^{-1} tempo de contato igual a 4,7 min; concentração do corante cristal violeta=10 mg.L^{-1}) sob radiação com luz UV.

Russo *et al.* (2018) avaliaram a remoção de benzeno, tolueno e xileno (BTX) da solução aquosa pelos processos de adsorção e oxidação simultaneamente. O experimento foi realizado recirculando a solução aquosa dos contaminantes a 3,3 mM, em pH neutro, utilizando o mesmo reservatório. Após 870 min, C.C_0^{-1} aproxima-se de 10% para cada poluente. O sistema removeu 65 mg de BTX nas referidas condições (13 mg/g de zeólita (NZ-A-Fe)). Os resultados indicaram que o reator em fluxo se apresentou como um excelente sistema para combinação de adsorção e fotocatalise.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item encontram-se dispostos os materiais e métodos necessários para o desenvolvimento deste trabalho. Os corantes azul de metileno (AM) e remazol amarelo ouro RNL 150 (AO) utilizados neste trabalho foram adquiridos na Casa da Química Indústria e Comércio LTDA e DYSTAR do Brasil, respectivamente. Para o desenvolvimento do processo oxidativo avançado, o TiO_2 P25 foi adquirido da EvonikDegussa Brasil LTDA e o H_2O_2 de Coremal Pochteca ©.

3.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO PARA CORANTES AMARELO OURO REMAZOL RNL 150 E AZUL DE METILENO E AROMÁTICOS

A degradação e a remoção dos corantes foi avaliada utilizando um espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV-Vis), Spectroquant Pharo 300. Os grupamentos aromáticos foram medidos no comprimento de onda de 254 nm e os grupos cromóforos dos corantes AO e AM tiveram as leituras feitas em 410 e 663 nm, respectivamente. Curvas analíticas para avaliação dos corantes com faixa linear de trabalho de 0,1 a 30 mg.L^{-1} foram construídas e determinados os valores do coeficiente de variância (CV), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em concordância com o Instituto Nacional de Metrologia, INMETRO (INMETRO, 2016).

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUPORTES DE ALUMÍNIO

Os lacres de alumínio foram obtidos de latas de refrigerantes adquiridos em comércio local. O fotocatalisador foi imobilizado sobre as superfícies do lacre de alumínio de acordo com o procedimento adaptado de Barros *et al.*, (2014).

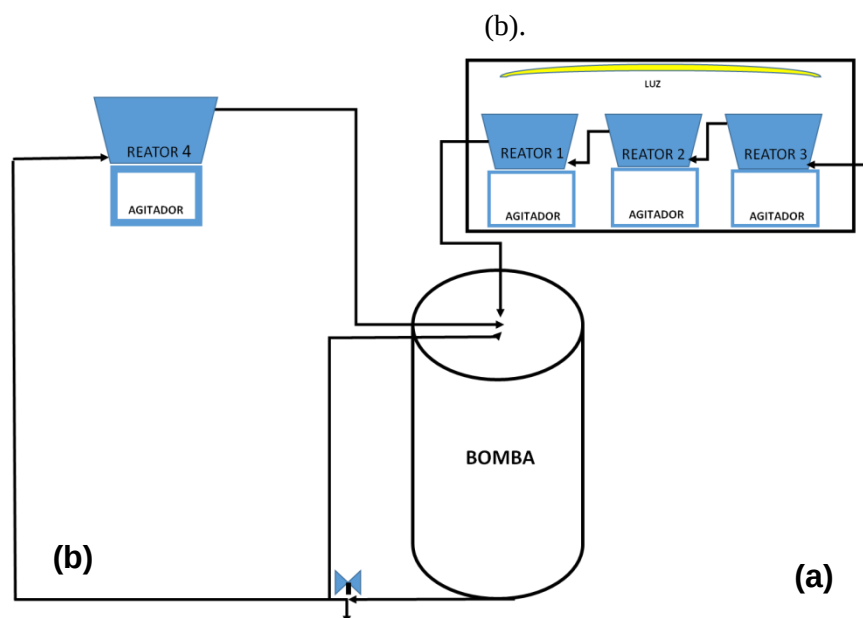
Após o processo de limpeza dos lacres de alumínio, estes suportes foram calcinados a 490°C durante 27 horas em forno mufla (Linn Elektro Therm, modelo UM 110). Após a calcinação, realizou-se a submersão dos lacres em dispersão aquosa de 2% (m/v) de TiO_2 acidificada com ácido perclórico em pH 2,5 para impregnação. Em seguida, foi realizada a secagem dos suportes de alumínio na estufa incubadora (QUIMIS Q315M25) até massa constante. O procedimento de impregnação foi repetido de forma a se obter massa de TiO_2 desejada na superfície da malha estudada e, por fim, seguiu novamente para forno mufla para calcinação por 4 horas.

Este material foi caracterizado pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes de passar pelo processo de calcinação, após o tratamento e após a impregnação dos catalisadores.

3.3 TESTES PRELIMINARES PARA TRATAMENTO DOS CORANTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

As soluções aquosas estudadas foram preparadas com a concentração de 10 mg. L^{-1} de AM e 10 mg.L^{-1} de AO. O volume de solução utilizado para o tratamento foi de 1,8 L em sistema de recirculação utilizando 3 caixas de polipropileno (recipiente de margarina) em série, com capacidade individual de 0,35 L, sob radiação UVc ($\lambda=254\text{nm}$), e vazões de entrada e saída do reator estimadas em $4,2 \text{ mL.s}^{-1}$ e vazão de reciclo igual a $261,7 \text{ mL.s}^{-1}$. O reator fotocatalítico consistiu de uma câmara $68 \times 14 \times 26 \text{ cm}$ de dimensões internas, revestida internamente por material metálico refletivo e contendo uma lâmpada UVc (Tovalight, 20 W) no teto. A intensidade de radiação global do sistema foi estimada em $7,5 \text{ W.m}^{-2}$, conforme Figura 4(a).

Figura 4 – Esquema dos sistemas de recirculação para processos oxidativos (a) e processos adsorptivos (b).



Fonte: A Autora (2019).

O sistema de recirculação foi montado, sendo composto por duas partes: um reservatório contendo uma eletrobomba de máquina de lavar (Robertshaw, 34 W) e uma garrafa de polietileno tereftalato (PET) ligados a uma segunda parte composta pelo reator. Conexões de silicone com diâmetro interno de 1,2 cm foram utilizadas para conectar o reservatório à entrada e à saída do reator, controlados por uma válvula de vazão globo. Nas bordas das caixas de polipropileno foram conectadas malhas feitas com lacres de alumínio e impregnadas homogeneamente com TiO_2 na forma sólida.

Foram realizados testes em sistema com recirculação (três reatores em série), com agitação para radiação artificial, UVc (marca Tovalight) e potência igual a 20W, visando seleção entre os processos de fotólise, UVc/ $\text{TiO}_{2\text{suspensão}}$, UVc/ $\text{TiO}_{2\text{suportado}}$, UVc/ $\text{TiO}_{2\text{suspensão}}$ / H_2O_2 , UVc/ $\text{TiO}_{2\text{suportado}}$ / H_2O_2 e UVc/ H_2O_2 , qual melhor sistema seria adotado para degradação dos corantes presentes no efluente. A dosagem de TiO_2 , em suspensão e suportado, foi de 333 mg.L^{-1} . A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada, $154,4 \text{ mmol.L}^{-1}$, foi determinada a partir do dobro do valor obtido para o cálculo estequiométrico.

Para controle experimental, um teste também foi realizado sem exposição à radiação apenas com adição do catalisador (TiO_2), a fim de avaliar ocorrência de adsorção no sistema. Os ensaios foram conduzidos por um período mínimo de 360 minutos para recirculação, e alíquotas da solução foram retiradas em diversos tempos e imediatamente quantificadas.

3.4 PLANEJAMENTO FATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO

Foi realizado um planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata para o sistema que apresentou o melhor percentual de degradação em função do tempo obtido nos testes preliminares. As variáveis analisadas foram: concentração de H_2O_2 (77,2; 154,4 e $231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$), concentração de TiO_2 (166,7, 333,3 e $500,1 \text{ mg.L}^{-1}$) e tempo (60, 90 e 120 minutos), sendo os níveis das variáveis codificados em -, 0 e + como exposto na Tabela 2.

Tabela 2 - Código para as variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2³.

Níveis	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	TEMPO (min)
-	166,7	77,2	60
0	333,3	154,4	90
+	500,1	231,6	120

Fonte: A Autora (2019).

Oito ensaios foram realizados, além da repetição em triplicata do ponto central, para determinação do erro experimental como mostra a Tabela 3. A partir do software *Statistic Experimental Design* 6.0, foi possível avaliar a significância estatística dos efeitos das variáveis e suas interações para a porcentagem de degradação dos grupos cromóforos, variável resposta .

Tabela 3 - Valores codificados para as variáveis independentes e número total de ensaios do planejamento fatorial 2³.

EXPERIMENTO	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	TEMPO (min)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: A Autora (2019).

Definidas as melhores condições de trabalho, passou-se a etapa de acompanhamento da cinética reacional.

3.5 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PARA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

De acordo com a análise estatística dos resultados obtidos no planejamento fatorial para a significância das variáveis, foram selecionadas as melhores condições do sistema e o experimento foi repetido sob as mesmas condições por um período de 360 minutos.

As amostras foram coletadas nos intervalos de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330 e 360 minutos. A cinética de degradação foi avaliada, realizando o ajuste dos pontos experimentais ao modelo cinético de primeira ordem conforme Equações de 9 a 11, apresentadas no item 2.4, empregando para tal o software *Origin 8.0*. Este modelo foi aplicado de modo a avaliar se houve ajuste dos dados experimentais e, a partir de então, os parâmetros cinéticos foram calculados.

3.6 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

A casca de limão foi lavada com água destilada e seca a $100\pm 1^\circ\text{C}$ em estufa com circulação de ar forçada (Marconi MA035/1). Posteriormente, passou-se o material por um moinho de facas (TECNAL), de acordo com Nascimento *et al.* (2014). Após este processo, o material passou por peneira do tipo Tyler/Mesh 26 e 32, sendo utilizada o material com granulometria até 0,5mm. Em seguida, foi lavado com água destilada, e passou, novamente por estufa a $100\pm 1^\circ\text{C}$.

Após este procedimento, utilizou-se a proporção 1:1 (m/v) da casca de limão e ácido orto-fosfórico MERCK (H_3PO_4) para o processo de ativação em forno mufla por 250°C por 90 minutos, aplicando metodologia adaptada de Brito *et al.* (2018). Por fim, o carvão foi lavado com HCl 37% (Química Moderna) na proporção 1:1 (m/v) e seco em estufa a $105\pm 1^\circ\text{C}$.

Este material foi caracterizado pela espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em FTIR Brucker (modelo Tensor 27) baseadas na técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR), utilizando 32 varreduras por amostra, intervalo de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} para avaliação da estrutura orgânica e suas possíveis modificações.

De acordo com a análise termogravimétrica (TGA) foi feita a avaliação da perda ou ganho de massa da amostra com o aquecimento utilizando 10 mg de precursor, em cadinho de alumina, em um aparelho Perkin Elmer STA 6000 de análise térmica simultânea.

A caracterização textural foi utilizada para prever se o adsorvente possuía ou não elevada capacidade de adsorção. Pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi obtida a área específica, o volume e o tamanho médio de poro em equipamento Quanta Chrome (modelo NOVA) pelo método de fisissorção através da adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Por fim, foi feita a determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}) para avaliação do comportamento iônico da espécie com a variação do pH da solução.

Para determinação da carga nula dos adsorventes, 0,1 g da casca do limão *in natura* e ativada (CA) foram postos em contato com 0,025 L de água destilada com pH ajustados na faixa de 2 a 10 com soluções de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Esse procedimento foi realizado com auxílio de um potenciômetro (marca HANNA), sob agitação constante de 200 rpm por 24h (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.7 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PARA O PROCESSO ADSORTIVO

Neste item realizou-se estudos para a determinação das melhores condições de trabalho para o processo adsortivo. Para tal foram avaliados o melhor pH do meio e a dosagem de adsorvente a ser utilizada.

3.7.1 Estudo de pH

Para avaliar a capacidade adsortiva do adsorvente de acordo com a variação do pH, 0,05 L de solução contendo 10 mg.L^{-1} de cada corante foram submetidos a variação de pH variando de 2 a 10 e utilizando 0,1 g de adsorvente sob 200 rpm de agitação por 2h (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.7.2 Estudo da dosagem de adsorvente

Os estudos da dosagem de adsorvente foram realizados com um volume de 0,05 L da solução de AO e AM em melhor pH da solução previamente definido pelo estudo anterior sob as mesmas condições de agitação e tempo. Foram utilizadas dosagens de 1,2 a 20 gramas de

adsorvente (*in natura* e ativado) por litro de solução individual dos corantes AO e AM (10 mg.L⁻¹, cada) para avaliar qual dos dois materiais promoveu maior remoção dos corantes a partir de uma menor massa.

3.8 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM PARA REMOÇÃO DOS CORANTES PARA PROCESSO ADSORTIVO

Para determinar a cinética de adsorção para os corante estudados, utilizou-se 0,2 L de volume de solução contendo os corantes AO e AM em sistemas monocomponente e multicomponente. A massa de adsorvente utilizada foi determinada a partir do estudo da dosagem.

Além dessas investigações, foi realizado o estudo cinético para a adsorção em recirculação, utilizando 1,8 L de solução de 10 mg.L⁻¹ dos corantes AO e AM. A dosagem de catalisador de 1,6 g.L⁻¹ foi utilizada em um reator de caixa de margarina de volume 0,562 L com as mesmas vazões estimadas para o reator fotocatalítico, conforme exposto na Figura 4(b) do item 3.3.

3.9 COMBINAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO

A partir do estudo cinético do processo oxidativo avançado, foi possível determinar o tempo em que o processo já havia atingido equilíbrio. Após esse tempo, a solução seguiu para o processo adsortivo até a remoção total dos corantes.

3.10 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVO, ADSORTIVO E COMBINADO

As soluções antes e após os tratamentos foram avaliadas por métodos físico-químicos, cor aparente, DQO, condutividade, turbidez conforme APHA (2012). Além disso, avaliou-se os percentuais de degradação (X%) em função do tempo de tratamento (t) (Equação 20).

$$X(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (20)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico estão dispostos os resultados obtidos a partir do desenvolvimento da metodologia para tratamento de soluções com corantes têxteis por processos oxidativos avançados, adsorptivos e combinados.

4.1 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO PARA CORANTES AMARELO OURO REMAZOL RNL 150 E AZUL DE METILENO

Avaliando-se a confiabilidade da metodologia utilizada para quantificação dos corantes em espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV-Vis), Spectroquant Pharo 300, foram determinados os limites de detecção (LD), os limites de quantificação (LQ) e coeficientes de variância (CV). Através da construção da curva analítica, determinou-se ainda o coeficiente de regressão linear (R^2). Todos estes dados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros principais das curvas analíticas relativos à quantificação dos corantes.

	Remazol Amarelo Ouro RNL 150	Azul de Metileno
Comprimento de onda(nm)	410	663
LD (mg.L ⁻¹)	0,05	0,01
LQ (mg.L ⁻¹)	0,22	0,06
CV(%)	0,5	0,11
R^2	0,9914	0,9921

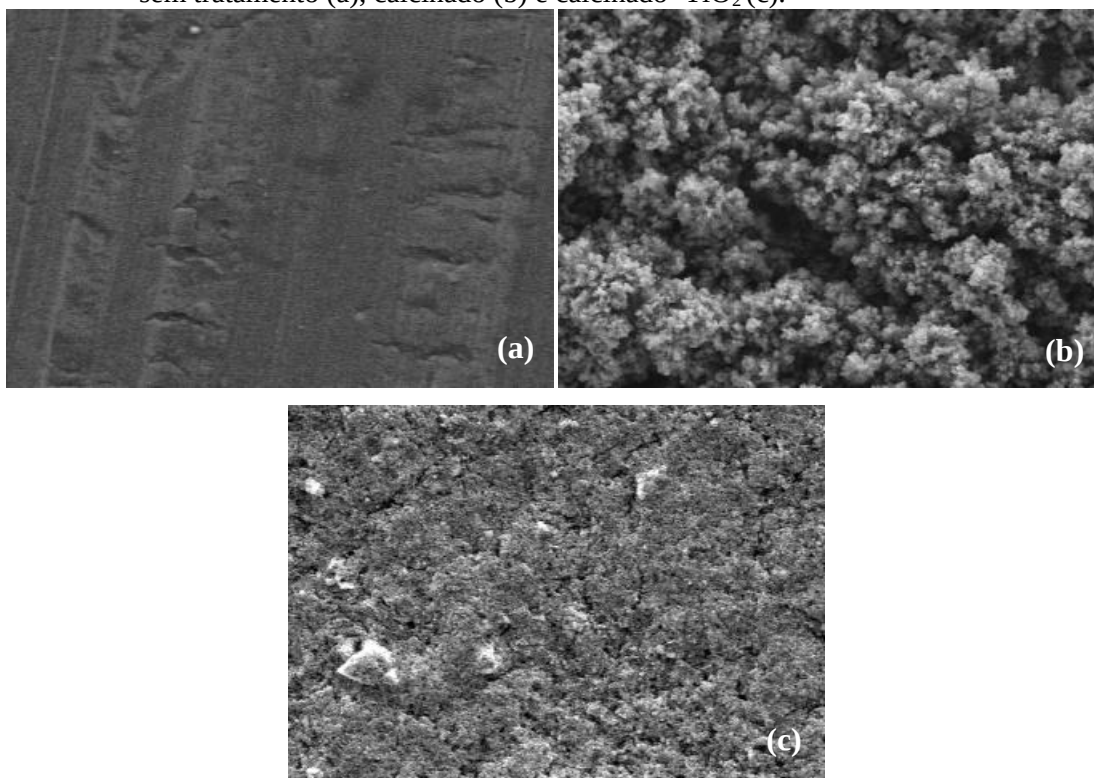
Fonte: A Autora (2019).

Conforme norma do INMETRO (2003), uma curva analítica é dita bem ajustada se seu coeficiente de regressão linear apresentar valor acima de 0,90. Deste modo, a curva para ambos os corantes apresentaram boa linearidade, conforme disposto na tabela 4. Além disso, a metodologia utilizada pode ser considerada precisa, visto que o CV apresentou percentual menor que cinco, conforme Harris (2005). Desse modo, pode-se afirmar que o método empregado é capaz de detectar e quantificar os corantes AM e AO presentes nesse estudo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES DE ALUMÍNIO

Os suportes de alumínio foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 7000 vezes do suporte sem tratamento (a), calcinado (b) e calcinado+TiO₂ (c).



Fonte: A Autora (2019).

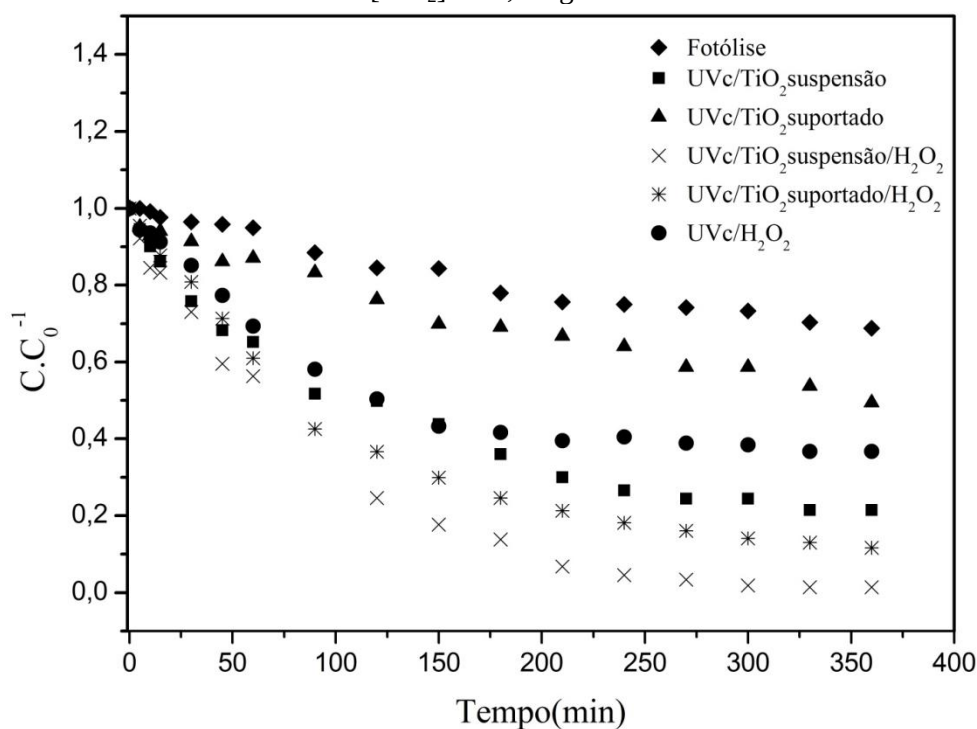
Ao analisar a Figura 5, observa-se que o alumínio ao passar por processo de calcinação aumenta a rugosidade da superfície, permitindo uma melhor aderência das partículas de TiO₂ após o processo de impregnação. Além disso, é possível verificar a homogeneidade da dispersão das partículas do catalisador sobre a superfície do suporte calcinado, semelhante ao estudo da impregnação de TiO₂ e ZnO em alumínio descrito por Pugazhendhi *et al.* (2018).

4.3 TESTES PRELIMINARES PARA TRATAMENTO DOS CORANTES POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O estudo preliminar foi realizado com o objetivo de avaliar qual processo de tratamento promoveu a melhor eficiência na degradação dos corantes AO e AM durante 360

minutos. Na Figura 6, podem-se observar os resultados obtidos para o processo de fotólise e os diferentes POA estudados.

Figura 6 - Curva de degradação para os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 em solução aquosa por processo oxidativo avançado. $[C_0]=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=154,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[\text{TiO}_2]=333,3 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Figura 6, o sistema em contato com a radiação UVc promoveu uma degradação significativa para os corantes ao final do processo. Os sistemas UVc/TiO₂suportado, UVc/H₂O₂ e UVc/TiO₂suspensão apresentaram, respectivamente, 53,56, 66,33 e 86,18% de degradação. Os sistemas que se apresentaram como mais eficientes nesse estudo foram os sistemas UVc/TiO₂suspensão/H₂O₂ e UVc/TiO₂suportado/H₂O₂ com 100% e 93,15% de degradação, respectivamente.

Embora tenha sido utilizada a mesma massa de catalisador para ambos os sistemas (UVc/TiO₂suspensão/H₂O₂ e UVc/TiO₂suportado/H₂O₂), o catalisador suportado em lacres de alumínio apresentou uma eficiência 6,85% menor na degradação dos corantes em relação ao catalisador em suspensão. Este fato se dá, segundo Singh, Mahalingam e Singh (2013), devido a menor área de contato disponível do catalisador imobilizado com a solução contendo corantes, não apresentando uma melhor distribuição dentro do sistema. Em estudo desenvolvido por Gar Alalm *et al.* (2018), a imobilização do TiO₂ em placas de alumínio para

degradação fotocatalítica de diclorofenol em soluções com concentrações de 10, 25 e 50 mg.L⁻¹ apresentou redução de 12, 25 e 21% na eficiência se comparada a degradação com TiO₂ em suspensão. Uma das justificativas para a imobilização, segundo o autor, é que o catalisador em suspensão não permite sua completa reutilização devido a dificuldade de recolhimento das partículas após o processo oxidativo avançado.

Desta maneira, constata-se no presente trabalho, a eficiência do uso do TiO₂ imobilizado em lacres de alumínio. Logo, o processo UVc/TiO₂suportado/H₂O₂ foi escolhido para avaliação da melhor condição de trabalho utilizando planejamento fatorial.

4.4 PLANEJAMENTO FATORIAL PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Com base nos testes preliminares, o sistema UVc/TiO₂suportado/H₂O₂ foi escolhido como melhor sistema para a degradação. Desta forma, foi avaliado a partir de um planejamento fatorial 2³ com ponto central (Tabela 5) em que as variáveis avaliadas foram : quantidade de TiO₂ impregnada, concentração de H₂O₂ e o tempo de exposição a radiação UVc. Os níveis estudados para as variáveis estão descritos nas Tabelas 2 e 3 presentes no item 3.4.

Tabela 5 - Percentuais de degradação para grupos cromóforos e grupamentos aromáticos obtidos para o sistema TiO₂ suportado / H₂O₂.

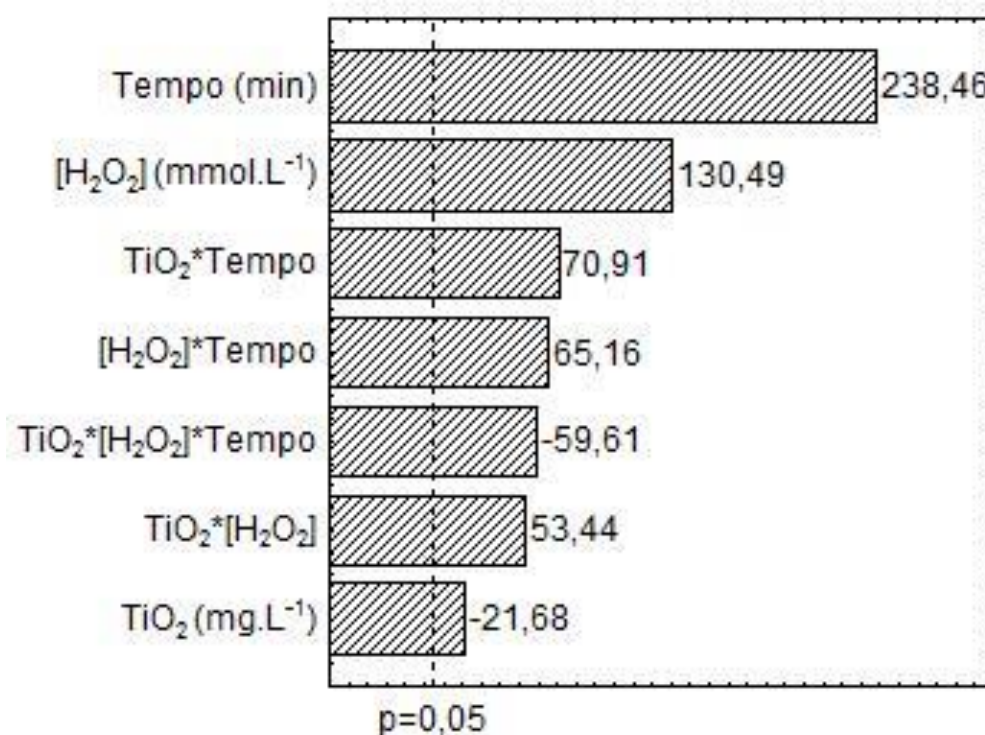
EXPERIMENTO	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	TEMPO (min)	Degradação grupos cromóforos(%)	Degradação grupos aromáticos(%)
1	-	-	-	38,07	13,32
2	+	-	-	39,50	14,07
3	-	+	-	53,30	19,04
4	+	+	-	55,30	25,00
5	-	-	+	61,22	26,63
6	+	-	+	66,26	33,83
7	-	+	+	79,05	39,45
8	+	+	+	82,81	46,03
9	0	0	0	64,41	27,92
10	0	0	0	64,20	29,16
11	0	0	0	64,17	32,60

Fonte: A Autora (2019).

Apesar do maior percentual de degradação dos corantes (82,81%) ser obtido utilizando as maiores concentrações de TiO_2 e H_2O_2 e maior tempo de exposição, ao fazer uso de uma quantidade menor de TiO_2 ($166,7 \text{ mmol.L}^{-1}$), conforme ensaio 7, o percentual de degradação dos corantes teve uma diferença de apenas 3,76% e para o grupamento aromático foi de 6,58%. Nesse sentido, optou-se por dar continuidade ao estudo utilizando essa quantidade de TiO_2 .

Com auxílio do programa *Statistica 6.0*, avaliou-se estatisticamente os efeitos principais das variáveis e suas respectivas interações para um intervalo de confiança de 95%, conforme carta de Pareto (Figura 7).

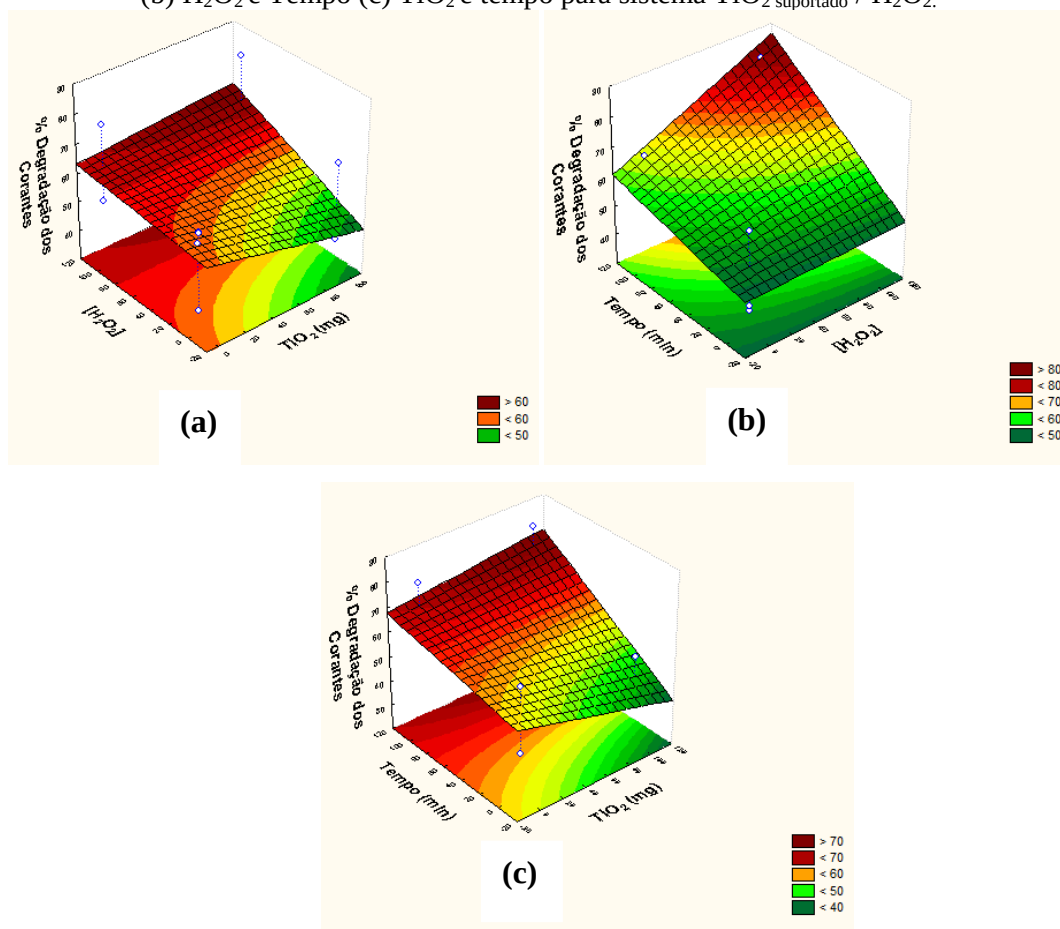
Figura 7 - Carta de Pareto dos efeitos calculados para degradação dos corantes para sistema UVc/ TiO_2 suportado / H_2O_2 .



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a carta de Pareto, observa-se que tanto os efeitos principais quanto suas interações apresentaram-se estatisticamente significativos para 95% de confiança nos níveis estudados, visto que seus valores absolutos, determinados pela razão entre os efeitos estimados e seus desvios padrão, respectivamente, estão situados à direita do valor de $p=0,05$. O erro puro obtido foi igual a 0,01686. Como as interações foram estatisticamente significativas, plotou-se os gráficos referentes às superfícies de resposta, conforme Figura 8.

Figura 8 - Superfícies de resposta para as interações (a) H_2O_2 e TiO_2 com tempo fixo de 120 minutos (b) H_2O_2 e Tempo (c) TiO_2 e tempo para sistema TiO_2 suportado / H_2O_2 .



Fonte: A Autora (2019).

Pela Figura 8(a) e 8(b) observa-se que os maiores percentuais de degradação foram obtidos para a maior concentração de H_2O_2 . Com relação a massa de TiO_2 , na Figura 8(a) e 8(c), menores massas de catalisador evidenciaram maior degradação. Para o fator tempo, tanto na Figura 8(b), quanto na Figura 8(c), verifica-se um aumento do percentual de degradação com o aumento do tempo.

A partir dos dados experimentais e utilizando o programa *Statistica 6.0* foi possível determinar a equação para o modelo empírico (Equação 20), que prevê a eficiência de degradação para os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 com a determinação dos coeficientes de regressão linear.

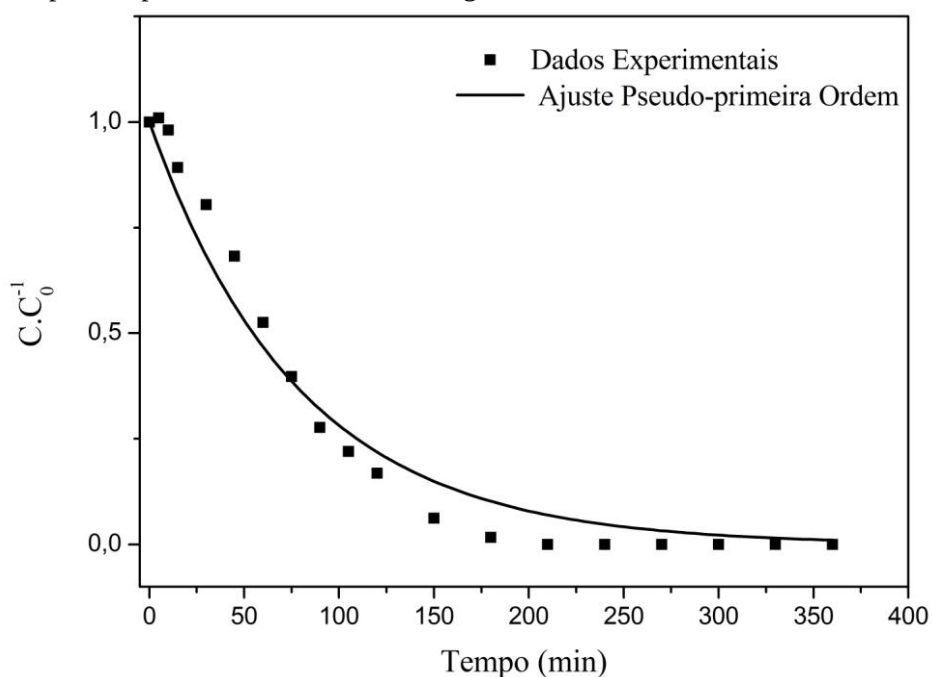
$$\begin{aligned} \text{Eficiência (\%)} = & 61,96291 - 1,89458X_{\text{TiO}_2} + 11,40218X_{\text{H}_2\text{O}_2} + 20,83363X_{\text{Tempo}} + \\ & 4,67914X_{\text{TiO}_2}X_{\text{H}_2\text{O}_2} + 6,20767X_{\text{TiO}_2}X_{\text{Tempo}} + 5,70437X_{\text{H}_2\text{O}_2}X_{\text{Tempo}} - 5,22839X_{\text{TiO}_2}X_{\text{H}_2\text{O}_2} \\ & X_{\text{Tempo}} \end{aligned} \quad (20)$$

Após a definição das condições de trabalho, avaliou-se o comportamento cinético reacional.

4.5 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM DA DEGRADAÇÃO DOS CORANTES PARA SISTEMA UVc/TiO₂suportado/H₂O₂

Para a avaliação cinética, foi utilizada a menor concentração de TiO₂ (166,7 mg.L⁻¹) para a impregnação, três vezes a concentração de H₂O₂ estipulada pela estequiometria (77,2 mmol.L⁻¹) e o tempo igual ao tempo avaliado nos teste preliminares (360 minutos), visto que esse efeito apresentou a maior significância estatística. Aplicando os dados experimentais ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem e avaliando o ajuste cinético ao modelo foi possível plotar o gráfico disposto na Figura 9.

Figura 9 - Evolução cinética do processo de degradação dos grupos cromóforos com ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. [C₀]=10 mg.L⁻¹, [H₂O₂]=231,7 mmol.L⁻¹ e [TiO₂]=166,7 mg.L⁻¹.



Fonte: A Autora (2019).

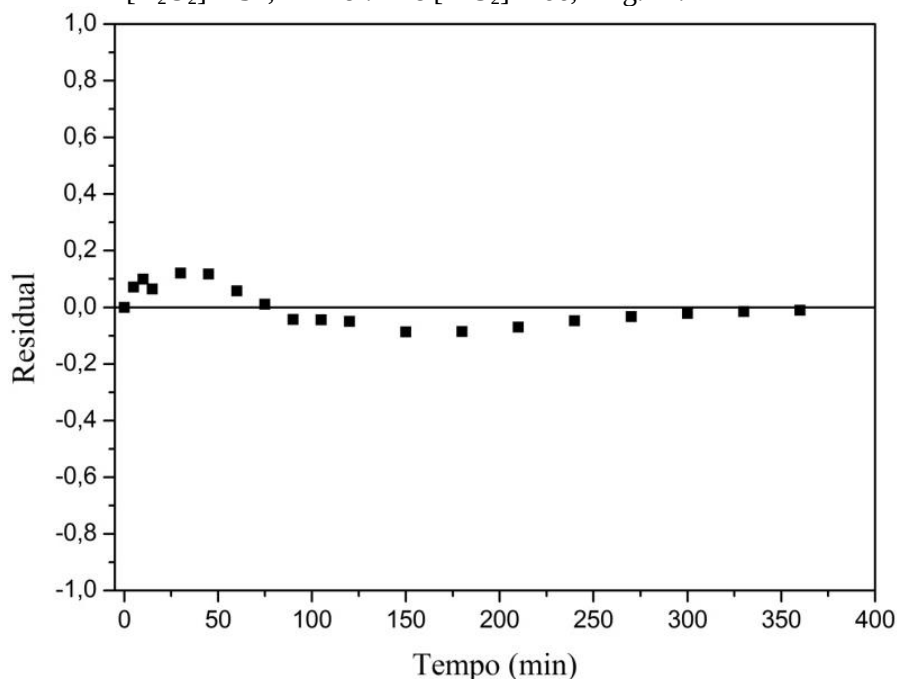
A partir da análise da Figura 9 é possível perceber que houve uma redução expressiva na concentração de corantes nos primeiros 60 minutos chegando a 40,79% de degradação dos grupamentos estudados. Em 210 minutos, toda a solução se encontrava com concentração para os grupos cromóforos igual a zero. No entanto, somente 75,06% dos compostos aromáticos haviam sido tratados ao final do experimento (360 min). Este resultado indica que

embora o percentual de degradação tenha sido menor para os aromáticos, esta degradação foi contínua durante todo o tempo experimental.

Este fato, segundo Fernández; Callao; Larrechi (2013), indica a ocorrência de mineralização dos compostos orgânicos presentes na solução uma vez que o ataque radicalar às espécies cromóforas acontece inicialmente, tendo em vista que as ligações são menos estáveis. Desta forma, há uma destruição do sistema de deslocalização de elétrons que permite a absorção no comprimento de onda correspondente a cada corante, promovendo assim a descoloração. Ao final desse processo inicia-se a etapa de ataque a estruturas orgânicas menos susceptíveis a atuação dos radicais hidroxilas, neste caso, os grupos aromáticos.

Conforme Figura 9, os dados experimentais apresentaram um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, ratificado pelo pequeno valor da Variância (S_R^2) que foi igual a 0,02898. Esta análise pode ser melhor realizada a partir do gráfico dos resíduos (Figura 10).

Figura 10 - Valores residuais (%) obtidos a partir da comparação entre os dados experimentais de degradação dos grupos cromóforos e o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. $[C_0]=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[H_2O_2]=231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[TiO_2]=166,7 \text{ mg.L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 10 é possível observar a dispersão do modelo e coeficiente de regressão acima de 0,9, com valor igual a 0,97174. Verificou-se ainda que a constante cinética de degradação foi de $0,01268 \pm 0,00083 \text{ min}^{-1}$.

No estudo realizado por Štrbac *et al.* (2018), utilizou-se 40 mg de TiO_2 para tratamento de 200 mL de solução de azul de metileno. Houve 90% de degradação do corante em 105

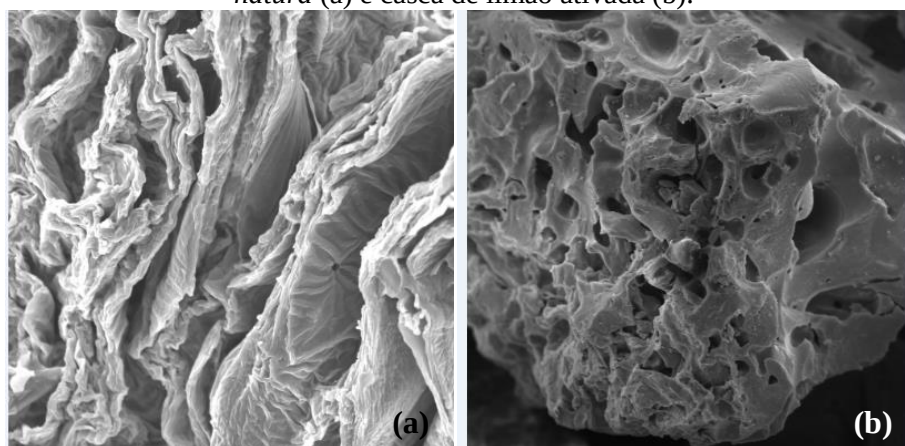
minutos. A constante cinética de primeira ordem obtida para esse tratamento ($0,027 \text{ min}^{-1}$) apresentou a mesma ordem de grandeza que o presente trabalho. Já Gupta *et al.* (2012) verificaram que o corante azo Amarantho ($0,00008 \text{ mM}$) submetido a tratamento UVc/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, na proporção de $0,16 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador e 3 mM de agente oxidante, apresentou, em 40 minutos, 91% de degradação com cinética bem ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Finalizada a etapa de tratamento por POA, iniciou-se a avaliação do tratamento por adsorção.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As morfologias da superfície da casca de limão *in natura* e ativada obtidas após análise de microscopia eletrônica de varredura estão dispostas na Figura 11.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 1500 vezes para casca de limão *in natura* (a) e casca de limão ativada (b).



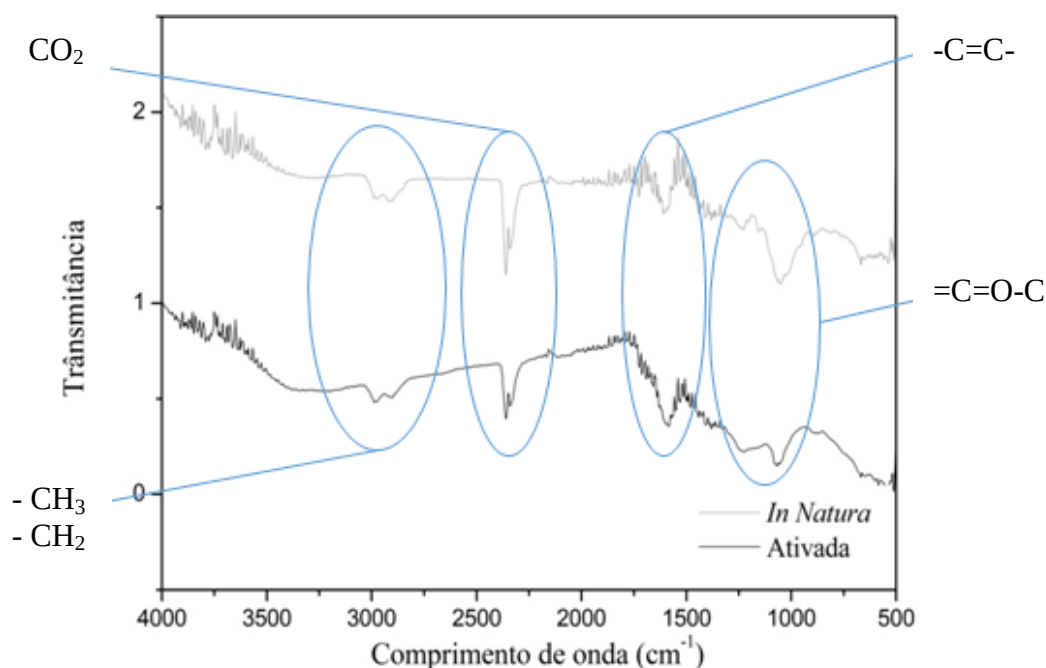
Fonte: A Autora (2019).

É possível verificar pela Figura 11 que o processo de ativação da casca pelo H_3PO_4 conferiu a formação de poros irregulares, se comparado à casca *in natura* que apresentou aspectos mais lamelares. Este comportamento foi semelhante a ativação de talos de algodão pelo mesmo agente de ativação, conforme Deng *et al.* (2010). Desse modo, pode-se afirmar que a casca de limão na forma ativada apresenta uma estrutura mais favorável a adsorção das espécies.

A análise de FT-IR permitiu observar os efeitos da ativação no tipo de grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente ativado comparado ao tratamento *in natura*

da casca de limão avaliando-se o aumento e/ou redução de intensidade da frequência vibracional nos grupos funcionais característicos. Na Figura 12, avaliou-se os grupos funcionais para os comprimentos de onda no intervalo de 4000 a 500 cm^{-1} .

Figura 12- Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para casca de limão *in natura* e ativada.



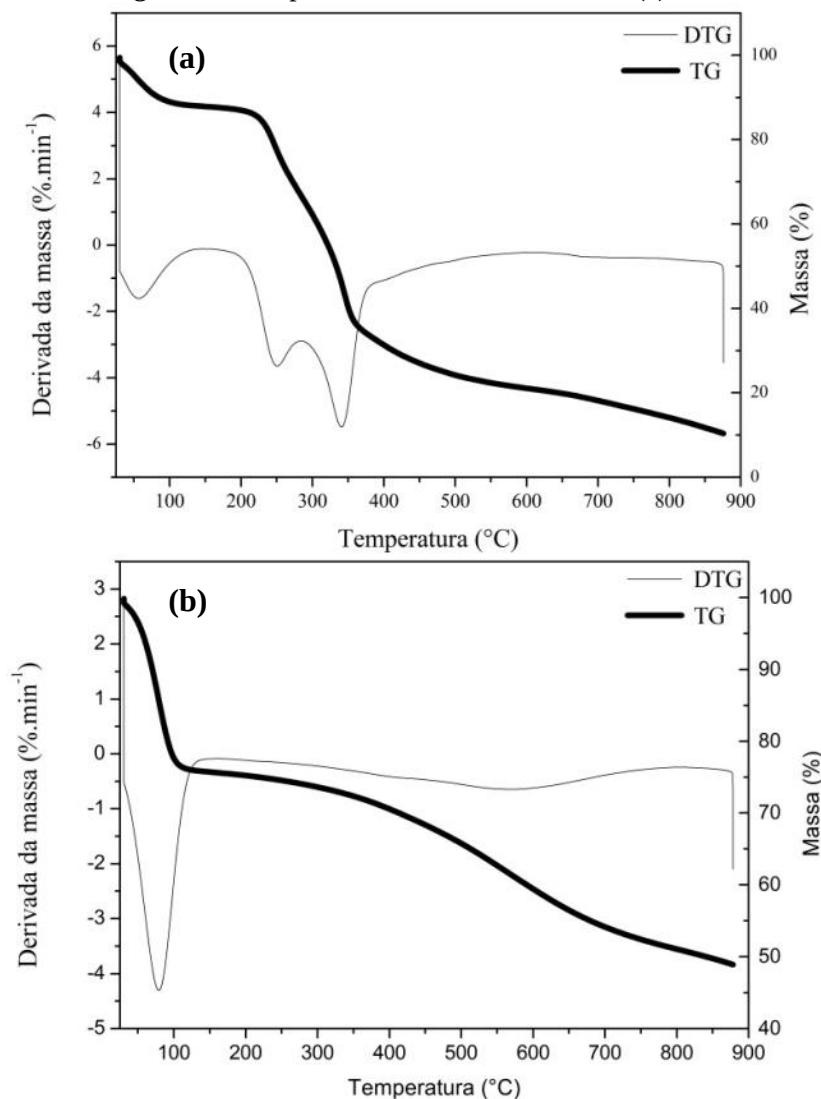
Fonte: A Autora (2019).

Conforme Figura 12, para as bandas identificadas entre o intervalo de 3000 a 2900 cm^{-1} , tem-se estiramentos característicos da ligação carbono-hidrogênio referente aos grupamentos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$. (SOLOMONS; FRYHLE, 2009). Entre os comprimentos de 2400 e 2300 cm^{-1} observa-se a presença de deformação axial simétrica do CO_2 conectados ao grupo arila na lignina (PEREIRA *et al.*, 2017). Observa-se que o processo de ativação promoveu uma redução na intensidade desse grupamento.

Com relação a banda identificada em 1585 cm^{-1} tem-se o estiramento da dupla ligação carbono-carbono e não apresentou diferenças de intensidade em relação ao tipo tratamento dos adsorventes. Em 1228 cm^{-1} , observa-se que o estiramento assimétrico $=\text{C}=\text{O}-\text{C}$ com ligação ao grupo arila na lignina apresentou uma banda mais larga e menos intensa para a casca de limão ativada (ZHANG *et al.*, 2017). Houve redução de intensidade também no comprimento 1059 cm^{-1} , correspondente aos grupos $-\text{CO}$ e $\text{C}=\text{O}$ (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

A análise termogravimétrica permite a avaliação dos compostos quando submetidos a variações de temperatura de 25 a 900°C, conforme Figura 13.

Figura 13 - Curva termogravimétrica para casca de limão *in natura*(a) e casca de limão ativada(b).



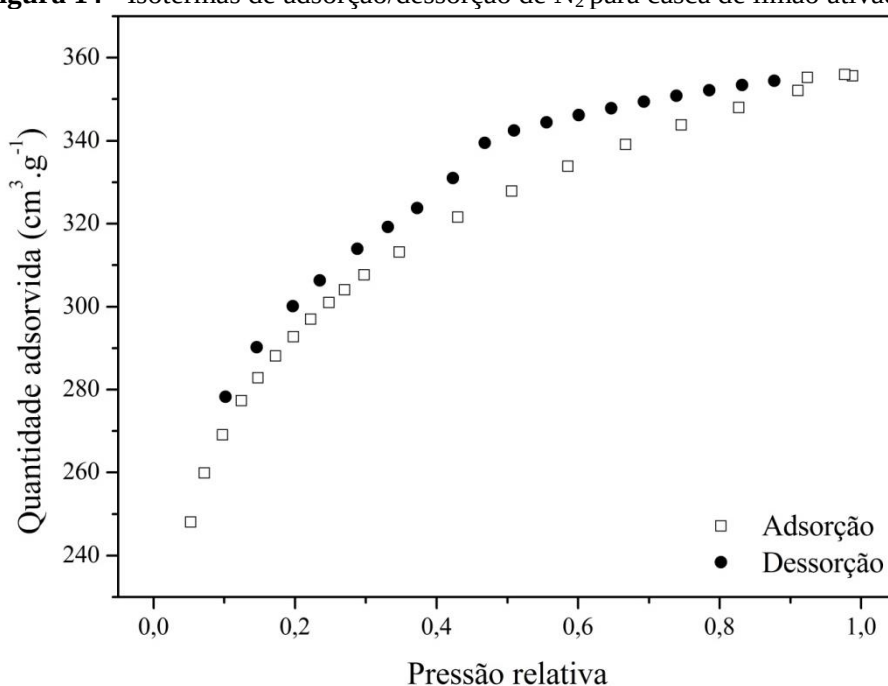
Fonte: A Autora (2019).

Observa-se que a casca de limão ativada (Figura 13(b)) apresentou comportamento mais estável que a casca de limão *in natura* (Figura 13(a)). No entanto, ambos os materiais apresentaram três regiões com perdas de massa. Para o adsorvente *in natura*, observa-se que abaixo de 120°C, onde há perda de massa referente a umidade do material, houve uma redução de 12% de massa. Em 370°C, observa-se mais uma perda de 53% da massa da primeira perda. Neste intervalo, observa-se a possível degradação de celulose e hemicelulose. Ao final da análise observa-se que 90 % da massa inicial foi perdida.

Abaixo de 120°C, o adsorvente ativado (Figura 13(b)) apresentou uma perda de massa igual a 25%. Até 400°C, houve mais uma perda de 6%. Em 900°C apresentou mais uma perda de 21%, totalizando uma perda total de 51% da massa inicial. Esta menor perda ao final da análise está ligada ao fato de o processo de ativação já promover degradação de material lignocelulósico. Este comportamento foi semelhante ao carvão ativado da casca de kiwi com ZnCl_2 e KOH , segundo Mahmoodi, Taghizadeh e Taghizadeh (2018) em que três perdas de massa foram observadas. A primeira perda deve-se à eliminação da umidade, a segunda devido à eliminação de materiais voláteis e a terceira refere-se à degradação de estruturas orgânicas como a lignina.

Para caracterização textural foi realizada a análise das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o adsorvente *in natura* e ativado. O adsorvente *in natura* não apresentou área superficial. Este fato corrobora a análise de MEV, na qual não foi observada porosidade superficial. Na Figura 14 pode-se verificar o comportamento das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o adsorvente ativado.

Figura 14 - Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para casca de limão ativada.



Fonte: A Autora (2019).

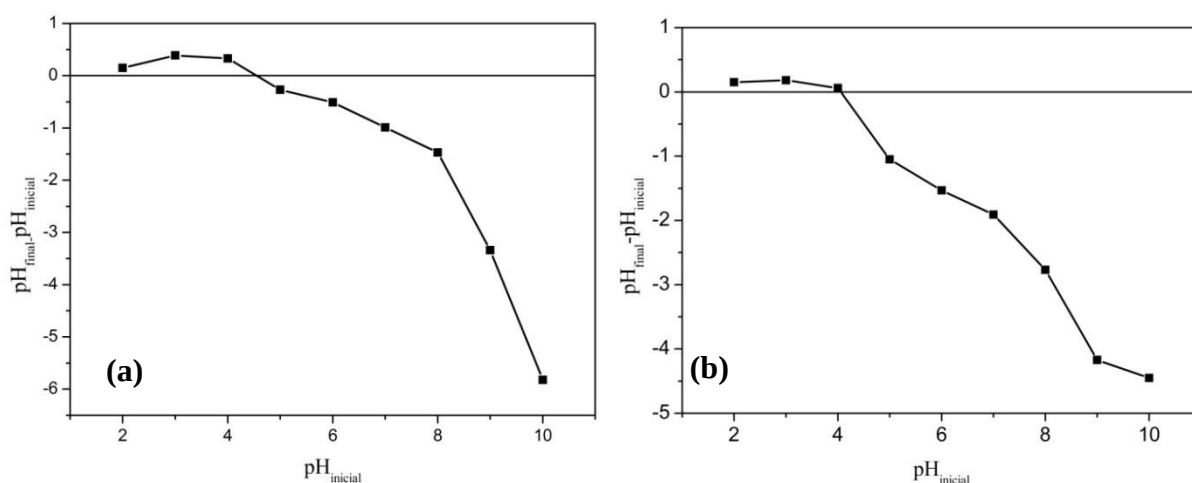
A partir dos resultados apresentados, na Figura 14, as isotermas apresentam características do tipo IVa pelas classificações da IUPAC segundo Thommes *et al.* (2015).

Isso implica dizer que a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto acontece quando há a transição de microporosidade para mesoporosidade.

Além disso, a casca de limão ativada apresentou área superficial (S_{BET}), volume e diâmetro de poro igual a, respectivamente, $931,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0,55 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $23,62 \text{ Å}$. O valor obtido para o diâmetro de poro, conforme IUPAC, classifica o adsorvente como mesoporoso, visto que seu diâmetro médio de poro encontra-se entre $20\text{-}500 \text{ Å}$. A ativação de folhas de chá por H_3PO_4 também produziu adsorventes com elevada área superficial conforme trabalho desenvolvido por Goswami e Phukan (2017).

Para avaliação da carga superficial do adsorvente de acordo com a variação do pH do meio, foi possível obter o valor em que a casca de limão, sem e com ativação, apresentou seus respectivos pontos de carga zero iguais a 4,5 e 4 (Figura 15).

Figura 15 - Ponto de Carga Zero para casca de limão *in natura* (a) e casca de limão ativada (b).



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Figura 15, para valores abaixo do pH_{pcz} observa-se que a carga superficial dos adsorventes apresentaram carga positiva, enquanto que para valores acima de 4,5, *in natura*, e 4,0, ativada, apresentam carga negativa. Desta maneira, em pH mais baixos há favorecimento da adsorção de espécies de caráter aniônico. Logo, observa-se este comportamento para o corante aniônico AO.

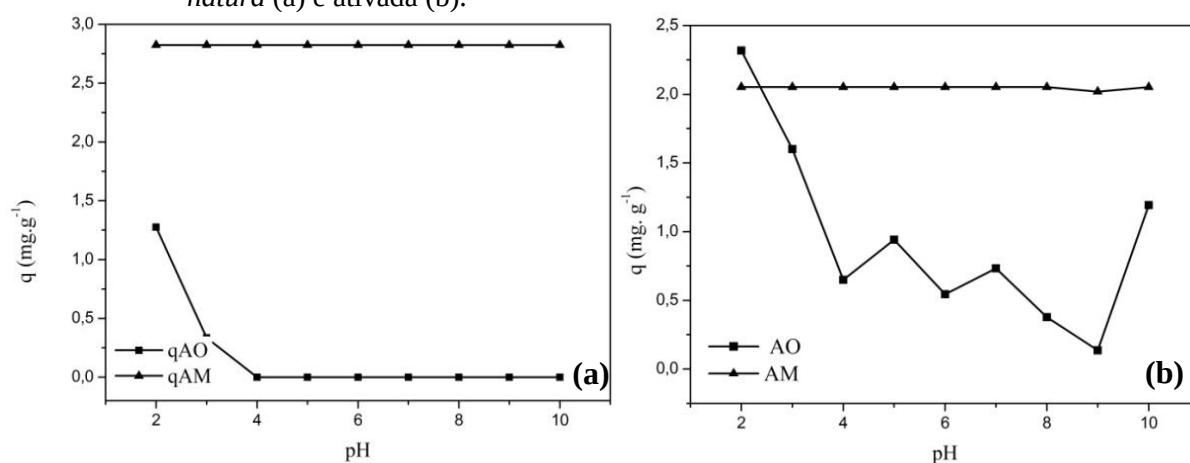
4.7 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE TRABALHO PARA O PROCESSO ADSORTIVO

Neste item determinou-se as melhores condições de trabalho para o processo adsorptivo. Para tal foram avaliados o melhor pH do meio e a dosagem de adsorvente a ser utilizada.

4.7.1 Estudo de pH

Avaliando-se a adsorção dos corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 em diferentes pH da solução de 10 mg.L⁻¹, na Figura 16.

Figura 16 - Avaliação da influência do pH da solução na capacidade adsorptiva casca de limão *in natura* (a) e ativada (b).



Fonte: A Autora (2019).

De acordo com a Figura 16, observa-se que em pH igual a 2, houve um aumento significativo para a capacidade adsorptiva para ambos os adsorventes para o corante aniônico (AO). No entanto, para o corante catiônico (AM), a capacidade adsorptiva apresentou o mesmo comportamento para os pH estudados. Este fato justifica-se pelo mecanismo de adsorção para corantes de caráter catiônico, que podem ser adsorvidos pela interação entre os elétrons π deslocados da superfície do adsorvente e os elétrons livres da molécula de corante (PEREIRA *et al.*, 2003).

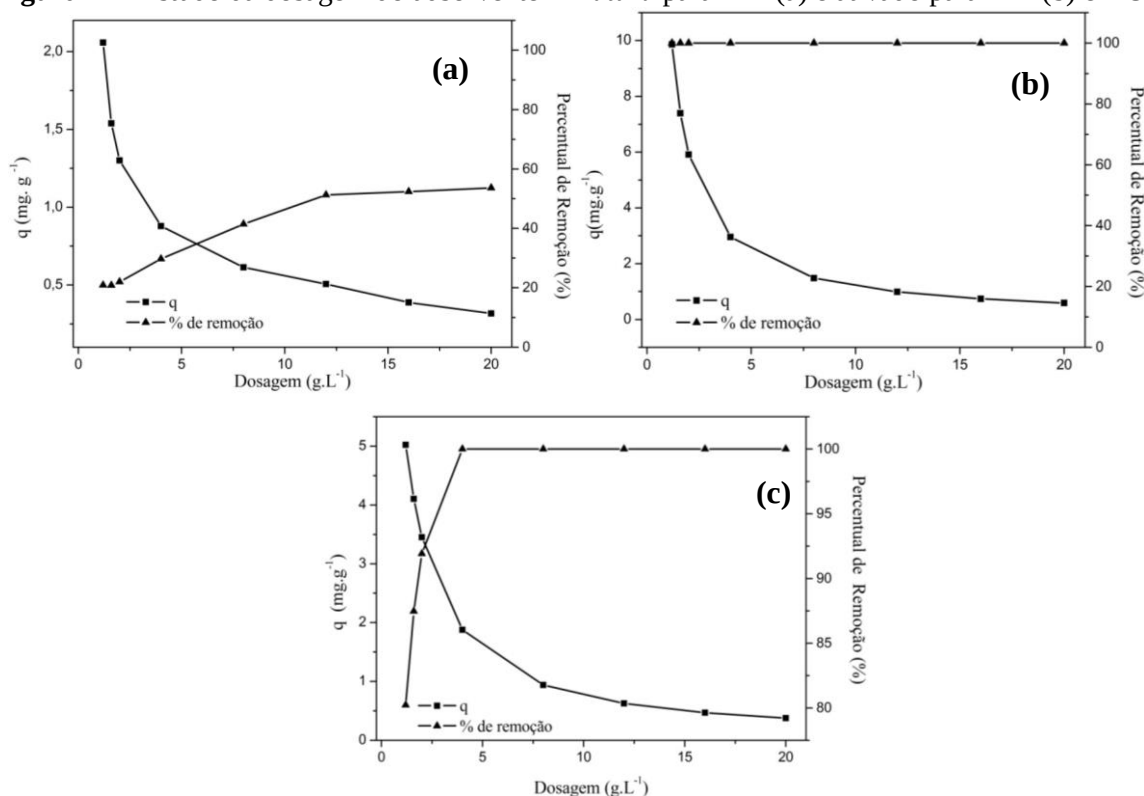
Aboua *et al.* (2015) avaliaram a capacidade adsorptiva da casca de Macoré para o azul de metileno e alaranjado de metila, e ambos apresentaram comportamento semelhante nos pHs apresentados neste trabalho para AM e AO. Vieira *et al.*, 2009, em estudo de adsorção de corantes têxteis de caráter aniônico em mesocarpo de babaçu, afirmam que o aumento da

adsorção dos corantes em pH mais baixo não dependente apenas das propriedades relacionadas a superfície do adsorvente utilizado, como também da estrutura do corante. Desta maneira, em meio ácido houve um favorecimento da adsorção dos corantes aniônicos se comparado a condições experimentais em pH mais altos, conforme comportamento do remazol amarelo ouro RNL 150 na casca de limão *in natura* e ativada.

4.7.2 Estudo da dosagem de adsorvente

O estudo da dosagem de catalisador feito a partir da interseção entre a curva de percentual de remoção, que se eleva com o aumento da massa de catalisador para o mesmo volume de solução, e a capacidade adsortiva, que é inversamente proporcional à massa de catalisador utilizada (Figura 17).

Figura 17 - Estudo da dosagem do adsorvente *in natura* para AM (a) e ativado para AM (b) e AO (c).



Fonte: A Autora (2019).

Não foi possível determinar a adsorção para o AO em casca *in natura*, visto que os valores obtidos evidenciaram que não houve adsorção efetiva para o corante. No entanto, apresentou dosagem ideal para o AM igual a 6 g.L⁻¹ (Figura 17(a)). Para a casca de limão ativada (Figura 17(b) e (c)), houve adsorção significativa para ambos os corantes.

A escolha do adsorvente a ser utilizado para o estudo combinado foi determinada a partir do estudo de dosagem (Tabela 6). Como a casca de limão ativada apresentou menor dosagem, 1,2 e 1,6 g.L⁻¹ para AM e AO, respectivamente, utilizou-se a dosagem referente ao AO para os demais estudos de adsorção para a solução binária.

Tabela 6 - Relação entre mínimo e máximo para a capacidade adsorptiva e percentual de remoção e dosagem referente à intersecção das curvas para adsorvente *in natura* e ativado.

Corante	Parâmetros	In Natura		Ativado	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Azul de Metileno	q (mg.g ⁻¹)	0,32	2,06	0,59	9,86
	% de remoção	20,87	53,59	100	100
	Interseção (g.L ⁻¹)	6		1,2	
Remazol Amarelo Ouro RNL 150	q (mg.g ⁻¹)	NR	NR	0,38	5,02
	% de Remoção	NR	NR	80,22	100
	Interseção (g.L ⁻¹)	NR		1,6	

*NR=Não houve remoção.

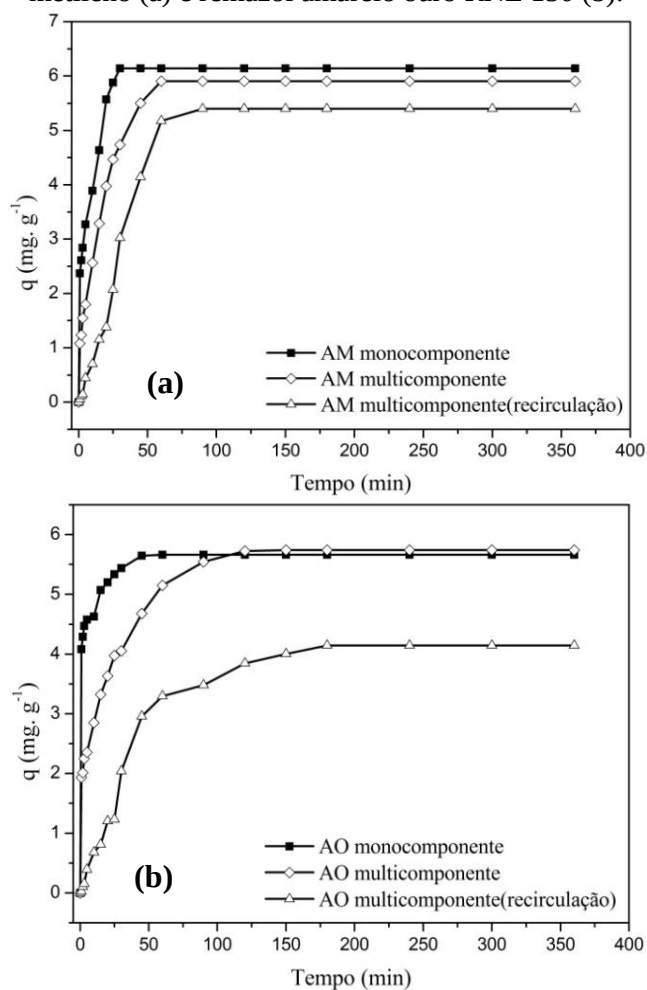
Fonte: A Autora (2019).

Conforme Tabela 6, observa-se que a casca de limão ativada apresentou menor dosagem de acordo com o valor de interseção. Além disso, maiores percentuais de remoção e maiores capacidades adsorptivas foram obtidos tanto para os valores mínimos quanto para os valores máximos obtidos graficamente.

4.8 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM NA REMOÇÃO DOS CORANTES PARA O PROCESSO ADSORTIVO

Pelo estudo cinético entre os sistemas monocomponente e multicomponente (Figura 18), avaliou-se a competitividade entre os corantes utilizados. Observa-se que o tempo para o alcance do equilíbrio para o carvão ativado tanto para o azul de metileno quanto para o remazol amarelo ouro RNL 150 foram retardados na presença do outro contaminante. Esse tempo passou de 45 para 90 minutos para AM e de 45 para 120 minutos para AO. Ao avaliar o sistema multicomponente em recirculação, o equilíbrio passou para 120 minutos e 160 minutos para AM e AO, respectivamente.

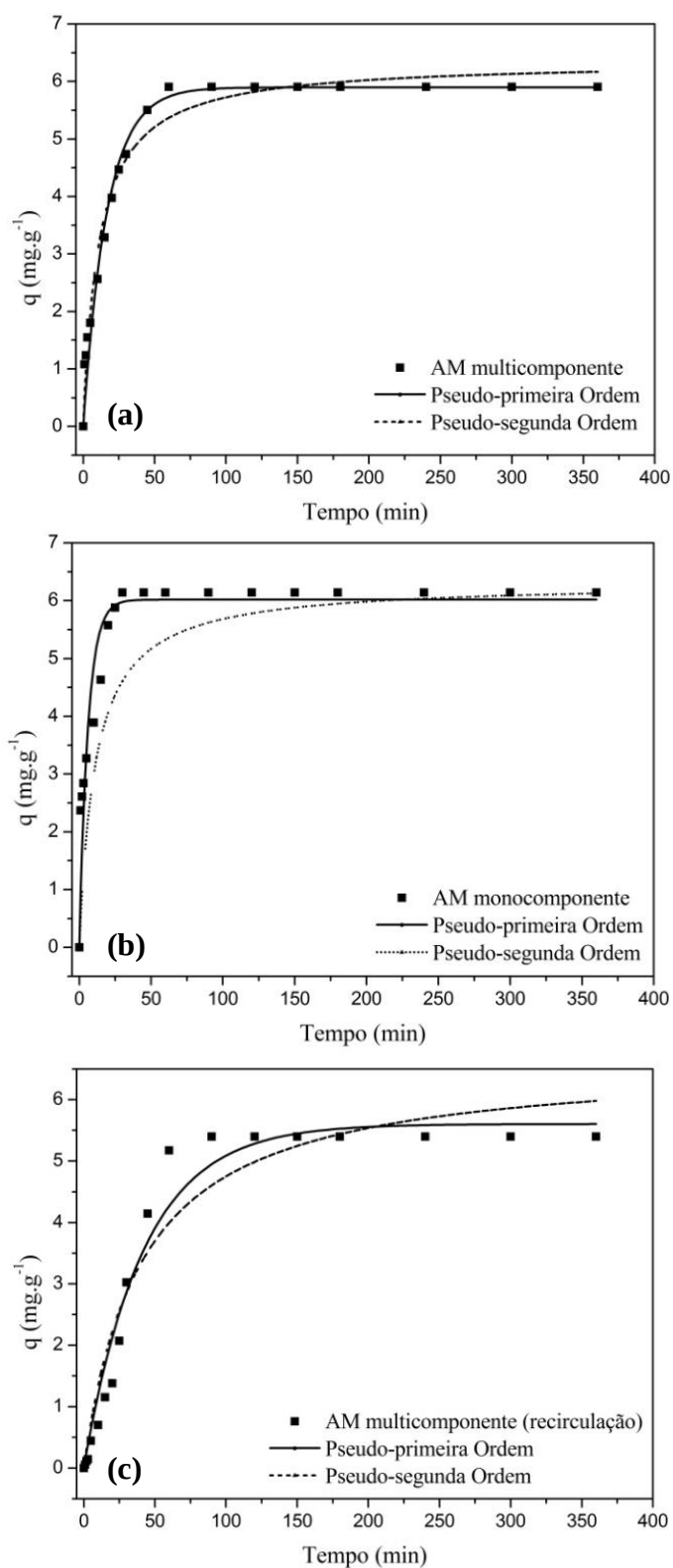
Figura 18 - Evolução cinética para sistemas monocomponente e multicomponente para azul de metileno (a) e remazol amarelo ouro RNL 150 (b).



Fonte: A Autora (2019).

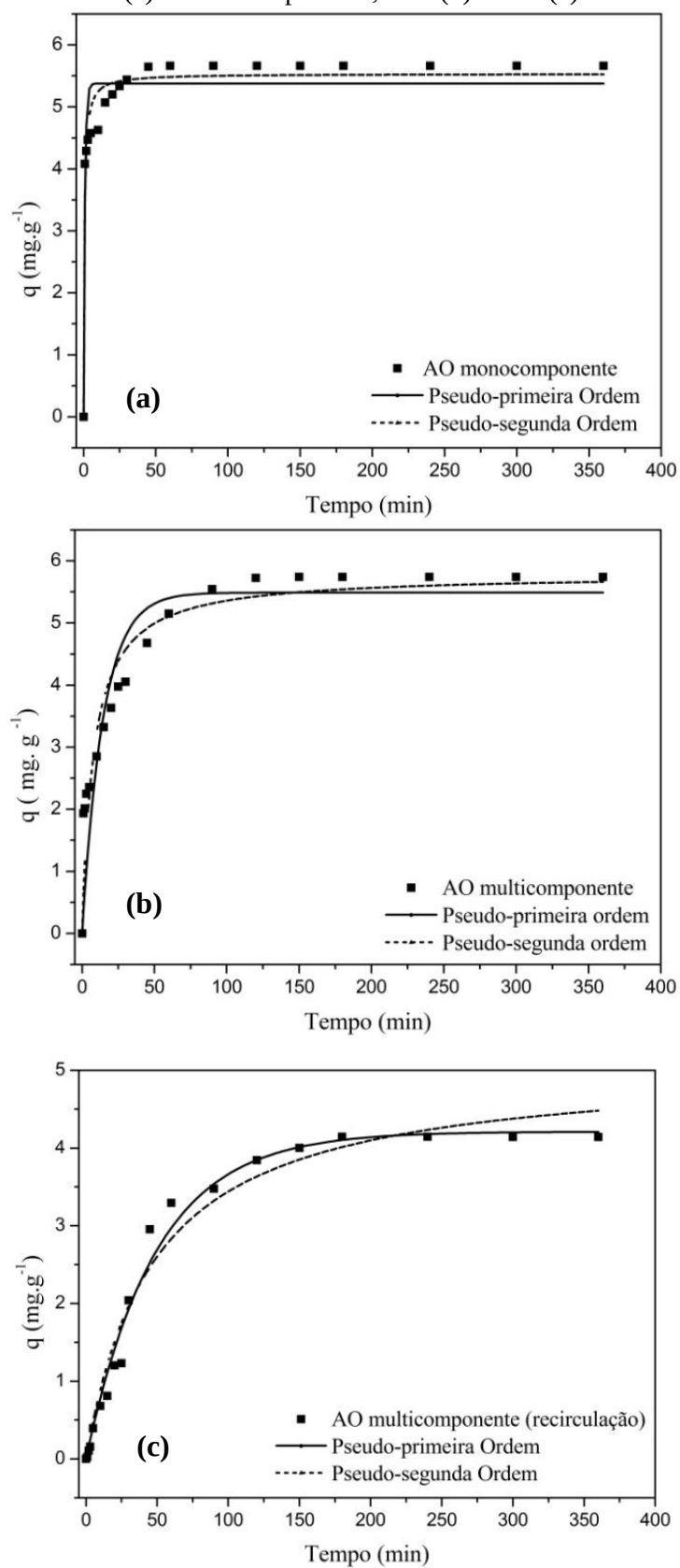
Segundo Aboua *et al.* (2015), esta competitividade entre os corantes reduz a taxa de adsorção, visto que há um aumento na concentração inicial de contaminantes reduzindo a fixação de cada corante nos sítios ativos, ocasionando uma diminuição do valor obtido para a capacidade adsortiva do adsorvente para ambos corantes. Este fato, influencia também na avaliação cinética para os ajustes dos modelos de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordem do processo conforme já descrito nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para AM em sistemas mono (a) e multicomponente, com (b) e sem (c) recirculação.



Fonte: A Autora (2019).

Figura 20 - Ajustes cinéticos aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para AO em sistemas mono (a) e multicomponente, com (b) e sem (c) recirculação.



Fonte: A Autora (2019).

Avaliando-se os ajustes cinéticos para cada corante e cada sistema monocomponente (batelada) e multicomponente (em batelada e em recirculação), pela Tabela 7, encontram-se os valores de cada parâmetro referente aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 7 - Parâmetros para os modelos cinéticos de adsorção dos corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 em sistemas monocomponente e multicomponente, com e sem recirculação.

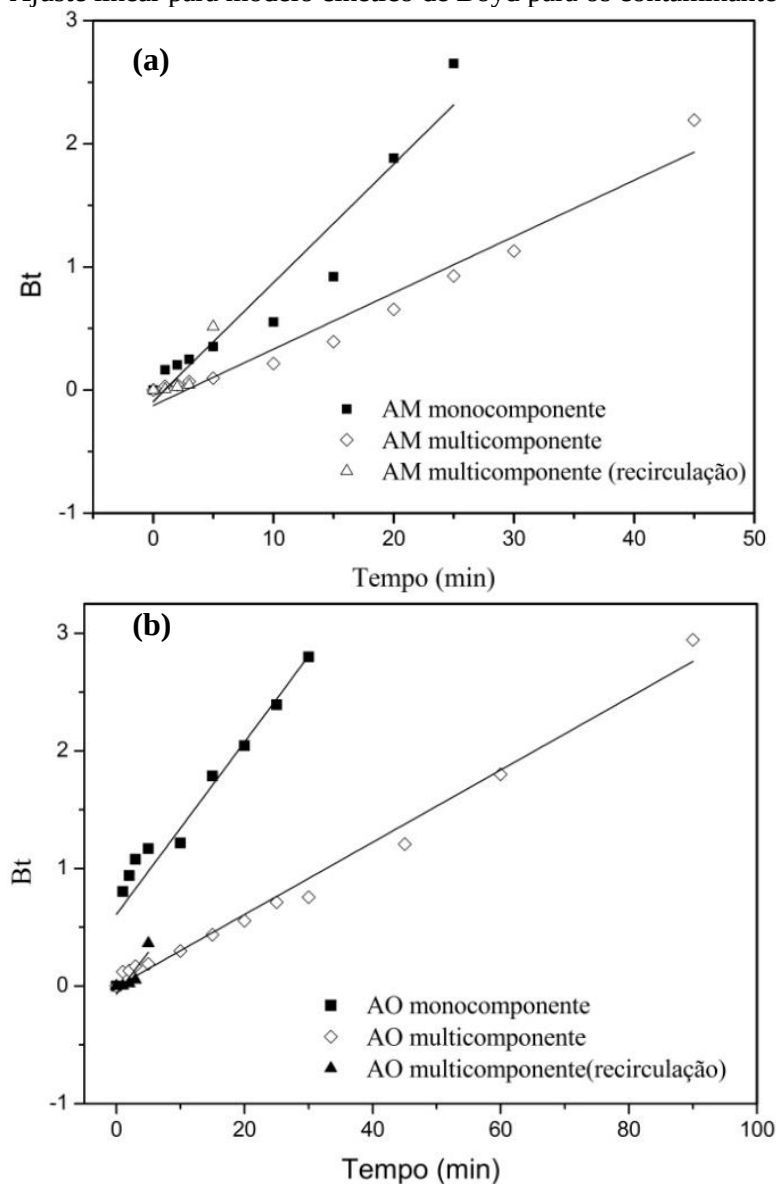
Parâmetros	AM (mono) batelada	AM (multi) batelada	AM (multi) recirculação	AO (mono) batelada	AO (multi) batelada	AO (multi) recirculação
Pseudo-primeira ordem						
R^2	0,91	0,98	0,97	0,90	0,84	0,99
$k_1(\text{min}^{-1})$	$0,17 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,00$	$1,04 \pm 0,18$	$0,07 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,00$
$q_{e \text{ calc}}(\text{mg.g}^{-1})$	$6,02 \pm 0,16$	$5,89 \pm 0,10$	$5,60 \pm 0,09$	$5,37 \pm 0,11$	$5,49 \pm 0,24$	$4,21 \pm 0,09$
S_R^2	5,14	1,42	2,81	2,99	8,11	0,68
Pseudo-segunda ordem						
R^2	0,95	0,98	0,94	0,96	0,92	0,97
$k_2(\text{min}^{-1})$	$0,05 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$	$0,33 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,00$
$q_{e \text{ calc}}(\text{mg.g}^{-1})$	$6,31 \pm 0,14$	$6,36 \pm 0,13$	$6,63 \pm 0,41$	$5,53 \pm 0,07$	$5,79 \pm 0,21$	$5,06 \pm 0,23$
S_R^2	2,62	1,49	5,31	1,17	4,22	1,35
$q_{e \text{ exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	6,14	5,91	5,40	5,66	5,74	4,14
$h(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,82	0,58	0,17	10,18	0,73	0,11
F_{calc}	1,96	1,05	1,89	2,56	1,92	1,98

Fonte: A Autora (2019).

Pela avaliação estatística, com F_{tab} (2,31), apenas para o corante AO em sistema monocomponente em batelada apresentou o modelo de segunda ordem com o melhor ajuste, visto que F_{calc} (2,56) foi maior do que o F_{tab} . Para os demais sistemas, não houve diferença estatística para os modelos avaliados.

A partir do modelo de Boyd é possível avaliar qual é a etapa controladora do processo, ou seja, se é a difusão externa ou interna. Para isso, plotou-se o gráfico Bt versus tempo, conforme Figura 21, para avaliar se as retas de ajuste aos pontos experimentais passam ou não pela origem para ambos os corantes.

Figura 21 - Ajuste linear para modelo cinético de Boyd para os contaminantes AM e AO.



Fonte: A Autora (2019).

Através da análise da Figura 21, observa-se que os sistemas AM monocomponente, AM multicomponente (recirculação), AO multicomponente (recirculação) não apresentam comportamento linear, enquanto os demais sistemas apresentam linearidade. No entanto, os sistemas que apresentaram linearidade não interceptam o eixo na origem. Desta maneira, pode-se afirmar que os processos adsorptivos podem ser controlados pela combinação entre a difusão externa, a difusão intrapartícula e a taxa de reação química e que não são controlados pela transferência de massa intraporo. Este mesmo comportamento foi observado por Nascimento *et al.* (2014) para adsorção de corantes azóicos em casca de laranja e casca de

amendoim e por Wang *et al.* (2018) para adsorção de azul de metileno a partir de carvão ativado proveniente de grãos de destilação.

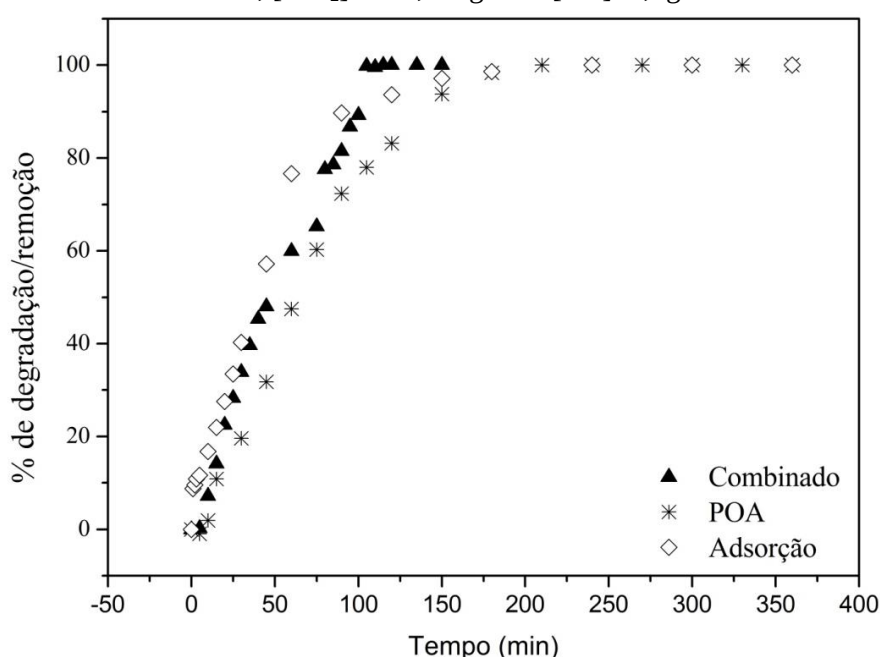
4.9 COMBINAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVO AVANÇADO E ADSORÇÃO

A partir do estudo cinético do processo oxidativo avançado e do processo adsorativo, definiu-se as condições operacionais para o desenvolvimento do estudo combinado. Verificou-se que após 60 minutos de POA, mais de 50% da concentração de corantes já havia sido degradada. No caso do estudo cinético para a adsorção em sistema de recirculação, para a concentração inicial de corantes igual a 10 mg.L^{-1} de cada corante, o equilíbrio foi atingido para ambos os corantes somente após 160 minutos.

Desta maneira, sabendo-se que o processo de adsorção é favorecido para sistemas em pequenas concentrações, conforme Holkar *et al.* (2016), escolheu-se a combinação processo oxidativo avançado seguido do processo adsorativo, de modo a reduzir o tempo experimental para degradação/remoção dos corantes.

A Figura 18 apresenta o acompanhamento da porcentagem de degradação/remoção dos corantes AM e AO para os três tratamentos realizados neste trabalho: processo oxidativo avançado, processo adsorativo e ambos os processos combinados.

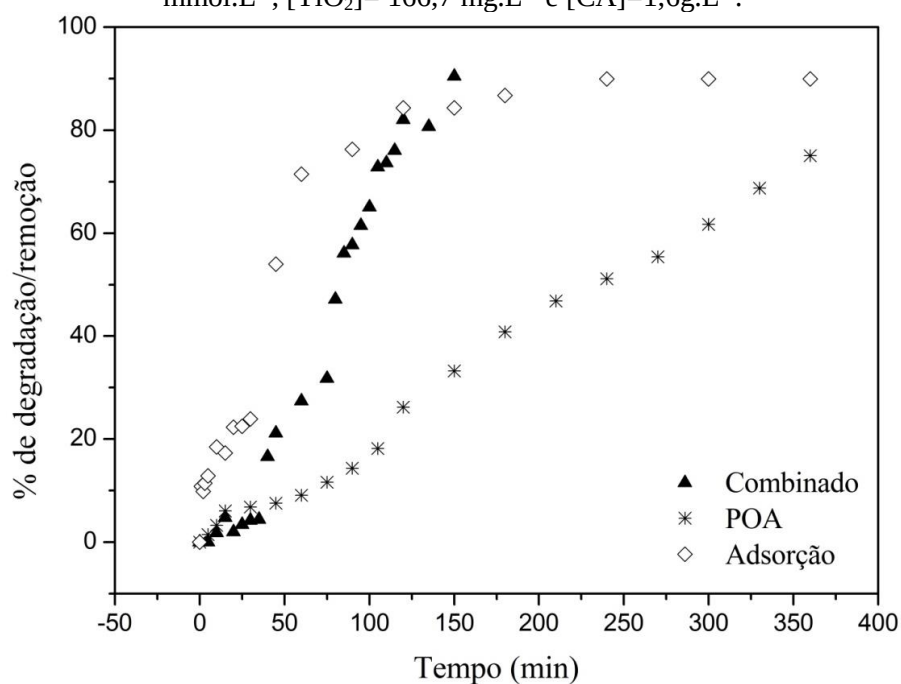
Figura 22 - Comparativo de degradação entre o processo oxidativo avançado, processo adsorativo e processo combinado para mistura binária de corantes em recirculação. $[C_0]=10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2]=166,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{CA}]=1,6 \text{ g.L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2019).

Avaliando-se a eficiência dos sistemas, observa-se que em, aproximadamente, 105 minutos todo o corante foi degradado e removido da solução utilizando o sistema combinado. Com relação ao tratamento dos compostos aromáticos (Figura 23), tem-se que em 150 minutos de processo combinado houve uma degradação/remoção de 90,42%, 15,36% maior que o obtido para POA (75,06%) e, estatisticamente igual para Adsorção (89,96%), ambos ao final dos 360 minutos.

Figura 23 - Comparativo de degradação entre o processo oxidativo avançado, processo adsorptivo e processo combinado para compostos aromáticos em recirculação. $[C_0]=20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$, $[\text{TiO}_2]=166,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $[\text{CA}]=1,6 \text{ g.L}^{-1}$.



Fonte: A Autora (2019).

Desta maneira, o sistema combinado se apresentou como sistema efetivo para tratamento visto que apresentou 100% de remoção dos corantes em 105 minutos. Os demais sistemas de forma individual, processo oxidativo avançado e processo adsorptivo, apresentou degradação em, aproximadamente, 210 minutos, sendo o processo combinado 50% mais rápido em relação ao tempo de degradação dos corantes.

4.10 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVO, ADSORTIVO E COMBINADO

O estudo comparativo dos processos utilizados foi realizado a partir dos resultados obtidos pela realização de análises físico-químicas das soluções antes e após o tratamento conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização dos processos oxidativo avançado, adsortivo e combinado antes e após o tratamento.

Parâmetros	Antes	POA	Adsorção	Combinado
Tempo (min)	0	360	360	150
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	739,25	151,75	214,25	201,75
Cor Aparente (Hz)	23	3	3	< 1
Condutividade (μS.cm ⁻¹)	17,80	142,3	8,24	3,63
Turbidez (UNT)	1,13	1,64	3,69	0,68

Fonte: A Autora (2019).

Os tratamentos apresentaram uma redução de 79,47%, 71,02% e 72,71%, respectivamente, para POA, adsorção e combinado da DQO. Apesar de o maior percentual de remoção da carga orgânica ser referente ao processo oxidativo, o processo combinado, que foi realizado em apenas 150 minutos, apresentou maior eficiência visto que o processo adsortivo aconteceu em 360 minutos e apresentou diferença menor que 7% para o POA. Com relação à cor aparente, o combinado apresentou, aproximadamente, 95,65 % de redução, enquanto o POA e a adsorção, 86,95%.

Para a condutividade, o processo oxidativo avançado promoveu um aumento de 17,80 para 142,30 μS.cm⁻¹. Este fato pode ser justificado pela formação de íons NO⁻, NH⁺ e SO₂⁻ durante a degradação de corantes, fato semelhante ao observado por Santos *et al.* (2018). A redução da turbidez em aproximadamente 40% aconteceu apenas para o processo combinado, evidenciando a eficiência desse tratamento, visto que os demais tratamentos apresentaram um aumento significativo para esse parâmetro.

5 CONCLUSÕES

Os testes preliminares dos processos oxidativos avançados obtidos para degradação dos corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro mostraram que o melhor sistema para degradação foi o sistema $UV_c/H_2O_2/TiO_{2\text{suspensão}}$ com 100% de degradação. No entanto, o sistema $UV_c/H_2O_2/TiO_{2\text{suportado}}$ apresentou diferença menor que 10% na degradação dos corantes, e, por isso, foi considerado mais adequado e efetivo para a degradação dos corantes.

O planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata para o sistema $UV_c/H_2O_2/TiO_{2\text{suportado}}$ permitiu verificar que dentre as variáveis estudadas, todos os efeitos principais e as interações entre eles foram significativas. Assim, para os melhores níveis de degradação da mistura binária foram utilizados $231,7 \text{ mmol.L}^{-1}$ de H_2O_2 , $166,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de TiO_2 por 120 minutos. Para estas condições o estudo cinético realizado mostrou que o modelo de pseudo-primeira ordem obteve um bom ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de regressão linear igual a 0,97174 e pequeno valor referente aos resíduos do modelo igual a 0,02898.

Pela avaliação dos adsorventes *in natura* e ativado da casca de limão, verificou-se que o pH_{pcz} foi igual a 4,5 e 4, respectivamente. Avaliando-se o pH ideal para a adsorção de ambos os corantes, o pH 2 demonstrou ser o melhor para ambos os adsorvatos nos dois adsorventes. O estudo de dosagem revelou que a casca ativada demandou menor massa sendo a dosagem ideal de $1,6 \text{ g.L}^{-1}$.

A cinética de adsorção para os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150 evidenciou que em sistemas binários o equilíbrio foi atingido em menor tempo, ambos em 45 minutos, se comparado ao sistema monocomponente em batelada, 90 minutos e 120 minutos, respectivamente. Em sistema com recirculação, o equilíbrio se deu em 120 e 160 minutos para a solução multicomponente. O ajuste aos modelos cinético de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, apenas o sistema monocomponente para o corante remazol amarelo ouro em batelada apresentou melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

O estudo combinado foi realizado em 150 minutos, sendo os 75 minutos iniciais decorridos pela melhor condição experimental para o POA, seguido das melhores condições definidas pela adsorção. Obteve-se em, aproximadamente, 105 minutos a degradação/remoção total dos grupos cromóforos e 90,42% dos compostos aromáticos. Desta maneira, o processo combinado se apresentou como 50 % mais rápido se comparado aos outros dois processos que apresentaram 100% de degradação para o dobro de tempo.

A caracterização físico química dos tratamentos evidenciou que o processo combinado, apresentou maior eficiência, em 150 minutos, para cor aparente, condutividade e turbidez. Entretanto, avaliando-se o tempo experimental, para a DQO o parâmetro também se mostrou eficiente, visto que a diferença entre o melhor sistema, POA, foi menor que 7%.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se pontuar:

- Empregar radiação solar para o processo oxidativo avançado e avaliar sua eficiência comparada à radiação UVc;
- Utilizar efluente proveniente de indústria têxtil contendo os corantes azul de metileno e remazol amarelo ouro RNL 150;
- Realizar análise de custo para os diferentes processos de tratamento (POA, adsorção e combinado);
- Aplicar o tratamento dos efluentes a um leito fixo composto de partículas de alumínio de rejeitos dopadas com TiO_2 (POA) associado a uma coluna de partículas de carvão ativado de casca de limão (adsorção).

REFERÊNCIAS

- ABOUA, K. N.; YOBOUET, Y. A.; YAO, K. B.; GONÉ, D. L.; TROKOUREY, A. Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 10–14, 2015.
- ADAK, A.; MANGALGIRI; LEE, J.; BLANEY, L. UV irradiation and UV-H₂O₂ advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals. **Water Research**, v. 70, p. 74–85, 2015.
- AHMAD, M. A.; ALROZI, R. Optimization of rambutan peel based activated carbon preparation conditions for Remazol Brilliant Blue R removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 280–285, 2011a.
- AHMAD, M. A.; ALROZI, R.. Removal of malachite green dye from aqueous solution using rambutan peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 510–516, 2011b.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 84, p. 39–45, 2012.
- AKKAYA, G.; GÜZEL, F. Application of Some Domestic Wastes As New Low-Cost Biosorbents for Removal of Methylene Blue: Kinetic and Equilibrium Studies. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, n. 4, p. 557–578, 2014.
- AMEL, K.; HASSEN, M. A.; KERROUM, D. Isotherm and kinetics study of biosorption of cationic dye onto banana peel. **Energy Procedia**, v. 19, p. 286–295, 2012.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22nd. Washington , Dc: APHA, 2012.
- AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 52–62, 2009.
- AMIRI, H.; AYATI, B.; GANJIDOUST, H. Mass transfer phenomenon in photocatalytic cascade disc reactor: Effects of artificial roughness and flow rate. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 116, p. 48–59, 2017.
- ARGUN, M. E.; GÜCLÜ, D.; KARATAS, M. Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 1079–1084, 2014.
- ARIYANTI, D.; MAILLOT, M.; GAO, W. Photo-assisted degradation of dyes in a binary system using TiO₂ under simulated solar radiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 539–548, 2018.
- ASFARAM, A.; FATHI, M. R.; KHODADOUST, S.; NARAKI, M. Removal of Direct Red 12B by garlic peel as a cheap adsorbent: Kinetics, thermodynamic and equilibrium isotherms

study of removal. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 127, p. 415–421, 2014.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BARROS, A. L. DE; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D. DE; NASCIMENTO, R. F. DO. PET as a support material for TiO₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 9, p. 1–9, 2014.

BAYAT, M.; JAVANBAKHT, V.; ESMAILI, J. Synthesis of zeolite/nickel ferrite/sodium alginate bionanocomposite via a co-precipitation technique for efficient removal of water-soluble methylene blue dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 116, p. 607–619, 2018.

BELLO, O. S.; AHMAD, M. A.; SEMIRE, B. Scavenging malachite green dye from aqueous solutions using pomelo (*Citrus grandis*) peels: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 2, p. 521–535, 2015.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; MINOCHA, A. K.; JEON, B. H.; SONG, H.; SEO, Y. C. Removal of anionic dyes from water using citrus limonum (lemon) peel: Equilibrium studies and kinetic modeling. **Separation Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 316–334, 2009.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. Assessment of the biosorption characteristics of lychee (*Litchi chinensis*) peel waste for the removal of Acid Blue 25 dye from water. **Environmental Technology**, v. 31, n. 1, p. 97–105, 2010.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M.; WITEK-KROWIAK, A. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 244–271, 2015.

BILAL, M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; LI, C.; WANG, H.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I. Reactive Blue 19 dye. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 384–390, 2018.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.

BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. DA C. I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 339, p. 334–343, 2018.

ÇALIŞKAN, Y.; YATMAZ, H. C.; BEKTAŞ, N. Photocatalytic oxidation of high concentrated dye solutions enhanced by hydrodynamic cavitation in a pilot reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 428–438, 2017.

CAO, Y.; WANG, K.; WANG, X.; GU, Z.; GIBBONS, W.; VU, H. Butanol vapor adsorption behavior on active carbons and zeolite crystal. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 1–7, 2015.

CHIENG, H. I.; LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N. Enhancing adsorption capacity of toxic malachite green dye through chemically modified breadnut peel: Equilibrium, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 36, n. 1, p. 86–97, 2015.

COLMENARES, J. C.; KUNA, E.; JAKUBIAK, S.; MICHALSKI, J.; KURZYDŁOWSKI, K. Polypropylene nonwoven filter with nanosized ZnO rods: Promising hybrid photocatalyst for water purification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 273–282, 2015.

DENG, H.; ZHANG, G.; XU, X.; TAO, G.; DAI, J. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 217–224, 2010.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DUTA, A.; VISA, M. Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash-TiO₂ composite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 306, p. 21–30, 2015.

DUTTA, A. K.; GHORAI, U. K.; CHATTOPADHYAY, K. K.; BANERJEE, D. Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis. **Physica E: Low-dimensional systems and nanostructures**, 2018.

ESPINOZA, C.; ROMERO, J.; VILLEGAS, L.; CORNEJO-PONCE, L.; SALAZAR, R. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 24–33, 2016.

FERNÁNDEZ, C.; PILAR CALLAO, M.; SOLEDAD LARRECHI, M. UV-visible-DAD and ¹H-NMR spectroscopy data fusion for studying the photodegradation process of azo-dyes using MCR-ALS. **Talanta**, v. 117, p. 75–80, 2013.

FREITAS, O.; CHMIELARZ, L. Microporous and Mesoporous Materials Dual-function hydrotalcite-derived adsorbents with sulfur storage properties : Dyes and hydrotalcite fate in adsorption-regeneration cycles ski a, **Agnieszka We Wojciech Stawi n**. v. 250, p. 72–87, 2017.

GALÁN, J.; RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ, J. M.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 62–68, 2013.

GAR ALALM, M.; SAMY, M.; OOKAWARA, S.; OHNO, T. Immobilization of S-TiO₂ on reusable aluminum plates by polysiloxane for photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. October, p. 329–335, 2018.

GOSWAMI, M.; PHUKAN, P. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3508–3517, 2017.

GRČIĆ, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49–58, 2014.

GUIZO, M. G.; BIESUZ, R.; VILARIÑO, T.; LÓPEZ-GARCÍA, M.; RODRÍGUEZ BARRO, P.; SASTRE DE VICENTE, M. E. Adsorption of the prototype anionic anthraquinone, acid blue 25, on a modified banana peel: Comparison with equilibrium and kinetic ligand-receptor biochemical data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2251–2260, 2014.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; MITTAL, A.; SALEH, T. A.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SIKARWAR, S. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions. **Materials Science and Engineering C**, v. 32, n. 1, p. 12–17, 2012.

GUPTA, V. K.; KHAMPARIA, S.; TYAGI, I.; JASPAL, D.; MALVIYA, A. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. **Global J. Environ. Sci. Manage. Global J. Environ. Sci. Manage**, v. 1, n. 11, p. 71–94, 2015.

HARRIS, DANIEL C. **Análise química quantitativa**, 6. ed, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HIR, Z. A. M.; MORADIHAMEDANI, P.; ABDULLAH, A. H.; MOHAMED, M. A. Immobilization of TiO₂ into polyethersulfone matrix as hybrid film photocatalyst for effective degradation of methyl orange dye. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, n. January 2016, p. 157–165, 2017.

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351–366, 2016.

HOU, S. X. Adsorption properties of pomelo peels against methylene blue in dye wastewater. **Advanced Materials Research**, v. 634–638, p. 178–181, 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). **DOC-CGCRE-008**. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisado, 2016.

_____. **DOC-CGCRE-008**. Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2003.

KHAKI, M. R. D.; SHAFEEYAN, M. S.; RAMAN, A. A. A.; DAUD, W. M. A. W.

Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 78–94, 2017.

KHALED, A.; NEMR, A. EL; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 100–110, 2009a.

KHALED, A.; NEMR, A. EL; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. **Desalination**, v. 238, n. 1–3, p. 210–232, 2009b.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; ALTENHOFEN, C. G.; SILVA, L. B.; MENEGUZZI, A.; BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. **Environmental Technology and Innovation**, v. 8, p. 246–255, 2017.

LI, Y.; LI, L.; CHEN, Z. X.; ZHANG, J.; GONG, L.; WANG, Y. X.; ZHAO, H. Q.; MU, Y. Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms. **Chemosphere**, v. 192, p. 372–378, 2018.

LUTPI, N. A.; JAMIL, N. N.; ABDULLAH, C. K. K. C. K.; WONG, Y. S.; ONG, S. A.; IZHAR, T. N. T. Sorption of Methylene Blue and Acid Orange 7 onto<i>Ananas comosus</i> Peels and Leaves Based Activated Carbon. **Applied Mechanics and Materials**, v. 330, p. 112–116, 2013.

M'BRA, I. C.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; DROGUI, P.; KELLER, N.; TROKOUREY, A.; ROBERT, D. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 368, p. 1–6, 2019.

MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 834–841, 2018.

MAHMOODI, N. M.; TAGHIZADEH, M.; TAGHIZADEH, A. Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: Preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 217–228, 2018.

MARTINS, L. R.; BAÊTA, B. E. L.; GURGEL, L. V. A.; AQUINO, S. F. DE; GIL, L. F. Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL. **Industrial Crops and Products**, v. 65, n. 1, p. 454–462, 2015.

MATILAINEN, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, n. 4, p. 351–365, 2010.

MILENKOVIĆ, D. D.; BOJIĆ, A. L.; VELJKOVIĆ, V. B. Ultrasound-assisted adsorption of 4-dodecylbenzene sulfonate from aqueous solutions by corn cob activated carbon.

Ultrasonics Sonochemistry, v. 20, n. 3, p. 955–962, 2013.

NASCIMENTO, G. E. DO; DUARTE, M. M. M. B.; CAMPOS, N. F.; ROCHA, O. R. S. DA; SILVA, V. L. DA. Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: A comparative study. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 35, n. 11, p. 1436–1453, 2014.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, p. 1–22, 2016.

NJOKU, V. O.; FOO, K. Y.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 198–204, 2014.

NYAMUKAMBA, P.; TICHAGWA, L.; OKOH, O.; PETRIK, L. Visible active gold/carbon co-doped titanium dioxide photocatalytic nanoparticles for the removal of dyes in water. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 76, n. December 2017, p. 25–30, 2018.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

OLVERA-VARGAS, H.; COCERVA, T.; OTURAN, N.; BUISSON, D.; OTURAN, M. A. Bioelectro-Fenton: A sustainable integrated process for removal of organic pollutants from water: Application to mineralization of metoprolol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 13–23, 2016.

PAVAN, F. A.; MAZZOCATO, A. C.; GUSHIKEM, Y. Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3162–3165, 2008.

PAVLOVIĆ, D. M.; GLAVAČ, A.; GLUHAK, M.; RUNJE, M. Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics. **ECSN**, 2017.

PEREIRA, A. P. DOS S.; SILVA, M. H. P. DA; LIMA JÚNIOR, É. P.; PAULA, A. DOS S.; TOMMASINI, F. J. Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste. **Materials Research**, v. 20, n. suppl 2, p. 411–420, 2017.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. **Carbon**, v. 41, n. 4, p. 811–821, 2003.

PETALA, A.; SPYROU, D.; FRONTISTIS, Z.; MANTZAVINOS, D.; KONDARIDES, D. I. Immobilized Ag₃PO₄ photocatalyst for micro-pollutants removal in a continuous flow annular photoreactor. **Catalysis Today**, n. July, p. 0–1, 2018.

PUGAZHENDHI, K.; D'ALMEIDA, S.; TENKYONG, T.; PRAVEEN, B.; SHARMILA, D. J.; MERLINE SHYLA, J. Enhancement of light harvesting capabilities of Titania/Zinc Oxide nanocomposite photoanode through Aluminium plasmon impregnation. **Materials Letters**, v.

222, p. 29–32, 2018.

RASALINGAM, S.; PENG, R.; KOODALI, R. T. Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters : Applications of TiO₂ -SiO₂ Mixed Oxide Materials. v. 2014, 2014.

RUSSO, A. V.; ANGELIS, L. E. DE; JACOBO, S. E. Adsorption with catalytic oxidation in a recirculating bed reactor for contaminated groundwater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, n. March, p. 129–133, 2018.

SACCO, O.; MATARANGOLO, M.; VAIANO, V.; LIBRALATO, G.; GUIDA, M.; LOFRANO, G.; CAROTENUTO, M. Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 430–438, 2018.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–572, 2010.

SALAEH, S.; JURETIC PERISIC, D.; BIOSIC, M.; KUSIC, H.; BABIC, S.; LAVRENCIC STANGAR, U.; DIONYSIOU, D. D.; LONCARIC BOZIC, A. Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental aspects. **Chemical Engineering Journal**, v. 304, p. 289–302, 2016.

SANDOVAL, A.; HERNÁNDEZ-VENTURA, C.; KLIMOVA, T. E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22–30, 2017.

SANTANA, R.; SANTANA, R. M. DA R.; NASCIMENTO, G. E. DO; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation and Kinetic Study of Reactive Blue Bf-5G and Remazol Red Rb 133% Dyes Using Fenton and Photo-Fenton Process. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 21, n. 2, p. 104–118, 2017.

SANTHI, T.; MANONMANI, S. Malachite Green Removal from Aqueous Solution by the Peel of Cucumis sativa Fruit. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 39, n. 2, p. 162–170, 2011.

SANTOS, M. M. DE M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E. DO; SOUZA, N. B. G. DE; ROCHA, O. R. S. DA. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental Technology**, v. 3330, p. 1–14, 2018.

SARITHA, P.; APARNA, C.; HIMABINDU, V.; ANJANEYULU, Y. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 609–614, 2007.

SELISHCHEV, D. S.; KOLOBOV, N. S.; PERSHIN, A. A.; KOZLOV, D. V. TiO₂ mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 503–513, 2017.

SHAKOOR, S.; NASAR, A. Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 154–163, 2016.

SHAM, A. Y. W.; NOTLEY, S. M. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 495–504, 2018.

SINGH, S.; MAHALINGAM, H.; SINGH, P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 462–463, p. 178–195, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. vol. 1 e 2.

SRRAW, A.; KAUR, T.; PANDEY, Y.; SOBTI, A.; WANCHOO, R. K.; TOOR, A. P. Fixed bed recirculation type photocatalytic reactor with TiO₂ immobilized clay beads for the degradation of pesticide polluted water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7035–7043, 2018.

ŠTRBAC, D.; AGGELOPOULOS, C. A.; ŠTRBAC, G.; DIMITROPOULOS, M.; NOVAKOVIĆ, M.; IVETIĆ, T.; YANNOPOULOS, S. N. Photocatalytic degradation of Naproxen and methylene blue: Comparison between ZnO, TiO₂ and their mixture. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 174–183, 2018.

SUDAMALLA, P.; PICHIAH, S.; MANICKAM, M. Responses of surface modeling and optimization of Brilliant Green adsorption by adsorbent prepared from Citrus limetta peel. **Desalination and Water Treatment**, v. 50, n. 1–3, p. 367–375, 2012.

TAMMINA, S. K.; MANDAL, B. K.; KADIYALA, N. K. Photocatalytic degradation of methylene blue dye by nonconventional synthesized SnO₂ nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 10, p. 339–350, 2018.

TAYLOR, P.; RAMANA, D. K. V.; MIN, K. Activated carbon produced from pigeon peas hulls waste as a low-cost agro-waste adsorbent for Cu (II) and Cd (II) removal. **Desalination and Water Treatment** n. May, p. 37–41, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A.A.; BEZERRA, C. W.B.; SILVA, H. A.S.; CHAVES, J. A.P.; MELO, J. C.P.; SILVA FILHO, E. C. da; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272–1278, 2009.

WANG, H.; XIE, R.; ZHANG, J.; ZHAO, J. Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling. **Advanced Powder Technology**, v. 29, n. 1, p. 27–35, 2018.

WANG, J.; LIAO, Z.; IFTHIKAR, J.; SHI, L.; DU, Y.; ZHU, J.; XI, S.; CHEN, Z.; CHEN, Z. Treatment of refractory contaminants by sludge-derived biochar/persulfate system via both adsorption and advanced oxidation process. **Chemosphere**, v. 185, p. 754–763, 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, B.; KOOKANA, R. S.; WILLIAMS, M.; DU, J.; DOAN, H.; KUMAR, A. Removal of carbamazepine in aqueous solutions through solar photolysis of free available chlorine. **Water Research**, v. 100, p. 413–420, 2016.

YE, Z.; ZHANG, H.; YANG, L.; WU, L.; QIAN, Y.; GENG, J.; CHEN, M. Effect of a solar Fered-Fenton system using a recirculation reactor on biologically treated landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 319, p. 51–60, 2016.

ZAFAR, M. N.; DAR, Q.; NAWAZ, F.; ZAFAR, M. N.; IQBAL, M.; NAZAR, M. F. Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, n. x x, p. 1–13, 2018.

ZANGENEH, H.; ZINATIZADEH, A. A. L.; FEIZY, M. Journal of Industrial and Engineering Chemistry A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV / O₃ / H₂O₂) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1453–1461, 2014.

ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 341p.

ZHANG, J.; GAO, J.; CHEN, Y.; HAO, X.; JIN, X. Characterization, preparation, and reaction mechanism of hemp stem based activated carbon. **Results in Physics**, v. 7, p. 1628–1633, 2017.