

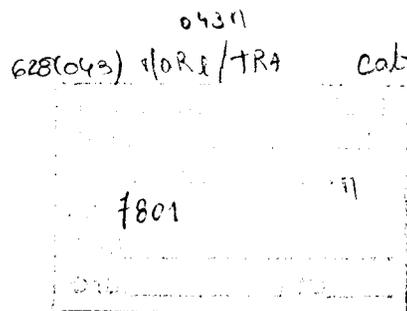
Leonilde Cristina de Pinho Moraes

Tratamento de Efluentes
Têxteis Simulados Usando
Técnicas de Adsorção

DEQ
FEUP
1996

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS SIMULADOS
USANDO TÉCNICAS DE ADSORÇÃO

Dissertação apresentada para a
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente, ramo
Tratamento de Águas e Águas
residuais



LEONILDE CRISTINA DE PINHO MORAIS

1996

DCQ

TEUP

AGRADECIMENTOS

Às Professoras Conceição González Beça e Lídia Vasconcelos , a quem pertenceu a iniciativa e a orientação do presente trabalho, cumpre-me apresentar o mais sincero agradecimento pelo apoio, disponibilidade e ensinamentos prestados ao longo do trabalho experimental e escrita da tese.

À Doutora Elisa Gonçalves, pela constante disponibilidade e pela ajuda prestada nas etapas mais difíceis.

Ao Professor Cardia Lopes, ISEP, agradeço também todo o apoio, inclusive nos tratamentos matemáticos dos resultados.

Aos colegas do ISEP que me ajudaram, principalmente na última fase deste trabalho, em especial a colega Olga Freitas e Teresa Sena Esteves, o meu sincero agradecimento.

Ao IPP, agradeço pelo apoio financeiro prestado pelo “Fundo de Apoio à Investigação” como contributo para a realização da parte experimental do trabalho.

Por fim, agradeço aos meus amigos e principalmente a meus Pais que me ajudaram em todas as etapas deste trabalho.

SUMÁRIO

Este trabalho teve como objectivo estudar a utilização da casca de eucalipto natural, resíduo vegetal existente no nosso país em grande quantidade, como adsorvente na remoção de corantes reactivos hidrolisados presentes nos efluentes da indústria têxtil, bem como um possível tratamento de activação com custos industrialmente suportáveis, com vista a melhorar a sua capacidade de adsorção.

O estudo iniciou-se pelo tratamento do adsorvente com aminas (n-butilamina em fase gasosa e em fase líquida e trietilamina em fase líquida), comparando-se a capacidade de adsorção da casca tratada com a da casca natural. Os corantes reactivos seleccionados para o efeito foram o Levafix E-4BA e o Remazol BB, por representarem dois tipos de corantes com grande importância nos banhos de tingimento de fibras celulósicas. Embora não se tivessem prolongado os ensaios até à optimização das condições operatórias dos tratamentos de adsorção, verificaram-se melhorias significativas na capacidade de adsorção da casca tratada com n-butilamina em fase gasosa de cerca de 88 e 38 %, para o Levafix E-4BA e Remazol BB, respectivamente, o que abre perspectivas encorajadoras para trabalhos futuros.

Em relação à casca natural foi estudado, usando uma experimentação factorial, o nível de influência para um domínio pré-determinado dos parâmetros temperatura, pH inicial da solução de corante, concentração de NaCl, concentração do corante e concentração do adsorvente, bem como das suas interacções. Este estudo teve como finalidade determinar quais dos parâmetros referidos influenciavam significativamente o processo e obter informação relativa à optimização de condições que permitissem obter uma maior capacidade de adsorção da casca de eucalipto face ao corante Remazol BB. O processo de adsorção revelou-se significativamente influenciado por todos estes parâmetros, em especial pela concentração do corante. As interacções possíveis entre eles condicionam também a

adsorção, tanto para o nível de probabilidade de 5 % como para o de 1 %, com excepção da interacção temperatura-pH.

Por fim, fez-se o estudo dos equilíbrios para quatro valores diferentes do pH inicial da solução de corante (pH inicial de 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50) tendo-se verificado uma subida na capacidade de adsorção entre pH inicial 1,50 e 1,89, obtendo-se para pH inicial igual a 2,50 valores inferiores. Para cada uma das isotérmicas referidas conseguiu-se um bom ajuste do modelo de Langmuir. Um ajuste generalizado apenas se verificou para o conjunto dos pHs iniciais 1,50, 1,65 e 1,89, provavelmente devido à existência de comportamentos diferentes de um e de outro lado de um valor de pH ao qual corresponde o valor máximo de adsorção, e que se situa nas proximidades de pH igual a 2,0.

Num ensaio comparativo com um carvão activado, GAC, indicado como um bom adsorvente para este tipo de corante, obteve-se em determinadas condições operatórias uma capacidade de adsorção aproximadamente metade, o que se pode considerar um resultado bastante promissor, na medida em que o preço da casca é desprezável relativamente ao do carvão activado.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the use of natural Eucalyptus bark, a vegetable residue, as an adsorbent of reactive hydrolysed dyes present in the effluents of the textile industry, as well as a rather inexpensive treatment to improve its capacity so that it may have an industrial application.

n-Buthylamine both in gas and liquid phases and tri-ethylamine in liquid phase were used in the treatment of the adsorbent. The modified bark was compared with the natural one concerning its dye adsorption capacity, in order to test the results of the treatment. The reactive dyes used were Levafix E-4BA and Remazol BB as they represent two types of dyes with great importance in the dyeing processes of cellulosic fibers. Although the operating conditions were not optimized, significant improvements about 88 and 38% in the adsorption capacity of the bark treated with n-buthylamine in gas phase, were obtained for Levafix E-4BA and Remazol BB, respectively, which gives encouraging perspectives for future works.

The influence level, in a selected range of the following parameters, temperature, initial pH of the dye solution, NaCl concentration, dye concentration and adsorbent concentration, as well as their interactions, were studied for the natural bark, using a factorial experimentation. This study aimed at determining which of the previously referred parameters had significant influence in the process and obtaining information concerning the optimization of the conditions in order to achieve a better adsorption capacity of the Eucalyptus bark for Remazol BB. The adsorption process was significantly influenced by all of these parameters, specially by the dye concentration. The interactions between these parameters also influence the capacity, both for 5 and 1% probability levels, except for the temperature-pH interaction.

Finally, the equilibria were studied for four different values of the initial pH of the solution (1.50, 1.65, 1.89 and 2.50). It was observed that there was an increase in the

adsorption capacity with pH between pH values of 1.50 and 1.89, and a lower value for 2.50 was recorded. Langmuir model nicely fitted the experimental values for each of the isotherms. A generalized Langmuir model was only possible in the range between 1.50 and 1.89 pH values. This is probably due to a different behaviour of the system on each side of the maximum adsorption capacity value, that occurred at around pH 2.0

In a comparative experiment, under certain operating conditions, with an activated charcoal, GAC, known as a good adsorbent for this kind of dyes, an adsorption capacity of the bark that was about half of the reference one was observed. Actually this can be considered a very promising achievement as the bark price is rather negligible compared with that of the activated charcoal.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
SUMÁRIO	ii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE GERAL	vi
ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
NOMENCLATURA	xvii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Problema ecológico - A presença de cor como problema de qualidade da água	1
1.2 - Principal fonte de poluição	3
1.3 - Técnicas de despoluição	5
1.4 - Objectivo do estudo	9
CAPÍTULO 2 - ADSORÇÃO	10
2.1 - Considerações Gerais	10
2.2 - Classes e tipos de adsorção	11
2.3 - O adsorvente	13
2.4 - Breve referência à cinética	14
2.5 - Equilíbrios de adsorção e Isotérmicas de adsorção	15
2.6 - Modelos matemáticos - Tratamento quantitativo	17
2.7 - Parâmetros que influenciam a extensão da adsorção	19

CAPÍTULO 3 - OS CORANTES	21
3.1 - Generalidades	21
3.2 - Classificação dos Corantes	23
3.3 - Corantes reactivos	24
3.3.1 - Constituição dos corantes reactivos	24
3.3.2 - Reacções dos corantes reactivos com a celulose	26
3.3.3 - Reacções dos corantes reactivos com a água	27
CAPÍTULO 4 - A CASCA DE EUCALIPTO	29
4.1 - Considerações gerais	29
4.2 - Características físicas	31
4.3 - Características químicas	39
4.4 - Origem e preparação da casca	39
CAPÍTULO 5 -CONTROLO ANALÍTICO	41
5.1 - Curva de varrimento	41
5.2 - Curva de Calibração do Espectrofotómetro	44
5.2.1 - Introdução	44
5.2.2 - Procedimento Experimental	44
CAPÍTULO 6 - TRATAMENTOS DA CASCA	48
6.1 - Tratamento com n-butilamina em fase gasosa	48
6.1.1 - Introdução	48
6.1.2 - Tratamentos preliminares com n-butilamina em fase gasosa	48
6.1.2.1 - Procedimento experimental	48
6.1.2.2 - Resultados obtidos	50
6.1.2.3. - Constatação da eficiência dos tratamentos preliminares mediante ensaios de adsorção	51
6.1.3 - Tratamentos adicionais da casca em fase gasosa	56
6.1.3.1 -Introdução	56

6.1.3.2 - Procedimento experimental	57
6.1.3.3 - Constatação da eficiência do tratamento adicional mediante ensaios de adsorção	57
6.1.3.4 - Análise Crítica dos Resultados	58
6.1.3.5 - Novos ensaios de adsorção com ajuste do pH	59
6.1.4 - Conclusões	63
6.2 - Tratamento da casca com aminas em fase líquida	63
6.2.1 - Introdução	63
6.2.2 - Metodologia	64
6.2.3 - Constatação da eficiência dos tratamentos mediante ensaios de adsorção	66
6.2.3.1 - Resultados	66
6.2.3.2 - Análise crítica dos resultados	67
6.3 - Conclusões globais dos tratamentos	69
CAPÍTULO 7 - CONTROLO EXPERIMENTAL	70
CAPÍTULO 8 - DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS QUE DESCREVEM O PROCESSO	76
8.1 - Escolha das variáveis a estudar	76
8.2 - Estudo da influência das variáveis seleccionadas sobre a extensão da adsorção	79
8.2.1 - Experimentação factorial	79
8.2.2 - Planeamento das experiências	80
8.2.3 - Metodologia (Procedimento experimental)	82
8.2.4 - Resultados	83
8.2.5 - Análise estatística dos resultados	87
CAPÍTULO 9 - ESTUDO DE EQUILÍBRIOS DE ADSORÇÃO	92
9.1 - Isotérmicas de adsorção	92
9.1.1 - Planeamento experimental	92
9.2 - Procedimento experimental	94
9.3 - Resultados obtidos e sua discussão	95
9.3.1- Curvas de equilíbrio	96
9.3.2 - Modelos matemáticos	99
9.3.2.1 - Ajuste do modelo de Langmuir linearizado	100
9.3.2.2 - Constantes do modelo de Langmuir	103

9.3.2.3 - Generalização do modelo de Langmuir	105
9.3.2.4 - Generalização do modelo de Langmuir para a gama de pH entre 1,50 e 1,89	110
CAPÍTULO 10 - CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
APÊNDICES	
APÊNDICE A - Complementos relativos à caracterização do adsorvente	A.1
APÊNDICE B - Estudos relativos ao Cap.8	B.1
APÊNDICE C - Informação relativa ao estudo da experimentação factorial	C.1
APÊNDICE D - Complementos relativos ao Cap.9	D.1

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1 - Grau de fixação para diferentes combinações corante/fibra	3
--	---

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Alguns exemplos da aplicação industrial da adsorção	11
Tabela 2.2 - Tipos de adsorção características	13

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Densidade aparente e verdadeira da casca de eucalipto utilizada. Volume de intrusão, área total de poros e diâmetro médio dos poros. Porosidade	34
Tabela 4.2 - Teor em cinzas , matéria volátil e extracto	39

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Valores dos picos de absorção máxima referentes à Figura 5.1	42
Tabela 5.2 - Valores dos picos de absorção máxima referentes à Figura 5.2	43

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1 - Valores obtidos da capacidade de adsorção da casca tratada a diferentes temperaturas e utilizando-se um caudal de ar de arraste de 500 cm ³ para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA	53
---	----

Tabela 6.2 - Valores obtidos da capacidade de adsorção da casca tratada à temperatura de 20 ° C e utilizando-se diferentes caudais de ar de arraste, para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA	54
Tabela 6.3 - Influência do caudal de ar na relação entre as massas de amina mais e menos fortemente retida	56
Tabela 6.4 - Valores obtidos da capacidade de adsorção para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA, utilizando casca tratada a 10° C e casca natural	58
Tabela 6.5 - Valores de pH inicial das soluções de corante em contacto com a casca	60
Tabela 6.6 - Valores da capacidade de adsorção obtidos nos diferentes ensaios	62
Tabela 6.7 - Capacidades de adsorção da casca resultante de diferentes tratamentos e da casca natural, para o corante Remazol BB	67

CAPÍTULO 8

Tabela 8.1 - Domínio a explorar - Valores das variáveis escolhidas para o estudo da experimentação factorial	82
Tabela 8.2 - Análise estatística dos resultados da experimentação factorial	87
Tabela 8.3 - Valores de F das tabelas de Fisher	89
Tabela 8.4 - Valores que comprovam a existência de curvatura	90

CAPÍTULO 9

Tabela 9.1 - Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Langmuir linearizado referente às figuras 9.7 a 9.10	103
Tabela 9.2 - Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir	103

APÊNDICE A

Tabela A.1 - Valores relativos ao gráfico da Figura 4.3	A.1
Tabela A.2 - Valores relativos ao gráfico da Figura 4.4	A.1

Tabela A.3 - Valores relativos à determinação da densidade verdadeira A.2

Tabela A.4 - Valores relativos aos gráficos das Figuras 4.5 e 4.6 A.3

APÊNDICE C

Tabela C.1 - Valor do percentil 95° da distribuição de F C.1

Tabela C.2 - Valor do percentil 99° da distribuição de F C.2

APÊNDICE D

Tabela D.1 - Resultados das regressões lineares feitas sobre os valores Y e X obtidos no ajuste generalizado às várias isotérmicas D.2

Tabela D.2 - Intervalos de confiança para os parâmetros ordenada na origem e declive D.3

Tabela D.3 - Intervalos de confiança para os parâmetros ordenada na origem e declive (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89) D.4

Tabela D.4 - Tabela de distribuição de Student D.5

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 - Corte de um poro num carvão activado	14
Figura 2.2 - Tipos de isotérmicas de adsorção-classificação de Brunauer	16

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 - A “árvore dos corantes	22
Figura 3.2 - Exemplo de sistemas reactivos	25
Figura 3.3 - Representação esquemática da celulose	26

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Estrutura da celulose	30
Figura 4.2 - Estrutura da lenhina	31
Figura 4.3 - Volume de gás adsorvido em função da pressão relativa	33
Figura 4.4 - Transformação BET em função da pressão relativa	33
Figura 4.5 - Volume cumulativo de intrusão em função do diâmetro dos poros	35
Figura 4.6 - Volume incremental de intrusão em função do diâmetro dos poros	35
Figura 4.7 - Aspecto geral da casca de eucalipto	36
Figura 4.8 - Pormenor de uma fibra	36
Figura 4.9 - Dois aspectos diferentes: estrutura celular segmentada, onde se pode observar partículas de cálcio, e estrutura celular aberta	37
Figura 4.10 - Estrutura celular segmentada, com partículas de cálcio implantadas nos espaços celulares	37

Figura 4.11 - Cristal de cálcio implantado num espaço celular	38
Figura 4.12 - Conjunto de cristais de cálcio	38

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 - Curva de varrimento para o corante Remazol BB	42
Figura 5.2 - Curva de varrimento para o corante Levafix E-4BA	43
Figura 5.3 - Curva de calibração para o corante Remazol BB	46
Figura 5.4 - Curva de calibração para o corante Levafix E-4BA	47

CAPÍTULO 6

Figura 6.1 - Esquema da montagem para o tratamento da casca em fase gasosa	49
--	----

CAPÍTULO 7

Figura 7.1 - Relação entre absorvâncias antes (A) e após filtração (Af)	72
Figura 7.2 - Relação entre absorvância, antes da filtração (A) e após filtração (Af), e a concentração	73
Figura 7.3 -Efeito da correcção da absorvância sobre a capacidade de adsorção, para soluções a diferentes concentrações	74

CAPÍTULO 8

Figura 8.1 - Capacidades de adsorção para duas relações iniciais diferentes de massa de corante/massa de adsorvente e para cada uma delas diferentes concentrações de corante e adsorvente	78
Figura 8.2 - “Árvore” do nível alto da temperatura	84
Figura 8.3 - “Árvore” do nível baixo da temperatura	85
Figura 8.4 - “Árvore” do nível médio da temperatura	86

CAPÍTULO 9

Figura 9.1 - Capacidades de adsorção obtidas para diferentes pHs iniciais	94
Figura 9.2 - Curvas de equilíbrio correspondentes à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pHs iniciais de 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50	96
Figura 9.3 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pH inicial 1,50	97
Figura 9.4 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pH inicial 1,65	97
Figura 9.5 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pH inicial 1,89	98
Figura 9.6 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pH inicial 2,50	98
Figura 9.7 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,50	101
Figura 9.8 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,65	101
Figura 9.9 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,89	102
Figura 9.10 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 2,50	102
Figura 9.11 - Relação entre Q e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais	105
Figura 9.12 - Relação entre K_L e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais	106
Figura 9.13 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,50	107
Figura 9.14 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,65	108
Figura 9.15 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,89	108
Figura 9.16 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 2,50	109
Figura 9.17 - Relação entre Q e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)	110
Figura 9.18 - Relação entre K_L e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)	111

Figura 9.19 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,50 , correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89.	113
Figura 9.20 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,65 , correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89.	113
Figura 9.21 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,89 , correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89.	114
Figura 9.22 - Variação da capacidade de adsorção com $[H^+]$ inicial para as concentrações de equilíbrio de 250 ppm e 350 ppm	115
Figura 9.23 - Comparação dos diferentes pHs de equilíbrio com o respectivo pH inicial	116

APÊNDICE B

Figura B.1 - Capacidades de adsorção correspondentes a X_1 e a X_2	B.3
Figura B.2 - Capacidades de adsorção para as diferentes relações, X	B.5
Figura B.3 - Capacidades de adsorção para duas relações diferentes, X	B.6

NOMENCLATURA

A - Absorvância

A_f - Absorvância após filtração

C - Concentração do corante no equilíbrio, ppm

C_s - Concentração de saturação do soluto

D - Cromóforo

D-OCel - Combinação química corante-fibra

K_B - Constante de BET

K_L - Constante de Langmuir do equilíbrio de adsorção, L/mg

K_F - Constante de Freundlich do equilíbrio de adsorção

LC₅₀ - Concentração letal para 50% da população

P_{OW} - Coeficiente de distribuição do corante em n-octanol/água

Q - Capacidade máxima do adsorvente, mg corante/g casca

Q_{ar} - Caudal de ar de arraste, cm³/min

q - Capacidade de adsorção, mg corante/g casca

r₀ - Valor da resposta correspondente ao ponto central

r₁ - Valor da resposta quando todas as variáveis estão no nível inferior

r₁ - Valor da resposta quando a variável está no nível +1 e as restantes no nível -1

X - Relação inicial massa de corante/massa de adsorvente

x - Factor de experimentação

λ - Comprimento de onda, nm

1. Introdução

1.1 Problema ecológico - A presença de cor como problema de qualidade da água

Nos últimos vinte anos, um aumento de atenção tem sido dirigido para o Ambiente. Indústrias e particulares estão mais conscientes das condições que têm um impacto negativo e uma das principais preocupações é a qualidade da água [1].

Efluentes com cor têm vindo a ser produzidos provavelmente desde que a técnica de tingir foi iniciada. As primeiras tentativas em tingimento foram em escala muito pequena, e sendo os corantes produtos naturais de limitada intensidade de cor, o conseqüente impacto ambiental também deverá ter sido limitado. Ao longo de centenas de anos, obviamente que a escala de operação e a natureza dos corantes se alteraram, com o conseqüente impacto ambiental a modificar-se dramaticamente [2].

A descoloração de efluentes têxteis tem sido alvo de grandes atenções nos últimos tempos, não só pela toxicidade que estes efluentes poderão possuir, mas principalmente por serem bastante visíveis [3].

É geralmente bem aceite que a cor nos cursos de água poderá em certas circunstâncias, constituir mais um problema de estética do que propriamente um perigo de ecotoxicidade. A “Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers” (ETAD), tem vindo nos últimos vinte anos a dar proeminência ao estudo de impactos de corantes na saúde humana e animal, tendo contribuído para o conhecimento desta matéria nas áreas referidas. A ETAD, baseada em dados disponíveis de toxicidade para peixes, refere que 98% dos corantes apresentam um LC_{50} (concentração letal para 50% da população) superior a 1 mgL^{-1} e que desses, 59% têm um LC_{50} superior a 100 mg L^{-1} [2]. Foi

também investigado o efeito dos corantes em bactérias de águas residuais para determinar se corantes que atinjam uma Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) poderão afectar negativamente o processo biológico. De mais de 200 corantes testados em estudos da ETAD, apenas 18 mostraram significativa inibição na respiração da biomassa.

Estudos realizados pela mesma fonte indicam também que não se prevê perigo de bio-acumulação para corantes com solubilidade superior a 2000 mg L⁻¹. Corantes dispersos não solúveis em água, apesar de apresentarem para P_{ow} valores superiores a 1000, mostraram não ter efeito de bio-acumulação (P_{ow} , coeficiente de distribuição do corante em n-octanol / água, pode ser usado como uma medida do potencial de bio-acumulação; se o valor de P_{ow} é inferior a 1000, pode-se prever com confiança que o factor de bio-concentração será menor que 100 e que o corante, provavelmente, não apresentará perigo de bio-acumulação).

No entanto, mesmo não havendo clara evidência de que os corantes encontrados nos cursos de água sejam tóxicos para os peixes ou outras formas de vida, outros dados sugerem que cores fortes podem reduzir a penetração da luz, afectando significativamente o crescimento das plantas e tendo algum impacto noutras formas de vida [2]. As alegações de toxicidade devido aos corantes não estão, portanto, completamente provadas. Beckmann e Sewekow (1991) [4], declaram mesmo "não haver argumentos suficientes para a classificação de corantes nos efluentes como substâncias perigosas". Vão mais longe dizendo que "corantes não deveriam ser encarados como poluentes nos efluentes ou na água uma vez que o seu efeito nocivo é desprezável".

O principal problema poderá ser o da poluição visual, que levanta a questão da presença de cor como problema de qualidade da água. Não é fácil aceitar rios vermelhos ou castanhos.

1.2 Principal fonte de poluição

O principal meio pelo qual os corantes chegam ao ambiente é via efluentes de processos descontínuos de indústrias fabricantes de corantes ou consumidoras de corantes. Já em 1978 estimava-se que das 450 000 ton de corantes produzidos em todo o mundo, 9 000 ton (2%) eram descarregadas em efluentes aquosos provenientes de operações do seu fabrico e 40 000 ton (9%) do sector de coloração [2].

A presença de cor nos efluentes de tinturarias sempre foi um problema difícil de resolver, tendo os corantes reactivos vindo agravá-lo sobremaneira. O seu baixo nível de fixação, comparado com outras classes de corantes e a sua baixa remoção nas estações de tratamento de águas tornam-nos uma classe à parte que tem que ser tratada como tal.

Steenken-Richter e Kermer, 1992, [5], referem que depois do processo de tingimento, cerca de 800 mg L⁻¹ de corante reactivo hidrolisado poderá permanecer no banho. Este corante que não reagiu com a fibra e que é hidrolisado, encontra-se no efluente, segundo Cooper, 1991, [4], numa forma diferente e irrecuperável.

Tabela 1.1 - Grau de fixação para diferentes combinações corante / fibra

Classe de corantes	Fibra	Grau de fixação %
Ácidos	Poliamida	80-95
Básicos	Acrílico	95-100
Directos	Celulose	70-95
Dispersos	Poliéster	90-100
Reactivos	Celulose	50-90
Sulfurosos	Celulose	60-90

Jedele, [21], refere que apenas se poderá esperar cerca de 10% de eliminação destes corantes na estação de tratamento, enquanto que outras publicações referem 10 a 25%. De acordo com o método de processamento, após passagem pela estação de tratamento, poderão ser descarregados no efluente 5 a 6 g de corante por kg de material tingido ou 250 a 300 g de corante por kg de corante que entra.

Na realidade, embora a durabilidade destes corantes do ponto de vista químico e fotolítico tenha aumentado, tornaram-se pouco tratáveis pelo processo biológico aeróbio, permanecendo após o tratamento biológico normalmente usado em ETAR's [2].

Um tratamento possível para a remoção de corantes solúveis por um processo aeróbio poderá ser Biodegradação, mas é principalmente por adsorção na biomassa e destruição no processo de tratamento de lamas (o termo bioeliminação pode ser usado para descrever colectivamente estes diferentes mecanismos). Grande parte destes corantes pode ser removida do efluente por bioeliminação, mas os corantes reactivos constituem excepção. Estes, praticamente passam através do tratamento biológico para o meio receptor e o problema ainda se torna mais grave, como já foi atrás referido, devido à sua baixa fixação às fibras celulósicas. Assim, a menos que a cor provocada por estes corantes seja removida por meios físicos ou químicos na tinturaria ou no tratamento terciário da ETAR, ela passará e será lançada no meio receptor.

A cor dos rios será certamente uma grande dificuldade que certas áreas geográficas apresentam, pela existência de uma elevada concentração de tinturarias que usam presentemente corantes reactivos.

1.3 Técnicas de despoluição

Várias tecnologias com a finalidade de remoção de cor, ou pelo menos, da sua redução estão descritas na literatura, revelando algumas delas certa eficácia[2].

Algumas tecnologias de tratamento já experimentadas são:

- coagulação e/ou floculação (agentes floculantes catiónicos com especial efeito sobre os corantes reactivos[21])
- tecnologia de membranas, como a osmose inversa, a nanofiltração ou a diálise
- uso de adsorventes, como carvão activado granular, sílica ou argilas
- tecnologias de oxidação química, incluindo o reagente Fenton com peróxido de hidrogénio, uso de radiação U.V., processos avançados de oxidação (U.V./peróxido, U.V./ozono, peróxido/ozono, peróxido, ozono ou oxidantes baseados em compostos de cloro)
- oxidação bioquímica

Para o caso particular dos corantes reactivos, o Archaeus Technology Group, desenvolveu um sistema de tratamento, baseado num novo material adsorvente, o Arcasorb [2].

Embora algumas destas tecnologias apresentem uma certa eficácia na remoção de corantes reactivos, os seus custos inicial e de operação são de tal modo elevados que não se tornam atractivos para os industriais de tinturarias e acabamentos. Por outro lado, as tecnologias de baixo custo não permitem a remoção de cor, pelo menos até níveis satisfatórios, ou apresentam outras desvantagens, sendo necessário integrá-las num plano de tratamento mais complexo e completo, mas mais oneroso, como a combinação de processos biológicos, químicos e físicos [6]. Assim a pesquisa tem sido encaminhada para métodos e materiais menos convencionais, mas mais económicos.

A adsorção é um dos processos físicos mais eficazes para a remoção de cor e tratamento de efluentes têxteis. Nos processos de adsorção, e para o caso de tratamento de

águas e águas residuais em particular, o material convencional vulgarmente usado é o carvão activado, que se mostra “eficaz” [6] mas demasiado dispendioso.

Vários investigadores têm estudado o uso de materiais alternativos que embora possam ser menos eficientes, envolvem custos muito mais baixos. Entre os materiais alternativos estudados encontram-se sub-produtos agrícolas e florestais e de origem animal como: turfa [7], maçaroca de milho, bagaço de cana de açúcar, farelo de trigo, germe de arroz, casca de amendoim, painço, serradura e cascas de árvores, biomassa, quitina, pêlo de porco hidrolisado, farinha de caranguejo tratado, farinha de carne e ossos, e outros [8]. Alguns destes produtos e sub-produtos agrícolas e florestais têm sido há muito considerados como potenciais adsorventes de corantes. Infelizmente, sem prévia modificação química, a maioria destes materiais têm baixa capacidade de adsorção [9], embora também se possa verificar o contrário [17].

McKay et al estudaram casca de árvores, casca de arroz e desperdícios de algodão como adsorventes de Red Cong, um corante aniónico, e observaram capacidades de adsorção muito baixas [10]. Similarmente, Aboeela El-Dib [11] também refere a baixa afinidade de aparas de madeira para o mesmo corante. Quanto à utilização do bagaço de cana de açúcar para o corante Acid Blue 25, a cinética de adsorção é rápida, atingindo-se o equilíbrio em 2 horas, mas a capacidade de adsorção é de apenas 0,05 mol/kg [12]. Poots et al estudaram também a adsorção do mesmo corante, Acid Blue 25, por madeira [13]. A adsorção de outros corantes aniónicos por turfa, foi também estudada, apresentando de igual modo baixa capacidade [9]. Esta dificuldade foi também encontrada na adsorção de outros corantes aniónicos, particularmente corantes reactivos, por bactérias da biomassa. Hu estudou a adsorção de onze corantes reactivos pela *Aeromonas* [14] e, em particular para o caso do corante Reactive Yellow 2 refere que a cinética de reacção é rápida e que a capacidade de adsorção é de 0,08 mol/kg.

Além do estudo de alguns destes materiais tal qual, outros investigadores direccionam as suas pesquisas para a activação destes adsorventes de forma a melhorar a sua funcionalidade, aumentando a capacidade de adsorção. Assim, por exemplo, uma modificação

química adequada da quitina [9] melhora as suas propriedades de adsorção. O tratamento da celulose por modificação química apropriada [15], provoca também um aumento surpreendente das suas propriedades de adsorção relativamente aos corantes ácidos. Sem prévio tratamento, não se poderá esperar uma capacidade de adsorção muito elevada uma vez que não há afinidade entre eles. Quanto aos corantes reactivos hidrolisados, estes não possuem capacidade reactiva com a celulose.

Hwang e Chen [16] descrevem o enxerto do polímero epícloroidrina-poliamida (PAE) em celulose. O composto resultante com 10-30% de celulose, apresenta uma elevada capacidade de adsorção para corantes ácidos. A capacidade de adsorção do composto formado por PAE- celulose (25% de celulose) é de 1,0 mol/kg para o corante directo Blue 86. Em contrapartida, a cinética de adsorção é muito lenta, requerendo três dias para o equilíbrio ser atingido.

A modificação da celulose para melhorar a adsorção de corantes ácidos é descrita também por Youssef, 1993 [15], que utiliza derivados de N-metilol de bis-(2 carbamoil-etil) etilamina e tris-(2 carbamoil-etil) amina. O equilíbrio com o corante Acid Blue 13 é atingido em 30 minutos, indicando uma excelente cinética de adsorção. A celulose modificada pelos compostos atrás referidos, positivamente carregada com grupos amida (NHCO) atrai os corantes aniónicos ácidos, carregados negativamente, exibindo uma capacidade de adsorção superior à da celulose sem tratamento. A modificação da celulose introduzida pelo primeiro composto vai dar origem a uma maior capacidade de adsorção. Este facto será devido não só à sua maior basicidade relativamente ao segundo composto, e por isso maior atracção do corante ácido, mas também porque este composto, em virtude da sua trifuncionalidade forma uma complexa rede de ligações cruzadas na celulose com menor possibilidade de difusão do corante, o que significa que o tipo de modificação parece ter um papel importante na adsorção de corantes.

Grupos amónio quaternário podem ser introduzidos na celulose e em materiais lenhocelulósicos, conferindo-lhes uma carga positiva permanente, o que faz destes materiais bons adsorventes de corantes ácidos. Gangneux et al [9,18], demonstraram que a celulose quaternizada (Solka Floc BW 100), tendo uma capacidade de permuta de 0,6-0,7 eq/kg,

retém corantes ácidos, directos e reactivos, sendo o equilíbrio atingido em menos de 2 horas. Também o Water Research Laboratory A/S, Dinamarca, pôs no mercado uma celulose quaternizada para remoção de corantes azo e que é facilmente regenerada. Outra celulose quaternizada, a Q A 52, é comercializada pela Whatman Paper Ltd [9].

Apesar da celulose quaternizada possuir as características de funcionalidade desejadas (elevada capacidade e cinética rápida) falha no que diz respeito ao mais importante requisito-baixo preço. Este facto deve-se, provavelmente, ao custo da preparação de polissacarídeos isolados (celulose e hemiceluloses) e não tanto ao custo da quaternização.

Adsorventes de baixo custo podem ser preparados por quaternização de materiais lenho-celulósicos como espiga de milho, serrim ou bagaço de cana de açúcar originando capacidades de permuta de 0,35-0,85 eq/kg [9]. Também Antal et al [20] estudaram a cationização de materiais celulósicos. Os seus trabalhos estudaram a preparação de 2-hidroxipropil-trimetilamónio derivado de serrim de faia, usando como agente de alquilação cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil-trimetilamónio.

Uma vez que as propriedades de adsorção de corantes por materiais lenho-celulósicos quaternizados são comparáveis às dos materiais catiónicos preparados a partir de celulose pura, poder-se-ão preparar adsorventes a relativo baixo custo e com capacidade moderadamente elevada, pelo menos no que diz respeito aos corantes ácidos. Apesar disto, apenas alguns adsorventes possuem as características necessárias para poderem ser considerados como comercializáveis, ou seja, terem alta capacidade, rápida cinética, se possível serem facilmente regeneráveis e a baixos custos, além de existirem com abundância e serem baratos.

No que diz respeito aos corantes reactivos em particular, pouco se conhece acerca da utilização de materiais lenhocelulósicos [21] e dos possíveis tratamentos a efectuar, de modo a poderem ser considerados no tratamento de efluentes que possuam este tipo de corantes.

1.4 Objectivo do estudo

O objectivo deste estudo visa a possibilidade de utilização da casca de eucalipto para remoção de cor em efluentes têxteis, particularmente provocada pelos corantes reactivos Remazol BB e Levafix E-4BA. Este material será usado como adsorvente, quer no seu estado natural, quer após tratamentos de activação.

Pretende-se mostrar assim que aquele resíduo florestal poderá ser uma alternativa potencial, muito menos onerosa, aos materiais e técnicas convencionais vulgarmente usados no tratamento de efluentes têxteis.

2. Adsorção

No presente trabalho estuda-se a Adsorção como um processo de remoção de corantes, utilizando a casca de eucalipto como sólido adsorvente.

Assim, neste capítulo pretende-se dar uma visão genérica e simultaneamente simplificada da adsorção como um processo físico de transferência de massa.

2.1 Considerações Gerais

A adsorção, primeiro observada por C.W.Scheele em 1773 para gases e seguidamente para soluções por Lowitz em 1785 [23], é actualmente reconhecida como um importante fenómeno em muitos processos físicos, biológicos e químicos, embora a percepção do fenómeno possa remontar a Aristóteles, que constatou que a água perde parte dos seus sais se se fizer percolar através da areia [24].

A adsorção em sólidos, particularmente em carvão activado, tornou-se uma operação largamente usada no tratamento de águas e águas residuais [23]. Na Tabela 2.1 referem-se alguns exemplos da sua aplicação industrial.

A adsorção é um fenómeno no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma segunda fase, sendo apropriadamente denominada como um fenómeno de superfície, envolvendo a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. O processo pode ocorrer na interface de duas fases, sejam elas líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material a ser concentrado ou adsorvido chama-se Adsorvato e a fase na qual se dá a adsorção chama-se Adsorvente.

Tabela 2.1 - Alguns exemplos da aplicação industrial da adsorção

Fase fluida	Aplicação industrial
Gás ou vapor	<ul style="list-style-type: none"> • Desumidificação do ar ou outros gases • Remoção de odores e impurezas de efluentes industriais • Recuperação de vapores de solventes caros a partir de misturas diluídas com ar e outros gases • Fraccionamento de misturas gasosas e hidrocarbonetos • Purificação do etanol • Purificação de óleos vegetais e animais
Líquido	<ul style="list-style-type: none"> • Remoção da humidade na gasolina • Descoloração de produtos petrolíferos • Descoloração de soluções aquosas do açúcar • Remoção de odores e gostos da água • <i>Remoção de corantes da água</i>

2.2 Classes e tipos de adsorção

Na adsorção de uma solução por um sólido entram em jogo forças intermoleculares de atracção entre as moléculas do sólido adsorvente e a substância adsorvida. Entre a superfície do sólido e o soluto estabelece-se uma combinação selectiva.

Considerando o sistema solvente-sólido-soluto, a adsorção pelo sólido do soluto contido na fase fluida resulta de uma de duas propriedades características desse sistema ou da combinação das duas. A repulsão do soluto pelo solvente e a afinidade específica do soluto pelo sólido e deste por aquele serão as principais forças impulsionadoras da adsorção. Para a

maioria dos sistemas encontrados em tratamento de águas e águas residuais, a combinação destas duas forças será responsável pelos resultados da adsorção.

No que respeita à primeira força impulsionadora, a extensão da compatibilidade química entre o solvente e o soluto será o factor mais determinante da sua intensidade.

A segunda força impulsionadora resulta da afinidade específica do soluto pelo adsorvente e vice-versa, sendo conveniente distinguir os três principais tipos de adsorção: adsorção física, química e permuta iónica. Assim este fenómeno pode resultar de uma atracção por forças de van der Waals, forças de natureza química ou atracção eléctrica do soluto pelo adsorvente.

No primeiro caso, não há alteração das moléculas adsorvidas, conservando estas a sua identidade; as substâncias adsorvidas não ficam fixas em locais específicos da superfície, mas sim sujeitas a um movimento de translacção dentro da interface. É caracterizada por um calor de adsorção relativamente baixo e é favorecida por baixas temperaturas ($\Delta H_{ads} < 0$ - lei de van't Hoff). A adsorção deste tipo é por vezes referida como adsorção "ideal".

No caso da adsorção química (adsorção activada ou quimissorção) esta ocorre como resultado da partilha de electrões entre o adsorvente e a substância adsorvida, localizando-se as ligações químicas nos centros activos. Assim as substâncias não são livres para se moverem na superfície ou na interface. É caracterizada por altas energias de adsorção e favorecida por altas temperaturas.

A permuta iónica, também referida como permuta-adsorção, é um processo em que espécies iónicas do fluido, usualmente uma solução aquosa, deslocam outros iões do mesmo tipo de carga, inicialmente no sólido adsorvente, isto é, permutam com estes. Na permuta iónica, a fase sólida contém permanentemente ligados grupos de carga oposta (co-iões) àqueles que são susceptíveis de se deslocarem e serem permutados (contra-iões). Os grupos fixos (co-iões) constituem os pontos activos da superfície do sólido.

Grande parte dos fenómenos de adsorção são combinações destas três formas de adsorção, ou seja, as várias forças que influenciam os diferentes tipos de adsorção muitas vezes interactuam, concentrando um soluto em particular na interface. Assim não é fácil de distinguir entre adsorção física e química. Na Tabela 2.2 encontram-se resumidas as características principais de cada tipo de adsorção [24].

Tabela.2.2 -Tipos de adsorção-*características*

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química	Permuta iónica
Natureza da ligação adsorvato-adsorvente	Forças de van der Waals	Partilha de electrões	Atracção electrostática
Superfície disponível	Toda (não específica)	Só centros activos (alta especificidade)	Só centros activos (alta especificidade)
Número de camadas	Múltiplas	Monocamada	Monocamada
Zona de temperatura	Baixa	Geralmente alta	Baixa
Calor de adsorção	Baixo	Alto	Baixo
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível	Reversível
Estequiometria	Não	Não	Sim (de acordo com o princípio de electroneutralidade)

2.3 O adsorvente

Os sólidos adsorventes são geralmente usados na forma granular e variando o tamanho dos grânulos entre diâmetros de 12 nm e 50 μm . Conforme a aplicação a que se destinam, assim as propriedades que deverão possuir [25]. Em geral, deverão possuir alta capacidade de adsorção, elevada especificidade e grande área específica. Embora a maioria dos sólidos possa

adsorver em maior ou menor extensão gases, vapores e líquidos, somente alguns exibem suficiente especificidade para interessar serem usados em processos industriais.

Uma propriedade importante do adsorvente é a área específica (área por unidade de peso). Particularmente no caso da adsorção de gases a área mais significativa não é a superfície exterior das partículas granulares, mas sim a superfície do interior dos poros das partículas. Por esta razão, sílica e carvões de origens diferentes são particularmente eficazes como adsorventes.

Os sólidos adsorventes são materiais que se usam na sua forma natural ou após tratamento químico ou térmico, destinando-se este a aumentar a superfície específica através da criação de novos poros ou à criação de pontos activos susceptíveis de fixação de certas substâncias.

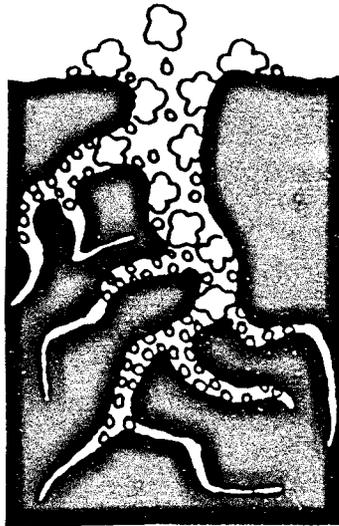


Figura.2.1-Corte dum poro num carvão activado

2.4 Breve referência à cinética

Para que a adsorção se realize o(s) soluto(s) contido(s) na fase líquida tem de chegar ao contacto do sólido ou dos seus pontos activos, podendo haver uma maior ou menor

resistência a este transporte de massa [24]. Se não houvesse resistência estabelecer-se-ia instantaneamente o equilíbrio entre as duas fases.

Pode-se considerar a seguinte sequência do processo:

- difusão do soluto no seio da fase fluida para a periferia da partícula (difusão externa ou no filme),
- difusão da periferia da partícula até aos pontos activos (difusão interna ou difusão nos poros conforme se considere o sólido homogêneo ou poroso),
- difusão nos centros activos.

No caso da permuta tem ainda de considerar-se o caminho inverso dos iões trocados.

As resistências referidas podem associar-se em série e paralelo. Cada uma delas oferece uma resistência diferente ao fluxo de transferência. A velocidade global do processo depende de cada uma das etapas sendo a que oferece mais resistência designada por etapa limitativa, ou seja, a etapa controlante.

Em geral, não é a adsorção propriamente dita a etapa controladora, sendo, na maior parte das vezes, as limitações de natureza difusional.

2.5 Equilíbrios de adsorção e Isotérmicas de adsorção

A adsorção num sistema sólido líquido resulta na remoção do(s) soluto(s) e sua concentração na superfície do sólido até que a concentração do soluto na solução esteja em equilíbrio com a da superfície. Nesta posição de equilíbrio define-se a distribuição do soluto entre a fase fluida global e a superfície do sólido adsorvente. Esta distribuição é determinada a temperatura constante e é referida, geralmente, como *Isotérmica de adsorção* [23].

Brunauer, 1945 [26] classificou isotérmicas de equilíbrio para a adsorção de vapores em cinco principais tipos. Tipo I ou de Langmuir é caracterizada pelo facto da máxima capacidade de adsorção corresponder à formação duma monocamada saturada de moléculas na superfície do adsorvente. Em sistemas nos quais ocorre adsorção química, este tipo de isotérmicas poderá ser observado. Ocorrem também quando os adsorventes são microporosos como o carvão, sílica gel e peneiros moleculares, em que os capilares têm uma largura da ordem de alguns diâmetros moleculares.

Isotérmicas do tipo II são características da adsorção em camadas multimoleculares, sendo conhecidas por Isotérmicas de BET, após Brunauer, Emmett e Teller (1933) as terem observado para sólidos não porosos.

Isotérmicas do tipo III, embora observadas também para sólidos não porosos, são relativamente raras.

Isotérmicas dos tipos IV e V reflectem a condensação capilar quando a pressão de saturação do vapor do adsorvato é atingida.

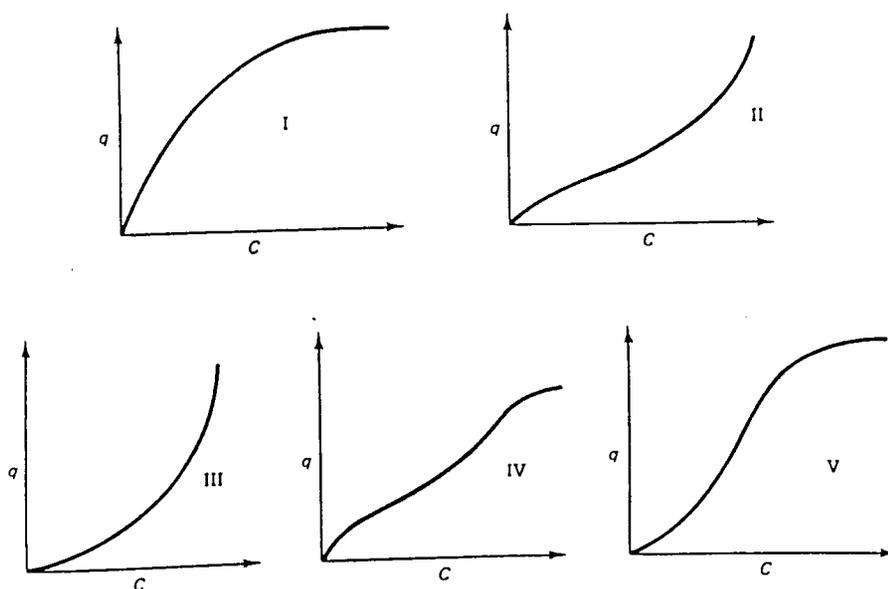


Figura 2.2- Tipos de Isotérmicas de adsorção - classificação de Brunauer.

2.6 Modelos matemáticos - Tratamento quantitativo

Como se viu, qualquer isotérmica determinada experimentalmente pode ser representada graficamente, mas convém dispôr de um modelo matemático que a represente em termos dum ou vários parâmetros com variantes graus de realismo e generalidade [24]. O primeiro tratamento quantitativo de adsorção foi formulado por Langmuir que o deduziu partindo das seguintes hipóteses simplificativas :

- a máxima adsorção corresponde à formação duma monocamada saturada de moléculas na superfície do adsorvente;
- o calor de adsorção é constante ao longo da superfície e independente da presença de espécies adsorvidas na vizinhança;
- não há mobilidade do adsorvato no plano da superfície.

A equação da isotérmica de Langmuir é:

$$q = \frac{K_L QC}{1 + K_L C} \quad (2.1)$$

sendo:

q - concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida

C - concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida

Q - capacidade máxima do adsorvente (dada pela parte assíntótica da curva $q = f(C)$)

K_L - constante do equilíbrio de adsorção (constante de Langmuir) $K_L \propto e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$

que na sua forma linearizada se exprime pela equação:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_L Q} * \frac{1}{C} \quad (2.2)$$

Brunauer-Emmett-Teller generalizaram o modelo de Langmuir para uma adsorção em camadas multimoleculares, assumindo também que uma camada não tem de estar completamente formada para se iniciar a seguinte. A relação BET tem a forma:

$$q = \frac{K_B C Q}{(C_S - C) \left[1 + (K_B - 1) \left(\frac{C}{C_S} \right) \right]} \quad (2.3)$$

que na sua forma linearizada será:

$$\frac{C}{(C_S - C)q} = \frac{1}{K_B Q} + \left(\frac{K_B - 1}{K_B Q} \right) \left(\frac{C}{C_S} \right) \quad (2.4)$$

sendo:

C_S - concentração de saturação do soluto

Q - refere-se a uma monocamada saturada de moléculas na superfície (aqui não é, pois, a capacidade máxima) muitas vezes tomando-se para Q o valor correspondente à inflexão de q vs C .

$$K_B \propto e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Um dos modelos mais simples que tem uma gama muito extensa de aplicabilidade é o modelo de Freundlich. Este foi primitivamente introduzido como uma correlação empírica de dados experimentais e só mais tarde foi derivado matematicamente a partir do de Langmuir admitindo que o calor de adsorção varia logaritmicamente com a superfície coberta. A relação de Freundlich é expressa por:

$$q = K_F C^{1/n} \quad (2.5)$$

que na forma linearizada se escreve:

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C \quad (2.6)$$

K_F e n são constantes

$1/n$ indica a intensidade da adsorção ($n > 1$ isotérmica favorável ; $n < 1$ isotérmica desfavorável).

2.7 Parâmetros que influenciam a extensão da adsorção

Nesta secção serão referidos muito sumariamente os factores que mais significativamente afectam a extensão da adsorção.

- *Natureza do adsorvente* - área específica, porosidade, tamanho e distribuição dos poros, grupos de superfície.
- *Natureza do adsorvato* - quanto menor for a sua solubilidade no solvente maior será a sua adsorção (regra de Lundelius); a adsorção de substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia daquelas (regra de Traube).
- *pH* - afectando a ionização das substâncias em solução vai influenciar a sua adsorção. O pH pode ter influência mesmo sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície já que o ião H^+ é fortemente adsorvido. Por exemplo, a adsorção de compostos orgânicos pelo carvão activado aumenta, em geral, com a diminuição do pH.
- *Presença de outras substâncias adsorvíveis* - a sua presença baixa a adsorção.
- *Concentração de soluto na solução* - a adsorção aumenta com a concentração, geralmente, segundo as isotérmicas de Langmuir e Freundlich.

- *Interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre aquele e outras substâncias adsorvidas*
- *Interações específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química.*
- *Temperatura* - dado a adsorção física ser exotérmica aumentará com a diminuição da temperatura. Pequenas variações de temperatura não são, no entanto, muito significativas. A dependência da extensão da adsorção da temperatura faz-se através dos calores de adsorção (enquanto que a da velocidade é feita através da energia de activação usando a equação de Arrhenius).

3. Os corantes

3.1 Generalidades

De início, o número de corantes usado era restritíssimo, talvez uns três ou cinco. Decorreram milhares de anos até que passasse para trinta. Só desde meados do século passado determinados processos químicos permitiram obter uma gama extraordinariamente numerosa de corantes [27].

Chama-se corante a uma substância colorida que em contacto com um suporte se fixa de modo estável, comunicando-lhe cor [28]. A indústria têxtil está estreitamente ligada à indústria de corantes, pois é a sua maior consumidora. Há milhares de anos que se tingem têxteis. Até há cerca de um século atrás, os fornecedores de corantes para tinturaria foram as plantas, as madeiras e os animais. A gama de corantes era muito pequena mas satisfazia não havendo procura de outras fontes. Posteriores trabalhos de investigação levaram ao desenvolvimento de novos corantes e a pouco e pouco vão sendo lançados corantes de concepção totalmente inovadora, desde os corantes de cuba do princípio do século, até aos corantes reactivos do meio do século. A árvore dos corantes da Figura 3.1 fornece uma ideia sobre significativos desenvolvimentos da química orgânica dos corantes com as respectivas datas de descobrimentos [28].

Os corantes reactivos, que muitas vezes são considerados à parte dado que têm um comportamento totalmente diferente de todos os outros, representam actualmente uma das classes de corantes mais promissoras para a coloração de fibras celulósicas e proteicas.

Em 1986, os corantes reactivos representavam cerca de 25% do mercado mundial de corantes e cerca de 40% no mercado português, o lugar cimeiro em relação a todos os outros.

3.2 Classificação de corantes

Existem milhares de corantes, correspondendo-lhes muitas mais designações comerciais, o que se deve ao facto de um mesmo produto ser fabricado e comercializado por concorrentes diferentes com nomes variados, ou porque é comercializado com nomes diferentes conforme a aplicação a que se destina. No Colour Index, as diversas marcas comerciais correspondentes a uma espécie química estão classificadas em conjunto.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química ou conforme as suas propriedades e aplicações. Seguem-se alguns exemplos de corantes classificados de acordo com a estrutura química:

azóicos, nitrados, nitrosados, de triarilmetano, xanténicos, acridínicos, polimetínicos, de indaminas, de indofenóis, azínicos, oxazínicos, triazínicos, sulfurosos, antraquinónicos, reactivos.

A classificação baseada em propriedades e aplicação, muito menos complicada e mais vulgar será [28]:

i) corantes solúveis em água

- i1) aniónicos : directos, ácidos, de mordente, metalizados, reactivos, etc.
- i2) catiónicos ou básicos.

ii) corantes insolúveis na água : de cuba, sulfurosos, azóicos, plastossolúveis, etc.

iii) corantes para gorduras e vernizes.

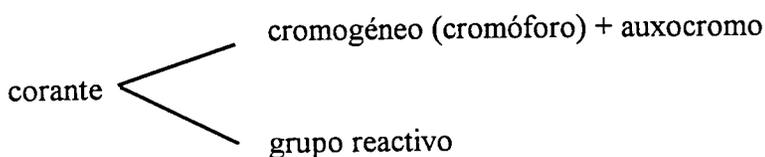
3.3 Corantes reactivos

Os corantes reactivos são por vezes considerados como um tipo de corantes à parte, pois têm um comportamento completamente distinto dos outros, uma vez que durante a operação de tingimento reagem com o próprio material a tingir (fibra) com formação de uma ligação covalente de tipo estável, o que em teoria permite obter boa solidez aos tratamentos húmidos.

Foi devido a esta necessidade de encontrar um corante de fácil aplicação, boa solidez à lavagem e à luz, suficientemente estável à armazenagem, que trabalhos de investigação incidiram na descoberta de um grupo químico que se pudesse incorporar num corante para se obter um produto capaz de reagir com as fibras têxteis, em especial com a celulose. A descoberta deveu-se a I.D.Rattee e W.E.Stephen da I.C.I., em 1956. Apareceram então os três primeiros corantes reactivos : amarelo, vermelho e azul [27].

3.3.1 Constituição dos corantes reactivos

Este tipo de corantes compõe-se de duas partes importantes:

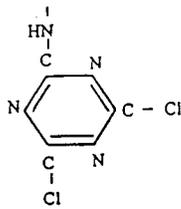


sendo cromogéneo a substância que produz a cor e que só se transforma em corante quando se introduz na sua molécula outros grupos denominados auxocromos.

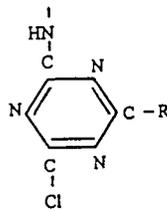
A parte corante determina principalmente as propriedades de solidez do material tingido como sejam: solidez à luz, ao suor, ao cloro, à lavagem. O grupo reactivo determina

principalmente o processo pelo qual o corante se combina quimicamente com a fibra e a solidez à lavagem da cor pretendida [28].

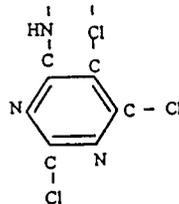
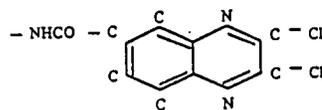
Diclorotriazina



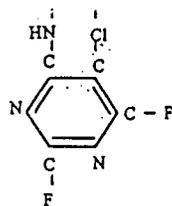
Monoclorotriazina



Tricloropirimidina

Dicloroquinoxalina
(Levafix EBA)

Difluorcloropirimidina



Monofluortriazina

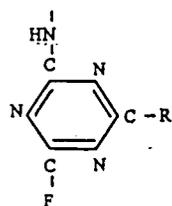
Sulfato de etilsulfona
(Remazol BB)

Figura 3.2- Exemplo de sistemas reactivos

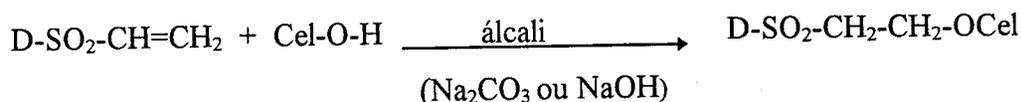
sendo,

D = cromóforo

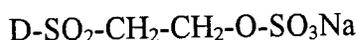
X = átomo substituível

D-OCel = combinação química corante-fibra

Quanto às reacções de adição nucleófila, consistem no ataque nucleofílico por iões celulose nos átomos de carbono insaturados trigonais, cuja representação esquemática, e tomando como exemplo o grupo vinilsulfona, se apresenta :



Neste caso, passa-se uma reacção de adição sem formação de um sub-produto. O corante do tipo vinilsulfona é aplicado com o grupo reactivo solúvel em água por introdução do grupo sulfato que se representa por:



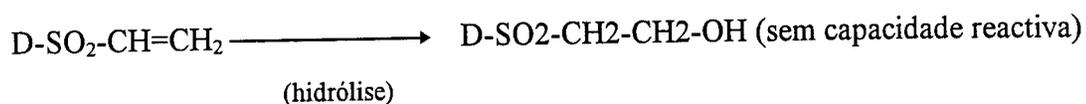
mas, devido ao facto do meio ser alcalino, dá-se a reacção que conduz à formação de vinilsulfona.

3.3.3 Reacções dos corantes reactivos com a água

A reacção do corante com a fibra é acompanhada duma reacção do corante com a água (corante hidrolisado). Este corante depositado sobre a fibra e que não reagiu tem de ser removido por uma lavagem posterior ao tingimento, para que as características de solidez destes corantes não apareçam diminuídas [27].

O estudo do mecanismo de reacção do corante reactivo com a água é comum a todos os sistemas reactivos, dado que é impossível evitar esta reacção.

A reacção com a água, no caso de um corante vinilsulfónico ou derivado de β -sulfato de etilsulfona (Remazol BB) conduz directamente, por uma reacção de adição, ao corante hidrolisado sem capacidade reactiva.



No caso de um corante Tipo I (Levafix E-4BA), a sua reacção com a água também conduz ao corante hidrolisado sem capacidade reactiva para a celulose.

4. A casca de eucalipto

4.1 Considerações gerais

A casca das árvores é um recurso renovável que raramente é utilizado, excepto como combustível.

Uma das dificuldades deparadas ao desenvolvimento de produtos derivados da casca de árvores florestais é o desconhecimento da sua estrutura e o facto da química da casca ser muito mais complicada que a química da madeira. Os materiais que oferecem potencialidades para o desenvolvimento de novos produtos estão geralmente presentes em maiores proporções na casca do que na madeira. Contudo, apesar de todos os esforços feitos neste domínio, o conhecimento da estrutura e particularmente das propriedades continua insuficiente para que dela se possam retirar todos os benefícios [30].

A família *Eucalyptus* encontra-se nas zonas quentes do globo, especialmente na Austrália e na zona tropical da América. Existem à volta de 90 géneros e 2800 espécies de eucaliptos. A casca e a madeira de certos eucaliptos fornecem grandes quantidades de taninos, embora no caso particular do *Eucalyptus Globulus*, análises revelem um conteúdo em taninos insuficiente para extracção com fins comerciais [31].

Do ponto de vista anatómico a casca engloba todos os tecidos exteriores ao cambium. A espessura da casca varia muito com a espécie de árvore e com a sua idade, implicando grandes diferenças na sua química [31,32]. Duma maneira geral, cascas de árvores são compostas por um revestimento de células mortas referidas como casca exterior (ritidoma) e por uma camada fina interior contendo células activas (floema) referida como casca interior. O periderma, que separa estas duas camadas, serve de barreira que impede a perda de água da parte viva da árvore e de materiais que servem de alimento para a casca exterior [33]. As

paredes das células do floema contêm amido, gorduras e taninos juntamente com outros materiais.

A lista de compostos que se podem encontrar nas cascas é muito longa e inclui hidratos de carbono (celulose, hemicelulose, holocelulose), lenhinas, pectinas, ceras, terpenos (flavonóides, salicinas, taninos, etilbenzenos e outros).

A casca contém maior proporção (20-40%) em materiais extractáveis do que a madeira (por exemplo, em ácidos gordos e álcoois, ácidos resínicos, gorduras, ceras, esteróides, proteínas, pigmentos, taninos, hidratos de carbono), sendo o seu conteúdo em celulose mais baixo.

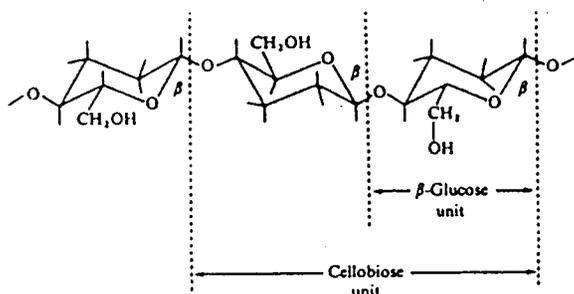


Figura 4.1 -Estrutura da celulose

A casca é normalmente rica em taninos, que contêm muitos anéis fenilo ligados a grupos hidroxilo adjacentes. Os taninos podem ser classificados em dois grandes grupos: os hidrolizáveis e os não hidrolizáveis ou condensáveis. Os primeiros são normalmente compostos que contêm um grupo central de glicose ou outro álcool poliidrico esterificado com ácido gálico.

Contém também lenhina, um polímero tridimensional de grupos fenilpropanóide (C6-C3) que contribuem para a resistência mecânica. A lenhina contém entre outros, grupos

hidroxilo (OH), grupos CH, grupos metoxilo (OCH₃), grupos carboxílicos (CO₂H) e claro, grupos fenólicos [33].

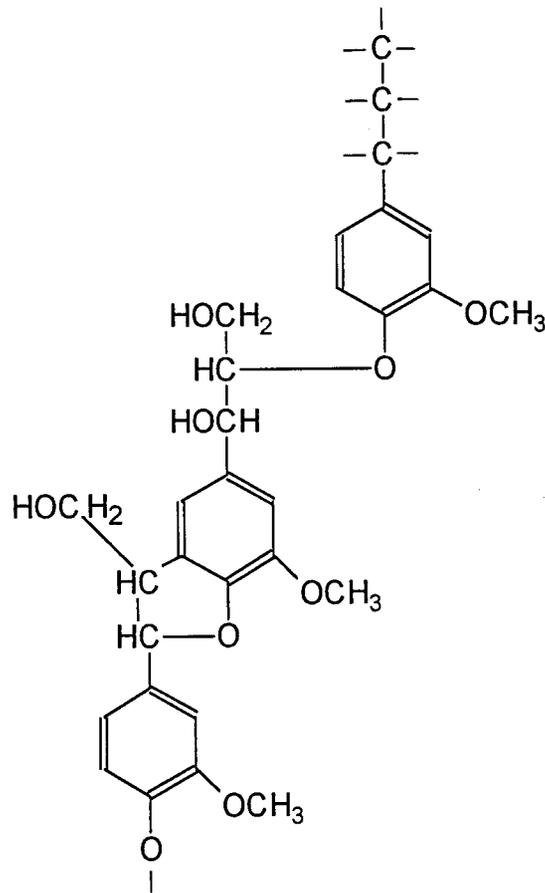


Figura 4.2 -Estrutura da lenhina.

4.2 Características físicas

Com a finalidade de caracterizar, ainda que de uma forma genérica, a estrutura física da casca, foram tiradas fotografias em microscópio electrónico e foram feitas determinações da superfície específica da casca, da massa volúmica real e aparente, área total e diâmetro médio dos poros.

As fotografias apresentadas foram tiradas no Centro de Estudos de Materiais da U.P., secção de microscopia electrónica e micro-análise. As restantes determinações atrás referidas

foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares do Instituto Pedro Nunes.

A - Superfície específica

A superfície específica da casca de eucalipto foi determinada pela técnica de adsorção física gasosa utilizando Kripton como gás de arraste. A utilização deste gás, em vez de azoto, deve-se ao facto de a área total das aparas ser inferior a 10m^2 .

O processo experimental consiste numa desgaseificação prévia da amostra, com vácuo, seguida de adsorção física do Kripton à temperatura do azoto líquido ($T=77\text{ K}$). Para tal, o porta amostras contendo a amostra é imerso num banho de azoto líquido iniciando-se o processo de adsorção e registando-se os volumes de gás adsorvidos em função da pressão relativa. O cálculo da superfície específica é feito com base num modelo matemático - modelo de BET - que pressupõe a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas à superfície do sólido. Uma vez conhecida a quantidade de moléculas adsorvidas e a área da secção transversal ocupada pela molécula do Krypton, é possível calcular a superfície específica do material. O cálculo foi feito com 6 pontos experimentais (BET - *multipoint*) e com um só ponto experimental fazendo passar a recta pela origem (BET - *single point*), numa gama de pressões relativas compreendida entre 0,05-0,030. O coeficiente de correlação e a constante de BET obtidos foram 0,999 e 13, respectivamente.

O valor obtido para a área superficial (BET - *multipoint*) específica foi de $0,62\text{ m}^2/\text{g}$.

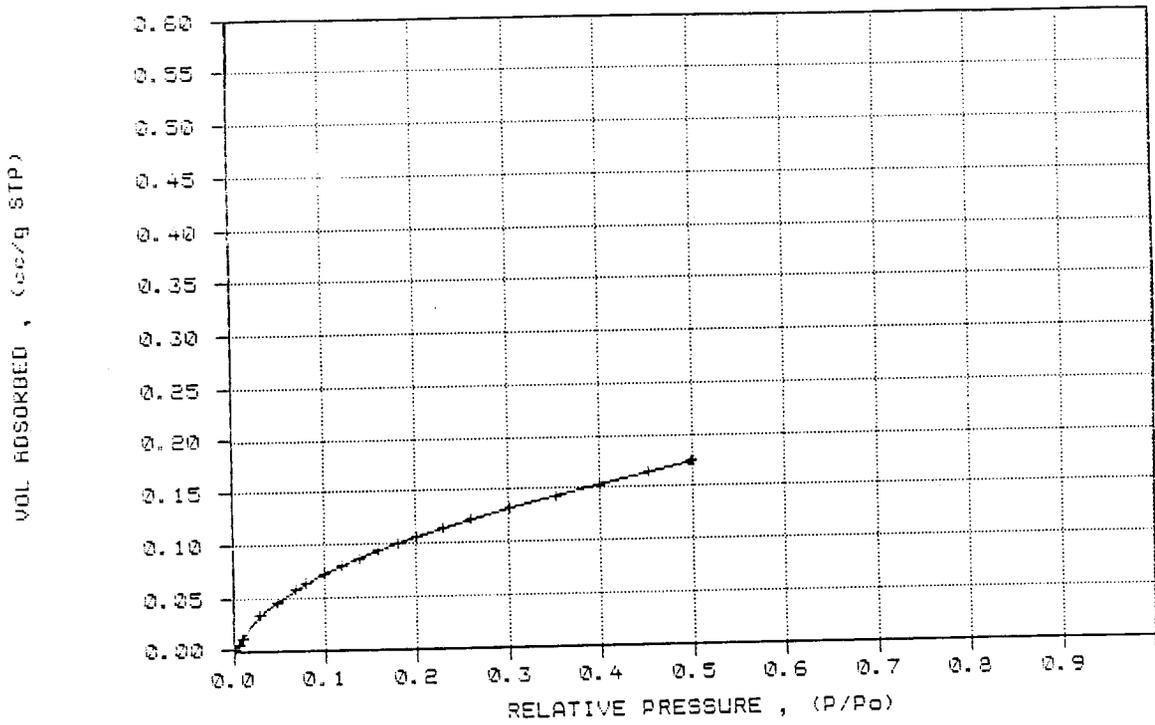


Figura 4.3 - Volume de gás adsorvido em função da pressão relativa

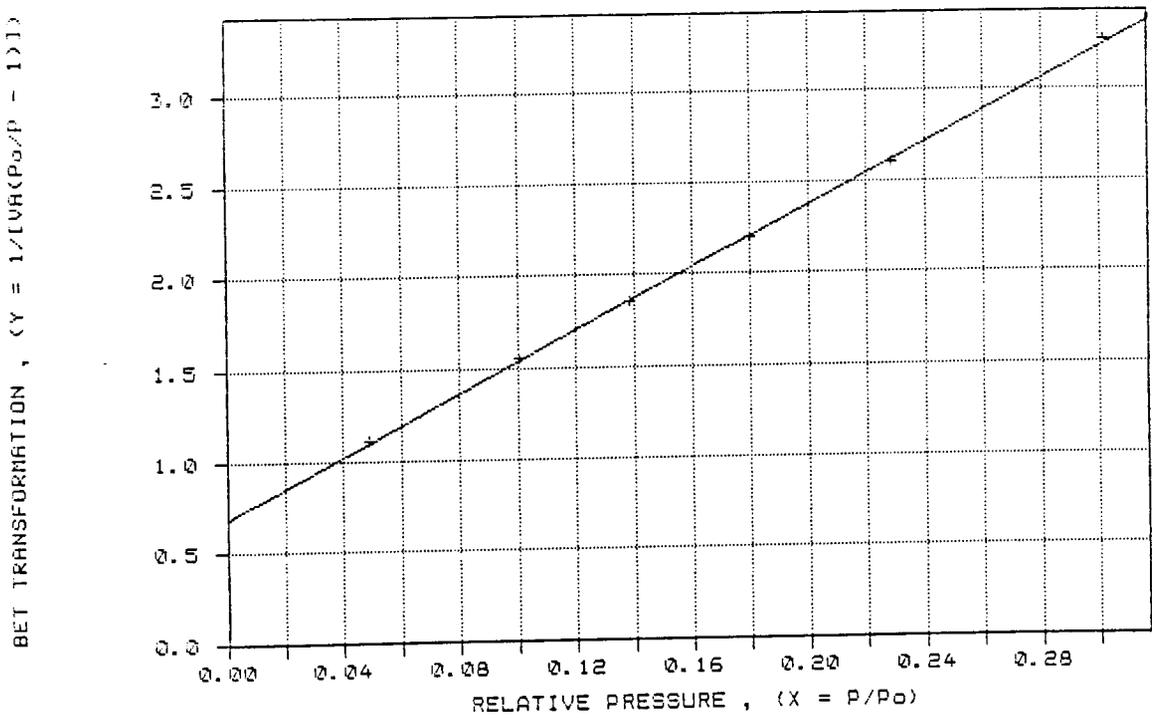


Figura 4.4 - Transformação BET em função da pressão relativa

B - Densidade verdadeira e aparente

Foi determinada a densidade verdadeira da casca de eucalipto pela técnica de picnometria de hélio utilizando o equipamento AccuPyc 1330. A densidade aparente foi determinada pela técnica de intrusão de mercúrio usando o porosímetro Poresizer 9320 (Micromeritics).

A quantificação destes parâmetros é feita pelo software do equipamento utilizado e os valores encontrados estão registados na Tabela seguinte:

Tabela 4.1 - Densidade aparente e verdadeira da casca de eucalipto utilizada. Volume total de intrusão, área total de poros e diâmetro médio dos poros. Porosidade.

Densidade aparente	Densidade verdadeira	Volume total de intrusão	Área total de poros	Diâmetro médio dos poros	Porosidade (%)
1,70	1,54	0,6316 (mL/g)	12,830 (m ² /g)	1969 (Å)	51,85

Ao contrário da maioria dos materiais, o valor obtido para a densidade verdadeira da casca de eucalipto é inferior ao obtido, para o mesmo parâmetro, por porosimetria de mercúrio o que pode indicar alguma compressibilidade deste material quando sujeito a elevadas pressões.

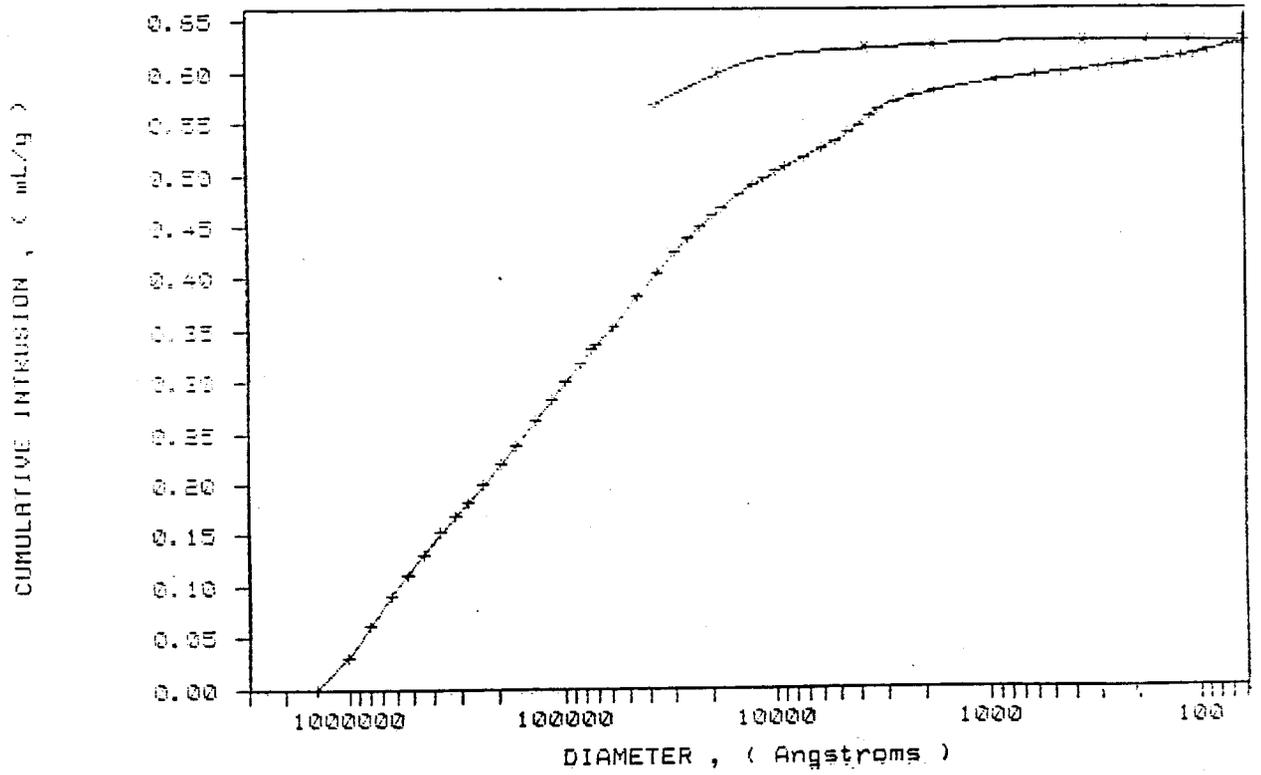


Figura 4.5 - Volume cumulativo de intrusão em função do diâmetro dos poros

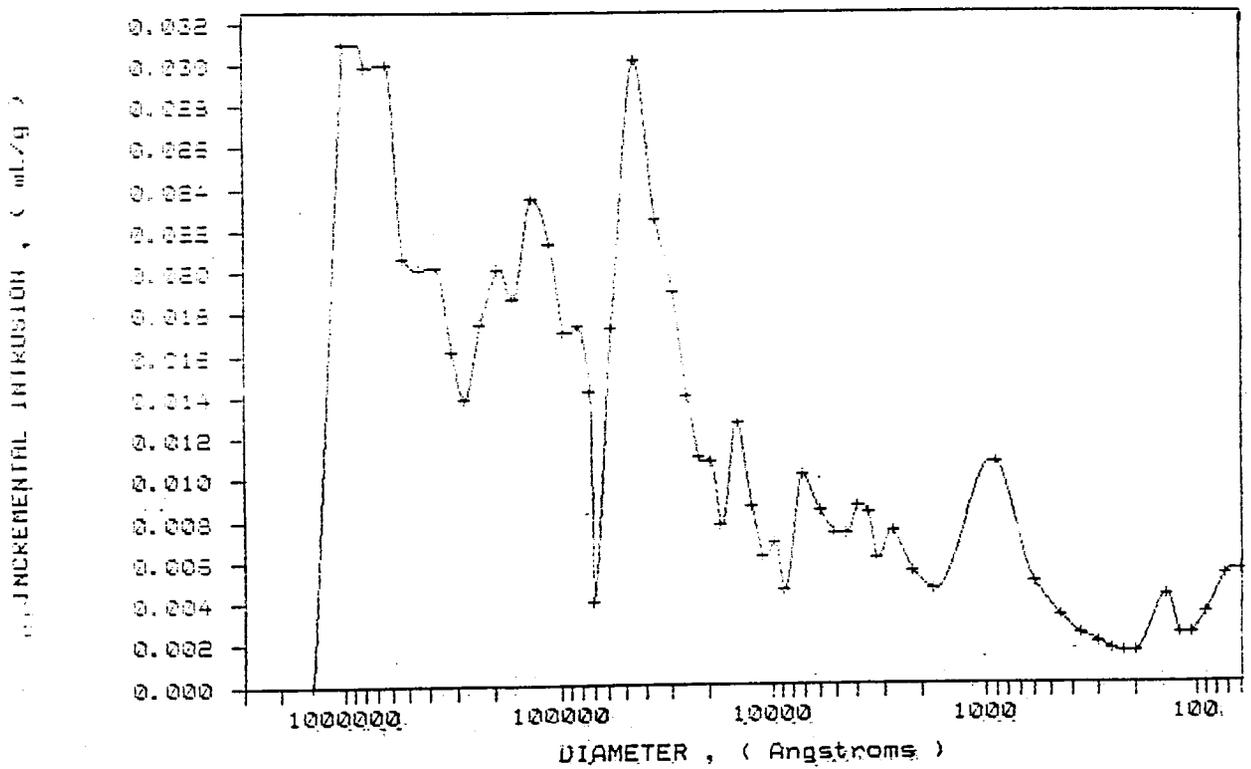


Figura 4.6 - Volume incremental de intrusão em função do diâmetro dos poros

C - Fotografias em microscópio electrónico

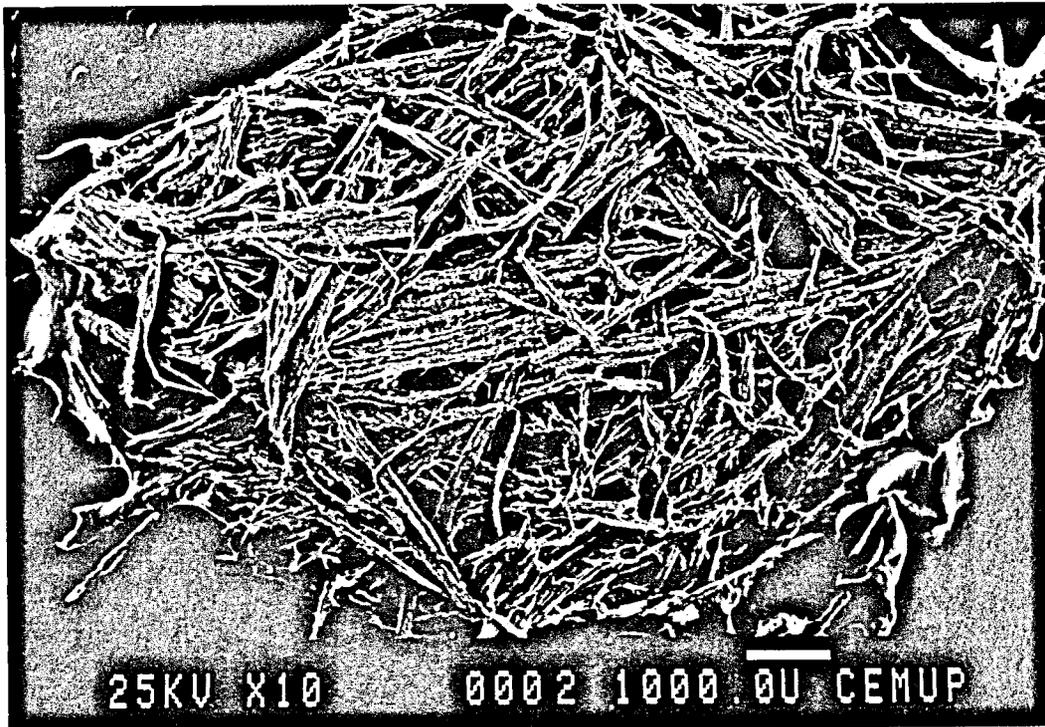


Figura 4.7 - Aspecto geral da casca de eucalipto

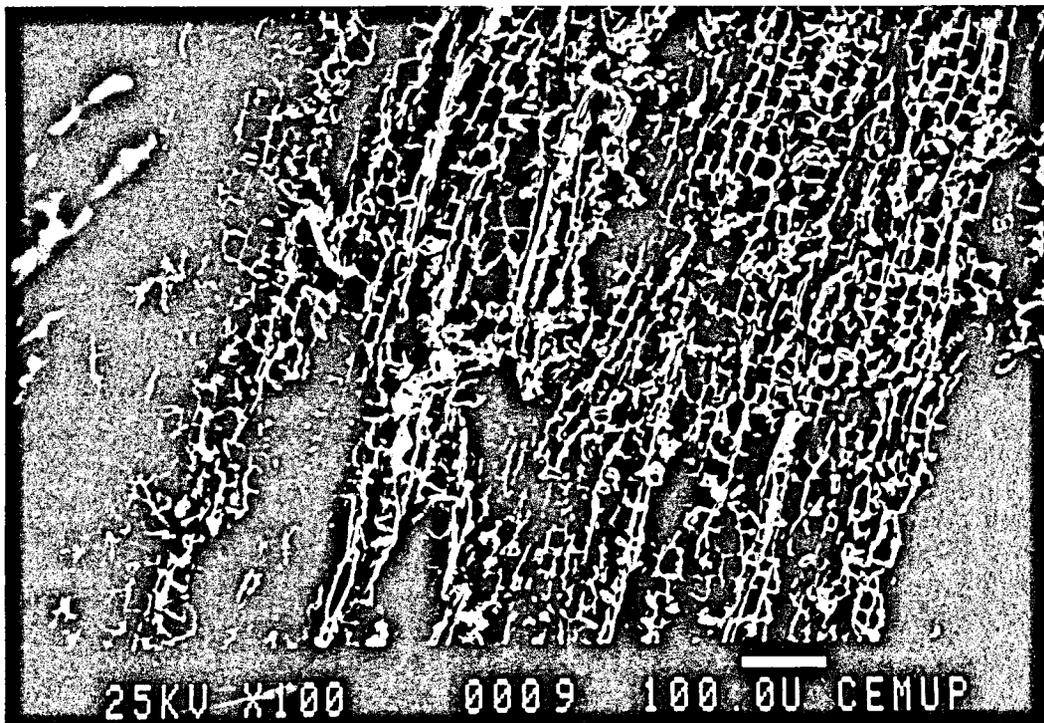


Figura 4.8 - Pormenor de uma fibra

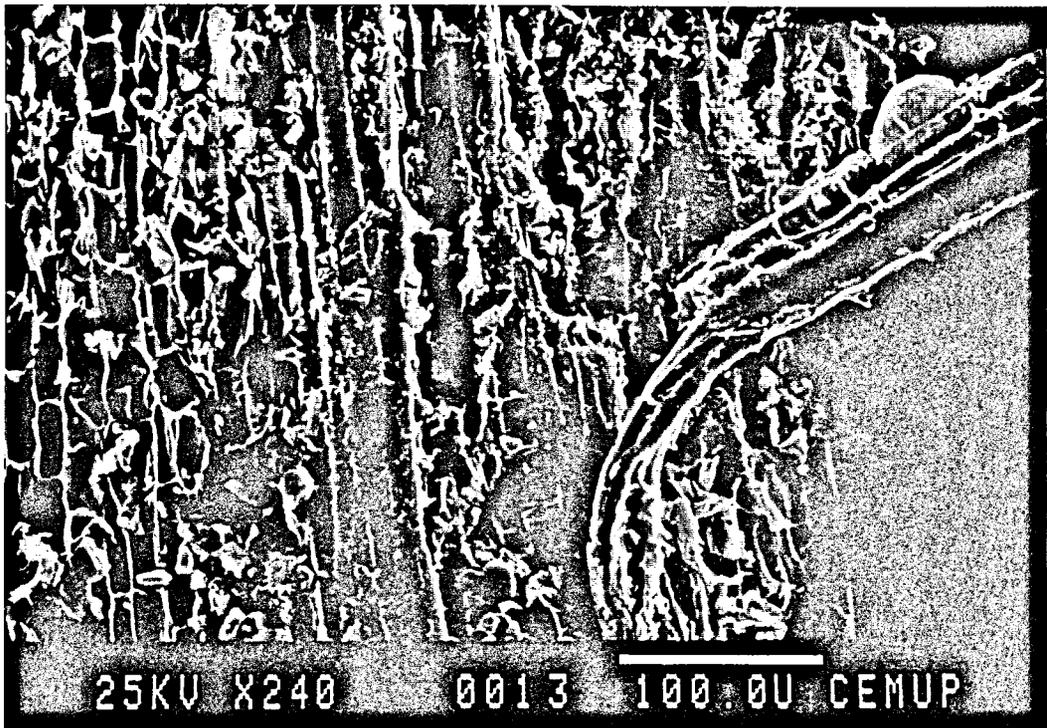


Figura 4.9- Dois aspectos diferentes: estrutura celular segmentada, onde se podem observar partículas de cálcio, e estrutura celular "aberta"

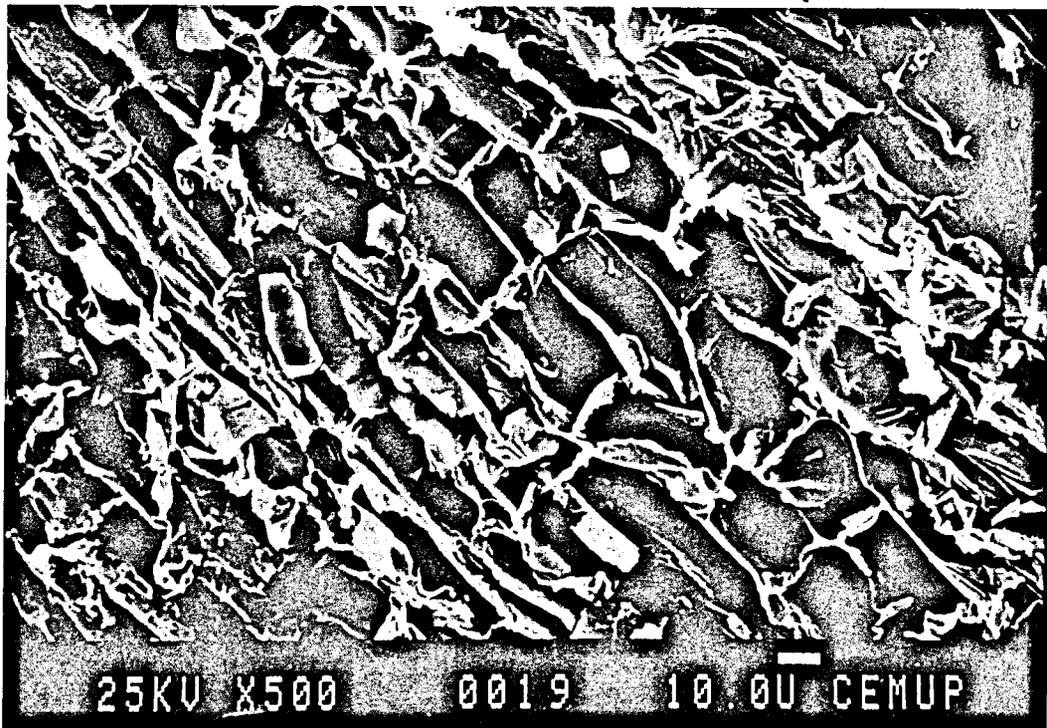


Figura 4.10- Estrutura celular segmentada, com partículas de cálcio implantadas nos espaços celulares

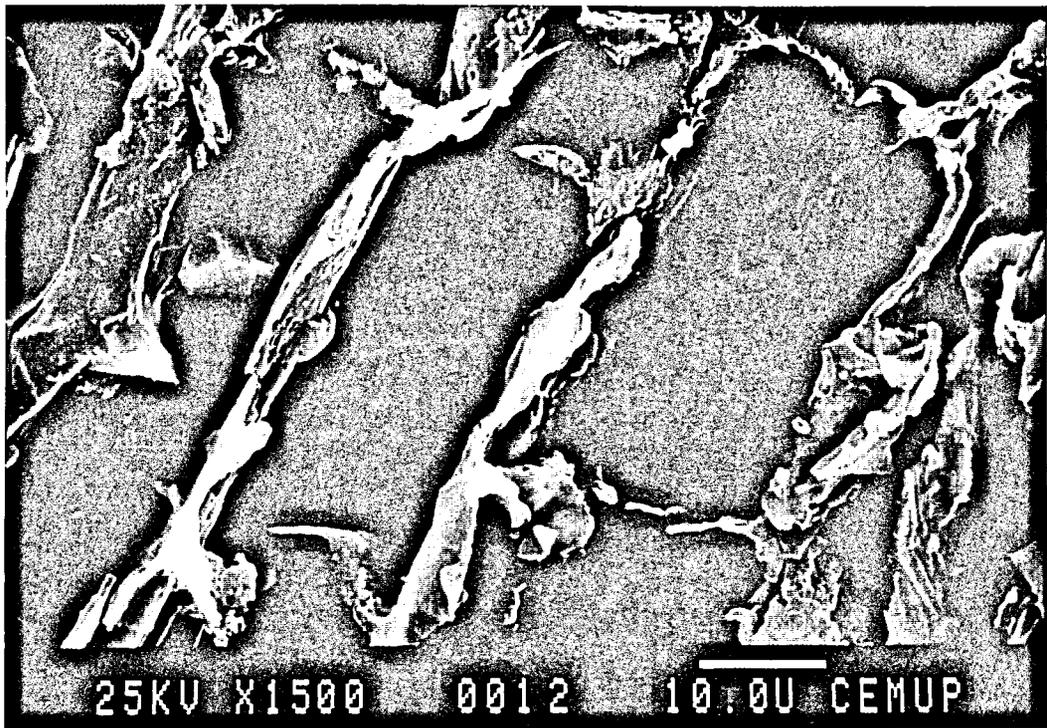


Figura 4.11 - Cristal de cálcio implantado num espaço celular

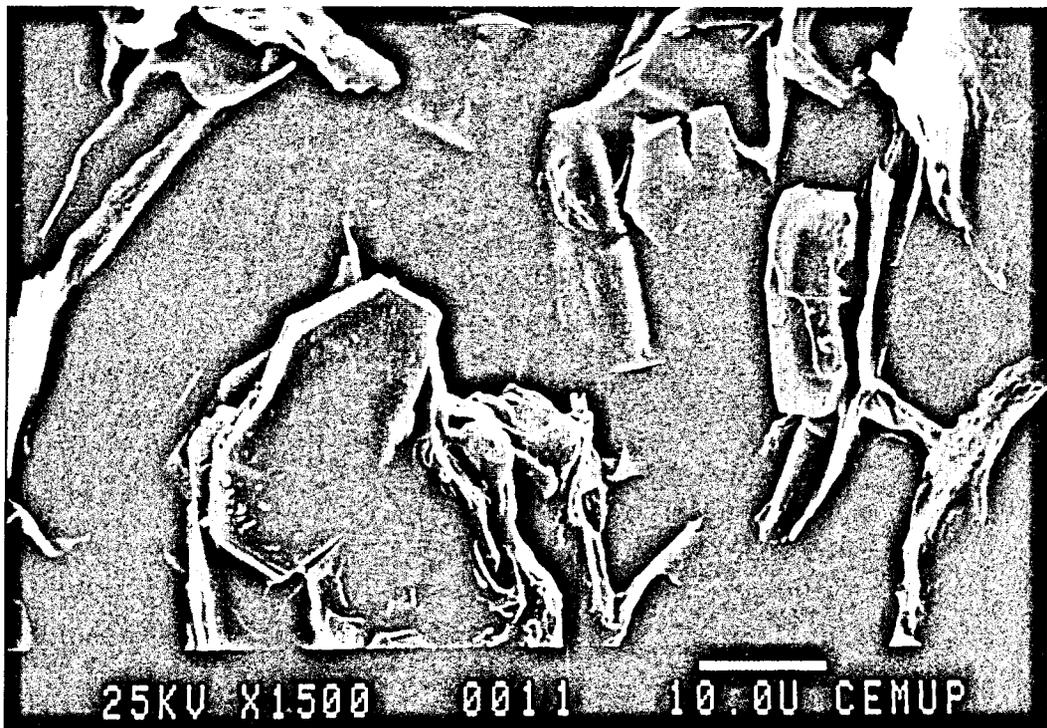


Figura 4.12 - Conjunto de cristais de cálcio

4.3 Características químicas

A - Cinzas a 600°C, matéria volátil, extracto com etanol

Estas determinações foram realizadas segundo as normas oficiais portuguesas para carvões. Os resultados encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Teor em cinzas, matéria volátil e extracto, da casca de eucalipto utilizada

CINZAS %	MATÉRIA VOLÁTIL %	EXTRACTO (com etanol) %
3,49	18,89	18,00

B - Humidade da casca de eucalipto utilizada.

A humidade da casca foi determinada usando o método do xilol. Este procedimento foi repetido várias vezes ao longo do decorrer do trabalho.

O valor médio obtido para a humidade da casca foi de 12,5 %.

4.4 Origem e preparação da casca

A casca utilizada era proveniente da região de Avintes. Foi obtida em árvores adultas que pertencem à espécie florestal *Eucalyptus globulus*. A casca seca ao ar ambiente foi moída num desfibrador-peneirador de laboratório (Fritsch) que utilizava um peneiro de 1 mm de

perfuração trapezoidal. A casca de eucalipto não foi peneirada e classificada em lotes de diferentes “granulometrias”, pois tratando-se de um material muito fibroso, o resultado da peneiração não corresponderia a “partículas” de determinada granulometria como seria pretendido, mas sim a todas aquelas que se encontrassem numa posição favorável para poderem penetrar nos orifícios do respectivo peneiro. Por outro lado Van Puyvelde S., 1994 [31], já tinha verificado em estudos anteriores com casca de eucalipto que a granulometria não influenciava o processo de adsorção.

5. Controlo Analítico

Como o objectivo deste trabalho é o estudo da adsorção de corantes hidrolisados em solução, foi necessário escolher um método analítico, que de uma forma expedita e com confiança, permitisse determinar a concentração de corante na solução antes e após o contacto com o adsorvente.

Tendo em conta que a concentração do corante se pode controlar através da cor, o método escolhido foi a espectrofotometria na região do visível.

5.1 Curva de Varrimento

A curva de varrimento correspondente ao gráfico de $Abs = f(\lambda)$, tem como finalidade a determinação do comprimento de onda mais adequado para a medição da absorvância.

O comprimento de onda escolhido deve, por isso, corresponder a um máximo de absorção, permitindo assim uma maior variação de absorvância por unidade de concentração. Por outro lado, a curva de absorção deve ser bastante achatada na região próxima do máximo de absorção, minimizando a ocorrência do desvio experimental na aplicação da Lei de Lambert-Beer.

Um trabalho realizado anteriormente, [22], utilizando estes dois corantes permitiu a selecção dos comprimentos de onda adequados para a leitura das absorvâncias, tendo em conta as considerações atrás mencionadas.

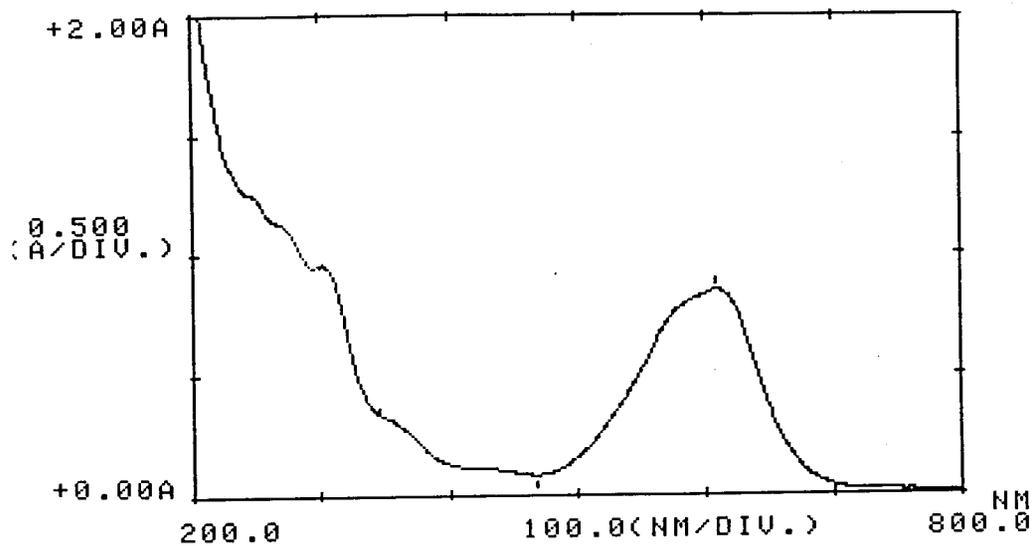


Figura 5.1 - Curva de varrimento para o corante Remazol BB

Tabela 5.1 - Valores dos picos de absorção máxima referentes à Figura 5.1

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
609.0	0.855	468.0	0.084

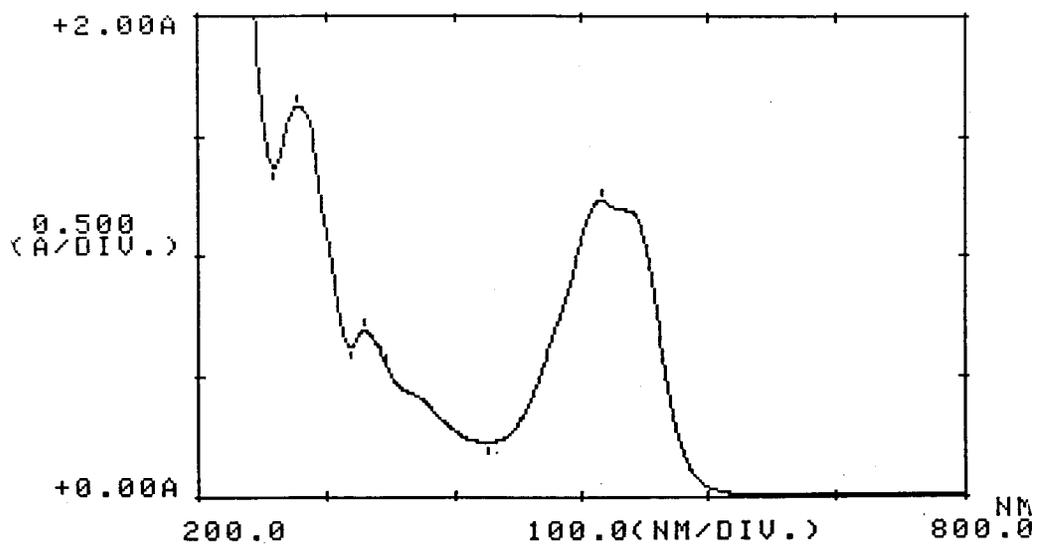


Figura 5.2 - Curva de varrimento para o corante Levafix E-4BA

Tabela 5.2 - Valores dos picos de absorção máxima referentes à Figura 5.2

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
515.0	1.237	427.0	0.231
329.0	0.698	319.0	0.627
278.0	1.627	259.0	1.375

Os comprimentos de onda seleccionados foram de 609 nm e 515 nm para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA, respectivamente. Embora para este último corante o máximo de absorção corresponda ao comprimento de onda de 259 nm, é para o comprimento de onda de 515 nm que se consegue obter uma maior variação de absorvância por unidade de comprimento de onda.

5.2 Curva de Calibração do Espectrofotómetro

5.2.1 Introdução

A relação entre a absorvância medida experimentalmente e a concentração do corante é estabelecida pela curva de calibração.

Esta traduz a relação entre as concentrações de soluções padrão, numa gama razoável de concentrações e as leituras das respectivas absorvâncias.

5.2.2 Procedimento Experimental

a) *Simulação do Tingimento / Preparação da Solução de Corante Reactivo Hidrolisado*

Uma vez que os corantes reactivos atrás referidos se encontram hidrolisados, foi necessário ter em consideração alguns dados sobre as condições de tingimento a nível industrial para se poder prever a concentração final de corante hidrolisado no líquido residual do tingimento.

Assim, e como também se pretende que o estudo incida numa certa gama de concentrações de corante hidrolisado, que ocorre frequentemente nos efluentes industriais, consideraram--se para a simulação de tingimento, ou seja para a hidrólise dos corantes as seguintes condições de operação:

- Temperatura: 50°C
- Tempo: 1 hora
- Concentração de NaCl : 60 g/L
- Quantidade de NaOH: 0,4 mL/L de uma solução 10 M
- Quantidade de Na₂CO₃: 1,6 g/L
- Concentração de corante: 500 ppm

Pesam-se as quantidades requeridas de corante, NaCl e Na₂CO₃, transferem-se para um goblé e adicionam-se os volumes adequados de NaOH e H₂O destilada.

Aquece-se a solução numa placa de agitação à temperatura de 50°C, permanecendo a esta temperatura durante 1 hora para ocorrer a hidrólise do corante. Depois de arrefecida a solução, leva-se ao pH desejado adicionando ácido clorídrico concentrado, usando um medidor de pH, Model 701 A/digital analyser - Orion Research. Em seguida, transfere-se a solução para um balão volumétrico, completando o volume com H₂O destilada ao mesmo pH.

b) *Construção da Curva de Calibração*

Preparou-se a solução mãe de cada um dos corantes reactivos hidrolisados, de concentração 500 ppm, e por diluição desta prepararam-se diversos padrões cobrindo a zona 2,5 a 100 ppm.

Fez-se a leitura da absorvância de cada uma das soluções padrão no espectrofotómetro SP6-550 UV/VIS-PYE UNICAM e construiu-se a curva de calibração que relaciona a absorvância com a concentração.

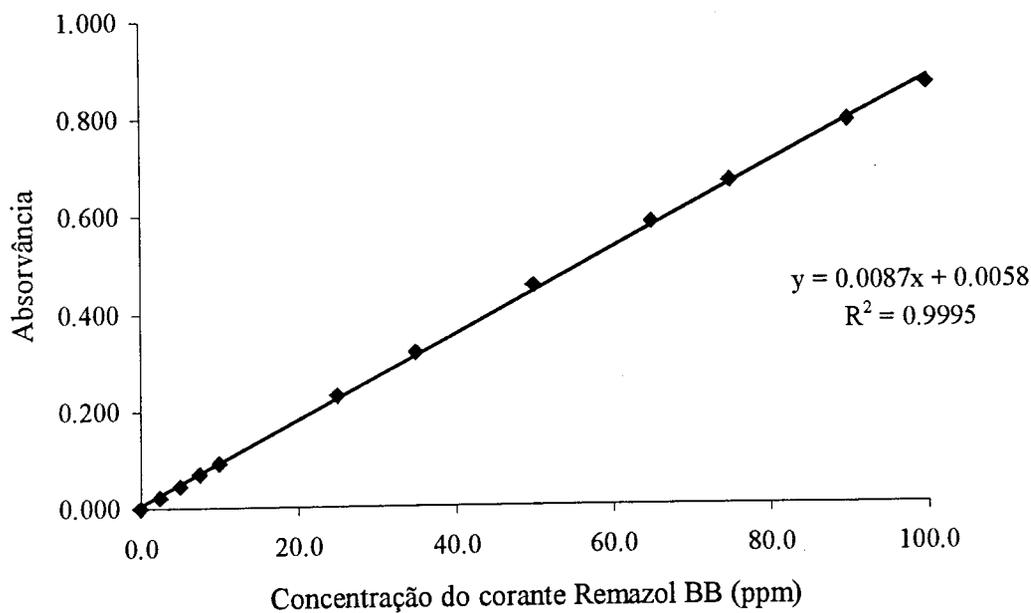


Figura 5.3 Curva de calibração para o corante Remazol BB

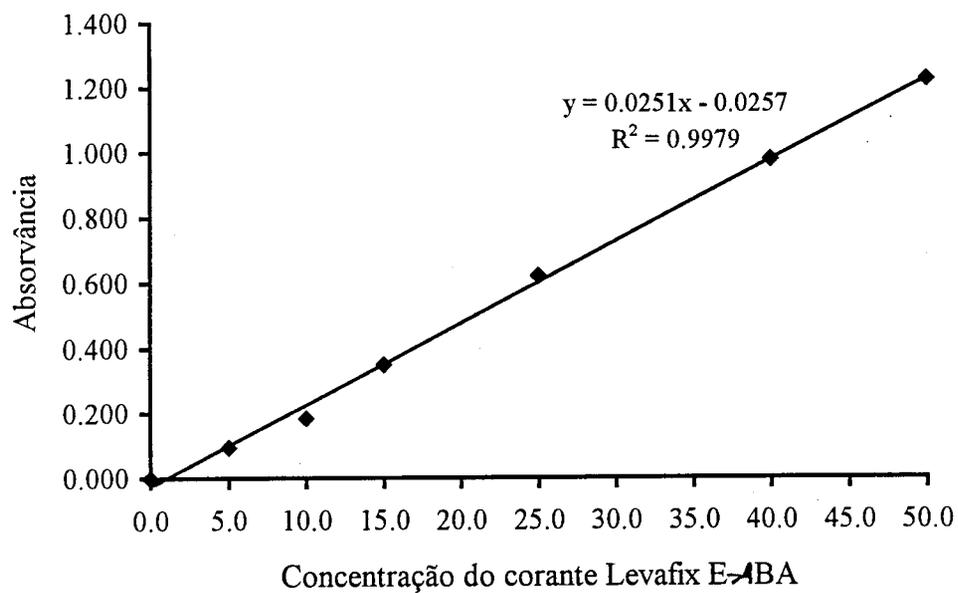


Figura 5.4 - Curva de calibração para o corante Levafix E-4BA

6. Tratamentos da Casca

6.1 Tratamento com n-butilamina em Fase Gasosa

6.1.1 Introdução

Dado que bibliografia consultada [34] fazia referência à possibilidade de se efectuar o doseamento de centros activos acídicos de carvões activados com base na respectiva capacidade de adsorção de aminas, decidiu-se verificar em que medida a casca de eucalipto possuiria também essa capacidade, porquanto as interacções amina casca daí decorrentes poderiam favorecer a atracção dos corantes hidrolisados em solução aquosa pela casca tratada, promovendo, conseqüentemente, a respectiva remoção da fase aquosa.

Com este objectivo, a casca de eucalipto foi tratada com n-butilamina em fase gasosa por arrastamento com ar comprimido.

6.1.2 Tratamentos preliminares com n-butilamina em fase gasosa

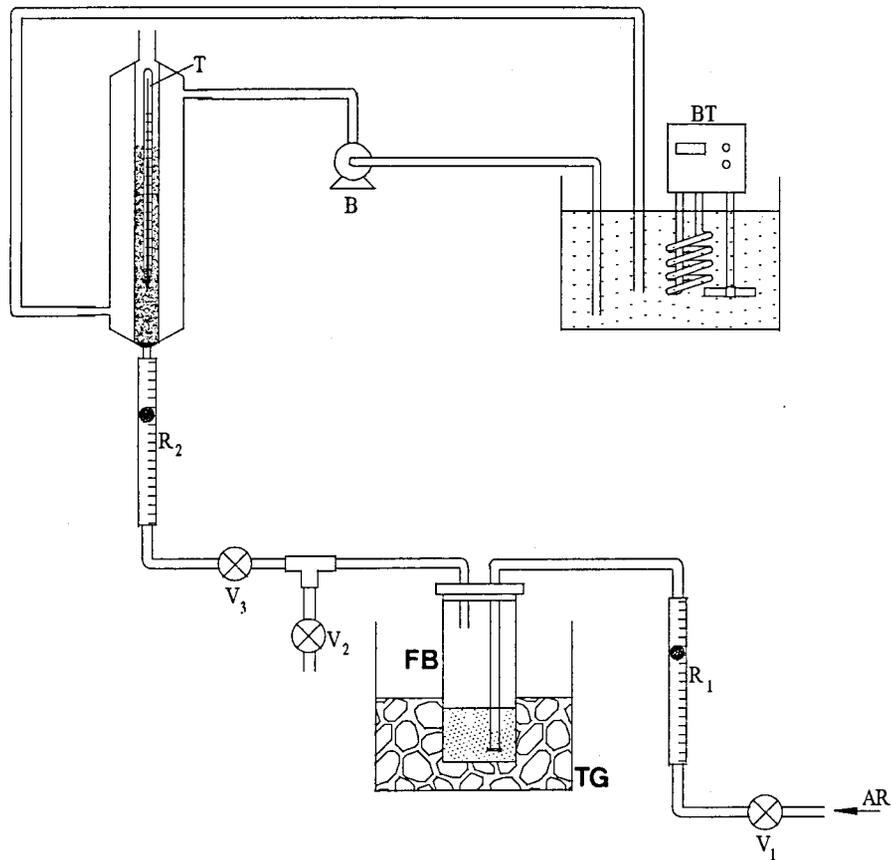
6.1.2.1 Procedimento experimental

Materiais : Casca de eucalipto (ver 4.)

n-Butilamina, p.a.

Ar comprimido da instalação

Método : A montagem efectuada para a realização dos ensaios está esquematizada na Figura 6.1.



Legenda:

V₁, V₂, V₃ - válvulas

FB - frasco borbulhador contendo a amina

R₁, R₂ - rotâmetros

TG - tina com gelo

T - termómetro

BT - bloco termostático

B - bomba

Figura 6.1-Esquema da montagem para o tratamento da casca em fase gasosa

A amina é colocada num frasco borbulhador mergulhado em gelo onde se faz borbulhar o ar que arrastará o vapor produzido, conduzindo-o a uma coluna encamisada onde se encontra a casca. A temperatura da casca pode ser variada através da alteração na temperatura do banho termostaticado, assim como o caudal de ar que arrasta a n-butilamina por regulação do rotâmetro.

Fizeram-se vários ensaios a diferentes temperaturas (10, 20, 35 e 50°C) mantendo o caudal (500 cm³/min) e para a mesma temperatura (20°C) a diferentes caudais (250, 500 e 750 cm³/min).

Em todos os ensaios efectuados foram utilizados 2,00 g de casca e o tempo de duração foi sempre, aproximadamente, o mesmo (30-40 min).

6.1.2.2 Resultados obtidos

Assim que se permite a passagem do ar de arraste com a amina, após a temperatura da casca ter estabilizado, a casca que se encontra na parte inferior da coluna muda imediatamente de cor, tornando-se mais escura, progredindo a cor ao longo da casca, sendo esta progressão em pistão tanto mais rápida quanto maior o caudal de ar utilizado.

Verifica-se, em qualquer dos ensaios, uma ligeira subida da temperatura da casca ($\Delta T = 1-1,5^\circ\text{C}$) na coluna nos primeiros 5 a 10 minutos, após o que regressa lentamente ao valor inicial.

Quanto à influência da temperatura da casca na adsorção da amina, quando se trabalha a temperaturas mais baixas (10°C) a progressão visível da adsorção da amina é mais rápida, tornando-se a casca praticamente toda da mesma cor quase instantaneamente e muito mais escura comparativamente com os ensaios realizados a 20, 35 e 50°C cuja cor era, respectivamente, menos forte.

Em todos os ensaios, sobre a parte superior da casca que ocupava a coluna, o pH era, aproximadamente, 9.

6.1.2.3 Constatação da eficiência dos tratamentos preliminares mediante ensaios de adsorção

Para verificar a eficácia destes tratamentos fizeram-se ensaios de adsorção com os dois corantes reactivos em estudo, usando as diferentes amostras de casca tratada e a casca no seu estado natural.

• Procedimento experimental

Materiais : Casca natural e casca tratada cujo peso estava praticamente estabilizado ao fim de 10 dias.

Soluções de corantes hidrolisados (ver 5.2.2.a)).

Método :

Para ambos os corantes a concentração utilizada foi de, aproximadamente, 500 ppm, a relação corante/adsorvente foi de 500 ppm/5 g de adsorvente/L de solução, a concentração de NaCl de 60 g/L e o pH da solução inicial de corante foi de 4,00. Utilizaram-se estes parâmetros, uma vez que estudos anteriores usando a casca no seu estado natural revelaram que, nestas circunstâncias, se conseguiram percentagens de remoção e capacidades de adsorção com interesse [22].

A realização dos ensaios de adsorção implicava o conhecimento do tempo de equilíbrio. Esta informação era absolutamente necessária para fixar o tempo a utilizar nos ensaios de adsorção que, seguidamente, se pretendia efectuar. Este dado foi obtido da literatura [22]. Por uma questão de segurança e até de comodidade relacionada com o trabalho laboratorial, optou-se por um tempo de equilíbrio muito superior (12 horas no mínimo).

Para cada matrás de 250 ml pesaram-se 0,50 g de casca de eucalipto (base seca) das diferentes amostras e pipetaram-se 100 ml de solução de corante hidrolisado 500 ppm. Colocaram-se os matrases numa estufa de aquecimento termostaticada com agitação orbital de, aproximadamente, 70 rpm e à temperatura de 25°C.

No fim do tempo estabelecido, procedeu-se à filtração da suspensão de forma a tornar a solução de corante límpida, para se poder efectuar a leitura da absorvância no espectrofotómetro. Esta filtração foi efectuada por funis utilizando papel de filtro Whatman-Ref. 500-A como meio filtrante.

- **Resultados obtidos e sua análise**

A quantidade de corante fixado foi determinada a partir do conhecimento das concentrações de corante na solução, no início e no equilíbrio, e do volume de solução usado.

A capacidade de adsorção da casca tratada foi determinada após conversão da massa de casca tratada na correspondente massa de casca seca por tratar. Para esta conversão teve-se em conta o valor da massa estabilizada ao fim de 10 dias. Assim obtiveram-se os seguintes resultados :

Tabela 6.1- Valores obtidos da capacidade de adsorção da casca tratada a diferentes temperaturas e utilizando-se um caudal de ar de arraste de 500 cm³/min, para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA.

T (°C)	m _{casca} após tratamento (g)	m _{casca} 10 dias após tratamento (g)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Capacidade de adsorção (mg/g)
			<i>Remazol BB</i>	<i>Levafix E-4BA</i>
10	3,32	2,83	85,0	112,7
20	2,55	2,33	66,4	76,8
35		2,10	53,1	69,2
50		1,90 (*)	50,8	66,2

(*) Aquando da transferência da casca tratada da coluna para a cápsula, esta diferença de peso relativamente ao peso inicial poder-se-á ter devido a perdas.

Tabela 6.2- Valores obtidos da capacidade de adsorção da casca tratada à temperatura de 20°C e utilizando-se diferentes caudais de ar de arraste para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA.

Q _{ar} (cm ³ /min)	m _{casca} após tratamento (g)	m _{casca} 10 dias após tratamento (g)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Capacidade de adsorção (mg/g)
			<i>Remazol BB</i>	<i>Levafix E-4BA</i>
250	2,46	2,37	70,0	77,3
500	2,55	2,33	66,4	76,8
750	2,59	2,31	62,8	

Para a casca sem tratamento, a capacidade de adsorção obtida foi de 61,8 mg corante/mg de casca e 60,0 mg corante/mg casca para o Remazol BB e Levafix E-4BA, respectivamente.

Analisando os resultados, o tratamento da casca melhora bastante a sua capacidade de adsorção, como se pode ver comparando os resultados obtidos dos tratamentos a 10°C com o resultado da casca sem tratamento para o caso do corante Remazol BB (aproximadamente, 38%). No caso do corante Levafix E-4BA a melhoria introduzida pelo tratamento é, de facto, muito significativa, especialmente quando a temperatura da casca é de 10°C (aproximadamente, 88%), conseguindo-se cerca do dobro da capacidade de adsorção relativamente à casca natural.

O melhor resultado foi, sem dúvida, o obtido com a casca tratada a 10°C. Aliás, já quando se tinha realizado apenas o tratamento da casca na coluna com um caudal de ar de arraste de 500 cm³/min sem se ter estudado ainda a influência do caudal, o ensaio realizado a esta temperatura era o que revelava resultar melhor em termos de massa de amina adsorvida (ver Tab. 6.1), o que não é de estranhar, pois se se tratar de adsorção física será favorecida por baixas temperaturas ($\Delta H_{ads} < 0$). De resto, também o aspecto cinético da progressão visível da adsorção a esta temperatura foi mais favorável (ver 6.1.2.2).

Quanto à influência do caudal, obtiveram-se melhores resultados quando se usaram caudais mais baixos, o que poderá estar relacionado com a variação da concentração de amina na corrente gasosa e com a forma como esta se encontra fixada à casca. Repare-se que, quando se usou um caudal de ar de 750 cm³/min, a massa de casca após tratamento é a mais elevada, sofrendo contudo, por exposição ao ar, a maior diminuição no intervalo de tempo considerado. Após tratamento, terá ficado maior quantidade de amina na casca, mas mais debilmente fixada, abandonando-a mais facilmente. Apesar da massa de casca, 10 dias após o tratamento, ser quase a mesma para os diferentes caudais usados, é importante não esquecer que as variações de massa ocorridas com o tratamento e com este seguido de exposição ao ar até peso constante manifestam variações com o caudal em sentido inverso (ver Tabela 6.3). Ou seja, o caudal mais baixo privilegia a retenção da amina mais fortemente ligada preterindo a amina menos ligada, pelo que seria de esperar que a melhor capacidade de adsorção para os dois corantes fosse obtida para o mais baixo caudal, tal como aconteceu e se pode verificar pela observação da Tabela 6.2.

Na Tabela 6.3 encontra-se explícita a influência do caudal de ar de arraste utilizado, nas relações de massa entre amina mais e menos fortemente retida.

Tabela 6.3 - Influência do caudal de ar na relação entre as massas de amina mais e menos fortemente retida.

Caudal de ar (cm ³ /min)	Totalidade da amina retida Δm após tratamento (g)	Amina mais fortemente retida $\Delta m'$ após tratamento e exposição ao ar(g)	Amina mais fracamente retida $ \Delta m'' $ pela exposição ao ar (g)	Relação $\Delta m' / \Delta m'' $
250	0,46	0,37	0,09	4,11
500	0,55	0,33	0,22	1,50
750	0,59	0,31	0,28	1,11

6.1.3 Tratamentos adicionais da casca, em fase gasosa

6.1.3.1 Introdução

Nestes ensaios adicionais pretendia-se otimizar o tratamento anterior, utilizando-se para isso a temperatura de 10°C e um caudal de ar de arraste baixo, uma vez que se tinha concluído que era nestas condições que se obtinham os melhores resultados.

No ensaio anterior (6.1.2), a casca após sofrer tratamento com a amina tornava-se difícil de manipular devido ao vapor de amina, bastante forte, que dela exalava. Também por este motivo e pelo que foi atrás referido no que respeita à influência do caudal, tentou-se usar um baixo caudal de ar de arraste e no fim do tratamento fazer uma lavagem da casca com ar.

6.1.3.2 Procedimento experimental

Repetiu-se o tratamento da casca, seguindo a metodologia referida em 6.1.2, mantendo a temperatura da casca na coluna a 10°C e começando por regular o caudal de ar de arraste para valores bem mais baixos que os utilizados nos tratamentos anteriores.

Começou por se utilizar um caudal de ar de 50 cm³/min., mas verificando-se apenas uma pequena mudança na cor da casca e só na porção que se encontrava na parte inferior da coluna, ao fim de 60 minutos, optou-se por se aumentar o caudal. Foi aumentado sucessivamente para 100, 200 e 300 cm³/min., para que toda a casca sofresse alteração na cor, ou seja, indicasse que houve adsorção da amina, o que só se conseguiu ao fim de 2,5 horas. No final da operação procedeu-se à lavagem da casca com ar a um caudal elevado durante 52 horas. A casca foi retirada da coluna e espalhada sobre uma cápsula destapada que se colocou numa hotte. Efectuaram-se pesagens nos dias seguintes até se verificar que o peso se mantinha constante.

6.1.3.3 Constatação da eficiência do tratamento adicional mediante ensaios de adsorção

Com a casca assim tratada efectuaram-se novos ensaios de adsorção tal como em 6.1.2.3.

A capacidade de adsorção da casca tratada foi determinada a partir do valor da massa de casca seca utilizada, pois neste ensaio, com o procedimento adoptado, não se verificou praticamente aumento de massa relativamente à casca natural utilizada.

Obtiveram-se os seguintes resultados :

Tabela 6.4- Valores obtidos da capacidade de adsorção da casca tratada a 10°C e casca natural, para os corantes Remazol BB e Levafix E-4BA.

	Capacidade de adsorção (mg/g) <i>Remazol BB</i>	Capacidade de adsorção (mg/g) <i>Levafix E-4BA</i>
Casca tratada	56,6	87,9
Casca natural	52,9	85,6

6.1.3.4 Análise crítica dos resultados

Nestes ensaios as capacidades de adsorção obtidas para a casca natural foram diferentes dos valores obtidos em 6.1.2.3, pois a concentração das soluções de corante utilizadas eram diferentes, especialmente para o caso do Levafix E-4BA. Além disso, como as condições de filtração foram diferentes, embora se usasse o mesmo meio filtrante, este facto poderá ter afectado significativamente o resultado como é referido no Cap. 7.(Controlo experimental). No entanto, como tanto para a casca natural como para a tratada o procedimento foi igual, é possível tirar conclusões qualitativas.

Neste ensaio de tratamento, as capacidades de adsorção obtidas foram muito próximas das da casca natural, ficando bastante aquém dos resultados do ensaio anterior. A diferença fundamental entre estes dois ensaios reside no facto de, neste último, a casca sujeita à passagem da corrente gasosa de amina ter sido posteriormente submetida a um elevado caudal de ar durante 52 horas e a uma longa exposição ao ar ambiente.

Tal como foi referido em 2.2, a adsorção pode ocorrer de uma ligação química entre o adsorvente e a substância adsorvida, ou apenas resultar de uma atracção de natureza

electrostática entre os dois, sendo neste caso reversível. A maior ou menor facilidade de ocorrer dessorção dependerá desta atracção. Assim, se a amina ficou retida na casca por adsorção física, submetendo esta a um elevado e prolongado caudal de ar, a amina, quase na sua totalidade, poderá abandoná-la, especialmente se se tratar de uma fraca atracção entre ambas. É o que parece ter-se passado, uma vez que o peso da casca sofreu uma alteração pouco significativa (aproximadamente, 4%) assim como a capacidade de adsorção (aproximadamente, 3 e 7%, respectivamente, para o Levafix E-4BA e para o Remazol BB).

No entanto, não se pode concluir que a amina fosse totalmente dessorvida dado que, não só ocorreu um ligeiro aumento de peso, mas também quando a casca tratada foi posta em contacto com a solução de corante o pH subiu, o que não aconteceu com a casca natural. Além disso a cor da casca tratada, mesmo após a lavagem referida, era diferente da cor natural.

De qualquer modo pode tirar-se como conclusão que a lavagem da casca foi excessiva, e que interessaria repetir posteriormente o ensaio fazendo o controlo da adsorção ao fim de diversos intervalos de tempo. Dadas as limitações temporais não foi possível fazer esta experimentação que poderá ser desenvolvida oportunamente.

6.1.3.5 Novos ensaios de adsorção com ajuste do pH

O pH da solução é um dos factores que mais significativamente poderá afectar a extensão da adsorção [24].

De facto, Freitas , 1995 [22] refere que o aumento do pH piora a capacidade de adsorção para os corantes em estudo.

Nos ensaios de adsorção realizados utilizando o corante a pH 4, o pH de equilíbrio da solução que tinha estado em contacto com a casca tratada aumentava para valores da ordem

de pH 7 (medidor de pH Model 701). Pensou-se por isso, que a adsorção pudesse ter sido prejudicada por este facto.

Tabela 6.5- Valores de pH inicial das soluções de corante em contacto com a casca

Amostra	pH inicial Remazol BB	pH inicial Levafix E-4BA
Casca natural	4,08	4,27
Casca tratada	7,61	7,08

Realizaram-se então novos ensaios de adsorção, mas agora tendo em conta o pH inicial da mistura corante-casca tratada, uma vez que este poderia ter influência significativa na capacidade de adsorção. Alguns ensaios foram feitos com correcção do pH, isto é, ajustando o pH da solução até ao valor 4,00 em oposição a outros sem correcção.

• Procedimento experimental

Materiais : Casca natural

Casca tratada no tratamento adicional (6.1.3.2)

HCl concentrado

Solução de corante Remazol BB hidrolisado, 500ppm

Método :

a) Casca Natural

1) Para matrasses de 250 mL pesaram-se 0,50 g de casca (base seca) e pipetaram-se 100 mL de corante

2) Fez-se a leitura do pH, que era, aproximadamente, 4,0.

- 3) Em alguns dos matrises adicionou-se 50 mL de H₂O destilada.
- 4) Taparam-se os matrises e colocaram-se na estufa termostaticada com agitação orbital a 70 rpm e a 20°C.
- 5) Filtraram-se as suspensões utilizando o mesmo meio filtrante que nos ensaios anteriores, mas desprezando os primeiros 25 mL de solução filtrada.

b) Casca Tratada

i) Com correcção de pH

- 1) Procedeu-se como em a1).
- 2) Fez-se a leitura do pH, que era, aproximadamente, 7,0.
- 3) Corrigiu-se o pH, isto é, adicionou-se HCl concentrado até pH da suspensão ser 4,00.
- 4) Adicionou-se H₂O destilada até que o volume de água e ácido completasse 50 ml
- 5) Procedeu-se como em a4) e a5).

ii) Sem correcção de pH

- 1) Procedeu-se como em a1) e a2).
- 2) Em alguns matrises adicionou-se 50 mL de H₂O destilada.
- 3) Procedeu-se como em a4) e a5)

Deste modo pôde-se comparar a influência do pH na adsorção.

- **Resultados obtidos**

A capacidade de adsorção da casca tratada foi determinada analogamente ao que foi referido em 6.1.3.3. Assim obtiveram-se os seguintes resultados :

Tabela 6.6 - Valores da capacidade de adsorção obtidos nos diferentes ensaios

	pH de equilíbrio	Capacidade de adsorção (mg/g)
casca natural + corante	4,42	50,6
casca natural + corante + 50 mL de H ₂ O	4,50	34,4
casca tratada + corante	7,32	49,9
casca tratada + corante + 50 mL de H ₂ O	7,33	34,5
casca tratada + corante + 50mL(H ₂ O+ácido)	5,22	43,5

- **Análise dos resultados**

Por ajuste do pH inicial a valores muito próximos de 4, obtendo-se também pH de equilíbrios mais baixos, conseguiram-se obter capacidades de adsorção mais elevadas, confirmando-se a influência do pH na extensão da adsorção.

Verificou-se, portanto, que o tratamento melhora a capacidade de adsorção, melhoria essa que não era detectada, pelo facto dos ensaios de adsorção terem decorrido em condições de pH diferentes e menos favoráveis para a casca tratada.

Da observação da Tabela 6.6, constatou-se que a adição de 50 mL de água ao sistema baixou as capacidades de adsorção em cerca de 30%. Dado que esta adição baixa na mesma proporção a concentração do soluto e do adsorvente, parece poder concluir-se que as concentrações individualizadas destes têm influência sobre a capacidade. Este comportamento é diferente do verificado em trabalhos realizados com casca de pinheiro e de eucalipto na adsorção de metais, nos quais se constatou que mantendo a relação entre a concentração do soluto e do adsorvente as capacidades de adsorção não se alteravam [30,35]

6.1.4 Conclusões

O tratamento da casca de eucalipto com n-butilamina em fase gasosa conduz a resultados com interesse, uma vez que se pretendia um tratamento de activação que, não só melhorasse a capacidade de adsorção da casca, mas que também fosse económico e relativamente simples de pôr em prática, para poder ter viabilidade de aplicação a nível industrial.

Na realidade, registaram-se aumentos significativos de, aproximadamente, 38 e 88%, respectivamente, para o Remazol BB e o Levafix E-4BA, mediante um processo que poderá ser considerado relativamente simples e pouco oneroso.

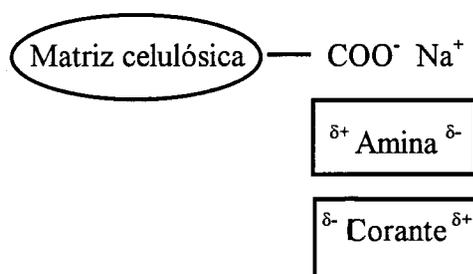
6.2 Tratamento da casca com aminas em fase líquida

6.2.1 Introdução

Diversos autores [15,16,17,20] referem a introdução de amónio quaternário em matrizes celulósicas como sendo uma forma eficiente de aumentar a respectiva capacidade de

adsorção de corantes ácidos. A importância deste facto fica, no entanto, bastante obscurecida em virtude do processo acarretar dispêndios dificilmente suportáveis pela indústria. Como os corantes reactivos em estudo manifestam um comportamento semelhante ao dos ácidos, tentou-se tirar partido das potencialidades das aminas, não como possíveis “geradores” de cargas superficiais positivas na casca, mas antes como dipolos susceptíveis de interaccionar não só com a casca, mas também com o corante, favorecendo consequentemente a remoção deste da fase aquosa.

Antal et al [20] referem que a matriz celulósica poderá ser activada mediante tratamento com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, motivo pelo qual se decidiu aproveitar esta sugestão.



6.2.2 Metodologia

A - Pré-activação do adsorvente com NaOH

Estes ensaios de tratamento foram realizados com n-butilamina e trietilamina no estado líquido. Em cada caso, usaram-se 4,2 mmol de amina e 7,8 mmol de NaOH por grama de casca a tratar, por analogia com o que é referido em [20].

Para cada matrás de 250 mL, pesou-se 10,00 g de casca e juntou-se 100 mL de H_2O , agitando até homogeneizar. Adicionou-se 15 mL de solução de NaOH (17,5 % p/v) e 4,2 mL de n-butilamina ou 5,8 mL de trietilamina, conforme o caso.

Aqueceu-se a mistura numa placa de agitação à temperatura de 60°C, permanecendo a esta temperatura durante 2,5 horas. Depois de arrefecida, filtrou-se a mistura, lavando-se a casca retida no filtro com H₂O destilada até que o pH da água de lavagem fosse, aproximadamente, 7. Em seguida, colocou-se a casca numa cápsula e levou-se a secar numa estufa de vazio a 40°C até peso constante.

Testou-se a capacidade de adsorção da casca assim tratada com o corante Remazol BB, procedendo ao ensaio de adsorção como descrito em 6.1.3.5., com ligeiras modificações.

No caso da casca tratada com n-butilamina a solução de corante usada tinha a concentração 500 ppm e a filtração foi efectuada em papel de filtro (Whatman Ref 500-A) filtrando de uma só vez 75 mL da suspensão (ver 7. Controlo experimental).

Para a casca tratada com trietilamina, a concentração de corante usado foi de 461,2 ppm e a filtração foi realizada em filtros de fibra de vidro GF/A colocados em funis Gelman Science (ver 7. Controlo experimental).

Usando este modo de pré-activação verificou-se uma lixiviação muito intensa da casca quando se adicionou o hidróxido de sódio a qual prossegue com a adição de n-butilamina, obtendo-se neste tratamento, que visa o melhoramento das potencialidades da casca na remoção de cor, um produto altamente corado, em fase líquida.

B - Pré-activação do adsorvente com NaCl / NaOH

Este processo, a fim de tentar evitar a lixiviação ocorrida no tratamento A, substitui a solução de NaOH a 17,5 % por uma solução de NaCl/NaOH, sendo NaCl/NaOH = 1 mol/0,0062 mol [30]. As outras condições de operação não se alteraram, mas apenas se utilizou a n-butilamina.

Também neste caso, a casca lixiviou (se bem que menos que anteriormente) quando se adicionou a solução de NaCl/NaOH, tornando-se castanha e escurecendo bastante ao juntar-se a amina.

C - Pré-activação do adsorvente com solução saturada de NaCl

Neste processo substituiu-se a solução de NaCl/NaOH por solução saturada de NaCl. Com esta alteração não ocorre praticamente lixiviação aquando da pré-activação comparativamente com os ensaios anteriores, verificando-se apenas uma leve lixiviação quando se adiciona a n-butilamina. Quanto à casca esta ficou fortemente escura.

6.2.3 Constatação da eficiência dos tratamentos mediante ensaios de adsorção

6.2.3.1 Resultados

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção estão referidos na Tabela 6.7.

A capacidade de adsorção da casca tratada foi determinada a partir do valor da massa de casca seca tratada utilizada.

Nos ensaios 1 e 2 a concentração da solução de corante era 500 ppm e a filtração foi efectuada em papel de filtro.

Nos ensaios 3, 4, 5 e 6 a concentração da solução de corante utilizada era 461,2 ppm e a suspensão foi filtrada em filtros de fibra de vidro GF/A.

Tab.6.7- Capacidades da adsorção da casca resultante dos diferentes tratamentos e da casca natural, para o corante Remazol BB.

Ensaio	Casca utilizada	Capacidade de adsorção (mg corante/g de adsorvente)
1	Natural	51,2
2	Tratamento A (n-butilamina)	64,9
3	Natural	42,2
4	Tratamento A (trietilamina)	55,5
5	Tratamento B (n-butilamina)	49,4
6	Tratamento C (n-butilamina)	45,6

6.2.3.2 Análise crítica dos resultados

Os resultados obtidos nos ensaios 1 e 3 com casca natural são diferentes porque reflectem não só a influência da concentração inicial do corante na capacidade de adsorção, mas também a diferença da natureza do meio filtrante.

Tratamento A

Mediante a comparação dos ensaios 1 com 2 e 3 com 4 conclui-se que tanto o tratamento com n-butilamina como com trietilamina beneficiaram a capacidade de adsorção.

No primeiro caso houve um aumento de, aproximadamente, 27% e no segundo, aproximadamente, 32 %. Note-se, no entanto, que os resultados referentes ao tratamento com n-butilamina estão afectados dum erro por excesso como consequência do meio filtrante utilizado. Tendo isto em atenção torna-se mais evidente a vantagem da trietilamina relativamente à n-butilamina.

Tratamento B

Mediante a comparação dos ensaios 3 e 5 verificou-se que o tratamento com n-butilamina provocou um aumento de, aproximadamente, 17 %.

Tratamento C

Comparando os ensaios 3 e 6 constatou-se que a capacidade de adsorção da casca tratada aumentou cerca de 8 %.

Dos três tratamentos A, B e C, o que revelou ter melhorado mais significativamente a capacidade de adsorção foi o tratamento A. No entanto, esta melhoria acaba por não ter interesse dado o facto de ter ocorrido uma lixiviação intensa.

Em contrapartida, o tratamento C que resolveu o problema da lixiviação revelou-se praticamente ineficaz quanto ao aumento da capacidade de adsorção.

Perante os resultados obtidos a conclusão a tirar é que estes tratamentos em fase líquida não alcançaram o objectivo pretendido.

6.3 Conclusões globais dos tratamentos

Os tratamentos da casca com n-butilamina e trietilamina em fase líquida, pelos motivos supramencionados, revelaram um mérito demasiado escasso para incentivarem o prosseguimento do seu estudo.

Pelo contrário, o tratamento com n-butilamina em fase gasosa, mostrou-se bastante promissor, porquanto conduziu a aumentos apreciáveis da sua capacidade de adsorção. Recorda-se que foram observadas melhorias de, aproximadamente, 88 e 38%, para o Levafix E-4BA e Remazol BB, respectivamente.

Considera-se importante salientar que os benefícios que se registaram com o tratamento em fase gasosa correspondem apenas a uma imagem pálida das suas reais potencialidades. De facto, como consequência das limitações de tempo impostas à realização deste trabalho, não foi possível:

- 1) Efectuar a optimização do caudal de ar de arraste da amina.
- 2) Repetir os ensaios de adsorção preliminares procedendo ao ajustamento do pH inicial.

Certamente que, uma vez estes estudos concluídos, as vantagens do tratamento com n-butilamina em fase gasosa tornar-se-ão mais evidentes.

7. Controlo Experimental

No final dos ensaios de adsorção era necessário separar a casca de eucalipto da solução de corante, visto esta última não dever apresentar impurezas em suspensão para se efectuar a medição no espectrofotómetro. O processo inicialmente utilizado por Freitas, O.M., 1995, [22], foi a filtração por sucção com cadinhos G 4, mas tendo-se verificado que a lavagem adequada destes acarretava um dispêndio exagerado de tempo procurou-se outra forma de proceder. A alternativa encontrada foi a filtração com funis utilizando como meio filtrante o papel de filtro, apesar de haver retenção de corante por aquele. Para superar este inconveniente estudou a variação da retenção de corante pelo papel de filtro em função da concentração inicial de corante, determinando uma função polinomial que fornece, a partir da medida da absorvância do filtrado, um valor (factor correctivo) que corrige a referida absorvância.

Ao longo do presente trabalho, e à medida que iam decorrendo os ensaios, outras importantes informações se foram retirando dos resultados, que apontavam para o facto destes terem sido afectados por diferenças no procedimento aquando da operação de filtração. Foram então testadas várias formas de proceder, mas foi de todo necessário fazer um estudo mais detalhado.

Utilizar o mesmo método de filtração quando apenas se pretendia comparar valores de capacidades de adsorção para verificar, por exemplo, a eficiência de um tratamento, seria uma forma aproximada de ultrapassar o problema da retenção de corante, uma vez que o interesse estava sobretudo nos valores relativos. Porém, quando se pretendia conhecer um valor absoluto, teria que se ter total confiança no método de controlo utilizado.

Verificou-se que a retenção do corante no papel de filtro não era apenas função da sua concentração, mas de muitos outros factores. Por exemplo, embora se admitisse que a absorvância da solução após filtração dependesse também do volume de suspensão filtrado, pensou-se inicialmente que a retenção de corante no papel de filtro cessaria após um pequeno volume de suspensão (10 mL) ter passado pelo papel, por analogia com o que ocorrera aquando de determinada experimentação efectuada por Vasconcelos, 1989 [30]. Se assim fosse, filtrar esse pequeno volume de suspensão desprezando o filtrado e filtrar, em seguida, a restante suspensão, poderia ser um método simples a seguir porquanto o papel teria deixado de adsorver (isto é, após a primeira filtração o papel de filtro ficaria saturado não retendo mais corante). De facto, as experiências seguidamente referidas evidenciaram que a hipótese formulada não se verificava, o que, indubitavelmente, complicou durante bastante tempo a situação prejudicando, por consequência, o progresso do trabalho.

Filtraram-se sucessivamente, volumes, aproximadamente, iguais de solução de corante, lendo-se a absorvância em cada uma das soluções filtradas, separadamente, e no volume total de solução filtrada. Verificou-se que mesmo após filtração de cerca de 80 ml o papel de filtro continuava a reter algum corante (se bem que pouco), o que era um volume manifestamente elevado quando se tinha, como era o caso, cerca de 100 ml de suspensão proveniente dos ensaios de adsorção, para filtrar. Por outro lado, o valor da absorvância lido em cada volume filtrado (aproximadamente, 10 ml) ora diminuía ora aumentava.

Quanto à diferença no valor da absorvância da solução antes e após filtração, dependia também, aliás como se esperava, da concentração da solução que se pretendia filtrar. Assim, usaram-se soluções de concentração 100 e 25 ppm, e dois tipos de papel de filtro (Whatman 42 e Ref 500A), tendo-se verificado que o comportamento dos dois filtros era muito idêntico. A diferença relativa nos valores de absorvância entre a solução antes e após filtração, foi de cerca de 7 e 11% para as soluções de 100 e 25 ppm, respectivamente.

A concentração inicial da solução, o volume filtrado e também a forma como a filtração era conduzida, tinham influência na absorvância final. O facto de se filtrar igual volume de solução de uma só vez ou por etapas levava a resultados diferentes. Obviamente que diferente volume de solução “molha” de maneira distinta o filtro, pois o volume ocupado é diferente. Assim, também a retenção do corante o será. A velocidade de filtração, directamente relacionada com o volume de solução a filtrar, também condicionava a absorvância. Pelas razões referidas, numa certa fase do decorrer dos ensaios, optou-se por filtrar sempre o mesmo volume, de uma só vez e que ocupasse “completamente” a superfície do papel de filtro.

Nestas condições, filtrando 75 ml de solução, chegou-se a uma relação linear entre o valor da absorvância antes (A) e após filtração (Af), para uma gama de concentrações iniciais entre 2,5 e 100 ppm. Conhecendo-se a relação entre A e Af e entre absorvâncias e concentrações, conseguiu-se determinar a concentração correspondente à solução antes de filtrar conhecendo a absorvância da solução de corante filtrada. Os erros relativos entre A e Af eram de cerca de 50% para a solução mais diluída e 15% para a solução mais concentrada.

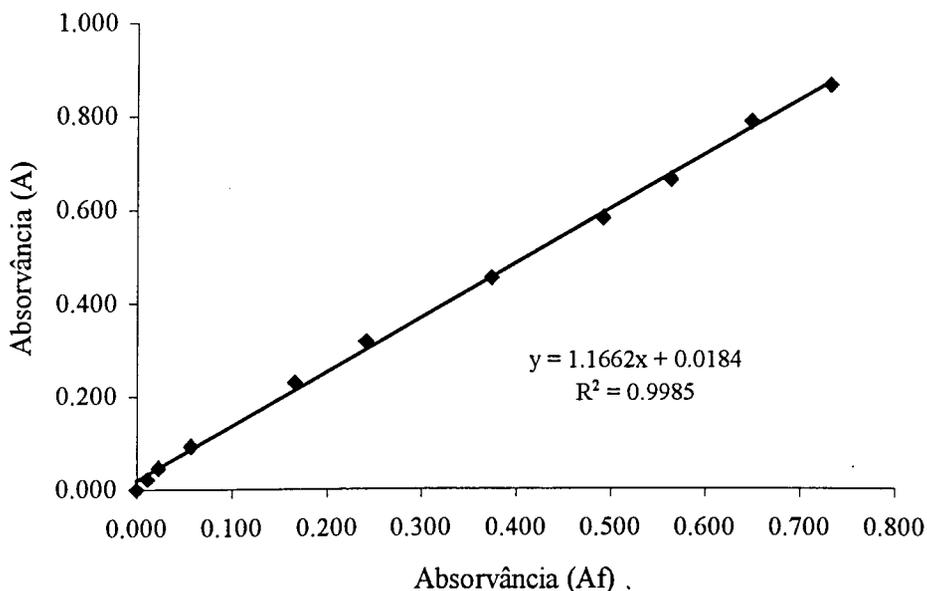


Figura 7.1 - Relação entre absorvância antes (A) e após filtração (Af).

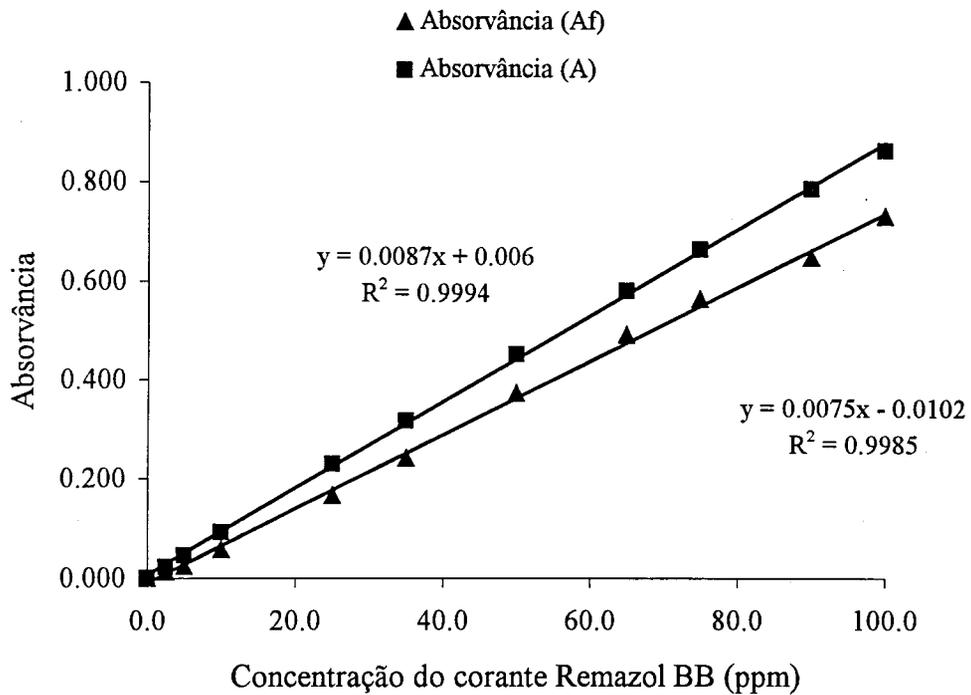


Figura 7.2 - Relação entre absorvância, antes da filtração (A) e após filtração (Af), e a concentração

Embora esta relação tenha sido obtida na gama de concentrações referida, tentou usar-se também para concentrações mais elevadas (os testes de adsorção com o papel de filtro apontavam para uma diminuição dos erros relativos com o aumento de concentração), embora correndo o risco de incorrer em erros inerentes a uma extrapolação.

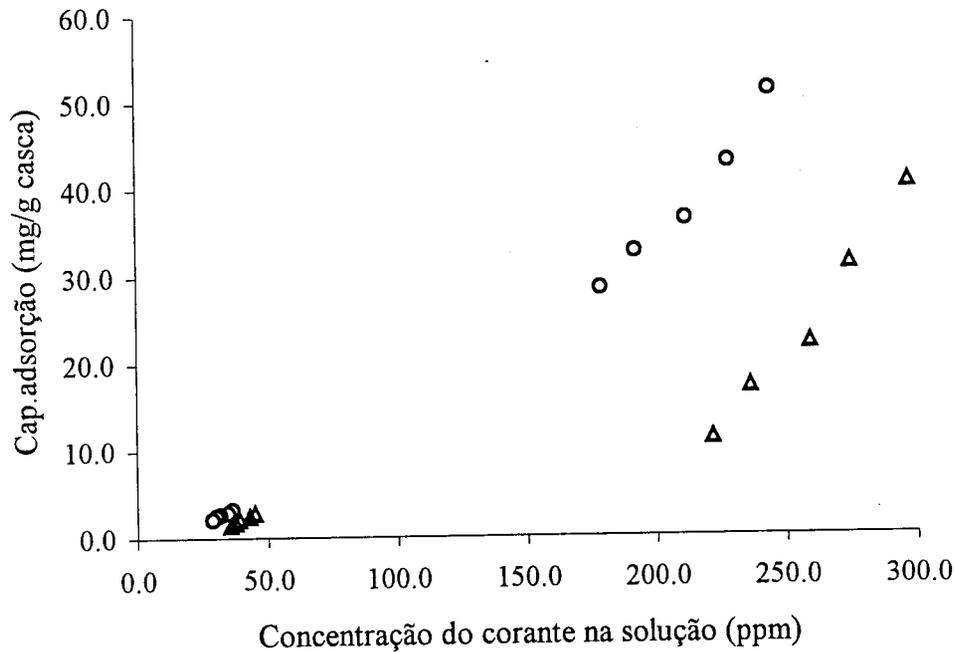


Figura 7.3 - Efeito da correcção da absorvância sobre a capacidade de adsorção, para soluções a diferentes concentrações. (o) Absorvâncias corrigidas; (Δ) Absorvâncias não corrigidas.

A inviabilidade do uso desta relação foi posta em evidência quando se realizaram estudos para determinar as variáveis que influenciavam o processo (ver B.3 do Apêndice B)

No sentido de ultrapassar estas dificuldades foi ainda testada a viabilidade de separação da casca por centrifugação. Utilizou-se uma centrífuga que permitia atingir 2000 r.p.m.. O objectivo não foi conseguido uma vez que na “solução” persistiam pequenas poeiras em suspensão, que não eram centrifugadas, continuando a turvar a solução, impedindo, portanto, uma correcta leitura no espectrofotómetro.

Foi também experimentada a filtração por uma malha de rede sintética bastante apertada, que não retinha o corante, mas não era eficaz na separação.

Por fim, foi testada com êxito, a utilização dum filtro de fibra de vidro Whatman GF/A. Conhecendo-se a absorvância da solução inicial de corante, fizeram-se passar pelo filtro iguais volumes de solução lendo-se a absorvância em cada volume filtrado e no volume total. Verificou-se que a partir de 20 ml de solução filtrada, a absorvância não mais diminuiu, sendo a diferença entre o valor das absorvâncias sem significado em termos de concentração; o filtro passava a não influenciar o valor da absorvância.

A gama de concentrações utilizada para verificar a interferência do meio filtrante como adsorvente do corante abrangeu o leque de concentrações que se esperava vir a utilizar no decorrer do trabalho.

8. Definição das variáveis que descrevem o processo

Apesar de se ter chegado a resultados bastante interessantes acerca do tratamento e da utilização da casca de eucalipto tratada com n-butilamina, só foi possível, por questões temporais, explorar o estudo da casca natural com o corante Remazol BB. Por esse motivo, o estudo que se segue refere-se à utilização de casca natural como adsorvente do corante Remazol BB.

8.1 Escolha das variáveis a estudar

Embora existam alguns trabalhos acerca da capacidade de adsorção das turfas naturais e tratadas física e quimicamente [7,36,37] e se conheçam outros referentes a madeira [13], tendo em vista a aplicação desses materiais no tratamento de efluentes líquidos industriais, no que se refere à utilização da casca das árvores, especificamente da casca de eucalipto, salvo três trabalhos [22,31,35] nada se encontrou referenciado.

Sendo assim, tornava-se necessária a realização dum certo número de ensaios no sentido de obter informação sobre os parâmetros que poderiam significativamente influenciar a adsorção.

A escolha dos parâmetros a estudar fez-se com base nos dados teóricos acerca dos diversos factores que determinam o equilíbrio da adsorção, e na informação colhida em trabalhos realizados com este adsorvente [22,31] e com materiais similares [30].

Além dos aspectos teóricos, havia um lado prático que convinha explorar. Com efeito, quando se deseja obter determinado resultado no tratamento de um efluente, pode interessar dispôr-se de várias opções quanto às condições a utilizar. Apesar de nalguns casos, se não se quiser onerar muito o processo, determinadas condições operatórias poderem ser praticamente impostas, convinha conhecer algo sobre a repercussão que variações possíveis nas condições de operação terão no que respeita à extensão da adsorção.

Quanto à granulometria do adsorvente, esta parece não influenciar significativamente a adsorção [31], embora a área específica variando com o tamanho da partícula pudesse afectar a extensão da adsorção. No caso particular deste material é difícil falar com segurança de uma dada granulometria em virtude da forma das partículas (ver 4.4).

No que respeita à influência da temperatura na adsorção, será de esperar que esta decresça com o aumento da temperatura (adsorção física). Com efeito, dado que a adsorção ocorre como resposta a um decréscimo na energia livre de superfície, ΔG , e é também acompanhada por um decréscimo na entropia, ΔS , da equação:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8.1)$$

conclui-se que a adsorção física é sempre exotérmica. Sendo assim o aumento de temperatura não irá favorecer a adsorção, a não ser que existam processos extrínsecos que possam ser alterados por variação daquela [19]. De facto, Youssef, 1993 [15] que estudou a adsorção de corantes ácidos por celulose e por alguns seus derivados, constatou que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da temperatura.

Youssef, 1993 [15] e Freitas O.M., 1995 [22] põem em evidência a influência do pH na adsorção, a qual é favorecida por pH baixo.

Uma vez que nos banhos de tingimento com os corantes reactivos em estudo se utiliza cloreto de sódio, a sua influência também deveria ser uma das variáveis a ter em consideração.

Relativamente à concentração da solução de corante utilizada, naturalmente que a sua variação influencia a capacidade de adsorção. Porém, Vasconcelos, Beça et al [35] referem que aquando da remoção de iões metálicos (Ni^{2+}) com casca de eucalipto, em determinadas condições, para diferentes concentrações iniciais de soluto mas para a mesma relação inicial massa de corante / massa de adsorvente (X), ocorrem idênticas capacidades de adsorção. No entanto, resultados obtidos no decorrer deste trabalho (que verificavam a influência do pH na capacidade de adsorção, ver 6.1.3.5), em que se modificou a concentração de corante e de adsorvente no sistema mediante diluições com água destilada, mantendo a relação inicial X utilizada, parecem indicar que esta relação não condiciona a capacidade de adsorção. Por tudo isto, pensou-se que teria bastante interesse confirmar se a relação X teria de facto influência na

capacidade de adsorção, porquanto assim sendo, seria necessário tê-la em consideração na escolha das variáveis que descrevem o processo.

Planearam-se então duas séries de experiências nas quais se variava a relação inicial massa de corante / massa de adsorvente (461,2 ppm/5,00 g , 230,5 ppm/2,50 g e 92,2 ppm/1,00 g de casca correspondentes a X_1 e 92,2 ppm/5,00 g de casca correspondente a X_2) alterando ainda em cada uma delas a concentração do corante e da casca no sistema por adição de diferentes volumes de água, mantendo, portanto, X_1 e X_2 constantes (ver Apêndice B). Dos resultados obtidos e apresentados na Figura 8.1 pôde-se concluir que a relação não influenciava a adsorção do corante, pois confirmou-se que se obtinham capacidades de adsorção diferentes quando, para a mesma relação X, se variava a concentração do soluto e do adsorvente no sistema.

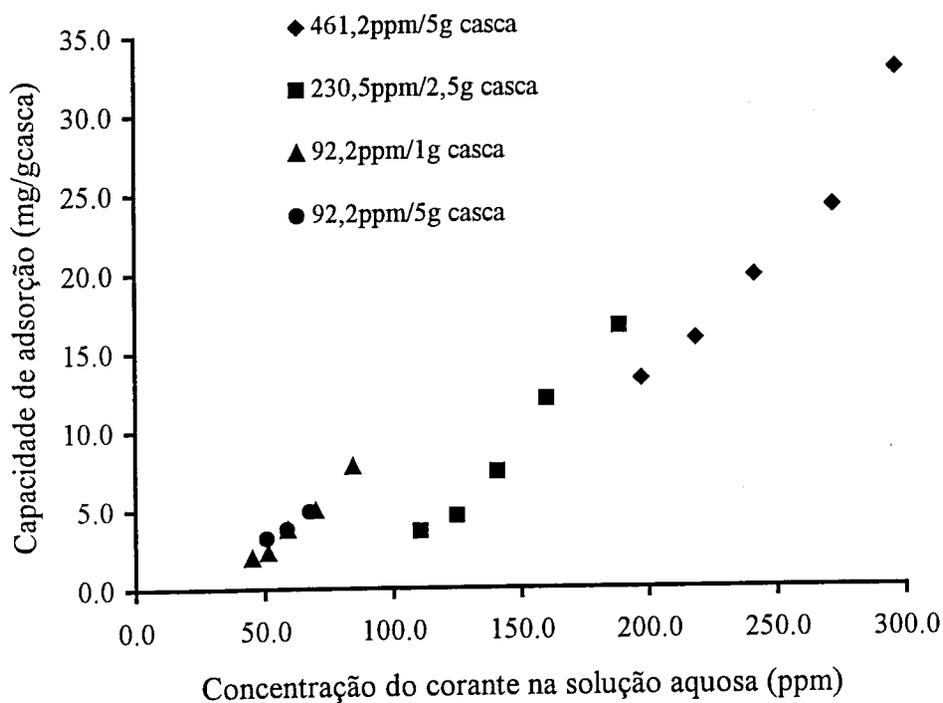


Figura 8.1 - Capacidades de adsorção para duas relações iniciais diferentes de massa de corante/massa de adsorvente e para cada uma delas diferentes concentrações de corante e adsorvente

Assim, os parâmetros que se investigaram e de que se tentou determinar os níveis de influência sobre o processo foram:

- temperatura
- pH
- concentração de NaCl na solução de corante
- concentração do corante
- concentração do adsorvente

8.2 Estudo da influência das variáveis seleccionadas sobre a extensão da adsorção

8.2.1 Experimentação Factorial

Qualquer estratégia experimental destinada a estudar um dado problema, implica trabalho quase sempre com várias variáveis, podendo cada uma delas influenciar o resultado [38].

A forma tradicional, consiste no estudo de uma variável de cada vez, fazendo-a variar dentro de uma gama determinada de valores, mantendo todas as outras variáveis constantes. A partir destas observações verifica-se a existência, ou não, de uma relação quantitativa entre a variável e a resposta e o modelo matemático a que obedecem (linear, quadrático, etc.). Este processo além de ser ineficiente, pois requer observações separadas para cada variável é incapaz de detectar interacções entre as variáveis na resposta final. Estas interacções existentes entre as variáveis, podem conduzir a efeitos maiores ou menores do que aqueles que se verificariam se as variáveis actuassem separadamente. Assim sendo, existem várias análises

estatísticas, mostrando como os dados podem ser manipulados, aproveitando toda a informação, de forma a conseguir resultados bastante satisfatórios [39].

Um dos objectivos da experimentação factorial é determinar, com um mínimo de esforço, os efeitos de cada factor e interacções dentro da gama de valores ensaiados. Simultaneamente, os ensaios devem ser conduzidos por forma a reunir informação suficiente para decidir quantos e quais os factores e interacções que são significativos e se é ou não necessário considerar um modelo mais complexo (envolvendo um maior número de factores e interacções) a fim de descrever convenientemente o fenómeno em estudo. Para tal será necessário recorrer a técnicas estatísticas (análise de variância) [40].

A fim de evidenciar a variância da resposta é necessário fazer experimentação em pontos disseminados no domínio do problema, de tal forma que se obtenha uma descrição deste problema o mais informativa possível [38].

8.2.2 Planeamento das Experiências

O objectivo dos ensaios que se seguiram foi determinar qual o nível de influência dos cinco factores mencionados, bem como o das interacções, com vista a uma optimização de condições que permita obter uma maior capacidade de adsorção do corante Remazol BB.

Assim, foi planeada uma série de experiências, segundo um plano factorial e os resultados foram analisados pelo estudo da variância. Deste modo, com o planeamento factorial das experiências foi possível investigar simultaneamente o efeito das cinco variáveis.

Com n variáveis a ser consideradas, utilizando-se um plano factorial inteiro, serão necessárias 2^n experiências para medir o efeito de todas as combinações das variáveis quando cada variável é testada para um nível alto e um nível baixo. Fizeram também parte do planeamento, experiências em pontos centrais onde os níveis das variáveis são a média do nível alto e do nível baixo. A sua finalidade era detectar qualquer falha de linearidade na resposta experimental entre os dois níveis extremos.

A escolha dos níveis alto e baixo para cada variável dependerão naturalmente do domínio que interessa explorar. Como se pretende estudar o uso potencial da casca de eucalipto como uma alternativa mais económica aos materiais tradicionais, o processo deverá evitar tudo o que o torne oneroso.

Assim, a escolha das temperaturas recaiu sobre valores baixos e que possam frequentemente ocorrer, evitando dispêndios de energia. Num trabalho anterior em que se utilizou este corante, [22], tinham-se obtido melhores resultados usando temperaturas mais baixas (melhores resultados a 25 do que a 75°C), decidindo-se por isso explorar valores ainda mais baixos.

Relativamente ao pH, Freitas O.M. [22] verificou que para este corante, na gama entre 2,00 e 4,00 havia um aumento da capacidade de adsorção com o decréscimo de pH. Assim, pretendendo-se verificar se se mantinha esta tendência, seleccionaram-se os valores 1,00 e 2,50 para os níveis baixo e alto de pH, respectivamente. O interesse do domínio escolhido abranger uma zona do anteriormente estudado, deveu-se ao facto de haver uma indicação que apontava para uma resposta não linear no referido domínio.

Quanto à concentração de NaCl, a escolha baseou-se na concentração que normalmente ocorre nos banhos de tingimento, pretendendo-se ainda verificar de que modo concentrações mais baixas se manifestariam na capacidade de adsorção, uma vez que a tendência é para diminuir, tanto quanto possível, a concentração deste electrólito.

Para a concentração de corante a usar, pretendeu-se estudar um domínio que reflectisse o que normalmente ocorre nos banhos de tingimento.

Uma vez que não tem qualquer interesse obter grandes quantidades de resíduo sólido, utilizaram-se pequenas quantidades de adsorvente, 2 e 8 g/L, respectivamente, para o nível baixo e alto desta variável.

Tabela 8.1 - Domínio a explorar - Valores das variáveis escolhidas para o estudo da experimentação factorial

	Nível Alto (+1)	Nível Médio	Nível Baixo (-1)
Temperatura (°C)	18	12	6
Concentração de H ⁺ inicial (mol/L) (pH)	0,1 (1,00)	0,00518 (1,29)	0,00316 (2,50)
Concentração inicial de NaCl (g/L)	50	40	30
Concentração do corante (ppm)	500	300	100
Concentração da casca (g/L)	8	5	2

O planeamento foi feito para as 2⁵ experiências. Para cada factor de experimentação realizou-se um ensaio e a respectiva réplica. O número total de ensaios necessário foi de 64, tendo em conta que se pretendia estudar os cinco parâmetros, considerando apenas o nível alto e o baixo. O estudo do nível médio tendo como objectivo verificar a existência ou não de linearidade entre os outros dois níveis exigiu a realização de mais quatro ensaios.

8.2.3 Metodologia (Procedimento experimental)

- Prepararam-se soluções de corante hidrolisado como indicado no ponto 5.2.2 utilizando os valores seleccionados referidos nas tabelas para a concentração de corante, NaCl e pH.

- Para cada matrás de 250 mL:
 - pesou-se a quantidade correspondente de casca de eucalipto (base seca)
 - pipetou-se 100 ml da solução respectiva.
- Colocaram-se os matrases na estufa com agitação orbital em ambiente condicionado ($T=18^{\circ}\text{C}$) e num banho termostaticado (Grant SS40-D Hetofrig), com agitação orbital, à temperatura de 6°C .
- Retiraram-se os matrases ao fim de 12 horas e filtraram-se as suspensões utilizando filtros GF/A.
- Mediram-se as absorvâncias de cada um dos ensaios.

8.2.4 Resultados

Os resultados obtidos na experimentação factorial estão indicados nas “árvores” das Figuras 8.2, 8.3 e 8.4.

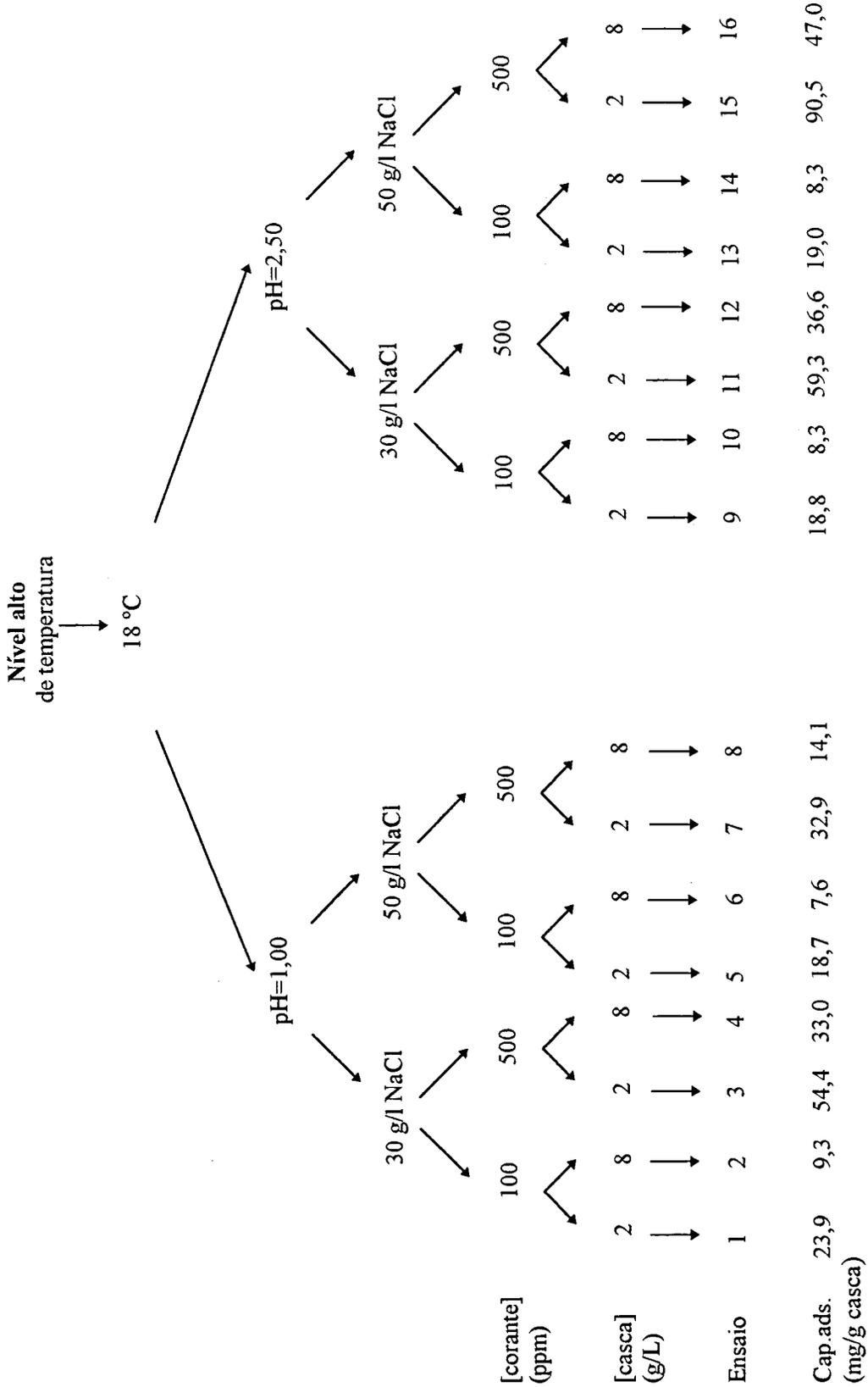


Figura 8.2 - "Arvore" do nível alto da temperatura

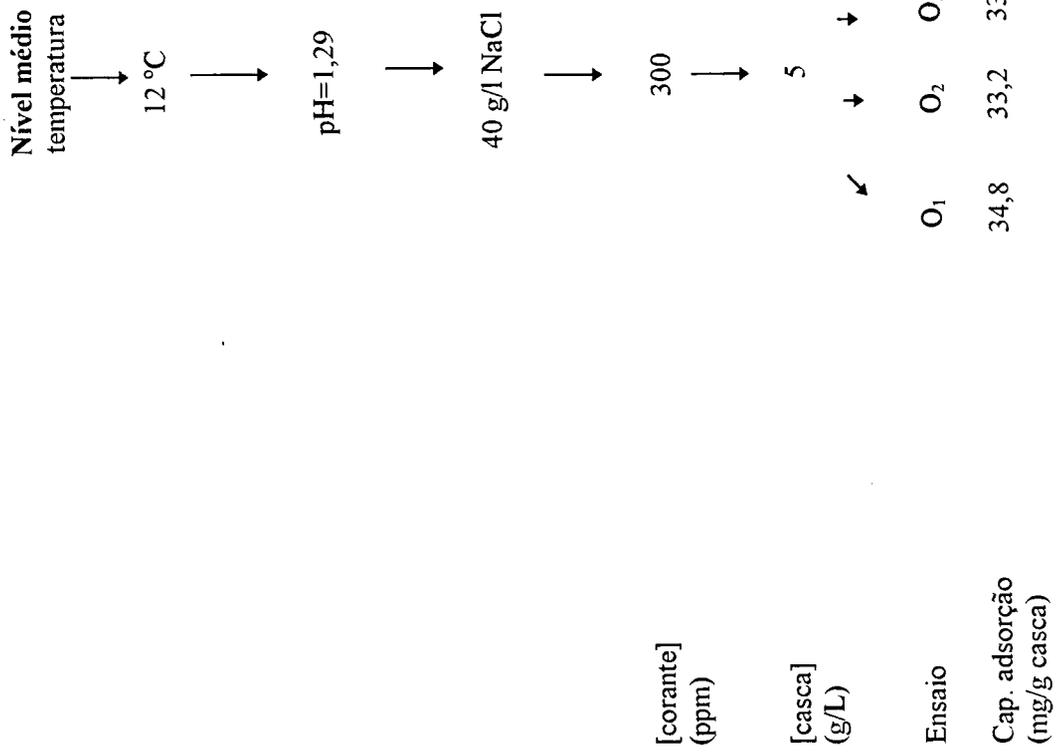


Figura 8.4 - "Árvore" do nível médio da temperatura

8.2.5 Análise Estatística dos Resultados

Para a realização da análise estatística foram utilizados os valores correspondentes à capacidade de adsorção indicados nas Figuras 8.2, 8.3 e 8.4.

Na Tabela 8.2 estão representados os valores das interações e efeitos, dos coeficientes, da variância dos resultados e do F estatístico para os cinco parâmetros e para todas as interações possíveis entre eles.

As variáveis em estudo, temperatura ($^{\circ}\text{C}$), pH, concentração do cloreto de sódio (g/L), concentração do corante (ppm) e concentração do adsorvente (g/L), estão simbolizadas por T, pH, C, S e A, respectivamente.

Tabela 8.2 - Análise estatística dos resultados da experimentação factorial

	Causas da variação	Interações e efeitos	Coefficientes	Variância dos resultados	F estatístico
Variáveis	T	21,97	0,34	7,54	62,77
	pH	-363,03	-5,67	2059,23	17138,62
	C	95,17	1,49	141,52	1177,85
	S	1019,63	15,93	16244,46	135200,00
	A	-510,97	-7,98	4079,54	33953,27
Interações 1ª ordem	T-pH	-3,23	-0,05	0,16	1,36
	T-C	-121,03	-1,89	228,88	1904,92
	T-S	-9,77	-0,15	1,49	12,41
	T-A	45,23	0,71	31,96	266,04
	pH-C	-259,23	-4,05	1050,00	8739,00
	pH-S	-372,77	-5,82	2171,21	18070,60

Continuação da Tabela 8.2

	pH-A	177,03	2,77	489,68	4075,53
	C-S	146,23	2,28	334,11	2780,76
	C-A	-17,97	-0,28	5,05	41,99
	S-A	-149,23	-2,33	347,96	2896,03
Interacções 2ª ordem	T-pH-C	-91,83	-1,43	131,76	1096,63
	T-pH-S	-35,37	-0,55	19,55	162,69
	T-pH-A	53,63	0,84	44,94	374,03
	T-C-S	-121,97	-1,91	232,45	1934,63
	T-C-A	119,43	1,87	222,87	1854,89
	T-S-A	57,37	28,69	51,43	428,02
	pH-C-S	-170,17	-2,66	452,47	3765,80
	pH-C-A	155,63	2,43	378,45	3149,76
	pH-S-A	202,37	3,16	639,90	5325,78
	C-S-A	-43,83	-0,68	30,02	249,2
Interacções 3ª ordem	T-pH-C-S	-114,77	-1,79	205,81	1712,96
	T-pH-S-A	66,17	1,03	68,41	569,39
	T-pH-C-A	101,43	1,58	160,75	1337,90
	T-C-S-A	-149,23	-2,33	347,96	2896,03
	pH-C-S-A	99,77	1,56	155,53	1294,47
Interacções 4ª ordem	T-pH-C-S-A	119,17	1,86	221,90	1846,82
Ponto central	—	—	30,81	—	—
Variância do erro experimental	0,120152				

Depois do cálculo da variância, foi necessário recorrer ao teste de Fisher a fim de eliminar os efeitos e interações sem significado e verificar quais os que mais influenciam o processo de adsorção. Na Tabela 8.3, estão indicados os valores de F, retirados da Tabela de Fisher, para os níveis de probabilidade de 1 e 5%.

Tabela 8.3 - Valores de F das tabelas de Fisher (ver Apêndice B)

Níveis de probabilidade (%)	F (Tabelas de Fisher)
1	4,17
5	7,56

Comparando o valor de F calculado (Tabela 8.2) com os valores de F de Fisher (Tabela 8.3) tanto para o nível de probabilidade de 5% como para o de 1%, verificou-se que, para os dois níveis de probabilidade, todas as variáveis influenciavam o processo de adsorção, tendo, portanto, todos os parâmetros influência no processo. A variável que mais condicionou a adsorção foi a concentração do corante. A concentração do adsorvente, o pH e a concentração do cloreto de sódio aparecem em segundo plano, sendo a temperatura a variável que menos influencia o processo. Relativamente às interações de primeira ordem, a interação pH-concentração do corante mostra-se a mais condicionante, enquanto que a interação temperatura-pH não influencia o processo de adsorção, quer ao nível de probabilidade de 5% como de 1%. Todas as restantes interações têm influência no processo de adsorção.

A variância do erro experimental poderá estar relacionada com o efeito das alterações “ambientais” de umas experiências para as outras (o vocábulo ambiental é usado no sentido da existência de factores exteriores ao sistema em estudo que podem alterar as respostas [40]).

O ponto central do plano serve para obter uma estimativa de todos os possíveis efeitos de curvatura que tenham um valor significativo. Este efeito de curvatura vem dado pela diferença entre a resposta obtida e o valor predito pelo modelo de primeira ordem em todos os factores. Se considerarmos um único factor, x , (como responsável pela eventual curvatura) o seu efeito principal seria:

$$E_x = (r_x - r_0) + (r_0 - r_1) = r_x - r_1. \quad (8.2)$$

sendo r_0 o valor da resposta correspondente ao ponto central, r_1 o valor da resposta quando todas as variáveis estão no nível inferior e r_x o valor da resposta quando a variável x está no nível +1 e as restantes no nível -1. O efeito da curvatura existe se $(r_1 - r_0) - (r_0 - r_x) \neq 0$ [41].

Tabela 8.4 - Valores que comprovam a existência de curvatura

Parâmetro	$(r_1 - r_0) - (r_0 - r_x)$	
T	-32,7	$r_0 = 34,1$ $r_1 = 17,2$
pH	-28,3	
C	-30,5	
S	4,9	
A	-42,9	

Da análise dos resultados acima apresentados (Tabela 8.4), que têm como finalidade verificar a existência de linearidade, concluiu-se que todas as variáveis são responsáveis pela curvatura.

Se se pretendesse um modelo matemático que descrevesse o sistema seria necessário proceder a ensaios adicionais para um terceiro nível de factores [40] mas, como o objectivo era

a análise dos parâmetros face à adsorção, pela determinação do seu grau de influência, não se considerou necessária a realização desses ensaios.

A confirmação da não-linearidade entre os dois níveis estudados (1,00 e 2,50 para a variável pH) aliada à indicação de um trabalho anterior [22], que previa uma resposta também não linear quando os níveis baixo e alto da variável pH, eram, respectivamente, 2,00 e 4,00 , embora no trabalho referido as condições de experimentação não fossem exactamente as mesmas, aponta para a existência de um máximo de capacidade de adsorção num domínio de pH contido nos dois domínios anteriormente citados. Por este facto, a gama de pHs seleccionada para o estudo posterior dos equilíbrios abrangeu a intersecção dos domínios supracitados.

Dado o carácter prático que se pretende dar a este trabalho, não se pôde deixar de pensar que, na extrapolação dos resultados obtidos para os casos reais de tratamento de efluentes, se teria de contar com a presença de outras substâncias diferentes que poderiam ter influência na extensão da adsorção.

9. Estudo de equilíbrios de adsorção

9.1 Isotérmicas de adsorção

9.1.1 Planeamento Experimental

Dos vários factores que tinham influência significativa sobre o processo de adsorção, o pH inicial foi o seleccionado para o estudo das isotérmicas, dado a sua influência ser bastante pronunciada e se tratar de um parâmetro facilmente ajustável e corrigível nos processos industriais. Não se escolheu a concentração de cloreto de sódio pelo facto do aumento da capacidade de adsorção se verificar no sentido das concentrações crescentes de NaCl, o que, do ponto de vista ambiental, é manifestamente inconveniente. Também não se seleccionou a temperatura porque, no que se refere a este parâmetro, tinha-se verificado que o aumento de capacidade de adsorção se dava com o abaixamento de temperatura, o que torna o processo mais dispendioso, deixando, conseqüentemente, de ter tanto interesse.

O modo mais simples de visualizar a distribuição no equilíbrio, do soluto pelas duas fases, é o traçado duma curva que relaciona as concentrações do soluto no sólido com as concentrações do soluto na solução. Como esta curva é traçada para uma dada temperatura é vulgarmente designada por isotérmica de adsorção. Repare-se que todos os parâmetros que para além da temperatura possam afectar a distribuição deverão ser mantidos constantes e ser referidos [24].

Assim, depois da análise dos resultados da experimentação factorial, usando o corante Remazol BB, cada isotérmica de adsorção foi realizada apenas variando a concentração de corante e mantendo além da temperatura todos os outros parâmetros constantes (pH inicial, concentração de NaCl e concentração de casca).

Traçaram-se isotérmicas para quatro pHs iniciais diferentes (1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50).

A escolha destes valores de pH para a realização das isotérmicas baseou-se no facto de se ter previsto a existência de um máximo para a capacidade de adsorção nas vizinhanças de pH igual a 2 (ver 8.2.5, pág. 91). Na verdade, nos ensaios realizados para a determinação das variáveis que influenciavam o processo, verificou-se que para o factor em que a concentração do NaCl era de 50 g/L, a temperatura era 18°C, a concentração do corante era 500 ppm, a concentração média do adsorvente era 5 g/L e pH inicial era igual a 1,00, a capacidade de adsorção foi de 23,5 mg corante/g adsorvente e para o factor em que todas as outras variáveis se mantiveram no mesmo nível, excepto o pH que tomou o valor 2,50 a capacidade de adsorção foi de 68,8 mg corante/g adsorvente; para o factor em que todas as variáveis se encontravam no nível médio, inclusive o pH, a capacidade de adsorção obtida foi de 34,1 mg corante/g adsorvente, mostrando uma tendência crescente para a capacidade de adsorção à medida que o pH aumenta, no intervalo mencionado 1,00-2,50. Num trabalho já anteriormente referido [22], para os factores em que a concentração do NaCl era de 60 g/L, a temperatura era 25°C, a concentração do corante era 500 ppm, a concentração do adsorvente era 5 g/L e o pH inicial tomava os valores 4,00 , 3,00 , 2,50 e 2,00 , obtiveram-se capacidades de adsorção de 42,5 , 45,0 , 52,5 e 60,0 mg corante/g adsorvente, respectivamente, apresentando a capacidade de adsorção tendência oposta à que atrás se fez referência, à medida que o pH aumenta, no intervalo supracitado, 2,00-4,00.

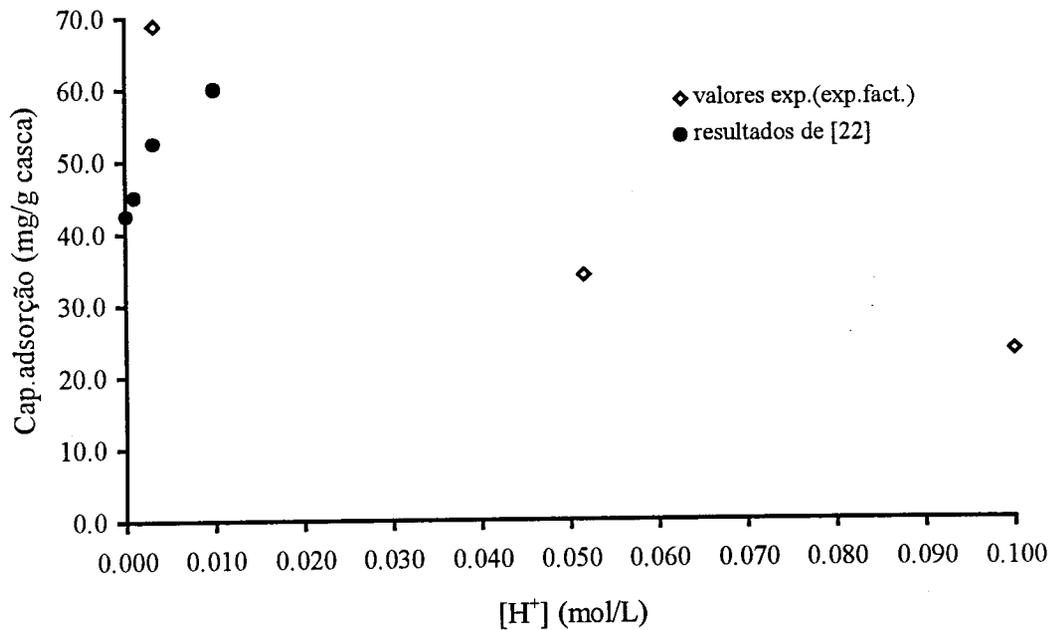


Figura 9.1 - Capacidades de adsorção obtidas para diferentes pHs iniciais

A concentração do NaCl utilizado na preparação das soluções de corante foi de 50 g/L, a concentração de casca utilizada foi de 2 g/L e a temperatura à qual se realizaram os ensaios de adsorção foi de 20°C.

9.2 Procedimento Experimental

- Prepararam-se soluções mãe de corante hidrolisado com a concentração praticamente 500 ppm, conforme o descrito em 5.2.2 a) a pH 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50.

- Efectuaram-se diluições dentro da gama de 20 a 500 ppm de corante, utilizando NaCl a 50 g/L e a pH 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50.

- Fizeram-se as leituras de absorvância em todas as soluções preparadas por diluição (para se conhecer com rigor a concentração).
- Para cada matrás de 250 mL
 - pesou-se 0,20 g de casca de eucalipto (base seca)
 - pipetou-se 100 mL de cada uma das soluções preparadas
- Colocaram-se os matrases na estufa com agitação orbital a, aproximadamente, 70 rpm e à temperatura de 20°C.
- Retiraram-se os matrases da estufa após 12 horas e filtraram-se as suspensões por filtros de fibra de vidro GF/A.
- Mediu-se a absorvância de cada uma das soluções e registaram-se os valores de pH de equilíbrio.
- Traçaram-se as curvas de equilíbrio de adsorção para cada pH inicial.

9.3 Resultados obtidos e sua Discussão

Nesta secção estão incluídos além das curvas de equilíbrio, os respectivos modelos matemáticos. Inicia-se a sequência com um gráfico que engloba os equilíbrios para os quatro pHs estudados, permitindo deste modo fazer uma comparação entre eles. Seguem-se os gráficos dos equilíbrios para cada pH individualmente.

9.3.1 Curvas de Equilíbrio

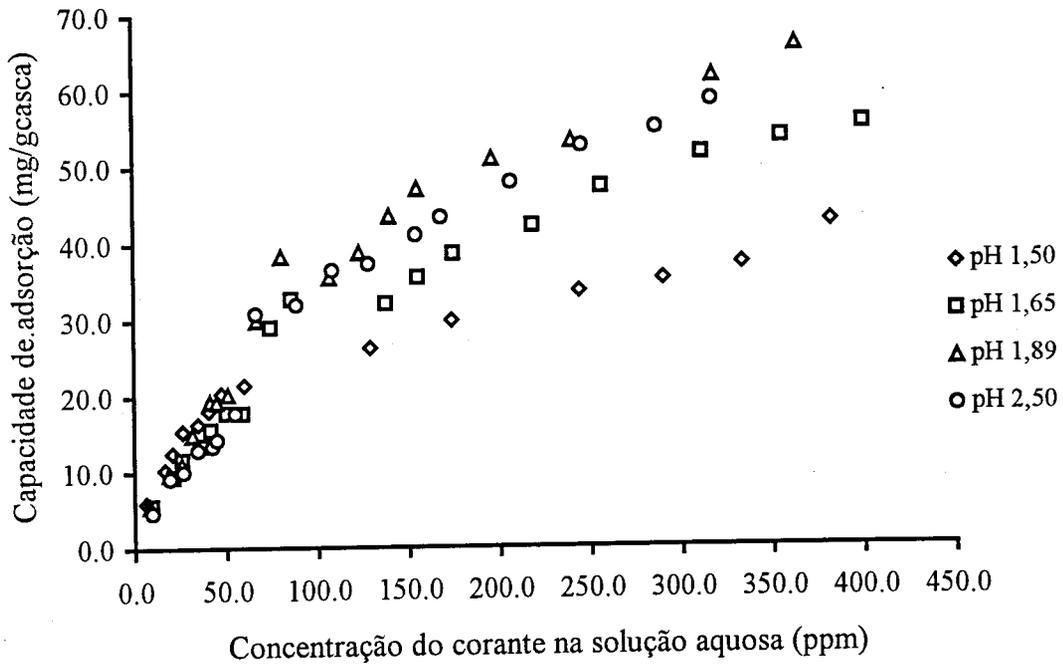


Figura 9.2 - Curvas de equilíbrio correspondentes à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pHs iniciais de 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50

A observação da Figura 9.2 permite confirmar que a capacidade de adsorção passa por um máximo para valores de pH entre 1,89 e 2,50. Com efeito, ela cresce desde pH inicial igual a 1,50 até 1,89 , apresentando valores mais baixos para pH inicial igual a 2,50. Parece poder concluir-se que o valor máximo se encontrará nas proximidades de pH inicial igual a 1,89.

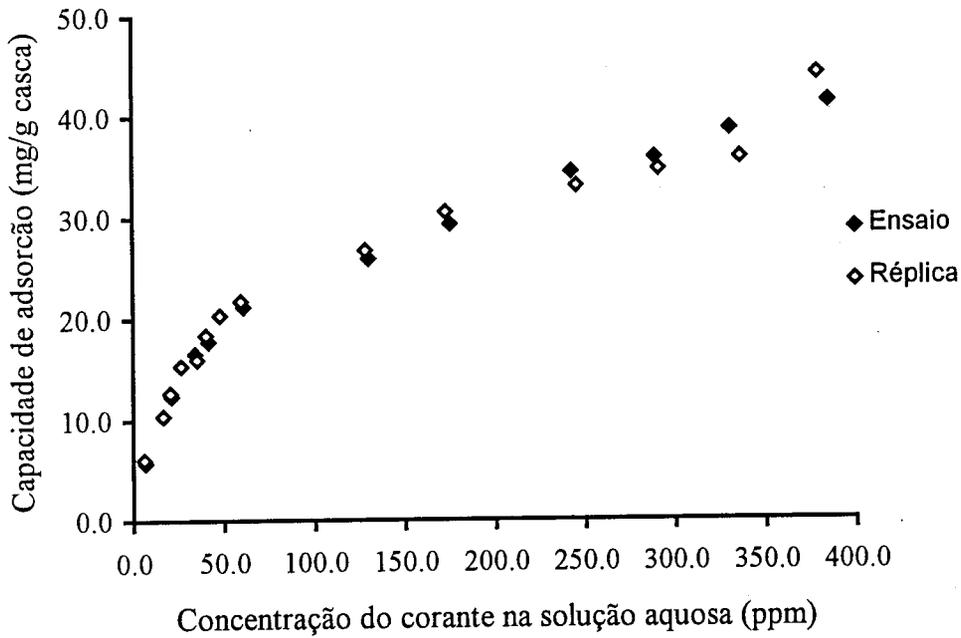


Figura 9.3 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, para pH inicial 1,50

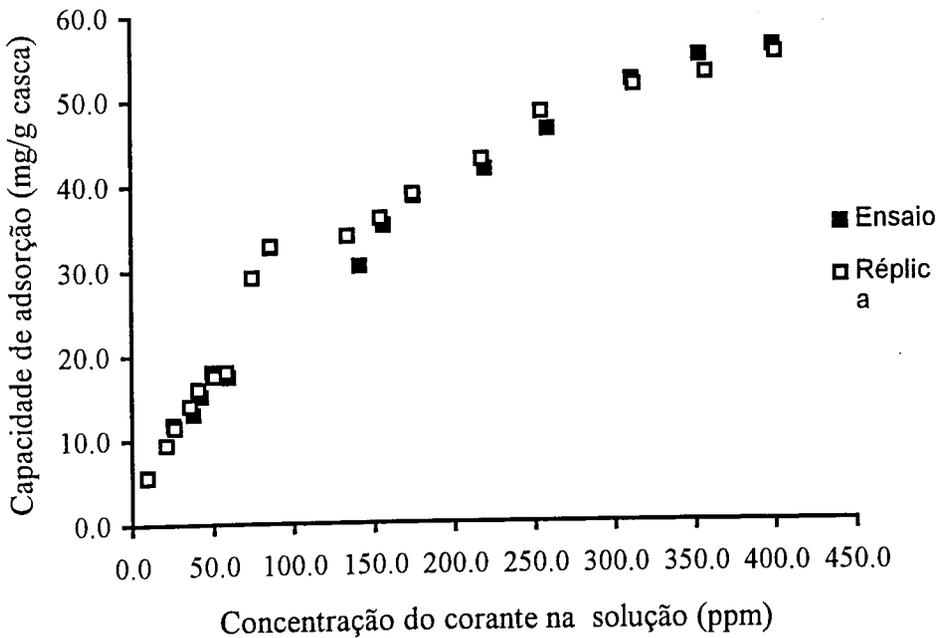


Figura 9.4 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, a pH inicial 1,65

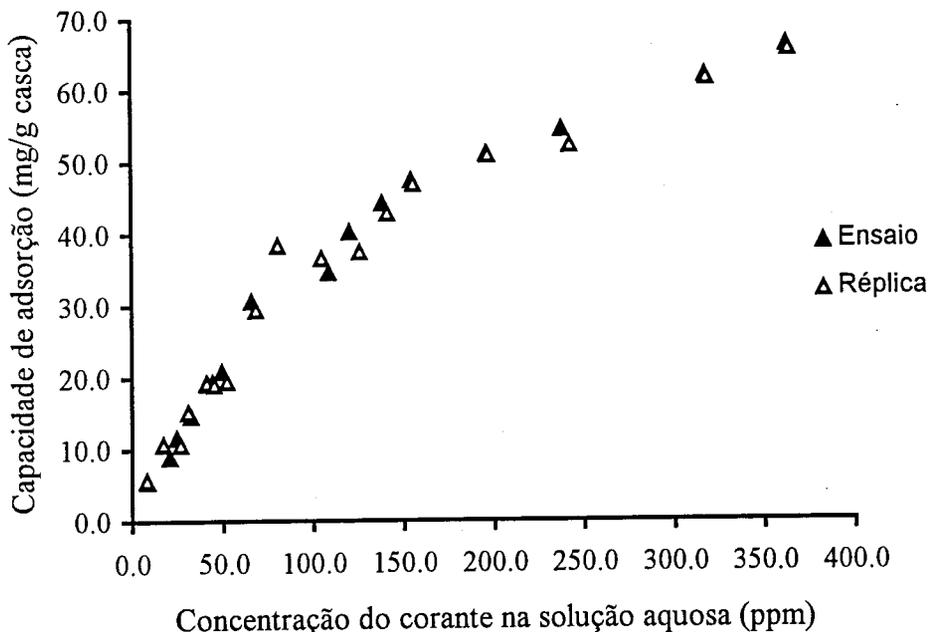


Figura 9.5 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, a pH inicial 1,89

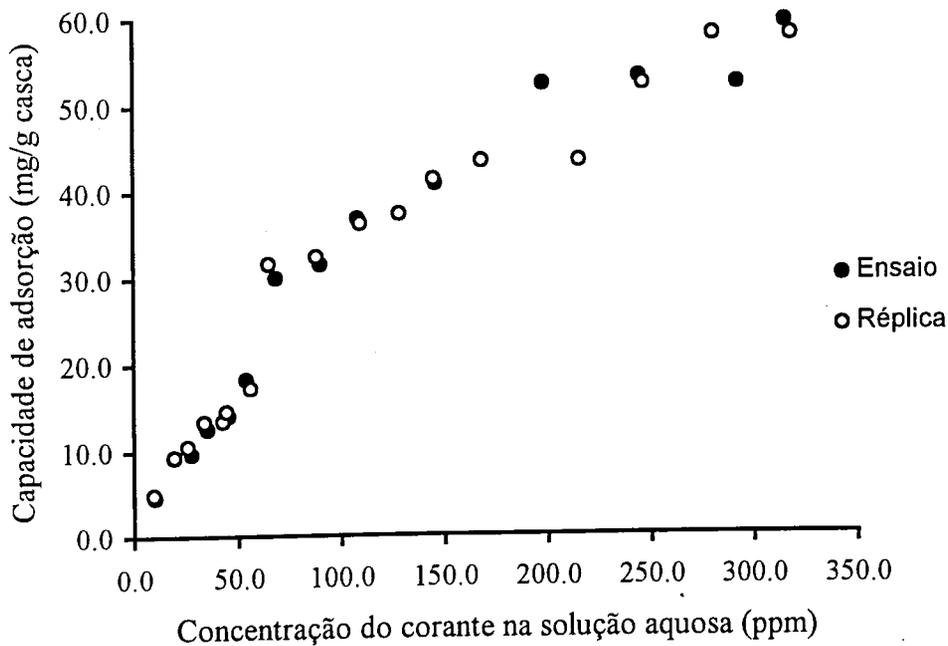


Figura 9.6 - Curva de equilíbrio correspondente à adsorção do corante em solução aquosa por casca de eucalipto, a pH inicial 2,50

As Figuras 9.3 a 9.6 mostram, na generalidade, boa reprodutibilidade dos resultados experimentais.

9.3.2 Modelos Matemáticos

A forma das curvas de equilíbrio para os diferentes pHs, sugeria que os modelos matemáticos que mais probabilidade teriam de se ajustar aos resultados experimentais seriam o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

- Modelo de Langmuir (ver 2.6)

A equação que representa a isotérmica de Langmuir é a seguinte:

$$q = \frac{K_L QC}{1 + K_L C} \quad (9.1)$$

sendo:

q - capacidade de adsorção (mg corante/g casca)

C - concentração do corante no equilíbrio (ppm ou mg/L)

Q - capacidade máxima (mg corante/g casca)

K_L - constante de Langmuir do equilíbrio de adsorção (L/mg)

- Modelo de Freundlich (ver 2.6)

A relação de Freundlich é expressa por:

$$q = K_F C^{1/n} \quad (9.2)$$

sendo:

q - capacidade de adsorção (mg corante/g casca)

C - concentração do corante no equilíbrio (ppm ou mg/L)

K_F - constante de Freundlich do equilíbrio de adsorção [(mg corante/g casca)/(mg corante/L)^{1/n}]

9.3.2.1 Ajuste do modelo de Langmuir linearizado

Seguidamente, apresenta-se a equação linearizada do modelo de Langmuir utilizada no traçado das rectas de ajuste.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{K_L Q} * \frac{1}{C} \quad (9.3)$$

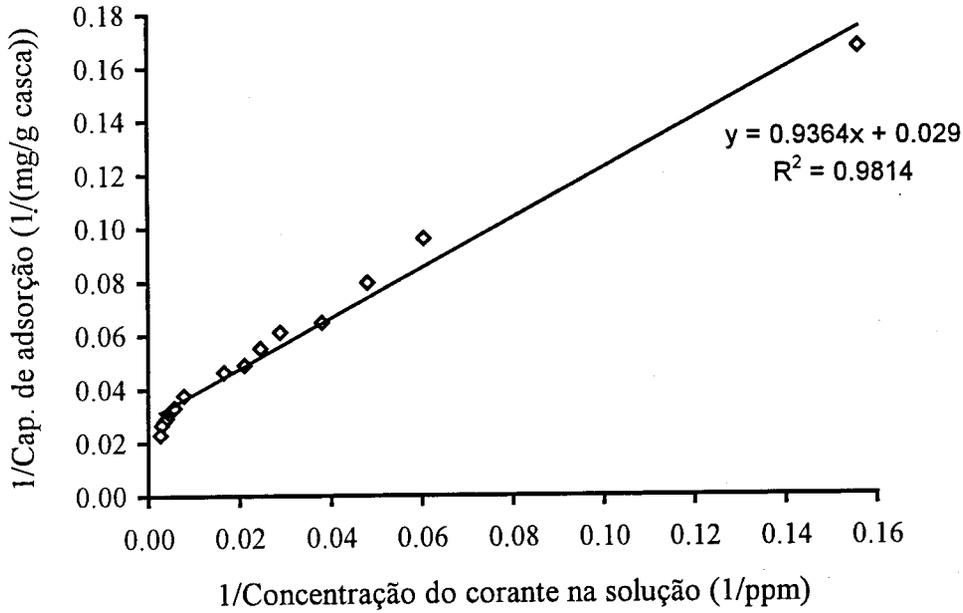


Figura 9.7 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,50

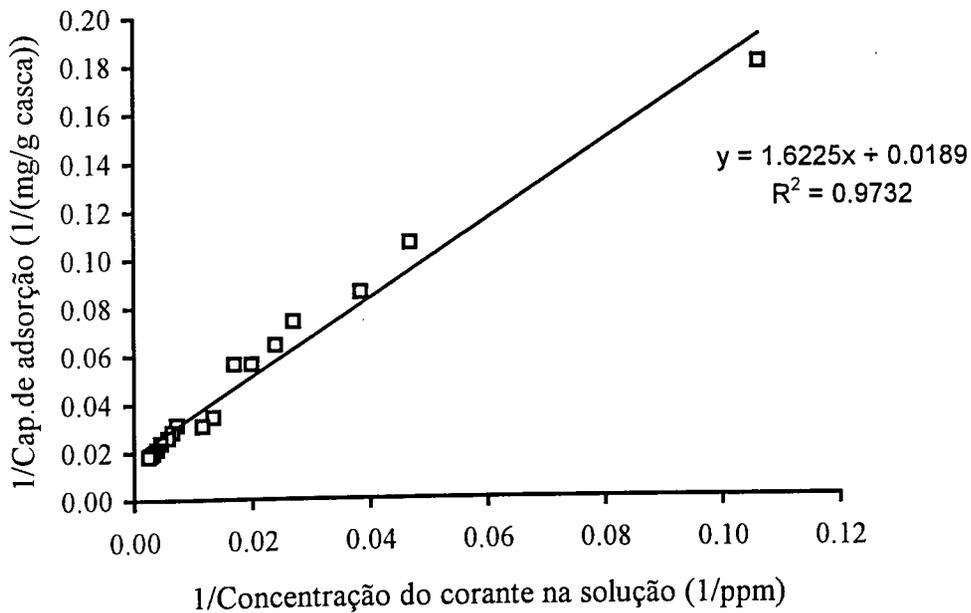


Figura 9.8 - Ajuste da curva de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,65

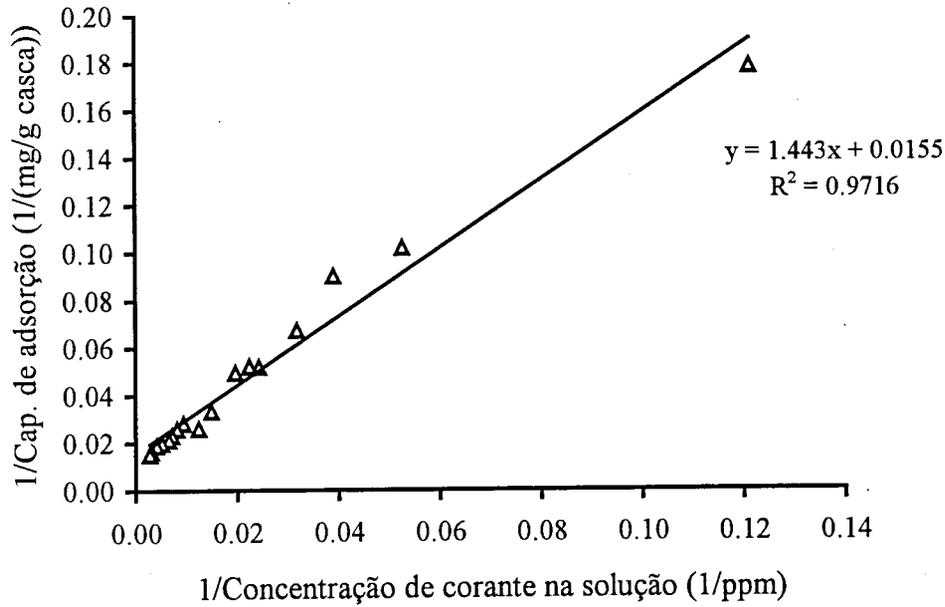


Figura 9.9 - Ajuste da linha de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 1,89

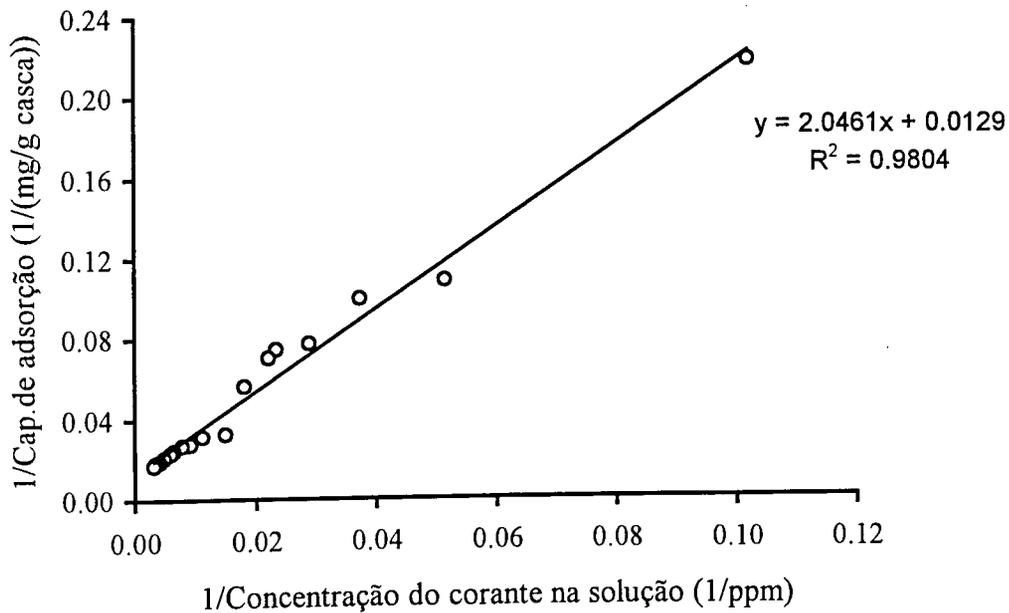


Figura 9.10 - Ajuste da linha de equilíbrio ao modelo de Langmuir na forma linearizada, para o pH inicial da solução de corante de 2,50

Os resultados da regressão linear estão expressos na Tabela 9.1.

Tabela 9.1 - Resultados da regressão linear aplicada ao modelo de Langmuir linearizado referente às Figuras 9.7, 9.8, 9.9 e 9.10

pH inicial	$[H^+]_{inicial}$ (mol/L)	1/Q (g casca/mg corante)	1/QK _L (g casca/L)	Coefficiente de correlação
1,50	0,0316	0,0290	0,9364	0,9907
1,65	0,0224	0,0189	1,6225	0,9865
1,89	0,0129	0,0155	1,4430	0,9857
2,50	0,0032	0,0129	2,0461	0,9902

9.3.2.2 Constantes do modelo de Langmuir

As constantes, Q e K_L, do modelo de Langmuir obtidas para cada um dos pHs estão explícitas na Tabela 9.2.

Tabela 9.2- Valores dos parâmetros do modelo de Langmuir

pH inicial	$[H^+]_{inicial}$ (mol/L)	Parâmetro	
		Q (mg corante/g casca)	K _L (L/mg corante)
1,50	0,0316	34,48	0,0310
1,65	0,0224	52,91	0,0116
1,89	0,0129	64,52	0,0107
2,50	0,0032	77,52	0,0063

Como se poderá verificar pelas rectas de ajuste (Figuras 9.7 a 9.10) e comprovar pelos respectivos coeficientes de correlação (Tabela 9.1) a equação de Langmuir mostrou boa concordância com os valores experimentais, enquanto o modelo de Freundlich não se ajustava de modo tão satisfatório aos resultados experimentais (os valores dos coeficientes de correlação variavam entre 0,9830 e 0,9857).

Da observação da Tabela 9.2 constata-se que, enquanto Q aumenta com o aumento do pH inicial, K_L diminui. Como consequência deste facto, a capacidade de adsorção vai ser influenciada em sentidos opostos por estes dois parâmetros.

9.3.2.3. Generalização do modelo de Langmuir

Depois de determinadas as constantes de Langmuir para cada pH inicial, decidiu-se tentar generalizar o modelo para o domínio em estudo, do pH 1,50 a 2,50. Para tal, tentou-se encontrar as equações que traduzissem o comportamento das constantes, Q e K_L em função do pH.

Dos vários ajustes tentados (exponencial, potência e logaritmo) os que resultaram melhor são os que a seguir se apresentam :

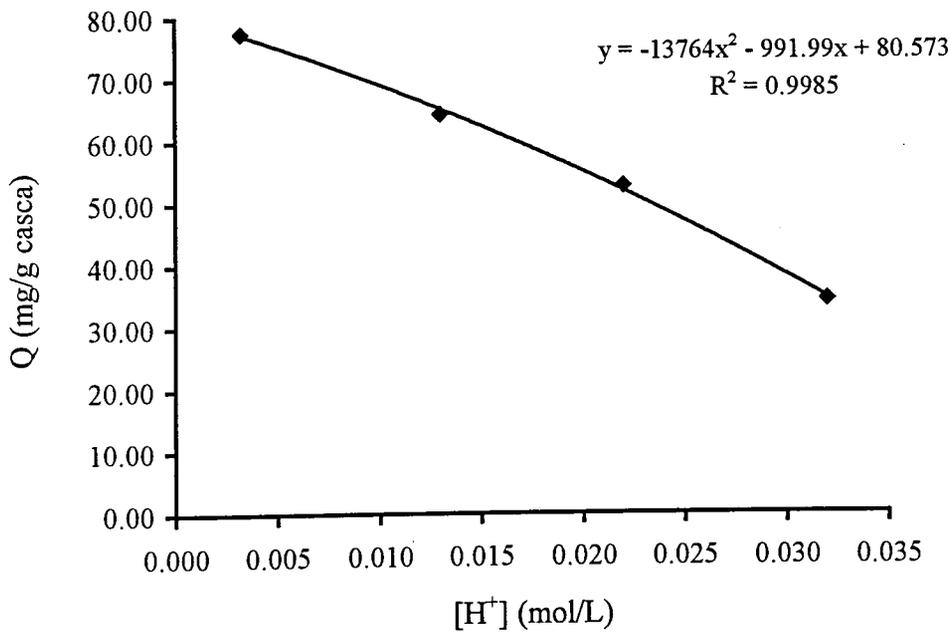


Figura 9.11 - Relação entre Q e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais

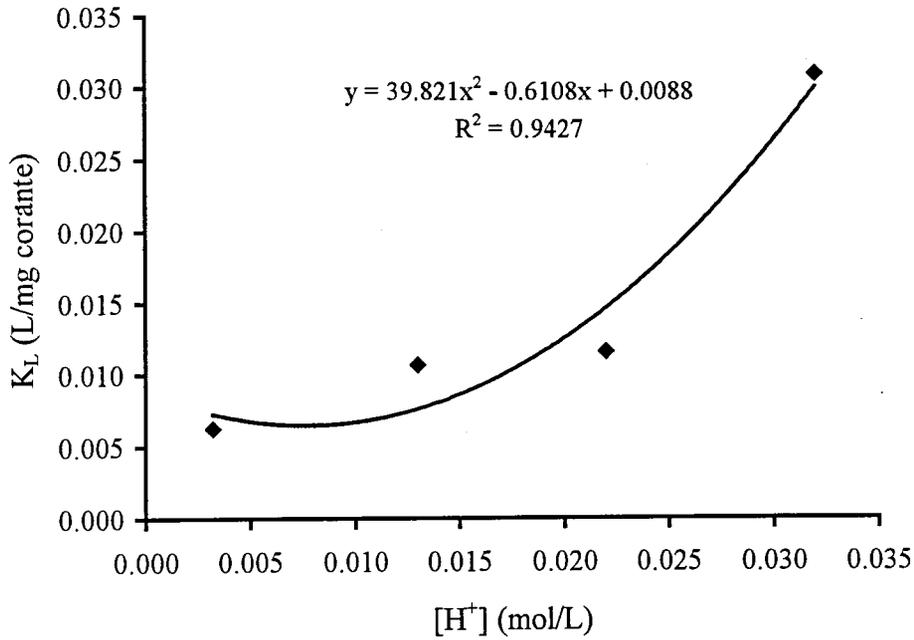


Figura 9.12 - Relação entre K_L e [H⁺] inicial. Ajuste dos valores experimentais

Obtiveram-se então as seguintes relações de Q e K_L com [H⁺]_{inicial} :

$$Q = -13764 [H^+]_i^2 - 991,99 [H^+]_i + 80,573 \quad (9.4)$$

$$K_L = 39,821 [H^+]_i^2 - 0,6108 [H^+]_i + 0,0088 \quad (9.5)$$

Substituindo as constantes do modelo de Langmuir pelas Equações 9.4 e 9.5, o modelo de Langmuir generalizado poderá ser representado da seguinte forma :

sendo:

$[H^+]_i$ - concentração hidrogeniónica inicial (mol/L)

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{-13764 [H^+]_i^2 - 991,99 [H^+]_i + 80,578} + \frac{1}{-54,81 \cdot 10^4 [H^+]_i^4 - 3,11 \cdot 10^4 [H^+]_i^3 + 3,69 \cdot 10^3 [H^+]_i^2 - 57,94 [H^+]_i + 0,71} \cdot \frac{1}{C} \quad (9.6)$$

As Figuras 9.13 a 9.16 permitem visualizar a diferença entre os valores experimentais, a recta de ajuste do modelo de Langmuir para o respectivo pH, e a recta de ajuste do modelo de Langmuir na forma generalizada.

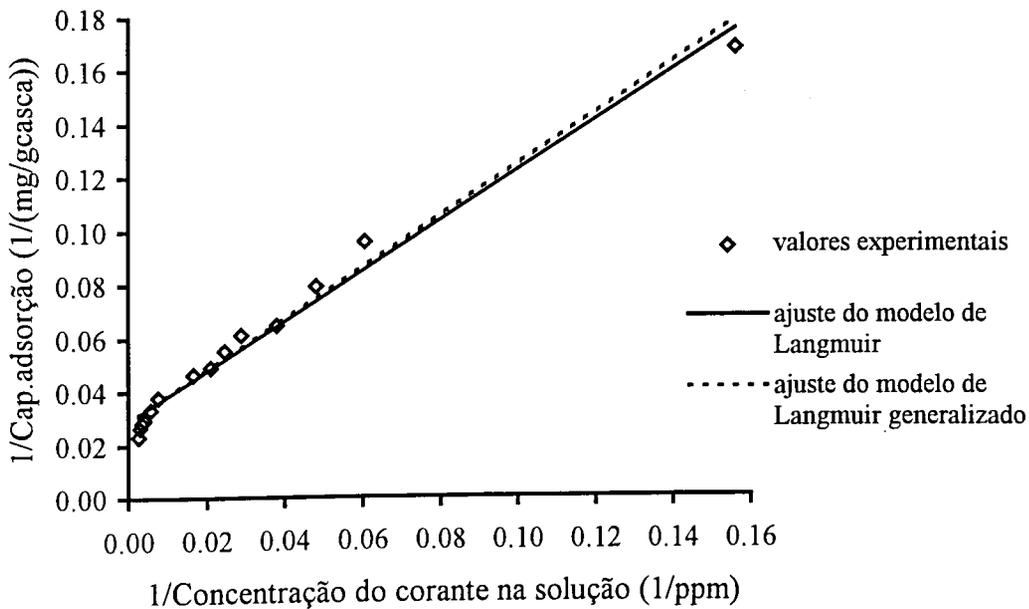


Figura 9.13 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,50

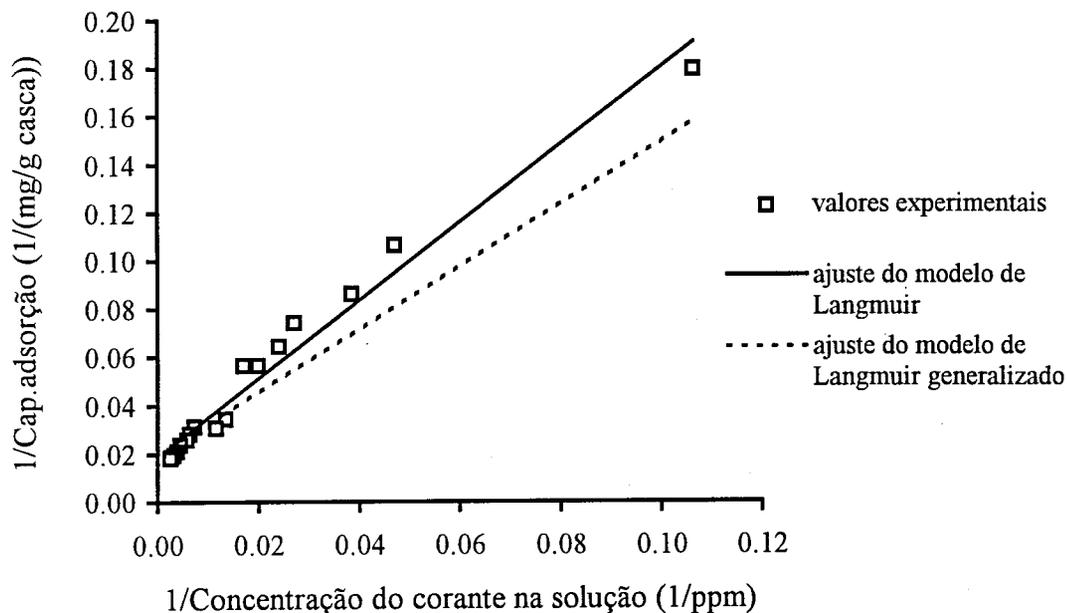


Figura 9.14 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,65

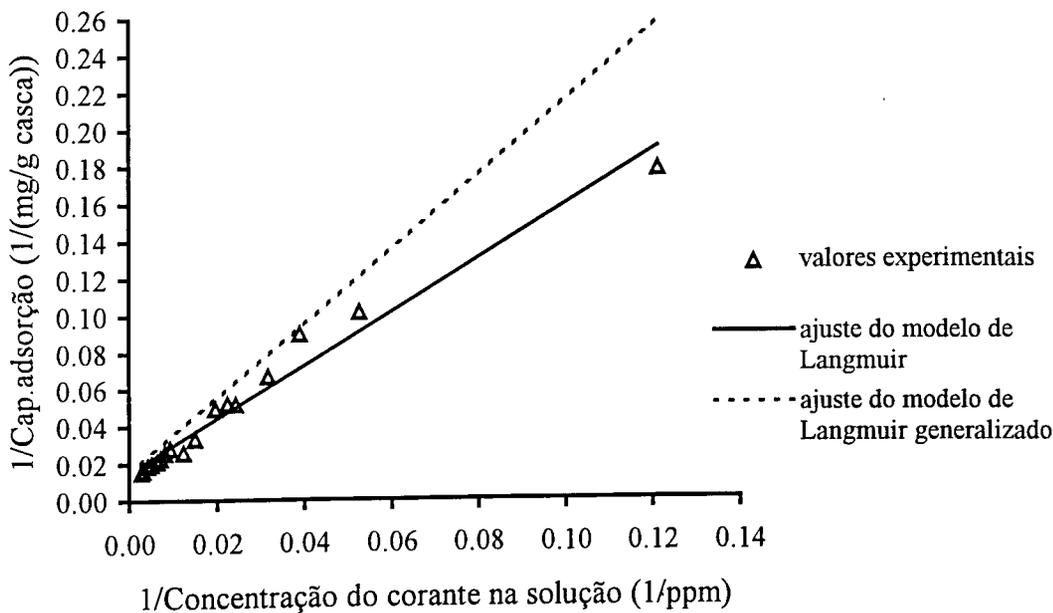


Figura 9.15 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,89

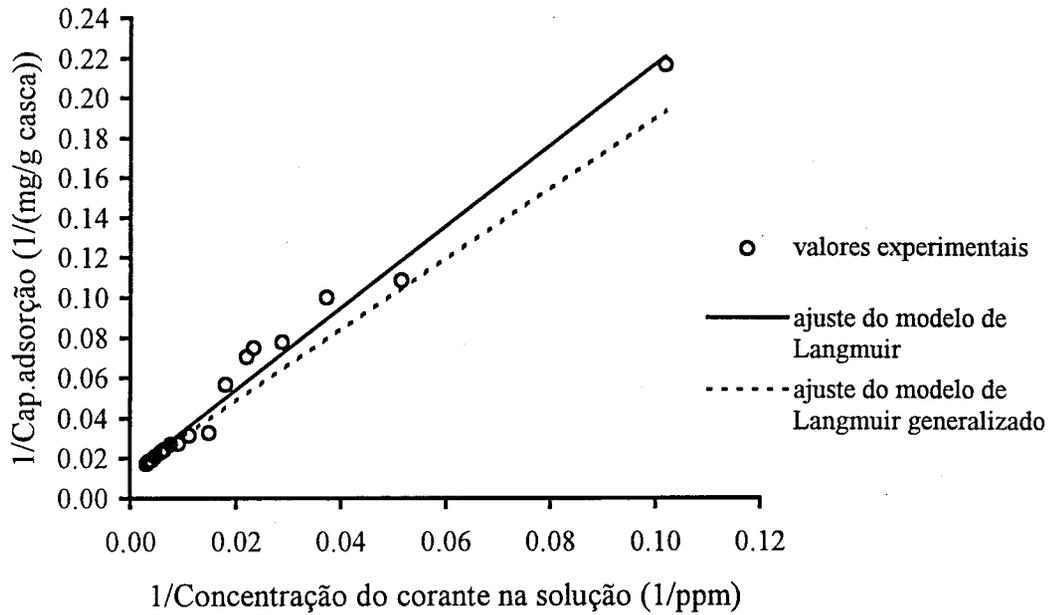


Figura 9.16 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 2,50

Uma vez que o critério visual de aceitação ou rejeição do ajuste do modelo não merece confiança, utilizou-se o critério dos intervalos de confiança. Como se pode ver no Apêndice D não se pôde aceitar o ajuste deste modelo generalizado.

9.3.2.4 Generalização do modelo de Langmuir para a gama de pH entre 1,50 e 1,89

Uma vez que não foi conseguida a generalização do modelo de Langmuir em toda a gama de pHs estudados, e como nas proximidades de pH igual a 1,89 havia a indicação de existência de um máximo, admitiu-se que poderia haver comportamentos diferentes para um e outro lado desse ponto. Atendendo-se a que para um dos lados só se dispunha duma isotérmica, para o valor de pH inicial igual a 2,50, enquanto que para o outro se dispunha de três isotérmicas, para pHs iniciais de 1,50, 1,65 e 1,89, resolveu-se tentar generalizar o modelo de Langmuir para as isotérmicas parametradas pelo pH inicial de 1,50, 1,65 e 1,89. Apresenta-se em seguida esse estudo.

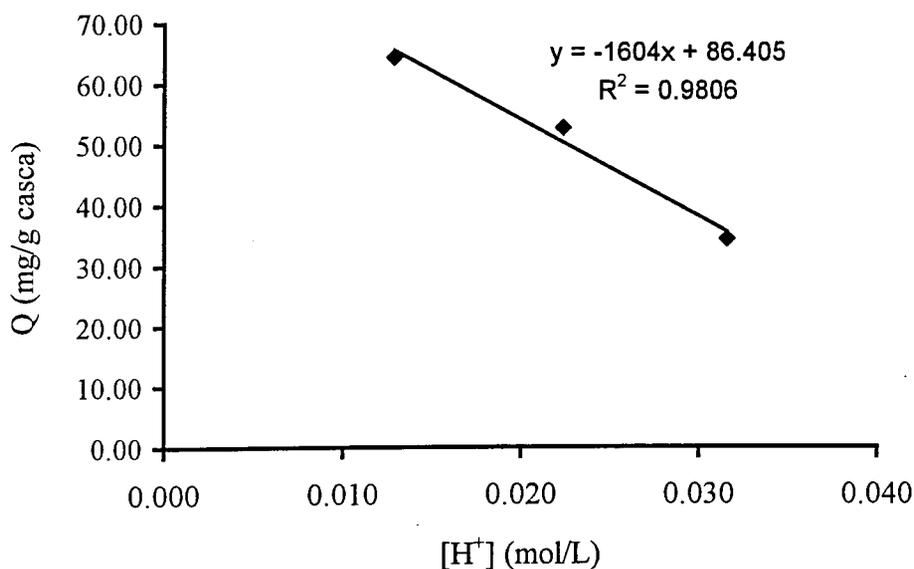


Figura 9.17 - Relação entre Q e [H⁺] inicial. Ajuste dos valores experimentais (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

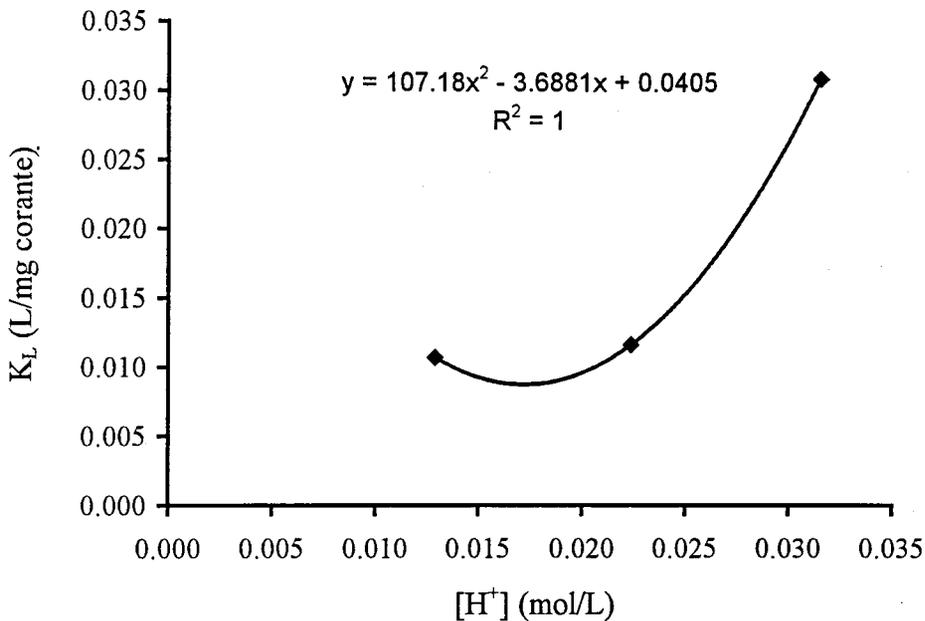


Figura 9.18 - Relação entre K_L e $[H^+]$ inicial. Ajuste dos valores experimentais (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

Obtiveram-se então as seguintes relações de Q e K_L com $[H^+]_{\text{inicial}}$:

$$Q = -1604 [H^+]_i + 86,405 \quad (9.7)$$

$$K_L = 107,18 [H^+]_i^2 - 3,6881 [H^+]_i + 0,0405 \quad (9.8)$$

Substituindo as constantes do modelo de Langmuir pelas Equações 9.7 e 9.8, o modelo de Langmuir generalizado poderá ser representado da seguinte forma :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{-1604[H^+]_i + 86,40} + \frac{1}{-171916,72[H^+]_i^3 + 15176,60[H^+]_i^2 - 383,63[H^+]_i + 3,50} * \frac{1}{C} \quad (9.9)$$

As Figuras 9.19 a 9.21 permitem visualizar a diferença entre os valores experimentais, a recta de ajuste do modelo de Langmuir para o respectivo pH, e a recta de ajuste do modelo de Langmuir na forma generalizada.

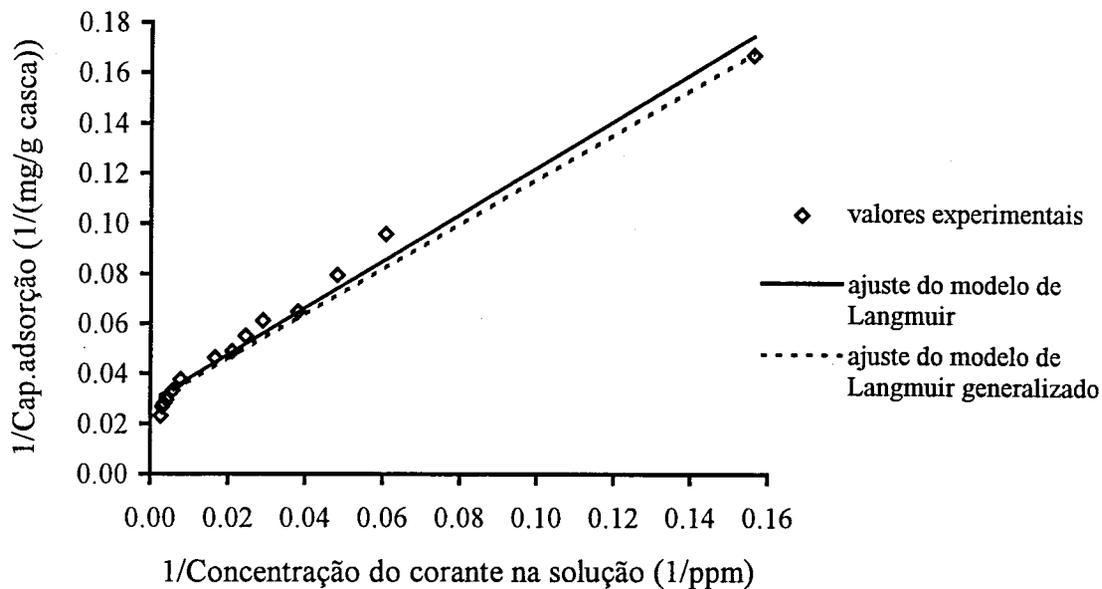


Figura 9.19 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,50 (correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

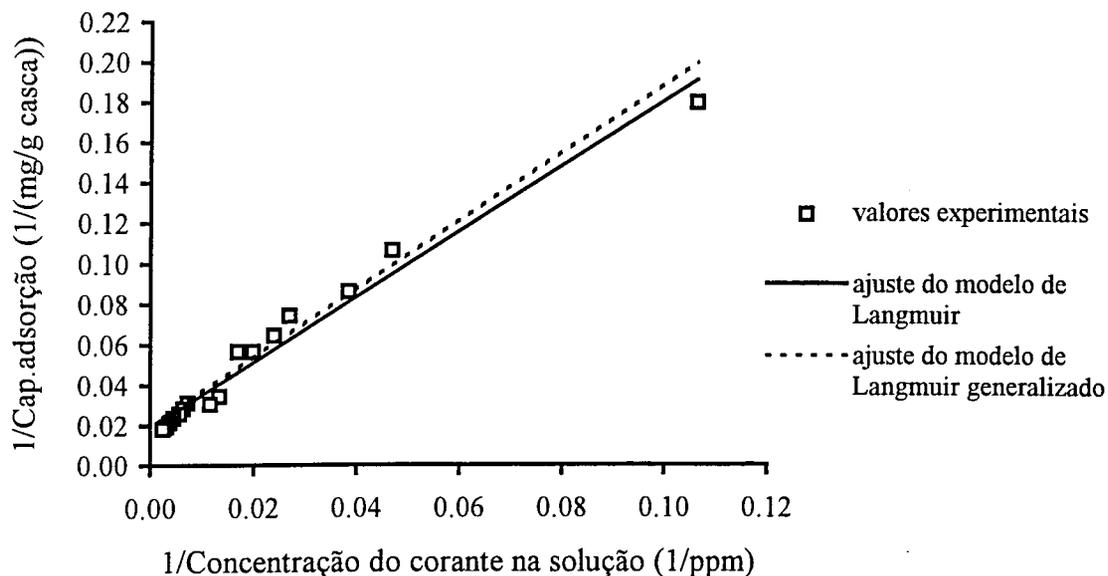


Figura 9.20 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,65 (correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

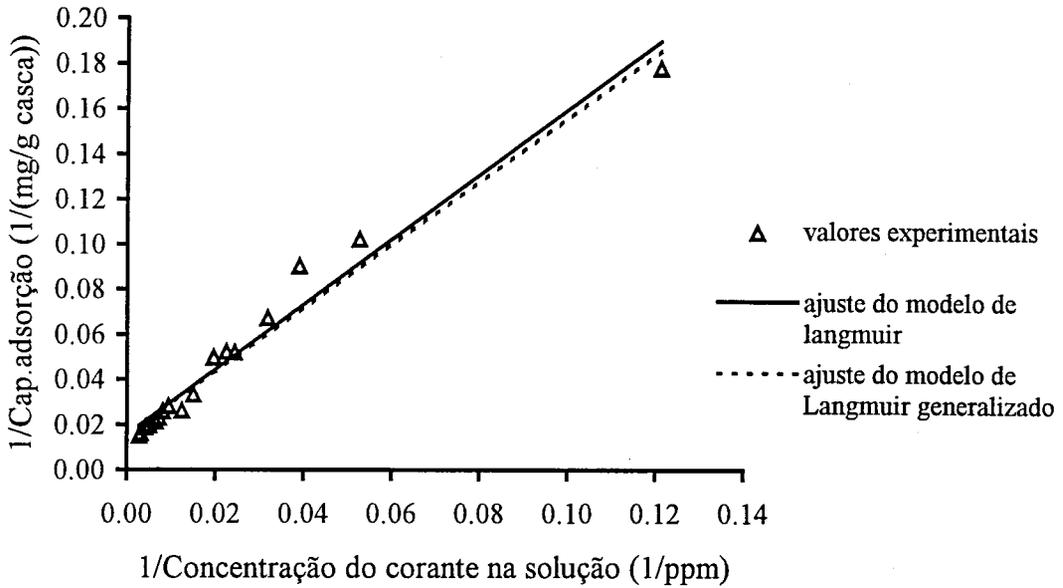


Figura 9.21 - Comparação dos diferentes ajustes para pH inicial 1,89 (correspondente ao ajuste generalizado para a gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

A utilização do teste de hipóteses (intervalos de confiança), para o nível de significância de 95%, permitiu aceitar o modelo:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{-1604[H^+]_i + 86,40} + \frac{1}{-171916,72[H^+]_i^3 + 15176,60[H^+]_i^2 - 383,63[H^+]_i + 3,50} * \frac{1}{C} \quad (9.9)$$

para descrever o comportamento da adsorção dentro do intervalo de pHs entre 1,50 e 1,89 (ver Apêndice D). Parece, portanto provável a hipótese de haver dois comportamentos diferentes para um e outro lado do pH correspondente ao valor máximo.

Para tentar localizar o valor de pH correspondente à capacidade máxima, usou-se a Figura 9.2 e leram-se para as concentrações de equilíbrio de 250 ppm e 350 ppm os correspondentes valores de capacidades em cada uma das isotérmicas. Obtiveram-se, portanto, dois conjuntos de pares de valores, $q = f([H^+]_i)$, os quais se ajustaram satisfatoriamente a um polinómio de grau dois, como se pode observar na Figura 9.22.

Fazendo $\frac{dq}{d[H^+]_i}$ e igualando a zero, determinou-se o valor de $[H^+]_i$ para o qual q era

máximo, obtendo-se valores correspondentes a pH 2,00 e 2,02 , para os conjuntos parametrados por concentração de equilíbrio igual a 250 ppm e a 350 ppm, respectivamente.

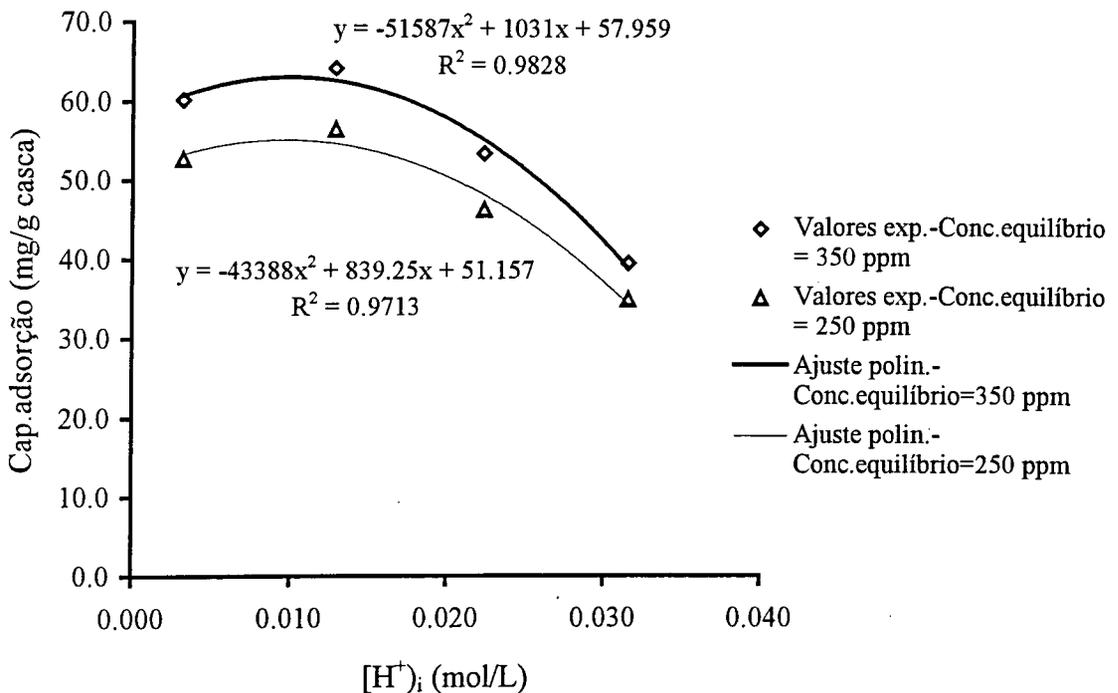


Figura 9.22 - Variação da capacidade de adsorção com $[H^+]_i$ para as concentrações de equilíbrio de 250 ppm e 350 ppm

As conclusões tiradas fazem-se com uma certa reserva pelo facto dos pHs iniciais e de equilíbrio não serem os mesmos, como se pode constatar da Figura seguinte :

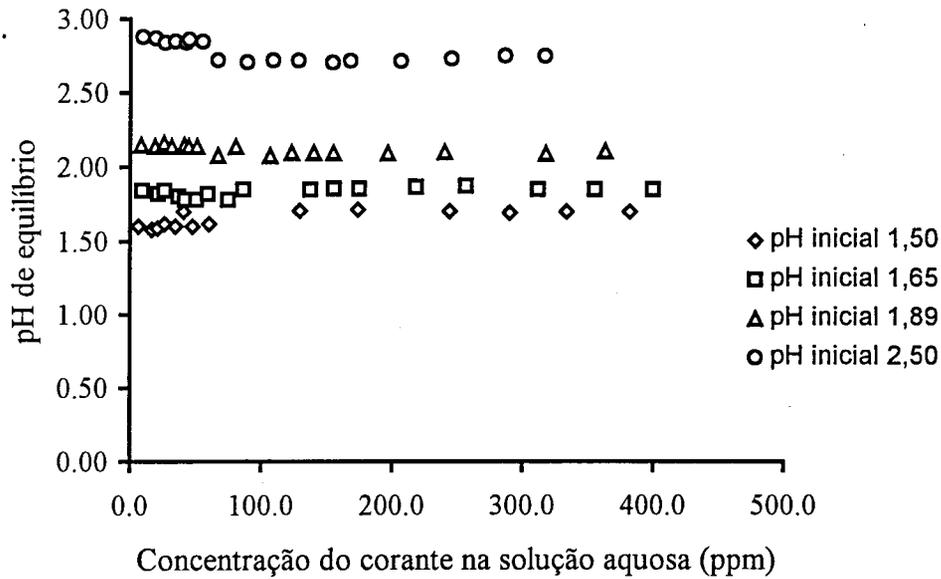


Figura 9.23 - Comparação dos diferentes pHs de equilíbrio com o respectivo pH inicial

Para que as conclusões viessem afectadas de maior certeza, o pH deveria ter sido mantido constante durante o processo de adsorção, o que implicaria um tempo experimental muito mais longo. Em futuros trabalhos poderão ser repetidas estas experiências fazendo controlo do pH, para confirmação das conclusões agora referidas. De qualquer modo parece poder concluir-se que a máxima capacidade que se pode conseguir será para valores de pH inicial nas proximidades de 2,0 e que variações pequenas neste parâmetro, para um e outro lado do valor máximo podem afectar fortemente a capacidade de adsorção.

10. Conclusões globais

Os tratamentos de activação da casca de eucalipto com n-butilamina em fase gasosa conduziram a resultados bastante encorajadores, porquanto se verificaram aumentos consideráveis da sua capacidade de adsorção (cerca de 88 e 38% para o Levafix E-4BA e Remazol BB, respectivamente). A optimização das condições operatórias, especialmente no que diz respeito ao caudal de ar de arraste e à natureza da amina, poderão levar a aumentos bastante mais substanciais. Relativamente aos tratamentos de activação em fase líquida os resultados obtidos revelaram um mérito demasiado escasso para incentivarem o seu prosseguimento.

O estudo das variáveis que descrevem o processo de adsorção do corante Remazol BB, utilizando a casca de eucalipto natural, permitiu concluir que todas as variáveis seleccionadas - concentração do corante (S), concentração do adsorvente (A), pH, concentração do cloreto de sódio (C) e temperatura (T) - tiveram influência significativa no processo, com importância decrescente, tal como se indica :

$$S > A > \text{pH} > C > T$$

De um modo geral, todas as interações tiveram influência significativa no processo de adsorção.

O estudo de equilíbrios de adsorção realizado para pHs iniciais de 1,50 , 1,65 , 1,89 e 2,50 , mantendo os outros parâmetros constantes, levou a concluir que a capacidade de adsorção aumentava com o aumento do pH inicial para valores deste entre 1,50 e 1,89, apresentando um valor inferior para o pH inicial de 2,50. Estudos feitos para localização do máximo, indicaram que este ocorre nas proximidades de pH inicial 2,0.

O modelo de Langmuir adaptou-se bem a cada uma das isotérmicas. Uma tentativa de generalização deste modelo para abranger as quatro isotérmicas não foi bem sucedida, tendo-se obtido, porém, um ajuste bastante satisfatório quando se considerou apenas o ramo da curva, capacidade de adsorção = $f([H^+]_i)$, correspondente aos pHs iniciais 1,50, 1,65 e 1,89. O ajuste para o outro ramo da curva não foi tentado por inexistência de dados experimentais suficientes.

De um modo geral, pode considerar-se a casca de eucalipto natural com boas potencialidades para funcionar como um adsorvente alternativo relativamente ao carvão activado. Num ensaio comparativo realizado com estes dois adsorventes em idênticas condições, obteve-se uma capacidade de adsorção da casca de cerca de metade. Como a casca activada revelou uma melhoria de capacidade relativamente à natural, abrem-se perspectivas muito promissoras para a utilização deste adsorvente à escala industrial, tanto mais que se trata de um resíduo vegetal bastante abundante no nosso país, cujo preço se pode considerar quase desprezável comparativamente com o do carvão activado.

Os resultados obtidos incentivam o prosseguimento desta investigação, uma vez que há ainda aspectos muito importantes que convém esclarecer.

Relativamente ao destino final a dar à casca de eucalipto “poluída”, surgem algumas possibilidades que, obviamente, deverão ser devidamente estudadas, como sejam, a sua utilização como fonte energética ou como condicionante do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEONAS, K.K, e LEONAS, M.L., Textile Process Waste Water Permits: An Update and Strategies, American Dyestuff Reports, Março 1994.
- [2] COOPER, P., Colour in Dyehouse Effluents, Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K., 1995.
- [3] ICI Colours Textile Dyes Technology Group, Introduction to the Environmental Brief, ICI Watercare, 1991.
- [4] COOPER, P., Removing Colour From Dyehouse Waste Waters-A Critical Review of Technology Available, JSDS, Vol. 109,pág 97-100, Março 1993.
- [5] STEENKEN, R.I., e KERNER, W.D., Decolorising Textile Effluents, JSDS, Vol. 108, Abril 1992.
- [6] YEH, Y.L.R., LIU, L.H.R., CHIU, H.M.e HUNG, Y.T., Comparative Study of Adsorption Capacity of Various Adsorbents for Treating Dye Wastewaters, Inter. J. Environmental Studies, Vol. 44, pág. 259-284, 1993.
- [7] COUPAL, B. e LALANCETTE, J.M., The Treatment of Waste Waters With Peat Moss, Water Research, Vol.10, pág. 1071-1076, 1976.
- [8] MICHELSEN, D.L., FULK, L.L, WOODBY, R.M. e BOARDMAN, G.D., Adsorptive and Chemical Pretreatment of Reactive Dye Discharges, ACS Symposium Series 518, Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, Washington DC, pág. 119-136, 1992.
- [9] LASZLO, J.A., Removing Acid Dyes from Textile Wastewater Using Biomass for Decolorization, American Dyestuff Reporter, Agosto 1994.
- [10] McKAY, G., RAMPRASAD, G. e MOWHI, P., Desorption and Regeneration of Dye Colours from Low-Cost Materials, Water Research, Vol. 21, pág. 375-377, 1987.
- [11] ABO-ELELA, S.I. e EL-DIB, M.A., Color Removal Via Adsorption on Wood Shaving, Science Total Environ., Vol. 66, pág. 269-273, 1987.

- [12] McKAY, G., EL. GEUNDI, M. e NASSAR, M.M., Equilibrium Studies During the Removal of Dyestuffs from Aqueous Solutions Using Bagasse Pith, *Water Research*, Vol. 21, pág. 1513-1520, 1987.
- [13] POOTS, V.J.P., McKAY, G. e HEALY, J.J., The Removal of Acid Dyes from Effluent Using Natural Adsorbents-II Wood, *Water Research*, Vol. 10, pág. 1067-1070, 1976.
- [14] HU, T.L., Sorption of Reactive Dyes by *Aeromonas* Biomass, *Water Science Technology*, Vol.26, pág. 357-366, 1992.
- [15] YOUSSEF, B.M., Adsorption of Acid Dyes by Cellulose Derivatives, *American Dyestuff Reporter*, Abril 1993.
- [16] HWANG, M.C. e CHEN, K.M., Removal of Color from Effluents Using Polyamide-Epichlorohydrin-Cellulose Polymer II. Use in Acid Dye Removal, *J. Appl. Polymer Science*, Vol.49, pág.975-989, 1993.
- [17] HWANG, M.C. e CHEN, K.M., Removal of Color from Effluents Using Polyamide-Epichlorohydrin-Cellulose Polymer II. Use in Anionic Dye Removal in a Batch Process, *J. Appl. Polymer Science*, Vol.50, pág.735-744, 1993.
- [18] GANGNEUX, A., WATTIEZ, D. e MARECHAL, E., Synthese et Etude de Celluloses Echangeuses d'ions. Leur Emploi dans L'épuration des Eaux Residuares de L'industrie Textile-I, *Europ. Pol. J.*, Vol.12, pág. 535-544, 1976.
- [19] ABD-EL-THALOUTH, I., KAMEL, M.M., HAGGAG, K. e EL-ZAWAHRY, M., Utilizing Sugar-Cane Bagasse Pulp and Carbamoyl Ethyl Derivatives As Direct Dye Adsorbent, *American Dyestuff Reporter*, pág. 36-41, Julho 1993.
- [20] ANTAL, M., EBRINGEROVÁ, A. e SIMKOVIC, I., New Aspects in Cationization of Lignocellulose Materials I. Preparation of Lignocellulose Materials Containing Quaternary Ammonium Groups, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 26, pág. 637-642, 1984.
- [21] BECKMANN, W. e SEWEKOW, U., Coloured Effluents of Reactive Dyestuffs: Problems and Methods to Solve them, *Textil Praxis International*, Abril 1991.
- [22] FREITAS, O.M.M., Remoção de Corantes Reactivos em Soluções Aquosas por Adsorção em Casca de Eucalipto, *Projecto de Estágio*, ISEP, 1995.
- [23] WEBER, *Physicochemical Process for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, 1972.

- [24] TELES DE VASCONCELOS, L.A.T.V., Lição sobre Adsorção em Interface Líquido-Sólido e Permuta Iônica, I.S.E.P., 1994.
- [25] TREYBALL, E.R., Mass-Transfer Operations, McGraw-Hill, 3ª Edição, 1980.
- [26] HINES, L.A.e MADDOX, R.N., Mass Transfer-Fundamentals and Applications, Prentice-Hall, 1985.
- [27] BAYER, Corantes Reactivos, Apontamentos Técnicos, 1991.
- [28] PINTO, D.F.O.P., Corantes Reactivos para as Fibras Celulósicas, 1991.
- [29] SHEVRE, R.N.e BRINK, J.A. Jr., Indústria de Processamentos Químicos, Guanabara Dois, 4ª Edição, Rio de Janeiro, 1977.
- [30] VASCONCELOS, L.A.T.V., Utilização da Casca de Pinheiro na Remoção de Metais Pesados em Águas Contaminadas, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1989.
- [31] VAN PUYVELDE, S., Removal of Heavy Metals in Aqueous Solution by Adsorption With Eucalyptus Bark-Study of the Variables That Influence the Adsorption Process, Katholieke Industriële Hogeschool Oost-Vlaanderen, Junho 1994.
- [32] HEMINGWAY, R.W., Organic Chemicals from Biomass, Irving S. Goldstein ed., CRC Press Boca Raton, 1981.
- [33] BROWNING, B.L.e KRIEGER, R.E., The Chemistry of Wood, Publishing Company.
- [34] PINTO, M.L.G.O.M., Desactivação de Catalisadores de Cracking, Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 1995.
- [35] BEÇA., C.J.G.G., VASCONCELOS, L.A.T.V.et al, Utilização de Desperdícios Vegetais Com ou Sem Tratamento na Depuração das Águas Residuais da Lavagem após Niquelagem dos Sectores de Tratamento da Superfície da Indústria Metalomecânica, Trabalho a ser submetido para publicação.
- [36] D'ÁVILA, J.S., MATOS, C.M. e CAVALCANTI, M.R., Heavy Metals Removal from Wastewater by Using Activated Peat, J. Science Technology, vol.26, nº 9-11, pág. 2309-2312, 1992.

- [37] SMITH, E.F. e MARK, H.B.Jr., Chemically Modified Peat as an Economical Means of Water Treatment, Toxicological and Environmental Chemistry Reviews, Vol. 2, pág.237-256, 1978.
- [38] MORGADO, R., Experimentação Factorial, Apontamentos Teóricos, Abril 1979.
- [39] ROBERT, E.M., Experimental Design, Chemical Engineering, Vol. 23, 1986.
- [40] BARKER, T.B., Quality by Experimental Design, Marcel Dekker, 2ª Ed., 1994.
- [41] FIÚZA, A., Apontamentos F.E.U.P., 1994.
- [42] SPIRIDINOV, V.P.e LOPATKIN, A.A., Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químicos, Editorial Mir Moscu, 1973.

APÊNDICE A

COMPLEMENTOS RELATIVOS À CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

• Resultados referentes à determinação da superfície específica da casca de eucalipto:

Tabela A.1 - Valores relativos ao gráfico da Figura 4.3

RELATIVE PRESSURE	PRESSURE (mmHg)	VOL ADSORBED (cc/g STP)	ELAPSED TIME (HR:MN)	SATURATION PRESS. (mmHg)
			0:49	2.513
0.0016	0.004	0.0006	1:02	
0.0023	0.006	0.0013	1:06	
0.0060	0.015	0.0058	1:17	
0.0099	0.025	0.0112	1:27	
0.0298	0.075	0.0331	1:39	
0.0490	0.123	0.0462	1:46	
0.0683	0.172	0.0568	1:52	
0.0796	0.200	0.0629	1:59	
0.1004	0.252	0.0721	2:05	
0.1185	0.298	0.0794	2:10	
0.1385	0.348	0.0866	2:15	
0.1589	0.399	0.0936	2:21	
0.1799	0.452	0.0999	2:26	
0.2004	0.504	0.1060	2:32	
0.2286	0.575	0.1139	2:38	
0.2591	0.651	0.1217	2:43	
0.3015	0.758	0.1322	2:51	
0.3523	0.885	0.1432	2:59	
0.3988	1.002	0.1530	3:06	
0.4521	1.136	0.1643	3:15	
0.4986	1.253	0.1741	3:22	

Tabela A.2 - Valores relativos ao gráfico da Figura 4.4

RELATIVE PRESSURE	VOL ADSORBED (cc/g STP)	$1/[VA(P_0/P - 1)]$
0.0490	0.0462	1.114068
0.1004	0.0721	1.548492
0.1385	0.0866	1.855440
0.1799	0.0999	2.194779
0.2286	0.1139	2.602404
0.3015	0.1322	3.265829

- Resultados referentes à determinação da densidade, volume total de intrusão, área total dos poros, diâmetro médio dos poros e porosidade

Tabela A 3 - Valores relativos à determinação da densidade verdadeira

Run#	Volume cm ³	Deviation cm ³	Density g/cm ³	Deviation g/cm ³	Elapsed Time (h:m:s)
1	1.1423	0.0004	1.5408	-0.0006	0:08:23
2	1.1429	0.0010	1.5400	-0.0014	0:11:22
3	1.1427	0.0009	1.5402	-0.0012	0:14:21
4	1.1415	-0.0003	1.5418	0.0004	0:17:23
5	1.1415	-0.0003	1.5418	0.0004	0:20:28
6	1.1414	-0.0004	1.5419	0.0005	0:23:31
7	1.1414	-0.0004	1.5419	0.0005	0:26:37
8	1.1415	-0.0004	1.5419	0.0005	0:29:42
9	1.1415	-0.0004	1.5419	0.0005	0:32:47
10	1.1416	-0.0002	1.5417	0.0003	0:35:51

Average Volume: 1.1418 cm³
 Average Density: 1.5414 g/cm³

Standard Deviation: 0.0006 cm³
 Standard Deviation: 0.0008 g/cm³

Tabela A.4 - Valores relativos aos gráficos das Figuras 4.5 e 4.6

PRESSURE psia	PORE DIAMETER A	MEAN DIAMETER A	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	CUMULATIVE PORE AREA sq-m/g
1.27	1426178	1426178	0.0000	0.0000	0.000
1.78	1018947	1222563	0.0310	0.0310	0.001
2.25	803420	911184	0.0609	0.0298	0.002
2.84	636357	719888	0.0909	0.0300	0.004
3.39	533074	584715	0.1116	0.0207	0.005
4.05	447091	490083	0.1317	0.0201	0.007
4.87	371598	409345	0.1519	0.0202	0.009
5.68	318309	344954	0.1681	0.0162	0.011
6.49	278895	298602	0.1819	0.0138	0.013
7.69	235223	257059	0.1995	0.0175	0.015
9.21	196391	215807	0.2196	0.0202	0.019
10.90	165947	181169	0.2383	0.0187	0.023
13.36	135414	150681	0.2619	0.0236	0.030
16.03	112827	124120	0.2832	0.0213	0.036
18.58	97324	105075	0.3003	0.0170	0.043
21.65	83525	90425	0.3176	0.0173	0.051
24.53	73730	78628	0.3318	0.0142	0.058
25.61	70629	72180	0.3358	0.0041	0.060
30.86	58603	64616	0.3531	0.0173	0.071
40.23	44961	51782	0.3833	0.0302	0.094
50.29	35962	40462	0.4058	0.0225	0.116
60.71	29793	32878	0.4248	0.0190	0.140
70.48	25663	27728	0.4389	0.0140	0.160
80.43	22488	24075	0.4499	0.0110	0.178
92.05	19649	21068	0.4607	0.0108	0.199
102.34	17672	18661	0.4684	0.0077	0.215
122.95	14710	16191	0.4811	0.0127	0.247
142.42	12700	13705	0.4897	0.0086	0.272
160.55	11265	11982	0.4959	0.0062	0.292
184.02	9828	10547	0.5028	0.0069	0.318
203.50	8888	9358	0.5074	0.0046	0.338
251.12	7202	8045	0.5176	0.0102	0.389
301.59	5997	6600	0.5259	0.0084	0.439
353.39	5118	5558	0.5333	0.0073	0.492
402.19	4497	4808	0.5406	0.0073	0.553
453.32	3990	4243	0.5492	0.0087	0.634
504.11	3588	3789	0.5575	0.0083	0.722
550.58	3285	3436	0.5636	0.0061	0.793
657.72	2750	3017	0.5710	0.0074	0.891
813.53	2223	2487	0.5765	0.0055	0.979
1008.17	1794	2009	0.5810	0.0045	1.060
1300.29	903	1349	0.5817	0.0107	1.087
1600.01	604	754	0.5866	0.0043	1.046
2000.26	482	528	0.5898	0.0032	1.039
2500.75	382	417	0.6021	0.0153	2.110

Continuação da Tabela A.4

PRESSURE psia	PORE DIAMETER A	MEAN DIAMETER A	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	CUMULATIVE PORE AREA sq-m/g
5999.91	301	332	0.6041	0.0020	2.355
6988.41	259	280	0.6057	0.0016	2.580
7994.24	226	243	0.6072	0.0015	2.824
9016.40	201	213	0.6087	0.0015	3.108
12984.39	139	170	0.6129	0.0043	4.113
14976.38	121	130	0.6153	0.0023	4.830
16987.04	106	114	0.6176	0.0023	5.650
19987.53	90	98	0.6209	0.0033	6.991
24946.69	73	81	0.6261	0.0052	9.531
29942.34	60	66	0.6316	0.0055	12.830
29471.17	61	61	0.6316	0.0000	12.830
28984.83	62	62	0.6316	0.0000	12.830
28472.49	64	63	0.6316	0.0000	12.830
27981.49	65	64	0.6316	0.0000	12.830
25085.31	72	68	0.6316	0.0000	12.830
20088.63	90	81	0.6316	0.0000	12.830
16071.63	113	101	0.6316	0.0000	12.830
10030.95	180	146	0.6316	0.0000	12.830
5029.62	360	270	0.6316	0.0000	12.830
998.30	1812	1086	0.6268	-0.0047	12.656
483.48	3741	2776	0.6231	-0.0038	12.601
97.93	18469	11105	0.5985	-0.0246	12.513
49.23	36742	27606	0.5691	-0.0294	12.470

APÊNDICE B

ESTUDOS RELATIVOS AO CAPÍTULO 8

Neste Apêndice são descritas as experimentações relativas ao estudo da influência da relação inicial massa de corante/massa de casca (X) na capacidade de adsorção, sendo também apresentados os respectivos resultados e discussão.

B.1. Planejamento experimental (1ª e 2ª séries)

Planearam-se duas séries de experiências, nas quais se variava a relação massa de corante / massa de casca, alterando em cada uma delas a concentração do corante e da casca no sistema, por adição de diferentes volumes de água, mantendo X_1 e X_2 constantes.

B.1.1 Procedimento experimental (1ª e 2ª séries)

Realizaram-se 2 séries de ensaios, utilizando duas relações diferentes: 500 ppm corante / 5 g de casca / L solução e 100 ppm corante / 20 g de casca / L solução.

1ª série: 500 ppm / 5g casca / L solução ($X_1=100$ mg corante/g casca)

- i) Pesou-se 0,50g de casca (base seca) para matrasses de 250 mL, aos quais se adicionou:
 - a) 100 mL de corante 500 ppm
 - b) 100 mL de corante 500 ppm + 25 mL de H₂O destilada
 - c) 100 mL de corante 500 ppm + 50 mL de H₂O destilada
 - d) 100 mL de corante 500 ppm + 75 mL de H₂O destilada
 - e) 100 mL de corante 500 ppm + 100 mL de H₂O destilada

- ii) Tapou-se cada um dos matrasses e procedeu-se aos ensaios de adsorção, colocando os matrasses na estufa à temperatura de 25°C e 70 rpm.
- iii) Após o tempo de contacto necessário ao equilíbrio, retiram-se da estufa e filtram-se as suspensões utilizando papéis de filtro Whatman-Ref. 500-A, e lê-se a absorvância de cada uma das soluções, o que permite conhecer a respectiva concentração e calcular as capacidades de adsorção. A capacidade de adsorção foi calculada a partir do valor da Absorvância não corrigida, A_f , (havendo adsorção do papel de filtro, o valor da Absorvância "real" da solução de corante será superior a esse) e do valor da Absorvância corrigida, A , (este último valor resultou de uma correcção, pois a Absorvância da solução após filtração foi relacionada com a Absorvância "real" como se mostrou na Fig. 7.2, Cap. 7 Controlo Experimental)

2ª série: 100 ppm / 20g de casca / L solução ($X_2=5$ mg corante/g casca)

- i) Pesou-se 0,20g de casca (base seca) para matrasses de 250 mL, adicionando separadamente a cada um deles:
 - a) 100 mL de corante 100 ppm
 - b) 100 mL de corante 100 ppm + 25 mL de H₂O destilada
 - c) 100 mL de corante 100 ppm + 50 mL de H₂O destilada
 - d) 100 mL de corante 100 ppm + 75 mL de H₂O destilada
 - e) 100 mL de corante 100 ppm + 100 mL de H₂O destilada

Procedeu-se como em ii) e iii) correspondentes à 1ª série.

B.1.2 Resultados correspondentes às 1ª e 2ª séries

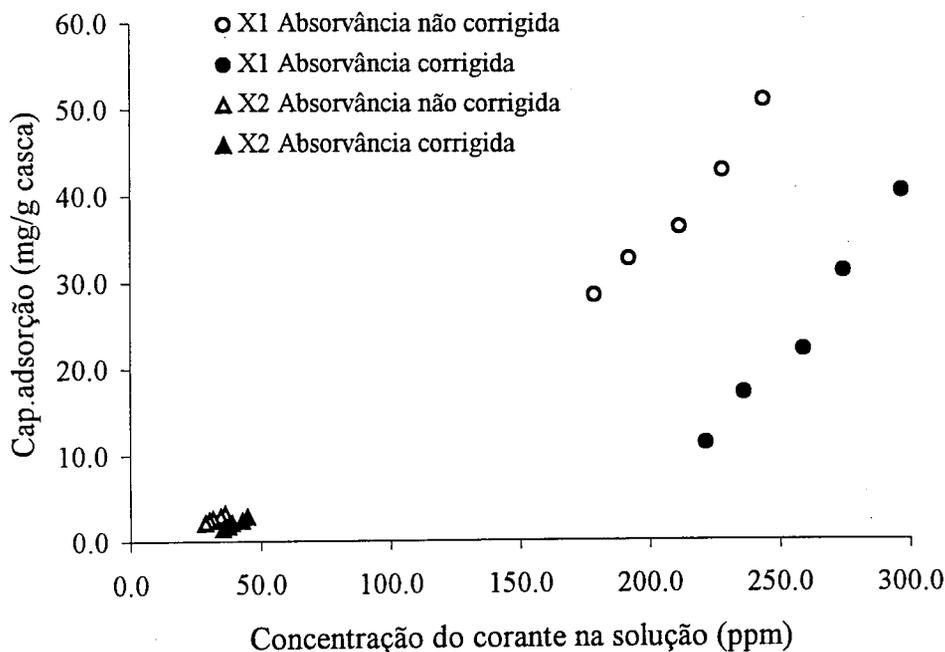


Figura B.1- Capacidades de adsorção correspondentes a X_1 e a X_2 .

Uma vez que os resultados obtidos para cada uma das relações se encontravam tão distanciados (relações usadas também bastante afastadas: $X_1=100$ mg corante/g casca e $X_2=5$ mg corante/g casca) houve necessidade de conhecer outros valores intermédios, para se poder garantir se pertencem ao não à mesma população e por isso, se a relação massa de corante / massa de casca é um parâmetro que influencia a adsorção.

B.2. Planeamento experimental (3ª e 4ª séries)

Assim, mantendo a relação massa de casca / massa de corante planeou-se nova série de ensaios mas partindo agora de soluções de corante menos concentradas, 250 ppm e 100 ppm e menor quantidade de casca, 2,50g e 1,00g, respectivamente, por litro de solução. A relação massa de corante / massa de casca continuaria a ser a usada na 1ª série dos ensaios

anteriormente realizados (500 ppm de corante / 5g de casca / L de solução) pretendendo-se assim comparar melhor os resultados obtidos usando as duas relações diferentes.

Na realidade, a relação não se manteve relativamente a 500 ppm de corante/ 5g de casca/ L solução, porque as soluções iniciais de corante não eram 250 ppm e 100 ppm, mas sim 294,4 e 118,2 ppm., o que era irrelevante tendo em vista a finalidade das experiências.

B.2.1 Procedimento experimental (3ª e 4ª séries)

3ª série: 294,4 ppm / 2,5g casca / L solução(X₃)

- i) Pesou-se 0,25g de casca (base seca) para matrasses de 250 mL, adicionando separadamente a cada um deles:
- 100 mL de corante 294,2 ppm
 - 100 mL de corante 294,2 ppm + 25 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 294,2 ppm + 50 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 294,2 ppm + 75 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 294,2 ppm + 100 mL de H₂O destilada

Procedeu-se como em ii) e iii) da 1ª série de ensaios, mas utilizando apenas os valores correspondentes às Absorvâncias corrigidas.

4ª série: 118,2 ppm / 1g casca / L solução (X₄)

- i) Pesou-se 0,10g de casca (base seca) para matrasses de 250 mL, adicionando separadamente a cada um deles:
- 100 mL de corante 118,2 ppm
 - 100 mL de corante 118,2 ppm + 25 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 118,2 ppm + 50 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 118,2 ppm + 75 mL de H₂O destilada
 - 100 mL de corante 118,2 ppm + 100 mL de H₂O destilada

Procedeu-se como em ii) e iii) da 3ª série de ensaios.

B.2.2 Resultados de todas as séries (utilizando valores de Absorvância corrigida)

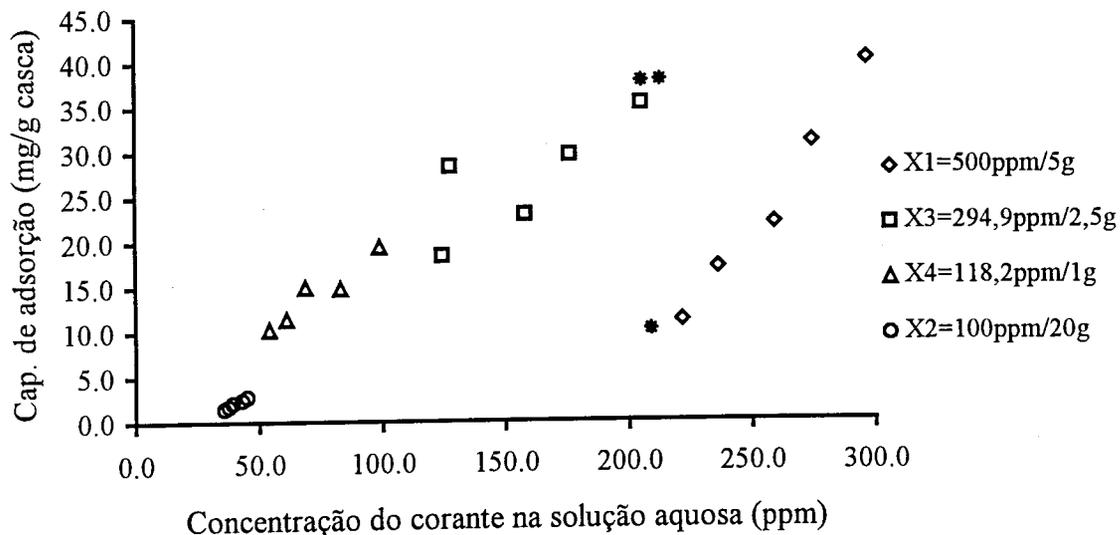


Figura B.2.- Capacidade de adsorção para as diferentes relações, X

B.3 Análise dos Resultados

A Figura B.2 permitiu verificar que a relação X não influenciava a adsorção do corante. Obtiveram-se capacidades de adsorção diferentes quando para a mesma relação X se variava a concentração do soluto e do adsorvente no sistema. Por outro lado permitiu constatar que para condições operatórias semelhantes (250 ppm/2,5 g (*) e 294,9 ppm/2,5 g (* *)) os valores de equilíbrio são muito diferentes, que nitidamente não pertencem à mesma população, o que levou a levantar a hipótese de não ser válida a relação entre a Absorvância após filtração e a Concentração "real" da solução de corante que se estava a utilizar.

Este facto levou a que se fizessem novos estudos, no que diz respeito ao controlo experimental, chegando-se à conclusão que para haver confiança nos resultados não se poderia utilizar filtros de papel como meio filtrante (Cap. 7 - Controlo Experimental)

B.4 Planeamento experimental (utilização de filtros de fibra de vidro Whatman GF/A)

Pelo facto apontado em B.3 houve necessidade de repetir as experiências, procedendo como em B.1.1, mas utilizando como meio filtrante filtros de fibra de vidro Whatman GF/A (não se procedeu a qualquer correcção, uma vez que o filtro de vidro não retinha corante após filtração). As duas relações utilizadas foram 461,2 ppm/5,00 g, 230,5 ppm/2,50 g e 92,2 ppm/1,00 g, correspondentes à primeira relação, e 92,2 ppm/5,00 g, correspondente à segunda relação.

B.4.1 Resultados obtidos

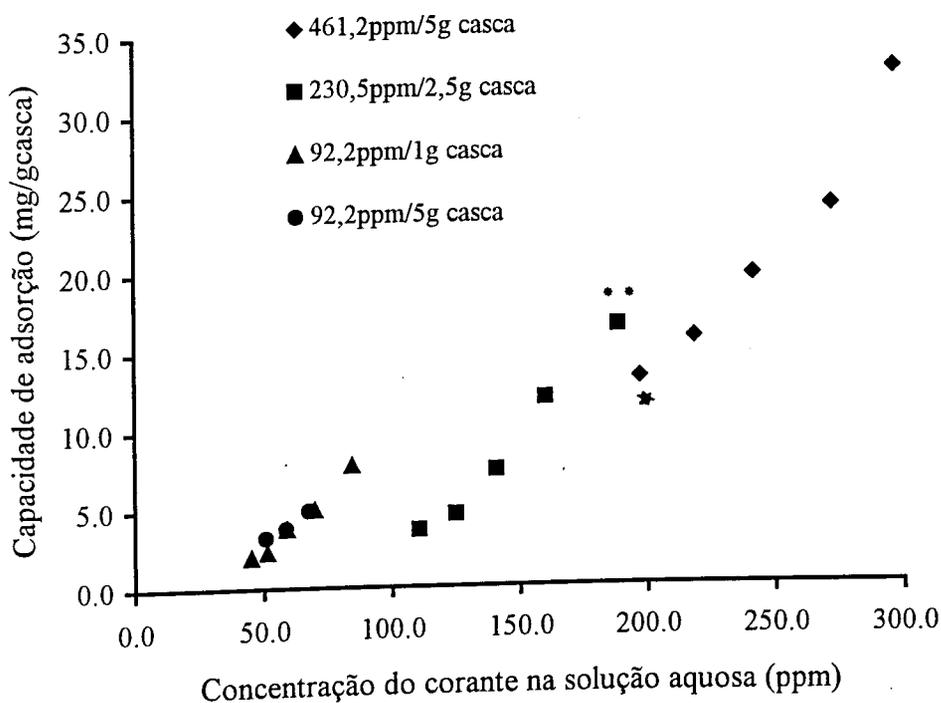


Figura B.3.- Capacidade de adsorção para duas relações diferentes, X

B.4.2 Análise dos resultados

Como se pode constatar, neste caso, os valores de equilíbrio obtidos correspondentes a condições operatórias idênticas (230,6 ppm/2,5 g (*) e 230,5 ppm/2,5 g (* *)) podem considerar-se pertencentes à mesma população.

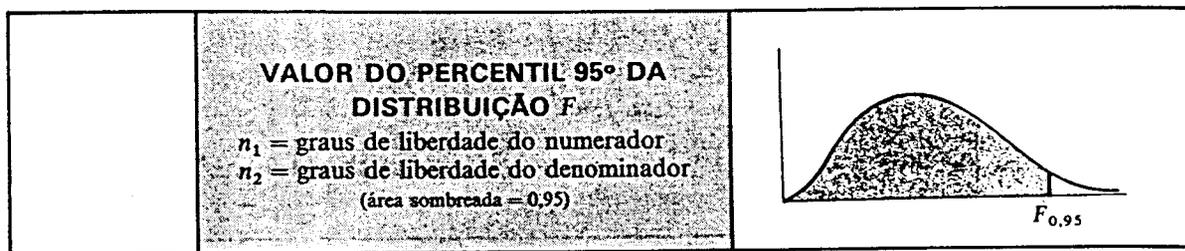
B.5. Conclusões

Com efeito, a análise da Figura B.3 permitiu concluir que a relação X não influenciou a capacidade de adsorção, pois mantendo a relação inicial, mas variando a concentração do corante e da casca, por sucessivas diluições, as capacidades de adsorção variaram. Por este facto, estes dois factores puderam ser estudados independentemente.

APÊNDICE C

INFORMAÇÃO RELATIVA AO ESTUDO DA EXPERIMENTAÇÃO FACTORIAL

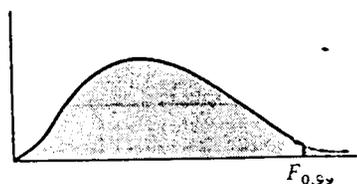
Tabela C.1 - Valor do percentil 95° da distribuição de F



$n_1 \backslash n_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	16	20	30	40	50	100	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	238,9	243,9	246,3	248,0	250,1	251,1	252,2	253,0	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,43	19,45	19,46	19,46	19,47	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,85	8,74	8,69	8,66	8,62	8,60	8,58	8,56	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,84	5,80	5,75	5,71	5,70	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,60	4,56	4,50	4,46	4,44	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,92	3,87	3,81	3,77	3,75	3,71	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,49	3,44	3,38	3,34	3,32	3,28	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,20	3,15	3,08	3,05	3,03	2,98	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,98	2,93	2,86	2,82	2,80	2,76	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,82	2,77	2,70	2,67	2,64	2,59	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,70	2,65	2,57	2,53	2,50	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,60	2,54	2,46	2,42	2,40	2,35	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,77	2,60	2,51	2,46	2,38	2,34	2,32	2,26	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,44	2,39	2,31	2,27	2,24	2,19	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,39	2,33	2,25	2,21	2,18	2,12	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,33	2,28	2,20	2,16	2,13	2,07	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,29	2,23	2,15	2,11	2,08	2,02	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,25	2,19	2,11	2,07	2,04	1,98	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,21	2,15	2,07	2,02	2,00	1,94	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,18	2,12	2,04	1,99	1,96	1,90	1,84
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,13	2,07	1,98	1,93	1,91	1,84	1,78
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	2,09	2,03	1,94	1,89	1,86	1,80	1,73
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	2,05	1,99	1,90	1,85	1,82	1,76	1,69
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,29	2,12	2,02	1,96	1,87	1,81	1,78	1,72	1,65
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,27	2,09	1,99	1,93	1,84	1,79	1,76	1,69	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,18	2,00	1,90	1,84	1,74	1,69	1,66	1,59	1,51
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,13	1,95	1,85	1,78	1,69	1,63	1,60	1,52	1,44
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,10	1,92	1,81	1,75	1,65	1,59	1,56	1,48	1,39
70	3,98	3,13	2,74	2,50	2,35	2,23	2,07	1,89	1,79	1,72	1,62	1,56	1,53	1,45	1,35
80	3,96	3,11	2,72	2,48	2,33	2,21	2,05	1,88	1,77	1,70	1,60	1,54	1,51	1,42	1,32
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,30	2,19	2,03	1,85	1,75	1,68	1,57	1,51	1,48	1,39	1,28
150	3,91	3,06	2,67	2,43	2,27	2,16	2,00	1,82	1,71	1,64	1,54	1,47	1,44	1,34	1,22
200	3,89	3,04	2,65	2,41	2,26	2,14	1,98	1,80	1,69	1,62	1,52	1,45	1,42	1,32	1,19
400	3,86	3,02	2,62	2,39	2,23	2,12	1,96	1,78	1,67	1,60	1,49	1,42	1,38	1,28	1,13
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,64	1,57	1,46	1,40	1,32	1,24	1,00

Obtida em: G. W. Snedecor e W. G. Cochran, *Statistical Methods* (6.ª edição 1967), Imprensa da Universidade de Estado de Iowa, Ames, Iowa, com autorização dos autores e do editor.

Tabela C.2 - Valor do percentil 99º da distribuição de F

	<p>VALOR DO PERCENTIL 99º DA DISTRIBUIÇÃO F</p> <p>n_1 = graus de liberdade para o numerador n_2 = graus de liberdade para o denominador (área sombreada = 0,99)</p>	 <p style="text-align: right;">$F_{0,99}$</p>
--	---	--

$n_1 \backslash n_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	16	20	30	40	50	100	∞
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6106	6169	6208	6258	6286	6302	6334	6366
2	98,49	99,01	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,42	99,44	99,45	99,47	99,48	99,48	99,49	99,50
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,41	27,49	27,05	28,63	26,69	26,50	26,41	26,35	26,23	26,12
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,37	14,15	14,02	13,83	13,74	13,69	13,57	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	9,89	9,68	9,55	9,38	9,29	9,24	9,13	9,02
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,10	7,72	7,52	7,39	7,23	7,14	7,09	6,99	6,88
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,47	6,27	6,15	5,98	5,90	5,85	5,75	5,65
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,67	5,48	5,36	5,20	5,11	5,06	4,96	4,86
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,47	5,11	4,92	4,80	4,64	4,56	4,51	4,41	4,31
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,06	4,71	4,52	4,41	4,25	4,17	4,12	4,01	3,91
11	9,05	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,74	4,40	4,21	4,10	3,94	3,86	3,80	3,70	3,60
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,50	4,16	3,98	3,86	3,70	3,61	3,56	3,46	3,36
13	9,07	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,30	3,96	3,78	3,67	3,51	3,42	3,37	3,27	3,16
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46	4,14	3,80	3,62	3,51	3,34	3,26	3,21	3,11	3,00
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,00	3,67	3,48	3,36	3,20	3,12	3,07	2,97	2,87
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	3,89	3,55	3,37	3,25	3,10	3,01	2,96	2,86	2,75
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,79	3,45	3,27	3,16	3,00	2,92	2,86	2,76	2,65
18	8,28	6,01	5,09	4,58	4,25	4,01	3,71	3,37	3,19	3,07	2,91	2,83	2,78	2,68	2,57
19	8,18	5,93	5,01	4,50	4,17	3,94	3,63	3,30	3,12	3,00	2,84	2,76	2,70	2,60	2,49
20	8,10	5,85	4,94	4,43	4,10	3,87	3,56	3,23	3,05	2,94	2,77	2,69	2,63	2,53	2,42
22	7,94	5,72	4,82	4,31	3,99	3,76	3,45	3,12	2,94	2,83	2,67	2,58	2,53	2,42	2,31
24	7,82	5,61	4,72	4,22	3,90	3,67	3,36	3,03	2,85	2,74	2,58	2,49	2,44	2,33	2,21
26	7,72	5,53	4,64	4,14	3,82	3,59	3,29	2,96	2,77	2,66	2,50	2,41	2,36	2,25	2,13
28	7,64	5,45	4,57	4,07	3,76	3,53	3,23	2,90	2,71	2,60	2,44	2,35	2,30	2,18	2,06
30	7,56	5,39	4,51	4,02	3,70	3,47	3,17	2,84	2,66	2,55	2,38	2,29	2,24	2,13	2,01
40	7,31	5,18	4,31	3,83	3,51	3,29	2,99	2,66	2,49	2,37	2,20	2,11	2,05	1,94	1,81
50	7,17	5,06	4,20	3,72	3,41	3,18	2,88	2,56	2,39	2,26	2,10	2,00	1,94	1,82	1,68
60	7,08	4,98	4,13	3,65	3,34	3,12	2,82	2,50	2,32	2,20	2,03	1,93	1,87	1,74	1,60
70	7,01	4,92	4,08	3,60	3,29	3,07	2,77	2,45	2,28	2,15	1,98	1,88	1,82	1,69	1,53
80	6,96	4,88	4,04	3,56	3,25	3,04	2,74	2,41	2,24	2,11	1,94	1,84	1,78	1,65	1,49
100	6,90	4,82	3,98	3,51	3,20	2,99	2,69	2,36	2,19	2,06	1,89	1,79	1,73	1,59	1,43
150	6,81	4,75	3,91	3,44	3,14	2,92	2,62	2,30	2,12	2,00	1,83	1,72	1,66	1,51	1,33
200	6,76	4,71	3,88	3,41	3,11	2,90	2,60	2,28	2,09	1,97	1,79	1,69	1,62	1,48	1,28
400	6,70	4,66	3,83	3,36	3,06	2,85	2,55	2,23	2,04	1,92	1,74	1,64	1,57	1,42	1,19
∞	6,64	4,60	3,78	3,32	3,02	2,80	2,51	2,18	1,99	1,87	1,69	1,59	1,52	1,36	1,00

Obtida em: G. W. Snedecor e W. G. Cochran, *Statistical Methods* (6.ª edição 1967), Imprensa da Universidade de Estado de Iowa, Ames, Iowa, com autorização dos autores e do editor

APÊNDICE D

COMPLEMENTOS RELATIVOS AO CAPÍTULO 9

A) Estudo para aceitação ou rejeição do ajuste do modelo generalizado (Eq. 9.6) aos valores experimentais obtidos para as várias isotérmicas

No estudo deste modelo obteve-se uma série de valores calculados Y frente a uma série de valores experimentais X. Marcando esses valores num sistema de eixos coordenados (x,y), quanto mais próximos forem os valores calculados dos valores experimentais menos a sua representação se afastará duma recta de coeficiente angular 1 passando pela origem dos eixos.

Se se fizer sobre o conjunto de valores Y, X uma regressão linear, é possível concluir quanto ao ajuste ou não do modelo aos valores experimentais.

A dependência teórica, se houver um perfeito ajuste do modelo, será:

$$Y = \alpha + \beta X. \quad (D.1)$$

com: $\alpha = 0$

$\beta = 1$

Seja a dependência obtida na regressão linear representada por:

$$Y = a + b X \quad (D.2)$$

utilizando a grandeza aleatória t com distribuição de Student calculou-se [42] :

$$t(a) = \frac{a - \alpha}{S(a)} \quad (D.3)$$

$$t(b) = \frac{b - \beta}{S(b)} \quad (D.4)$$

sendo:

S(a)- erro padrão da ordenada na origem

S(b) - erro padrão do coeficiente angular

Os valores encontrados foram seguidamente confrontados com os valores da tabela de distribuição de Student para o nível de significância de 95% ou 97,5% e (N-2) graus de liberdade. Os valores obtidos constam da Tabela D.1.

Tabela D.1 - Resultados das regressões lineares feitas sobre os valores Y e X obtidos no ajuste generalizado às várias isotérmicas

Isotérmica (pH _{inicial})	Coefficiente correlação (r)	Ordenada na origem (a)	Declive (b)	t(a)	t(b)	t (Student) (95%)
1,50	0,9906	0,0001	1,0071	0,0370	0,1770	2,1788
1,65	0,9864	0,0050	0,7874	2,2727	-6,5088	2,1315 2,4899 (97,5%)
1,89	0,9857	-0,0044	1,3563	1,1579	5,9500	2,1315
2,50	0,9901	0,0027	0,8536	1,1304	-4,6923	1,1315

Como se pode verificar pela Tabela D.1 só é possível aceitar com segurança o ajuste correspondente à isotérmica em que o valor do pH inicial é 1,50 (t(a), t(b) < t(Student)).

Este teste de hipóteses (t de Student), poderia ter sido conduzido de uma outra forma, tal como em seguida se mostra, levando, obviamente, aos mesmos resultados.

Frequentemente surge a necessidade de estimar os pontos que se afastam da lei linear geral. Esta estimativa poderá ser feita através do intervalo de confiança para a função. O intervalo de confiança será calculado, para ambos os lados da recta correspondente aos

valores experimentais, pelo método dos mínimos quadrados, e indica os limites nos quais se devem encontrar os pontos experimentais, para que a dependência que se estuda se possa considerar linear.

No presente caso, compararam-se os valores do coeficiente angular e da ordenada na origem da dependência teórica, que se sabia ser 1e 0, respectivamente, com os valores do intervalo de confiança destes parâmetros para o caso da dependência obtida na regressão linear, para a probabilidade fiducial de 95% e 97,5%. Na Tabela D.2 encontram-se os valores dos parâmetros experimentais a e b e os intervalos de confiança para 95% e 97,5%. Os resultados obtidos, tal como já foi referido, levam às mesmas conclusões retiradas da Tabela D.1.

Tabela D.2 - Intervalos de confiança para os parâmetros ordenada na origem e declive

Isotérmica $pH_{inicial}$	Ordenada na origem (a)	Intervalo de confiança		Declive (b)	Intervalo de confiança	
		95%	97,5%		95%	97,5%
1,50	0,0001	-0,0058 a 0,0061		1,0071	0,9198 a 1,0944	
1,65	0,0050	0,0003 a 0,0098	-0,0005 a 0,0100	0,7874	0,7154 a 0,8593	0,7033 a 0,8715
1,89	-0,0044	-0,0125 a 0,0037	-0,0139 a 0,0050	1,3563	1,2286 a 1,4840	1,207 a 1,505
2,50	0,0027	-0,0023 a 0,0076	-0,0031 a 0,0085	0,8536	0,7871 a 0,9201	0,0085 a 0,9313

B) Estudo para aceitação ou rejeição do ajuste do modelo generalizado (Eq. 9.9), correspondente à gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89, aos valores experimentais obtidos para as várias isotérmicas

Verificando que os intervalos de confiança correspondentes à ordenada na origem e ao coeficiente angular da dependência prática continham os respectivos valores da dependência teórica, o ajuste generalizado para a gama de pH inicial referida pôde ser aceite. Na Tabela D.3 encontram-se os valores dos parâmetros experimentais a e b e os intervalos de confiança para o nível de significância de 95%.

Tabela D.3 - Intervalos de confiança para os parâmetros ordenada na origem e declive (gama de pH inicial entre 1,50 e 1,89)

Isotérmica pH _{inicial}	Coeficiente correlação (r)	Ordenada na origem (a)	Intervalo de confiança	Declive (b)	Intervalo de confiança
			95%		95%
1,50	0,9906	0,0011	-0,0045 a 0,0066	0,9465	0,8644 a 1,0285
1,65	0,9865	0,0015	-0,0046 a 0,0076	1,0175	0,9245 a 1,1106
1,89	0,9857	0,0014	-0,0043 a 0,0071	0,9514	0,8619 a 1,0410

Tabela D.4 - Tabela de distribuição de Student [42]

Valores de $t_p(f)$

f	p						
	0,50	0,25	0,10	0,05	0,025	0,01	0,005
1	1,00000	2,4142	6,3138	12,706	25,452	63,657	127,32
2	0,81650	1,6036	2,9200	4,3027	6,2053	9,9248	14,089
3	0,76489	1,4226	2,3534	3,1825	4,1765	5,8409	7,4533
4	0,74070	1,3444	2,1318	2,7764	3,4954	4,6041	5,5976
5	0,72669	1,3009	2,0150	2,5706	3,1634	4,0321	4,7733
6	0,71756	1,2733	1,9432	2,4469	2,9687	3,7074	4,3168
7	0,71114	1,2543	1,8946	2,3646	2,8412	3,4995	4,0293
8	0,70639	1,2403	1,8595	2,3060	2,7515	3,3554	3,8325
9	0,70272	1,2297	1,8331	2,2622	2,6850	3,2498	3,6897
10	0,69981	1,2213	1,8125	2,2281	2,6338	3,1693	3,5814
11	0,69745	1,2145	1,7959	2,2010	2,5931	3,1058	3,4966
12	0,69548	1,2089	1,7823	2,1788	2,5600	3,0545	3,4284
13	0,69384	1,2041	1,7709	2,1604	2,5326	3,0123	3,3725
14	0,69242	1,2001	1,7613	2,1448	2,5096	2,9768	3,3257
15	0,69120	1,1967	1,7530	2,1315	2,4829	2,9467	3,2860
16	0,69013	1,1937	1,7459	2,1199	2,4729	2,9208	3,2520
17	0,68919	1,1910	1,7396	2,1098	2,4581	2,8982	3,2225
18	0,68837	1,1887	1,7341	2,1009	2,4450	2,8784	3,1966
19	0,68763	1,1866	1,7291	2,0930	2,4334	2,8609	3,1737
20	0,68696	1,1848	1,7247	2,0860	2,4231	2,8453	3,1534
21	0,68635	1,1831	1,7207	2,0796	2,4138	2,8314	3,1352
22	0,68580	1,1816	1,7171	2,0739	2,4055	2,8188	3,1188
23	0,68531	1,1802	1,7139	2,0687	2,3979	2,8073	3,1040
24	0,68485	1,1789	1,7109	2,0639	2,3910	2,7969	3,0905
25	0,68443	1,1777	1,7081	2,0595	2,3846	2,7874	3,0782
26	0,68405	1,1766	1,7056	2,0555	2,3788	2,7787	3,0669
27	0,68370	1,1757	1,7033	2,0518	2,3734	2,7707	3,0565
28	0,68335	1,1748	1,7011	2,0484	2,3685	2,7633	3,0469
29	0,68304	1,1739	1,6991	2,0452	2,3638	2,7564	3,0380
30	0,68276	1,1731	1,6973	2,0423	2,3596	2,7500	3,0298
40	0,68066	1,1673	1,6839	2,0211	2,3289	2,7045	2,9712
60	0,67862	1,1616	1,6707	2,0003	2,2991	2,6603	2,9146
120	0,67656	1,1559	1,6577	1,9799	2,2699	2,6174	2,8599
∞	0,67449	1,1503	1,6449	1,9600	2,2414	2,5758	2,8070



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



000007801