

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO



**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS USANDO RESÍDUOS
INDUSTRIAIS E ADSORVENTES NATURAIS DE BAIXO CUSTO**

Filomena Maria Ramos Rebelo

Licenciada em Engenharia Química pela
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente

Realizada sob orientação do Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura
da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Março de 2000

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Rui Boaventura agradeço a atenção prestada, realçando os seus valiosos conselhos e contributos na realização deste trabalho.

Pela colaboração e amizade, o meu agradecimento a todas as pessoas com quem convivi diariamente no Laboratório de Poluição do Departamento de Engenharia Química da FEUP. Destaco a colaboração da Eng^a Sónia Figueiredo, nomeadamente no acompanhamento prestado ao longo do trabalho experimental e na concessão do programa informático para modelização dos ensaios de adsorção realizados em coluna.

Ao Doutor José Miguel Loureiro, um agradecimento sincero pelo seu contributo no que respeita à modelização dos ensaios em contínuo.

Agradeço os esclarecimentos prestados pelo Eng^o Daniel Oliveira Pinto nomeadamente quanto ao modo de preparação das soluções de corante e outros assuntos relacionados com a indústria têxtil.

As informações relativas aos corantes e auxiliares de tingimento utilizados foram gentilmente cedidas pela Dr^a Maria Teresa de Matos, da Ciba, e pela Eng^a Goretti Quinaz, da Dystar.

No que respeita ao fornecimento dos diversos materiais adsorventes várias pessoas estiveram envolvidas, nomeadamente, Eng^a Adelaide Alves e Eng^o Miguel Nogueira, da Euroresinas, Eng^o Castro Lemos da G.M.A – Gestão do Meio Ambiente, Lda, Eng^o Fonseca de Almeida, do Laboratório de Resíduos Sólidos – FEUP, e Doutora Cidália Botelho, do Departamento de Engenharia Química – FEUP.

Relativamente à caracterização físico-química dos adsorventes, o meu agradecimento ao Eng^o António Ribeiro, Doutora Vera Mata, Doutora Arminda Alves e Eng^a Manuela Correia.

Pela amizade, compreensão e colaboração, à minha família, à Melita e, em especial, ao Nando.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo principal avaliar a possibilidade de utilização de resíduos industriais e materiais naturais de baixo custo na remoção de cor, por adsorção, de efluentes de tinturarias têxteis.

Numa primeira fase, realizaram-se ensaios em "batch" com os seguintes materiais: três tipos de lamas residuais da produção de resinas melamínicas e ureicas, designadas por Lama 1, Lama 2 e Lama 3, dois tipos de lava vulcânica, Lava 1 e Lava 2, granulados obtidos por cozedura de cinzas de carvão e lamas de acetileno, com e sem gesso, e escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU).

Seleccionaram-se, para os referidos ensaios, os corantes reactivos Verde Cibacrone T3G-E e Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial, directos Verde Solophenyle BLE 155% e Turquesa Solophenyle BRLE 400%, catiónico Azul Astrazon FGRL 200% e metal-complexo Azul Lanaset 2R.

Dos resultados obtidos verifica-se serem as lamas residuais e as escórias de incineração de RSU os adsorventes que apresentam melhor afinidade para os corantes em estudo, à excepção do catiónico. De destacar as elevadas eficiências de remoção de cor obtidas com a Lama 3.

Para os ensaios posteriores, nomeadamente determinação de isotérmicas de adsorção e ensaios em contínuo, seleccionaram-se os corantes reactivo Verde Cibacrone T3G-E, directo Verde Solophenyle BLE 155% e metal-complexo Azul Lanaset 2R, e a Lama 3 como adsorvente.

As isotérmicas de adsorção dos sistemas "solução de corante / adsorvente" foram determinadas com partículas da fracção 0,500 – 1,410 mm, às temperaturas de 20 e 50 °C. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich e de Langmuir, sendo melhor representados pelo de Langmuir. As capacidades máximas de adsorção a 20 °C para os corantes reactivo, directo e metal-complexo são 1,02E-02 g/g, 1,76E-02 g/g e 3,55E-02 g/g, respectivamente. Da análise dos resultados obtidos a 50 °C, verifica-se que o processo de adsorção é endotérmico, uma vez que é favorecido pelo aumento de temperatura. Efectuou-se uma estimativa do calor de adsorção de cada sistema. Os valores obtidos para os corantes reactivo e directo, 13,9 kcal/mol e 10,8 kcal/mol, respectivamente, indicam que a adsorção na Lama 3 é de natureza química. O calor de adsorção do sistema "corante metal-complexo / Lama 3", 3,0 kcal/mol, situa-se

entre 2 e 10 kcal/mol, o que é característico de sistemas onde ocorre simultaneamente adsorção química e física.

Analisou-se o efeito individual da presença de produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas de adsorção a 20 °C. A presença de NaCl desfavorece a adsorção de corante reactivo, independentemente da concentração em que está presente, e a de corante directo, quando em concentrações superiores a 6,5 g/L. A presença do agente de igualização Albatex PON conc. é prejudicial à adsorção de corante directo, quer a baixas quer a altas concentrações. A presença do agente de igualização Albegal SET é nitidamente prejudicial à adsorção do corante metal-complexo azul Lanaset 2R.

Realizaram-se ensaios em contínuo, para cada um dos três sistemas em estudo, usando uma coluna de adsorção de leito fixo. Para a simulação do comportamento dinâmico dos sistemas, utilizou-se um programa em Fortran, com recurso ao package PDECOL. Os resultados obtidos indiciam haver competição de solutos para os sítios activos do adsorvente. Quanto à resistência à transferência de massa, conclui-se ser baixa no filme e alta na partícula.

Atendendo aos resultados obtidos nos ensaios em contínuo, foi necessário determinar novas isotérmicas de adsorção a 20 °C, usando, porém, Lama 3 previamente lavada. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir, obtendo-se capacidades de adsorção cerca de 50% inferiores às obtidas com a Lama 3 bruta.

ABSTRACT

The main purpose of this work was to evaluate the possibility of using industrial wastes and low cost natural materials for colour removal of dyehouse textile effluents, by adsorption.

In a first stage, batch experiments were carried out, using three types of residual sludges from the production of melamine and urea resins (sludge 1, sludge 2 and sludge 3), two types of vulcanic lava (Lava 1 and Lava 2), pellets obtained from cooking of carbon ashes and acetylene sludges, and bottom ashes from incineration of municipal solid wastes (MSW).

The dyestuffs reactive Green Cibacron T3G-E, reactive Orange Brilhant Sumifix 3R Special, direct Green Solophenyl BLE 155%, direct Turquoise Solophenyl BRLE 400%, cationic Blue Astrazon FGRL 200% and complex-metal Blue Lanaset 2R were selected for these experiments.

The obtained results showed that the residual sludges and the bottom ashes from incineration of MSW were the adsorbents with the best affinity for the dyestuffs, with the exception of the cationic one. Sludge 3 proved to be highly efficient on colour removal.

For the determination of isotherms and the continuous experiments in a packed column, we used the dyestuffs reactive Green Cibacron T3G-E, direct Green Solophenyl BLE 155% and complex-metal Blue Lanaset 2R, and the adsorbent sludge 3.

Adsorption isotherms of the systems "dyestuff/adsorbent" were determined with grain size particles in the range 0,500 – 1,410 mm, at 20 and 50 °C. Experimental results were fitted by Langmuir and Freundlich models, being better represented by Langmuir's.

The maximum adsorption capacities at 20 °C for the reactive, direct and complex-metal dyestuffs are 1,02E-02 g/g, 1,76E-02 g/g and 3,55 E-02 g/g, respectively.

The results obtained at 50 °C showed that increased temperature favours adsorption, which means this process is endothermic.

The adsorption heat value of each system was estimated. Results for the reactive and direct dyestuff (13,9 kcal/mol and 10,8 kcal/mol) show the chemical nature of their adsorption on sludge 3. The adsorption heat of the system "complex-metal dyestuff / adsorbent" is between 2 and 10 kcal/mol, which is characteristic of systems where simultaneous chemical and physical adsorption occurs.

The individual effect of the presence of auxiliary products in adsorption isotherms at 20 °C was also analysed. The presence of NaCl does not encourage the adsorption of reactive

dyestuff (regardless the concentration in which it is present) and the one of direct dyestuff, when in concentrations equal or above 6,5 g/L. The presence of the equalization agent Albatex PON conc. negatively affects the adsorption of direct dyestuff, in low as in high concentrations. The presence of the equalization agent Albegal SET is clearly harmful for the adsorption of complex-metal Blue Lanaset 2R.

Continuous experiments were performed for each of the three study systems, using a fixed bed packed column. For the simulation of the dynamic behaviour of the systems, it was used the package PDECOL. The results showed that competition for the active places took place.

As to the resistance to mass transfer, it was concluded that it is low in the film and high in the particle.

Taking into account the results obtained in the continuous experiments, it was necessary to determine new adsorption isotherms at 20 °C, using sludge 3 previously washed. The experimental results were fitted by the Langmuir model, but the adsorption capacities are about 50% less than those obtained with the raw sludge.

RESUMÉ

Ce travail a eu comme principal objectif d'évaluer la possibilité d'utiliser des résidus industriels et des matériaux naturels et économiques pour éliminer la couleur des effluents de teintures textiles, par adsorption.

Dans une première phase, on a réalisé des expériences en "batch" avec trois types de boues résiduelles provenant de la production des résines à la melamine et à l'urée, qu'on a appelé de Boue 1, Boue 2 et Boue 3; deux types de lave volcanique, Lave 1 et Lave 2; des granulés obtenus par bouillissage de cendres de charbon et boues d'acétylène, et des scories d'incinération de résidus solides urbains (RSU).

On a sélectionné, pour ces expériences, les colorants réactifs Vert Cibacrone T3G-E et Orange Brillant Sumifix 3R Spécial, directs Vert Solophényle BLE 155% et Turquoise Solophényle BRLE 400%, cationique Bleu Astrazon FGRL 200% et le métal-complexe Bleu Lanaset 2R.

D'après les résultats obtenus, on a vérifié que les boues résiduelles et les scories d'incinération de RSU étaient les adsorbants qui présentaient la meilleure affinité pour les colorants étudiés, à l'exception du cationique. De souligner l'efficacité d'élimination de la couleur obtenue avec la Boue 3.

Pour les expériences suivantes, notamment la détermination d'isothermes d'adsorption et les essais d'adsorption en continu, on a sélectionné les colorants réactif Vert Cibacron T3G-E, direct Vert Solophényle BLE 155% et métal-complexe Bleu Lanaset 2R, et l'adsorbant Boue 3.

Les isothermes d'adsorption des systèmes "solution de colorant / adsorbant" ont été déterminées avec des particules de granulométrie 0,500 – 1,410 mm, aux températures de 20 e 50 °C. Les résultats expérimentaux ont été réglés par les modèles de Freundlich et de Langmuir, ayant eu une meilleure représentation dans celui de Langmuir. Les capacités maximums d'adsorption à 20 °C sont 1,02E-02 g/g, 1,76E-02 g/g et 3,55E-02 g/g pour les colorants réactif, direct et métal-complexe, respectivement.

De l'analyse des résultats obtenus à 50 °C, on a vérifié que la température est favorable à l'adsorption, ce qui signifie que le procédé est endothermique.

On a fait une estimation de la chaleur d'adsorption de chaque système. Les valeurs obtenus pour les colorants réactif et direct, 13,9 kcal/mol et 10,8 kcal/mol, respectivement, montrent que l'adsorption dans la Boue 3 est de nature chimique. La chaleur d'adsorption du système "colorant métal-complexe / Boue 3", 2,97 kcal/mol, est située entre 2 et 10

kcal/mol, caractéristique des systèmes où l'adsorption chimique et physique se manifestent simultanément.

Après l'analyse de l'effet individuel de la présence de produits auxiliaires tentantes dans les isothermes d'adsorption à 20 °C, on a vu que la présence de NaCl n'est pas favorable ni à l'adsorption du colorant réactif, indépendamment de sa concentration, ni à celle du colorant direct, quand la concentration est supérieure à 6,5 g/L. La présence de l'agent d'égalisation Albatex PON conc. est défavorable à l'adsorption du colorant direct, soit avec des hautes concentrations soit avec des basses concentrations. La présence de l'agent d'égalisation Albegal SET est nettement préjudicielle à l'adsorption du colorant métal-complexe Bleu Lanaset 2R.

On a réalisé des essais en continu pour chacun des trois systèmes en étude, en employant une colonne d'adsorption au lit fixe. Pour la simulation du comportement dynamique des systèmes, on a utilisé le "package" PDECOL. Les résultats obtenus montrent qu'il y a une compétition de solutes pour les points actifs de l'adsorbant. Les résultats montrent aussi que la résistance externe au transfert de matière est basse à l'opposé de la résistance interne.

Ayant en vue le traitement mathématique des résultats des essais en continu, on a déterminé des isothermes d'adsorption à 20 °C pour les mêmes systèmes, en usant, cette fois, la Boue 3 précédemment lavée. Les résultats ont été réglés par le modèle de Langmuir, en ayant obtenu des capacités maximums inférieures en 50% à celles obtenues avec la Boue 3 en brut.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
RESUMÉ	vii
ÍNDICE	ix
NOMENCLATURA	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ABORDAGEM GERAL	1
1.2 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PORTUGAL	3
1.2.1 Indústria têxtil na Região Norte	5
1.3 CORANTES E FIBRAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL	6
1.4 TECNOLOGIAS MENOS POLUENTES	11
1.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	13
1.6 IMPACTE DOS CORANTES NO MEIO AMBIENTE	17
1.7 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS	18
1.7.1 Tratamento biológico	18
1.7.2 Coagulação, floculação e precipitação	18
1.7.3 Técnicas de oxidação química	19
1.7.4 Processos electroquímicos	21
1.7.5 Tecnologia das membranas	21
1.7.6 Adsorção	22
1.8 OBJECTIVOS DO TRABALHO	23
2. ADSORÇÃO	24
2.1 TIPOS DE ADSORÇÃO	24
2.1.1 Adsorção física	24
2.1.2 Adsorção química	26
2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	27
2.3 FACTORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO	28
2.3.1 Área superficial	28
2.3.2 Natureza do adsorbato	28
2.3.3 pH	29

2.3.4 Temperatura	29
2.3.5 Presença de outros constituintes	30
2.3.6 Natureza do adsorvente	30
2.3.7 Tempo de contacto	31
2.3.8 Concentração de soluto	31
2.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	32
2.4.1 Termodinâmica de adsorção	32
2.4.2 Isotérmicas de adsorção	32
3. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO	36
3.1 ADSORVENTES	37
3.1.1 Carvão activado	37
3.1.2 Adsorventes alternativos	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 CORANTES	47
4.1.1 Modo de preparação das soluções de corante	49
4.1.2 Espectro de absorção dos corantes	51
4.1.3 Curvas de calibração dos corantes	52
4.2 PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO	53
4.3 ADSORVENTES	55
4.3.1 Preparação dos adsorventes	56
4.3.2 Caracterização físico-química da Lama 1, Lama 2 e Lama 3	57
5. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE MATERIAIS RESIDUAIS NA REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO	59
5.1 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS	59
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.2.1 Adsorvente: Lama 1	61
5.2.2 Adsorvente: Lama 2	62
5.2.3 Adsorvente: Lama 3	63
5.2.4 Adsorvente: resina melamínica	64
5.2.5 Adsorvente: resina ureica	65
5.2.6 Adsorvente: Lavas vulcânicas	66
5.2.7 Adsorvente: Granulados de cinzas de carvão	67
5.2.8 Adsorvente: Escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos	68
5.3 CONCLUSÕES	69

6. ISOTERMICAS DE ADSORÇÃO	70
6.1 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS	71
6.1.1 Determinação de tempos de equilíbrio	71
6.1.2 Determinação de isotérmicas de adsorção	73
6.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO USANDO A LAMA 3	75
6.2.1 Isotérmicas a 20 °C e a 50 °C	75
6.2.2 Estimativa de entalpias de adsorção	82
6.2.3 Efeito de produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas a 20 °C	84
6.3 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO USANDO A LAMA 3 LAVADA	89
6.4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES	93
 7. ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO	 95
7.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	96
7.2 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE À SAÍDA DA COLUNA	99
 8. MODELIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA	 102
8.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO COMPLETO	102
8.2 RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ÀS DERIVADAS PARCIAIS	106
8.3 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DO MODELO	107
8.4 SIMULAÇÃO DOS ENSAIOS EM CONTÍNUO	110
8.4.1 Sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3"	111
8.4.2 Sistema "Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"	115
8.4.3 Sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3"	119
8.5 CONCLUSÕES	123
 9. CONCLUSÕES FINAIS	 124
 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 128
 ANEXOS	 133
ANEXO A - CORANTES	134
A.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO	134
A.1.1 Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E	135
A.1.2 Corante Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial	136
A.1.3 Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%	137
A.1.4 Corante Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%	138
A.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE	139
A.2.1 Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E	140

A.2.2 Corante Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial	141
A.2.3 Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%	141
A.2.4 Corante Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%	142
A.2.5 Corante Catiónico Azul Astrazon FGRL 200%	142
A.2.6 Corante Metal-complexo Azul Lanaset 2R	143
A.3 FICHAS DE DADOS DE SEGURANÇA	144
 ANEXO B – PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO	 166
 ANEXO C - ADSORVENTES	 175
C.1 DOSEAMENTO DO TEOR MÁSSICO DE MELAMINA E DE UREIA NAS LAMAS RESIDUAIS	
C.2 ESPECIFICAÇÕES DAS RESINAS MELAMÍNICAS E UREICAS	184
 ANEXO D – RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES	 186
D.1 ADSORVENTE: LAMA 1	187
D.2 ADSORVENTE: LAMA 2	188
D.3 ADSORVENTE: LAMA 3	189
D.4 ADSORVENTE: RESINA UREICA	190
D.5 ADSORVENTE: RESINA MELAMÍNICA	191
D.6 ADSORVENTE: LAVA 1	192
D.7 ADSORVENTE: LAVA 2	193
D.8 ADSORVENTE: CINZAS DE CARVÃO + LAMAS DE ACETILENO	195
D.9 ADSORVENTE: CINZAS DE CARVÃO + LAMAS DE ACETILENO + GESSO	196
D.10 ADSORVENTE: ESCÓRIAS DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	197
 ANEXO E – ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	 198
E.1 DETERMINAÇÃO DE TEMPOS DE EQUILÍBRIO	198
E.1.1 Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta"	198
E.1.2 Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta"	199
E.1.3 Sistema "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta"	200
E.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO	201
E.2.1 Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta"	201
E.2.2 Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta"	203
E.2.3 Sistema "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta"	205
E.2.4 Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 lavada"	206
E.2.5 Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 lavada"	207
E.2.6 Sistema "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 lavada"	207

E.3 INFLUÊNCIA DE PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO NAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO A $20 \pm 0,1$ °C	208
E.3.1 Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta"	208
E.3.2 Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta"	209
E.3.3 Sistema "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta"	211
 ANEXO F – ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO	 212
F.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS REALIZADOS EM COLUNA	212
F.1.1 Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3" a 20 °C	212
F.1.2 Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3" a 20 °C	215
F.1.3 Sistema "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3" a 20 °C	218
F.1.4 Sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 granulada" a 20 °C	222
F.2 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO	224
F.2.1 Porosidade do leito de Lama 3 – dados experimentais	225
F.2.2 Porosidade de leito de Lama 3 granulada – dados experimentais	227

NOMENCLATURA

LETRAS MINÚSCULAS

a_p – área específica da partícula de adsorvente

d_p – diâmetro médio das partículas de adsorvente

j_D – factor de Chilton-Colburn

k_f – coeficiente de transferência de massa no filme

k_F – constante da equação de Freundlich

k_L – constante da isotérmica de Langmuir relacionada com o calor de adsorção

k_p – coeficiente de transferência de massa na partícula

m_{ads} – massa de adsorvente

n – constante da equação de Freundlich (indicador aproximado da intensidade da adsorção)

q – concentração média de corante no adsorvente

q^* – concentração de corante no adsorvente em equilíbrio com a concentração de corante na fase fluida, C^* , à superfície do adsorvente

q_E – concentração de corante no adsorvente em equilíbrio com a concentração de corante na fase fluida à entrada da coluna

q_s – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção)

t – tempo

u – velocidade superficial do fluido no interior da coluna

z – posição axial na coluna

LETRAS MAIÚSCULAS

A – área da secção recta da coluna

Abs – absorvância

C – concentração de corante no seio da fase fluida

C* – concentração de corante na fase fluida em equilíbrio com a concentração na fase sólida

C_E – concentração de corante na fase fluida à entrada da coluna

D_m – difusividade molecular do corante em água

D_{ax} – coeficiente de dispersão axial

D_e – difusividade efectiva do corante nos poros do adsorvente

D_{he} – difusividade homogénea efectiva do corante no adsorvente

L – altura do enchimento da coluna

M_B – massa molar da água

N_d – número de unidades de transferência de massa na partícula

N_f – número de unidades de transferência de massa por difusão no filme

Pe – número de Peclet

Pe_p – número de Peclet da partícula

Q – caudal volúmico de alimentação à coluna de adsorção

Re_o e Re' – números de Reynolds modificados

Sc – número de Schmidt

Sh – número de Sherwood

T – temperatura absoluta

V – volume do enchimento

V_A – volume molar do corante

X – variável adimensional (= C / C_E)

X* - variável adimensional (= C* / C_E)

Y - variável adimensional (= q / q_E)

Y* - variável adimensional (= q* / q_E)

Z - variável adimensional (= z / L)

LETRAS GREGAS

ε – porosidade do leito

ε_p – porosidade das partículas de adsorvente

ϕ – constante da correlação de Wilke e Chang

η_B – viscosidade absoluta da água

ν – viscosidade cinemática da água

θ – variável adimensional ($= t / \tau$)

ρ_{ap} – massa específica aparente do adsorvente

τ – tempo de passagem ($= \varepsilon V / Q$)

τ_{p*} – factor de tortuosidade da partícula

ξ – factor de capacidade da coluna

Ψ – fluxo através da coluna por convecção e dispersão axial

1. INTRODUÇÃO

1.1 ABORDAGEM GERAL

Actualmente assiste-se a uma crescente preocupação, do público em geral, com os problemas ambientais. Esta consciencialização deve-se a uma deterioração qualitativa e quantitativa dos recursos naturais devido à rejeição de elevadas cargas poluentes, provenientes das actividades industriais e dos aglomerados urbanos.

Têm sido realizados esforços, quer a nível europeu quer a nível mundial, no sentido de melhorar as condições de funcionamento das indústrias utilizadoras de grandes quantidades de água, como é o caso das indústrias de tinturaria e de acabamentos que integram o sector têxtil. Os caminhos a seguir são essencialmente dois: a melhoria da eficiência dos processos industriais pela adopção de melhores tecnologias disponíveis (tecnologias mais limpas) e o tratamento dos efluentes para se proteger o meio ambiente da poluição que não possa ser completamente eliminada no processo de fabrico (Amorim, 1993).

A qualidade da água é o resultado de condições naturais determinantes da sua composição, nomeadamente das formações geológicas com as quais esteve em contacto, e das descargas de efluentes que recebe, directa ou indirectamente, resultantes das actividades humanas.

Cada utilização tem requisitos específicos, podendo afirmar-se que a qualidade não é um conceito absoluto, mas está sempre relacionada com o uso específico a que se destina. Resulta daí a necessidade de se definirem critérios de qualidade para os diferentes usos.

O sector industrial figura, quer a nível europeu quer em termos nacionais, como uma das principais causas de deterioração ambiental. Não é, portanto, de estranhar que grande parte da legislação produzida tenha implicações directas na indústria, procurando evitar que as consequências ambientais da actividade industrial excedam o nível de tolerância dos recursos naturais, nível esse que, se for excedido, pode limitar ou até mesmo bloquear o próprio desenvolvimento industrial.

A indústria de acabamento têxtil pertence ao grupo dos grandes consumidores de água. São produzidos grandes volumes de efluentes líquidos que, devido à sua carga poluente, necessitam de ser tratados.

Face à necessidade de muita água e aos baixos de custos de captação, a indústria de acabamento têxtil em Portugal fixou-se ao longo de dezenas de anos na proximidade directa dos cursos de água.

A água é captada, tratada, sempre que necessário, e restituída ao meio hídrico natural na forma de água residual de composição muito variável.

Se fosse possível tratar em separado os diferentes efluentes, conseguir-se-ia, com medidas mais dirigidas, eliminar as substâncias poluidoras de uma maneira mais económica.

A diluição dos efluentes influencia negativamente quer as dimensões dos equipamentos necessários ao tratamento, quer o seu grau de eficiência. Assim, os efluentes dos diversos sectores fabris devem ser tratados no estado da sua maior concentração.

1.2 INDÚSTRIA TÊXTIL EM PORTUGAL

A indústria têxtil de vestuário (ITV) é um dos sectores com maior importância para o conjunto da economia nacional, sendo constituído por 11956 empresas, responsáveis por 263277 postos de trabalho, o que equivale a 27% do emprego na indústria transformadora (Internet, 1998).

O sector têxtil é um dos mais internacionalizados da economia portuguesa, contribuindo com cerca de 23% do total das exportações portuguesas (Internet, 1998).

Portugal é, dos países da Europa Ocidental, aquele que apresenta uma maior especialização quer na produção quer na exportação de produtos têxteis e de vestuário. O sector é também um dos verdadeiros "clusters" portugueses, apresentando uma malha industrial que abrange um enorme conjunto de actividades. O centro deste "cluster" encontra-se localizado no Vale do Ave, região da Europa com a maior concentração destas indústrias.

Os principais mercados de destino dos produtos da ITV são os países comunitários, destacando-se a Alemanha, França e Reino Unido como os principais clientes do têxtil e vestuário português (Internet, 1998).

O sector têxtil (acabamento de fios e tecidos) localiza-se essencialmente nas regiões da bacia do Ave e a norte deste rio. O acabamento de algodão é a actividade mais importante em termos de produção e carga poluente a nível do sector têxtil no país. O sector de lanifícios (acabamento de lãs) localiza-se praticamente na região da Covilhã e Seia, mas representa apenas 6,2% do total da carga do sector no país (Cartaxo *et al.*, 1985).

A maioria das empresas da indústria têxtil e vestuário pertencem aos seguintes sub-sectores de actividade:

- fiação, tecelagem e acabamento de lãs e mistos;
- fiação tecelagem e acabamento de algodão, fibras artificiais, sintéticas e mistas;
- fabricação de malhas;
- confecção de artigos de vestuário em série.

Entende-se por "mistos" as misturas de fibras naturais, sintéticas e artificiais entre si. Sob a designação de "acabamento" englobam-se operações como tingimento, branqueamento, ultimação, mercerização, etc. (Cartaxo *et al.*, 1985).

Das várias actividades que, em geral, se englobam sob a designação de "Indústria Têxtil", têm significado do ponto de vista de poluição hídrica as seguintes:

- lavagem de lãs;
- acabamento de lãs e mistos;
- acabamento de algodão e mistos.

Das várias operações que integram o sector têxtil, destacam-se os processos de tingimento e de estamparia por serem os que directamente se relacionam com o objectivo deste trabalho.

Os corantes usados no tingimento são função da fibra a tingir, da cor desejada e do próprio tipo de tingimento. O mecanismo de fixação é condicionado pelas propriedades químicas e físicas da fibra, pelos grupos funcionais que contém e pelas suas características hidrófobas e hidrófilas.

Na estamparia, os corantes são preparados sob a forma de uma pasta para impressão, com a adição de espessantes como amidos modificados, carboximetilcelulose, emulsões, etc.

1.2.1 Indústria têxtil na Região Norte

O Vale do Ave é uma região agrícola fértil e de forte implantação industrial, em especial o sector têxtil algodoeiro.

A esmagadora maioria das setecentas unidades industriais da Bacia do Ave, um terço das quais pertencem ao sector têxtil, concentram-se em três concelhos: Guimarães, Santo Tirso e Famalicão. A indústria têxtil é ainda responsável pelo consumo de cerca de 90% da água utilizada por toda a indústria da bacia (Lopes, 1998).

Na zona norte de Portugal, em particular na região do Vale do Ave, as fibras têxteis mais usadas são sem dúvida as celulósicas (destacando-se o algodão), o poliéster e as misturas de algodão/poliéster. São também de considerar as poliamidas e as fibras acrílicas (Monteiro, 1998).

No caso do algodão, os corantes mais utilizados no seu tingimento são os reactivos, de cuba, directos e sulfurosos. Os pretos sulfurosos são preferidos, dada a sua solidez face a corantes pretos de outras classes.

No tingimento de misturas de algodão/poliéster destacam-se os corantes dispersos.

A Bacia Hidrográfica do Ave correspondente à área dos concelhos acima referidos é considerada a Zona Mais Poluída. As análises feitas ao longo de sucessivas campanhas revelaram uma água imprópria para suporte da vida aquática, para rega e para recreio com contacto directo.

Independentemente do uso, o D. L. 236/98 estabelece valores, a utilizar provisoriamente, correspondentes à qualidade mínima. No Vale do Ave, a maior parte das linhas de água não obedece a esses parâmetros mínimos.

Nos anos 80 começaram a surgir pressões de natureza ambiental, principalmente nos concelhos atrás mencionados. Em 1985 foi criada a Comissão de Gestão Integrada da Bacia Hidrográfica do Vale do Ave. O estudo do plano geral de despoluição desta região foi aprovado em 1990. A solução de tratamento proposta para despoluição da Zona Mais Poluída previu a construção das ETAR's de Gondar (Guimarães), de Rabada (Santo Tirso) e de Agra (Famalicão), que estão, neste momento, em funcionamento.

1.3 CORANTES E FIBRAS NA INDÚSTRIA TÊXTIL

Apresenta-se nesta secção uma descrição sumária das características dos corantes mais usados na indústria têxtil, assim como as possibilidades de combinação com as diversas fibras têxteis.

Waters (1979), classificou os corantes mais utilizados na indústria têxtil de acordo com a sua aplicação, como a seguir se descreve.

Básicos: também denominados catiónicos, pois o cromóforo encontra-se no catião. São essencialmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas, usados no tingimento de fibras acrílicas.

Ácidos: são sais de sódio, usualmente de ácidos sulfónicos mas, em alguns casos, de ácidos carboxílicos. Usados sobretudo no tingimento de fibras proteicas e poliamídicas.

A mordente: corantes sem afinidade natural para as fibras; fixam-se às fibras previamente mordentadas com um óxido metálico; usados no tingimento de lã e de poliamida.

Sulfurosos: corantes orgânicos, contendo enxofre, usados no tingimento de fibras celulósicas.

Azóicos ou naftóis: são bases diazotadas acopladas a um componente previamente adsorvido.

De cuba: são insolúveis em água, mas podem ser convertidos em compostos leuco solúveis pela acção de hidróxido de sódio e de um agente redutor tal como o hidrossulfito de sódio. A celulose tem substantividade para estes leuco compostos que, quando adsorvidos pela fibra, são subsequentemente oxidados a um pigmento insolúvel.

Dispersos: corantes insolúveis em água, mantidos em suspensão com o auxílio de um adjuvante; usados sobretudo para fibras sintéticas.

Reactivos: estes corantes podem entrar em combinação química com a celulose. Há também corantes reactivos para fibras proteicas.

Directos: assemelham-se aos corantes ácidos ao serem sais de sódio de ácidos sulfónicos e são quase todos compostos azo. Têm substantividade directa para a celulose; embora tinjam as fibras proteicas, não são muito usados para tal fim.

Pré-metalizados: corantes ácidos que contêm na sua estrutura um metal, normalmente o crómio. Dividem-se em dois grupos, de acordo com a proporção corante/metál: pré-metalizados 1:1 e pré-metalizados 1:2.

Nas figuras 1.1 e 1.2 apresenta-se a distribuição do consumo de corantes na Europa e a nível mundial, respectivamente (Coles, 1997).

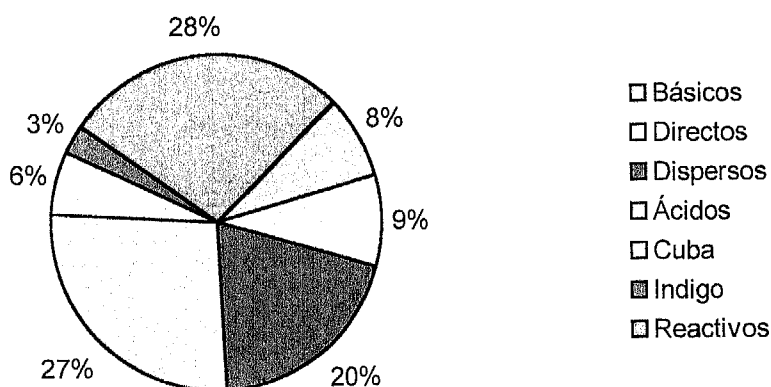


Figura 1.1 – Consumo de corantes na Europa em 1995

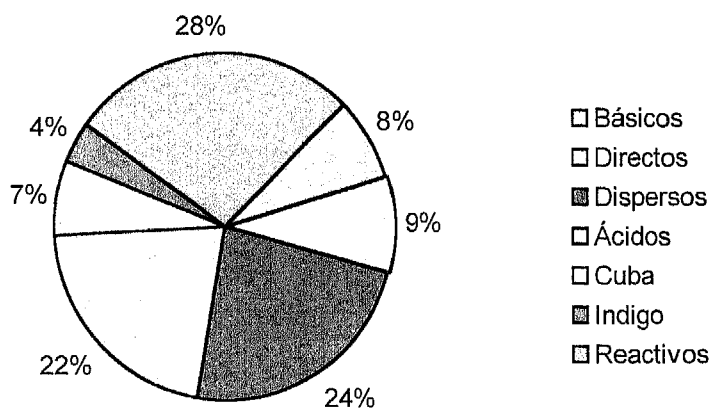


Figura 1.2 – Consumo mundial de corantes em 1995

Da análise das figuras 1.1 e 1.2, destaca-se o consumo predominante de corantes reactivos, dispersos e ácidos, usados essencialmente no tingimento de algodão, misturas de algodão/poliéster e de lã, respectivamente.

Na tabela 1.1 apresentam-se os diferentes tipos de corantes, classificados de acordo com a sua utilização, bem como a sua aplicação mais usual às diferentes fibras têxteis.

Tabela 1.1 - Possibilidades de combinação **Corante / Fibra** (Araújo e Castro, 1984)

Tipo de corante	Tipo de Fibra					
	Proteica (lã, seda)	Celulósica (algodão, viscose, modal)	Acetato e triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Ácido	xx			xx		
Azóico		xx	x	x	x	x
Básico						xx
De cuba	x	xx				
Directo	x	xx		x		
Disperso			xx	xx	xx	xx
Pré-metalizado	xx			xx		
A mordente	xx					
Reactivo	xx	xx		x		
Sulfuroso		xx				

x – adequado

xx - muito adequado

Os corantes devem possuir elevada estabilidade química e fotolítica, de maneira a satisfazer as propriedades de solidez (à luz, à humidade, etc.) que lhes são exigidas. Contudo, a poluição devida à operação de tingimento é proveniente dos banhos residuais de tingimento não completamente esgotados e das lavagens pós tingimento que eliminam o corante não fixado.

Na tabela 1.2 encontram-se os valores estimados do grau de fixação de certos tipos de corantes em determinadas fibras.

Tabela 1.2 - Estimativa do grau de fixação para diferentes combinações
Corante / Fibra (Cooper, 1995).

Classe de corante	Fibra	Grau de fixação (%)	Perda para o efluente (%)
Ácidos	Poliamida	80 - 95	5 - 20
Básicos	Acrílico	95 - 100	0 - 5
Directos	Celulose	70 - 95	5 - 30
Dispersos	Poliéster	90 - 100	0 - 10
Metal-complexo	Lã	90 - 98	2 - 10
Reactivos	Celulose	50 - 90	10 - 50
Sulfurosos	Celulose	60 - 90	10 - 40
Cuba	Celulose	80 - 95	5 - 20

As fibras celulósicas são as mais utilizadas na indústria têxtil, destacando-se o algodão, que corresponde a 50% do total de fibra usada na indústria têxtil a nível mundial (Internet, 1998).

Os corantes mais utilizados são os reactivos que, por sua vez, são os que apresentam taxas de fixação mais baixas.

Segundo Cooper (1995), a poluição visual causada pelos corantes é quase exclusivamente devida a corantes reactivos. Por outro lado, a extensão da remoção destes corantes, em estações de tratamento por processos convencionais, é pequena. A remoção que possa verificar-se ocorre não por degradação biológica, mas por adsorção nas lamas biológicas.

1.4 TECNOLOGIAS MENOS POLUENTES

Na indústria têxtil o volume e composição dos efluentes depende do substrato, da operação e do processo de tratamento.

Os processos húmidos, utilizadores de grandes quantidades de água, são os principais responsáveis pela elevada poluição rejeitada.

Na tabela 1.3 são apresentadas as necessidades em água para os diversos processos a que um tecido em algodão pode ser submetido e a carga orgânica poluente rejeitada.

Tabela 1.3 - Consumo de água e poluição nos processos húmidos da indústria algodoeira (Fonte: revista *L'Industrie Textile*, Nº 1210, 1990)

Operação	Consumo de água		CQO		Carga Poluente
	L/kg	%	mg/L	%	%
Desencolagem	20	5	4500	48	> 50
Branqueamento	180	48	1000	11	3
Mercerização	7	2	30	---	< 4
Tingimento	30	8	1000	11	10-20
Estamparia	25	7	1200	13	10-20
Lavagem	110	60	200	2	5
Acabamentos	5	1	1500	16	15

Da análise da tabela 1.3 verifica-se que a operação de desencolagem é responsável por mais de 50% da carga poluente rejeitada no processamento de tecidos com algodão, seguindo-se as operações de tingimento e estamparia.

Os consumos de águas para processar um quilo de matéria prima tem vindo a diminuir desde a década de 80. Este facto deve-se à adopção de processos em contínuo e a medidas de optimização dos processos com elevado consumo de água e energia (Amorim, 1993).

Já foi referido que a poluição devida à operação de tingimento é proveniente dos banhos residuais de tingimento não completamente esgotados e das lavagens pós tingimento que eliminam o corante não fixado.

Segundo Amorim (1993), algumas das classes de corantes, nomeadamente os corantes sulfurosos e o indigo, podem ser recuperados por ultrafiltração e reutilizados no processo de tingimento. Estudos levados a cabo na Universidade do Minho mostraram que é possível reconcentrar os banhos de lavagem após tingimento com corantes sulfurosos, reconstituir o banho de tingimento original e tingir uma malha sem perda da qualidade do artigo. Neste caso, podem ser obtidas reduções de 80% na quantidade de água necessária para o processo de tingimento e de 40% no corante utilizado. Esta tecnologia permite a recuperação de produtos químicos, água e energia, e constitui uma alternativa às técnicas clássicas de tratamento de efluentes da indústria têxtil, com vantagens relativamente às taxas de remoção de cor, que podem ser da ordem dos 100%, volume de lamas formado e qualidade da água tratada. Contudo, a implementação de sistemas de tratamento por filtração na indústria têxtil deve ser estudada caso a caso, dado a grande variabilidade das características dos efluentes.

1.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A escolha do processo de tratamento de um efluente depende fundamentalmente de três factores:

1. Dos constituintes do efluente e da respectiva concentração. A constituição dos efluentes da indústria têxtil não é constante, variando muito ao longo do dia, dentro da mesma empresa. Os efluentes são predominantemente alcalinos, já que as águas de lavagem e dos muitos banhos de tingimento contêm substâncias básicas.

Quanto a parâmetros de caracterização das águas residuais têxteis, citam-se alguns valores médios:

CQO	200 - 800 mg/L
CBO ₅	100 - 300 mg/L
SS	10 - 40 mg/L
Condutividade	1500 mg/L
pH	8,0 - 11,5

2. Do caudal a tratar. Trata-se de um parâmetro limitante do dimensionamento da estação de tratamento.

3. Do objectivo do tratamento, que pode ser: lançamento para um sistema de drenagem e tratamento misto com efluentes domésticos e outros efluentes industriais, lançamento directo na linha de água mais próxima ou reutilização no processo industrial.

No caso de lançamento para um sistema de drenagem para tratamento conjunto, o efluente, misturado com esgoto doméstico e com outros efluentes industriais, será posteriormente sujeito a um tratamento final. De um modo geral, será suficiente pré-tratar o efluente de maneira a não perturbar o funcionamento do sistema de colectores e o funcionamento da ETAR conjunta.

O pré-tratamento abrange as seguintes operações:

- retirada de sólidos suspensos de maiores dimensões;
- regularização do caudal;
- manutenção do valor de pH de saída na gama 6,5-9,0;
- diminuição da temperatura.

Não há, geralmente, necessidade de limitar os valores de CQO e de CBO₅, os quais são eficientemente reduzidos em ETAR's convencionais. Ter-se-á, eventualmente, que limitar outros parâmetros tais como metais pesados, sulfuretos, organoclorados, etc., a valores a definir de acordo com a robustez da ETAR.

No caso de lançamento directo num curso de água existem basicamente dois processos de tratamento a considerar: o biológico e o físico-químico.

Os processos biológicos proporcionam uma depuração razoável das águas residuais da indústria têxtil de uma maneira segura e económica. Porém, o tratamento biológico tem-se mostrado insuficiente, em particular na eliminação de substâncias dificilmente biodegradáveis.

Para aumentar a eficiência de uma estação de tratamento biológico, de modo a eliminar satisfatoriamente as substâncias dificilmente biodegradáveis, devem utilizar-se sistemas que desenvolvam uma grande massa de bactérias, ou seja, sistemas com um teor de sólidos biológicos bastante elevado (4 - 5 kg ST / m³). Além disso, deve exigir-se uma idade de lamas elevada, dado o crescimento lento dos microrganismos. Por outro lado, poderá ainda ser vantajosa a presença de uma grande percentagem de organismos fixos, os quais eliminam melhor as substâncias dificilmente biodegradáveis do que os organismos em suspensão.

O processo de lamas activadas é, de entre os tratamentos biológicos, aquele que mais vantajoso se apresenta pela sua capacidade de adaptação e pela sua facilidade de operação, embora o processo de leitos percoladores seja também utilizável, resistindo bem a choques alcalinos.

A eliminação da cor por processos biológicos muito raramente é satisfatória. Os corantes quase não são acessíveis a um tratamento aeróbio, dada a estabilidade química e a solidez

que os caracterizam. Tem-se verificado que alguns corantes são adsorvidos pelas lamas biológicas, conseguindo-se uma certa descoloração dos efluentes.

Os processos físico-químicos são outra alternativa possível para o tratamento de efluentes têxteis, já que se encontram neles substâncias dissolvidas, como é o caso característico dos corantes, não elimináveis por simples sedimentação ou filtração. Procura-se, muitas vezes, eliminar essas substâncias por coagulação/floculação química. Utilizam-se, para o efeito, produtos químicos como o cloreto férrico, o sulfato férrico, o sulfato ferroso, o sulfato de alumínio, o polícloreto de alumínio e polielectrólitos. Os sais são hidrolisados em solução aquosa e formam precipitados floculados de hidróxidos, os quais adsorvem os corantes e as substâncias coloidais ou dissolvidas, arrastando-as para o fundo dos tanques. A eficiência do processo depende sobretudo do valor de pH, do próprio tipo de coagulante e do tipo de substâncias a remover. De um modo geral, soluções concentradas coagulam e floculam relativamente bem, enquanto que soluções mais diluídas criam precipitados mais dificilmente sedimentáveis.

O tratamento físico-químico de efluentes têxteis não é suficiente, por si só, para garantir um valor final de CBO_5 inferior a 40 mg/L, logo, de acordo com o D. L. 236/98, o lançamento desses efluentes num curso de água não é aceitável.

As estações de tratamento de efluentes têxteis com maior sucesso de depuração, quer em termos técnicos quer em termos económicos, conjugam os efeitos de um processo biológico com um processo físico-químico.

O tratamento de efluentes de uma empresa, com vista à sua reutilização, torna-se cada vez mais importante em períodos de estiagem prolongada. As características exigidas a uma água tratada com vista à sua reutilização nos processos fabris, não são, de uma maneira geral, conseguidas com os tratamentos atrás descritos. Torna-se necessário um tratamento terciário de afinação, como seja a adição de cloro ou a passagem por colunas de carvão activado.

O tratamento dos efluentes têxteis é projectado com base nas operações unitárias conhecidas, procurando as melhores combinações que sirvam os objectivos pretendidos. Na tabela 1.4 apresenta-se a eficiência de alguns processos no tratamento das principais formas de poluição.

Tabela 1.4 - Principais poluentes gerados pelas indústrias têxteis - Operações unitárias de tratamento mais adequadas (adaptada de Sarmento, 1993).

Operações Unitárias	PRINCIPAIS INDICADORES DE POLUIÇÃO								
	Matéria Orgânica	SST	SDT	Cor	pH	Sulfuretos	Óleos e Gorduras	Fenóis	Tensio-activos
Tratamento Primário	x	x					x		
Coag./Floc./Sed.	x	M		x	x		x		x
Filtração	x	M							
Adsorção	x	x		M				x	x
Ultra-Filtração, Osmose Inversa	x		x	x					
Oxidação	x			x		x			
Redução				x					
Leitos Percoladores	x	x		x			x		
Lamas Activadas	M	M		x					
Processos Biológicos Anaeróbicos	x			M					

x - eficaz

M - muito importante

1.6 IMPACTE DOS CORANTES NO MEIO AMBIENTE

Depois de muitos anos de produção, corantes cancerígenos, como o C. I. Acid Red 114, foram eliminados do mercado. O mesmo se passa em relação a corantes à base de benzidina e de outras substâncias similares. Por outro lado, certas impurezas, mesmo em quantidades ínfimas, podem ser bastante mais perigosas que o produto principal. Certos lotes de C. I. Disperse Blue 56, contendo mais de 100 ppm de mercúrio, foram postos à venda, apesar da Sandoz recomendar uma concentração inferior a 4 ppm como valor limite (Moreau, 1995).

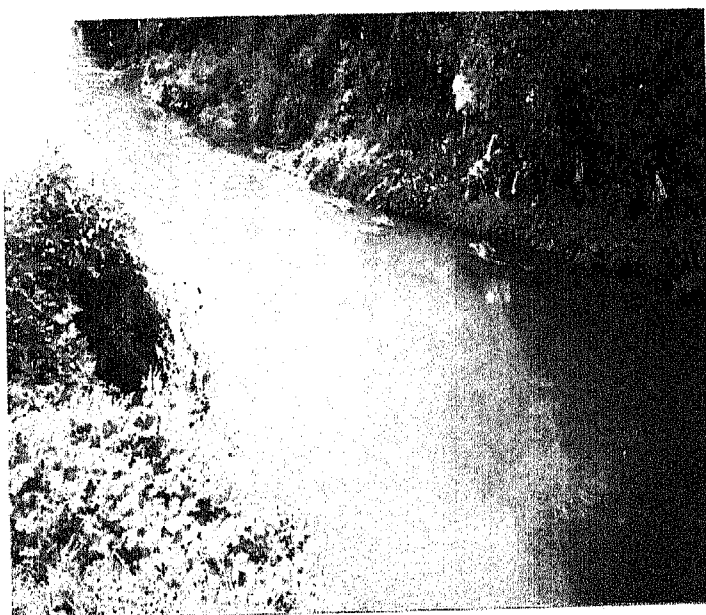


Figura 1.3 – Descarga de um efluente têxtil no rio Leça

A poluição ambiental devida aos corantes resulta das indústrias de produção e de utilização dos mesmos.

Alguns efluentes têxteis, com concentrações significativas de corantes, são difíceis de tratar porque os corantes são, a maior parte das vezes, muito complexos e de estrutura química desconhecida.

A maior parte dos corantes comercializados são resistentes à biodegradação, à fotodegradação e a agentes oxidantes (Meyer *et al.*, 1992). Caso não se faça um tratamento convenientemente adequado, estes corantes podem afectar significativamente a actividade fotossintética da vida aquática, devido à reduzida penetração da luz, podendo também ser tóxicos para algumas espécies aquáticas, devido à presença de metais, cloro, etc. Por outro lado, a descarga de águas residuais fortemente coradas torna os meios receptores esteticamente inaceitáveis (Ramakrishna e Viraraghavan, 1997).

1.7 MÉTODOS ALTERNATIVOS DE REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os efluentes provenientes de tinturarias têxteis têm propriedades específicas, dependendo do processo de tingimento. Como existem muitos corantes e sistemas de tingimento diferentes, é pouco provável que um único método de remoção de cor seja adequado para todas as situações.

Southern (1995) sugere que a aplicação de técnicas combinadas, como tratamento de afinação, será o modo mais apropriado para projectar sistemas individuais para o tratamento da grande variedade de efluentes corados mistos, possibilitando a recuperação e reutilização da água.

Alguns dos principais métodos de descoloração de efluentes têxteis são descritos a seguir.

1.7.1 Tratamento biológico

Este tipo de tratamento foi já abordado na secção 1.4. No entanto, não é de mais salientar que uma grande parte dos corantes têxteis são inibidores dos processos biológicos e resistentes à actividade microbiológica, em condições aeróbias. Dos que são removidos por bioeliminação, os reactivos constituem uma excepção. A sua remoção por bioeliminação ronda os 10%, com um valor máximo de 30% (Cooper, 1995).

Alguns corantes, em particular os corantes azo, são removidos sob condições anaeróbias. No entanto, as aminas aromáticas resultantes da cisão da ligação azo podem ser mais tóxicas e nocivas aos meios aquáticos do que o próprio corante.

1.7.2 Coagulação, floculação e precipitação

Este processo físico-químico foi já descrito na secção 1.4.

Coagulantes inorgânicos, como sais de alumínio, de magnésio e de ferro, foram usados durante muitos anos na coagulação química de efluentes corados. Actualmente, dadas as alterações dos corantes, os resultados não são tão satisfatórios.

Foram desenvolvidos polímeros orgânicos que, de uma maneira geral, apresentam vantagens sobre os inorgânicos: menor dosagem, redução de cor significativamente melhorada e redução do volume de lamas.

No entanto, os polímeros catiónicos, apesar da sua baixa toxicidade para os mamíferos, podem ser tóxicos para os peixes, devendo, portanto, assegurar-se baixas concentrações residuais destes polímeros. Alguns polímeros podem inibir determinados processos de uma estação de tratamento biológico, tal como a nitrificação, o que se traduz num aumento da amónia nos meios receptores (Cooper, 1995).

As desvantagens associadas a este processo de tratamento são:

- produção de volumes de lamas consideráveis (o que depende dos coagulantes usados), que terão de ser depositadas em aterros controlados, no caso de conterem produtos perigosos;
- necessidade de adição contínua de produtos químicos;
- custos de operação relativamente elevados.

As vantagens associadas aos processos de coagulação/floculação química são:

- equipamento relativamente simples e, conseqüentemente, custos de investimento baixos;
- remoção de cor relativamente rápida;
- redução significativa da CQO e dos SS (no caso de se usar filtração).

Refira-se que a formação de precipitados pode conseguir-se por técnicas electroquímicas, usando ânodos de sacrifício, não sendo necessária a adição de produtos químicos.

1.7.3 Técnicas de oxidação química

Os processos de oxidação parecem ser promissores, dada a elevada eficiência na oxidação das estruturas cromofóricas dos corantes, responsáveis pela cor conferida aos efluentes têxteis (Ciardelli e Ranieri, 1998).

Os agentes de oxidação mais comuns são o cloro e seus derivados (dióxido de cloro e hipoclorito de sódio), o peróxido de hidrogénio, comumente usado na presença de sais de ferro II (reagente de Fenton) e o ozono.

O hipoclorito de sódio é eficiente na descoloração de alguns banhos de tingimento, sendo uma técnica que envolve baixos custos de investimento e de operação. Contudo, o cloro em excesso, em contacto com a matéria orgânica dos efluentes, pode originar compostos organoclorados (Cooper, 1995).

O dióxido de cloro é menos reactivo que o cloro, podendo ser usado como tratamento de afinação na remoção de corantes reactivos, directos, dispersos e pré-metalizados. Este oxidante revela-se ineficiente para os corantes de cuba (Cooper, 1995).

O peróxido de hidrogénio é usualmente empregue sob a forma de reagente de Fenton. A sua activação é catalisada pelos iões Fe^{2+} , em solução ácida, ocorrendo a formação de radicais hidroxilo. O reagente de Fenton é usado na remoção de corantes têxteis resistentes à biodegradação e na destruição de compostos orgânicos tóxicos ou recalcitrantes que aparecem em concentrações vestigiais nas águas.

Remove corantes solúveis, como os reactivos, e insolúveis, como os de cuba e dispersos, sendo também responsável pela redução da CQO do efluente. Após a oxidação, a neutralização do efluente origina precipitados de óxidos e hidróxidos de ferro, que arrastam ou adsorvem alguns dos corantes insolúveis remanescentes (Cooper, 1995).

Da oxidação com ozono obtêm-se resultados satisfatórios na remoção de corantes ácidos, catiónicos e directos, sendo os corantes dispersos e de cuba mais resistentes à oxidação (Pak e Chang, 1998).

O uso de ozono requer que sejam tomadas medidas de precaução, uma vez que é produzido a partir de oxigénio líquido ou gasoso, por meio de descargas eléctricas. A sua utilização envolve custos de investimento e de operação pouco atractivos.

Existem ainda processos de oxidação avançados que combinam a radiação ultra-violeta com o peróxido de hidrogénio ou com o ozono (fotocatálise com radiação UV), e processos electroquímicos em que a oxidação é efectuada através de eléctrodos mergulhados no efluente, aos quais se aplica uma elevada diferença de potencial.

Em certas circunstâncias, os sistemas de tratamento por oxidação podem ser economicamente empregues para tratar compostos orgânicos tóxicos ou refractários aos microrganismos, servindo como pré-tratamento aos processos biológicos ou como um processo completo para redução da CQO e CBO.

1.7.4 Processos electroquímicos

Dos processos electroquímicos desenvolvidos, destaca-se a electrofloculação, que combina os processos de oxidação, floculação e flutuação (Ciardelli e Ranieri, 1998). A oxidação electroquímica é realçada pelo efeito do radical hidroxilo formado "in-situ" pelo reagente de Fenton, quando ânodos de ferro são usados. O Fe^{2+} é rapidamente oxidado a Fe^{3+} . Os iões de ferro e de alumínio floculam as substâncias oxidadas devido às interações electrostáticas e co-precipitam sob a forma de hidróxidos. A flutuação das lamelas floculadas é promovida pelo hidrogénio libertado no cátodo.

As principais desvantagens deste processo são os elevados custos de electricidade e a quantidade de lama produzida.

1.7.5 Tecnologia das membranas

A separação por membranas é subdividida em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa (ou hiperfiltração), de acordo com a dimensão dos poros da membrana, tendo como força directriz a diferença de pressões de cada lado da membrana.

Estas técnicas permitem um tratamento rápido e eficiente de grandes volumes de água, mas apresentam custos de investimento muito elevados.

Uma das desvantagens da separação por membranas é a sua colmatação com o concentrado de corante, após uso prolongado. Este concentrado deve ser adequadamente tratado ou incinerado, pois contém muitas das impurezas do efluente.

1.7.6 Adsorção

A adsorção é um método eficiente de remoção de substâncias orgânicas dissolvidas, nomeadamente corantes têxteis. Dos diversos adsorventes utilizados nas unidades de adsorção, como materiais inorgânicos, resinas de permuta iónica, bioadsorventes naturais e bioadsorventes sintéticos à base de celulose e de outras fibras, impera o carvão activado. A adsorção em leitos de carvão activado é usualmente empregue como tratamento de afinação.

As unidades de leito fixo ou fluidizado que usam carvão activado granulado (GAC) têm elevados custos de investimento, particularmente se incluírem uma etapa de regeneração. Os custos de operação são também elevados, pois a regeneração térmica é efectuada a temperaturas elevadas. No entanto, o projecto e operação dessas unidades é simples quando comparado com outras técnicas de tratamento.

O carvão activado em pó (PAC) pode ser utilizado em reactores biológicos, de modo a adsorver as substâncias resistentes à biodegradação. Os custos de investimento inicial são mais baixos, mas, por sua vez, o PAC não é regenerável.

Uma abordagem mais detalhada sobre o uso de adsorventes alternativos ao carvão activado é apresentada no capítulo 3.

1.8 OBJECTIVOS DO TRABALHO

Este trabalho visa, fundamentalmente, a avaliação das possibilidades de utilização de resíduos industriais e produtos naturais de baixo custo para remoção de corantes de águas residuais de tinturarias têxteis. Serão ensaiados resíduos da indústria de produção de resinas melamínicas e ureicas, lavas vulcânicas, pellets de cinzas de carvão/lamas de acetileno e escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos.

Identificadas as principais classes de corantes utilizados no tingimento de algodão e fibras sintéticas, seleccionaram-se, para os ensaios, os corantes: directo Verde Solophenyle BLE 155%, directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%, reactivo Verde Cibacrone T3G-E, reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial, catiónico Azul Astrazon FGRL 200% e metal-complexo Azul Lanaset 2R.

Para três sistemas "solução de corante/adsorvente", serão determinadas isotérmicas de adsorção, a 20 e a 50 °C, estudando-se também o efeito de produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas a 20 °C.

Finalmente, pretende-se avaliar o comportamento desses sistemas em ensaios de adsorção realizados em coluna de leito fixo.

2. ADSORÇÃO

A adsorção é um método eficaz para diminuir a concentração de espécies orgânicas dissolvidas num efluente, sendo, portanto, usada na remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis.

A adsorção, primeiro estudada para gases por C. W. Scheele em 1773 e, posteriormente, para soluções, por Lowitz, em 1785, é actualmente reconhecida como um fenómeno importante na maior parte dos processos físicos, químicos e biológicos (Weber, 1972).

O processo pode ocorrer numa interface entre quaisquer duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido, ou líquido-sólido. A adsorção é um processo físico e/ou químico no qual uma substância (adsorbato) é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma segunda fase (adsorvente), sendo denominada como um fenómeno de superfície.

A adsorção em sólidos, particularmente em carvão activado, tem sido intensamente usada na purificação de águas e de águas residuais.

2.1 TIPOS DE ADSORÇÃO

A adsorção tem lugar porque há forças que atraem o adsorbato da solução para a superfície sólida. Nas interfaces, as forças intermoleculares de atracção não são compensadas em todas as direcções, subsistindo forças residuais dirigidas para o exterior. Estas forças representam uma energia superficial por unidade de superfície, comparável à tensão superficial, dos líquidos. Tais forças são neutralizadas logo que partículas móveis se fixam na superfície, sendo então adsorvidas.

Distinguem-se vários tipos de atracção intermolecular responsáveis pela coesão da matéria.

2.1.1 Adsorção física

As forças electrostáticas são a base das interacções entre moléculas de adsorvente e de adsorbato. Para além das forças electrostáticas de atracção e de repulsão, baseadas na

lei de Coulomb, são também de considerar as interações dipolo-dipolo, as interações de dispersão e as ligações de hidrogénio.

Quando dois dipolos estão próximos, eles tendem a orientar as suas cargas no sentido de baixar a sua energia livre: as cargas negativas de um dipolo tendem a aproximar-se das cargas positivas do outro. Quando as forças electrostáticas entre as cargas de duas moléculas se conjugam, a interação dipolo-dipolo resulta na atracção das duas moléculas.

As ligações de hidrogénio são um caso especial da interação dipolo-dipolo; o átomo de hidrogénio de uma molécula tem uma carga parcial positiva, atraindo um átomo de uma molécula vizinha com carga parcial negativa.

Quando duas moléculas neutras, sem dipolos permanentes, se aproximam, há indução de uma fraca polarização. O efeito é uma fraca atracção entre as moléculas, conhecida como força de London - van der Waals. A adsorção como resultado de forças de van der Waals é denominada como "adsorção física"; a molécula adsorvida não é fixada num sítio específico da superfície, ficando livre de ter movimento de translação na interface.

Para a adsorção de espécies iónicas em superfícies sólidas, o mecanismo mais importante é a atracção electrostática, a qual é fortemente dependente do pH e da força iónica.

A adsorção de electrólitos pode ser usada para controlar metais pesados, fluoretos e mais alguns minerais. O uso de resinas tem sido sugerido para a remoção específica de electrólitos.

A adsorção de ácidos e de bases em adsorventes apolares, como o carvão activado, pode depender fortemente do pH.

A adsorção de formas neutras é geralmente mais forte (Weber, 1972), e o pH correspondente à remoção máxima depende da constante de dissociação do ácido ou da base.

A adsorção física é usualmente predominante a baixas temperaturas, sendo caracterizada por calores de adsorção relativamente baixos (Weber, 1972).

Este tipo de adsorção é reversível, podendo formar-se camadas moleculares sobrepostas. A força de adsorção diminui à medida que o número de camadas aumenta (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

2.1.2 Adsorção química

Se o adsorbato sofre uma interacção química com o adsorvente, o fenómeno é designado como "adsorção química", "adsorção activada" ou "quimisorção". As moléculas quimicamente adsorvidas não têm liberdade para se movimentar na superfície ou na interface (Weber, 1972).

A distinção entre a adsorção física e química não é clara. Na adsorção química a atracção entre o adsorvente e o adsorbato aproxima-se de uma ligação química covalente ou electrostática entre átomos, com pequenos comprimentos de ligação e elevadas energias de ligação. Geralmente, não se pode formar mais que uma camada molecular, devido à especificidade da ligação do adsorbato à superfície do adsorvente. A ligação pode também ser específica de determinados sítios ou grupos funcionais da superfície do adsorvente.

O processo de adsorção química exhibe elevados calores de adsorção, porque o adsorbato estabelece ligações fortes com os centros activos do adsorvente. A interacção química entre o adsorbato e o adsorvente é favorecida por temperaturas altas, pois a velocidade das reacções aumenta.

A adsorção química é frequentemente irreversível. Forma-se uma única camada molecular (monocamada); a força de adsorção vai diminuindo à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

A grande maioria dos fenómenos de adsorção conjugam os dois tipos, não sendo fácil distinguir entre adsorção física e química.

2.2 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A adsorção de materiais de uma solução aquosa nos poros de um adsorvente compreende essencialmente os seguintes passos (Montgomery, 1985):

1. Transporte do soluto do seio da solução até à camada limite ou filme superficial que circunda a partícula de adsorvente. A velocidade de transporte é controlada pela convecção e pela mistura turbulenta;
2. Transporte do soluto através da camada limite (ou filme) para o exterior da superfície da partícula de adsorvente. A difusão molecular controla o transporte.
Para adsorventes usados no tratamento de água, a maior parte da área superficial activa ocorre no interior dos poros das partículas de adsorvente;
3. Difusão do soluto no interior dos poros, do exterior da partícula para as suas superfícies interiores. Similarmente, o soluto pode ser transportado ao longo das superfícies das paredes dos poros e nos espaços capilares do adsorvente. A difusão molecular controla a difusão interna;
4. Ligação física ou química do adsorbato à superfície interna do adsorvente, cuja velocidade é controlada pela cinética química ao nível molecular.

Estes quatro passos podem ser vistos como um conjunto de resistências em série à transferência de massa do adsorbato do seio da solução para o adsorvente.

No tratamento de águas a etapa de transporte de soluto do seio da solução até à camada limite e a de ligação química ou física são geralmente rápidas, sendo a velocidade global de adsorção controlada pela difusão no filme, pela difusão nos poros ou por ambas.

2.3 FACTORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

2.3.1 Área superficial

A adsorção é um fenómeno de superfície e, como tal, a sua extensão é proporcional à área superficial específica. Assim, a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de sólido adsorvente é tanto maior quanto mais finamente dividido e mais poroso for o sólido (Weber, 1972)

2.3.2 Natureza do adsorbato

A solubilidade do adsorbato é um factor controlante do equilíbrio de adsorção. A regra de Lundelius (regra semi-quantitativa, pois há excepções) diz haver uma relação inversa entre o grau de adsorção e a solubilidade do adsorbato. Quanto maior é a solubilidade mais fortes são as ligações soluto-solvente e menor será a extensão da adsorção.

De um modo geral, a solubilidade de qualquer composto orgânico em água decresce com o tamanho da cadeia molecular.

A regra de Traube, que é um caso especial da regra de Lundelius, enuncia que a adsorção aumenta ao longo de uma série homóloga, porque aumenta a hidrofobia das moléculas de "soluto", quando em solução aquosa.

O tamanho das moléculas tem importância quando o passo limitante é o transporte intraparticular, caso em que a reacção se processará tanto mais rapidamente quanto menor for a molécula de adsorbato.

De salientar ainda que a adsorção varia com a polaridade do adsorbato, pois um soluto polar terá mais afinidade para um solvente ou para um adsorvente, conforme o que for mais polar.

Os compostos apolares são adsorvidos mais fortemente em adsorventes apolares. Como exemplo de adsorventes polares e apolares citam-se, respectivamente, a alumina e a grafite.

No tratamento de águas há, muitas vezes, interesse na adsorção de adsorbatos orgânicos de um solvente polar (água, por exemplo) em adsorventes apolares (carvão activado, por exemplo). No geral, a atracção entre o adsorbato e o solvente polar é mais fraca para adsorbatos pouco polares.

2.3.3 pH

A adsorção de iões H^+ e HO^- é muito forte, pelo que a adsorção de outros iões é influenciada pelo pH da solução.

De uma maneira geral, a adsorção de poluentes orgânicos é favorecida pelo abaixamento de pH. Para alguns adsorventes, como é o caso do carvão activado, este facto resulta da neutralização das cargas negativas superficiais do adsorvente com o aumento da concentração de iões H^+ , reduzindo o impedimento à difusão e tornando disponível um maior número de centros activos na superfície do adsorvente.

Este efeito pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, dado que as cargas à superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da própria superfície.

2.3.4 Temperatura

A adsorção é normalmente exotérmica, sendo favorecida a baixas temperaturas. Os calores de adsorção são da mesma ordem de grandeza que os calores de condensação e de cristalização. A velocidade de adsorção é uma função da temperatura do tipo Arrhenius: $k = k_0 \exp (-E/RT)$. Contrariamente à adsorção física, a quimisorção é endotérmica (Edeline, 1992).

Cita-se a seguir uma aplicação interessante da acção da temperatura no tratamento de efluentes têxteis, para obter uma adsorção selectiva dos corantes na presença de detergentes:

- a baixa temperatura, os corantes são aglomerados em dímeros e polímeros, em empilhamentos de moléculas ou alternando as extremidades polares e apolares. Estes aglomerados rompem-se a temperaturas mais elevadas, devido à agitação térmica. As moléculas podem então expor a sua extremidade apolar e fazer-se

adsorver tanto melhor quanto mais a sua dimensão reduzida lhes permita penetrar nos microporos;

- a baixa temperatura, os detergentes estão na forma de moléculas adsorvíveis, mas a temperaturas mais elevadas tendem a formar micelas demasiado grandes para serem adsorvidas e que atravessam a coluna de carvão activado.

Escolhendo a temperatura apropriada, pode obter-se a selectividade pretendida.

2.3.5 Presença de outros constituintes

As águas e águas residuais são constituídas por uma mistura de solutos. Aquando de uma etapa de adsorção, estes solutos podem ser conjuntamente adsorvidos, actuar independentemente ou interferir uns com os outros, favorecendo ou prejudicando a adsorção.

O grau de inibição mútua de adsorbatos competitivos deve ser relacionado com as dimensões relativas das moléculas adsorvidas, as afinidades relativas para a adsorção e as concentrações relativas dos solutos.

Geralmente, a presença de outros constituintes na mistura afecta negativamente a adsorção de um dado soluto, conduzindo a uma saturação muito mais rápida do material adsorvente.

2.3.6 Natureza do adsorvente

Segundo Weber (1972), qualquer sólido é um potencial adsorvente! A sua natureza físico-química é um dos factores determinantes da velocidade e capacidade de adsorção.

A caracterização textural, nomeadamente a caracterização física do adsorvente, envolve a determinação da sua área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros (macroporos - > 50 nm, mesoporos – 2 a 50 nm e microporos - < 2nm).

Em geral, os macroporos contribuem pouco para a área superficial total (e capacidade de adsorção do material), mas, por outro lado, conduzem mais rapidamente à completa utilização da capacidade do adsorvente, uma vez que o transporte nos poros mais largos pode ser acelerado (nos casos em que o transporte intraparticular controla a cinética de adsorção).

2.3.7 Tempo de contacto

No equilíbrio há uma permuta dinâmica entre as moléculas da fase adsorvida e as que restam na solução.

2.3.8 Concentração de soluto

A velocidade e a capacidade de adsorção aumentam, regra geral, com o aumento da concentração de soluto nas soluções.

2.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

2.4.1 Termodinâmica de adsorção

A adsorção de compostos químicos de uma solução por uma superfície sólida pode ser encarada como um processo energético regido pelas leis da termodinâmica.

A temperatura e pressão constantes, um sistema evolui espontaneamente no sentido de baixar a sua energia livre de Gibbs. No estado de equilíbrio termodinâmico, o sistema adsorbato + adsorvente + solvente atingiu o nível mínimo de energia livre.

A adsorção, num sistema sólido-líquido, resulta na remoção de solutos da solução e sua acumulação na superfície sólida, ao mesmo tempo que a concentração de soluto remanescente na solução está em equilíbrio dinâmico com o acumulado no sólido. Nesta posição de equilíbrio, há uma distribuição definida de soluto entre as fases líquida e sólida. O estado de equilíbrio é função da concentração de soluto, da concentração e natureza de solutos competitivos e da natureza da solução.

2.4.2 Isotérmicas de adsorção

Vários autores propuseram modelos, teóricos ou empíricos, para modelizar a relação entre a massa de adsorbato fixado e a correspondente concentração na fase líquida, em equilíbrio. Na prática, verifica-se que uma dada massa de adsorvente fixa uma quantidade limitada de substância, devido à sua saturação. Este fenómeno não é explicado por todos os modelos, pelo que, apenas serão expostos os modelos de adsorção mais comuns.

Uma isotérmica de adsorção especifica a concentração de equilíbrio de adsorbato à superfície do adsorvente como uma função da concentração de adsorbato no seio da solução, a uma dada temperatura. Geralmente, a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa de adsorvente aumenta com o aumento de concentração, mas não em proporção directa.

Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir descreve o equilíbrio entre a superfície e a solução como um equilíbrio químico reversível entre espécies.

O modelo de adsorção de Langmuir, válido para adsorção em monocamada, baseia-se nos seguintes pressupostos:

- a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada molecular na superfície do adsorvente;
- a energia de adsorção é constante;
- não há transmigração de adsorbato no plano da superfície.

A isotérmica de Langmuir é traduzida pela seguinte expressão:

$$q^* = \frac{q_s k_L C^*}{(1 + k_L C^*)} \quad [2.1]$$

onde:

q^* - massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, à concentração C^* ;

q_s - massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, que forma uma monocamada completa na superfície;

k_L - constante que representa a energia ou entalpia de adsorção, ΔH , proporcional a $\exp(-\Delta H / RT)$;

C^* - concentração de soluto na fase líquida, em equilíbrio com a fase sólida.

Segundo Edeline (1992), as hipóteses em que assenta a isotérmica de Langmuir são raramente satisfeitas, mas continua a ser a mais utilizada.

Isotérmica de B.E.T.

O modelo de B.E.T. (Brunauer - Emmett - Teller) representa isotérmicas que reflectem a adsorção em multicamadas, assumindo que:

- formam-se várias camadas de moléculas de adsorbato;
- a equação de Langmuir aplica-se a cada camada;

- uma dada camada não precisa de estar completa para que se inicie a formação da camada seguinte;
- tal como a isotérmica de Langmuir, a energia de adsorção, na superfície, é uniforme.

A isotérmica de B.E.T. reduz-se à de Langmuir quando o limite de adsorção é uma monocamada.

A equação de B.E.T. simplificada assume que todas as camadas têm iguais energias de adsorção:

$$q^* = \frac{B C^* q_s}{(C_s - C^*) \left[1 + (B - 1)(C^*/C_s) \right]} \quad [2.2]$$

onde:

C_s - concentração de saturação de soluto;

B - constante que expressa a energia da interacção com a superfície;

As variáveis comuns às isotérmicas de Langmuir e de B.E.T. têm o mesmo significado.

Isotérmica de Freundlich (ou de van Bemmelen)

A isotérmica de Freundlich é traduzida pela seguinte expressão:

$$q^* = K_F C^{*1/n} \quad [2.3]$$

onde:

q^* - massa de adsorbato fixada / unidade de massa de adsorvente;

C^* - concentração de adsorbato na solução, em equilíbrio;

K_F , $n (>1)$ - constantes energéticas, função do par adsorvente / adsorbato para uma dada temperatura (mantida constante durante a experiência).

O parâmetro n do modelo de Freundlich é um indicador da afinidade e capacidade de um sistema "adsorvente/adsorbato". Valores de n superiores a 1 indicam que a adsorção é favorável e, inferiores a 10, indicam que a adsorção é benéfica.

A equação de Freundlich é basicamente empírica, aplicável ao caso especial de energias de superfície heterogêneas. Aproxima-se da isotérmica de Langmuir para concentrações médias (Edeline, 1992).

3. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO

Segundo Ramakrishna e Viraraghavan (1997), os corantes presentes nos efluentes têxteis, mesmo que em pequenas quantidades, podem afectar significativamente os cursos de água se não forem tratados adequadamente.

A maioria dos corantes têxteis são resistentes aos tratamentos biológicos convencionais, sendo conveniente submeter os efluentes das tinturarias a um tratamento de afinação antes da sua descarga nos meios receptores.

A adsorção tem vindo a revestir-se de grande importância como método de tratamento de efluentes aquosos.

Para garantir a eficiência de um processo de adsorção o primeiro passo a dar é procurar um adsorvente com elevada selectividade, alta capacidade de adsorção e de longa duração. Tal adsorvente deve estar disponível em grandes quantidades e a baixo custo.

O adsorvente mais frequentemente utilizado na remoção de contaminantes orgânicos em águas e águas residuais é o carvão activado. Este material apresenta características de grande microporosidade, com áreas específicas elevadas, entre 600 e 1200 m²/g (Degrémont, 1991). Contudo, o carvão activado não só é um material de elevado custo, como acarreta custos adicionais de regeneração, após a sua saturação. O uso de adsorventes alternativos de baixo custo ou de adsorventes inorgânicos com a possibilidade de serem regenerados quimicamente é economicamente atractivo.

Sem necessidade de serem regenerados termicamente, os adsorventes inorgânicos podem contribuir para a redução dos custos operacionais inerentes a outros adsorventes, como o carvão activado.

3.1 ADSORVENTES

3.1.1 Carvão Activado

O sistema de adsorção convencional usa como adsorvente o carvão activado, granulado ou em pó, sendo largamente utilizado no tratamento de efluentes com diferentes classes de corantes.

Os vários tipos comerciais de carvão activado podem ser preparados a partir de uma variedade de matérias primas carbonosas como madeira, antracite, lenhite, resíduos de petróleo, carvão, ossos e cascas de noz. A matéria prima é geralmente activada numa atmosfera de vapor de água, CO_2 e ar, a temperaturas entre 300 °C e 1000 °C. Parte da matéria prima é oxidada a CO ou CO_2 e a restante torna-se porosa (activada). A activação é seguida de extinção em ar ou água (Edeline, 1992).

Sendo um adsorvente de largo espectro, citam-se algumas das principais aplicações do carvão activado (Degrémont, 1991):

- ♦ em tratamentos de afinação de águas potáveis ou de águas industriais para se obter água de elevada pureza; o carvão activado fixa os compostos orgânicos que resistiram à degradação biológica natural (auto-depuração dos cursos de água) sejam micropoluentes orgânicos, substâncias que conferem sabor à água ou certos metais pesados presentes em concentrações vestigiais.
- ♦ em tratamentos de águas residuais industriais não-biodegradáveis ou contendo elementos orgânicos tóxicos, inibidores dos processos biológicos. Nestes casos, o uso de carvão activado permite reter selectivamente os elementos tóxicos e, consequentemente, conferir ao efluente características de biodegradabilidade.
- ♦ em tratamentos terciários de águas residuais domésticas ou industriais. O carvão activado fixa os compostos orgânicos dissolvidos, refractários ao tratamento biológico situado a montante, permitindo, assim, eliminar grande parte da carência química de oxigénio (CQO) residual.

Efluentes que contêm corantes reactivos azo são muito difíceis de tratar devido aos grupos de ácido sulfónico, que tornam os corantes muito solúveis em água e bastante

polares. Assim, estes corantes não são prontamente adsorvidos na superfície apolar do carvão. O corante deve ser previamente degradado (reduzido), uma vez que os produtos da degradação são melhor adsorvidos que o próprio corante.

A capacidade de adsorção de compostos inorgânicos pelo carvão activado é determinada pela natureza desses compostos e pelas propriedades físico-químicas do adsorvente. As características importantes do carvão activado são a área superficial específica, estrutura porosa, propriedade electroforética e acidez da superfície. Estas propriedades são conferidas, essencialmente, pela fonte de matérias primas e pelos métodos de activação (Cheremisinoff e Ellerbusch, 1978).

A adsorção de um corante ácido e de um corante básico em carvão activado foi investigada na gama de temperatura 283 - 323 K. Foram observadas, nas mesmas condições de operação, capacidades de adsorção mais elevadas e cinéticas de adsorção mais rápidas para o corante básico, provavelmente devido à diferente natureza iónica dos corantes. Os dados de equilíbrio do corante ácido foram satisfatoriamente descritos pela equação de Freundlich. Os dados de equilíbrio relativos ao corante básico foram bem modelizados pelas equações de Langmuir e de Freundlich. Porém, para temperaturas mais elevadas, a equação de Freundlich adaptou-se melhor (Juang e Swei, 1996).

3.1.2 Adsorventes Alternativos

Tem sido investigada a possibilidade de utilização de adsorventes alternativos (McKay, 1996, Coia-Ahlman e Groff, 1990), nomeadamente turfa, canas de milho, quitina, lã carbonizada, serrim, polímeros celulósicos, cinzas volantes (pulverizadas), bentonite, metassilicato de cálcio, organossilicone, argilas, alumina activada, cascas de arroz e de trigo e lamas activadas.

Alguns resultados de estudos realizados para avaliar a capacidade de remoção de cor de adsorventes alternativos ao carvão activado são apresentados de seguida.

A velocidade de adsorção do corante básico Azul Astrazon em sílica foi investigada por McKay *et al.* (1980), tendo sido estudados parâmetros como a dimensão da partícula, a concentração inicial de corante, a agitação e a temperatura da solução corada; admitiram que o passo limitante da velocidade de adsorção é a difusão intraparticular, embora tivessem verificado uma pequena resistência na camada limite; determinaram a energia

de activação para este sistema ($13,2 \pm 0,6$ kJ/kg) e os coeficientes de difusão às temperaturas de 20 e 82 °C: $9\text{E-}09$ e $10\text{E-}08$ cm²/s, respectivamente.

A mesma equipa de investigadores alargou a sua investigação aos estudos de equilíbrio em contínuo; determinaram os parâmetros de adsorção para as isotérmicas de Langmuir e Freundlich e desenvolveram uma série de experiências em leito fixo e fluidizado.

A quitina tem sido estudada como um substrato de adsorção com um campo de aplicação variado no que respeita ao tratamento de efluentes.

McKay *et al.* (1982) estudaram a adsorção de alguns corantes em quitina, nomeadamente C.I. Acid Blue 25 (corante ácido), C.I. Acid Blue 158 (corante metal-complexo), C.I. A Mordent Yellow 5 e C.I. Direct Red 84. Foi investigada a influência da dimensão da partícula de adsorvente e da temperatura da solução na capacidade de adsorção. Determinaram-se isotérmicas de adsorção a 20 °C com partículas de quitina da fracção 500 – 710 µm. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir e mostraram que os corantes ácido e metal-complexo apresentam forte afinidade para a quitina, observando-se capacidades máximas de adsorção de 190 mg corante ácido/g de quitina e de 222 mg de corante metal-complexo/g de quitina.

Para os corantes a mordente e directo as capacidades de adsorção são mais baixas: 50 mg/g e 40 mg/g, respectivamente.

A granulometria do adsorvente parece não exercer influência significativa na adsorção dos corantes Acid Blue 25, Acid Blue 158 e A Mordent Yellow 5, o que significa que estes corantes podem penetrar completamente na estrutura porosa interna da quitina. Para o corante Direct Red 84, a capacidade de adsorção em quitina diminui com o aumento da granulometria o que pode ser explicado pela inacessibilidade das moléculas de corante a toda a estrutura interna do adsorvente.

Relativamente ao efeito da temperatura nas isotérmicas de adsorção, verifica-se que a capacidade de adsorção do corante Acid Blue 158 decresce com o aumento de temperatura (de 222 mg/g a 20 °C para 106 mg/g a 80 °C), o que se deve ao carácter reversível das ligações adsorvente-corante (McKay *et al.*, 1982).

Para o corante Direct Red 84 verifica-se um aumento da capacidade de adsorção de 40 mg/g a 20 °C para 135 mg/g a 60 °C, e para o corante Acid Blue 25 um aumento pouco significativo de 200 mg/g a 20 °C para 287 mg/g a 80 °C. O facto de a adsorção ser favorecida pelo aumento de temperatura é atribuído a uma maior mobilidade das moléculas de corante e ao inchamento da estrutura interna da quitina, que permite o acesso a um maior número de sítios activos (McKay *et al.*, 1982).

Os resultados de equilíbrio foram também ajustados ao modelo de Freundlich. Verificou-se que a adsorção é benéfica para todos os sistemas em estudo, uma vez que os valores da constante n do modelo (indicador aproximado da intensidade da adsorção) estão compreendidos entre 0 e 1.

As isotérmicas de adsorção de todos os sistemas são favoráveis, dado que os valores da constante adimensional r (factor de separação relacionado com a forma da isotérmica) se situam entre 0 e 1.

Asfour *et al.* (1985) estudaram as condições de equilíbrio do corante básico Azul Astrazon FRR 69 sobre serrim de madeira, ajustando os resultados experimentais aos modelos de Langmuir e de Freundlich. Verificaram que a capacidade de adsorção é favorecida pelo aumento de temperatura e pela diminuição do tamanho da partícula. O aumento de temperatura favorece a mobilidade das moléculas de corante e facilita o seu acesso a sítios mais interiores do adsorvente, dado o inchamento da sua estrutura interna.

Por outro lado, o factor r relacionado com a forma geométrica das isotérmicas assume valores entre 0 e 1 (adsorção irreversível) e decresce com a temperatura, o que significa que a adsorção se torna mais favorável com o aumento de temperatura.

Por fim, dado que o custo da madeira usada como adsorvente representa apenas 8,4% do custo do carvão activado, não há necessidade de a recuperar quando saturada, podendo ser utilizada como combustível (Asfour *et al.*, 1985).

O resíduo sólido da extracção do açúcar de cana (bagaço) é um material de baixo custo, cuja estrutura é à base de celulose. A superfície da celulose em contacto com água adquire carga eléctrica negativa. McKay *et al.* (1987) estudaram a eficiência deste adsorvente na adsorção dos corantes Basic Blue 69, Basic Red 22, Acid Red 114 e Acid Blue 25.

Foram determinadas as isotérmicas de adsorção para os vários sistemas solução de corante / adsorvente (granulometria 500 - 710 μm), à temperatura de 20 ± 2 °C, durante um período de cinco dias, tendo-se observado as seguintes capacidades de saturação da monocamada:

22,8 mg Acid Red 114 / g de adsorvente

21,7 mg de Acid Blue 25 / g de adsorvente

157,8 mg de Basic Blue 69 / g de adsorvente

76,6 mg de Basic Red 22 / g de adsorvente

O adsorvente em estudo apresenta melhor afinidade para os corantes básicos. Estes corantes, quando em solução aquosa, ionizam-se numa espécie catiónica, que é atraída pela estrutura aniónica da superfície do bagaço da cana de açúcar. Os corantes ácidos ficam sujeitos a forças de repulsão de Coulomb devido à presença dos grupos fortemente aniónicos na superfície do adsorvente.

Foi também estudado o efeito do tamanho da partícula de adsorvente, observando-se que a capacidade de saturação da monocamada decresce com o seu aumento, o que se deve, provavelmente, à incapacidade das moléculas de corante em penetrar em toda a estrutura porosa do adsorvente, ou, alternativamente, ao facto de os cinco dias ser um período de tempo insuficiente para que as moléculas de corante saturem o adsorvente.

A adsorção em sub-produtos agrícolas, nomeadamente turfa e cascas de arroz, de um corante ácido e de um corante básico, foi estudada por Nawar e Doma (1989). Foram realizados ensaios de equilíbrio a 20 ± 2 °C, sendo os resultados ajustados ao modelo de Freundlich. Os adsorventes em estudo revelaram ser mais eficientes na remoção do corante básico, destacando-se a turfa, com uma eficiência de remoção de 98%. A elevada afinidade entre o corante básico e a turfa (rica em celulose) resulta das interações entre os centros catiónicos do corante e os centros ácidos do adsorvente (Nawar e Doma, 1989).

Dado tratar-se de adsorventes baratos, os custos inerentes à sua regeneração não são justificáveis. Quando saturados, estes materiais poderão ser usados como combustível.

O caule de milho está disponível em grandes quantidades, tornando-se num produto residual agrícola.

Foi estudada a adsorção de dois corantes básicos - Azul Astrazon FRR e Vermelho Maxilon BL-N - e de dois corantes ácidos - Vermelho Erioyl RS e Azul Telon ANL - em caules de milho (El-Geundi, 1991).

Determinaram-se isotérmicas de adsorção para os vários sistemas, obtendo-se as seguintes capacidades de adsorção:

Azul Astrazon FRR - 160 mg corante / g de caule de milho

Vermelho Maxilon BL-N - 94,5 mg corante / g de caule de milho

Vermelho Erioyl RS - 47,7 mg corante / g de caule de milho

Azul Telon ANL - 41,4 mg corante / g de caule de milho

Verifica-se que os corantes básicos são melhor adsorvidos pelo caule de milho, o que se deve essencialmente à natureza do adsorvente. O caule de milho tem uma estrutura

celulósica e, quando em contacto com água, a sua superfície fica carregada negativamente (El-Geundi, 1991).

Muitos corantes, quando em solução aquosa, ionizam-se. O Azul Teflon (C.I. Acid Blue 25) é um exemplo de um corante que se ioniza num anião colorido e no catião Na^+ . Nas proximidades dos grupos fortemente aniónicos do caule de milho, o anião de um corante ácido sofrerá repulsões electrostáticas.

O corante Azul Astrazon (C.I. Basic Blue 69) ioniza-se numa base catiónica, sendo atraído pela estrutura aniónica do caule de milho.

Segundo El-Geundi (1991), os volumes moleculares dos dois corantes são aproximadamente iguais. Consequentemente, a mobilidade das suas moléculas, na solução e no adsorvente, deve ser similar, não sendo, portanto, responsável pelas diferentes capacidades de adsorção.

Foi também estudado o efeito do tamanho das partículas e da massa de adsorvente. Em todos os casos, a adsorção é favorecida pelo aumento da massa de adsorvente e por partículas de dimensão reduzida.

Meyer *et al.* (1992) realizaram ensaios de remoção de cor de um efluente têxtil real, testando a eficiência de alguns adsorventes: vermiculite (mineral que resulta da alteração das micas), serrim, caules de milho, cascas de arroz, areia, carvão vegetal e turfa.

Dos estudos realizados, sob determinadas condições, verificaram que todos os materiais, à excepção da vermiculite, adsorvem mais de 50% da cor do efluente têxtil, para tempos de contacto relativamente pequenos. De todos os adsorventes, o carvão vegetal e as cascas de arroz são os que apresentam maiores capacidades de remoção de cor, 67% e 65%, respectivamente.

As cascas de arroz são um material de baixo custo, facilmente disponível, e que pode ser incinerado quando saturado (Meyer *et al.*, 1992).

O carvão vegetal é um material natural de baixo custo relativamente ao carvão activado granulado (GAC), podendo ser regenerado.

Hu e Vansant (1995) utilizaram um resíduo da lavagem de carvão mineral como matéria prima para a produção de um adsorvente de baixo custo, como substituto do carvão activado. Esse resíduo foi quimicamente activado com cloreto de zinco, tornando-se num material altamente microporoso, pelo que a sua capacidade de adsorção foi significativamente melhorada. Como resultado, o novo adsorvente exhibe elevada

afinidade para compostos orgânicos e a sua capacidade de adsorção é comparável à do carvão activado comercial.

El-Geundi *et al.* (1995) estudaram a adsorção dos corantes catiónicos Basic Blue 69 e Basic Red 22 em argilas naturais, obtendo capacidades máximas de adsorção de 390 mg/g e 365 mg/g, respectivamente.

Os mesmos autores realizaram ensaios com argila activada (activação com ácido clorídrico ou com peróxido de hidrogénio). As capacidades de adsorção dos corantes na argila activada são superiores às obtidas com argila natural, registando-se os maiores valores para a argila activada com ácido clorídrico (aumento de 30 % e 16%, para os corantes BB69 e BR22, respectivamente).

A possibilidade de utilização de serrim como adsorvente numa coluna leito fixo na descoloração de uma água residual foi estudada por Almansi (1996).

Foi determinada a isotérmica de Freundlich para a adsorção do corante básico Azul Maxilon. Estudou-se a influência do caudal de alimentação à coluna, do tamanho das partículas de adsorvente e da altura do leito. O passo controlante da adsorção, a caudais relativamente elevados, é a difusão no interior dos poros. Os resultados mostraram que as melhores condições de operação foram obtidas para velocidade da alimentação de 0,12 cm/s, partículas de adsorvente com 0,018 cm de diâmetro e altura do leito de 10 cm.

A adsorção de corantes ácidos, básicos e dispersos foi estudada por Ramakrishna e Viraraghavan (1997), usando como adsorventes os seguintes materiais: turfa, escórias de fundição de aço, bentonite e cinzas volantes.

As superfícies da turfa e da bentonite têm um excesso de cargas negativas, manifestando uma elevada capacidade para adsorver preferivelmente os corantes básicos. Contrariamente, as cinzas volantes e as escórias da fundição de aço têm uma capacidade de adsorção mais elevada para os corantes ácidos do que para os corantes básicos. A natureza do grupo responsável pela acidez ou alcalinidade de uma molécula de corante influencia a extensão da sua adsorção na superfície do adsorvente. Numa superfície sólida carregada positivamente, os corantes ácidos com grupos carboxilo são melhor adsorvidos que corantes ácidos com grupos sulfónicos.

A turfa é eficiente, por ordem decrescente, na adsorção dos corantes Basic Blue 9, Disperse Red 1 e Acid Blue 29. A bentonite permite uma boa remoção dos corantes Basic Blue 9 e Disperse Red 1. As escórias da fundição de aço tem uma boa capacidade de adsorção para o corante Disperse Red 1 e para o corante Acid Red 91.

As cinzas volantes e as escórias de aço exibem boa afinidade para os corantes ácidos, enquanto que a turfa e a bentonite têm mais afinidade para os corantes básicos.

Para os corantes ácidos e básicos, as eficiências de remoção obtidas são comparáveis às conseguidas com GAC, enquanto que a adsorção de corantes dispersos é mais eficiente com estes adsorventes de baixo custo do que com o GAC.

A remoção de alguns corantes de soluções aquosas por um material residual resultante da extracção de óleo de palma foi estudada por Lee *et al.* (1997). Foi observado que o material tem maior afinidade para corantes básicos do que para corantes ácidos.

A adsorção de três corantes básicos - Basic Red 18, Basic Red 46 e Basic Yellow 28 - em argila activada foi estudada por Hsu *et al.* (1997). Após contacto com o adsorvente, a adsorção é praticamente instantânea. O mecanismo de adsorção é explicado com base nas forças electrostáticas de atracção e descrito pela isotérmica de adsorção de Langmuir.

Lambert *et al.* (1997) estudaram a adsorção de três corantes reactivos - C.I. Reactive Red 120, C.I. Reactive Blue 71 e C.I. Reactive Red 198 - em bauxite activada, argila esmética e argila sintética. Os resultados obtidos indicam que a argila sintética é o adsorvente mais eficiente na gama de pH entre 5,5 e 8,5 e na gama de temperatura entre 20 e 40 °C, apresentando eficiências de remoção superiores às do carvão activado, em condições neutras e alcalinas. Em condições ácidas a bauxite activada é tão eficiente como o carvão activado.

A argila esmética mostrou-se ineficiente na adsorção de corantes reactivos, em toda a gama de pH estudada.

Cada um dos adsorventes foi inicialmente calcinado em intervalos de 100 °C até 800 °C. A estrutura porosa de cada adsorvente calcinado foi caracterizada por técnicas de adsorção gasosa e as suas propriedades adsorventes foram examinadas por comparação em ensaios de adsorção em "batch". De acordo com os resultados destes ensaios seleccionaram-se as fases óptimas de cada um dos três adsorventes para estudos futuros: bauxite e argila esmética calcinadas a 700 °C; a argila sintética foi usada tal e qual.

Realizaram-se ensaios preliminares com os vários sistemas solução de corante / adsorvente, com soluções de concentração 20 mg/L. Um tempo de contacto de 48 horas foi suficiente para obter as seguintes eficiências de remoção de cor: 91% com a bauxite, 92% com a argila esmética, 87% com a argila sintética e 95% com o carvão activado.

Os resultados de adsorção foram ajustados ao modelo de Freundlich.

A eficiência dos adsorventes aumenta com o decréscimo do pH da solução. Contudo, o efeito do pH na eficiência de remoção pela argila e pelo carvão activado é pouco significativo, enquanto que a eficiência da bauxite é fortemente influenciada pelo pH da solução.

A capacidade da bauxite em adsorver corantes reactivos é maior a baixas temperaturas. Contrariamente, a argila sintética e o carvão activado são mais eficientes na adsorção dos corantes reactivos a temperaturas altas.

Lambert *et al.* (1997) estudaram também a remoção de pesticidas frequentes em efluentes têxteis, usando os adsorventes acima mencionados. A adsorção dos pesticidas é mais eficiente em carvão activado do que nos adsorventes inorgânicos. Assim, os mesmos autores sugeriram um processo combinado para o tratamento local de efluentes têxteis contendo corantes reactivos e pesticidas, usando o carvão activado para a remoção dos pesticidas após uma etapa de descoloração do efluente com os adsorventes inorgânicos.

Juang *et al.* (1997) estudaram a adsorção dos corantes Basic Blue 69 e Basic Red 62, Acid Blue 25, disperse Blue 183, Direct Red 227 e Reactive Red 123 em argila activada (activação em meio ácido). Este material adsorvente é constituído por sílica (65-75%), alumina (15-20%) e óxidos de ferro, de magnésio e de cálcio. Para a determinação das isotérmicas de equilíbrio prepararam-se sistemas contendo 100 mL de solução de corante (concentrações entre 50 e 500 mg/L) e 0,1 a 1,0 g de adsorvente. Os sistemas foram agitados durante cinco dias, a 130 rpm e à temperatura de 303 K. Os resultados foram ajustados ao modelo de Langmuir, obtendo-se as seguintes capacidades de saturação da monocamada: 406 mg BB69/g, 394 mg BR62/g, 50 mg DB183/g, 38 mg DR227/g e 37 mg RR123/g. A argila activada é, pois, um potencial adsorvente de corantes ácidos e básicos.

Foi estudado o efeito da temperatura na adsorção dos sistemas, verificando-se que o aumento de temperatura favorece a adsorção dos corantes BB69 e DB183.

Morais *et al.* (1999) estudaram a capacidade de adsorção de cascas de eucalipto, resíduo florestal muito abundante em Portugal, na remoção do corante reactivo vinilsulfónico Remazol BB. Foram determinadas isotérmicas de adsorção para diferentes valores de pH. Os resultados obtidos indicam que a adsorção deste corante é favorecida em meio fortemente ácido, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de cerca de 78 mg/g (a pH 2,0).

Figueiredo (1999) estudou a adsorção do corante C.I. Reactive Green 12 (Verde Cibacrone T3G-E) em osso de choco, tendo determinado isotérmicas de adsorção a 20 °C, com partículas de adsorvente da fracção 0,500 – 1,410 mm. Os resultados experimentais são bem representados pelo modelo de Langmuir, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 12,3 mg/g.

Foram realizados ensaios em coluna de leito fixo, a 20 °C, para avaliar o comportamento dinâmico do sistema "solução de corante / adsorvente". Os resultados obtidos permitem concluir que o osso de choco apresenta uma elevada resistência interna, atribuída não só à sua baixa porosidade como também à grande dimensão da molécula de corante, o que prejudica uma eficiente remoção de cor. Com o objectivo de reduzir essa resistência à transferência de massa, Figueiredo (1999) procedeu à desmineralização do osso de choco. A capacidade máxima de adsorção do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E em osso de choco passou a ser de 119 mg/g, francamente superior à obtida com osso de choco sem tratamento químico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se as características gerais e modos de preparação dos corantes, produtos auxiliares de tingimento e adsorventes utilizados nos ensaios efectuados.

4.1 CORANTES

A partir da identificação das principais classes de corantes têxteis utilizados no tingimento de algodão e de fibras sintéticas, seleccionaram-se os corantes seguintes:

- ♦ directo Verde Solophenyle BLE 155%
- ♦ directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%
- ♦ reactivo Verde Cibacrone T3G-E
- ♦ reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial
- ♦ catiónico Azul Astrazon FGRL 200%
- ♦ metal-complexo Azul Lanaset 2R

Estes corantes foram fornecidos pela Ciba – Especialidades Químicas, S.A., à excepção do corante catiónico, fornecido pela Dystar, e do Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial, fornecido pela Henley Industries (produzido pela SUMITOMO CHEMICAL CO, LTD).

Na tabela 4.1 apresenta-se a informação disponível relativamente a estes corantes.

Tabela 4.1 – Características gerais dos corantes utilizados

Corante	Verde Solophenyle BLE 155%	Turquesa Solophenyle BRLE 400%	Verde Cibacrone T3G-E	Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial	Azul Astrazon FGRL 200%	Azul Lanaset 2R
Classe	Directo	Directo	Reactivo	Reactivo	Catiónico	Metal-complexo
Nome Genérico	C.I. Direct Green 26	Não especificado no C.I.	C.I. Reactive Green 12	C.I. Reactive Orange 16	C.I. Basic Blue 159	Não especificado no C.I.
Número de constituição	34045	—	Não tem	Não tem	Não tem	—
Descrição química	Triazo	Metal-ftalocianina	Ftalocianina	Monoazo	Corante azóico e de oxazina	Antraquinona
Fórmula molecular	$C_{50}H_{38}N_{12}O_{18}S_{4.5}Na$	Desconhecida	$C_{60}H_{29}Cl_3N_{16}NiO_{21}S_7.6Na$	Desconhecida	Desconhecida	Desconhecida
Peso molecular (g/mol)	1333,1	Desconhecido	1831,4	Desconhecido	320 (1)	647 (2)

(1) informação cedida pela Dystar

(2) Informação cedida pela Ciba.

Informação adicional sobre estes corantes consta das respectivas fichas de dados de segurança (anexo A).

4.1.1 Modo de preparação das soluções de corante

Na preparação das soluções de corante procurou-se reproduzir, tanto quanto possível, a composição de um efluente real de tingimento no que respeita ao corante em questão. As soluções de corante foram preparadas de acordo com algumas simplificações, como a seguir se indica.

Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%

Hipóteses assumidas (Figueiredo, 1996):

- ♦ o banho de esgotamento do corante contém apenas 20% do corante inicial, pois considera-se que 80% foi retido pela fibra;
- ♦ só existe um banho de enxaguamento (a frio), cujo volume é igual ao volume do banho de esgotamento, o que significa que existe um factor de diluição de 2 relativamente aos produtos não absorvidos pela fibra;
- ♦ a razão de banho é de 1/10 (1 kg de material a tingir / 10 L de banho de tingimento).

Este corante é aplicado no banho de tingimento com uma concentração entre 0,1% e 1%. De acordo com as hipóteses assumidas, a concentração de corante no efluente final situar-se-á entre 0,01 e 0,1 g/L.

Prepararam-se soluções aquosas por dissolução do corante em água destilada, seguida de fervura durante 30 minutos, de modo a garantir a completa dissolução do corante, corrigindo-se (se necessário) o seu pH para valores próximos de 7.

Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E

Hipóteses assumidas (Figueiredo, 1996):

- ♦ o banho de esgotamento do corante contém apenas 40% do corante inicial, pois considera-se que 60% foi retido pela fibra;
- ♦ os restantes constituintes do banho de tingimento não são retidos pela fibra;

- ♦ existem cinco banhos de lavagem (banho de enxaguamento a frio, banho a 90°C, ensaboamento à fervura, banho a 60 °C e finalmente outro banho de enxaguamento a frio), todos com um volume igual ao do banho de esgotamento, o que corresponde a um factor de diluição de 6 relativamente aos produtos não absorvidos pela fibra;
- ♦ a razão de banho é de 1/10.

Este corante é aplicado num banho de tingimento com uma concentração entre 0,75% e 4,1%. Assim, e de acordo com as hipóteses assumidas, resultará uma concentração máxima de corante no efluente de 0,27 g/L e uma concentração mínima de 0,05 g/L.

As soluções foram preparadas por dissolução do corante em água destilada, seguida de fervura durante 20 minutos. Após a adição de 2 g/L de hidróxido de sódio sólido, a solução foi fervida durante mais 20 minutos, de modo a garantir a hidrólise do corante. Após arrefecimento, neutralizou-se a solução com ácido sulfúrico.

Corante Catiónico Azul Astrazon FGRL 200%

Hipóteses assumidas (Pinto, 1998):

- ♦ o banho de esgotamento do corante contém apenas 10% do corante inicial, pois considera-se que 90% foi retido pela fibra;
- ♦ só existe um banho de enxaguamento, cujo volume é igual ao volume do banho de esgotamento, o que significa que existe um factor de diluição de 2 relativamente aos produtos não absorvidos pela fibra;
- ♦ a razão de banho é de 1/40 (usual para fio de alto volume).

Este corante é aplicado num banho de tingimento com uma concentração entre 0,6% e 0,75%. Assim, tem-se uma concentração de corante residual no efluente entre 0,0075 e 0,0094 g/L.

As soluções foram preparadas dissolvendo o corante em água destilada e corrigindo o pH, quando necessário, com ácido acético glacial (até pH 4 – 4,5).

Corante Metal-complexo Azul Lanaset 2R

Hipóteses assumidas (Pinto, 1998):

- ♦ o banho de esgotamento do corante contém entre 10 a 20% do corante inicial, pois considera-se que 80 a 90% foi retido pela fibra;
- ♦ só existe um banho de lavagem, cujo volume é igual ao volume do banho de esgotamento, o que significa que existe um factor de diluição de 2 relativamente aos produtos não absorvidos pela fibra;
- ♦ a razão de banho é de 1/10.

Este corante é aplicado no banho de tingimento com uma concentração entre 0,25% e 3%. A concentração de corante no efluente final variará entre 0,0125 g/L e 0,15 g/L.

As soluções foram preparadas por dissolução do corante em água destilada e corrigindo o pH, caso necessário, com ácido acético glacial.

Corantes Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400% e Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

As soluções de directo Turquesa Solophenyle BRLE 400% e de reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R especial foram preparadas como anteriormente, para o mesmo tipo de corantes, em concentrações de 0,05 g/L.

4.1.2 Espectros de absorção dos corantes

Prepararam-se soluções aquosas de cada corante e determinou-se, num espectrofotómetro UV/VIS de feixe duplo (*SHIMADZU* – modelo 160 A), o respectivo espectro de absorção na gama de comprimentos de onda entre 300 e 800 nm. Para os corantes catiónico e metal-complexo os espectros não foram determinados, tendo-se usado os valores de comprimento de onda máximo determinados por Assunção (1997).

Da tabela 4.2 constam os comprimentos de onda correspondentes às absorvâncias máximas.

Tabela 4.2 – Comprimento de onda correspondente à absorvância máxima de cada solução de corante

Corante (designação comercial)	λ_{max} (nm)
Verde Solophenyle BLE 155%	620
Turquesa Solophenyle BRLE 400%	610
Verde Cibacrone T3 G-E	660
Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial	500
Azul Astrazon FGRL 200%	610 (1)
Azul Lanaset 2R	625 (1)

(1) valores adoptados por Assunção (1997)

Os espectros de absorção determinados constam da secção A.1 do Anexo A.

4.1.3 Curvas de calibração dos corantes

As curvas de calibração dos diferentes corantes foram determinadas ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima de cada corante (tabela 4.2) e a diferentes valores de pH, sempre que se verificou influência do pH na absorvância da solução de corante.

As curvas de calibração podem ser consultadas na secção A.2 do anexo A.

4.2 PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

Tendo em consideração os sistemas “solução de corante /adsorvente” para os quais se determinaram isotérmicas de adsorção, seleccionaram-se auxiliares de tingimento, cujo efeito nas isotérmicas de adsorção a 20 °C se pretende avaliar.

Na tabela 4.3 apresenta-se uma descrição geral dos produtos utilizados e as gamas de concentração em que são aplicados nos banhos de tingimento.

Tabela 4.3 – Descrição geral dos produtos auxiliares de tingimento usados e gamas de concentração de aplicação

Nome do produto (1)	Descrição	Propriedades Químicas	Gama de Concentração
Corante directo verde Solophenyle BLE 155% (CI direct green 26)			
NaCl	- electrólito	- sal	1 – 25 g/L
Albatex PON conc.	- agente de igualização	- derivado poliglicoléter de um alquilbenzimidazol sulfonado - aniónico	0,1 – 0,5 g/L
Corante reactivo verde Cibacrone T3G-E (CI reactive green 26)			
NaCl	- electrólito	- sal	60 – 80 g/L
Corante metal-complexo Azul Lanaset 2R (não especificado no CI)			
Albegal SET	- agente de igualização	- preparação baseada em etoxilatos parcialmente modificados - anfotérico	1%

(1) Produtos fornecidos pela CIBA – Especialidades Químicas, S.A

As fichas de dados de segurança destes produtos encontram-se no anexo B.

As soluções de corante foram preparadas como descrito na secção 4.1.1. Tendo em consideração que o que se pretende é estudar a influência dos produtos auxiliares de tingimento na adsorção do corante e admitindo que esses produtos não sofrem alterações no decorrer de uma etapa de tingimento (Pinto, 1999), a sua adição à solução de corante pode ser feita antes de se perfazer o volume de solução pretendido.

A concentração em que cada auxiliar de tingimento deve estar presente na solução de corante é determinada com base nas hipóteses assumidas na sua preparação (secção 4.1.1). Os seus valores são apresentados no capítulo em que se apresentam os resultados do estudo do efeito de produtos auxiliares de tingimento na adsorção de corantes (capítulo 6).

4.3 ADSORVENTES

No capítulo 3 foram referidos diversos materiais residuais de baixo custo, testados como potenciais adsorventes de corantes têxteis, alternativos ao carvão activado.

No sentido de alargar o leque de adsorventes alternativos, e dada a grande oferta de materiais residuais, quer naturais quer resultantes de unidades industriais, realizaram-se estudos preliminares de avaliação da eficiência de remoção de cor, usando os materiais que se descrevem a seguir.

a) Resíduos da produção de resinas melamínicas e ureicas

Foram usados três tipos de lamas da produção de resinas melamínicas e ureicas, fornecidas pela empresa Euroresinas.

Esta unidade industrial produz essencialmente resinas melamínicas e ureicas, sendo escassa a produção de resinas fenólicas.

Do processo de fabrico resultam resíduos, que são resinas que não obedecem às propriedades especificadas. As resinas "degeneradas" não são adequadas para extrudir e prensar sob a forma de granulado, sendo removidas dos reactores e enviadas, sob a forma de desperdícios, para uma bacia de decantação (Alves, 1997).

As lamas residuais foram designadas como Lama 1, Lama 2 e Lama 3, pois a sua recolha foi efectuada em épocas diferentes.

b) Lavas vulcânicas

Usaram-se dois tipos de lavas vulcânicas, que foram designadas por Lava 1 e Lava 2. A Lava 1 foi fornecida pela empresa G.M.A - Gestão do Meio Ambiente, Lda, sendo a Lava 2 proveniente da ilha de S. Miguel (Açores).

c) Granulados de cinzas de carvão

Utilizaram-se granulados obtidos por cozedura de cinzas de carvão + lamas de acetileno e de cinzas de carvão + lamas de acetileno + gesso.

d) Escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU)

Utilizaram-se escórias resultantes da incineração de RSU, provenientes de Londres. Em termos gerais, as escórias são constituídas por fragmentos de vidro (30 a 50% em peso), metais (10 a 20%), gravilha (20 a 60%) e água (5 a 20%) (Vaz Nicolau, 1999).

4.3.1 Preparação dos adsorventes

De um modo geral, os materiais adsorventes foram lavados em água corrente, secos numa estufa WTB a cerca de 40 °C e moídos num moinho de anéis Retsch modelo RS1. De referir que as lamas residuais da produção de resinas melamínicas e ureicas não foram sujeitas a lavagem e que a Lava 1 e os dois tipos de granulados não foram submetidos a moagem.

A separação granulométrica foi efectuada por peneiração, com o auxílio de um vibrador de peneiros RMU, usando os seguintes peneiros:

A.S.T.M. nº 230	(0,063 mm)
A.S.T.M. nº 120	(0,125 mm)
A.S.T.M. nº 60	(0,250 mm)
A.S.T.M. nº 50	(0,297 mm)
A.S.T.M. nº 35	(0,500 mm)
A.S.T.M. nº 14	(1,410 mm)
A.S.T.M. nº 10	(2,00 mm)
A.S.T.M. nº 7	(2,83 mm)
A.S.T.M. E11-95	(6,30 mm)
A.S.T.M. E11-95	(8,00 mm)

4.3.2 Caracterização físico-química da Lama 1, Lama 2 e Lama 3

As lamas foram caracterizadas quimicamente, tendo-se determinado o seu teor em melamina e ureia.

O doseamento de ureia foi realizado de acordo com a norma A.S.T.M. D 1727 – 62 (Anexo C). A determinação do teor de melamina nas lamas foi realizada por duas técnicas distintas:

I. segundo a norma A.S.T.M. D 1597 – 60 (Anexo C). O procedimento experimental seguido consta do anexo I. No entanto, com este método não foi possível realizar o doseamento pretendido, pois as restrições impostas pelo método nem sempre se verificaram. Por esta razão, houve necessidade de recorrer a outra técnica de determinação.

II. por cromatografia líquida (HPLC). As amostras de adsorvente a dosear foram hidrolisadas por um período de duas horas, numa solução de ácido clorídrico (1+99) e etanol absoluto. Posteriormente, foram analisadas por cromatografia, sob determinadas condições operatórias (Anexo C).

Os resultados do doseamento de melamina e de ureia constam da tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Teor mássico de melamina e de ureia nas lamas residuais

Adsorvente	Melamina (%)	Ureia (%)
Lama 1	4,7	78,0
Lama 2	0,6	68,9
Lama 3	34,9	10,2

A Lama 1 e a Lama 2 são essencialmente constituídas por resina ureica, enquanto que na Lama 3 o teor de melamina, embora não sendo dominante, prevalece sobre o de ureia.

As lamas residuais foram caracterizadas fisicamente por porosimetria de mercúrio, apresentando-se na tabela 4.5 algumas das suas propriedades físicas: volume total específico de poros (V_T), área superficial específica (A_T), diâmetro equivalente (d_{eq}), diâmetro médio em volume para o qual o volume de intrusão é 50% do volume total específico de poros (d_v), porosidade da partícula (ϵ_p), massa específica aparente (ρ_{ap}) e massa específica real (ρ).

4.5 – Propriedades físicas das lamas residuais obtidas por porosimetria de mercúrio

Propriedades Amostra	V_T (mL/g)	A_T (m ² /g)	d_{eq} (Å)	d_v (Å)	ϵ_p (%)	ρ_{ap} (g/mL)	ρ (g/mL)
Lama 1 (< 0,063 mm)	1,638	7,88	8309	139108	72,4	0,442	1,601
Lama 1 (0,500-1,410 mm)	0,417	7,72	2163	45262	35,8	0,861	1,342
Lama 2 (< 0,063 mm)	0,696	5,28	5274	117729	53,5	0,768	1,651
Lama 2 (0,500-1,410 mm)	0,050	6,74	299	77511	7,84	1,564	1,697
Lama 3 (< 0,063 mm)	0,816	15,69	2081	28939	55,3	0,678	1,517
Lama 3 (0,500-1,410 mm)	0,493	18,83	1048	10645	30,8	0,910	1,315 (1)

(1) propriedade determinada por picnometria de hélio

5. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE MATERIAIS RESIDUAIS NA REMOÇÃO DE COR POR ADSORÇÃO

Com um conjunto de ensaios preliminares, pretendeu-se avaliar a eficiência de remoção de cor nos sistemas “solução de corante/adsorvente” mencionados no capítulo 4.

5.1 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS

Os ensaios foram realizados em gobelé, contendo 50 mL de solução de corante e uma determinada massa de adsorvente. Foram mantidos em agitação forte durante 10 minutos, à temperatura ambiente. De seguida, procedeu-se do seguinte modo:

- ♦ centrifugação (centrífuga mLW) a cerca de 4000 rpm, durante 30 – 40 min;
- ♦ leitura da absorvância do sobrenadante num espectrofotómetro UV/VIS PYE UNICAM PU 8600, ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima de cada corante;
- ♦ leitura do pH do sobrenadante, usando um medidor WTW pH90.

Para cada sistema “solução de corante/adsorvente” mediu-se o pH inicial da solução de corante, de forma a poder avaliar o efeito do adsorvente sobre o pH.

De referir que, para cada adsorvente ensaiado, se efectuaram, nas mesmas condições, ensaios de lixiviação em água destilada. As absorvâncias obtidas foram descontadas às dos ensaios realizados com os corantes.

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação detalhada dos resultados obtidos consta do anexo D.

Nesta secção apresentam-se as eficiências de remoção de cor obtidas com duas granulometrias para o mesmo adsorvente.

Os corantes foram identificados do seguinte modo:

CR1 – corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E

CR2 – corante reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

CD1 – corante directo Verde Solophenyle BLE 155%

CD2 – corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

CC – corante catiónico Azul Astrazon FGRL 200%

CM – corante metal-complexo Azul Lanaset 2R

5.2.1 Adsorvente: Lama 1

As eficiências de remoção de cor obtidas nos ensaios realizados com 1,00 g de Lama 1, nas granulometrias 0,063 mm e 0,500 – 1,410 mm, apresentam-se na figura 5.1.

Verifica-se que este adsorvente apresenta boas capacidades de remoção dos corantes em estudo, com as duas fracções granulométricas, à excepção do corante catiónico, em que a remoção não foi além de 41,1% nas condições estudadas.

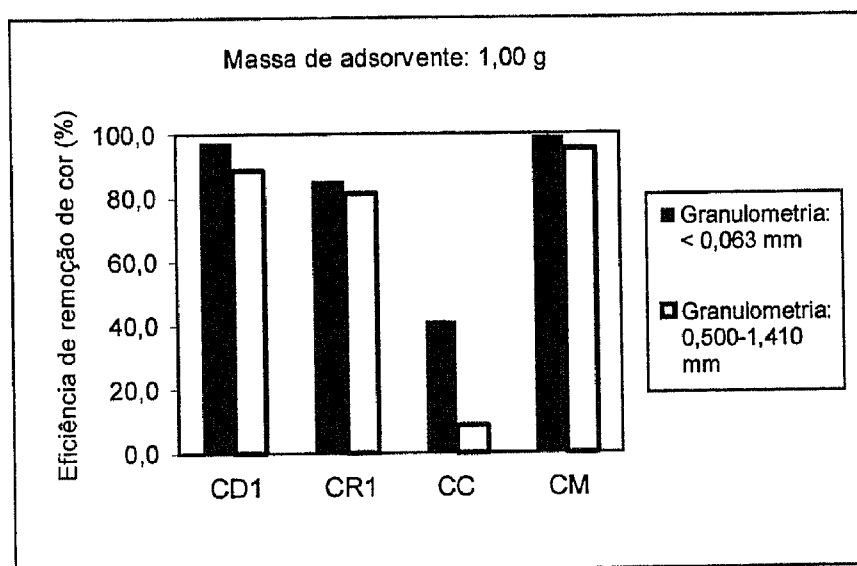


Figura 5.1 – Eficiência de remoção de cor usando a Lama 1

5.2.2 Adsorvente: Lama 2

Da análise da figura 5.2 verifica-se que a fracção < 0,063 mm da Lama 2 apresenta uma capacidade de remoção satisfatória para os corantes reactivo, directo e metal-complexo.

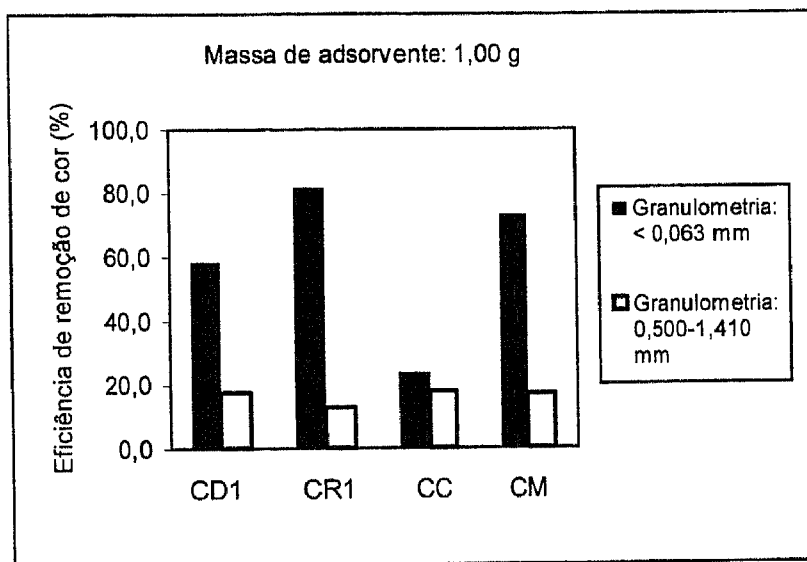


Figura 5.2 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 2

5.2.3 Adsorvente: Lama 3

A Lama 3 apresenta, de um modo geral, excelente afinidade para os corantes testados, à excepção do corante catiónico, como pode ser observado na figura 5.3.

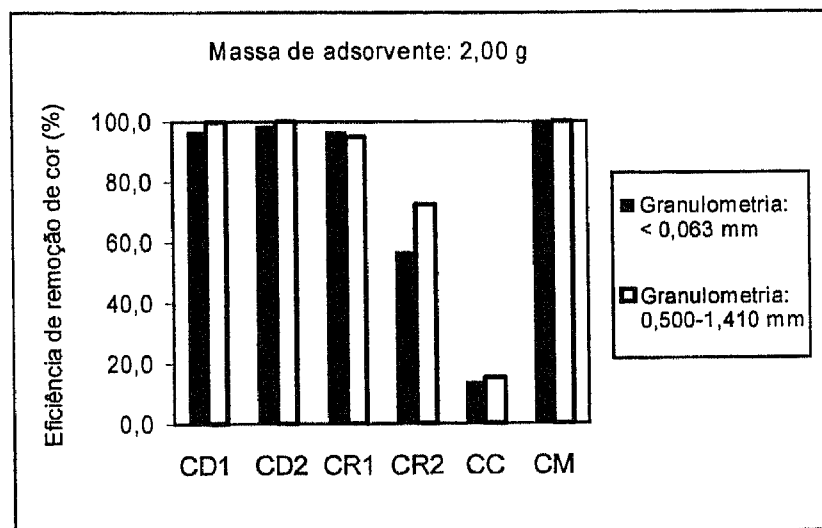


Figura 5.3 – Eficiência de remoção de cor usando a Lama 3

Atendendo a que as lamas residuais são provenientes da indústria de resinas melamínicas e ureicas, realizaram-se ensaios preliminares com resinas melamínica e ureica, com o objectivo de comparar as suas eficiências de remoção com as das lamas. As resinas e suas especificações, que constam do Anexo C, foram fornecidas pela empresa Euroresinas.

5.2.4 Adsorvente: Resina melamínica

Os resultados obtidos com a resina melamínica constam da figura 5.4, verificando-se que, nas condições estudadas, este material apenas tem afinidade para o corante catiónico.

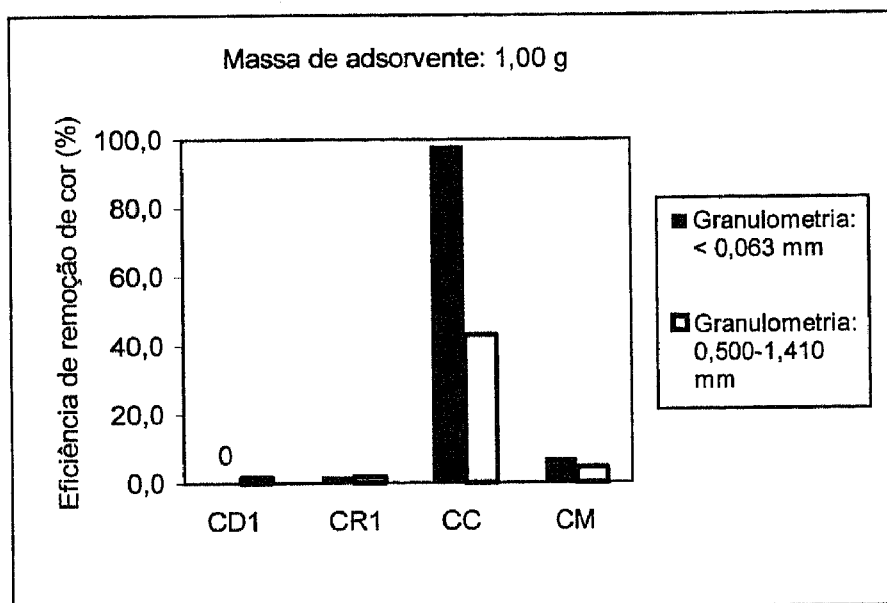


Figura 5.4 – Eficiência de remoção usando a resina melamínica

5.2.5 Adsorvente: Resina ureica

Na figura 5.5 pode observar-se que a resina ureica tem excelente afinidade para o corante directo Verde Solophenyle BLE 155%. As percentagens de remoção dos corantes metal-complexo e reactivo são razoáveis, enquanto que a remoção de corante catiónico não excede 20%.

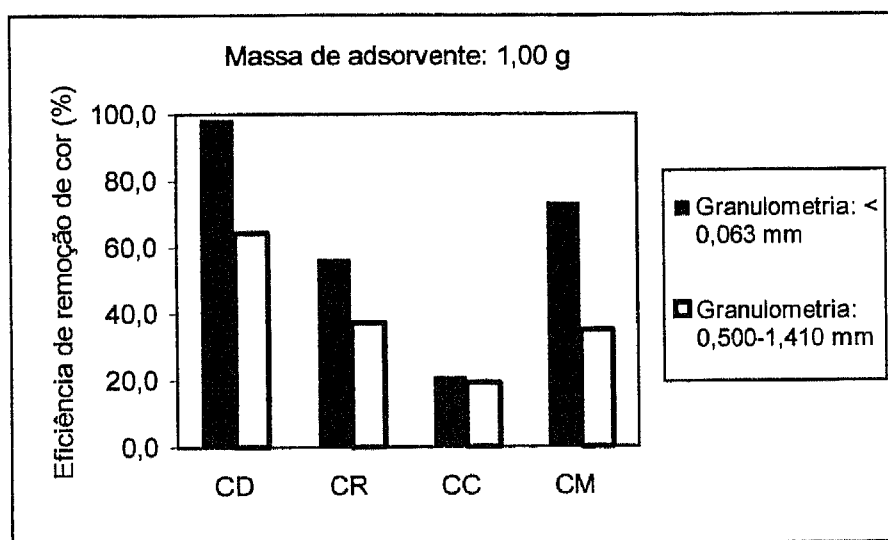


Figura 5.5 – Eficiência de remoção de cor usando resina ureica

Analisando a tabela 4.3 (capítulo 4) verifica-se que a Lama 1 e a Lama 2 apresentam um teor mássico de ureia (78,0 e 68,9%, respectivamente) muito superior ao de melamina (4,7 e 0,6%, respectivamente). De acordo com estes resultados e com as eficiências de remoção de cor alcançadas com a resina ureica, seria de esperar que as Lamas 1 e 2 apresentassem uma maior afinidade para os corantes directo, reactivo e metal-complexo, o que realmente se verificou.

Sendo na Lama 3 o teor de melamina superior ao de ureia, esperar-se-ia que o corante catiónico pudesse ser melhor adsorvido que os restantes. Porém, verifica-se que a Lama 3, analogamente às Lamas 1 e 2, também não adsorve eficientemente o corante catiónico.

5.2.6 Adsorvente: Lavas vulcânicas

Ensaíram-se dois tipos de lavas vulcânicas – Lava 1 e Lava 2. Refira-se que a Lava 1 não apresentava características que permitissem a sua moagem pelo que os ensaios foram conduzidos com 1,00 g da fracção 0,500 – 1,410 mm e com 3,00 g da fracção 2,00 – 2,83 mm. As eficiências de remoção de cor obtidas não excederam os 4,7% (para o corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%), razão pela qual não se apresentam graficamente.

Relativamente à Lava 2, a figura 5.6 mostra que as capacidades de remoção de cor são também extremamente baixas, com excepção do corante catiónico, não ultrapassando porém os 55% de remoção com 1,00 g da fracção < 0,063mm.

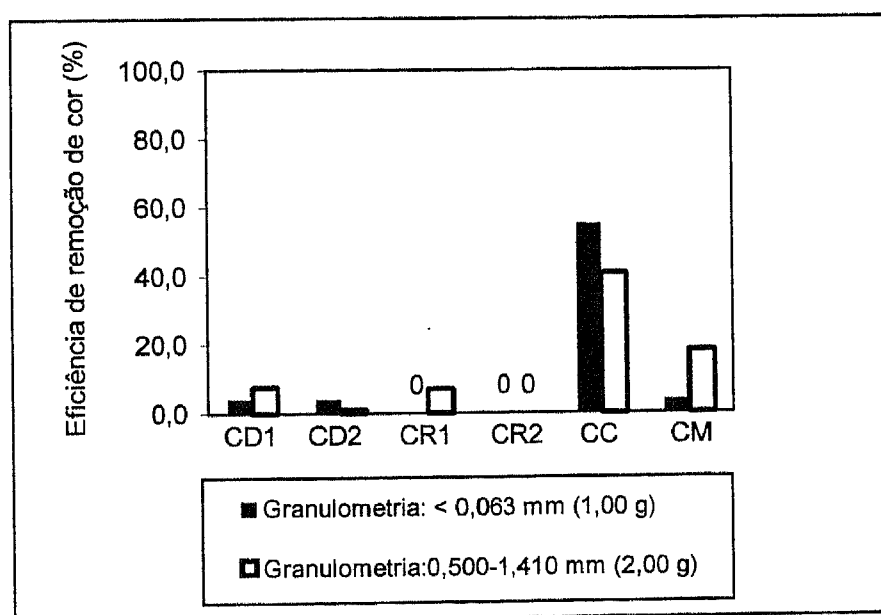


Figura 5.6 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 2

5.2.7 Adsorvente: Granulados de cinzas de carvão

Nos ensaios realizados com os granulados de cinzas de carvão + lamas de acetileno as eficiências de remoção de cor são, de uma maneira geral, baixas, não excedendo 12%, valor obtido para os corantes directos.

Com os granulados de cinzas de carvão + lamas de acetileno + gesso os resultados melhoraram ligeiramente (figura 5.7). No entanto, este material não pode ser considerado como um potencial adsorvente dos corantes em estudo.

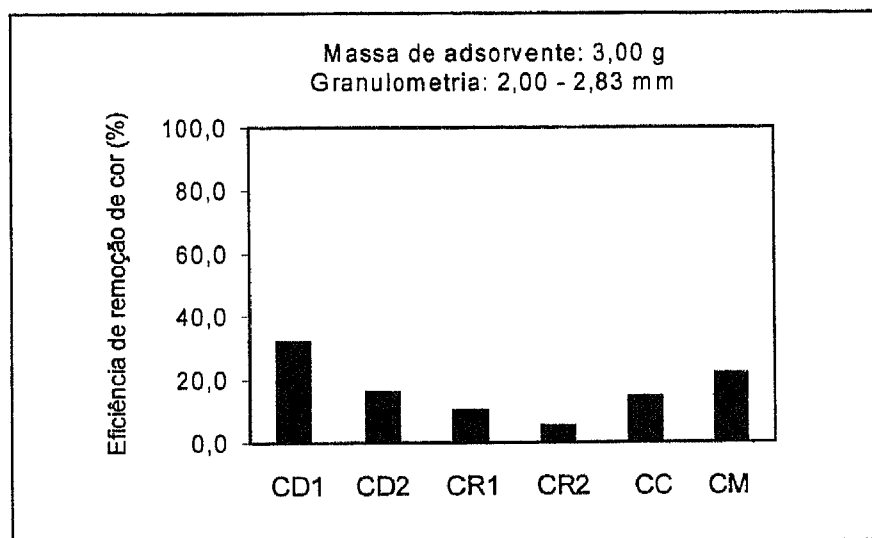


Figura 5.7 – Eficiência de remoção de cor usando cinzas de carvão + lamas de acetileno + gesso

5.2.8 Adsorvente: Escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos

Utilizando escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos, em fracções granulométricas < 0,063 mm e 0,500 – 1,410 mm, obtiveram-se excelentes capacidades de remoção dos corantes directos e metal-complexo. Para os restantes corantes as eficiências não foram além de 47% de remoção.

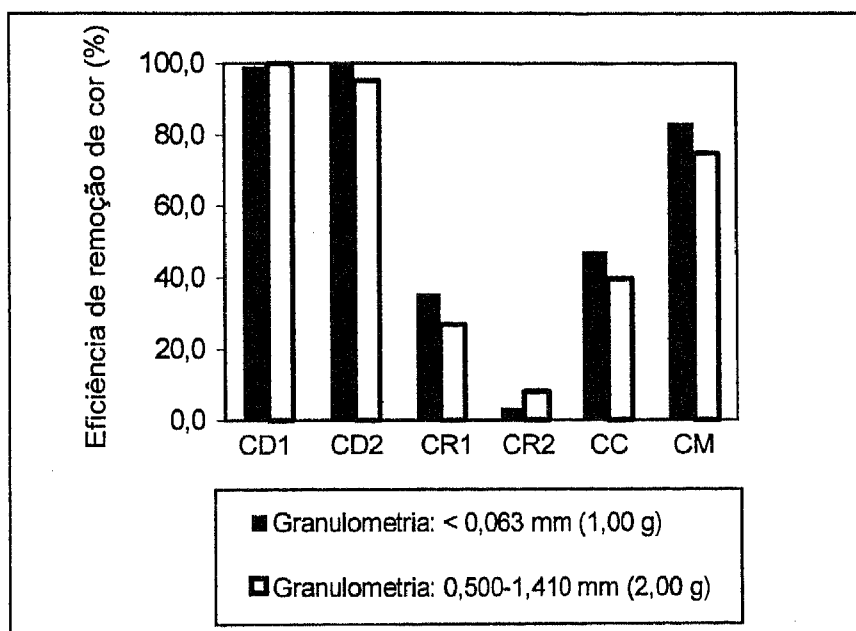


Figura 5.8 – Eficiência de remoção de cor usando escórias de incineração de RSU

5.3 CONCLUSÕES

Da análise dos resultados obtidos neste estudo preliminar pode afirmar-se, seguramente, que os potenciais adsorventes dos corantes testados são as lamas resultantes da produção de resinas melamínicas e ureicas e as escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos.

Atendendo a que a Lama 3 apresenta excelente afinidade para os corantes, com excepção do catiónico, em qualquer das granulometrias ensaiadas, e, por razões que se prendem com a quantidade de material disponível, será o adsorvente a utilizar em estudos posteriores, tratados nos capítulos 6 e 7.

Relativamente aos corantes, de acordo com os resultados expostos e tendo em conta os que são mais utilizados na indústria têxtil, seleccionaram-se o reactivo Verde Cibacrone T3G-E, directo Verde Solophenyle BLE 155% e metal-complexo Azul Lanaset 2R.

6. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Seleccionaram-se, como se referiu, os corantes reactivo Verde Cibacrone T3G-E, directo Verde Solophenyle BLE 155% e metal-complexo Azul Lanaset 2R, e o adsorvente Lama 3 (fracção granulométrica 0,500 – 1,410 mm), para a determinação de isotérmicas de adsorção e a realização de ensaios em coluna.

Neste capítulo apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio dos três sistemas “solução de corante/adsorvente”, determinadas a $20 \pm 0,1$ °C e a 50 ± 2 °C, o que se prende com o facto de se considerar que são os valores entre quais varia a temperatura de um efluente têxtil.

São também apresentados os resultados do estudo sobre o efeito de alguns produtos auxiliares de tingimento na adsorção dos corantes a $20 \pm 0,1$ °C.

Tendo em conta os ensaios em coluna de leito fixo a realizar posteriormente, determinaram-se isotérmicas a 20 °C para os mesmos corantes, usando porém a Lama 3 previamente lavada.

Antes da realização dos ensaios para o traçado das isotérmicas de adsorção, determinou-se, para cada sistema “solução de corante/adsorvente”, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio termodinâmico.

6.1 CONDUÇÃO DOS ENSAIOS

6.1.1 Determinação de tempos de equilíbrio

A determinação dos tempos de equilíbrio dos três sistemas seleccionados foi realizada num agitador orbital *Rotabit* (a cerca de 120 rpm) dentro de uma estufa refrigerada P-Selecta Hotcold-M (à temperatura de $20 \pm 0,1$ °C).

Para cada um dos sistemas, preparou-se um conjunto de matrizes de vidro de 100 mL, contendo 50 mL de solução de corante e uma determinada massa de adsorvente. Eliminou-se o ar eventualmente existente nos poros do adsorvente, adaptando cada matraz a uma bomba de vácuo *KNF AERO MAT* (600 mbar).

Ao longo de vários dias acompanhou-se a evolução da concentração de corante na fase líquida e o pH. As amostras retiradas foram previamente centrifugadas a cerca de 4000 rpm, durante 30 – 40 minutos (em centrífuga *mLw T54*). Considerou-se que o equilíbrio foi atingido quando a concentração de corante na fase líquida se manteve constante.

Os resultados obtidos nestes ensaios são detalhadamente apresentados no anexo E.

A evolução da concentração de corante no seio da fase líquida está ilustrada nas figuras 6.1 a 6.3.

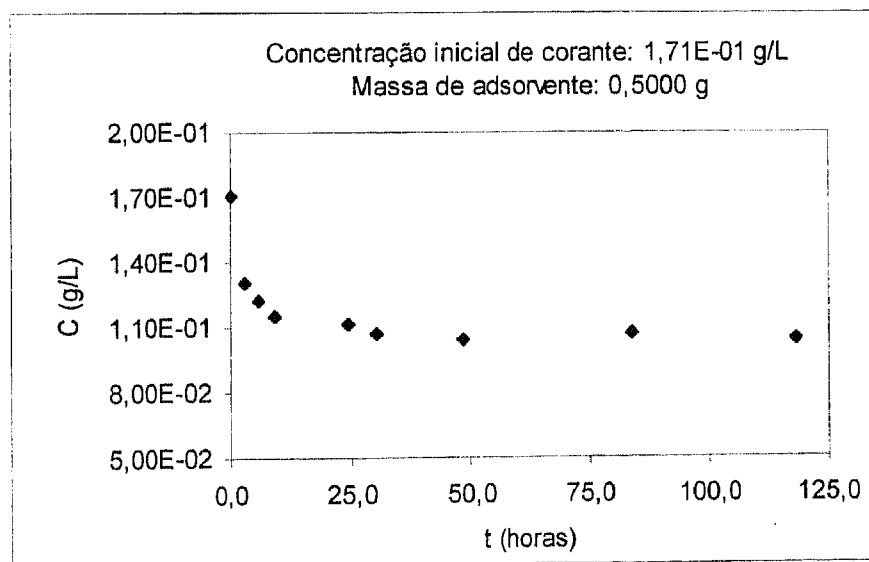


Figura 6.1 – Evolução temporal da concentração de corante no sistema “Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3”

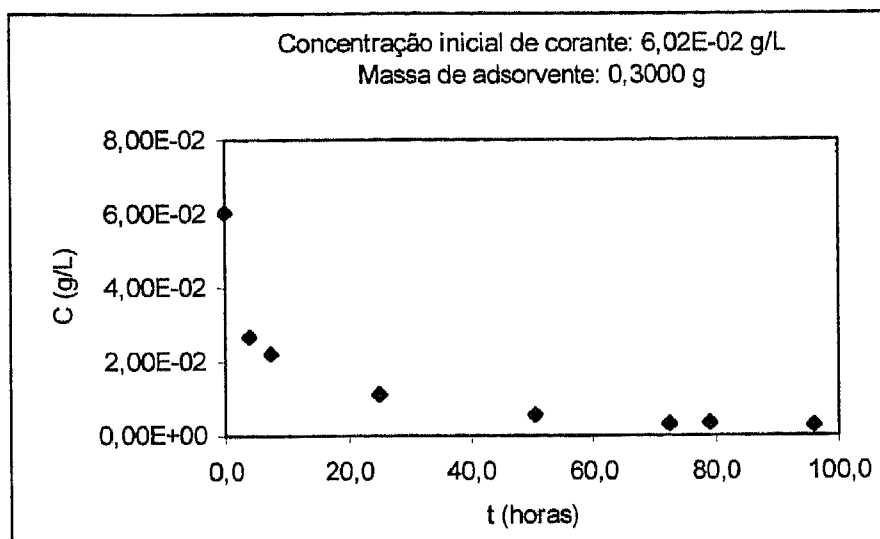


Figura 6.2 – Evolução temporal da concentração de corante no sistema
"Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

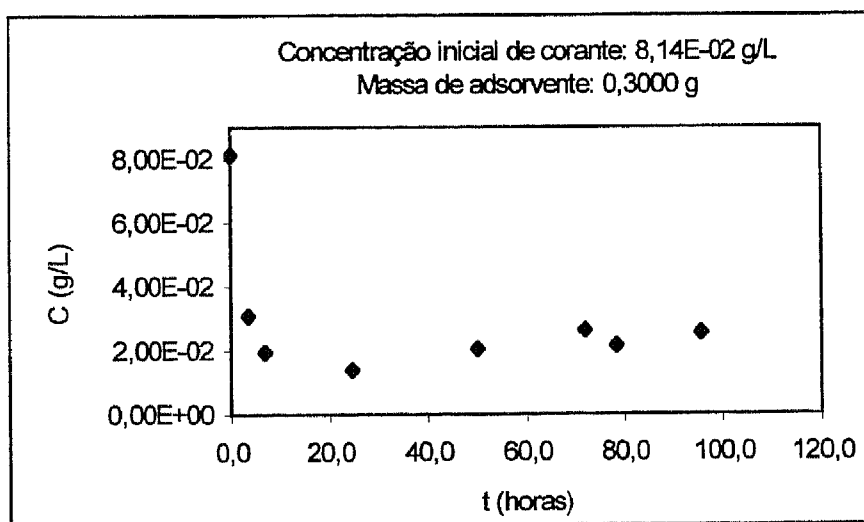


Figura 6.3 – Evolução temporal da concentração de corante no sistema
"Azul Lanaset 2R / Lama 3"

Da análise das figuras 6.1 a 6.3, verifica-se que são suficientes 2 dias para atingir o equilíbrio dos sistemas com os corantes reactivo e metal-complexo e 3 dias no caso do corante directo (Verde Solophenyle BLE 155%).

Considerou-se não ser necessária a determinação dos tempos de equilíbrio a 50 °C, pois o aumento de temperatura favorece a difusão do corante do seio da fase líquida para o adsorvente e, conseqüentemente, uma diminuição do tempo necessário para se atingir o equilíbrio. Assim, na determinação das isotérmicas de adsorção a 50 ± 2 °C foram usados os tempos de equilíbrio das isotérmicas a $20 \pm 0,1$ °C.

6.1.2 Determinação de isotérmicas de adsorção

Num conjunto de matrizes de vidro de 100 mL, com rolha de polietileno, introduziram-se 50 mL de solução de corante (diferentes concentrações) e uma determinada massa de adsorvente. De salientar que a Lama 3 provoca uma diminuição do pH das soluções de corante. Assim, de modo a minimizar as diferenças de pH dos vários ensaios, optou-se por manter em todos os matrizes (de um determinado sistema) a mesma massa de Lama 3, fazendo variar a concentração de corante.

De modo a garantir que o ar, eventualmente contido nos poros do adsorvente, não impedisse o contacto de toda a superfície do adsorvente com a solução, procedeu-se à sua eliminação submetendo cada um dos matrizes ao vácuo (600 mbar).

Os matrizes, devidamente rolhados, foram colocados num agitador orbital *Rotabit* a 120 rpm, no interior de uma estufa refrigerada *P-Selecta Hotcold-M*, a $20 \pm 0,1$ °C (figura 6.4).

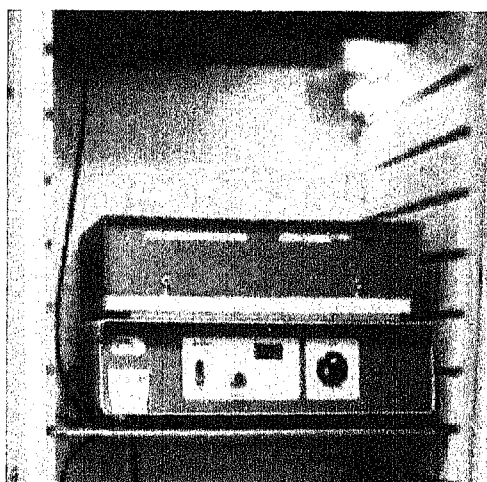


Figura 6.4 – Agitador orbital no interior da estufa

Atingido o tempo de equilíbrio de cada sistema, procedeu-se à centrifugação das amostras, a cerca de 4000 rpm durante 30-40 minutos numa centrífuga *mLw T54*.

O pH e a absorvância do sobrenadante foram medidos com um medidor *WTW pH90* e num espectrofotómetro *UVVIS PYE UNICAM PU 8600*, respectivamente.

As isotérmicas a 50 °C foram determinadas de modo idêntico, agitando, porém, os matrizes no interior de uma estufa *GFL*, com uma precisão de ± 2 °C (Figura 6.5).

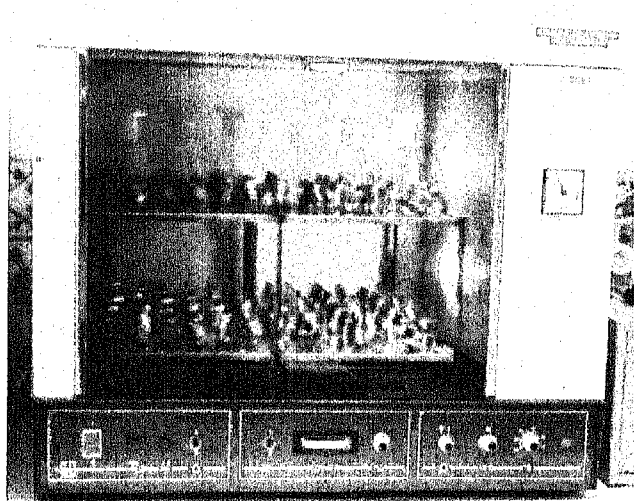


Figura 6.5 – Estufa *GFL*

Para cada experiência realizada executou-se sempre o respectivo ensaio “em branco”, constituído apenas por solução de corante. Todos os cálculos foram efectuados relativamente ao valor da absorvância do ensaio em branco, de modo a poder compensar qualquer alteração que pudesse ocorrer.

Efectuaram-se ensaios de lixiviação da Lama 3 com água destilada, de modo a avaliar a sua contribuição sobre a cor das soluções de corante. As absorvâncias destes ensaios foram descontadas às dos sistemas em análise.

6.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO USANDO A LAMA 3

Na secção 6.2.1 apresentam-se os gráficos das isotérmicas de equilíbrio a 20 °C e a 50 °C. Neles são representados os resultados experimentais, assim como o respectivo ajuste aos modelos de Langmuir [$q^* = q_s k_L C^* / (1 + k_L C^*)$] e de Freundlich [$q^* = k_F C^{1/n}$].

Com base nas temperaturas estudadas, foi feita uma estimativa da entalpia de adsorção em cada sistema, cujos resultados se encontram na secção 6.2.2.

No ponto 6.2.3 são expostos os resultados do estudo da influência de alguns produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas a 20 °C.

6.2.1 Isotérmicas a 20 °C e a 50 °C

No anexo E estão tabelados todos os valores obtidos e calculados.

Da análise de figura 6.6, verifica-se que o equilíbrio de adsorção a 20 °C do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E na Lama 3 é melhor representado pelo modelo de Langmuir do que pelo de Freundlich, principalmente para concentrações médias e altas. Registou-se uma capacidade de adsorção de cerca de 10 mg de corante / g de adsorvente.

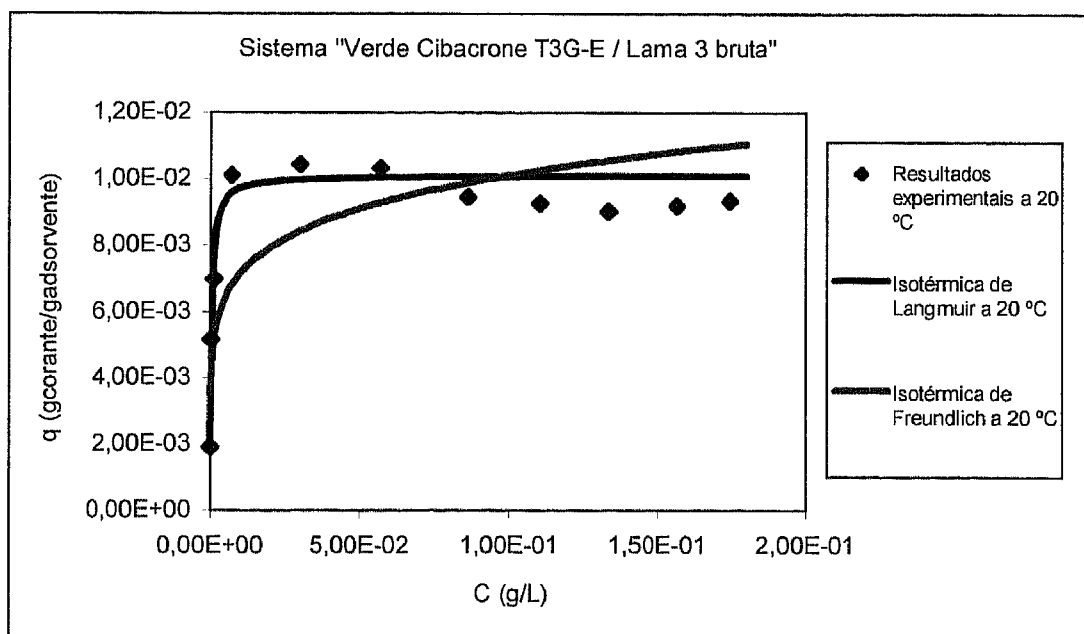


Figura 6.6 – Isotérmicas a 20 °C – “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3”

Para o sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3", a 20 °C, obteve-se uma capacidade de adsorção da ordem de 18 mg de corante / g de adsorvente. Os resultados experimentais são também melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, como se pode observar na figura 6.7.

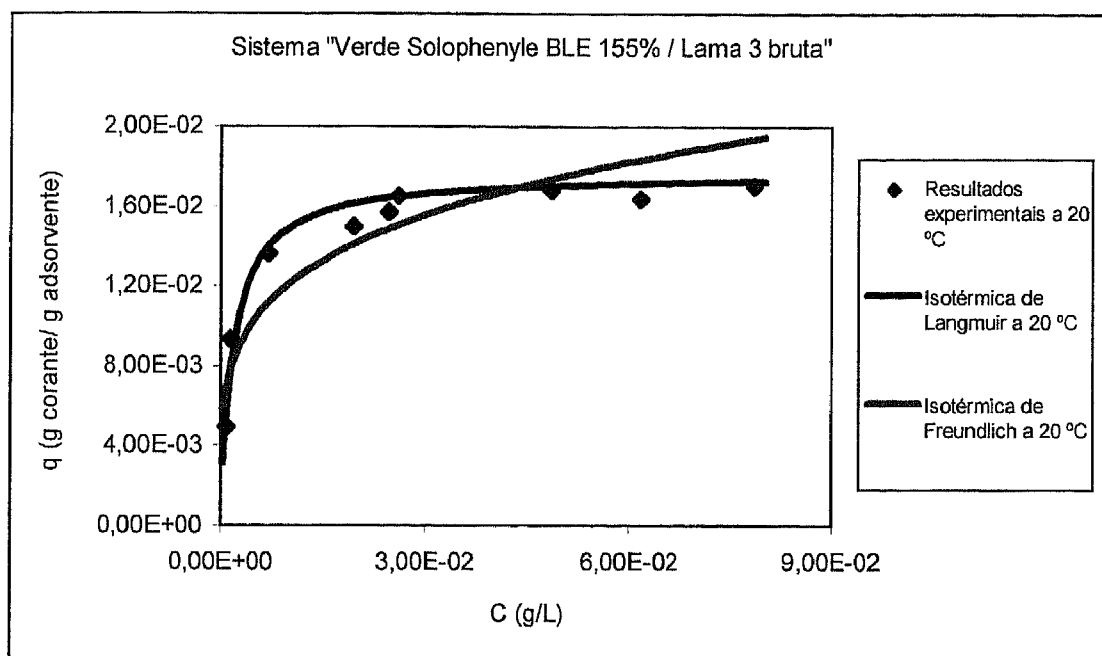


Figura 6.7 – Isotérmicas a 20 °C – "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

O equilíbrio de adsorção a 20 °C do corante metal-complexo Azul Lanaset 2R na Lama 3 é, de uma maneira geral, melhor traduzido pelo modelo de Langmuir, sendo a capacidade da monocamada da ordem de 36 mg de corante / g de adsorvente, como se verifica na figura 6.8.

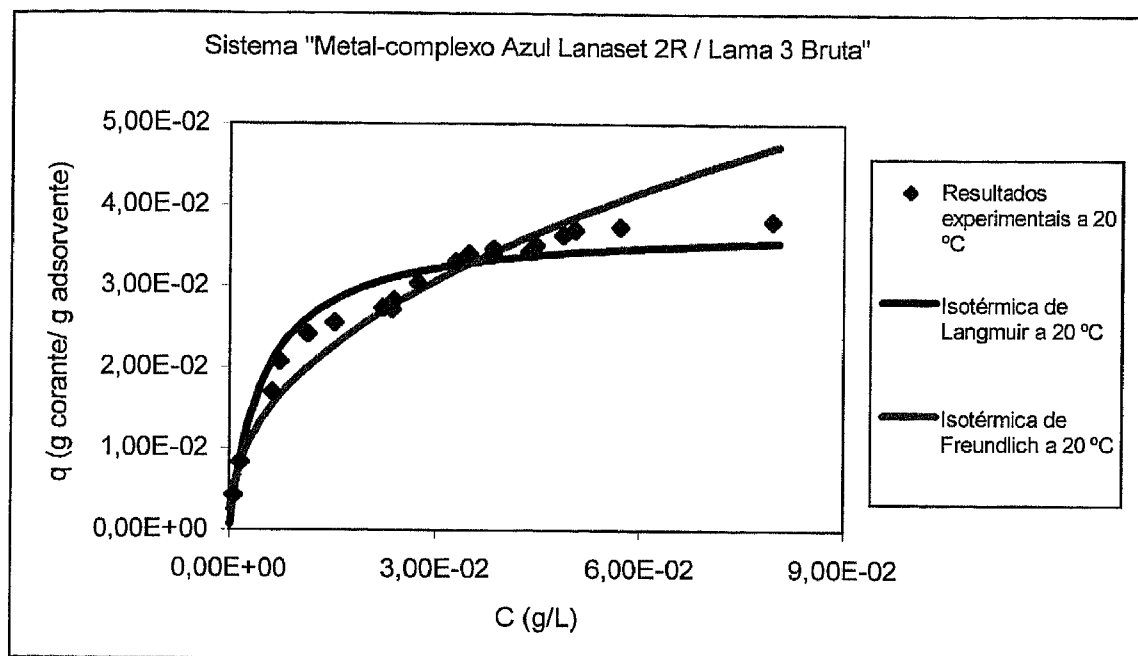


Figura 6.8 – Isotérmicas a 20 °C – "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3"

Nas figuras 6.9 a 6.11 apresentam-se conjuntamente os resultados obtidos a 50 °C e a 20 °C, de modo a facilitar a avaliação do efeito da temperatura sobre a adsorção de corante.

A adsorção de corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E na Lama 3 é significativamente favorecida pelo aumento de temperatura, como pode ser observado na figura 6.9, registando-se uma capacidade de adsorção de 17,3 mg de corante / g de adsorvente. Os resultados experimentais a 50 °C parecem também ser melhor ajustados pelo modelo de Langmuir.

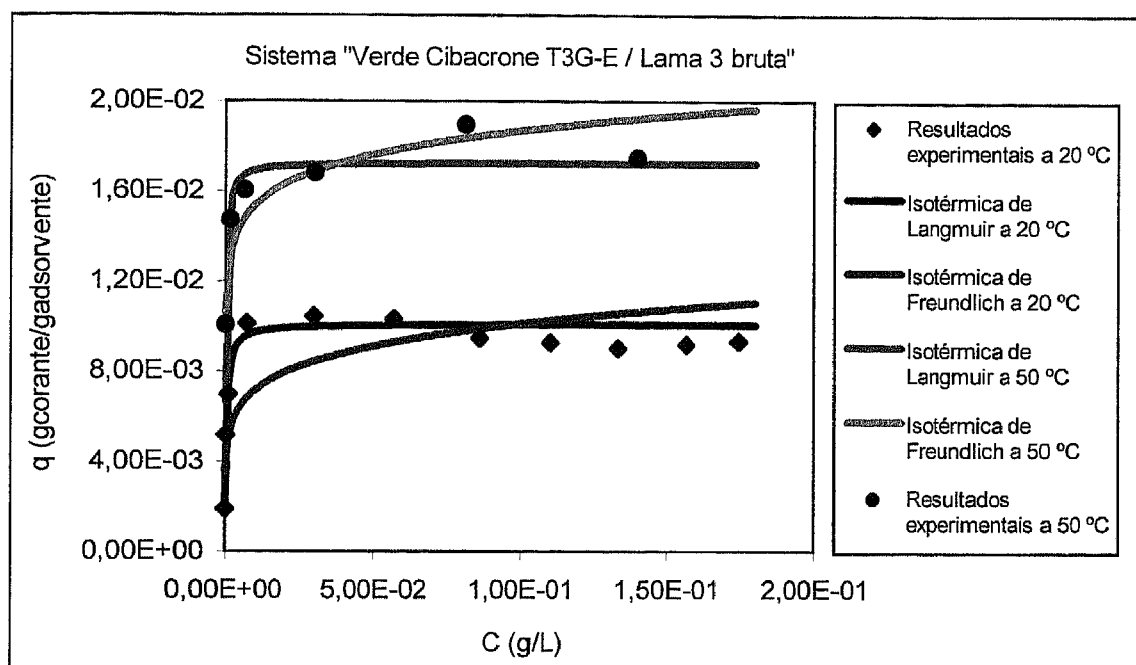
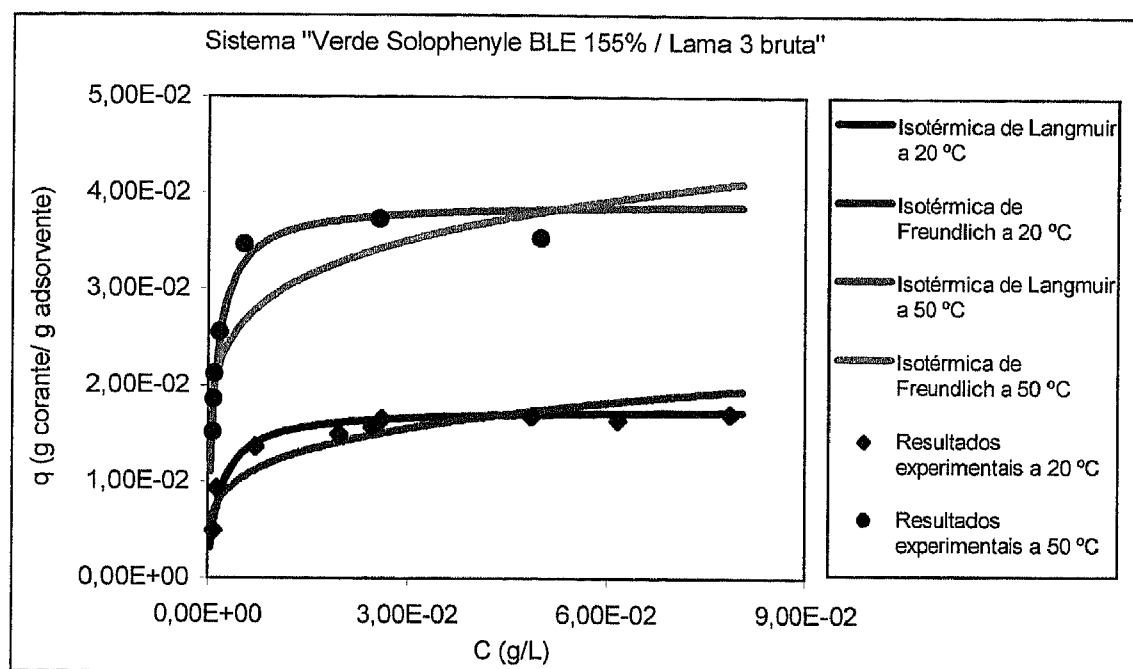


Figura 6.9 – Isotérmicas a 50 °C – “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3”

Na figura 6.10 observa-se uma capacidade máxima de adsorção da ordem de 40 mg de corante directo / g de Lama 3, o que mostra, mais uma vez, o efeito benéfico do aumento de temperatura de 20 °C para 50 °C.



6.10 – Isotérmicas a 50 °C – “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3”

Analogamente ao que se verificou com os sistemas anteriores, a adsorção de corante metal-complexo Azul Lanaset 2R é favorecida pelo aumento de temperatura, registrando-se uma capacidade de adsorção de 54,4 mg corante / g de adsorvente (figura 6.11).

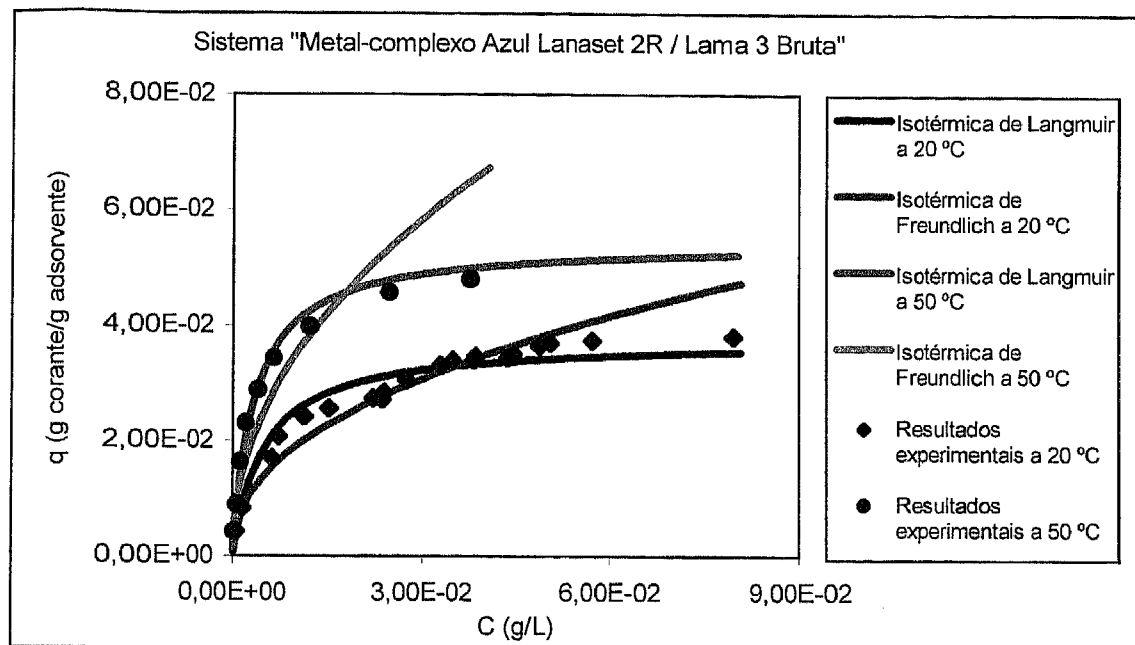


Figura 6.11 – Isotérmicas a 50 °C – "Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3"

Os resultados experimentais, quer a 20 quer a 50 °C, foram ajustados, conforme se referiu, aos modelos de Langmuir [$q^* = q_s k_L C^* / (1 + k_L C^*)$] e de Freundlich [$q^* = k_F C^{1/n}$], em que:

C^* – concentração de corante no seio da fase fluida;

k_F – constante da equação de Freundlich;

k_L – constante de Langmuir relacionada com o calor de adsorção;

n – constante da equação de Freundlich, indicando aproximadamente a intensidade de adsorção;

q^* – massa de soluto adsorvido por unidade de adsorvente em equilíbrio com C^* ;

q_s – massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, correspondente à formação de uma monocamada (capacidade máxima de adsorção).

Os valores obtidos para os diferentes parâmetros constam da tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Parâmetros do ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich

Sistema	T (°C)	Langmuir		Freundlich	
		q_s (g/g)	K_L (L/g)	k_F	n
Verde Cibacrone T3 G-E / Lama 3	20	1,02E-2	2519	1,43E-2	6,61
	50	1,73E-2	4826	2,27E-2	11,74
Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3	20	1,76E-2	543	3,45E-2	4,40
	50	3,90E-2	989	6,13E-2	6,28
Azul Lanaset 2R / Lama 3	20	3,55E-2	215	1,43E-1	2,28
	50	5,44E-2	291	3,03E-1	2,13

6.2.2 Estimativa de entalpias de adsorção

De acordo com McKay *et al.* (1982), entre outros autores, a constante de equilíbrio de Langmuir, K , é dada por $K = q_s k_L$, sendo usada na determinação das entalpias de adsorção, através da equação de Clausius-Clapeyron:

$$K = A \exp (- \Delta H / RT) \quad [6.1]$$

Linearizando, obtém-se:

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Dado que apenas se determinaram isotérmicas de equilíbrio a duas temperaturas (20 e 50 °C) não é possível determinar com exactidão as entalpias de adsorção evidenciadas em cada sistema. Com base na equação de Clausius-Clapeyron linearizada, apresenta-se na tabela 6.2 uma estimativa de calor de adsorção de cada um dos sistemas.

Tabela 6.2 – Estimativas das entalpias de adsorção dos sistemas

Sistema	Entalpia de adsorção kJ/kg (kcal/mol)
Verde Cibacrone T3 G-E / Lama 3	31,6 (13,9)
Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3	33,9 (10,9)
Azul Lanaset 2R / Lama 3	19,2 (3,0)

Para os três sistemas “solução de corante/Lama 3” a adsorção é nitidamente endotérmica, pois as entalpias de adsorção exibidas são positivas, o que significa que os sistemas absorvem calor da sua vizinhança.

De acordo com o exposto no capítulo 2, entalpias de adsorção superiores a zero são geralmente observadas em sistemas onde as moléculas de adsorbato estabelecem ligações fortes do tipo covalente com o adsorvente (adsorção química). Assim, e atendendo à forma das isotérmicas de Langmuir dos três sistemas em estudo, poder-se-á dizer que a adsorção é essencialmente de natureza química.

6.2.3 Efeito de produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas a 20 °C

Estudou-se o efeito da presença individual de alguns produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas de adsorção dos sistemas “solução de corante / Lama 3”, à temperatura de 20 °C.

Para os corantes reactivo Verde Cibacrone T3G-E e directo Verde Solophenyle BLE 155% avaliou-se o efeito do cloreto de sódio (electrólito). Ainda para o corante directo, estudou-se o efeito do agente de igualização Albatex PON conc.. Finalmente, avaliou-se a influência do agente de igualização Albegal SET na adsorção de corante metal-complexo Azul Lanaset 2R.

O efeito de cada produto auxiliar de tingimento foi testado numa gama de concentrações, de acordo com o estipulado na tabela 4.2 e com as hipótese assumidas na preparação das soluções de corante.

Prepararam-se soluções aquosas de cada produto auxiliar de tingimento e, a cada solução de corante (preparada como descrito na secção 4.1.1), adicionou-se uma alíquota de modo a obter a concentração cujo influência se pretendia testar.

Os ensaios foram conduzidos de modo análogo aos da determinação das isotérmicas de adsorção a 20 °C.

Os resultados experimentais obtidos podem ser consultados na secção E.3 do anexo E. De modo a facilitar a análise do efeito de cada produto auxiliar, os valores experimentais foram representados nos gráficos das isotérmicas de adsorção a 20 °C (figuras 6.12 a 6.15).

a) Sistema "Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3" + NaCl

Da análise da figura 6.12 ressalta que o NaCl prejudica ligeiramente a adsorção de corante em Lama 3, efeito esse praticamente independente da concentração em que o electrólito está presente (10,5 ou 14,0 g/L).

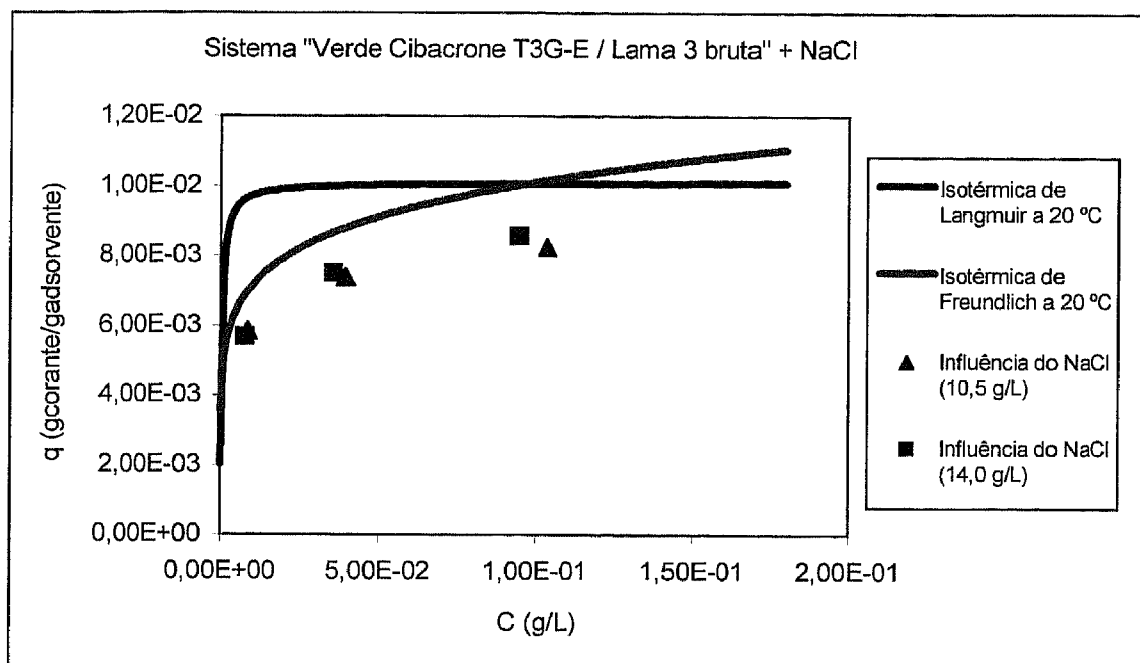


Figura 6.12 – Influência do cloreto de sódio na adsorção de corante reactivo a 20 °C

b) Sistema "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3" + NaCl

Na figura 6.13 observa-se que a presença de NaCl, em concentrações de 6,5 e 12,5 g/L, exerce um efeito prejudicial na adsorção do corante directo. Para uma concentração muito inferior (0,5 g/L) a influência é desprezável mas, a existir, seria no sentido de favorecer a adsorção.

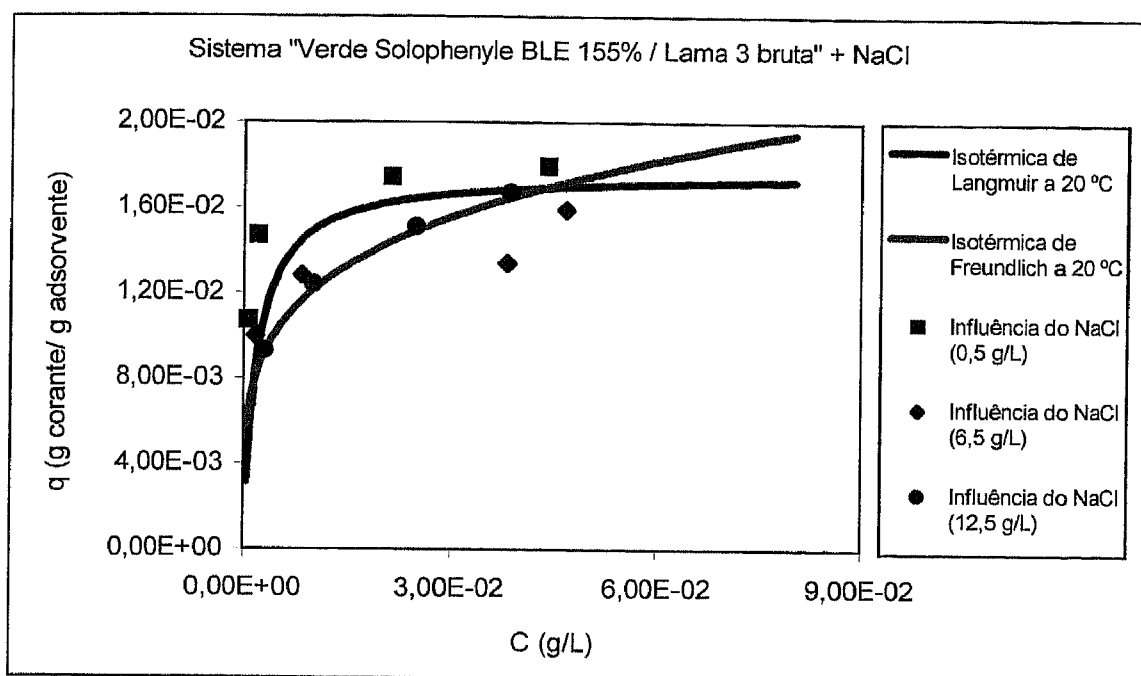


Figura 6.13 – Influência do cloreto de sódio na adsorção de corante directo a 20 °C

c) Sistema “Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3” + Albatex PON conc.

A adsorção de corante directo é desfavorecida pelo agente de igualização Albatex PON conc., efeito esse que parece não depender da concentração do agente de igualização (figura 6.14).

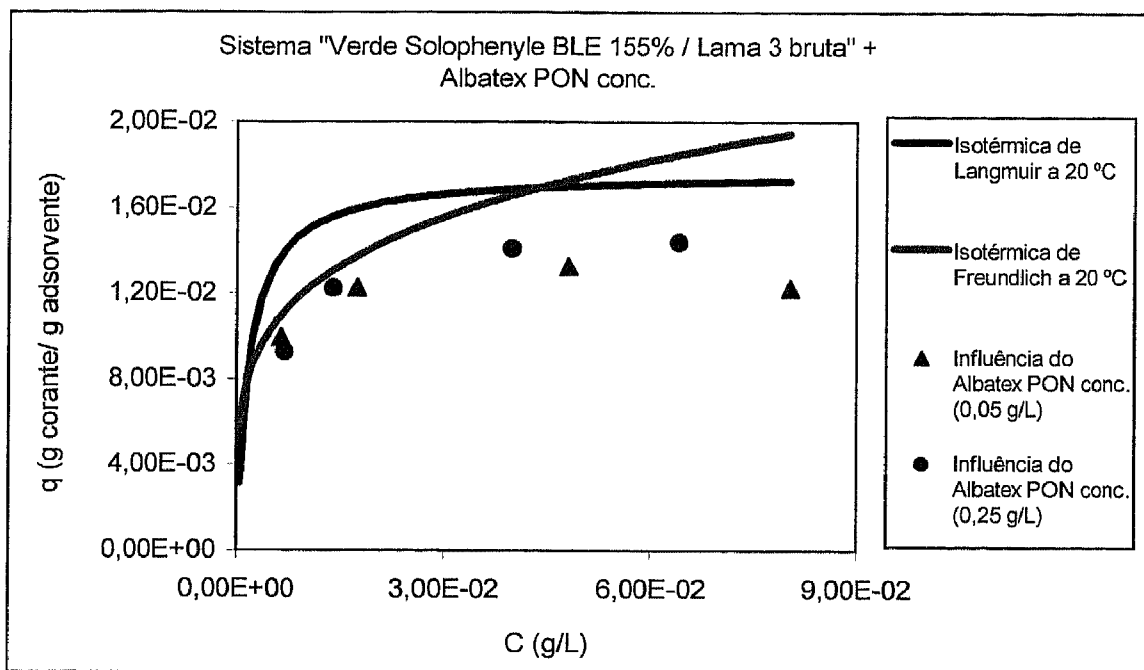


Figura 6.14 – Influência do Albatex PON conc. na adsorção de corante directo a 20 °C

d) Sistema “Azul Lanaset 2R / Lama 3” + Albegal SET

Na figura 6.15 é evidenciado o efeito negativo do agente de igualização Albegal SET na adsorção do corante metal-complexo Azul Lanaset 2R, efeito esse muito mais acentuado que o exercido pelo agente de igualização Albatex PON conc. na adsorção do corante directo.

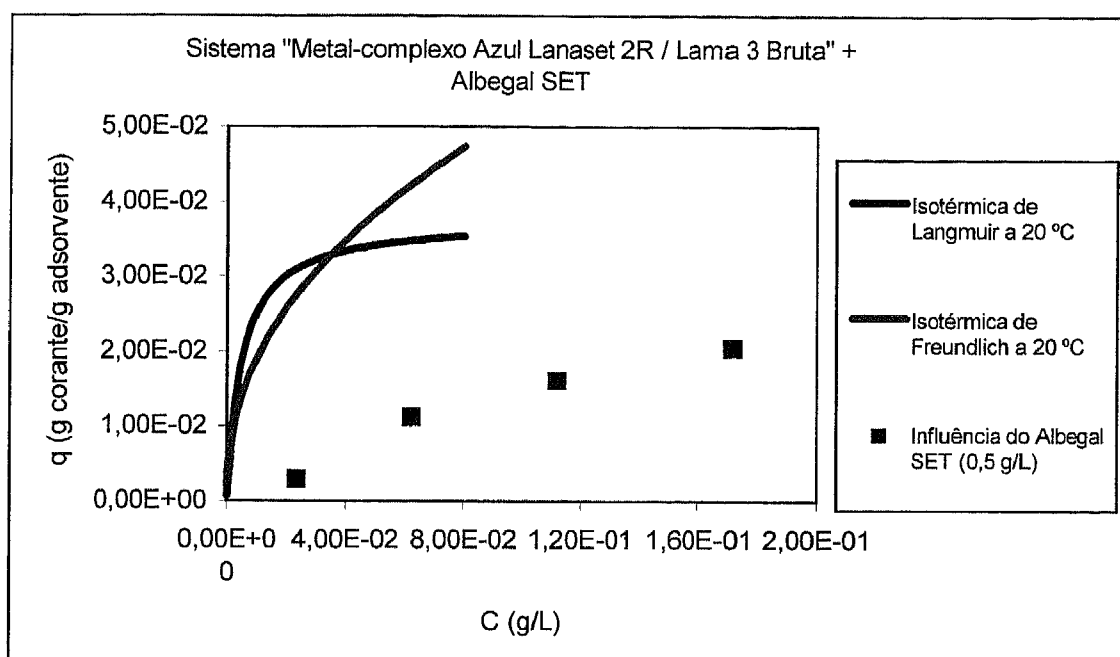


Figura 6.15—Influência de Albegal SET na adsorção de corante metal-complexo a 20 °C

6.3 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO USANDO A LAMA 3 LAVADA

Determinaram-se isotérmicas de equilíbrio a 20 °C para os mesmos sistemas "solução de corante/adsorvente", usando, porém, a Lama 3, na mesma fracção granulométrica (0,500 – 1,410 mm), mas previamente lavada.

Este procedimento foi motivado pelos problemas que surgiram aquando do tratamento matemático dos resultados dos ensaios em contínuo, problemas esses relacionados com os parâmetros de equilíbrio obtidos. Suspeitando-se que as capacidades de "adsorção" apresentadas na tabela 6.1 contemplassem remoção de cor por outro processo paralelo à adsorção, com origem em algum constituinte da Lama 3, eventualmente lixiviável, efectuaram-se ensaios com a lama lavada, somente à temperatura de 20 °C (temperatura a que foram conduzidos os ensaios em contínuo).

A lavagem da Lama 3 foi realizada numa coluna, à qual se alimentou continuamente água destilada.

A determinação das "novas" isotérmicas foi conduzida de modo semelhante às anteriormente apresentadas.

Os resultados experimentais obtidos (tabelados no anexo E, secção E.4) foram ajustados apenas ao modelo de Langmuir, dado que anteriormente se verificou ser este o modelo que melhor representava as isotérmicas de adsorção dos corantes na Lama 3.

Nas figuras 6.16 a 6.19 comparam-se as isotérmicas de Langmuir, à temperatura de 20 °C, obtidas com a Lama 3 e com a Lama 3 lavada.

A capacidade de adsorção de corante directo Verde Cibacrone T3G-E na Lama 3 lavada é bastante limitada, sendo aproximadamente metade da obtida com a Lama 3 tal e qual (figura 6.16).

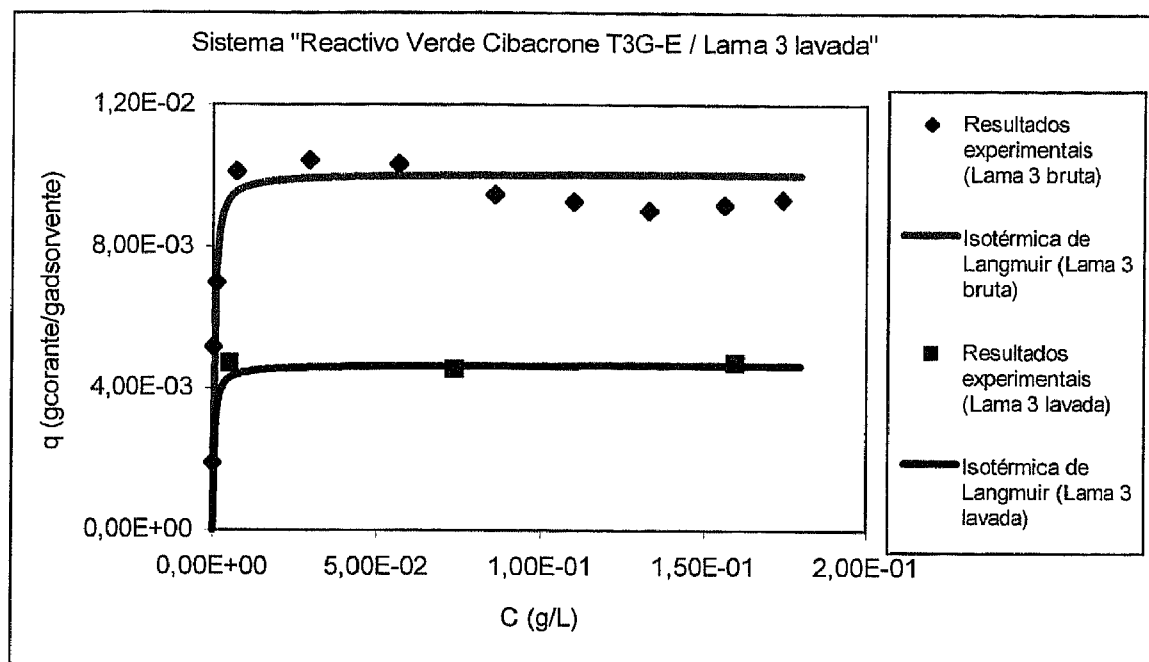


Figura 6.16 – Isotérmicas de Langmuir a 20 °C – “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 lavada”

Da análise da figura 6.17 verifica-se que adsorção de corante directo Verde Solophenyle BLE 155% na Lama 3 lavada é inferior à obtida com Lama 3, registando-se um valor da ordem de 5 mg/g.

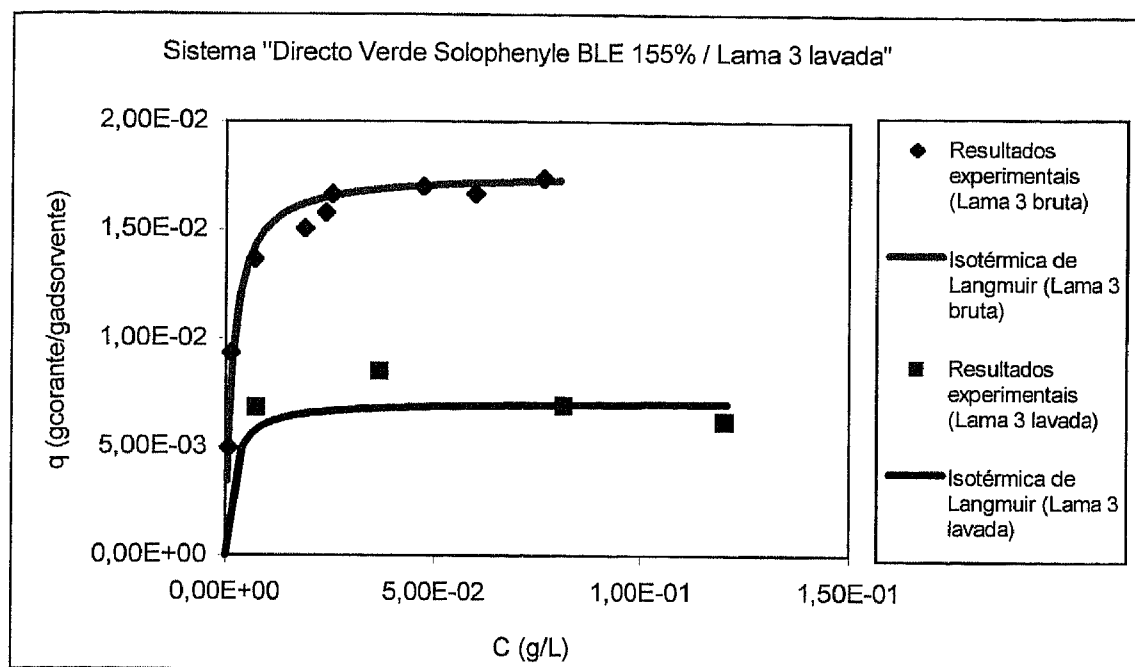


Figura 6.17 – Isotérmicas de Langmuir a 20 °C – "Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 lavada"

Para o sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3 lavada" observa-se, na figura 6.18, uma capacidade de adsorção cerca de duas vezes inferior à obtida com a Lama 3.

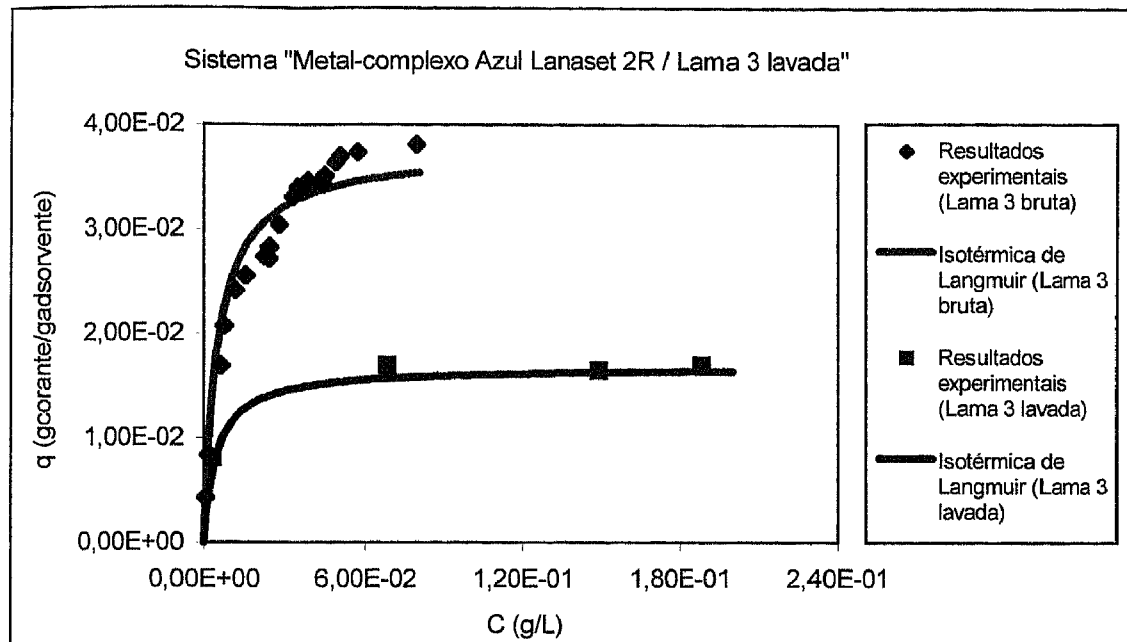


Figura 6.18 – Isotérmicas de Langmuir a 20 °C – “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 lavada”

Na tabela 6.3 é apresentada uma comparação entre os parâmetros do modelo de Langmuir obtidos para os sistemas “solução de corante/adsorvente”, usando a Lama 3 e a Lama 3 lavada.

Tabela 6.3 – Comparação dos parâmetros do ajuste ao modelo de Langmuir

Parâmetro	Reactivo Verde Cibacrone T3G-E		Directo Verde Solophenyle BLE 155%		Metal-complexo Azul Lanaset 2R	
	Lama 3	Lama 3 lavada	Lama 3	Lama 3 lavada	Lama 3	Lama 3 lavada
q_s (g/g)	1,00E-02	4,66E-03	1,76E-02	7,09E-03	3,55E-02	1,68E-02
k_L (L/g)	2519	2519	543	543	215	215

De referir que, para qualquer um dos sistemas, as capacidades de adsorção obtidas com a Lama 3 lavada são cerca de metade das obtidas com a Lama 3.

6.4 DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

De um modo geral, os resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio, determinadas com a Lama 3, quer a 20 quer a 50 °C, foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, o que sugere a formação de uma única camada de moléculas adsorvidas (em sítios específicos).

A comparação dos parâmetros indicados na tabela 6.1 permite concluir que foi para o corante metal-complexo Azul Lanaset 2R que se obteve a maior capacidade de adsorção (correspondente à saturação do adsorvente com uma monocamada de moléculas adsorvidas), seguindo-se o corante directo e, finalmente, o reactivo.

Da análise das figuras 6.6 a 6.11 e da tabela 6.1 verifica-se que a adsorção é favorecida pelo aumento de temperatura, o que pode ser explicado pelo facto de a temperatura influenciar a difusão de corante no seio a solução para o adsorvente e contribuir para o inchamento (swelling) da estrutura interna do adsorvente, permitindo às moléculas de corante o acesso a locais não disponíveis a 20 °C.

Os valores positivos das entalpias de adsorção estimadas para cada sistema (tabela 6.2) confirmam estar-se perante um processo endotérmico, o que normalmente é característico de sistemas onde predominam fenómenos de adsorção de natureza química.

A influência de alguns produtos auxiliares de tingimento, nas isotérmicas de adsorção a 20 °C, está patente nos gráficos das figuras 6.12 a 6.15.

A adsorção de corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E na Lama 3 é desfavorecida pela presença de NaCl, efeito esse praticamente independente da sua concentração no sistema.

A presença de NaCl nas soluções de corante directo Verde Solophenyle BLE 155% parece prejudicar a adsorção deste corante na Lama 3, quando em concentrações iguais ou superiores a 6,5 g/L.

A presença de agente de igualização Albatex PON conc. em soluções do mesmo corante desfavorece ligeiramente o processo de adsorção, independentemente da concentração em que está presente.

O agente de igualização Albegal SET exerce um efeito nitidamente negativo na adsorção de corante metal-complexo Azul Lanaset 2R na Lama 3.

Com o objectivo de minimizar a interferências destes produtos, e de outros usualmente presentes em efluentes têxteis, o ideal seria conseguir removê-los dos efluentes pelos processos de tratamento a montante de uma etapa de adsorção.

Relativamente às isotérmicas de adsorção a 20 °C, determinadas com a Lama 3 lavada, a comparação com os resultados obtidos inicialmente (tabela 6.3), permite afirmar que os valores das capacidades máximas de adsorção sofreram uma redução da ordem dos 50%, concluindo-se que a lavagem da Lama 3 arrastou um ou mais compostos lixiviáveis, eventualmente responsáveis pela remoção de cor por outro processo paralelo à adsorção.

7. ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO

Com o objectivo de avaliar o comportamento dinâmico dos sistemas “corante directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3”, “corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3” e “corante metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3”, realizaram-se ensaios em coluna de leito fixo com escoamento descendente.

As condições de equilíbrio destes sistemas foram apresentadas no capítulo 6, destacando as que correspondem às isotérmicas de adsorção determinadas com a Lama 3 lavada, pelo motivo que a seguir se expõe.

Aquando do tratamento dos resultados obtidos nos ensaios em contínuo verificou-se não serem bem representados pelas simulações efectuadas. Depois de se ponderar sobre as possíveis causas, realizaram-se algumas experiências no sentido de verificar se o tempo de equilíbrio dos sistemas era realmente atingido ao fim dos dias estipulados. Confirmou-se não haver qualquer problema no tempo necessário para atingir o equilíbrio. Colocou-se, então, a hipótese de haver problemas nos dados de equilíbrio de cada sistema, nomeadamente as “capacidades de adsorção” obtidas com a Lama 3 bruta não corresponderem somente a remoção de cor por adsorção. Assim, suspeitando-se existir na Lama 3 bruta algum composto responsável por uma eventual eliminação do corante, composto esse supostamente lixiviável e removido durante os ensaios em contínuo, houve necessidade de determinar novas isotérmicas de adsorção, usando, porém, a Lama 3 lavada. Nas simulações efectuadas (apresentadas no capítulo 8), usaram-se os parâmetros de equilíbrio (q_s e k_L) obtidos com a Lama 3 lavada.

Atendendo às condições em que se determinaram as isotérmicas de adsorção e de modo a minimizar as perdas de carga na coluna, seleccionou-se para os ensaios a fracção granulométrica 0,500 – 1,410 mm.

Considerando que este processo de descoloração pode ser aplicado a efluentes têxteis, e de forma a prevenir custos energéticos associados à necessidade de um eventual aquecimento do efluente, optou-se por realizar os ensaios em contínuo à temperatura de 20 °C.

De salientar, ainda, que, além dos ensaios efectuados com os sistemas acima referidos, realizou-se um ensaio em contínuo com o corante reactivo usando, porém, Lama 3 agregada com um ligante (poliacrilonitrilo modificado). É, assim, possível avaliar o efeito do estado de coesão do adsorvente na evolução da concentração de corante à saída da coluna.

7.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a realização dos ensaios em contínuo montou-se uma instalação laboratorial, que inclui uma coluna de adsorção de leito fixo com escoamento descendente, como esquematizado na figura 7.1.

A coluna de vidro utilizada tem 20 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno.

O adsorvente a introduzir na coluna foi previamente colocado em água destilada e submetido a vácuo de maneira a remover todo o ar existente nos poros, para não interferir no contacto da superfície do adsorvente com a solução de corante.

Depois de se encher toda a instalação com água destilada, esta foi cuidadosamente substituída pelo adsorvente, de modo a evitar entrada de ar para a instalação.

Os ensaios propriamente ditos foram conduzidos como a seguir se descreve.

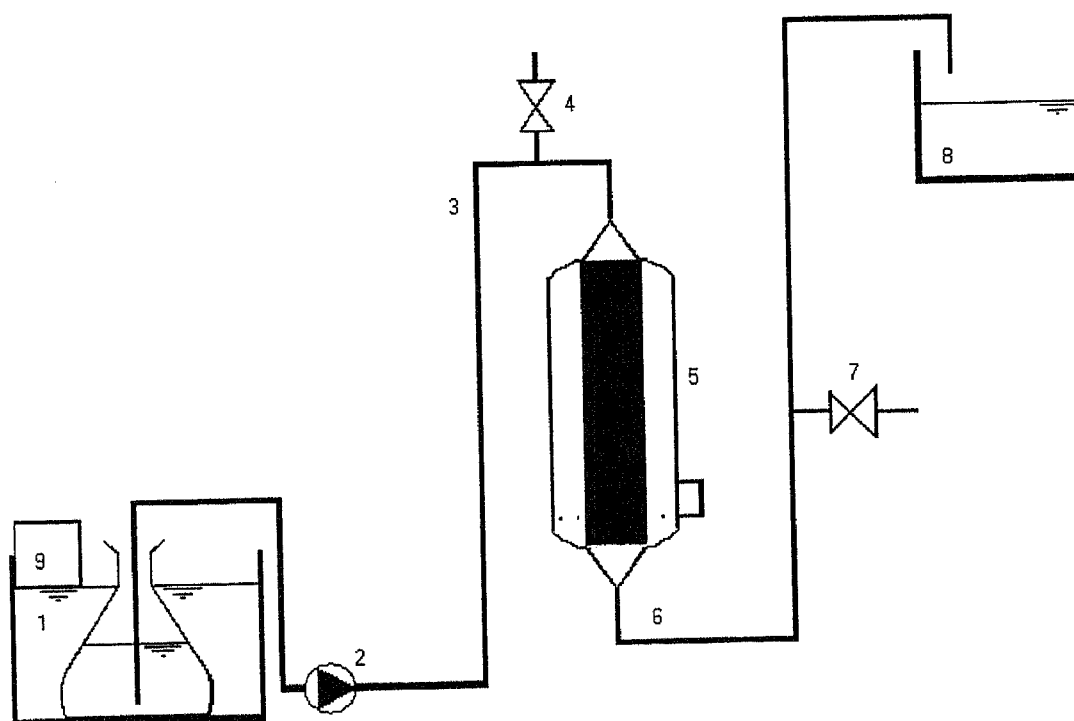


Figura 7.1 - Esquema da instalação

A solução de corante, que se encontra num matraz, dentro de um banho termostático (1) a 20 °C, é aspirada por intermédio de uma bomba peristáltica Watson Marlow 505S (2), atravessa a ansa (3), onde se localiza uma válvula (4) para permitir a saída do ar que aí

possa eventualmente acumular-se, passando depois através da coluna de vidro contendo o adsorvente (5). À saída da coluna existe um tubo de vidro em forma de "U" (6) para proteger a coluna da entrada de ar pelo fundo. No segundo braço do "U" existe uma derivação com uma válvula (7) que permite a recolha de amostras ou a ligação directa a um espectrofotómetro UV/VIS de modo a acompanhar a evolução da concentração de corante à saída da coluna.

Quando a válvula (7) se encontra fechada o líquido é recolhido no reservatório (8).

A água do banho termostaticado é mantida a 20 °C através do termo-regulador Julabo EM (9).

Na figura 7.2 apresenta-se uma vista da coluna de enchimento utilizada nos ensaios, contendo, neste caso, Lama 3 saturada com corante metal-complexo Azul Lanaset 2R.

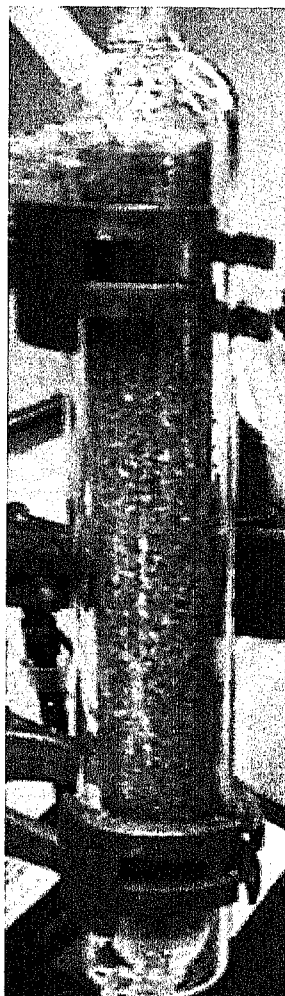


Figura 7.2 – Vista da coluna de enchimento

O aspecto da Lama 3, saturada com cada um dos corantes estudados, é apresentado na figura 7.3. Os cadinhos contêm Lama 3 saturada com corante metal-complexo Azul Lanaset 2R (A), Lama 3 saturada com corante directo Verde Solophenyle BLE 155% (B), Lama 3 e Lama 3 granulada saturadas com corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E (C e D, respectivamente).

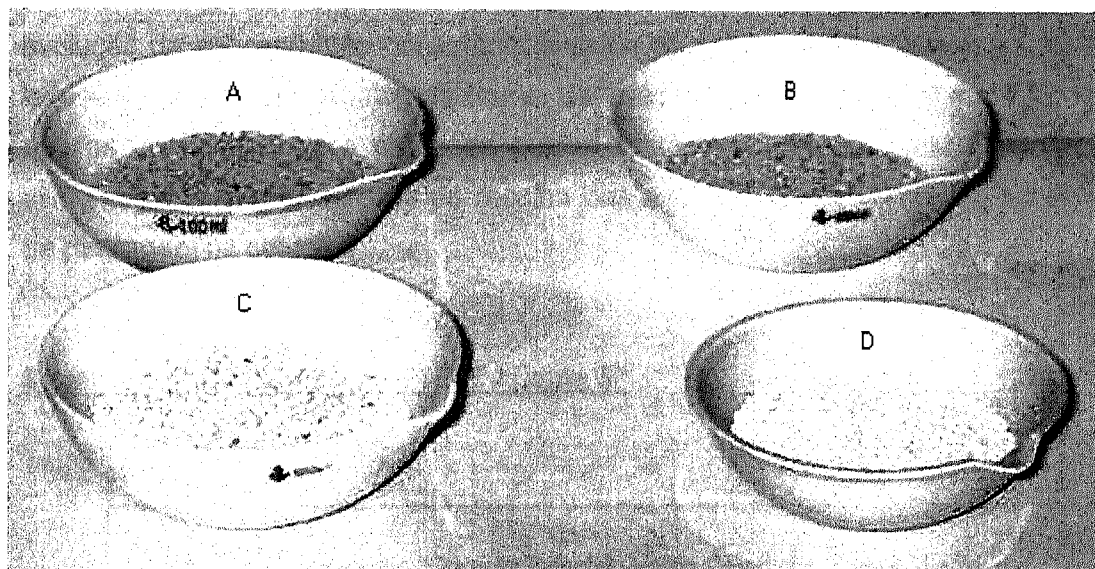


Figura 7.3 – Aspecto dos adsorventes saturados com corante

7.2 EVOLUÇÃO TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE À SAÍDA DA COLUNA

As condições experimentais em que se realizaram os ensaios em contínuo, assim como os resultados obtidos, constam da secção F.1 do anexo F.

Para cada sistema "solução de corante / adsorvente" representou-se graficamente a evolução da concentração de corante à saída da coluna, até se atingir a saturação do leito – história de concentrações (curva de "breakthrough") (figuras 7.4 a 7.7). Refira-se que as concentrações à saída da coluna foram normalizadas pela concentração da alimentação e que os tempos de recolha das amostras foram normalizados pelo tempo de passagem na coluna.

Sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3"

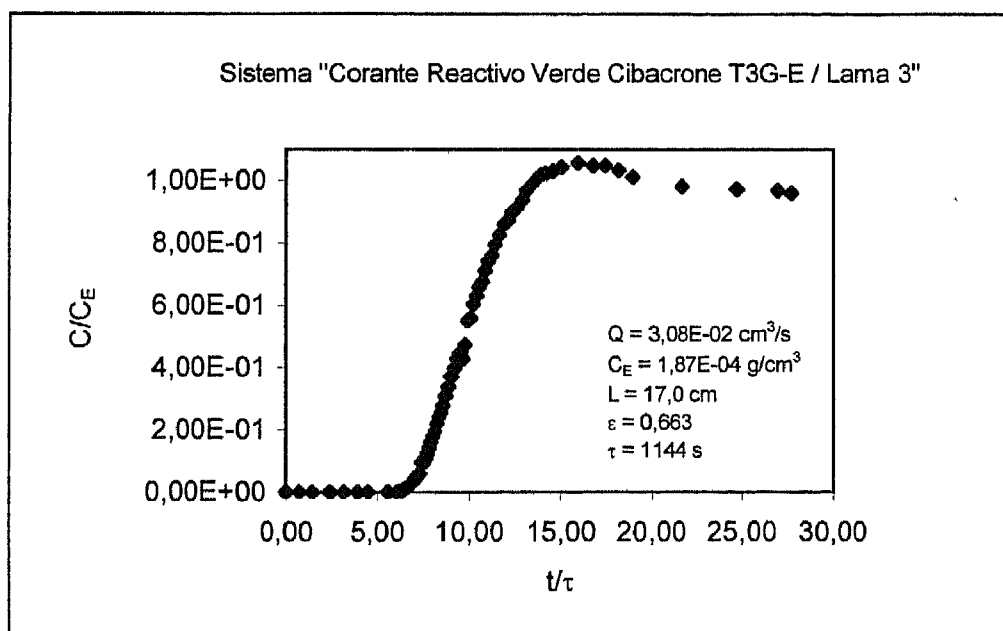


Figura 7.4 – História de concentrações do sistema "Corante Reactivo / Lama 3"

Sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 granulada"

Dado dispor-se de uma pequena quantidade de Lama 3 granulada, quantidade essa suficiente apenas para uma experiência, optou-se por usá-la na realização de um novo ensaio em contínuo com o corante reactivo.

A evolução da concentração de corante à saída da coluna está representada na figura 7.5, sendo comparada com a alcançada com a Lama 3.

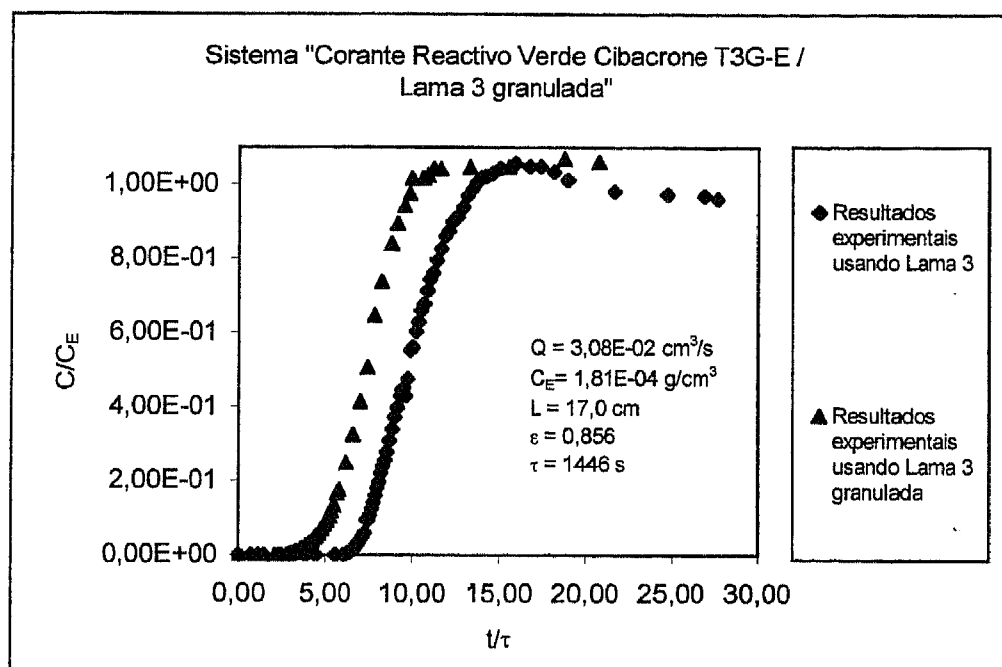


Figura 7.5 – História de concentrações do sistema "Corante Reactivo /
Lama 3 granulada"

Verifica-se que a saturação do leito de Lama 3 granulada é mais rápida do que a do leito de Lama 3, indicando uma maior resistência à transferência de massa (eventualmente devido ao ligante).

Dado não se dispor de Lama 3 granulada em quantidade suficiente, não foi possível determinar os parâmetros de equilíbrio necessários à simulação do ensaio em contínuo, sendo oportuno, em trabalhos futuros, avaliar melhor as suas possibilidades de aplicação.



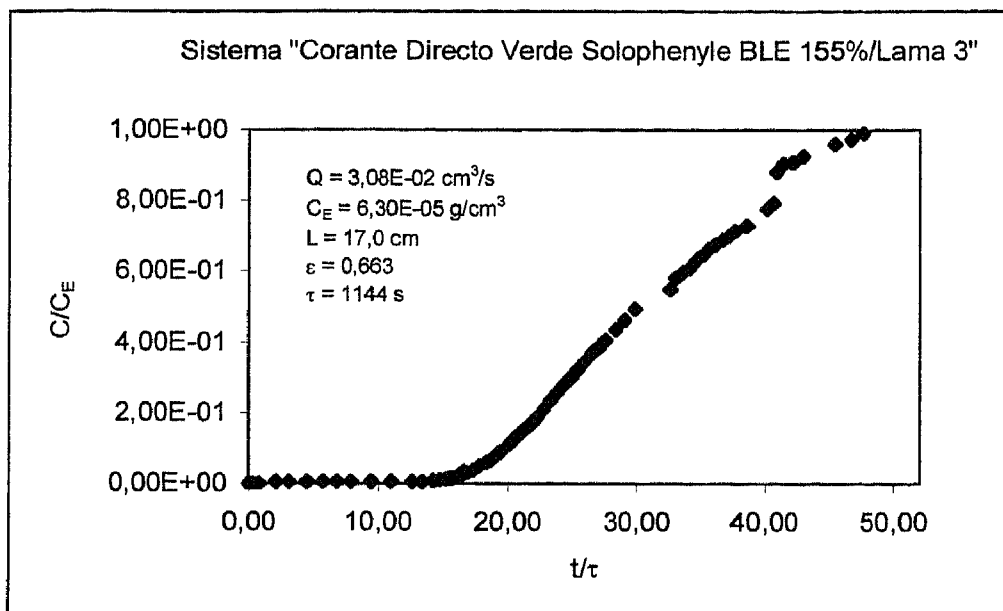
Sistema "Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

Figura 7.6 – História de concentrações do sistema "Corante Directo / Lama 3"

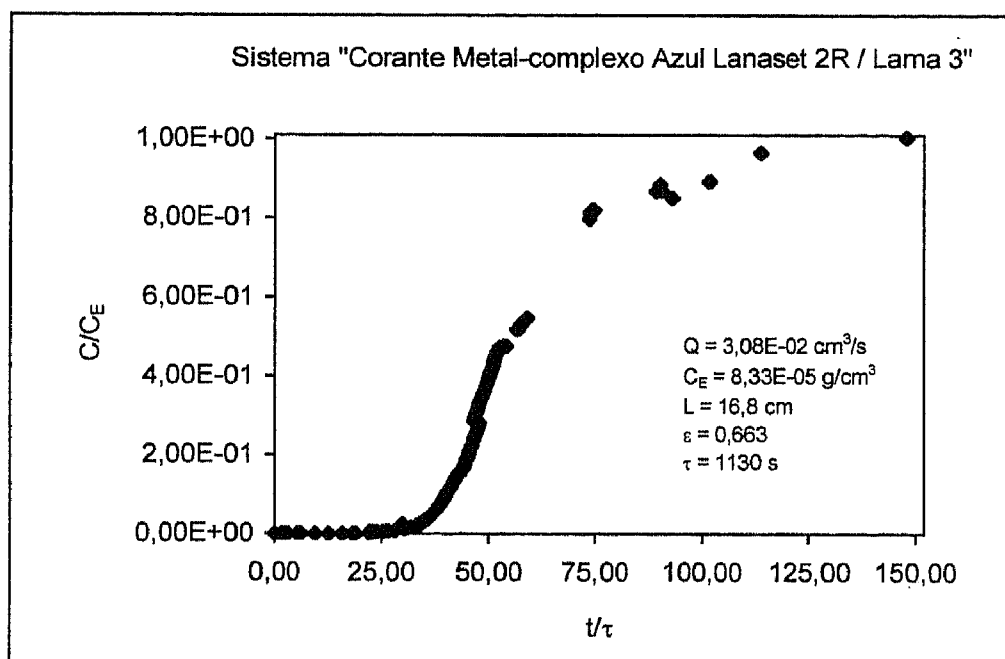
Sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3"

Figura 7.7 – História de concentrações do sistema "Corante Metal-complexo / Lama 3"

8. MODELIZAÇÃO E SIMULAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA

8.1 DESENVOLVIMENTO DO MODELO COMPLETO

Os resultados experimentais dos ensaios em coluna de adsorção foram tratados matematicamente, tendo como base as equações de balanço material do modelo completo propostas por Loureiro e Rodrigues (1991). Para o desenvolvimento do modelo, os mesmos autores consideraram relevantes os seguintes factores:

- ♦ existência de escoamento pistão com dispersão axial da fase fluida ao longo da coluna;
- ♦ resistência externa à transferência de massa através do filme, na superfície da partícula de adsorvente;
- ♦ resistência interna à transferência de massa através dos poros do adsorvente.

O balanço material ao corante no fluido interparticular é traduzido pela equação

$$A \Psi|_z = A \Psi|_{z+dz} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} A \partial z + (1-\varepsilon) k_f a_p (C - C^*) A \partial z \quad [8.1]$$

sendo

$$\Psi = u C - \varepsilon D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad [8.2]$$

em que

A – área da secção recta da coluna (cm^2)

a_p – área específica da partícula de adsorvente (cm^{-1} sólido)

C – concentração de corante no seio da fase fluida ($\text{g corante} / \text{cm}^3$ fluido)

C^* - concentração de corante na fase fluida em equilíbrio com a concentração de corante na fase sólida ($\text{g corante} / \text{cm}^3$ fluido)

D_{ax} – coeficiente de dispersão axial (cm^2 coluna / s)

k_f – coeficiente de transferência de massa no filme (cm^3 fluido / cm^2 sólido.s)

t – tempo (s)

u – velocidade superficial do fluido no interior da coluna (cm^3 fluido / cm^2 coluna.s)

z – posição axial na coluna ($0 < z < L$) (cm)

ε – porosidade do leito (cm^3 fluido / cm^3 coluna)

Ψ – fluxo através da coluna por convecção e dispersão axial (g corante / cm^2 s)

Usando a aproximação da força directriz linear (Yang, 1987), a equação de balanço material à fase sólida, que introduz a resistência na fase sólida devido à difusão nos poros do adsorvente, vem:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_p a_p (q^* - q) = 60 \frac{D_{he}}{d_p^2} (q^* - q) \quad [8.3]$$

sendo

D_{he} – difusividade homogénea efectiva do corante no adsorvente (cm^2/s)

d_p – diâmetro médio da partícula (cm)

k_p – coeficiente de transferência de massa na partícula (cm sólido / s)

q – concentração média de corante no adsorvente (g corante / g adsorvente)

q^* - concentração de corante no adsorvente em equilíbrio com a concentração de corante na fase fluida (C^*), à superfície do adsorvente (g corante / g adsorvente)

O equilíbrio entre a concentração de corante na fase sólida (q^*) e na fase líquida (C^*) é traduzido pela equação do modelo de Langmuir:

$$q^* = \frac{q_s k_L C^*}{1 + k_L C^*} \quad [2.1]$$

Do balanço material à superfície da partícula adsorvente resulta a equação 8.4, que estabelece não haver acumulação no filme envolvente:

$$\rho_{ap} k_p a_p (q^* - q) = k_f a_p (C - C^*) \quad [8.4]$$

onde ρ_{ap} é a massa volúmica aparente do adsorvente (g adsorvente / cm³ adsorvente).

Nas equações de balanço material atrás referidas serão introduzidas as seguintes variáveis adimensionais:

concentração de corante na fase fluida	$X = C / C_E$
concentração de corante em equilíbrio na fase fluida	$X^* = C^* / C_E$
concentração de corante na fase sólida	$Y = q / q_E$
concentração de corante em equilíbrio na fase sólida	$Y^* = q^* / q_E$
posição axial	$Z = z / L$
tempo	$\theta = t / \tau$

sendo:

C_E – concentração de corante no seio da fase fluida à entrada da coluna (g corante / cm³ fluido);

L – altura do enchimento (cm);

q_E – concentração de corante no adsorvente em equilíbrio com C_E (g corante / g adsorvente);

τ – tempo de passagem na coluna ao caudal Q ($\tau = \epsilon V / Q$, s)

Substituindo a equação 8.2 na equação 8.1 e introduzindo as respectivas variáveis adimensionais obtém-se:

$$\frac{\partial X}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} - \frac{\partial X}{\partial Z} - Nf (X - X^*) \quad [8.5]$$

Substituindo a equação 2.1 na equação 8.3 e adimensionalizando obtém-se:

$$\frac{\partial Y}{\partial \theta} = Nd (Y^* - Y) \quad [8.6]$$

$$\text{com } Y^* = \frac{q_s k_L C_E / q_E X^*}{1 + k_L X^*} \quad [8.7]$$

Os números adimensionais N_f (número de unidades de transferência de massa por difusão no filme), N_d (número de unidades de transferência de massa na partícula) e Pe (número de Peclet axial de massa) são definidos como a seguir se indica:

$$N_f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_f a_p \tau \quad [8.8]$$

$$N_d = \frac{60 D_{he} \tau}{d_p^2} \quad [8.9]$$

com

$$D_{he} = De / \left(\frac{dq}{dC} \right) \quad [8.10]$$

$$Pe = \frac{u L}{\varepsilon D_{ax}} = P_{ep} \frac{L}{d_p} \quad [8.11]$$

Adimensionalizando a equação 8.4, obtém-se:

$$Y - Y^* = \frac{N_f}{Nd \xi} (X - X^*) \quad [8.12]$$

sendo ξ o factor de capacidade da coluna, definido por:

$$\xi = \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{q_E}{C_E} Q_{ap} \quad [8.13]$$

Combinando a equação 8.12 com as equações 8.5 e 8.6 obtém-se um sistema de equações diferenciais às derivadas parciais em X e em Y , tendo como variáveis independentes θ e Z .

O sistema de equações obedece a uma condição inicial e a duas condições fronteira, tal como descrito por Loureiro (1986).

Condição inicial:

$$\theta = 0 \quad Z \geq 0 \quad X = X^* = 0 \quad [8.14]$$

Condições fronteira (condições de Danckwerts):

$$Z = 0 \quad \theta \geq 0 \quad X = 1 + \frac{1}{Pe} \frac{\partial X}{\partial Z} \quad [8.15]$$

$$Z = 1 \quad \theta \geq 0 \quad \frac{\partial X}{\partial Z} = 0 \quad [8.16]$$

8.2 RESOLUÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ÀS DERIVADAS PARCIAIS

A aproximação de Glueckauf, também conhecida como aproximação da força directriz linear (LDF) (Yang, 1987) permite a eliminação de uma variável espacial do sistema: a dimensão radial da partícula. Torna-se assim possível a resolução do sistema através de um programa para resolução de equações diferenciais às derivadas parciais apenas numa dimensão espacial (a posição axial na coluna) e no tempo.

O sistema de equações de derivadas parciais 8.5 e 8.6, com as restrições impostas pelas condições inicial e fronteira, é resolúvel através do package PDECOL (Madsen e Sincovec, 1979). O package discretiza a variável espacial, z , por colocação ortogonal em

elementos finitos, resolvendo o problema de valor inicial resultante com um integrador incorporado; recorreu-se ao integrador stiff (método de Gear) do pacote para a solução deste problema de valor inicial.

O package exige a elaboração de um programa principal que acede às seguintes sub-rotinas:

sub-rotina F - definição das equações a integrar, na forma de $FVAL(I) = \frac{\partial U(I)}{\partial t}$, em que

$U(I)$ é uma das variáveis dependentes e t é o tempo;

sub-rotina UINIT – definição das condições iniciais;

sub-rotina BNDRY – definição das condições fronteira;

sub-rotina DERIVF – definição do jacobiano do sistema;

As listagens do programa principal e das sub-rotinas mencionadas não são apresentadas em anexo, dado terem sido desenvolvidos por Figueiredo (2000), no âmbito de uma tese de doutoramento, ainda em curso.

8.3 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DO MODELO

O programa utilizado para realizar as simulações exige o "input" de um ficheiro de dados, cujos valores foram determinados experimentalmente ou estimados a partir de correlações. Nesta secção são apresentadas e explicitadas as estimativas efectuadas.

Um dos dados do ficheiro de entrada é o número de Peclet da partícula, Pe_p , que se assumiu ser 2, de acordo com Ruthven (1984).

O coeficiente de transferência de massa no filme, k_f , foi estimado a partir da correlação de Kataoka (Loureiro, 1986), sendo j_D o factor de Chilton-Colburn:

$$j_D = 1,85 \, \varepsilon^{-4/3} (1 - \varepsilon)^{-1/3} Re'^{-2/3} \quad [8.17]$$

Esta correlação é válida para $Re' < 10$, o que verificou para todas as experiências realizadas, sendo Re' definido por:

$$Re' = \frac{Re_o}{1 - \varepsilon} \quad [8.18]$$

e

$$Re_o = \frac{u d_p}{\nu} \quad [8.19]$$

onde:

ν - viscosidade cinemática (stokes);

d_p – diâmetro das partículas (cm);

u – velocidade livre do fluido (cm/s).

A relação entre o factor de Chilton-Colburn, o número de Sherwood (Sh) e o número de Schmidt (Sc) é dada pela equação 8.20:

$$j_D = \frac{Sh}{Re_o Sc^{1/3}} \quad [8.20]$$

sendo

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad [8.21]$$

e

$$Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad [8.22]$$

D_m é a difusividade molecular da fase líquida, expressa em cm^2/s a partir da equação 8.24.

Manipulando as equações 8.19 a 8.22, determina-se o valor de k_f (em cm/s) a partir da equação 8.21.

De acordo com Loureiro (1986), a difusividade efectiva do corante nos poros do adsorvente, D_e , é dada pela equação 8.23:

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_{p*}} \quad [8.23]$$

A difusividade molecular da fase líquida, D_m , é calculada através da correlação de Wilke e Chang:

$$D_m = \frac{7,4E-08 (\Phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \quad [8.24]$$

onde:

Φ - constante; assume o valor de 2,6 quando a água é o solvente;

M_B – massa molar do solvente (g/mol);

T – temperatura absoluta (K);

η_B – viscosidade absoluta do solvente (cp);

V_A – volume molar do corante (cm³/mol).

O factor de tortuosidade da partícula, τ_{p*} , foi estimado a partir da correlação de Neale e Nader (Loureiro, 1986):

$$\tau_{p*} = \frac{3 - \varepsilon_p}{2} \quad [8.25]$$

onde ε_p é a porosidade da partícula de adsorvente, determinada por porosimetria de mercúrio, conforme indicado na tabela 4.5 do capítulo 4.

8.4 SIMULAÇÃO DOS ENSAIOS EM CONTÍNUO

Nesta secção apresentam-se novamente os resultados experimentais dos ensaios em contínuo, conjuntamente com as respectivas curvas simuladas pelo programa utilizado (figuras 8.1 a 8.3).

Para cada um dos sistemas, estudou-se isoladamente a influência de dois parâmetros do modelo: número de unidades de transferência de massa por difusão no filme (N_f) e número de unidades de transferência de massa na partícula (N_d). Repare-se que na equação 8.12 este parâmetro está associado ao factor de capacidade da coluna, ξ , associação essa ($\xi.N_d$) que se revela ser o equivalente interno de N_f , em termos de resistências à transferência de massa em sistemas em que ocorre adsorção.

Refira-se que nas simulações efectuadas com o objectivo de avaliar o efeito de $\xi.N_d$, apenas se variou o valor de N_d , de modo a manter os parâmetros de equilíbrio. O valor de N_d é obtido da combinação das equações 8.9 e 8.10. A equação 8.10 mostra que a difusividade efectiva homogénea varia com o declive da isotérmica de Langmuir. Sempre que neste trabalho se apresenta um valor de N_d esse valor é correspondente ao declive inicial da isotérmica, a concentração zero.

O estudo da influência dos parâmetros N_f e $\xi.N_d$ foi realizado relativamente aos dados experimentais e aos parâmetros das curvas simuladas apresentadas nas figuras 8.1 a 8.3.

A existência de dispersão axial é indicada pelo valor do número de Peclet. Para os três sistemas obtiveram-se $Pe \gg 50$, o que significa não haver fenómenos de dispersão axial, razão pela qual não se analisou a influência deste parâmetro na curva de simulação de cada sistema.

8.4.1 Sistema “Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3”

Os valores do ficheiro de dados de entrada que caracterizam o sistema “corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3” são apresentados na tabela 8.1.

Tabela 8.1 – Parâmetros do ficheiro de dados de entrada

Parâmetro	Valor
Caudal volumétrico de alimentação, Q ⁽¹⁾	3,08E-02 cm ³ fluido/s
Área da secção recta da coluna de enchimento, A ⁽¹⁾	3,14 cm ²
Altura do leito, L ⁽¹⁾	17,0 cm
Número de Peclet da partícula, Pe_p	2
Diâmetro médio da partícula, d_p	0,0955 cm
Porosidade do leito, ε ⁽¹⁾	0,663
Coeficiente de transferência de massa no filme, k_f	2,63E-04 cm/s
Difusividade efectiva de corante nos poros do adsorvente, De	2,77E-07 cm ² /s
Constante da equação de Langmuir, k_L ⁽¹⁾	2,519E06 cm ³ fluido/g corante
Concentração da solução de corante alimentado à coluna, C_E ⁽¹⁾	1,87E-04 g corante/cm ³
Massa volúmica aparente do adsorvente, ρ_{ap} ⁽¹⁾	0,9134 g adsorvente/cm ³ adsorvente
Capacidade máxima de adsorção, q_s ⁽¹⁾	4,662E-03 g/g

(1) valores experimentais

Na figura 8.1 apresentam-se os resultados experimentais obtidos (tabelados no anexo F) e a curva de simulação correspondente.

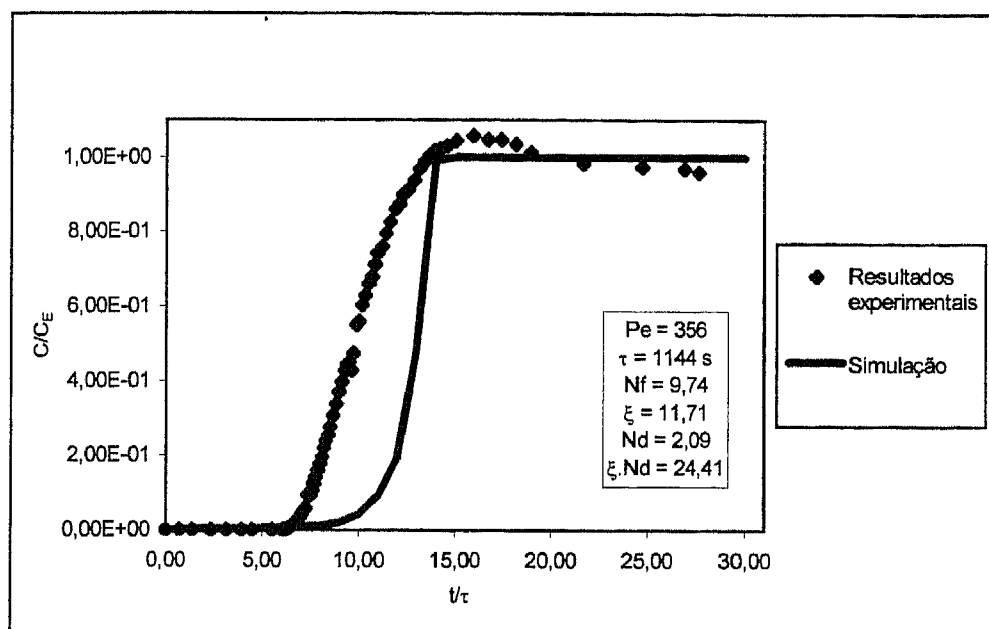


Figura 8.1 – Simulação do ensaio em contínuo do sistema
"Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3"

Em sistemas onde o equilíbrio de adsorção é traduzido por isotérmicas do tipo favorável, e na ausência de reacção, o tempo de breakthrough (θ_{BP}) é igual ao tempo teoricamente necessário à completa saturação da coluna, θ_{ST} (tempo estequiométrico), cujo valor é dado por $\theta_{ST} = 1 + \xi$.

Da análise da figura 8.1 verifica-se que o valor experimental do factor de capacidade da coluna, ξ , é inferior ao valor resultante da simulação, o que pode, eventualmente, estar relacionado com a presença de substâncias estranhas que competem com o corante para os centros activos do adsorvente. O corante é, assim, forçado a sair da coluna mais cedo do que o teoricamente previsto.

Influência do parâmetro $\xi.N_d$

Os valores de N_f e de N_d obtidos na simulação inicial (figura 8.1) são de 9,74 e 2,09, respectivamente. O produto do factor de capacidade da coluna, ξ , pelo número de unidades de transferência de massa na partícula, N_d , vale 24,41.

No sentido de estudar a influência do produto $\xi.N_d$ sobre a curva que simula os dados experimentais, manteve-se o valor de N_f e fez-se variar o valor de $\xi.N_d$ na gama de 0,1 a 100. Esta variação reflecte-se na alteração do valor de De do ficheiro de dados de entrada (entre $1,13E-09$ e $1,13E-06$ cm^2/s).

A influência do parâmetro em estudo está patente na figura 8.2.

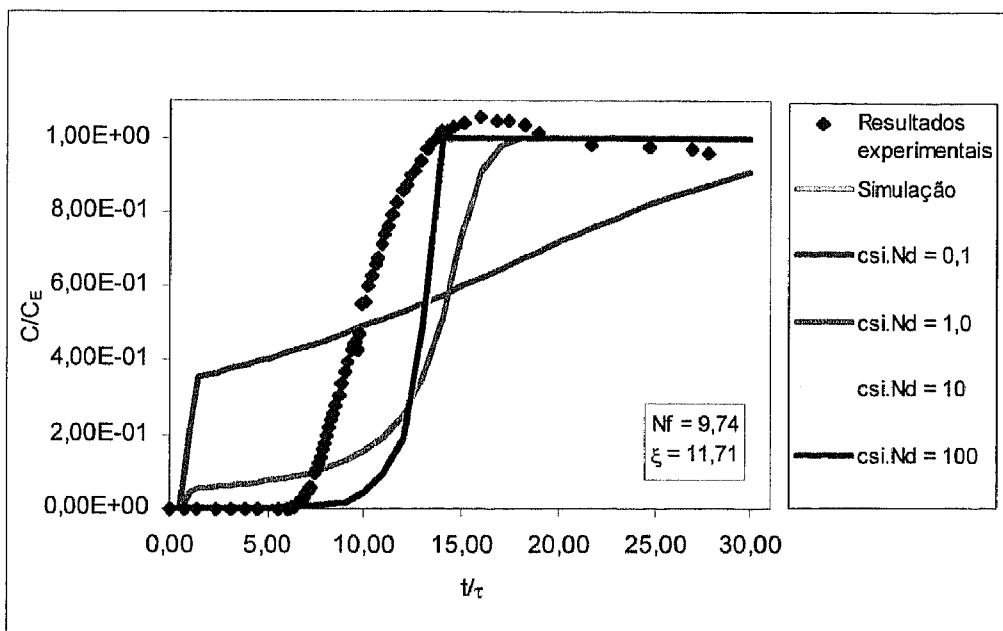


Figura 8.2 – Influência do valor de $\xi.N_d$ na curva de simulação do sistema “Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3”

Da análise da figura, observa-se que a influência do parâmetro $\xi.N_d$ revela-se para valores inferiores a 10, sendo nítida para valores inferiores a 1. Verifica-se, ainda, que este parâmetro não exerce influência sobre o comportamento do sistema quando o seu valor é superior ao obtido na simulação inicial (24,41).

Influência do parâmetro N_f

A influência do número de unidades de transferência de massa no filme foi estudada na gama de valores de 0,1 a 1,0. Ao variar o valor de N_f manteve-se o valor de N_d obtido na simulação inicial: 2,09 (a que corresponde o valor de De que consta da tabela 8.1).

Uma variação no valor de N_f reflecte-se numa variação do valor de k_f do ficheiro de dados de entrada (2,70E-06 a 2,70E-05 cm/s, respectivamente).

Os resultados obtidos estão representados graficamente na figura 8.3.

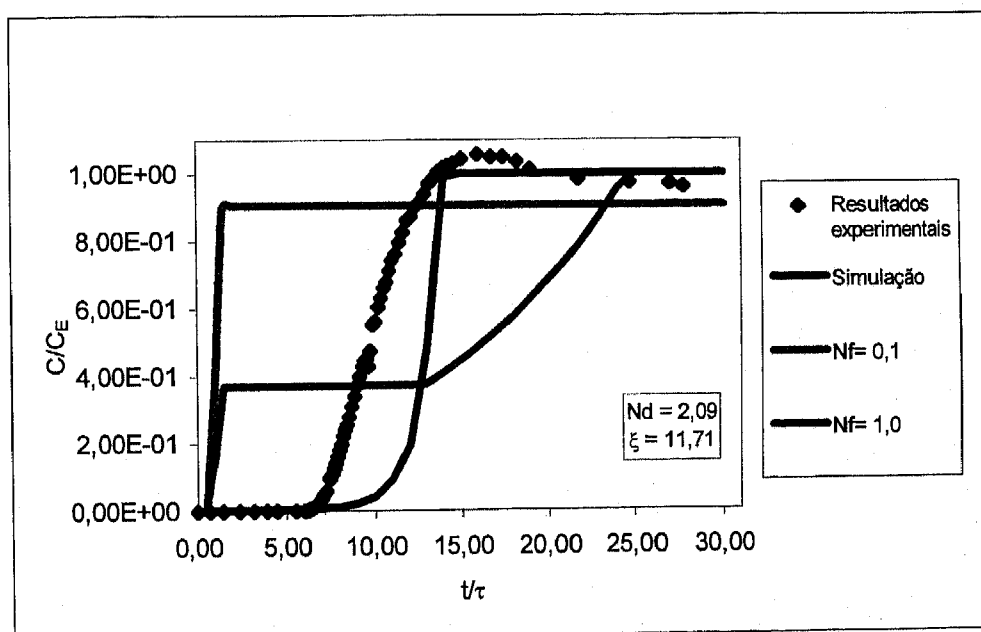


Figura 8.3 – Influência do valor de N_f na curva de simulação do sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3"

A influência do valor de N_f é nítida para valores de 0,1 e 1,0, a que correspondem uma elevada resistência à transferência de massa no filme. Para valores superiores ao obtido na simulação inicial (9,74) não se verificou qualquer influência sobre o comportamento do sistema, sendo as curvas simuladas coincidentes com a da simulação inicial.

8.4.2 Sistema “Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3”

Os valores do ficheiro de dados de entrada que caracterizam o sistema “corante directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3” são apresentados na tabela 8.2.

Tabela 8.2 – Parâmetros do ficheiro de dados de entrada

Parâmetro	Valor
Caudal volumétrico de alimentação, Q ⁽¹⁾	3,08E-02 cm ³ fluido/s
Área da secção recta da coluna de enchimento, A ⁽¹⁾	3,14 cm ²
Altura do leito, L ⁽¹⁾	17,0 cm
Número de Peclet da partícula, Pe_p	2
Diâmetro médio da partícula, d_p ⁽¹⁾	0,0955 cm
Porosidade do leito, ε ⁽¹⁾	0,663
Coeficiente de transferência de massa no filme, k_f	3,00E-04 cm/s
Difusividade efectiva de corante nos poros do adsorvente, De	3,36E-07 cm ² /s
Constante da equação de Langmuir, k_L ⁽¹⁾	6,03E05 cm ³ fluido/g corante
Concentração da solução de corante alimentado à coluna, C_E ⁽¹⁾	6,30E-05 g corante/cm ³
Massa volúmica aparente do adsorvente, ρ_{ap} ⁽¹⁾	0,9134 g adsorvente/cm ³ adsorvente
Capacidade máxima de adsorção, q_s ⁽¹⁾	7,090E-03 g/g

(1) valores experimentais

Os resultados experimentais do ensaio em contínuo (tabelados no anexo F) e a curva da sua simulação são apresentados na figura 8.4.

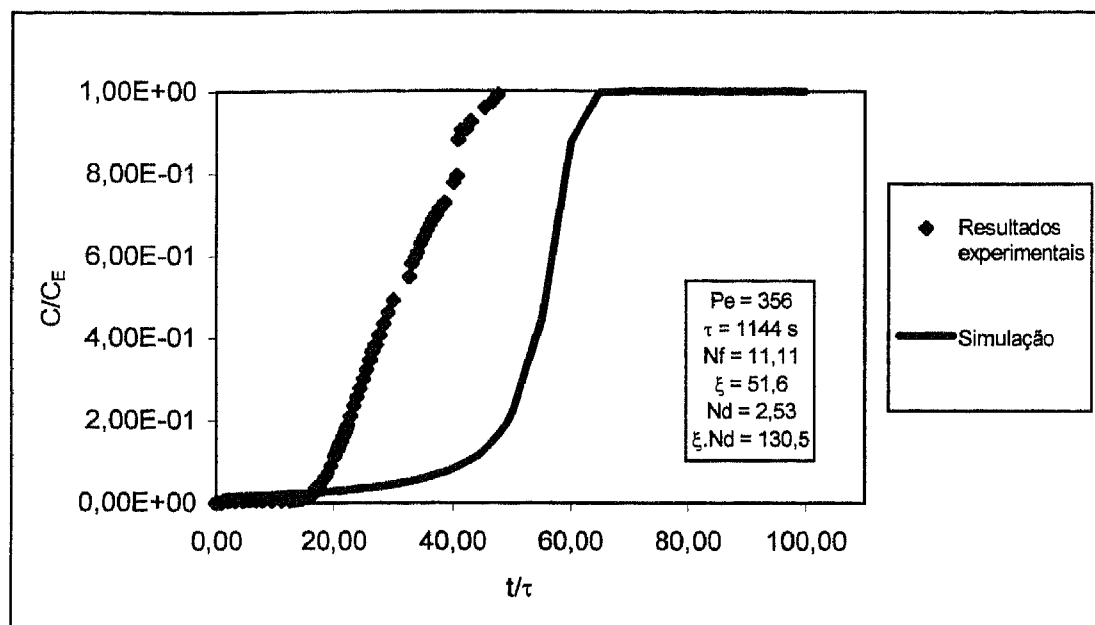


Figura 8.4 – Simulação do ensaio em contínuo do sistema
"Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

À semelhança do que se verificou para o sistema "Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3", observa-se também para este sistema que o valor experimental do factor de capacidade da coluna é nitidamente inferior ao obtido na simulação dos resultados experimentais.

Influência do parâmetro $\xi.N_d$

Estudou-se a influência do valor de $\xi.N_d$ na gama entre 0,1 e 100 (a que corresponde a uma variação de D_e entre $2,58E-10$ e $2,58E-07$ cm²/s). O valor de N_f (11,11) obtido na simulação inicial foi mantido.

A influência do parâmetro em análise está registada na figura 8.5.

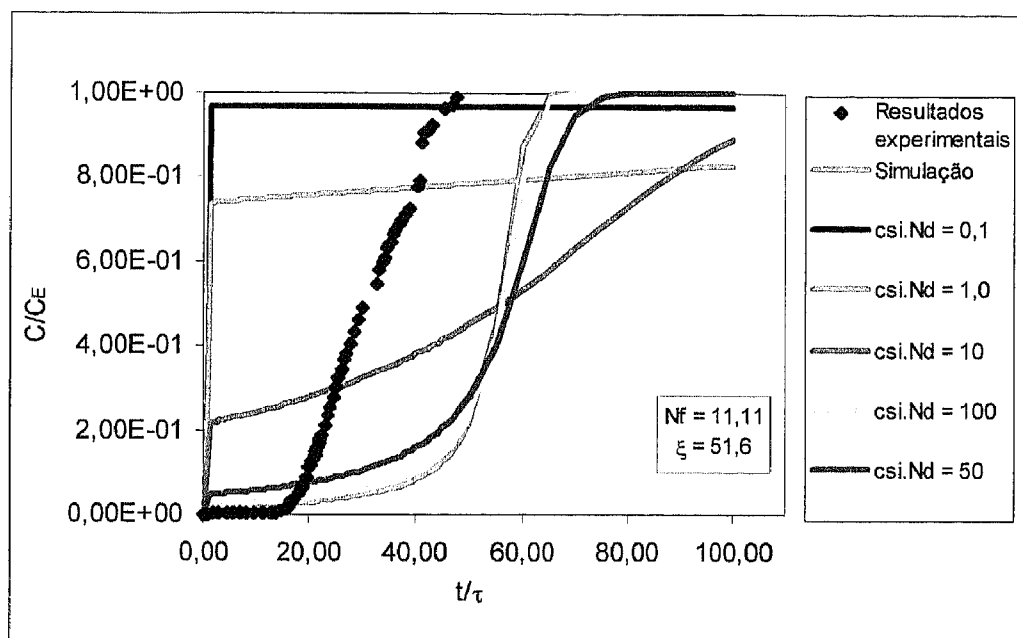


Figura 8.5 – Influência do valor de $\xi.N_d$ na curva de simulação do sistema "Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

Da análise da figura 8.5 verifica-se que a influência do parâmetro em estudo torna-se evidente para valores inferiores a 100, sendo mais acentuada na gama 0,1 a 10.

Influência do parâmetro N_f

A influência do número de unidades de transferência de massa no filme foi estudada na gama de valores entre 0,1 e 100, o que se reflecte numa variação do valor de k_f entre $2,70\text{E-}06$ a $2,70\text{E-}03$ cm/s. Os valores de ξ e de N_d obtidos na simulação inicial do sistema foram mantidos (figura 8.6).

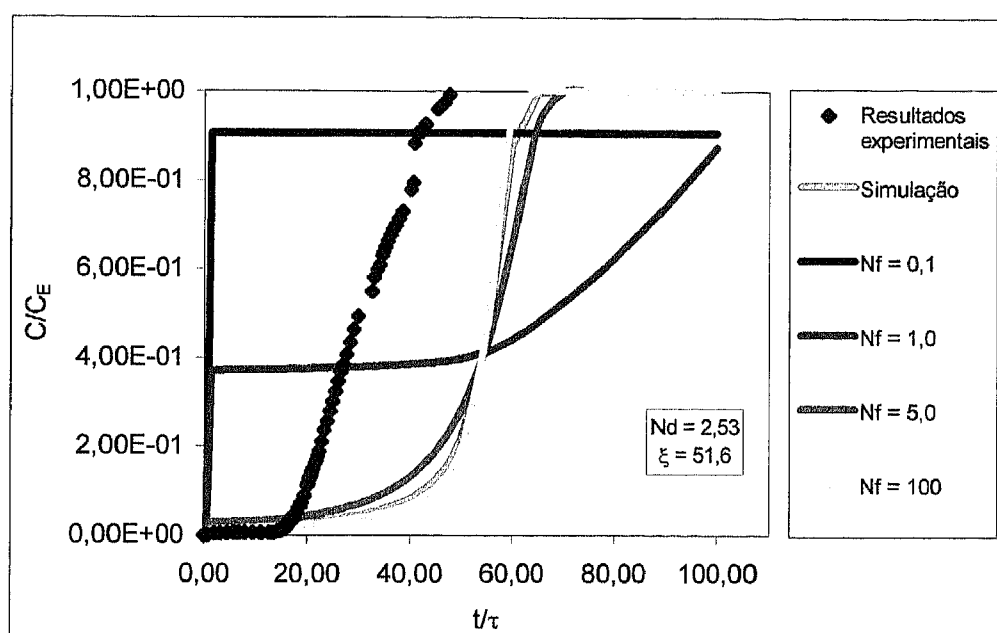


Figura 8.6 – Influência do valor de N_f na curva de simulação do sistema "Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3"

Da figura 8.6 observa-se que a influência do número de unidades de transferência de massa no filme é mais evidente quando assume valores entre 0,1 e 11,11 (valor obtido na simulação inicial).

8.4.3 Sistema “Azul Lanaset 2R / Lama 3”

Os valores do ficheiro de dados de entrada que caracterizam o sistema “corante metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3” são apresentados na tabela 8.3.

Tabela 8.3 – Parâmetros do ficheiro de dados de entrada

Parâmetro	Valor
Caudal volumétrico de alimentação, Q ⁽¹⁾	3,08E-02 cm ³ fluido/s
Área da secção recta da coluna de enchimento, A ⁽¹⁾	3,14 cm ²
Altura do leito, L ⁽¹⁾	16,8 cm
Número de Peclet da partícula, Pe_p	2
Diâmetro médio da partícula, d_p ⁽¹⁾	0,0955 cm
Porosidade do leito, ε ⁽¹⁾	0,663
Coeficiente de transferência de massa no filme, k_f	4,17E-04 cm/s
Difusividade efectiva de corante nos poros do adsorvente, De	5,54E-07 cm ² /s
Constante da equação de Langmuir, k_L ⁽¹⁾	2,15E05 cm ³ fluido/g corante
Concentração da solução de corante alimentado à coluna, C_E ⁽¹⁾	8,33E-05 g corante/cm ³
Massa volúmica aparente do adsorvente, ρ_{ap} ⁽¹⁾	0,9134 g adsorvente/cm ³ adsorvente
Capacidade máxima de adsorção, q_s ⁽¹⁾	1,680E-02 g/g

(1) valores experimentais

Na figura 8.3 estão representados graficamente os resultados experimentais do ensaio em contínuo (tabelados no anexo F) e os resultados da simulação correspondente.

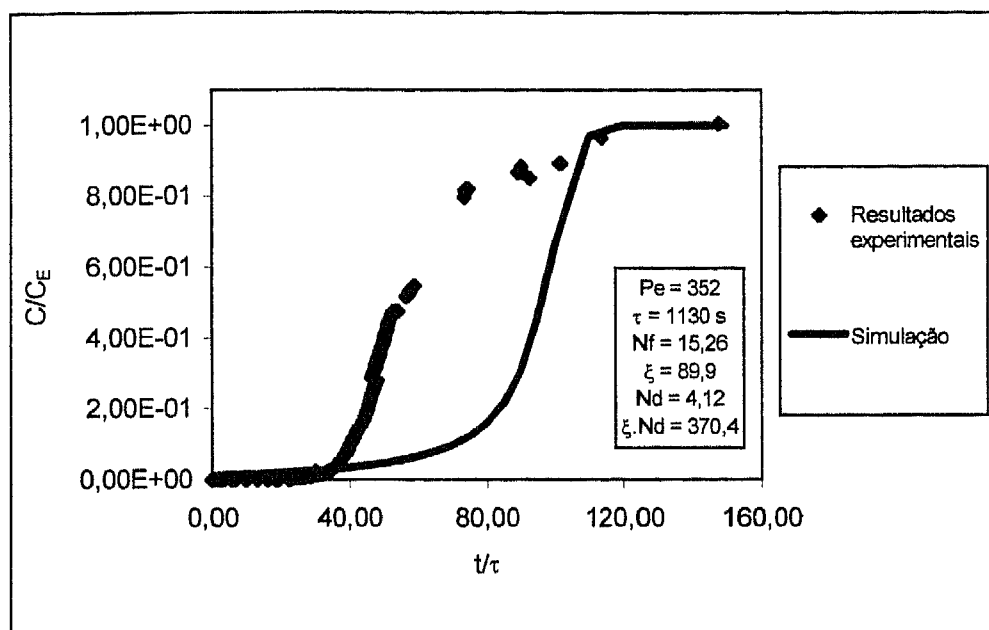


Figura 8.7 – Simulação do ensaio em contínuo do sistema
"Azul Lanaset 2R / Lama 3"

Também para o sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3" se verifica que o valor experimental do factor de capacidade da coluna é inferior ao valor correspondente à simulação.

Influência do parâmetro $\xi.N_d$

Estudou-se a influência do valor de $\xi.N_d$ na gama entre 0,1 e 1000 (a que corresponde a uma variação de D_e entre $1,49E-10$ e $1,49E-06$ cm^2/s), fixando o valor de N_f obtido na simulação inicial (15,26). Os resultados estão representados graficamente na figura 8.8.

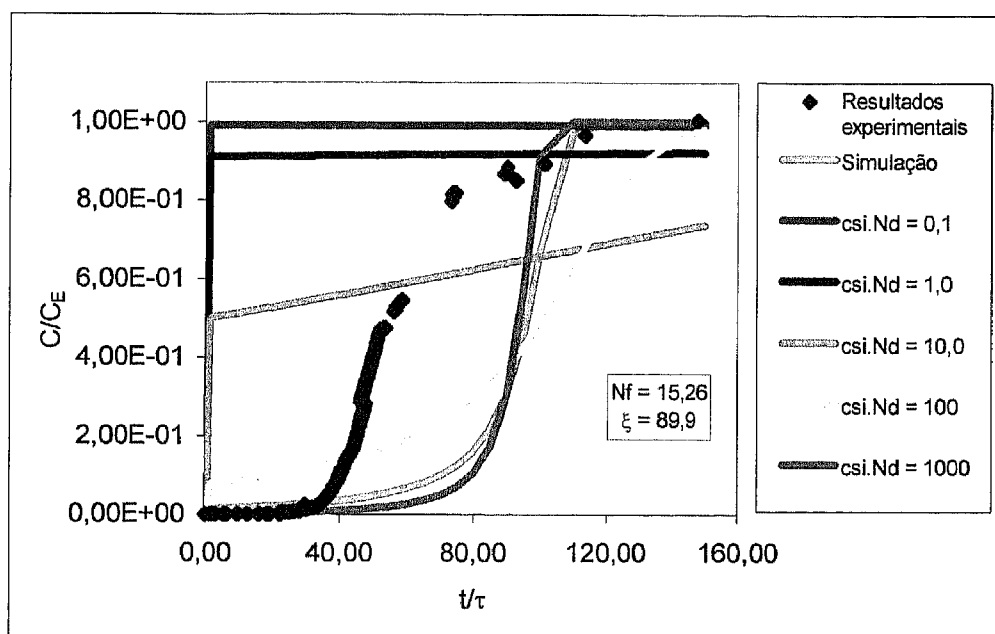


Figura 8.8 – Influência do valor de $\xi.N_d$ na curva de simulação do sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3"

A influência do parâmetro em análise é nítida para valores compreendidos entre 0,1 e 10, começando a ser atenuada para valores superiores a 100.

Influência do parâmetro N_f

A influência do número de unidades de transferência de massa no filme foi estudada na gama de valores entre 0,1 e 100, o que se reflecte numa variação de N_f entre $2,73\text{E-}06$ a $2,73\text{E-}03$ cm/s. Foram mantidos constantes os valores de ξ e de N_d obtidos na simulação inicial.

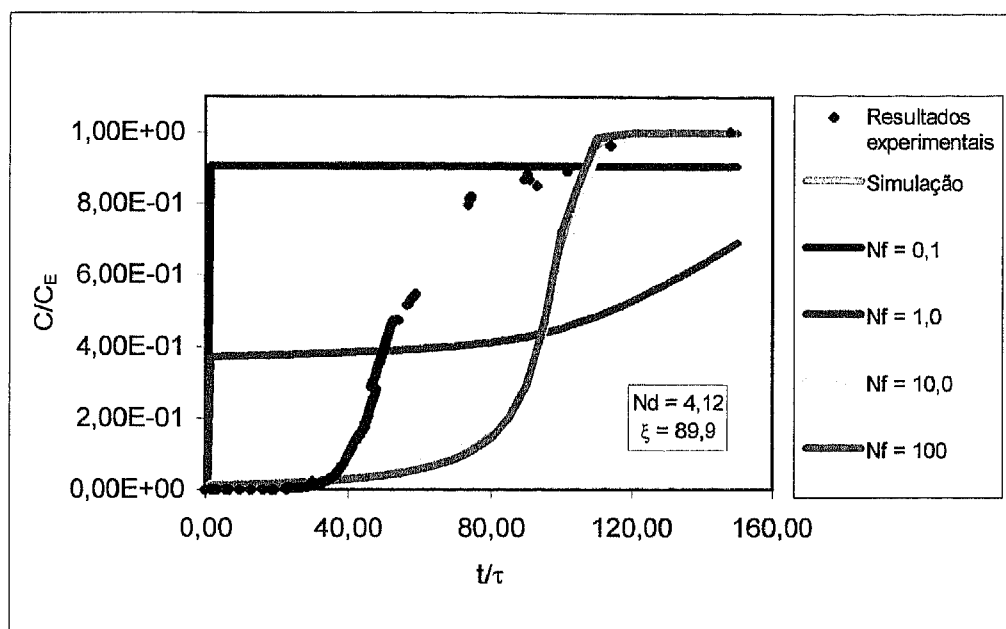


Figura 8.9 – Influência do valor de N_f na curva de simulação do sistema “Azul Lanaset 2R / Lama 3”

Verifica-se que a influência do valor de N_f é notória para valores inferiores ao correspondente à simulação inicial (15,26), o que equivale a um aumento da resistência à transferência de massa no filme.

8.5 CONCLUSÕES

Da análise das figuras 8.1, 8.4 e 8.7 verifica-se não ser possível avaliar correctamente o comportamento dos três sistemas em estudo, uma vez que os resultados experimentais não são bem representados pela curva obtida por simulação. Observa-se, para cada sistema, que o valor experimental do factor de capacidade da coluna é inferior ao valor simulado, diferença essa mais acentuada para o sistema "Azul Lanaset 2R / Lama 3". Tal facto poder-se-á dever à competição de outras substâncias para os sítios activos do adsorvente.

Ainda da análise das mesmas figuras, comparando os valores de N_f e de N_d obtidos para cada sistema, verifica-se que a resistência à transferência de massa no filme é baixa, contrariamente à resistência interna à difusão. De referir que o corante metal-complexo é, dos três corantes em estudo, o que possui menor peso molecular e para o qual se observa um maior coeficiente de transferência de massa por difusão no filme.

Do estudo da influência dos parâmetros N_f e N_d no comportamento dos sistemas, verifica-se, de uma maneira geral, que a gama em que cada um exerce um efeito mais notório está compreendida entre 0,1 e 10.

9. CONCLUSÕES FINAIS

A remoção de cor de águas residuais industriais, efluentes têxteis em particular, tem sido alvo de numerosas investigações. Dada a resistência química e biológica de muitos corantes, nomeadamente os reactivos, aos processos de tratamento convencionais, a adsorção surge como um processo de tratamento bastante favorável e promissor. Assim, este trabalho surge do crescente interesse com os problemas ambientais e como complemento de inúmeras investigações realizadas com diversos materiais alternativos ao carvão activado, principal adsorvente usado na remoção de contaminantes orgânicos, nomeadamente corantes têxteis.

Realizaram-se ensaios com resíduos industriais, nomeadamente lamas da produção de resinas melamínicas e ureicas, granulados obtidos por cozedura de cinzas de carvão e acetileno e escórias de incineração de resíduos sólidos urbanos (RSU), e com materiais naturais de baixo custo, a saber, lavas de origem vulcânica.

Foi testada, em ensaios de carácter preliminar, a eficiência desses adsorventes na remoção de corantes têxteis, nomeadamente reactivos Verde Cibacrone T3G-E e Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial, directos Verde Solophenyle BLE 155% e Turquesa Solophenyle BRLE 400%, catiónico Azul Astrazon FGRL 200% e metal-complexo Azul Lanaset 2R.

Da análise dos resultados apresentados no capítulo 5, verifica-se que as lamas residuais e as escórias de incineração de RSU removem eficientemente a generalidade dos corantes, à excepção do catiónico Azul Astrazon FGRL 200%. Seleccionaram-se, então, os sistemas "reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3", "directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3" e "metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3", para ensaios a realizar posteriormente, nomeadamente determinação de isotérmicas de adsorção e ensaios em contínuo.

Com vista ao traçado das isotérmicas de adsorção, determinou-se o tempo necessário a cada sistema para atingir o equilíbrio, sendo de dois dias para os corantes reactivo e metal-complexo e de três dias para o corante directo.

Foram determinadas isotérmicas de equilíbrio à temperatura de $20 \pm 0,1$ °C, usando partículas de adsorvente da fracção granulométrica 0,500 – 1,410 mm. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo, de uma

maneira geral, melhor representados pelo de Langmuir. Obtiveram-se capacidades máximas de adsorção de 10,2 mg de corante reactivo / g de Lama 3, 17,6 mg de corante directo / g de Lama 3 e 35,5 mg de corante metal-complexo / g de Lama 3.

Dado que a adsorção depende da temperatura de operação, e tendo em consideração os valores entre que varia, normalmente, a temperatura de um efluente têxtil, determinaram-se isotérmicas à temperatura de 50 ± 2 °C. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Freundlich e de Langmuir, sendo também melhor representados pelo de Langmuir. Da análise dos parâmetros do ajuste (tabela 6.1), observam-se capacidades máximas de adsorção superiores às obtidas a 20 °C. Verifica-se, assim, que o aumento de temperatura favorece a adsorção dos corantes na Lama 3, o que pode estar relacionado com uma melhor difusão das suas moléculas de corante (maior mobilidade) e com um maior número de sítios activos disponíveis às ligações adsorbato/adsorvente (devido ao inchamento da estrutura interna do adsorvente).

Refira-se que o facto de a adsorção ser favorecida pelo aumento de temperatura é característico de sistemas onde se estabelecem ligações do tipo covalente entre o adsorbato e o adsorvente.

Com base nas isotérmicas determinadas às temperaturas mencionadas, efectuou-se uma estimativa das entalpias de adsorção de cada sistema. Obtiveram-se valores superiores a zero, o que significa que os sistemas absorvem calor da sua vizinhança (adsorção endotérmica). Os resultados obtidos são superiores a 10 kcal/mol para os corantes reactivo e directo, o que, segundo Montgomery (1985), indica que as ligações são de natureza química (covalente ou electrostática). Para o corante metal-complexo, o calor de adsorção situa-se entre 2 e 10 kcal/mol, indicando apenas tratar-se de um processo benéfico, ocorrendo, eventualmente, adsorção química e física (em conjunto).

Foi estudada a influência de produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas de adsorção a 20 °C.

Para o corante reactivo, estudou-se o efeito do cloreto de sódio, o qual prejudica ligeiramente a adsorção do corante na Lama 3, independentemente da concentração em que está presente (10,5 ou 14,0 g/L).

A adsorção de corante directo na Lama 3, é ligeiramente afectada pela presença de cloreto de sódio, em concentrações de 6,5 e de 12,5 g/L. Para uma concentração de 0,5 g/L, o efeito do electrólito é desprezável mas, a existir, seria no sentido de favorecer a adsorção.

A acção do agente de igualização Albatex PON conc. na adsorção do corante directo na Lama 3 revela-se prejudicial, quer na concentração de 0,05 g/L quer de 0,25 g/L.

A adsorção do corante metal-complexo Azul Lanaset 2R na Lama 3 é significativamente prejudicada pelo agente de igualização Albegal SET, quando presente na concentração de 0,5 g/L.

Dada a variedade de produtos auxiliares de tingimento usualmente presentes nos efluentes têxteis, sugere-se, como trabalho futuro, a realização de ensaios com outros produtos no sentido de avaliar e minimizar o seu efeito nos processos de adsorção. Sugere-se, ainda, o estudo da influência simultânea desses produtos auxiliares.

Por razões que se prendem com o tratamento matemático dos resultados experimentais obtidos nos ensaios em contínuo, já referidas na secção 6.3, surgiu a necessidade de determinar novas isotérmicas de adsorção a 20 °C, usando, porém, Lama 3 previamente lavada. Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir, obtendo-se capacidades máximas de adsorção cerca de 50% menores que as obtidas com a Lama 3 bruta. Da interpretação dos resultados parece poder concluir-se que, aquando da lavagem da Lama 3, foram removidos compostos eventualmente responsáveis pela remoção de cor por outro processo paralelo à adsorção. É, pois, pertinente sugerir que, em trabalhos futuros, se desenvolvam esforços no sentido identificar e quantificar tais compostos.

Com o objectivo de avaliar o comportamento dos sistemas "corante / Lama 3", realizaram-se ensaios em contínuo usando uma coluna de adsorção de leito fixo, com 20 cm de altura e 2 cm de diâmetro interno. De maneira a traçar a história de concentrações de cada sistema, operou-se a um caudal de alimentação baixo, da ordem de $3,08 \times 10^{-2}$ mL/s.

Os resultados experimentais foram simulados por um programa em Fortran, que recorre ao package PDECOL. O modelo matemático desenvolvido contempla resistência externa e interna à transferência de massa e dispersão axial.

Da análise dos resultados experimentais de cada sistema e das curvas simuladas correspondentes, verifica-se que o valor experimental do factor de capacidade da coluna é inferior ao valor resultante da simulação, o que pode estar relacionado com o facto de existirem outras substâncias que competem para os centros activos do adsorvente, forçando, assim, a saída do corante. Seria, pois, importante efectuar ensaios em contínuo

alternados de adsorção / regeneração, no sentido de averiguar se há ou não competição e qual a sua origem: a solução de corante ou o próprio adsorvente.

Verifica-se que o número de unidades de transferência de massa no filme tem um valor próximo de 10 para o corante reactivo e superior a 10 para os corantes directo e metal-complexo, o que mostra que a resistência à transferência de massa no filme é desprezável para os três sistemas. Contrariamente, a resistência interna à transferência de massa é elevada, o que pode ser devido à baixa porosidade do adsorvente.

Avaliou-se a influência do número de unidades de transferência de massa no filme (N_f) e do número de unidades de transferência de massa na partícula (N_d) sobre o comportamento dos sistemas. Para tal, realizaram-se simulações em que se variou o valor do parâmetro N_f , mantendo constante N_d , e vice-versa. Refira-se que, no caso do parâmetro N_d , estudou-se a influência do produto $\xi \cdot N_d$, apesar de apenas se variar o valor de N_d , de modo a manter as condições de equilíbrio do sistema, de que depende o valor de ξ .

A influência dos parâmetros N_f e N_d é, de uma maneira geral, mais significativa na gama de valores 0,1 – 10.

Finalmente, no que refere ao destino dos adsorventes saturados com corante, recomenda-se a sua deposição em locais apropriados, como aterros para resíduos industriais.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almansi, N. M. 1996. "Decolorizing wastewater in a fixed bed using natural adsorbents", *Separation Science & Technology*, **31**, 14, 1989-1995.
- Alves, A., 1997. Euroresinas. Comunicação pessoal.
- Alves, A., 1998. FEUP. Comunicação pessoal.
- Amorim, T., 1993. "Tratamento de efluentes nas indústrias têxtil e de curtumes", *APEMETA*, Universidade de Aveiro, 15 de Outubro.
- Araújo, M., Melo e Castro, E. M., 1984. "Manual de Engenharia Têxtil", **II**, cap. 6, *Fundação Calouste Gulbenkian*.
- Asfour, H. M., Fadali, O. A., Nassar, M. M. and El-Geundi, M. S., 1985. "Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **35A**, 21-27.
- Assunção, A., 1997. "Adsorção de corantes têxteis em materiais ricos em quitina", Projecto de Investigação, DEQ, FEUP.
- Cartaxo, L. M., Almeida, M. F. e Pinelas, R. M., 1985. "Determinação das cargas poluidoras brutas produzidas pelos sectores de actividade industrial em Portugal Continental". Contribuição para o Plano Nacional da Água em Execução na D.G.R.A.H., Procº D.S.C.P. – 21.7 / Adm.
- Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., 1978. "Carbon adsorption handbook", *Ann Arbor Science*.
- Ciardelli, G., and Ranieri, N., 1998. "Water recycling in the textile industry: several case studies", Proceedings of the Second International Conference Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse – AWT98, Milano, Italy, September 14-16, **2**, 847-854.

Coia-Ahlman, S. and Groff, K. A., 1990. "Textile wastes", *Research Journal WPCF*, **62**, 4, 473-478.

Coles, J., 1997. "Le commerce international des colorants", *L'Industrie Textile*, n. 1289.

Cooper, P., 1995. "Colour in dyehouse effluent". *Society of Dyers and Colourists*.

Degrémont, 1991. "Water Treatment Handbook, 6th edition, **1**, 221 – 229.

Edeline, F., 1992. "L'épuration physico-chimique des eaux – théorie et technologie", 2^e edition, *Cebedoc Editeur*, 251-271.

El-Geundi, M. S., 1991. "Colour removal from textile effluents by adsorption techniques", *Wat. Res.*, **25**, 3, 271-273.

El-Geundi, M. S., Ismail, H. M. and Attyia, K. M. E., 1995. "Activated clay as an adsorbent for cationic dyestuffs", *Adsorption Science Technology*, **12**, 2, 109-117.

Figueiredo, S. A., 1996. "Remoção de cor em efluentes de tinturarias têxteis usando adsorventes de baixo custo", Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente, DEQ, FEUP.

Figueiredo, S. A., 2000. Tese de Doutoramento em curso.

Figueiredo, S. A., Loureiro, J. M. e Boaventura, R. A., 1999. "O uso de materiais naturais residuais para remoção de cor em águas residuais de tinturarias têxteis", *Actas da 6^a Conferência Nacional Sobre a Qualidade do Ambiente*, **3**, 507-511.

Figueiredo, J. L. e Ribeiro, F. R., 1989. "Catálise heterógenea", *Fundação Calouste Gulbenkian*.

Hsu, Y. C., Chiang, C. C. and Yu, M. F., 1997. "Adsorption behaviour of basic dyes on activated clay", *Separation science & Technology*, **32**, 15, 2513-2534.

Hu, Z. H. and Vansant, E. F., 1995. "A new composite adsorbent produced by chemical activation of elutrilithe with zinc chloride, *Journal of Colloid & Interface Science*, **176**, 2, 422-431.

Internet, 1998. O STV Português: Motor da Economia Nacional.

Juang, R. S. and Swei, S. L., 1996. "Effect of dye nature on its adsorption from aqueous solutions onto activated carbon", *Separation Science & Technology*, **31**, 15, 2143-2158.

Juang, R. S., Wu, F. C. and Tseng, R. L., 1997. "The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions", *Environmental Technology*, **18**, 525-531.

Lambert, S. D., Graham, N. J. D., Sollars, C. J. and Fowler, G. D., 1997. "Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides", *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 2-3, 173-180.

Lee C. K., Low, K. S. and Chung, L. C., 1997. "Removal of some organic dyes by hexane-extracted spent bleaching earth", *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **69**, 1, 93-99.

Lopes, C., 1998. "O sistema integrado de despoluição de Vale do Ave", Palestra no âmbito do MEA, edição 1997/99, FEUP.

Loureiro, J. M., 1986, "Adsorção e Reacção Química em Partículas Porosas", Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Loureiro, J. M. and Rodrigues, A. E., 1991. "Adsorptive reactors". A. B. Mersmann and S. E. Scholl, *Fundamentals of adsorption*, New York, 507-516.

Madsen, N. and Sincovec, R., 1979. PDECOL: general collocation software for partial differential equations", *ACM Trans. Math. Soft.*, **5**, 326.

McKay, G., 1996. "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewater", *CRC Press*.

McKay, G., Otterburn, M. S. e Sweeney, A. G., 1980. "The removal of colour from effluent using various adsorbents – III. Silica: rate processes", *Water Research*, **14**, 15-20.

McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R., 1982, "Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies", *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 3043-3057.

McKay, G., El Geundi, M. and Nassar, M. M., 1987. "Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pith", *Wat. Res.*, **21**, 12, 1513-1520.

Meyer, V., Carlsson, F. H. H. and Oellermann, R. A., 1992. "Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material", *Wat. Sci. Tech.*, **26**, 5-6, 1205-1211.

Monteiro, M. J., 1998. Citeve. Comunicação pessoal.

Montgomery, J. M., 1985. "Water Treatment – Principles and Design", *Wiley-Interscience*, 174-197.

Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T. and González Beça, C. G., 1999. "Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process", *Wat. Res.*, **33**, 4, 979-988.

Moreau, J., 1995. "Colorants: la démarche écologique", *L'Industrie Textile*, n. 1266.

Nawar, S. S. and Doma, H. S., 1988. "Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products", *The Science of the Total Environment*, **79**, 271-279.

Pak, D. and Chang, W., 1998. "Decolorizing dye wastewater with low temperature catalytic oxidation", *Proceedings of the Second International Conference Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse – AWT98*, Milano, Italy, September 14-16, **1**, 157-163.

Pinto, D. O., 1998. Comunicação pessoal.

Pinto, D. O., 1999. Comunicação pessoal.

Ramakrishna, K. R. and Viraraghavan, T., 1997. "Dye removal using low cost adsorbents", *Wat. Sci. Tech.*, **36**, 2-3, 189-196.

Ruthven, D. M., 1984. "Principles of adsorption and adsorption process" A wiley-Interscience Publication.

Sarmiento, A., 1993. "Tratamento de efluentes nas indústrias têxtil e de curtumes", *APEMETA*, Universidade de Aveiro.

Southern, T. G., 1995. "Technical solutions to the color problem: a critical review. P. Cooper, Colour in dyehouse effluent", *Society of Dyers and Colourists*, Oxford, 73-91.

Vaz Nicolau, L. M. F. S., 1999. "Valorização de escórias resultantes da incineração de resíduos sólidos urbanos", Relatório Técnico, vol. I, Laboratório de Estruturas do Departamento de Engenharia Civil, FEUP.

Waters, B. D., 1979. "Treatment of dyewaste", *Wat. Pollut. Control*, 12-26.

Weber, Jr., W. J., 1972. "Physicochemical processes for water quality control", *Wiley-Interscience*, 199-256.

Yang, R. T., 1987. "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterworths, Boston, 127-140.

ANEXOS

ANEXO A – CORANTES

A.1 ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Para os corantes reactivos e directos, determinou-se o respectivo espectro de absorção num espectrofotómetro de feixe duplo UV – 160 A – Shimadzu, na gama de comprimentos de onda entre 300 e 800 nm.

Os espectros de absorção dos corantes catiónico Azul Astrazon FGRL 200% e metal-complexo Azul Lanaset 2R não foram determinados, tendo sido usados os comprimentos de onda máximos adoptados por Assunção (1997): 610 e 625 nm, respectivamente.

A.1.1 Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E

➤ Concentração da solução de corante analisada: ≈ 50 mg/L

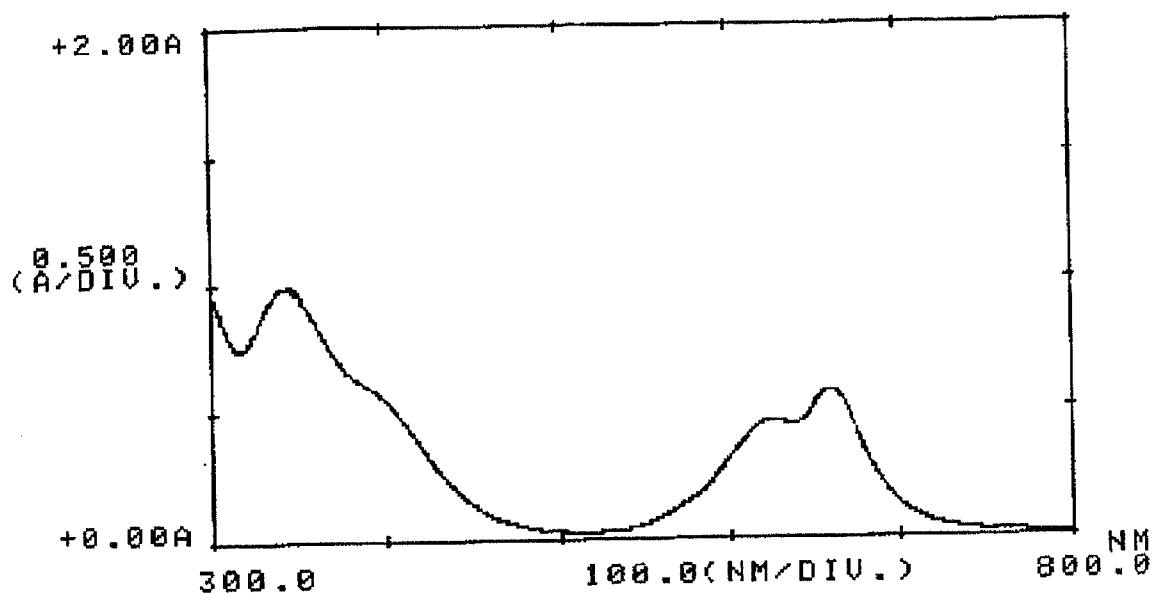


Figura A.1 – Espectro de absorção do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E

Tabela A.1 – Máximos e mínimos de absorção do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E

Picos		Vales	
λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs
786,5	0,014	783,0	0,013
660,0	0,574	637,5	0,447
626,5	0,461	509,0	0,026
346,0	0,998	315,5	0,744

As leituras espectrofotométricas foram realizadas ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima na região do visível: 660 nm

A.1.2 Corante Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

➤ Concentração da solução de corante analisada: ≈ 25 mg/L

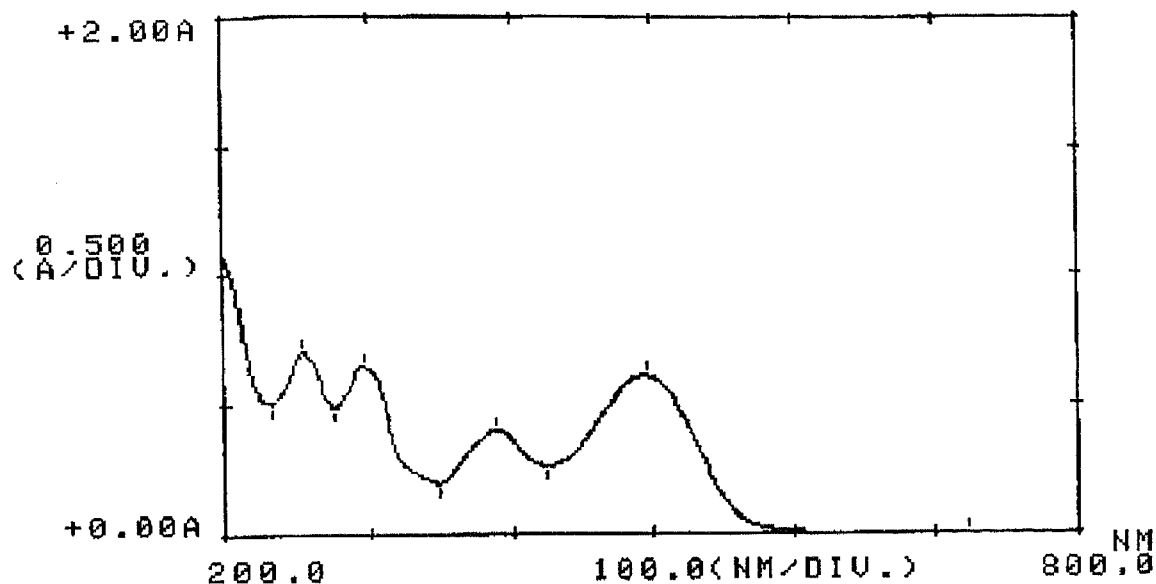


Figura A.2 – Espectro de absorção do corante reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

Tabela A.2 - Máximos e mínimos de absorção do corante reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

Picos		Vales	
λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs
724,0	0,002	740,0	-0,001
494,0	0,614	710,0	-0,001
389,0	0,401	423,0	0,266
296,0	0,651	348,0	0,195
253,0	0,704	276,0	0,495
---	----	231,0	0,509

As leituras espectrofotométricas foram realizadas ao comprimento de onda de 500 nm, próximo do valor correspondente à absorvância máxima na região do visível (494 nm).

A.1.3 Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%

➤ Concentração da solução de corante analisada: ≈ 50 mg/L

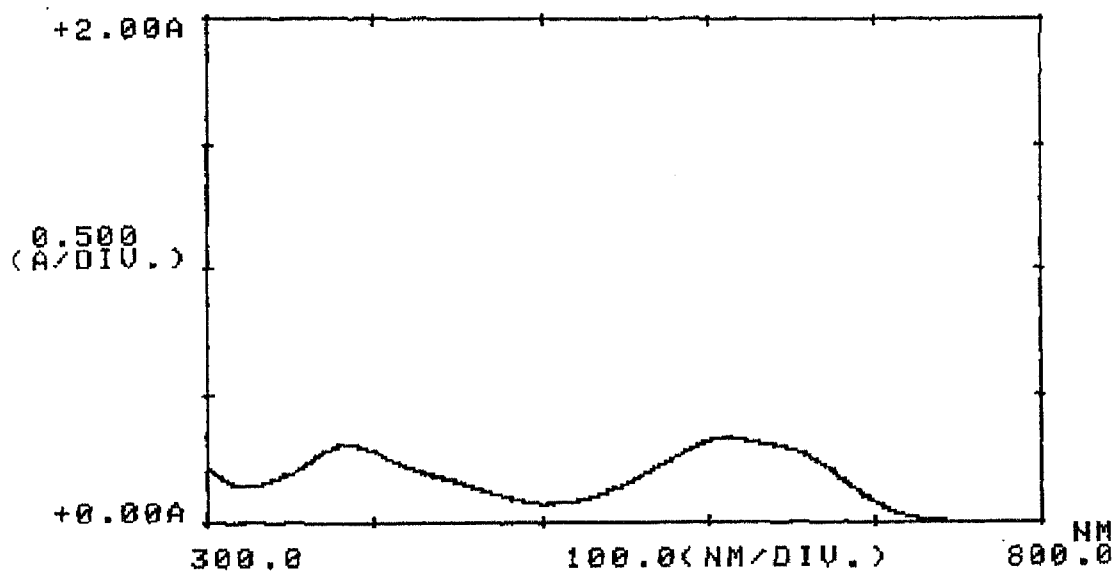


Figura A.3 – Espectro de absorção do corante directo Verde Solophenyle BLE 155%

Tabela A.3 - Máximos e mínimos de absorção do corante directo Verde Solophenyle BLE 155%

Picos		Vales	
λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs
618,5	0,333	500,0	0,074
385,0	0,308	323,5	0,144

As leituras espectrofotométricas foram efectuadas ao comprimento de onda de 620 nm, próximo do valor correspondente à absorvância máxima (620 nm).

A.1.4 Corante Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

➤ Concentração da solução de corante analisada: ≈ 25 mg/L

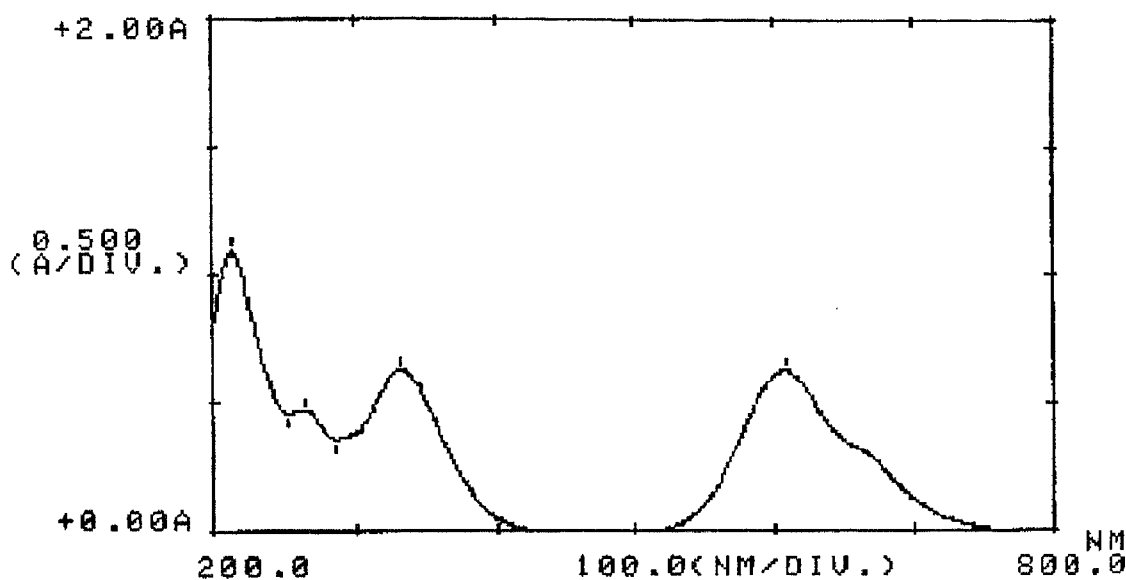


Figura A.4 – Espectro de absorção do corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

Tabela A.4 - Máximos e mínimos de absorção do corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

Picos		Vales	
λ (nm)	Abs	λ (nm)	Abs
608,0	0,629	468,0	-0,023
332,0	0,632	285,0	0,359
265,0	0,473	253,0	0,459
215,0	1,092	---	---

As leituras espectrofotométricas foram efectuadas ao comprimento de onda de 610 nm, valor próximo do correspondente à absorvância máxima na região do visível (608 nm).

A.2 CURVAS DE CALIBRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTE

A determinação das curvas de calibração foi precedida do estudo da influência do pH sobre a absorvância da solução de corante. Para tal, prepararam-se várias soluções com a mesma concentração de corante e diferentes valores de pH. A análise dos resultados obtidos levou à determinação das curvas de calibração apresentadas nas figuras A.5 a A.10, válidas na gama de pH indicada.

A validação das curvas de calibração foi efectuada com base nos seguintes critérios (Alves, 1998):

$a \pm t S_a$	contém a ordenada na origem;
$(t S_b / b) * 100$	inferior a 5%
R^2	superior a 0,995

Sendo:

S_a - incerteza da ordenada na origem (a);

S_b - incerteza do declive (b);

t – t de Student para um nível de confiança de 95% (para n-2 graus de liberdade);

R^2 – coeficiente de correlação.

A.2.1 Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E

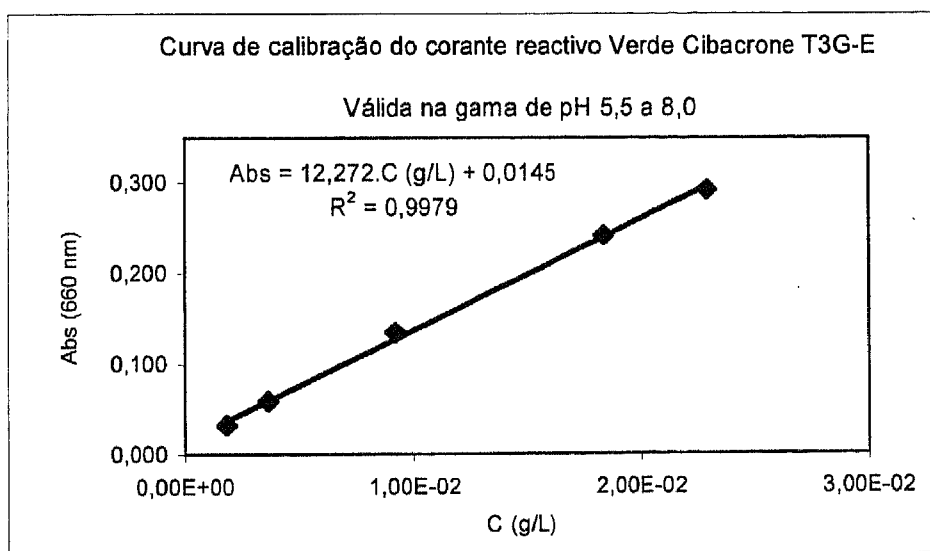
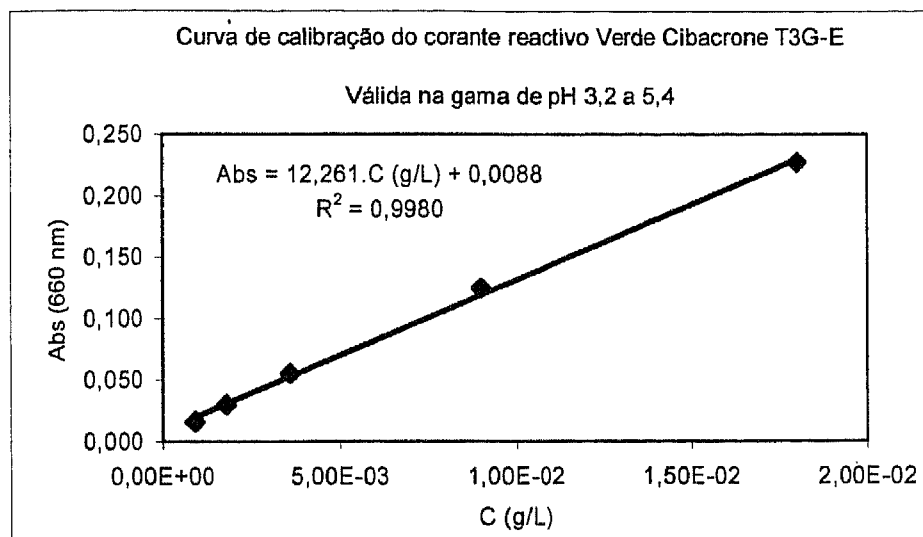


Figura A.5 – Curvas de calibração do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E

A.2.2 Corante Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

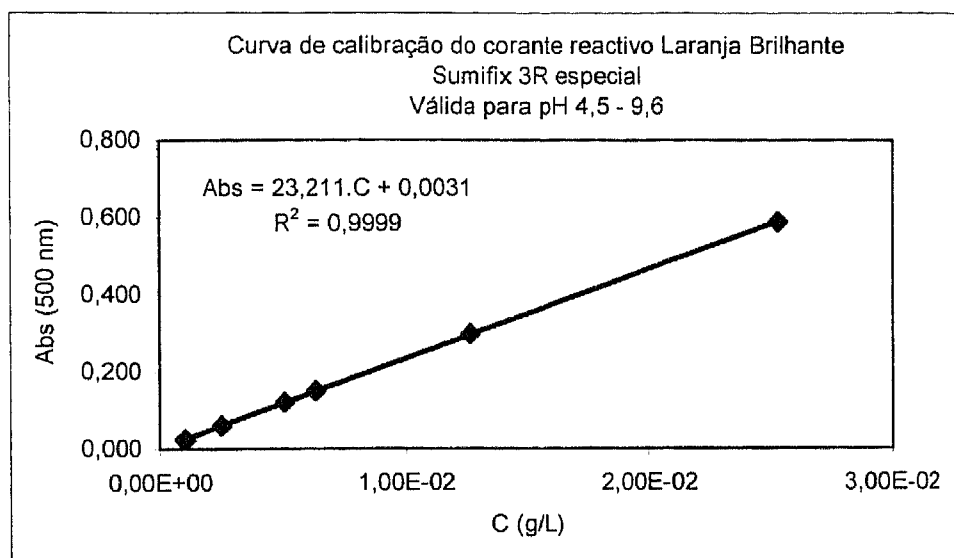


Figura A.6 – Curva de calibração do corante reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial

A.2.3 Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%

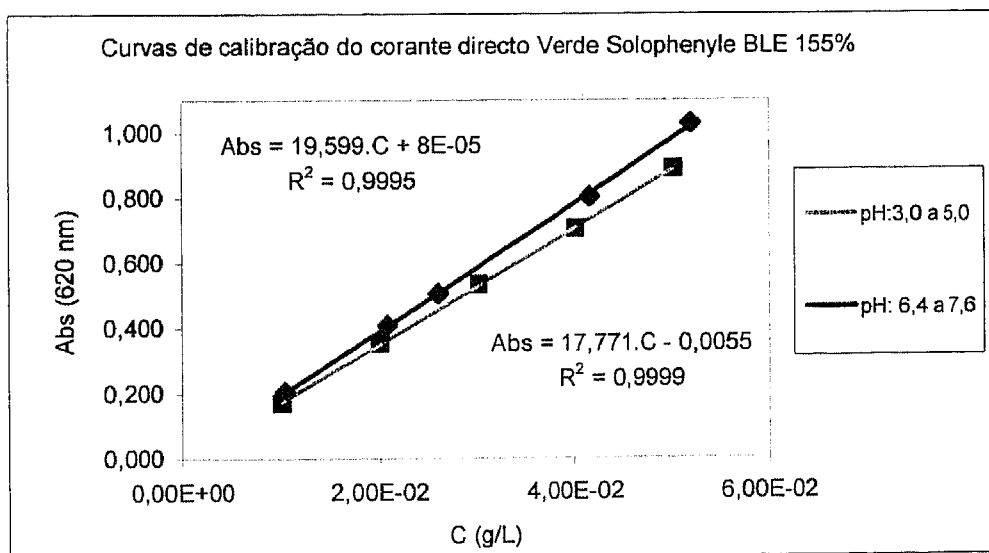


Figura A.7 – Curvas de calibração do corante directo Verde Solophenyle BLE 155%

A.2.4 Corante Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

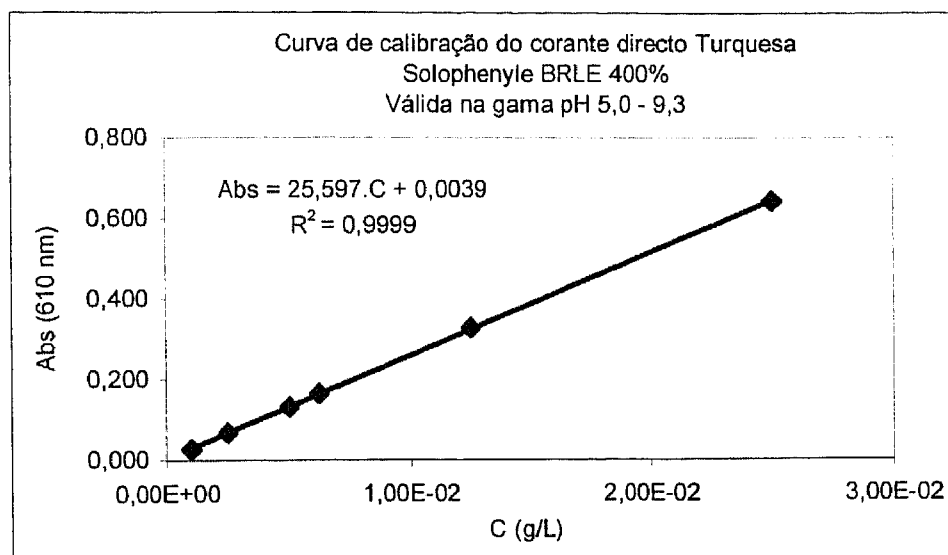


Figura A.8 – Curva de calibração do corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%

A.2.5 Corante Catiónico Azul Astrazon FGRL 200%

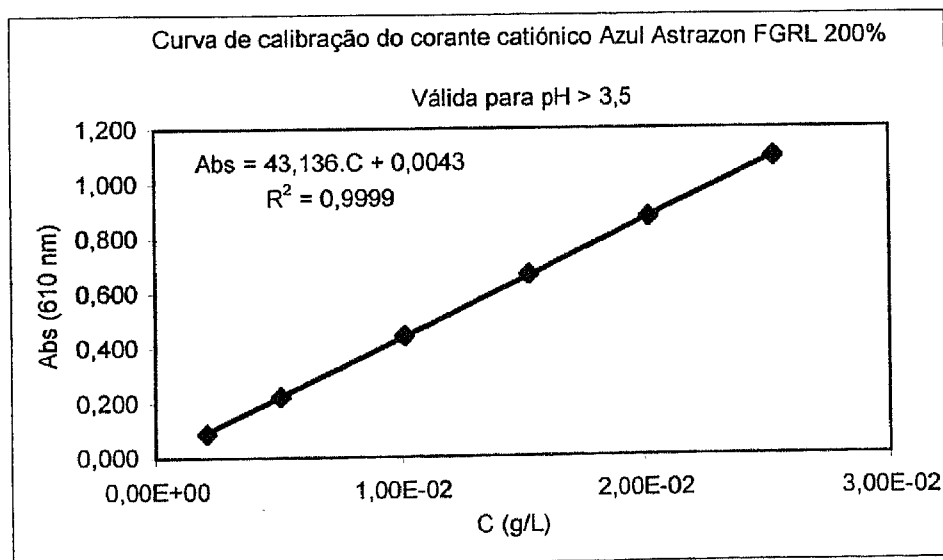


Figura A.9 – Curva de calibração do corante catiónico Azul Astrazon FGRL 200%

A.2.6 Corante Metal-complexo Azul Lanaset 2R

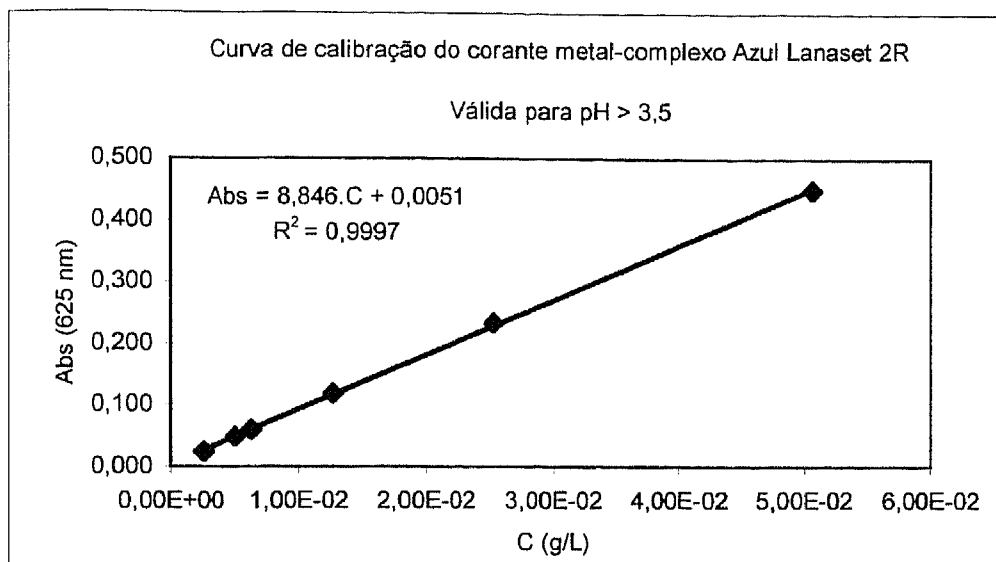


Figura A.10 – Curva de calibração do corante metal-complexo Azul Lanaset 2R

As curvas de calibração, apresentadas nas figuras A.5 a A.10, obedecem aos critérios de avaliação atrás referidos. De referir apenas que os valores de $(t.S_b / b)$ correspondentes às curvas de calibração do corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E são ligeiramente superiores a 5% (8%).

A.3 FICHAS DE DADOS DE SEGURANÇA

Nesta secção apresentam-se as fichas de dados de segurança dos corantes, pela ordem que a seguir se descreve:

- ♦ Corante Reactivo Verde Cibacrone T3G-E
- ♦ Corante Reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial
- ♦ Corante Directo Verde Solophenyle BLE 155%
- ♦ Corante Directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%
- ♦ Corante Catiónico Azul Astrazon FGRL 200%
- ♦ Corante Metal-complexo Azul Lanaset 2R

NOME COMERCIAL
CIBACRON GREEN T3G-E

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química Phthalocyanine dye preparation

Fabricante

Ciba-Geigy, CH-4002 Basel

Departamento responsável

Product Safety TF 5.34

Fornecedor

Ciba-Geigy Portuguesa Lda. R.M. Pinto Azevedo 7 4100 Porto

Telefone de emergência

02 6172266

Fax: 02 6172260

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
-----------------------------	---	---------	---------	----------

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação

Ver ponto 16

Contacto com a pele

Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.

Contacto com os olhos

Lavar imediatamente com água durante 10 minutos.

Ingestão

Lavar a boca com água. Beber muita água.

Conselho ao médico

Tratamento sintomático

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo

Nevoeiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.

Restrições

Nenhumas restrições.

Fogo/ Perigo de explosão

Nada

Gases combustíveis

Oxidos de carbono, azoto e enxofre

Protecção pessoal

Aparelho de protecção respiratório independente da circulação de ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal

Protecção das vias respiratórias.

Precauções ambientais

Sem cuidados especiais

Métodos de limpeza

Humedecer. Recolher. Evitar formação de pó. Deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos. Eliminar pequenos restos com o auxílio de muita água

Informação adicional

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho

Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.

Precauções com o fogo
Facilidades de
armazenamento
Retalhar

Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada

Sem cuidados especiais

Condições de armazenamento

Manter o recipiente bem fechado.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUALComponentes com limites de
exposição no local de trabalho
Protecção pessoal

Nada. Garante ventilação adequada

Protecção das vias respiratórias.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência

Forma	Pó
Cor	Verde
Odor	Nada

Dados de segurança relevantes

Ponto de fusão	—	°C
Ponto de ebulição	—	°C
Ponto de inflamação	—	°C
Decomposição térmica	>250	°C
Temperatura de ignição	—	°C
Auto-ignição	—	°C
Propriedades oxidativas	Nada	
Limites de explosão	Infer. — Super. —	°C
Pressão de vapor	—	mbar a
Densidade	0.61	g/ml a 20 °C
Solubilidade em água	100	g/l a 30 °C
	100	g/l a 90 °C
pH	10.5	1 g/l
Coeficiente de repartição	—	log Pow
Viscosidade	—	mPa.s a °C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar

Nada

Matérias a evitar

Nada

Produtos de decomposição
perigosos

Nada

Informação adicional

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	>2000	mg/kg	Rato(oral)
--------------------	--------	-------	-------	------------

Irritação primária	(Pele)	Não irritante	CEE 83	Coelho
--------------------	--------	---------------	--------	--------

	(Olhos)	Não irritante	CEE 83	Coelho
--	---------	---------------	--------	--------

Efeitos adversos no homem	Ver 16			
---------------------------	--------	--	--	--

Informação adicional				
----------------------	--	--	--	--

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação	40-50%, TOC Analysis, Static test
---------------	-----------------------------------

Sumário	Eliminação moderada por adsorção em lama
---------	--

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o	BST	>300	mg/l	
efluente bactéria	IC50		3h	
Toxicidade para peixes	LC0	20	mg/l	
	LC50	140	mg/l, 48h, Trout	OECD 203

Sumário	Não é tóxico nem danifica os organismos aquáticos
---------	---

Comportamento em tratamento de plantas	Sem efeitos adversos. Não nitrifica descrito.
--	---

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	mgO2/g	COD	mgO2/g	TOC
Teor em azoto		10	%	
Teor em fósforo		—	%	
Teor em organohalogénios		3,9	% Chloro	
Teor em metais		1,2	% Nickel	
			%	
			%	

Material testado	Produto standardizado
------------------	-----------------------

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto	Incinerar, depositar em lixeira. Atender às prescrições legais.
---------	---

Classificação dos resíduos (91/689/CEE)	
--	--

Embalagens contaminadas	Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos
-------------------------	---

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero -
Nome apropriado para embarcar -
ADR/RID Classe - IMDG Classe -
ICAO Classe - Grupo de embalagem -
Risco subsidiário

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO**CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM**

83/467 CEE

Símbolo e classificação - -
Frases-R
Frases-S
Contém

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Com corantes reactivos foram observados casos de sensibilização por inalação.
Ter todo o cuidado para evitar a inalação do produto.

Se surgir uma sensibilização, deve-se consultar um médico e impedir imediatamente qualquer contacto com corantes reactivos.

17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO**Corantes para têxteis**

Os produtos Ciba-Geigy da Divisão Corantes são de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimção de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, deverão aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da CIBA-GEIGY vendidos com os referidos nomes comerciais. A CIBA-GEIGY fornecerá informações técnicas complementares a pedido das autoridades competentes.



Safety-Data Sheet

Member of ETAD



Product name Sumifix Brilliant Orange 3R special
Chemical characterisation C.I. Reactive Orange 16
Azo dyestuff

1. Physical data

1.1 Melting/softening point	n.a. °C		
1.2 Boiling point	n.a. °C		
1.3 Decomposition temperature	over 200 °C		
1.4 pH	4.5 - 6.5 (at 30 g/l water)		
1.5 Solubility in water	soluble (g/l)	miscible	insoluble
	20°C	☐	☐
	100 °C	☐	☐
1.6 Odour	yes	no	
	☐	☒	
1.7 Physical form	solid	paste	liquid
	☒	☐	☐

2. Storage stability and handling

2.1 Special precautions for transport and storage	none
2.2 Incompatible substances	none
2.3 Hazardous decomposition products	none
2.4 Hazardous polymerization	none
2.4.1 Preventive measures	n.a.
2.5 Protective measures	☐ respirators ☒ gloves ☒ goggles
2.6 Special precautionary measures	none
2.7 Measures after spillage or leakage	Sweep up and shovel into suitable containers and then wash out with water
2.8 Disposal	Incinerate

Date: August 1st, 1986

3. Ignition and combustion data

3.1 Flash point

n.a. °C, Method of determination

3.2 Extinguishing media

☒ water mist
☒ foam

☒ CO₂
☒ dry powder

☐ others

3.3 Special fire precautions

none

3.4 Special fire and explosion hazard

none

4. Toxicological Data

4.1 Acute oral toxicity (LD₅₀)

over 2000 mg/kg, tested in rats
mg/kg, tested in mice
tested on rabbits

4.2 Skin irritation

non irritant

4.3 Eye irritation

slightly irritant

tested on rabbits

5. Emergency and first-aid procedures

Rinse with plenty of water

6. Ecological Data

6.1 Biological elimination

Percentages

☐ 50-100%

☐ 25-50%

☐ 10-25%

☒ below 10%

Analysis method

☐ TOC/DOC

☒ COD

☐ Photometry

☒ BOD₅

Methods

☐ Continuous Method

☐ Batch Method

☒ (BOD₅:COD) x 100

☐

6.2 Fish toxicity

Test species killifish

LC

LC₅₀

over 1000

mg/l

mg/l, testing time 48 h

6.3 Inhibition of Activity of Waste Water Bacteria

No Inhibition Level

Test Procedure

mg/l

50% Inhibition Level

n

7. Additional information

May cause sensitization by inhalation and irritation

This product should be stored, handled and used in accordance with good industrial hygiene practices and in confor with any legal regulation. The information contained herein is based on the present state of our knowledge and is intend describe our products from the point of view of safety requirements. It should not therefore be construed as guaranti specific properties.

3. Ignition and combustion data

3.1 Flash point

n.a. °C, Method of determination

3.2 Extinguishing media

☒ water mist

☒ CO₂

☐ others

☒ foam

☒ dry powder

3.3 Special fire precautions

none

3.4 Special fire and explosion hazard

none

4. Toxicological Data

4.1 Acute oral toxicity (LD₅₀)

over 2000

mg/kg, tested in rats

4.2 Skin irritation

non irritant

mg/kg, tested in mice
tested on rabbits

4.3 Eye irritation

slightly irritant

tested on rabbits

5. Emergency and first-aid procedures

Rinse with plenty of water

6. Ecological Data

6.1 Biological elimination

Percentages

☐ 50-100%

☐ 25-50%

☐ 10-25%

☒ below 10%

Analysis method

☐ TOC/DOC

☒ COD

☐ Photometry

☒ BOD₅

Methods

☐ Continuous Method

☐ Batch Method

☒ (BOD₅:COD)x100

☐

6.2 Fish toxicity

Test species killifish

LC

LC₅₀

over 1000

mg/l

mg/l, testing time 48 h

6.3 Inhibition of Activity of Waste Water Bacteria

No Inhibition Level

Test Procedure

mg/l

50% Inhibition Level

n

7. Additional information

May cause sensitization by inhalation and irritation

This product should be stored, handled and used in accordance with good industrial hygiene practices and in confor with any legal regulation. The information contained herein is based on the present state of our knowledge and is intend describe our products from the point of view of safety requirements. It should not therefore be construed as guaranti specific properties.

NOME COMERCIAL
SOLOPHENYL GREEN BLE 155%

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química Azo dye preparation

Fabricante Ciba-Geigy, CH-4002 Basel
Departamento responsável Product Safety TF 5.34
Fornecedor Ciba-Geigy Portuguesa Lda. R.M.Pinto Azevedo 7 4100 Porto
Telefone de emergência 02 6172266 Fax 02 6172260

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
-----------------------------	---	---------	---------	----------

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação	Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.
Contacto com a pele	Lavar imediatamente com água durante 10 minutos.
Contacto com os olhos	Lavar a boca com água. Beber muita água.
Ingestão	Tratamento sintomático
Conselho ao médico	

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo	Nevoeiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.
Restrições	Nenhumas restrições.
Fogo/ Perigo de explosão	Nada
Gases combustíveis	Oxidos de carbono, azoto e enxofre
Protecção pessoal	Aparelho de protecção respiratório independente da circulação do ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal	Sem cuidados especiais
Precauções ambientais	
Métodos de limpeza	Recolher e deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos. Eliminar pequenos restos com auxílio de muita água.
Informação adicional	

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho

Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.

Precauções com o fogo

Facilidades de
armazenamento
Retalhar

Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada

Sem cuidados especiais

Condições de armazenamento

Sem cuidados especiais

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUALComponentes com limites de
exposição no local de trabalho
Protecção pessoal

Nada

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência

Forma
Cor
OdorPó
Verde
Nada

Dados de segurança relevantes

Ponto de fusão	—	°C			
Ponto de ebulição	—	°C			
Ponto de inflamação	—	°C			
Decomposição térmica	>200	°C			
Temperatura de ignição	—	°C			
Auto-ignição	—	°C			
Propriedades oxidativas	Nada				
Limites de explosão	Infer. — Super.				
Pressão de vapor	—		mbar a	—	°C
Densidade			g/ml a		°C
Solubilidade em água	10		g/l a	30	°C
	30		g/l a	90	°C
pH	6.5-7.5		1		g/l
Coefficiente de repartição			log Pow		
Viscosidade	—		mPa. a		°C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar

Nada

Matérias a evitar

Nada

Produtos de decomposição
perigosos

Nada

Informação adicional

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	3800	mg/kg	Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	CEE 83	Coelho
	(Olhos)	Não irritante	CEE 83	Coelho
Sensibilização da pele		Negativo	CEE 83	OECD 406 Porco da Guiné
Efeitos adversos no homem		Sem efeitos adversos descritos		
Informação adicional				

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação

Sumário

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o	BST	>300	mg/l	
efluente bactéria	IC50			3h
Toxicidade para peixes	LC0	>1000	mg/l	
	LC50	>1000	mg/l, 48h, Trout	OECD 203

Sumário

Comportamento em tratamento de plantas

Não é tóxico nem danifica os organismos aquáticos
Sem efeitos adversos. Não nitrifica descrito.

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	0	mgO2/g	COD	880	mgO2/g	TOC	32%
Teor em fósforo	—	%					
Teor em organohalogénios	—	%					
Teor em metais	—	%					

Material testado

Produto standardizado

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto

Incinerar, depositar em lixeira. Atender às prescrições legais.

Classificação dos resíduos
(91/689/CEE)

Embalagens contaminadas

Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero	-		
Nome apropriado para embarcar	-		
ADR/RID Classe	-	IMDG Classe	-
ICAO Classe	-	Grupo de embalagem	-
Risco subsidiário			

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM

83/467 CEE

Símbolo e classificação	-	-
Frases-R		
Frases-S		
Contém		

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO

Corantes para têxteis

Os produtos Ciba-Geigy da Divisão Corantes são de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimção de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, deverão aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da CIBA-GEIGY vendidos com os referidos nomes comerciais. A CIBA-GEIGY fornecerá informações técnicas complementares a pedido das autoridades competentes.

NOME COMERCIAL

SOLOPHENYL TURQUOISE BRLE 400%

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química Metal phthalocyanine dye preparation

Fabricante Ciba-Geigy, CH-4002 Basel
Departamento responsável Product Safety TF 5.34
Fornecedor Ciba-Geigy Portuguesa Lda. R.M.Pinto Azevedo 7 4100 Porto
Telefone de emergência 02 6172266 Fax 02 6172260

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
-----------------------------	---	---------	---------	----------

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação

Contacto com a pele Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.

Contacto com os olhos Lavar imediatamente com água durante 10 minutos.

Ingestão

Lavar a boca com água. Beber muita água.

Conselho ao médico

Tratamento sintomático

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo Neveiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.

Restrições Nenhuma restrição.

Fogo/ Perigo de explosão Nada

Gases combustíveis Oxidos de carbono, azoto e enxofre

Protecção pessoal Aparelho de protecção respiratório independente da circulação de ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal

Precauções ambientais Sem cuidados especiais

Métodos de limpeza

Recolher e deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos. Eliminar pequenos restos com auxílio de muita água.

Informação adicional

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho	Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.
Precauções com o fogo	
Facilidades de armazenamento	Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada
Retalhar	Sem cuidados especiais
Condições de armazenamento	Sem cuidados especiais

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Componentes com limites de exposição no local de trabalho	Nada
Protecção pessoal	

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência	Forma	Pó
	Cor	Turquesa
	Odor	Nada

Dados de segurança relevantes

Ponto de fusão	—	°C
Ponto de ebulição	—	°C
Ponto de inflamação	—	°C
Decomposição térmica	>100	°C
Temperatura de ignição	—	°C
Auto-ignição	—	°C
Propriedades oxidativas	Nada	
Limites de explosão	Infer. -- Super. --	
Pressão de vapor	--	mbar a °C
Densidade	0.70	g/ml a 20 °C
Solubilidade em água	30	g/l a 30 °C
	40	g/l a 90 °C
pH	10.0-11.0	10 g/l
Coeficiente de repartição		log Pow
Viscosidade	—	mPa. a °C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar	Nada
Matérias a evitar	Nada
Produtos de decomposição perigosos	Nada
Informação adicional	

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	>5000	mg/kg	Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	CEE 83	Coelho
	(Olhos)	Não irritante	CEE 83	Coelho
Sensibilização da pele		Negativo	CEE 83 OECD 406	Porco da Guiné
Efeitos adversos no homem		Sem efeitos adversos descritos		
Informação adicional		The toxicological tests were carried out on a product with comparable composition.		

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação	25-50%, TOC Analysis,	OECD 302B
Sumário	Eliminação moderada por adsorção em lama	

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o efluente bactéria	IC50	>100	mg/l, 3h	
Toxicidade para peixes	LC0			
	LC50	>500	mg/l, 48h, Trout	OECD 203
Sumário	Não é tóxico nem danifica os organismos aquáticos			
Comportamento em tratamento de plantas	Sem efeitos adversos. Não nitrifica descrito.			

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	mgO2/g	COD	mgO2/g	TOC
Teor em azoto		12	%	
Teor em fósforo		—	%	
Teor em organohalogenetos		—	%	
Teor em metais		4,3	%	Copper
			%	
			%	
Material testado	Produto standardizado			

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto	Incinerar, depositar em lixeira. Atender às prescrições legais.
Classificação dos resíduos (91/689/CEE)	
Embalagens contaminadas	Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero	—		
Nome apropriado para embarcar			
ADR/RID Classe	—	IMDG Classe	—
ICAO Classe	—	Grupo de embalagem	—
Risco subsidiário			

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO**CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM**

88/379 CEE

Símbolo e classificação — —

Frases-R

Frases-S

Contém

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO**

Corantes para textéis

Os produtos Ciba-Geigy da Divisão Corantes são de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimção de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, deverão aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da CIBA-GEIGY vendidos com os referidos nomes comerciais. A CIBA-GEIGY fornecerá informações técnicas complementares a pedido das autoridades competentes.

Member of ETA

Divisão de CORANTES
MEMBER OF ETAD



Data de edição:

131559/02

17 de Maio de 1989

Página 01 de 02

Nome comercial Azul ASTRAZON FGRL PO 200%

1.1 Designação química: Corante azóico e corante de oxazina
contém C.I. Basic Blue 159

1.2 Forma: sólido

1.3 Cor: azul

1.4 Cheiro: não

2. Dados físicos e de segurança técnica

método de ensaio

2.1 Alteração do estado:

2.2 Densidade:

Densidade aparente: 650-800 kg/m³

2.3 Pressão do vapor:

2.4 Viscosidade:

2.5 Solubilidade em água: 10 g/l a 25 °C

2.6 pH: 3,5-6,0 com 100 g/l de água

2.7 Ponto de inflamação: não aplicável

2.8 Ponto de ignição:

2.9 Limites de explosão:

2.10 Decomposição térmica: a partir de 170 °C (ATD á velocidade de aquecimento de 5 °C/min em ampola de vidro)

2.11 Produtos de decomposição perigosos:

2.12 Reacções perigosas:

Tendência à explosão do pó: não inflamável (tubo Hartmann modificado, VDI 2263/3673).

2.13 Outras indicações:

3. Transporte

GGVSee/Código IMDG:

UN-Nº:

MFAG:

EmS:

GGVE/GGVS: C1. Nº

RID/ADR: C1. Nº

ADNR: C1. Nº

Cat.

ICAO/IATA-DGR: NOT RESTR.

Outras indicações:

Mercadoria não perigosa durante o transporte. Evitar contato com os olhos. Proteger da humidade. Manter separado de produtos alimentares.

4. Prescrições

Etiquetagem conforme o Regulamento alemão sobre substâncias perigosas (GefStoffV) de 26.8.1986 e as correspondentes da CEE:

Símbolo: Xn, designação de perigo: nocivo

Contém C.I. Basic Blue 159.

R 22: Nocivo por ingestão.

R 36: Irritante para os olhos.

S 22: Não respirar as poeiras.

S 39: Usar um equipamento protector para a vista/face.

5. Medidas de protecção, armazenagem e manipulação

5.1 Medidas de protecção técnicas:

Manter o recipiente bem fechado.

5.2 Medidas de protecção pessoais:

Utilizar protector dos olhos.

5.3 Higiene de trabalho:

Evitar o contacto com a pele e a inalação do pó.

5.4 Protecção contra o fogo e a explosão:

5.5 Eliminação dos resíduos:

Tendo em conta as prescrições das autoridades locais, pode dar entrada no depósito indicado ou na instalação de incineração.

Divisão de CORANTES



MEMBER OF ETAD

Data de edição:

131559/02

17 de Maio de 1989

Página 02 de 02

Nome comercial Azul ASTRAZON FGRL PO 200%

6. Medidas no caso de acidente ou incêndio

6.1 Após derrame/fuga/saída de gás:

Recolher em estado seco e deitar em recipientes que possam ser fechados.

6.2 Produto extintor:

névoa de água, espuma, extintor seco, CO₂

6.3 Primeiros socorros:

Pele: lavar com água abundante, sabão ou outros produtos apropriados.

No caso de contacto com os olhos, lavá-los com água durante tempo suficiente com as pálpebras abertas. Em seguida, consultar imediatamente um médico ou oftalmologista.

6.4 Outras indicações:

7. Dados toxicológicos

Toxicidade oral aguda (DL₅₀): 206 mg/kg

ensaiado em ratas

Compatibilidade com a pele: não irritante (OCDE)

ensaiado em coelhos

Compatibilidade com as mucosas: irritante (OCDE)

ensaiado em olho de coelho

8. Dados ecológicos

Eliminação biológica: inferior a 10 %

Método: avaliado a partir dos componentes

Toxicidade para os peixes: CL₀: 10-100 mg/l

Espécie de teste: Brachydanio rerio

Duração do teste: 96 h

Inibição da actividade bacteriana das águas residuais:

50 % de efeitos inibidores: 10-100 mg/l

Método de ensaio: Inibição da respiração dos organismos do lodo activado seg. D. Brown et al., Chemosphere, 10(3), 245-261 (1981), corresponde à OCDE Guideline 209

Classe de perigo para a água (WGK): 2 - perigoso para a água (classificação própria)

WGK = Classificação de acordo com a lei alemã das águas

9. Outras indicações

As indicações dadas baseiam-se no estado actual dos nossos conhecimentos. A folha de dados de segurança descreve os produtos do ponto de vista das exigências de segurança. As indicações não devem ser consideradas como garantia das propriedades específicas.

NOME COMERCIAL
AZUL LANASET 2R

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química	Anthraquinone dye preparation
Fabricante	Ciba Specialty Chemicals, CH-4002 Basel
Departamento responsável	Ecotox TD 2.5 Fax 0041 61 696 7996
Fornecedor	Ciba Specialty Chemicals, Rua Manuel Pinto de Azevedo 7, 4100 Porto
Telefone de emergência	02/6191800 Fax 02/6191881

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
Sodium 1-amino-4-((3- (((chloroacetyl)amino)methyl)-2,4,6- trimethylphenyl)amino)--2- anthraquinonesulfonate	70-80	70209-96-0	Xi	43

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Pode provocar uma sensibilização em contacto com a pele

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação	Ver ponto 16
Contacto com a pele	Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.
Contacto com os olhos	Lavar imediatamente com água durante 10 minutos.
Ingestão	Lavar a boca com água. Beber muita água.
Conselho ao médico	Tratamento sintomático

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo	Nevoeiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.
Restrições	Nenhumas restrições.
Fogo/ Perigo de explosão	Nada
Gases combustíveis	Oxidos de carbono, azoto e enxofre, algum cloreto de hidrogénio
Protecção pessoal	Aparelho de protecção respiratório independente da circulação de ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal	Protecção das vias respiratórias, luvas.
Precauções ambientais	Sem cuidados especiais
Métodos de limpeza	Humedecer. Recolher. Evitar formação de pó. Deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos. Eliminar pequenos restos com o auxílio de muita água

Informação adicional

-- Não é aplicável

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho	Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.
Precauções com o fogo	
Facilidades de armazenamento	Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada
Retalhar	Sem precauções especiais
Condições de armazenamento	Manter o recipiente bem fechado.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Componentes com limites de exposição no local de trabalho	Nada. Garante ventilação adequada
Protecção pessoal	Protecção das vias respiratórias, luvas.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência	Forma	Pó					
	Cor	Azul					
	Odor	Nada					
Dados de segurança relevantes							
Ponto de fusão	--	°C					
Ponto de ebulição	--	°C					
Ponto de inflamação	--	°C					
Decomposição térmica	> 200	°C					
Temperatura de ignição	> 500	°C			BAM		
Auto-ignição							
Propriedades oxidativas	Nada						
Limites de explosão	Infer.	--			Super.	--	
Pressão de vapor	--				mbar	a	
Densidade	0.68				g/ml	a	20 °C
Solubilidade em água	40				g/l	a	30 °C
	70				g/l	a	90 °C
pH	5.5-7						1 g/l
Coefficiente de repartição					log Pow		
Viscosidade	--				mPa.s	a	°C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar	Nada
Matérias a evitar	Nada
Produtos de decomposição perigosos	Nada
Informação adicional	

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	> 5000	mg/kg	Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	EC 83	Coelho
	(Olhos)	Não irritante	EC 83	Coelho
Sensibilização da pele		Sensibilizante	EC 83	OECD 406
Efeitos adversos no homem		Ver 16		Porco da Guiné
Informação adicional		Os testes toxicológicos foram efetuados nos componentes		

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação	20-30%, análise COD	OECD 302B
Sumário	Eliminação moderada por adsorção em lama	

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o efluente bactéria	IC50	> 400	mg/l	3 hour	
Toxicidade para peixes	LC0	30	mg/l		
	LC50	68	mg/l	96 h Brachydanio rerio	OECD 203

Sumário Nocivo para os organismos aquáticos (Modelo EC)

Comportamento em tratamento de plantas Sem efeitos adversos. Não nitrifica descrito.

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	20	mgO2/g	COD	1230	mgO2/g	TOC	42.5 %
Teor em azoto			5.5	%			
Teor em fósforo			--				
Teor em organohalogénetos			7.3	%	Cloro		
Teor em metais			--		Teor de metais abaixo dos limites recomendados por ETAD		
Material testado	Produto com composição similar						

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto	Incinerar, depositar em lixeira. Atender às prescrições legais.
Classificação dos resíduos (91/689/CEE)	
Embalagens contaminadas	Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero ARD/RID	FREE	ADR/RID Classe	FREE
Nome apropriado para embarcar ADR/RID			
UN Numero IMO	FREE	IMDG Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar IMO			
UN Numero ICAO	FREE	ICAO Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar ICAO			

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO**CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM**

88/379 CEE

Simbolo e classificação	Xi	Irritante
Frases-R	R43	Pode provocar uma sensibilização em contacto com a pele
Frases-S	S22 S24	Não respirar as poeiras Evitar o contacto com a pele
Contém		C.I. Acid Blue 225

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Este produto contém um corante reactivo.

Com corantes reactivos foram observados casos de sensibilização por inalação.

Ter todo o cuidado para evitar a inalação do produto.

Se surgir uma sensibilização, deve-se consultar um médico e impedir imediatamente qualquer contacto com corantes reactivos.

17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO**Corantes para têxteis**

Os produtos Ciba Specialty Chemicals da Divis«o Corantes s«o de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimaç«o de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, dever«o aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da Ciba Specialty Chemicals vendidos com os referidos nomes comerciais. A Ciba mic fornecerá informaç_es técnicas complementares a pedido das autoridades competentes

ANEXO B – PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

Neste anexo são apresentadas as fichas de dados de segurança dos produtos auxiliares de tingimento:

- ♦ Agente de igualização Albatex PON conc.
- ♦ Agente de igualização Albegal SET

NOME COMERCIAL

ALBATEX PON CONC.

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química	Anionic Polyglycol ether derivative of a sulfonated alkyl benzimidazole
Fabricante	Ciba Specialty Chemicals, CH-4002 Basel
Departamento responsável	Ecotox TD 2.5 Fax 0041 61 696 7996
Fornecedor	Ciba Specialty Chemicals, Rua Manuel Pinto de Azevedo 7, 4100 Porto
Telefone de emergência	02/6191800 Fax 02/6191881

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
Etilenglicol	<5	107-21-1	Xn	22

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Irritante para os olhos

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação	Pôr ao ar fresco. Consultar o médico no caso de indisposição ou de exposição prolongada.
Contacto com a pele	Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.
Contacto com os olhos	Lavar imediatamente com água durante 10 minutos. Consultar o médico.
Ingestão	Lavar a boca com água. Beber muita água.
Conselho ao médico	Tratamento sintomático

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo	Nevoeiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.
Restrições	Utilizar espuma resistente ao álcool.
Fogo/ Perigo de explosão	Nada
Gases combustíveis	Oxidos de carbono e de azoto
Protecção pessoal	Aparelho de protecção respiratório independente da circulação de ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal	Protecção dos olhos.
Precauções ambientais	Não deixar em meio aquoso
Métodos de limpeza	Recolher com materiais absorventes e deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos.
Informação adicional	

-- Não é aplicável

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho	Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.
Precauções com o fogo	
Facilidades de armazenamento	Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada
Retalhar	Sem precauções especiais
Condições de armazenamento	Manter o recipiente bem fechado.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Componentes com limites de exposição no local de trabalho	Ver 2. Garante ventilação adequada
Protecção pessoal	Protecção dos olhos.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência	Forma	viscoso					
	Cor	Castanho claro					
	Odor	Aromático					
Dados de segurança relevantes							
Ponto de fusão	--	°C					
Ponto de ebulição	> 95	°C					
Ponto de inflamação	> 95	°C			DIN 51758		
Decomposição térmica							
Temperatura de ignição	440	°C			DIN 51794		
Auto-ignição							
Propriedades oxidativas	Nada						
Limites de explosão	Infer.	--			Super.	--	
Pressão de vapor						a	
Densidade						a	
Solubilidade em água	16.66			g/l		a	25 °C
pH	7-9.5						16.66 g/l
Coefficiente de repartição				log Pow			
Viscosidade	40			mPa.s		a	25 °C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar	Nada
Matérias a evitar	Nada
Produtos de decomposição perigosos	Nada
Informação adicional	

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	> 2000	mg/kg		Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	EC 83	OECD 404	Coelho
	(Olhos)	Irritante	EC 83	OECD 405	Coelho
Efeitos adversos no homem		Sem efeitos adversos descritos			
Informação adicional		Os testes toxicológicos foram efetuados num produto de composição comparável			

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação	60-70%, TOC Analysis, 80-90%, BIAS Analysis,	OECD 303A(mod) OECD 303A(mod)
---------------	---	----------------------------------

Sumário Eliminação moderada por adsorção em lama

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o efluente bactéria	IC50	> 100	mg/l	3 hour	
Toxicidade para peixes	LC0	1	mg/l		
	LC50	1.1	mg/l	96 h Brachydanio rerio	OECD 203

Sumário Tóxico para os organismos aquáticos (Modelo EC)

Comportamento em tratamento de plantas Nitrification inhibition test (ISO 9509), EC50 >300 mg/l

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	130	mgO2/g	COD	855	mgO2/g	TOC	23.9 %
Teor em azoto			1.9	%			
Teor em fósforo			--				
Teor em organohalogénetos			--	%			
Teor em metais			--		Teor de metais abaixo dos limites recomendados por ETAD		

Material testado Produto com composição similar

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto	Incinerar. Atender às prescrições legais.
Classificação dos resíduos (91/689/CEE)	
Embalagens contaminadas	Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero ARD/RID	FREE	ADR/RID Classe	FREE
Nome apropriado para embarcar ADR/RID			
UN Numero IMO	FREE	IMDG Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar IMO			
UN Numero ICAO	FREE	ICAO Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar ICAO			

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM		88/379 CEE
Símbolo e classificação	Xi	Irritante
Frases-R	R36	Irritante para os olhos
Frases-S	S26	Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um médico
	S39	Usar um equipamento de protecção dos olhos/da cara
Contém		

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO**

Produtos de aplicação técnica para têxteis

Os produtos Ciba Specialty Chemicals da Divis«o Corantes s«o de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimaç«o de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, dever«o aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da Ciba Specialty Chemicals vendidos com os referidos nomes comerciais. A Ciba mic fornecerá informaç_es técnicas complementares a pedido das autoridades competentes

NOME COMERCIAL
ALBEGAL SET

1. IDENTIFICAÇÃO DA SOCIEDADE/EMPRESA

Descrição química	Amphoteric Preparation on the basis of ethoxylated and partially modified, nitrogen containing fatty and alcoholic derivates
Fabricante	Ciba Specialty Chemicals, CH-4002 Basel
Departamento responsável	Ecotox TD 2.5 Fax 0041 61 696 7996
Fornecedor	Ciba Specialty Chemicals, Rua Manuel Pinto de Azevedo 7, 4100 Porto
Telefone de emergência	02/6191800 Fax 02/6191881

2. COMPOSIÇÃO/ INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Informação dos ingredientes	%	No. CAS	Símbolo	Frases-R
-----------------------------	---	---------	---------	----------

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Sem classificaç«o de perigo segundo legislaç«o EU

4. PRIMEIROS SOCORROS

Inalação	
Contacto com a pele	Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.
Contacto com os olhos	Lavar imediatamente com água durante 10 minutos.
Ingestão	Lavar a boca com água. Beber muita água.
Conselho ao médico	Tratamento sintomatico

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

Agentes extintores de fogo	Nevoeiro de água, espuma, pó, dióxido de carbono.
Restrições	Nenhumas restrições.
Fogo/ Perigo de explosão	Nada
Gases combustíveis	Oxidos de carbono, azoto e enxofre
Protecção pessoal	Aparelho de protecção respiratório independente da circulação de ar.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

Protecção pessoal	
Precauções ambientais	Sem cuidados especiais
Métodos de limpeza	Recolher com materiais absorventes e deitar em recipientes marcados. Remoção como resíduos químicos.
Informação adicional	

-- Não é aplicavel

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Higiene de trabalho	Não ingerir nem inalar. Evitar o contacto com a pele e com os olhos. Ter em atenção as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.
Precauções com o fogo	
Facilidades de armazenamento	Armazenar num local frio, seco e com a ventilação adequada
Retalhar	Sem precauções especiais
Condições de armazenamento	Sem cuidados especiais

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Componentes com limites de exposição no local de trabalho	Nada
Protecção pessoal	

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Aparência	Forma	Líquido						
	Cor	Castanho						
	Odor	Nada						
Dados de segurança relevantes								
Ponto de fusão		--						°C
Ponto de ebulição		ca. 100						°C
Ponto de inflamação		--						°C
Decomposição térmica								
Temperatura de ignição								
Auto-ignição								
Propriedades oxidativas		Nada						
Limites de explosão		Infer.	--		Super.		--	
Pressão de vapor						a		
Densidade		1.07			g/ml	a	20	°C
Solubilidade em água		Miscível					50	g/l
pH		4-6.5						
Coefficiente de repartição					log Pow			
Viscosidade		379			mPa.s	a	25	°C

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE

Condições a evitar	Nada
Matérias a evitar	Nada
Produtos de decomposição perigosos	Nada
Informação adicional	

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Toxicidade cutânea	(LD50)	> 5000	mg/kg		Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	EC 83	OECD 404	Coelho
	(Olhos)	Não irritante	EC 83	OECD 405	Coelho
Efeitos adversos no homem		Sem efeitos adversos descritos			
Informação adicional					

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Bioeliminação	50-60%, TOC Analysis, 70-80%, BIAS Analysis,	OECD 303A OECD 303A
---------------	---	------------------------

Sumário Eliminação moderada por adsorção em lama

DADOS ECOTOXICOLÓGICOS

Toxicidade para o efluente bactéria	BST IC50	> 300	mg/l		
Toxicidade para peixes	LC0 LC50	10 28	mg/l	48 h Brachydanio rerio	OECD 203

Sumário Nocivo para os organismos aquáticos (Modelo EC)

Comportamento em tratamento de plantas Sem efeitos adversos. Não nitrifica descrito.

DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS

BOD5	25	mgO2/g	COD	885	mgO2/g	TOC	28.4 %
Teor em azoto			ca. 1.3	%			
Teor em fósforo			--				
Teor em organohalogénetos			--	%			
Teor em metais			--		Teor de metais abaixo dos limites recomendados por ETAD		
Material testado			Produto standardizado				

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO

Produto Incinerar, depositar em lixeira. Atender às prescrições legais.

Classificação dos resíduos
(91/689/CEE)

Embalagens contaminadas Recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE MANTER LONGE DE ALIMENTOS

UN Numero ARD/RID	FREE	ADR/RID Classe	FREE
Nome apropriado para embarcar ADR/RID			
UN Numero IMO	FREE	IMDG Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar IMO			
UN Numero ICAO	FREE	ICAO Classe	Grupo de embalagem
Nome apropriado para embarcar ICAO			

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO

CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM	83/467 CEE
Símbolo e classificação	-- nao classificado como perigoso
Frases-R	
Frases-S	
Contém	

16. OUTRAS INFORMAÇÕES**17. INFORMAÇÃO SOBRE A INTENÇÃO DE UTILIZAÇÃO**

Produtos de aplicação técnica para têxteis

Os produtos Ciba Specialty Chemicals da Divis«o Corantes s«o de qualidade técnica e, desde que nada em contrário seja especificado ou acordado, recomendados exclusivamente para uso industrial em aplicações de tratamento prévio, tingimento ou ultimaç«o de têxteis, papel ou couro. Caso se pretenda o seu uso para outras aplicações, incluindo para produtos destinados ao grande público, que estejam regulamentadas por normas ou leis especiais, dever«o aquelas ser discutidas com o fabricante. Os elementos contidos nas folhas de segurança de produto (SDS) dizem respeito apenas aos produtos da Ciba Specialty Chemicals vendidos com os referidos nomes comerciais. A Ciba mic fornecerá informaç_es técnicas complementares a pedido das autoridades competentes

ANEXO C – ADSORVENTES

C.1 DOSEAMENTO DO TEOR MÁSSICO DE MELAMINA E DE UREIA NAS LAMAS RESIDUAIS

Nesta secção são apresentadas as normas da ASTM referentes ao doseamento de melamina e de ureia nas lamas residuais da produção de resinas melamínicas e ureicas:

- ♦ Norma ASTM D 1597 – 60 (1970);
- ♦ Norma ASTM 1727 – 62 (1970);

Dada a impossibilidade em dosear o teor de melamina presente nas lamas residuais segundo o procedimento que consta da norma ASTM 1597 – 60 (1970), recorreu-se a outra técnica de determinação: cromatografia líquida (HPLC), cujos resultados constam da folha de cálculo referente ao doseamento de melamina nas lamas residuais por HPLC.



Standard Method of Test for MELAMINE CONTENT OF NITROGEN RESINS¹

This Standard is issued under the fixed designation D 1597; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 This method² covers the spectrophotometric determination of melamine in butylated or caprylated melamine-formaldehyde resins and in mixtures of such melamine and urea resins, but does not cover analogous resins made from substituted melamine derivatives.

2. Summary of Method

2.1 The sample is hydrolyzed by refluxing with dilute hydrochloric acid. The melamine concentration is determined by measuring the absorbance at 237 nm and correcting for background absorption at 255 nm by an empirically determined factor.

3. Apparatus

3.1 *Spectrophotometer*, suitable for use in the ultraviolet region of the spectrum.³

3.2 *Absorption Cells*—Matched silica or quartz absorption cells with 10-mm light path.

NOTE 1—This procedure has been written for cells having a 10-mm light path. Cells having other dimensions may be used, provided suitable adjustments can be made in the amounts of sample and reagents used.

3.3 *Luer Syringe (Without Needle), Lunge Pipet, or Dropping Bottle*.

3.4 *Volumetric Flasks*, having capacities of 50, 100, and 200 ml.

3.5 *Pipets*, calibrated, of 5, 10, and 25-ml capacity.

3.6 *Flask and Condenser*, 200 or 250-ml Erlenmeyer flask fitted with a water-cooled reflux condenser 10 to 12 in. (254 to 305 mm) in length. The connection between the flask and condenser shall be a standard taper 24/40 ground-glass joint.

4. Purity of Reagents

4.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁴ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

4.2 Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to ASTM Specification D 1193, for Reagent Water.⁵

5. Reagents

5.1 *Ethanol*—Spectroscopically pure ethanol⁶ containing not more than 5.0 percent of water.

5.2 *Hydrochloric Acid (1+99)*—Mix 1 volume of concentrated hydrochloric acid

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products.

Current edition approved Sept. 19, 1960. Originally issued 1958. Replaces D 1597 - 58 T.

² This method is based on the method of Hirt, King, and Schmitt, "Detection and Estimation of Melamine in Wet-Strength Paper by Ultraviolet Spectrophotometry," *Analytical Chemistry*, Vol 26, 1954, pp. 1273-1274.

³ The Beckman DU and the Cary Model 11 spectrophotometers have been found satisfactory for this purpose.

⁴ "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications," Am. Chem. Soc., Washington, D. C. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent Chemicals and Standards," by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., and the "United States Pharmacopoeia."

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Part 29.

⁶ Ethanol conforming to Formula No. 3A of the U. S. Bureau of Internal Revenue, as supplied by Publicker Industries, Philadelphia, Pa., has been found satisfactory for use without further purification.



(HCl, sp gr 1.19) with 99 volumes of water.

5.3 **Melamine**—Eastman grade, or equivalent, melamine, recrystallized twice from water solution and dried at 110 C.

6. Calibration (Note 2)

6.1 Transfer about 0.20 g of melamine (recrystallized twice from water and dried), weighed to the nearest 0.1 mg, to a calibrated 1000-ml volumetric flask. Dissolve in HCl (1+99). Dilute to the mark with HCl (1+99) and mix.

6.2 Introduce a 3.0-ml aliquot of the standard melamine solution (6.1) (accurately measured from a microburet) into a 100-ml volumetric flask. Dilute to the mark with HCl (1+99) and mix. Measure the absorbance, A , of the solution at 237 nm and at 255 nm against HCl (1+99) as a blank, using matched 10-mm silica absorption cells and a slit width of 0.8 mm. Calculate the absorptivity of melamine, a_{237} , as follows:

$$a_{237} = A/bc$$

where:

b = cell light path in millimetres,

c = concentration, in grams per 100 ml, of melamine present in the final solution measured.

NOTE 2—This procedure specifies that an absorptivity value at 237 nm of 80.1 should be used in the calculation of the melamine content. In the event of discrepancies or disagreement, the spectrophotometer should be checked by the indicated procedure.

6.3 Prepare a second solution of the melamine standard and repeat the calibration procedure described in 6.1 and 6.2. Average the values thus obtained.

6.4 If the absorptivity at 237 nm falls within the range of 79.1 to 81.1 and the absorbance at 255 nm does not exceed 0.020 units, the spectrophotometer is performing properly and the recommended value of 80.1 can be used in the resin analysis.

7. Procedure

7.1 Weigh by difference, from a Luer syringe or alternative apparatus, to the nearest 0.1 mg, approximately 0.15 g of the sample. If the resin contains more than 20 percent of melamine, reduce the sample weight to approximately 0.10 g. Transfer to a 250-ml Er-

lenmeyer flask. Pipet exactly 10 ml of ethanol into the flask and dissolve the sample by gently swirling the contents.

7.2 Add 100 ml of HCl (1+99), attach a water-cooled reflux condenser, and reflux for 1 h. Cool. Rinse down the condenser with 25 to 30 ml of HCl (1+99).

7.3 Filter the solution through a rapid, ashless paper into a 200-ml volumetric flask. Rinse the flask and wash the filter paper with HCl (1+99), running the washings into the volumetric flask. Dilute to volume with HCl (1+99).

7.4 Select a suitable aliquot for further dilution, such that the absorbance measurements at 255 and 237 nm will be in the range from 0.3 to 0.5 units.

NOTE 3—A separate aliquot and dilution will be required for the 255 nm and 237 nm readings in order to bring the absorbance into the 0.3 to 0.5 range in each case. Solutions containing little or no melamine may be read without further dilution. The following sample sizes and dilutions are suggested:

Anticipated Melamine Content, percent	Sample Weight g	Dilution of Initial 200-ml Solution	
		255 nm	237 nm
5	0.15	none	5 ml diluted to 50 ml
10	0.15	none	5 ml diluted to 100 ml
20	0.15	1:1	5 ml diluted to 200 ml
30	0.10	1:1	5 ml diluted to 200 ml
40	0.10	1:2	5 ml diluted to 250 ml

7.5 Fill a 10-mm absorption cell with diluted sample solution and a matching cell with HCl (1+99) for use as a blank or reference cell.

7.6 Scan or measure the absorbance in the spectral region from 260 to below 230 nm, using a slit width of 0.8 mm. Take the absorbance readings at 255 nm and 237 nm (Note 4). Apply cell corrections, if any.

NOTE 4—The absorbance reading should be taken within 2 h of the completion of the hydrolysis step.

8. Calculation and Report

8.1 Calculate the percentage of melamine in the resin as follows (Note 5):

$$\text{Melamine, percent} = [(f_1 A_{237} - 3 f_2 A_{255}) / a_{237} b W] \times 100$$

where:

f_1 = dilution factor for 237 nm reading =
dilution volume divided by the ali-
quot taken of the 200-ml sample so-
lution,

f_2 = dilution factor for 255 nm reading =
dilution volume divided by the ali-
quot taken of the 200-ml sample so-
lution,

A_{237} = absorbance at 237 nm after cell
corrections have been applied,

A_{255} = absorbance at 255 nm after cell
corrections have been applied,

a_{237} = absorptivity at 237 nm (use 80.1),
when unit thickness is in millimetres
and concentration is in grams per
100 ml,

b = cell light path in millimetres, and

W = grams of sample used.

NOTE 5—The factor 2 in the formula accounts
for the initial dilution to 200 ml. The factor of 3, by
which the absorbance at 255 nm is multiplied, has
been determined by Hirt, King, and Schmitt.² It is
a measure of the slope of the background absorp-
tion from 255 to 237 nm.

8.2 Report the percentage of melamine in
the resin to the nearest 0.1 percent.

9. Precision and Accuracy

9.1 *Repeatability*—The standard deviation
for the percentage of melamine calculated
from duplicate runs performed by the same
analyst, at the same time, was found to be
0.23. The average difference (range) between
two such duplicates should approximate 0.3.
Two such values should be considered suspect
if they differ by more than 0.7.

9.2 *Reproducibility*—The standard devia-
tion of results for the percentage of melamine
(each the average of duplicates) performed by
different analysts, in different laboratories,
was found to be 0.42. The average difference
between two such values should approximate
0.5. Two such results should be considered
suspect if they differ by more than 1.2.

9.3 *Accuracy*—Because of minor interfer-
ences of some urea resins, recoveries of mel-
amine in mixed melamine-urea resins may be
as much as 0.5 percent (absolute) lower than
the calculated melamine content.

*By publication of this standard no position is taken with respect to the validity of any patent rights in connection there-
with, and the American Society for Testing and Materials does not undertake to insure anyone utilizing the standard
against liability for infringement of any Letters Patent nor assume any such liability.*



Standard Method of Test for UREA CONTENT OF NITROGEN RESINS¹

This Standard is issued under the fixed designation D 1727; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 This method covers the spectrophotometric determination of urea in butylated urea-formaldehyde resin solutions and in mixtures of such urea and melamine resins. It is sensitive to temperature, pH, and amount and type of solvent present. Exact volumes and time intervals must be followed carefully as described.

NOTE 1.—For the determination of the melamine content of such resins, refer to ASTM Method D 1397, Test for Melamine Content of Nitrogen Resins.²

2. Summary of Method

2.1 The resin sample is hydrolyzed in methanolic hydrochloric acid and the urea then condensed with *p*-dimethylaminobenzaldehyde (Ehrlich's reagent) to develop a yellow color, the intensity being a measure of the urea content. The calculations are based on the absorbance of the sample relative to a urea standard.

3. Apparatus

3.1 *Spectrophotometer*, employing essentially monochromatic light of a half-band width at 420 m μ of not more than 2.0 nm.³

3.2 *Absorption Cells*—Matched absorption cells with 1.0-cm light path.

3.3 *Flask and Condenser*—A 100-ml round-bottom flask fitted with a water-cooled condenser 300 mm in length. The connection between the flask and condenser shall be a standard-taper 24/40 ground-glass joint.

3.4 *Heating Mantle*, for 100-ml round-bottom flask.

3.5 *Luer Syringe (2-ml) or Lunge Pipet*.

3.6 *Volumetric Flasks*, having capacities of 25, 50, 100, 200, and 500 ml.

4. Purity of Reagents

4.1 Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁴ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

4.2 Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to ASTM Specification D 1193, for Reagent Water.⁵

5. Reagents

5.1 *Ehrlich's Reagent*—Weigh 2.00 g of *p*-dimethylaminobenzaldehyde (Eastman No. 95) into a 150-ml beaker. Add approximately 70 ml of 95 percent ethanol and 10 ml of HCl (sp gr 1.19) (pipet). Stir to dissolve. Filter, if necessary, into a 100-ml volumetric flask and dilute to the mark with 95 percent ethanol.

5.2 *Ethanol (95 percent)*—Conforming to formula No. 3A of the U. S. Bureau of Internal Revenue, or undenatured ethanol.

5.3 *Hydrochloric Acid (sp gr 1.19)*—Con-

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products.

Current edition accepted Sept. 28, 1962. Originally issued 1960. Replaces D 1727 - 60 T.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Part 28.

³ The Beckman 8, DU, and DK-1 spectrophotometers have been found satisfactory for this purpose.

⁴ "Reagent Chemicals, Am. Chem. Soc. Specifications," Am. Chem. Soc., Washington, D. C. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent Chemicals and Standards," by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., and the "United States Pharmacopeia."

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Part 29.

centrated hydrochloric acid (HCl).

5.4 *Methanol*, absolute.

5.5 *Methanolic Hydrochloric Acid*—Add approximately 200 ml of absolute methanol to a 500-ml volumetric flask. Add by pipet 50.0 ml of HCl (sp gr 1.19), dilute to the mark with methanol, and mix.

5.6 *Urea, Standard Solution*—Weigh approximately 0.1 g of urea to the nearest 0.1 mg into a 150-ml beaker. Dissolve in methanolic hydrochloric acid and transfer to a 200-ml volumetric flask. Dilute to the mark with methanolic hydrochloric acid. Prepare this solution fresh daily.

6. Procedure

6.1 Weigh by difference, from a Luer syringe or Lunge pipet, to the nearest 0.1 mg, 0.10 ± 0.01 g of urea resin solution containing approximately 23 to 26 percent urea. For melamine resin solutions, expected to contain no urea, increase the sample weight to 0.30 ± 0.03 g. For mixed urea-melamine resins, adjust the sample weight proportionally.

6.2 Add from a pipet, 10.0 ml of methanol and 1.0 ml of HCl. Add a pumice stone or similar boiling chip. Attach the flask to a water-cooled condenser and reflux for 2 h.

6.3 Cool, and wash down the condenser with a few millilitres of methanolic hydrochloric acid. Transfer quantitatively to a 50-ml volumetric flask, dilute to the mark with methanolic hydrochloric acid, and mix.

6.4 From this point, the sample, a standard, and a blank must be carried along at each step. A double quantity of blank is required for cell corrections.

6.5 Arrange in order a 50-ml flask for the blank, a 25-ml flask for the standard, and a 25-ml flask for each sample. Only one blank and standard are required for each series of consecutive determinations.

6.6 Pipet 20.0 ml of methanolic hydrochloric acid into the flask for the blank, 10.0 ml of the standard urea solution into the flask for the standard, and 10.0 ml of the hydrolyzed resin sample into the third flask.

6.7 Pipet 10.0 ml of Ehrlich's reagent into the flask for the blank and 5.0 ml into each of the other flasks. Dilute each flask to the mark with water. Mix, and allow to stand for 1 h. Filter each sample (but not the standard or

blank) through a fine-texture, retentive paper. Minimize evaporation by using a receiver that fits snugly around the funnel stem and by covering the funnel with a watch glass. Discard the first 10 ml of filtrate.

6.8 Transfer the blank solution, the standard, and the filtered sample solution to 1.0-cm absorption cells and place in the spectrophotometer. Allow 10 min for temperature equilibrium. Measure the absorbance at 420 nm using a slit width of 0.15 mm.

6.9 Replace the solutions in the standard and sample cells with blank solution and repeat the 10-min equilibration period. Measure the absorbance of the solution in each cell so as to obtain the cell corrections. Apply these corrections to the standard and sample readings.

7. Calculation

7.1 Calculate the percentage of urea as follows:

$$\text{Urea, percent} = (A_s U \times 25) / A_u W$$

where:

A_s = corrected absorbance of the unknown resin sample,

U = grams of urea in 200 ml of standard solution,

A_u = corrected absorbance of the standard urea solution, and

W = original sample weight of resin solution in grams.

8. Report

8.1 Report the percentage of urea in the resin solution to the nearest 0.1 percent.

9. Precision and Accuracy^{*}

9.1 *Repeatability*—The average difference between two results (each the average of duplicate determinations) obtained by the same analyst, should approximate 0.2 percent, absolute. Two such results should be considered suspect (95 percent confidence level) if they differ by more than 0.5 percent, absolute.

9.2 *Reproducibility*—The average difference between two such results, obtained by different analysts in different laboratories,

^{*}For a tabulation of experimental data, see Appendix II to Report of Committee D-1, *Proceedings*, ASTEA, Am. Soc. Testing Mats., Vol. 60 (1960).

should approximate 0.4 percent, absolute. Two such values should be considered suspect if they differ by more than 1.0 percent, absolute.

9.3 *Accuracy*—The determined values for urea content averaged 0.2 percent (absolute) higher than the expected values based on the nitrogen content of the urea resin solution. This was true for all levels of urea content.

NOTE 2—The estimates of precision and accuracy given in Section 9 are based on an interlaboratory study on resin solutions containing 24, 12, and 0 percent urea, supplied by each of three manufacturers. Each of six laboratories analyzed two complete sets assigned randomly, with a single analyst performing duplicate determinations and repeating approximately one week later, for a total of 144 determinations.

By publication of this standard no position is taken with respect to the validity of any patent rights in connection therewith, and the American Society for Testing and Materials does not undertake to insure anyone utilizing the standard against liability for infringement of any Letters Patent nor assume any such liability.

Doseamento de melamina (por HPLC) em resíduos da produção de resinas melamínicas e ureicas - Lamas 1, 2 e 3

Equipamento: Bomba de gradiente LaChrom L-7100 (Merck-Hitachi)
Detector de díodos LaChrom L-7450A (Merck-Hitachi)
Software de aquisição D-7000 HSM (Merck-Hitachi)

Condições operatórias

Coluna: LiChrospher 60 RP - Select B (pré-coluna LiChrospher 100 RP-18)
Fase móvel: A - Solução aquosa de acetato de sódio 0,5 mM, pH = 4,97 (com HCl 1M)
B - Acetonitrilo: A (80:20 (v/v))
Regime isocrático: 90 % A, 10 % B; Q = 1,2 mL/min
Tempo de aquisição: 10 min; l = 223 nm

1. Determinação da curva de calibração correspondente a melamina pura

Amostra *	C (mg/L)	Área
Padrão 1	3,00	98504
Padrão 1	3,00	98424
Padrão 2	7,50	170468
Padrão 2	7,50	175748
Padrão 3	18,75	361072
Padrão 3	18,75	362388
Padrão 4	37,50	683866
Padrão 4	37,50	682498
Padrão 5	75,00	1316094
Padrão 5	78,00	1314360

* Soluções padrão de melamina sem hidrólise

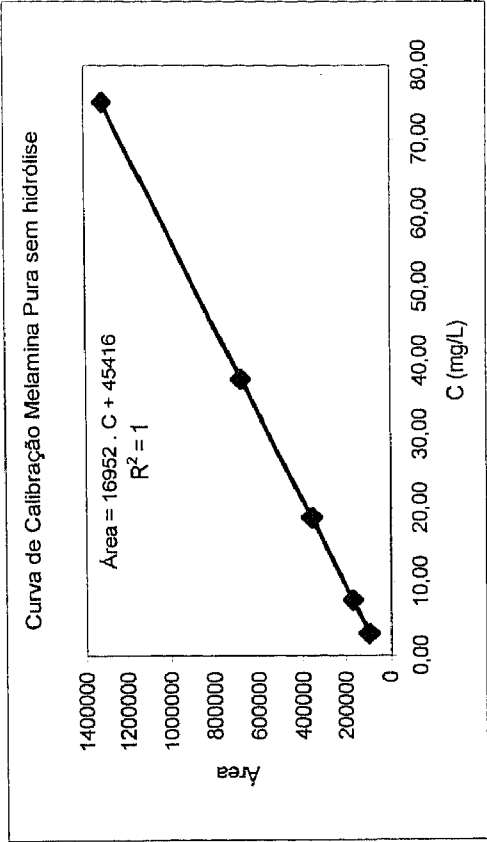


Figura C.1 - Curva de calibração de melamina pura (sem hidrólise)

2. Determinação do teor de melamina nas lamas

Amostra	Área	Conc. Esp. (mg/L)	Conc. Obt. (mg/L)	Conc. média (mg/L)	Desvio padrão	CV (%)	% Melamina na Lama *
Mel. c/hidrólise	163912	7,5	6,93				
Mel. c/hidrólise	167922	7,5	7,17	7,05	0,168	2,38	93,99
Lama 1 Hid. 01	584990	?	31,82				
Lama 1 Hid. 01	584672	?	31,8	31,81	0,013	0,04	4,51
Lama 1 Hid. 02	619218	?	33,84				
Lama 1 Hid. 02	618200	?	33,78	33,81	0,043	0,13	4,8
Lama 2 Hid. 01	72396	?	4,2				
Lama 2 Hid. 01	70922	?	4,12	4,16	0,059	1,41	0,59
Lama 2 Hid. 02	74536	?	4,32				
Lama 2 Hid. 02	74192	?	4,3	4,31	0,014	0,32	0,61
Lama 3 Hid. 01	453068	?	240,19				
Lama 3 Hid. 01	460062	?	244,32	242,26	2,923	1,21	34,37
Lama 3 Hid. 02	470692	?	250,61				
Lama 3 Hid. 02	466964	?	248,4	249,5	1,558	0,62	35,39

* a percentagem de melamina na lama foi calculada admitindo que a massa de lama sujeita a hidrólise foi de 0,1500 g, o que corresponde a uma concentração inicial de lama de 750 mg/L, de acordo com a expressão:

$$\% \text{ Melamina na lama} = (\text{Conc. melamina} / \text{Conc. lama}) / 0,9399 * 100$$

C.2 ESPECIFICAÇÕES DAS RESINAS MELAMÍNICAS E UREICAS

Foram realizados ensaios preliminares com resinas melamínicas e ureicas, de modo a comparar a sua eficiência de remoção de cor com a das lamas residuais (resultantes da sua produção). As especificações das resinas utilizadas, cedidas pela Euroresinas, são apresentadas a seguir.

PRODUTO: RESINA MELAMÍNICA**DESIGNAÇÃO COMERCIAL: R235****1. TIPO**

Resina melamínica modificada.

2. APLICAÇÕES

Impregnação de papéis decorativos.

3. ESPECIFICAÇÕES

Aspecto - Límpido cristalino.

pH [ISO 6353/1 - M. G. 31.1 (1982)] - $9,5 \pm 0,5$

Viscosidade [DIN 53211 (1987)] - 16 ± 2 s

Densidade [ISO 649/2 (1981)] - $1,245 \pm 0,010$

Gel time (Mét. I-03-006) - 45 ± 15 min

Teor em sólidos (Mét. I-03-008) (1g/2h/120 °C) - 56 ± 1 %

Tolerância à água (Mét. I-03-001) - 200 ± 40 %

Estabilidade (a 25 °C) - superior a 10 dias

PRODUTO: RESINA UREICA

DESIGNAÇÃO COMERCIAL: R345

1. TIPO

Resina ureica em solução aquosa.

2. APLICAÇÕES

Fabrico de aglomerado de madeira, contraplacados, lamelados e folheados.

Indústria de mobiliário e carpintaria.

Colagem de "laminado" de aglomerado de cortiça.

Fabrico de discos abrasivos.

3. ESPECIFICAÇÕES

Aspecto - Branco leitoso.

pH [ISO 6353/1 - M. G. 31.1 (1982)] – $8,0 \pm 0,5$

Viscosidade [ISO 2555 (1974)] - 250 ± 100 mPa.s

Densidade [ISO 649/2 (1981)] – $1,270 \pm 0,010$

Reactividade (Mét. I-03-002) - 45 ± 10 s

Teor em sólidos (Mét. I-03-008) (2g/3h/120 °C) - 63 ± 1 %

Índice de refração [ISO 6353/1 - M. G. 27 (1982)] – $1,465 \pm 0,005$

Tempo de armazenagem (a 25 °C) - cerca de 30 dias.

ANEXO D – RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objectivo de avaliar as potencialidades de diversos materiais como adsorventes de corantes têxteis, realizaram-se ensaios preliminares com vários sistemas "solução de corante/adsorvente", cujos resultados constam das tabelas D.1 a D.20. Os corantes estudados aparecem designados pelas seguintes iniciais:

- CR1 – corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E
- CR2 – corante reactivo Laranja Brilhante Sumifix 3R Especial
- CD1 – corante directo Verde Solophenyle BLE 155%
- CD2 – corante directo Turquesa Solophenyle BRLE 400%
- CC – corante catiónico Azul Astrazon FGRL 200%
- CM – corante metal-complexo Azul Lanaset 2R

De salientar que aos ensaios em branco realizados com os corantes acima mencionados foram atribuídas as mesmas designações acrescidas da letra "b" (CR1b, por exemplo).

Aos valores das absorvâncias que constam das tabelas, e que dizem respeito aos ensaios com os diversos sistemas "solução de corante/adsorvente", foi descontada a absorvância conferida pelo adsorvente quando em contacto com água destilada nas mesmas condições de operação que os ensaios propriamente ditos.

D.1 ADSORVENTE: LAMA 1

Tabela D.1 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 1 (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,6	1,111	1	5,67E-02	0
CR1b	0	6,7	0,927	2	1,49E-01	0
CCb	0	4,1	0,454	5	5,21E-02	0
CMb	0	5,1	0,464	1	5,18E-02	0
CD1/adsorvente	0,50	7,1	0,308	1	1,57E-02	72,3
	1,00	7,3	0,029	1	1,48E-03	97,4
CR1/adsorvente	0,50	7,5	0,807	1	6,46E-02	56,6
	1,00	7,6	0,286	1	2,21E-02	85,2
CC/adsorvente	0,50	5,0	0,361	5	4,13E-02	20,7
	1,00	5,4	0,269	5	3,07E-02	41,1
CM/adsorvente	0,50	6,7	0,029	1	2,88E-03	94,4
	1,00	6,8	0,008	1	5,17E-04	99,0

Tabela D.2 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 1 (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,4	1,180	1	6,02E-02	0
CR1b	0	6,6	0,923	2	1,48E-01	0
CCb	0	4,1	0,454	5	5,21E-02	0
CMb	0	5,1	0,464	1	5,18E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,0	0,134	1	6,83E-03	88,7
	2,00	7,0	0,040	1	2,04E-03	96,6
CR1/adsorvente	1,00	7,1	0,354	1	2,77E-02	81,3
	2,00	7,1	0,084	1	5,66E-03	96,2
CC/adsorvente	1,00	5,4	0,415	5	4,76E-02	8,6
	2,00	5,9	0,365	5	4,18E-02	19,8
CM/adsorvente	1,00	6,7	0,025	1	2,43E-03	95,3
	2,00	6,9	0,003	1	Nd	100

Nd – não detectável

D.2 ADSORVENTE: LAMA 2

Tabela D.3 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 2 (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	7,0	0,233	5	5,94E-02	0
CR1b	0	6,7	0,899	1	7,21E-02	0
CCb	0	3,8	0,479	5	5,50E-02	0
CMb	0	5,0	0,472	1	5,27E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,5	0,097	5	2,47E-02	58,4
	2,00	7,6	0,048	5	1,22E-02	79,5
CR1/adsorvente	1,00	7,6	0,176	1	1,32E-02	81,7
	2,00	8,0	0,053	1	3,14E-03	95,6
CC/adsorvente	1,00	6,1	0,367	5	4,20E-02	23,6
	2,00	6,5	0,294	5	3,36E-02	38,9
CM/adsorvente	1,00	6,5	0,129	1	1,41E-02	73,2
	2,00	7,0	0,122	1	1,33E-02	74,8

Tabela D.4 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 2 (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	7,0	0,233	5	5,94E-02	0
CR1b	0	6,2	0,731	1	5,84E-02	0
CC1b	0	3,8	0,479	5	5,50E-02	0
CM1b	0	5,7	0,474	1	5,29E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,4	0,192	5	4,90E-02	17,5
	2,00	7,6	0,168	5	4,28E-02	27,9
CR1/adsorvente	1,00	6,9	0,640	1	5,10E-02	12,7
	2,00	7,2	0,580	1	4,61E-02	21,1
CC/adsorvente	1,00	5,4	0,394	5	4,52E-02	17,8
	2,00	5,6	0,396	5	4,54E-02	17,5
CM/adsorvente	1,00	6,8	0,395	1	4,40E-02	16,8
	2,00	7,2	0,346	1	3,85E-02	27,2

D.3 ADSORVENTE: LAMA 3

Tabela D.5 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 3 (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	7,2	1,175	1	5,99E-02	0
CD2b	0	7,0	0,661	2	5,13E-02	0
CR1b	0	7,3	0,376	5	1,47E-01	0
CR2b	0	7,0	0,592	2	5,07E-02	0
CCb	0	3,9	0,457	5	5,25E-02	0
CMb	0	5,7	0,455	1	5,07E-02	0
CD1/ adsorvente	2,00	4,2	0,028	1	1,89E-03	96,8
CD2/ adsorvente	2,00	4,2	0,020	1	6,29E-04	98,7
CR1/adsorvente	2,00	4,8	0,066	1	4,67E-03	96,8
CR2/adsorvente	2,00	5,0	0,510	1	2,18E-02	57,0
CC/adsorvente	2,00	4,0	0,394	5	4,52E-02	13,9
CM/adsorvente	2,00	3,8	0,001	1	Nd	100

Tabela D.6 – Eficiência de remoção de cor usando Lama 3 (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,8	0,210	5	5,36E-02	0
CD2b	0	6,7	0,258	5	4,96E-02	0
CR1b	0	7,2	0,433	5	1,71E-01	0
CR2b	0	6,8	0,242	5	5,15E-02	0
CCb	0	4,3	0,444	5	5,10E-02	0
CMb	0	5,7	0,455	1	5,07E-02	0
CD1/adsorvente	2,00	3,9	0,002	1	9,80E-05	99,8
CD2/adsorvente	2,00	3,9*	0,004	1	3,91E-06	100
CR1/adsorvente	2,00	4,8	0,035 **	5	8,35E-03	95,1
CR2/adsorvente	2,00	4,6	0,332	1	1,42E-02	72,4
CC/adsorvente	2,00	3,9	0,378	5	4,33E-02	15,1
CM/adsorvente	2,00	3,9	0,001	1	Nd	100

* valor fora da gama de pH para a qual é válida a curva de calibração

** o pH da solução foi corrigido para valores próximos de 7

Nd – não detectável

D.4 RESINA UREICA

Tabela D.7 – Eficiência de remoção de cor usando resina ureica (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,8	1,190	1	6,07E-02	0
CR1b	0	7,1	0,403	5	1,58E-01	0
CCb	0	4,0	0,500	5	5,75E-02	0
CMb	0	5,0	0,438	1	4,89E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	5,1	0,019	1	9,65E-04	98,4
CR1/adsorvente	1,00	5,7	0,183	5	6,87E-02	56,5
CC/adsorvente	1,00	4,0	0,396	5	4,54E-02	21,0
CM/adsorvente	1,00	5,0	0,120	1	1,31E-02	73,2

Tabela D.8 – Eficiência de remoção de cor usando resina ureica (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,8	1,190	1	6,07E-02	0
CR1b	0	7,1	0,403	5	1,58E-01	0
CCb	0	4,0	0,500	5	5,75E-02	0
CMb	0	5,0	0,438	1	4,89E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	4,1	0,380	1	2,17E-02	64,3
	2,00	3,9	0,636	1	3,61E-02	40,5
CR1/adsorvente	1,00	5,6	0,258	5	9,92E-02	37,2
	2,00	ensaio não realizado				
CC/adsorvente	1,00	4,0	0,405	5	4,64E-02	19,3
	2,00	3,5	0,396	5	4,54E-02	21,0
CM/adsorvente	1,00	5,0	0,286	1	3,18E-02	35,0
	2,00	4,7	0,162	1	1,78E-02	63,6

D.5 ADSORVENTE: RESINA MELAMÍNICA

Tabela D.9 – Eficiência de remoção de cor usando resina melamínica (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,8	1,190	1	6,07E-02	0
CR1b	0	7,1	0,410	5	1,61E-01	0
CC1b	0	4,0	0,500	5	5,75E-02	0
CM1b	0	5,0	0,472	1	5,28E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,6	1,190	1	6,07E-02	0
CR1/adsorvente	1,00	7,4	0,403	5	1,58E-01	1,9
CC/adsorvente	1,00	8,0	0,014	5	1,12E-03	98,1
CM/adsorvente	1,00	6,2	0,440	1	4,91E-02	7,0

Tabela D.10 – Eficiência de remoção de cor usando resina melamínica (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,8	1,190	1	6,07E-02	0
CR1b	0	7,1	0,410	5	1,61E-01	0
CC1b	0	4,0	0,500	5	5,75E-02	0
CM1b	0	5,0	0,472	1	5,28E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,2	1,170	1	5,97E-02	1,7
	2,00	ensaio não realizado				
CR1/adsorvente	1,00	7,3	0,403	5	1,58E-02	1,9
	2,00	ensaio não realizado				
CC/adsorvente	1,00	7,5	0,286	5	3,27E-02	43,1
	2,00	8,0	0,021	5	1,94E-03	96,6
CM/adsorvente	1,00	6,0	0,452	1	5,04E-02	4,5
	2,00	6,4	0,446	1	4,98E-02	5,7

D.6 ADSORVENTE: LAVA 1

Tabela D.11 - Eficiência de remoção de cor usando Lava 1 (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,4	0,239	5	6,10E-02	0
CD2b	0	6,5	0,278	5	5,35E-02	0
CR1b	0	6,0	0,184	5	6,91E-02	0
CR2b	0	6,9	0,255	5	5,43E-02	0
CCb	0	4,1	0,441	5	5,06E-02	0
CMb	0	4,7	0,458	1	5,11E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,7	0,236	5	6,02E-02	1,3
CD2/adsorvente	1,00	6,7	0,265	5	5,10E-02	4,7
CR1/adsorvente	1,00	7,8	0,186	5	-	SR
CR2/adsorvente	1,00	7,9	0,250	5	5,32E-02	2,0
CC/adsorvente	1,00	4,7	0,429	5	4,92E-02	2,8
CM/adsorvente	1,00	6,9	0,482	1	5,38E-02	SR

Tabela D.12 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 1 (fracção 2,00 – 2,83 mm)

GRANULOMETRIA: 2,00 – 2,83 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,1	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,5	0,278	5	5,35E-02	0
CR1b	0	6,4	0,517	1	4,09E-02	0
CR2b	0	6,9	0,255	5	5,43E-02	0
CCb	0	4,4	0,449	5	5,15E-02	0
CMb	0	6,1	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	3,00	7,5	0,224	5	5,71E-02	4,4
CD2/adsorvente	3,00	6,9	0,260	5	5,00E-02	6,5
CR1/adsorvente	3,00	7,4	0,531	1	-	SR
CR2/adsorvente	3,00	7,5	0,249	5	5,30E-02	2,4
CC/adsorvente	3,00	6,0	0,428	5	4,91E-02	4,7
CM/adsorvente	3,00	7,2	0,431	1	4,81E-02	6,8

SR – sem remoção de cor

D.7 ADSORVENTE: LAVA 2

Tabela D.13 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 2 (fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,4	0,244	5	6,22E-02	0
CD2b	0	6,4	0,265	5	5,10E-02	0
CR1b	0	6,0	0,896	1	7,18E-02	0
CR2b	0	7,1	0,254	5	5,40E-02	0
CCb	0	4,2	0,439	5	5,04E-02	0
CMb	0	5,0	0,457	1	5,10E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	7,6	0,234	5	5,97E-02	4,0
CD2/adsorvente	1,00	7,3	0,254	5	4,89E-02	4,1
CR1/adsorvente	1,00	7,9	0,949	1	-	SR
CR2/adsorvente	1,00	7,7	0,255	5	-	SR
CC/adsorvente	1,00	5,7	0,200	5	2,27E-02	55,0
CM/adsorvente	1,00	7,6	0,440	1	4,91E-02	3,7

Tabela D.14 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 2 (fracção 0,063 – 0,125 mm)

GRANULOMETRIA: 0,063 – 0,125 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,6	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,4	0,265	5	5,10E-02	0
CR1b	0	6,2	0,484	1	3,83E-02	0
CR2b	0	7,1	0,254	5	5,40E-02	0
CCb	0	4,5	0,441	5	5,06E-02	0
CMb	0	5,9	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	3,00	7,7	0,937	1	4,78E-02	19,9
CD2/adsorvente	3,00	8,4	0,246	5	4,73E-02	7,3
CR1/adsorvente	3,00	7,9	0,420	1	3,30E-02	13,8
CR2/adsorvente	3,00	7,9	0,254	5	5,40E-02	SR
CC/adsorvente	3,00	7,1	0,240	1	5,46E-03	89,2
CM/adsorvente	3,00	8,1	0,374	1	4,17E-02	19,2

SR – sem remoção de cor

Tabela D.15 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 2 (fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,6	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,4	0,265	5	5,10E-02	0
CR1b	0	6,2	0,484	1	3,83E-02	0
CR2b	0	7,1	0,254	5	5,40E-02	0
CCb	0	4,5	0,441	5	5,06E-02	0
CMb	0	5,9	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	2,00	7,7	0,216	5	5,51E-02	7,7
CD2/adsorvente	2,00	7,3	0,262	5	5,04E-02	1,2
CR1/adsorvente	2,00	7,5	0,451	1	3,56E-02	7,0
CR2/adsorvente	2,00	7,6	0,257	5	-	SR
CC/adsorvente	2,00	5,7	0,263	5	3,00E-02	40,7
CM/adsorvente	2,00	7,3	0,379	1	4,22E-02	18,2

Tabela D.16 – Eficiência de remoção de cor usando Lava 2 (fracção 2,00 – 2,83 mm)

GRANULOMETRIA: 2,00 – 2,83 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,1	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,4	0,265	5	5,10E-02	0
CR1b	0	6,1	0,234	5	5,97E-02	0
CR2b	0	7,1	0,254	5	5,40E-02	0
CCb	0	4,4	0,449	5	5,15E-02	0
CMb	0	6,1	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	3,00	7,1	0,221	5	5,64E-02	5,5
CD2/adsorvente	3,00	6,9	0,254	5	4,89E-02	4,2
CR1/adsorvente	3,00	7,4	0,458	1	3,61E-02	11,7
CR2/adsorvente	3,00	7,6	0,255	5	-	SR
CC/adsorvente	3,00	6,4	0,296	5	3,38E-02	34,4
CM/adsorvente	3,00	7,1	0,405	1	4,51E-02	12,6

SR – sem remoção de cor

D.8 ADSORVENTE: CINZAS DE CARVÃO + LAMAS DE ACETILENO

Tabela D.17 – Eficiência de remoção de cor usando cinzas de carvão + lamas de acetileno
(fracção 6,30 – 8,00 mm)

GRANULOMETRIA: 6,30 – 8,00 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,1	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,5	0,278	5	5,35E-02	0
CR1b	0	6,4	0,517	1	4,09E-02	0
CR2b	0	6,9	0,255	5	5,43E-02	0
CCb	0	4,4	0,449	5	5,15E-02	0
CMb	0	6,1	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	4,00	8,5	0,206 **	5	5,25E-02	12,1
CD2/adsorvente	4,00	8,8	0,244	5	4,69E-02	12,3
CR1/adsorvente	4,00	9,0	0,115 **	5	4,09E-02	SR
CR2/adsorvente	4,00	8,6	0,248	5	5,28E-02	2,8
CC/adsorvente	4,00	8,5	0,421	5	4,83E-02	6,2
CM/adsorvente	4,00	9,2	0,418	1	4,66E-02	9,7

** o pH da solução foi corrigido para valores próximos de 7

SR – sem remoção de cor

D.9 ADSORVENTE: CINZAS DE CARVÃO + LAMAS DE ACETILENO + GESSO

Tabela D.18 – Eficiência de remoção de cor usando cinzas de carvão + lamas de acetileno + gesso (fracção 2,00 – 2,83 mm)

GRANULOMETRIA: 2,00 – 2,83 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,1	0,234	5	5,97E-02	0
CD2b	0	6,5	0,278	5	5,35E-02	0
CR1b	0	6,4	0,517	1	4,09E-02	0
CR2b	0	6,9	0,255	5	5,43E-02	0
CCb	0	4,4	0,449	5	5,15E-02	0
CMb	0	6,1	0,462	1	5,16E-02	0
CD1/adsorvente	3,00	9,3	0,158 **	5	4,03E-02	32,5
CD2/adsorvente	3,00	9,2	0,232	5	4,46E-02	16,6
CR1/adsorvente	3,00	9,3	0,104 **	5	3,65E-02	10,8
CR2/adsorvente	3,00	9,2	0,241	5	5,12E-02	5,7
CC/adsorvente	3,00	9,3	0,382	5	4,38E-02	15,0
CM/adsorvente	3,00	9,2	0,361	1	4,02E-02	22,1

** o pH da solução foi corrigido para valores próximos de 7

D.10 ADSORVENTE: ESCÓRIAS DE INCINERAÇÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

Tabela D.19 – Eficiência de remoção de cor usando escórias de incineração de RSU
(fracção < 0,063 mm)

GRANULOMETRIA: < 0,063 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	6,2	0,242	5	6,17E-02	0
CD2b	0	6,2	0,262	5	5,04E-02	0
CR1b	0	6,7	0,387	5	1,52E-01	0
CR2b	0	6,8	0,238	5	5,06E-02	0
CCb	0	4,7	0,424	5	4,86E-02	0
CMb	0	5,8	0,440	1	4,91E-02	0
CD1/adsorvente	1,00	10,4	0,002 **	5	4,90E-04	99,2
CD2/adsorvente	1,00	10,5	0,004 **	5	1,95E-05	100
CR1/adsorvente	1,00	10,4	0,255 **	5	9,80E-02	35,5
CR2/adsorvente	1,00	10,5	0,230 **	5	4,89E-02	3,4
CC/adsorvente	1,00	10,4	0,225 **	5	2,56E-02	47,3
CM/adsorvente	1,00	10,4	0,018 **	5	8,21E-03	83,3

Tabela D.20 – Eficiência de remoção de cor usando escórias de incineração de RSU
(fracção 0,500 – 1,410 mm)

GRANULOMETRIA: 0,500 – 1,410 mm						
Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs	Factor de diluição	C (g/L)	Remoção de cor (%)
CD1b	0	5,8	0,210	5	5,36E-02	0
CD2b	0	5,7	0,258	5	4,96E-02	0
CR1b	0	7,2	0,433	5	1,71E-01	0
CR2b	0	6,8	0,242	5	5,15E-02	0
CCb	0	4,3	0,444	5	5,10E-02	0
CMb	0	5,7	0,455	1	5,08E-02	0
CD1/adsorvente	2,00	9,3	< 0,0	1	-	100
CD2/adsorvente	2,00	9,1	0,065	1	2,39E-03	95,2
CR1/adsorvente	2,00	9,2	0,168 **	10	1,25E-01	26,9
CR2/adsorvente	2,00	9,2	0,553	2	4,74E-02	8,0
CC/adsorvente	2,00	9,2	0,269 **	5	3,07E-02	39,8
CM/adsorvente	2,00	9,2	0,117	1	1,28E-02	74,8

** o pH da solução foi corrigido para valores próximos de 7

ANEXO E – ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

E.1 DETERMINAÇÃO DE TEMPOS DE EQUILÍBRIO

Tendo em vista o traçado das isotérmicas de adsorção dos sistemas “solução de corante/adsorvente” seleccionados, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio em cada sistema. Os resultados obtidos constam das tabelas E.1 a E.3.

E.1.1 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta”

Solução de corante:	Volume: 50 mL
Adsorvente:	Granulometria: 0,500 – 1,410 mm
	Massa: 0,5000 g

Tabela E.1 - Evolução do pH e da concentração de corante (C) ao longo do tempo

	pH	Δt (h)	Abs (660 nm)	Factor de dilução	C (g/L)
Solução-mãe	7,5	0,0	0,443	5	1,71E-01
Matraz 1	5,8	3,0	0,336	5	1,31E-01
Matraz 2	5,8	6,0	0,316	5	1,23E-01
Matraz 3	5,8	9,0	0,298	5	1,16E-01
Matraz 4	6,0	24,0	0,290	5	1,12E-01
Matraz 5	5,8	30,0	0,277	5	1,07E-01
Matraz 6	5,8	48,0	0,272	5	1,05E-01
Matraz 7	5,8	84,0	0,278	5	1,07E-01
Matraz 8	6,5	118,5	0,272	5	1,05E-01

E.1.2 Sistema “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta”

Solução de corante:	Volume: 50 mL
Adsorvente:	Granulometria: 0,500 – 1,410 mm
	Massa: 0,3000 g

Tabela E.2 – Evolução do pH e da concentração de corante ao longo do tempo

	pH	Δt (h)	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)
Solução-mãe	6,0	0,0	0,236	5	6,02E-02
Matraz 1	4,2	4,0	0,468	1	2,66E-02
Matraz 2	4,1	7,5	0,387	1	2,21E-02
Matraz 3	4,1	25,0	0,191	1	1,11E-02
Matraz 4	4,2	50,5	0,092	1	5,49E-03
Matraz 5	4,1	72,5	0,048	1	3,01E-03
Matraz 6	4,1	79,0	0,056	1	3,46E-03
Matraz 7	4,2	96,0	0,041	1	2,62E-03

E.1.3 Sistema “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta”

Solução de corante:	Volume: 50 mL
Adsorvente:	Granulometria: 0,500 – 1,410 mm Massa: 0,3000 g

Tabela E.3 – Evolução do pH e da concentração de corante ao longo do tempo

	pH	Δt (h)	Abs (625 nm)	Factor de diluição	C (g/L)
Solução-mãe	5,3	0,0	0,728	1	8,14E-02
Matraz 1	4,5	3,5	0,278	1	3,09E-02
Matraz 2	4,6	7,0	0,177	1	1,95E-02
Matraz 3	5,4	24,5	0,129	1	1,41E-02
Matraz 4	6,1	50,0	0,187	1	2,06E-02
Matraz 5	6,7	72,0	0,237	1	2,63E-02
Matraz 6	6,3	78,5	0,195	1	2,15E-02
Matraz 7	6,5	95,5	0,232	1	2,57E-02

E.2 ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

E.2.1 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta”

Tabela E.4 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m_{ads} (g)	pH	Abs (660 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CR1b	0	6,1	0,250	1	1,92E-02	-
CR2b	0	6,5	0,142	5	5,19E-02	-
CR3b	0	6,6	0,189	5	7,11E-02	-
CR4b	0	6,7	0,281	5	1,09E-01	-
CR5b	0	6,7	0,344	5	1,34E-01	-
CR6b	0	7,3	0,408	5	1,60E-01	-
CR7b	0	6,8	0,459	5	1,81E-01	-
CR8b	0	6,8	0,513	5	2,03E-01	-
CR9b	0	6,9	0,564	5	2,24E-01	-
CR10b	0	6,9	0,625	5	2,49E-01	-
CR11b	0	6,9	0,672	5	2,68E-01	-
CR1	0,5000	4,6	0,010	1	9,79E-05	1,91E-03
CR2	0,5001	4,6	0,012	1	2,61E-04	1,01E-02
CR3	0,5004	4,6	0,023	1	1,16E-03	1,04E-02
CR4	0,5007	5,0	0,098	1	7,28E-03	9,47E-03
CR5	0,5005	5,0	0,374	1	2,98E-02	9,27E-03
CR6	0,5013	5,5	0,148	5	5,68E-02	9,02E-03
CR7	0,5013	5,2	0,220	5	8,61E-02	9,19E-03
CR8	0,5013	5,2	0,279	5	1,10E-01	9,34E-03
CR9	0,5013	5,3	0,336	5	1,33E-01	1,03E-02
CR10	0,5011	5,3	0,393	5	1,57E-01	5,17E-03
CR11	0,5014	5,4	0,436	5	1,74E-01	6,99E-03



Tabela E.5 - Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a 50 ± 2 °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (660 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CR1b	0	7,0	0,263	5	1,01E-01	-
CR2b	0	7,2	0,381	5	1,49E-01	-
CR3b	0	7,2	0,425	5	1,67E-01	-
CR4b	0	7,3	0,502	5	1,99E-01	-
CR5b	0	7,4	0,347	10	2,71E-01	-
CR6b	0	7,5	0,401	10	3,15E-01	-
CR1	0,5010	5,6	0,018	1	2,85E-04	1,01E-02
CR2	0,5011	5,7	0,035	1	1,67E-03	1,47E-02
CR3	0,5004	5,7	0,097	1	6,72E-02	1,60E-02
CR4	0,5008	5,8	0,089	5	3,04E-02	1,68E-02
CR5	0,5006	5,9	0,214	5	8,13E-02	1,89E-02
CR6	0,5001	5,9	0,152	12,5	1,40E-01	1,75E-02

E.2.2 Sistema “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta”

Tabela E.6 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CD1b	0	6,2	0,599	1	3,06E-02	-
CD2b	0	6,5	0,225	5	5,74E-02	-
CD3b	0	6,6	0,349	5	8,90E-02	-
CD4b	0	6,6	0,430	5	1,10E-01	-
CD5b	0	6,6	0,467	5	1,19E-01	-
CD6b	0	6,6	0,492	5	1,25E-01	-
CD7b	0	6,7	0,293	10	1,49E-01	-
CD8b	0	6,7	0,628	5	1,60E-01	-
CD9b	0	6,7	0,710	5	1,81E-01	-
CD1	0,3005	4,1	0,009	1	8,16E-04	4,95E-03
CD2	0,3004	4,2	0,018	1	1,32E-03	9,33E-03
CD3	0,3007	4,3	0,120	1	7,06E-03	1,36E-02
CD4	0,3009	4,4	0,342	1	1,96E-02	1,50E-02
CD5	0,3010	4,4	0,432	1	2,46E-02	1,57E-02
CD6	0,3008	4,4	0,458	1	2,61E-02	1,65E-02
CD7	0,3005	4,5	0,857	1	4,85E-02	1,68E-02
CD8	0,3006	4,5	0,214	5	6,18E-02	1,64E-02
CD9	0,3008	4,5	0,274	5	7,86E-02	1,70E-02

Tabela E.7 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a 50 ± 2 °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CD1b	0	6,5	0,306	5	9,18E-02	-
CD2b	0	6,6	0,443	5	1,13E-01	-
CD3b	0	6,7	0,505	5	1,29E-01	-
CD4b	0	6,7	0,304	10	1,55E-01	-
CD5b	0	6,6	0,419	10	2,14E-01	-
CD6b	0	6,8	0,490	10	2,50E-01	-
CD7b	0	6,9	0,514	10	2,62E-01	-
CD8b	0	6,9	0,612	10	3,12E-01	-
CD1	0,3012	5,3	0,011	1	7,43E-04	1,51E-02
CD2	0,3015	5,4	0,014	1	9,04E-04	1,86E-02
CD3	0,3012	5,4	0,015	1	9,57E-04	2,12E-02
CD4	0,3006	5,5	0,029	1	1,71E-03	2,55E-02
CD5	0,3005	5,4	0,097	1	5,36E-03	3,47E-02
CD6	0,3007	5,5	0,476	1	2,57E-02	3,73E-02
CD7	0,3006	5,5	0,929	1	4,99E-02	3,53E-02
CD8	0,3006	5,6	0,337	5	9,12E-02	3,68E-02

E.2.3 Sistema “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta”

Tabela E.8 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (625 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CM1b	0	5,0	0,240	1	2,66E-02	-
CM2b	0	5,0	0,469	1	5,23E-02	-
CM3b	0	4,9	0,196	5	1,08E-01	-
CM4b	0	5,5	0,239	5	1,32E-01	-
CM5b	0	5,4	0,282	5	1,57E-01	-
CM6b	0	5,3	0,154	10	1,69E-01	-
CM7b	0	5,3	0,170	10	1,87E-01	-
CM8b	0	5,5	0,337	5	1,87E-01	-
CM9b	0	5,3	0,176	10	1,94E-01	-
CM10b	0	5,3	0,191	10	2,11E-01	-
CM11b	0	5,4	0,210	10	2,32E-01	-
CM12b	0	5,5	0,429	5	2,39E-01	-
CM13b	0	5,4	0,219	10	2,42E-01	-
CM14b	0	5,4	0,223	10	2,47E-01	-
CM15b	0	5,3	0,226	10	2,50E-01	-
CM16b	0	5,3	0,231	10	2,56E-01	-
CM17b	0	5,2	0,241	10	2,67E-01	-
CM18b	0	5,3	0,246	10	2,73E-01	-
CM19b	0	5,3	0,254	10	2,82E-01	-
CM20b	0	5,5	0,223	12,5	3,09E-01	-
CM1	0,3004	4,3	0,009	1	6,29E-04	4,32E-03
CM2	0,3010	4,3	0,018	1	1,64E-03	8,42E-03
CM3	0,3004	4,7	0,059	1	6,25E-03	1,70E-02
CM4	0,3014	4,4	0,069	1	7,37E-03	2,07E-02
CM5	0,3006	4,4	0,105	1	1,14E-02	2,41E-02
CM6	0,3012	4,4	0,139	1	1,52E-02	2,56E-02
CM7	0,3012	4,4	0,202	1	2,23E-02	2,74E-02
CM8	0,3013	4,5	0,214	1	2,37E-02	2,72E-02
CM9	0,3004	5,5	0,046	5	2,39E-02	2,83E-02
CM10	0,3014	4,5	0,248	1	2,75E-02	3,04E-02
CM11	0,3011	4,5	0,062	5	3,29E-02	3,31E-02
CM12	0,3001	4,4	0,314	1	3,49E-02	3,40E-02
CM13	0,3004	4,4	0,344	1	3,83E-02	3,40E-02
CM14	0,3006	4,4	0,346	1	3,85E-02	3,47E-02
CM15	0,3007	4,4	0,392	1	4,37E-02	3,43E-02
CM16	0,3006	4,4	0,400	1	4,46E-02	3,51E-02
CM17	0,3002	4,4	0,090	5	4,87E-02	3,64E-02
CM18	0,3003	4,4	0,093	5	5,04E-02	3,70E-02
CM19	0,3002	4,4	0,105	5	5,71E-02	3,74E-02
CM20	0,3006	4,7	0,060	12,5	7,95E-02	3,81E-02

Tabela E.9 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a 50 ± 2 °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (625 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CM1b	0	6,5	0,238	1	2,64E-02	-
CM2b	0	6,1	0,489	1	5,46E-02	-
CM3b	0	6,0	0,180	5	9,92E-02	-
CM4b	0	6,0	0,254	5	1,41E-01	-
CM5b	0	6,0	0,319	5	1,77E-01	-
CM6b	0	5,9	0,383	5	2,13E-01	-
CM7b	0	6,0	0,451	5	2,52E-01	-
CM8b	0	6,0	0,270	10	3,00E-01	-
CM9b	0	6,0	0,294	10	3,27E-01	-
CM1	0,3006	4,4	0,006	1	2,92E-04	4,34E-03
CM2	0,3006	4,5	0,010	1	7,42E-04	8,96E-03
CM3	0,3006	4,7	0,014	1	1,19E-03	1,63E-02
CM4	0,3011	4,8	0,022	1	2,09E-03	2,30E-02
CM5	0,3008	4,9	0,039	1	4,00E-03	2,88E-02
CM6	0,3010	5,0	0,062	1	6,59E-03	3,43E-02
CM7	0,3012	5,1	0,113	1	1,23E-02	3,97E-02
CM8	0,3009	5,1	0,224	1	2,48E-02	4,57E-02
CM9	0,3011	5,2	0,339	1	3,77E-02	4,80E-02

E.2.4 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 lavada”

Tabela E.10 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m _{ads} (g)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CR1b	0	6,8	0,079	10	5,26E-02	-
CR2b	0	6,7	0,161	10	1,19E-01	-
CR3b	0	6,7	0,269	10	2,07E-01	-
CR4b	0	6,8	0,362	10	2,83E-01	-
CR1	0,5000	5,6	0,081	1	5,42E-03	4,71E-03
CR2	0,5005	5,8	0,196	5	7,39E-02	4,54E-03
CR3	0,5014	6,1	0,407	5	1,60E-01	4,73E-03
CR4	0,5014	6,4	0,265	12,5	2,55E-01	2,79E-03

E.2.5 Sistema “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 lavada”

Tabela E.11 – Dados para o traçado da isotérmica a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m_{ads} (g)	pH	Abs (660 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CD1b	0	7,2	0,189	5	4,82E-02	-
CD2b	0	6,7	0,345	5	8,80E-02	-
CD3b	0	6,5	0,481	5	1,23E-01	-
CD4b	0	6,3	0,617	5	1,57E-01	-
CD1	0,3003	5,3	0,133	1	7,29E-03	6,81E-03
CD2	0,3005	5,5	0,686	1	3,70E-02	8,49E-03
CD3	0,3005	5,5	0,300	5	8,12E-02	6,90E-03
CD4	0,3003	5,5	0,446	5	1,20E-01	6,16E-03

E.2.5 Sistema “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 lavada”

Tabela E.12 – Dados para o traçado da isotérmica de adsorção a $20 \pm 0,1$ °C

Ensaio	m_{ads} (g)	pH	Abs (625 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CM1b	0	5,9	0,097	5	5,19E-02	-
CM2b	0	6,3	0,307	5	1,71E-01	-
CM3b	0	6,2	0,225	10	2,49E-01	-
CM4b	0	6,2	0,262	10	2,90E-01	-
CM1	0,3005	5,1	0,031	1	3,10E-03	8,13E-03
CM2	0,3014	5,6	0,125	5	6,83E-02	1,70E-02
CM3	0,3011	5,7	0,269	5	1,49E-01	1,65E-02
CM4	0,3005	5,6	0,339	5	1,89E-01	1,69E-02

E.3 INFLUÊNCIA DE PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO NAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO A $20 \pm 0,1$ °C

E.3.1 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 bruta”

Tabela E.13 – Influência do Cloreto de Sódio (NaCl)

Ensaio	m _{ads} (g)	C NaCl (g/L)	pH	Abs (660 nm)	Fator de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CR1b	0	10,5	6,3	0,048	10	2,73E-02	-
CR2b	0		6,6	0,097	10	6,72E-02	-
CR3b	0		6,8	0,154	10	1,14E-01	-
CR4b	0		7,0	0,243	10	1,86E-01	-
CR5b	0	14,0	6,4	0,046	10	2,41E-02	-
CR6b	0		6,6	0,094	10	6,48E-02	-
CR7b	0		6,7	0,151	10	1,11E-01	-
CR8b	0		6,9	0,236	10	1,80E-01	-
CR1	0,5004	10,5	5,4	0,011	1	Nd	-
CR2	0,5008		5,5	0,120	1	6,11E-03	5,85E-03
CR3	0,5008		5,5	0,112	5	3,97E-02	7,38E-03
CR4	0,5003		5,6	0,269	5	1,04E-01	8,25E-03
CR5	0,5007	14,0	5,4	0,002	1	Nd	-
CR6	0,5008		5,5	0,111	1	7,86E-03	5,68E-03
CR7	0,5009		5,5	0,103	5	3,61E-02	7,50E-03
CR8	0,5010		5,7	0,247	5	9,47E-02	8,56E-03

Nd – não detectável

E.3.2 Sistema “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3 bruta”

Tabela E.14 - Influência do Cloreto de Sódio (NaCl)

Ensaio	m _{ads} (g)	C NaCl (g/L)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CD1b	0	0,50	6,0	0,128	10	6,53E-02	-
CD2b	0		6,0	0,177	10	9,03E-02	-
CD3b	0		6,2	0,248	10	1,26E-01	-
CD4b	0		6,3	0,298	10	1,52E-01	-
CD5b	0	6,50	5,7	0,121	10	6,17E-02	-
CD6b	0		5,8	0,168	10	8,57E-02	-
CD7b	0		6,0	0,233	10	1,19E-01	-
CD8b	0		6,1	0,279	10	1,42E-01	-
CD9b	0	12,50	5,7	0,116	10	5,91E-02	-
CD10b	0		5,8	0,166	10	8,47E-02	-
CD11b	0		5,9	0,227	10	1,16E-01	-
CD12b	0		6,0	0,273	10	1,39E-01	-
CD1	0,3009	0,50	4,4	0,007	1	7,03E-04	1,07E-02
CD2	0,30004		4,4	0,032	1	2,11E-03	1,47E-02
CD3	0,3010		4,5	0,376	1	2,15E-02	1,74E-02
CD4	0,3007		4,5	0,778	1	4,41E-02	1,79E-02
CD5	0,3004	6,50	5,1	0,028	1	1,65E-03	9,99E-03
CD6	0,3009		5,1	0,154	1	8,41E-03	1,28E-02
CD7	0,3010		5,4	0,709	1	3,82E-02	1,34E-02
CD8	0,30008		5,3	0,867	1	4,67E-02	1,59E-02
CD9	0,3010	12,50	5,2	0,053	1	3,00E-03	9,33E-03
CD10	0,3002		5,3	0,185	1	1,01E-02	1,24E-02
CD11	0,3009		5,3	0,462	1	2,49E-02	1,51E-02
CD12	0,3009		5,3	0,718	1	3,87E-02	1,67E-02

Tabela E.15 - Influência do Agente de Igualização Albatex PON conc.

Ensaio	m _{ads} (g)	C Albatex PON conc. (g/L)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CD1b	0	0,05	6,5	0,130	10	6,63E-02	-
CD2b	0		6,6	0,179	10	9,13E-02	-
CD3b	0		6,8	0,250	10	1,28E-01	-
CD4b	0		6,7	0,302	10	1,54E-01	-
CD5b	0	0,25	7,1	0,123	10	6,27E-02	-
CD6b	0		6,8	0,173	10	8,92E-02	-
CD7b	0		6,5	0,244	10	1,24E-01	-
CD8b	0		6,4	0,295	10	1,50E-01	-
CD1	0,3004	0,05	4,5	0,109	1	6,44E-03	9,96E-03
CD2	0,3008		4,5	0,304	1	1,74E-02	1,23E-02
CD3	0,3003		4,5	0,165	5	4,80E-02	1,32E-02
CD4	0,3008		4,5	0,280	5	8,03E-02	1,23E-02
CD5	0,3005	0,25	4,5	0,118	1	6,95E-03	9,28E-03
CD6	0,3007		4,6	0,243	1	1,40E-02	1,23E-02
CD7	0,3006		4,6	0,136	5	3,98E-02	1,41E-02
CD8	0,3005		4,6	0,222	5	6,40E-02	1,44E-02

E.3.2 Sistema “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3 bruta”

Tabela E.16 - Influência do Agente de Igualização Albégal SET

Ensaio	m _{ads} (g)	C Albégal SET (g/L)	pH	Abs (625 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	q (g corante / g adsorvente)
CM1b	0	0,50	6,2	0,040	10	4,11E-02	-
CM2b	0		6,4	0,119	10	1,30E-01	-
CM3b	0		6,3	0,189	10	2,09E-01	-
CM4b	0		6,3	0,265	10	2,94E-01	-
CM1	0,3006	0,50	4,3	0,214	1	2,37E-02	2,91E-03
CM2	0,3007		4,4	0,059	10	6,25E-02	1,12E-02
CM3	0,3004		4,5	0,103	10	1,12E-01	1,61E-02
CM4	0,3003		4,6	0,156	10	1,72E-01	2,04E-02

ANEXO F - ENSAIOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO

F.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS ENSAIOS REALIZADOS EM COLUNA

F.1.1 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3” a 20 °C

Condições operatórias

Alimentação

pH = 6,7

Abs (660 nm) = 0,244 (diluição 1:10)

$C_E = 1,87E-01$ g/L

$Q = 1,85$ mL/min

Leito

$L = 17,0$ cm

$V = 53,38$ cm³

$m_{ads} = 21,900$ g

$\varepsilon = 0,663$

$\tau = 1140$ s

Tabela F.1 – Resultados do ensaio em contínuo realizado em coluna de adsorção

t (min) (cronómetro)	Δt (min)	Abs (660 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	$\theta = t/\tau$	C/C_E
0:00	0,00	0,000	1	Nd	0,00	0,00E+00
13:40	13,67	0,001	1	Nd	0,72	0,00E+00
26:50	26,83	0,001	1	Nd	1,41	0,00E+00
45:00	45,00	0,001	1	Nd	2,37	0,00E+00
0:00	60,00	0,001	1	Nd	3,16	0,00E+00
14:00	74,00	0,002	1	Nd	3,89	0,00E+00
25:00	85,00	0,002	1	Nd	4,47	0,00E+00
45:30	105,50	0,003	1	Nd	5,55	0,00E+00
55:00	115,00	0,009	1	1,63E-05	6,05	8,72E-05
58:00	118,00	0,014	1	4,24E-04	6,21	2,27E-03
0:00	120,00	0,020	1	9,13E-04	6,32	4,88E-03
2:00	122,00	0,025	1	1,32E-03	6,42	7,07E-03
4:00	124,00	0,035	1	2,14E-03	6,53	1,14E-02
6:00	126,00	0,046	1	3,03E-03	6,63	1,62E-02

8:00	128,00	0,058	1	4,01E-03	6,74	2,15E-02
10:00	130,00	0,073	1	5,24E-03	6,84	2,80E-02
12:00	132,00	0,088	1	6,46E-03	6,95	3,45E-02
14:00	134,00	0,107	1	8,01E-03	7,05	4,28E-02
16:00	136,00	0,125	1	9,48E-03	7,16	5,07E-02
18:00	138,00	0,145	1	1,11E-02	7,26	5,94E-02
20:30	140,50	0,229	1	1,80E-02	7,39	9,60E-02
22:00	142,00	0,052	5	1,76E-02	7,47	9,42E-02
24:00	144,00	0,058	5	2,01E-02	7,58	1,07E-01
26:00	146,00	0,066	5	2,33E-02	7,68	1,25E-01
28:00	148,00	0,074	5	2,66E-02	7,79	1,42E-01
30:00	150,00	0,083	5	3,03E-02	7,89	1,62E-01
32:00	152,00	0,091	5	3,35E-02	8,00	1,79E-01
34:00	154,00	0,099	5	3,68E-02	8,11	1,97E-01
36:00	156,00	0,11	5	4,13E-02	8,21	2,21E-01
38:00	158,00	0,119	5	4,49E-02	8,32	2,40E-01
40:00	160,00	0,126	5	4,78E-02	8,42	2,56E-01
42:00	162,00	0,136	5	5,19E-02	8,53	2,77E-01
45:00	165,00	0,150	5	5,76E-02	8,68	3,08E-01
48:00	168,00	0,164	5	6,33E-02	8,84	3,38E-01
51:00	171,00	0,179	5	6,94E-02	9,00	3,71E-01
54:00	174,00	0,191	5	7,43E-02	9,16	3,97E-01
57:00	177,00	0,205	5	8,00E-02	9,32	4,28E-01
59:00	179,00	0,213	5	8,33E-02	9,42	4,45E-01
1:00	181,00	0,221	5	8,41E-02	9,53	4,50E-01
3:00	183,00	0,211	5	8,01E-02	9,63	4,28E-01
5:00	185,00	0,232	5	8,86E-02	9,74	4,74E-01
8:00	188,00	0,141	10	1,03E-01	9,89	5,51E-01
11:00	191,00	0,143	10	1,05E-01	10,05	5,60E-01
14:00	194,00	0,153	10	1,13E-01	10,21	6,04E-01
17:00	197,00	0,159	10	1,18E-01	10,37	6,30E-01
20:00	200,00	0,166	10	1,23E-01	10,53	6,60E-01
23:00	203,00	0,170	10	1,27E-01	10,68	6,78E-01
26:00	206,00	0,178	10	1,33E-01	10,84	7,12E-01
29:00	209,00	0,185	10	1,39E-01	11,00	7,43E-01
33:00	213,00	0,189	10	1,42E-01	11,21	7,60E-01
37:00	217,00	0,197	10	1,49E-01	11,42	7,95E-01
41:00	221,00	0,204	10	1,54E-01	11,63	8,26E-01
46:00	226,00	0,212	10	1,61E-01	11,89	8,61E-01
50:00	230,00	0,215	10	1,63E-01	12,11	8,74E-01
54:00	234,00	0,221	10	1,68E-01	12,32	9,00E-01
59:00	239,00	0,224	10	1,71E-01	12,58	9,13E-01
5:00	245,00	0,230	10	1,76E-01	12,89	9,39E-01
10:00	250,00	0,237	10	1,81E-01	13,16	9,70E-01
15:00	255,00	0,241	10	1,85E-01	13,42	9,87E-01
20:00	260,00	0,245	10	1,88E-01	13,68	1,00E+00
25:00	265,00	0,248	10	1,90E-01	13,95	1,02E+00

30:00	270,00	0,249	10	1,91E-01	14,21	1,02E+00
37:00	277,00	0,251	10	1,93E-01	14,58	1,03E+00
46:00	286,00	0,254	10	1,95E-01	15,05	1,04E+00
3:00	303,00	0,257	10	1,98E-01	15,95	1,06E+00
18:00	318,00	0,255	10	1,96E-01	16,74	1,05E+00
31:00	331,00	0,255	10	1,96E-01	17,42	1,05E+00
46:00	346,00	0,252	10	1,94E-01	18,21	1,03E+00
1:00	361,00	0,247	10	1,89E-01	19,00	1,01E+00
52:00	412,00	0,240	10	1,84E-01	21,68	9,83E-01
50:00	470,00	0,238	10	1,82E-01	24,74	9,74E-01
32:00	512,00	0,237	10	1,81E-01	26,95	9,70E-01
46:30	526,50	0,235	10	1,80E-01	27,71	9,61E-01

Não foi possível acompanhar continuamente a evolução do pH à saída da coluna, tendo-se efectuado medições pontuais que permitiram concluir que até aos primeiros 179 minutos o pH se situava próximo de 4,4, subindo posteriormente para valores próximos de 6.

F.1.2 Sistema “Directo Verde Solophenyle BLE 155% / Lama 3” a 20 °C

Condições operatórias	
<u>Alimentação</u>	<u>Leito</u>
pH = 6,4	L = 17,0 cm
Abs (620 nm) = 0,247 (diluição 1:5)	V = 53,38 cm ³
C _E = 6,30E-02 g/L	m _{ads} = 22,375 g
Q = 1,85 mL/min	ε = 0,663
	τ = 1140 s

Tabela F.2 – Resultados do ensaio em contínuo realizado em coluna de adsorção

t (min) (cronómetro)	Δt (min)	pH	Abs (620 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	θ = t/τ	C/C _E
0:00	0,00	-	0,000	1	0,00E+00	0,00	0,00E+00
6:00	6,00	-	0,000	1	0,00E+00	0,31	0,00E+00
15:00	15,00	-	0,000	1	0,00E+00	0,79	0,00E+00
40:00	40,00	-	0,001	1	3,66E-04	2,10	5,81E-03
0:00	60,00	-	0,001	1	3,66E-04	3,15	5,81E-03
26:00	86,00	-	0,001	1	3,66E-04	4,51	5,81E-03
50:00	110,00	-	0,002	1	4,22E-04	5,77	6,70E-03
10:00	130,00	-	0,002	1	4,22E-04	6,82	6,70E-03
30:00	150,00	-	0,002	1	4,22E-04	7,87	6,70E-03
0:00	180,00	-	0,002	1	4,22E-04	9,44	6,70E-03
30:00	210,00	-	0,003	1	4,78E-04	11,01	7,59E-03
0:35	240,58	-	0,003	1	4,78E-04	12,62	7,59E-03
15:15	255,25	-	0,003	1	4,78E-04	13,39	7,59E-03
30:30	270,50	-	0,005	1	5,91E-04	14,19	9,38E-03
40:00	280,00	-	0,008	1	7,60E-04	14,69	1,21E-02
50:00	290,00	-	0,010	1	8,72E-04	15,21	1,38E-02
55:00	295,00	-	0,012	1	9,85E-04	15,47	1,56E-02
0:00	300,00	-	0,013	1	1,04E-03	15,73	1,65E-02
10:00	310,00	-	0,020	1	1,43E-03	16,26	2,28E-02
15:30	315,50	-	0,035	1	2,28E-03	16,55	3,62E-02
20:00	320,00	-	0,031	1	2,05E-03	16,78	3,26E-02

30:00	330,00	4,5	0,039	1	2,50E-03	17,31	3,97E-02
40:00	340,00	4,3	0,054	1	3,35E-03	17,83	5,31E-02
50:00	350,00	4,3	0,066	1	4,02E-03	18,36	6,39E-02
55:00	355,00	4,2	0,070	1	4,25E-03	18,62	6,74E-02
0:00	360,00	4,2	0,079	1	4,75E-03	18,88	7,55E-02
10:00	370,00	4,2	0,098	1	5,82E-03	19,41	9,24E-02
23:00	383,00	4,2	0,124	1	7,29E-03	20,09	1,16E-01
25:00	385,00	4,2	0,130	1	7,62E-03	20,19	1,21E-01
30:00	390,00	4,3	0,140	1	8,19E-03	20,45	1,30E-01
33:00	393,00	4,3	0,145	1	8,47E-03	20,61	1,34E-01
35:00	395,00	4,3	0,149	1	8,69E-03	20,72	1,38E-01
40:00	400,00	4,3	0,160	1	9,31E-03	20,98	1,48E-01
45:00	405,00	4,3	0,168	1	9,76E-03	21,24	1,55E-01
51:00	411,00	4,3	0,181	1	1,05E-02	21,56	1,67E-01
55:00	415,00	4,3	0,190	1	1,10E-02	21,77	1,75E-01
0:00	420,00	4,3	0,200	1	1,16E-02	22,03	1,84E-01
5:00	425,00	4,3	0,212	1	1,22E-02	22,29	1,94E-01
15:00	435,00	4,3	0,238	1	1,37E-02	22,81	2,17E-01
25:00	445,00	4,3	0,266	1	1,53E-02	23,34	2,43E-01
35:00	455,00	4,3	0,290	1	1,66E-02	23,86	2,64E-01
45:00	465,00	4,3	0,316	1	1,81E-02	24,39	2,87E-01
55:00	475,00	4,3	0,341	1	1,95E-02	24,91	3,09E-01
5:10	485,17	4,3	0,367	1	2,10E-02	25,45	3,33E-01
16:00	496,00	4,3	0,393	1	2,24E-02	26,01	3,56E-01
25:00	505,00	4,2	0,418	1	2,38E-02	26,49	3,78E-01
35:00	515,00	4,2	0,436	1	2,48E-02	27,01	3,94E-01
45:00	525,00	4,2	0,462	1	2,63E-02	27,53	4,18E-01
0:00	540,00	4,2	0,494	1	2,81E-02	28,32	4,46E-01
15:00	555,00	4,2	0,526	1	2,99E-02	29,11	4,75E-01
30:00	570,00	4,2	0,560	1	3,18E-02	29,90	5,05E-01
22:00	622,00	4,2	0,625	1	3,55E-02	32,62	5,63E-01
30:00	630,00	4,2	0,661	1	3,75E-02	33,04	5,95E-01
40:20	640,33	4,2	0,680	1	3,86E-02	33,58	6,12E-01
50:00	650,00	4,2	0,693	1	3,93E-02	34,09	6,24E-01
0:00	660,00	4,2	0,718	1	4,07E-02	34,62	6,46E-01
5:40	665,67	4,2	0,729	1	4,13E-02	34,91	6,56E-01
12:00	672,00	4,2	0,739	1	4,19E-02	35,24	6,65E-01
20:00	680,00	4,2	0,756	1	4,29E-02	35,66	6,80E-01
30:00	690,00	4,3	0,771	1	4,37E-02	36,19	6,94E-01
40:00	700,00	4,3	0,785	1	4,45E-02	36,71	7,06E-01
50:00	710,00	4,3	0,797	1	4,52E-02	37,24	7,17E-01
0:00	720,00	4,3	0,814	1	4,61E-02	37,76	7,32E-01
16:00	736,00	4,3	0,831	1	4,71E-02	38,60	7,47E-01
45:00	765,00	4,3	0,887	1	5,02E-02	40,12	7,97E-01
55:00	775,00	4,3	0,905	1	5,12E-02	40,65	8,13E-01
0:00	780,00	4,3	0,198	5	5,73E-02	40,91	9,09E-01
10:00	790,00	4,3	0,203	5	5,87E-02	41,43	9,31E-01

22:00	802,00	4,3	0,204	5	5,89E-02	42,06	9,36E-01
25:00	805,00	4,3	0,204	5	5,89E-02	42,22	9,36E-01
40:00	820,00	4,3	0,208	5	6,01E-02	43,01	9,53E-01
25:00	865,00	4,3	0,216	5	6,23E-02	45,37	9,89E-01
50:00	890,00	4,3	0,219	5	6,32E-02	46,68	1,00E+00
8:00	908,00	4,3	0,223	5	6,43E-02	47,62	1,02E+00

F.1.3 Sistema “Metal-complexo Azul Lanaset 2R / Lama 3” a 20 °C

Condições operatórias	
<u>Alimentação</u>	<u>Leito</u>
pH = 6,7	L = 16,8 cm
Abs (625 nm) = 0,742	V = 52,75 cm ³
C _E = 8,30E-02 g/L	m _{ads} = 23,270 g
Q = 1,85 mL/min	ε = 0,663
	τ = 1128 s

Tabela F.3 – Resultados do ensaio em contínuo realizado em coluna de adsorção

t (min) (cronómetro)	Δt (min)	Abs (625 nm)	C (g/L)	θ = t/τ	C/C _E
0:00	0,00	0,000	0,00E+00	0,00	0,00E+00
30:00	30,00	0,000	0,00E+00	1,60	0,00E+00
45:00	45,00	0,000	0,00E+00	2,39	0,00E+00
0:00	60,00	0,000	0,00E+00	3,19	0,00E+00
45:00	105,00	0,000	0,00E+00	5,59	0,00E+00
0:00	120,00	0,000	0,00E+00	6,38	0,00E+00
0:00	180,00	0,000	0,00E+00	9,57	0,00E+00
0:00	240,00	0,000	0,00E+00	12,77	0,00E+00
0:00	300,00	0,000	0,00E+00	15,96	0,00E+00
45:00	345,00	0,000	0,00E+00	18,35	0,00E+00
0:00	360,00	0,000	0,00E+00	19,15	0,00E+00
0:00	420,00	0,000	0,00E+00	22,34	0,00E+00
2:00	422,00	0,007	4,05E-04	22,45	4,88E-03
15:00	435,00	0,007	4,05E-04	23,14	4,88E-03
31:00	451,00	0,007	4,05E-04	23,99	4,88E-03
55:00	475,00	0,007	4,05E-04	25,27	4,88E-03
13:00	493,00	0,008	5,17E-04	26,22	6,23E-03
20:00	500,00	0,008	5,17E-04	26,60	6,23E-03
53:00	533,00	0,009	6,29E-04	28,35	7,58E-03
19:00	559,00	0,015	1,30E-03	29,73	1,57E-02
23:00	563,00	0,021	1,98E-03	29,95	2,38E-02

25:00	565,00	0,019	1,75E-03	30,05	2,11E-02
27:00	567,00	0,016	1,42E-03	30,16	1,71E-02
30:00	570,00	0,013	1,08E-03	30,32	1,30E-02
43:00	583,00	0,014	1,19E-03	31,01	1,44E-02
0:00	600,00	0,015	1,30E-03	31,91	1,57E-02
20:00	620,00	0,018	1,64E-03	32,98	1,98E-02
23:00	623,00	0,019	1,75E-03	33,14	2,11E-02
30:00	630,00	0,020	1,87E-03	33,51	2,25E-02
32:00	632,00	0,020	1,87E-03	33,62	2,25E-02
37:00	637,00	0,021	1,98E-03	33,88	2,38E-02
41:00	641,00	0,022	2,09E-03	34,10	2,52E-02
47:00	647,00	0,023	2,20E-03	34,41	2,65E-02
57:00	657,00	0,027	2,65E-03	34,95	3,20E-02
2:00	662,00	0,029	2,88E-03	35,21	3,47E-02
10:00	670,00	0,031	3,10E-03	35,64	3,74E-02
14:00	674,00	0,032	3,21E-03	35,85	3,87E-02
19:00	679,00	0,034	3,44E-03	36,12	4,14E-02
30:00	690,00	0,039	4,00E-03	36,70	4,82E-02
35:00	695,00	0,041	4,23E-03	36,97	5,09E-02
40:00	700,00	0,044	4,56E-03	37,23	5,50E-02
50:00	710,00	0,048	5,01E-03	37,77	6,04E-02
0:00	720,00	0,055	5,80E-03	38,30	6,99E-02
3:00	723,00	0,056	5,91E-03	38,46	7,12E-02
6:00	726,00	0,057	6,02E-03	38,62	7,26E-02
9:00	729,00	0,058	6,14E-03	38,78	7,39E-02
15:00	735,00	0,063	6,70E-03	39,10	8,07E-02
20:00	740,00	0,066	7,04E-03	39,36	8,48E-02
25:00	745,00	0,070	7,49E-03	39,63	9,02E-02
30:00	750,00	0,075	8,05E-03	39,89	9,70E-02
35:00	755,00	0,078	8,39E-03	40,16	1,01E-01
40:00	760,00	0,082	8,83E-03	40,43	1,06E-01
45:00	765,00	0,085	9,17E-03	40,69	1,11E-01
50:00	770,00	0,089	9,62E-03	40,96	1,16E-01
55:00	775,00	0,092	9,96E-03	41,22	1,20E-01
5:00	785,00	0,101	1,10E-02	41,76	1,32E-01
10:00	790,00	0,104	1,13E-02	42,02	1,36E-01
15:00	795,00	0,108	1,18E-02	42,29	1,42E-01
20:00	800,00	0,111	1,21E-02	42,55	1,46E-01
25:00	805,00	0,115	1,25E-02	42,82	1,51E-01
30:00	810,00	0,115	1,25E-02	43,09	1,51E-01
35:00	815,00	0,120	1,31E-02	43,35	1,58E-01
40:00	820,00	0,122	1,33E-02	43,62	1,61E-01
45:00	825,00	0,125	1,37E-02	43,88	1,65E-01
50:00	830,00	0,128	1,40E-02	44,15	1,69E-01
55:00	835,00	0,133	1,46E-02	44,41	1,76E-01
0:00	840,00	0,141	1,55E-02	44,68	1,86E-01
5:00	845,00	0,146	1,60E-02	44,95	1,93E-01

10:00	850,00	0,152	1,67E-02	45,21	2,01E-01
15:00	855,00	0,158	1,74E-02	45,48	2,09E-01
21:00	861,00	0,166	1,83E-02	45,80	2,20E-01
25:00	865,00	0,170	1,87E-02	46,01	2,26E-01
30:00	870,00	0,178	1,96E-02	46,28	2,36E-01
33:00	873,00	0,182	2,01E-02	46,44	2,42E-01
35:00	875,00	0,183	2,02E-02	46,54	2,43E-01
37:00	877,00	0,186	2,05E-02	46,65	2,47E-01
39:00	879,00	0,189	2,09E-02	46,76	2,51E-01
41:00	881,00	0,191	2,11E-02	46,86	2,54E-01
44:00	884,00	0,194	2,14E-02	47,02	2,58E-01
47:00	887,00	0,197	2,18E-02	47,18	2,62E-01
50:00	890,00	0,200	2,21E-02	47,34	2,66E-01
53:00	893,00	0,204	2,25E-02	47,50	2,72E-01
56:00	896,00	0,208	2,30E-02	47,66	2,77E-01
59:00	899	0,211	2,33E-02	47,82	2,81E-01
2:00	872	0,215	2,38E-02	46,38	2,87E-01
5:00	875	0,220	2,43E-02	46,54	2,93E-01
9:00	879	0,225	2,49E-02	46,76	3,00E-01
12:00	882	0,228	2,52E-02	46,91	3,04E-01
15:00	885	0,230	2,55E-02	47,07	3,07E-01
18:00	888	0,233	2,58E-02	47,23	3,11E-01
21:00	891	0,237	2,63E-02	47,39	3,16E-01
24:00	894	0,241	2,67E-02	47,55	3,22E-01
27:00	897	0,246	2,73E-02	47,71	3,29E-01
30:00	900	0,250	2,77E-02	47,87	3,34E-01
33:00	903	0,253	2,81E-02	48,03	3,38E-01
36:00	906	0,257	2,85E-02	48,19	3,43E-01
39:00	909	0,259	2,87E-02	48,35	3,46E-01
42:00	912	0,264	2,93E-02	48,51	3,53E-01
45:00	915	0,266	2,95E-02	48,67	3,56E-01
48:00	918	0,271	3,01E-02	48,83	3,62E-01
55:00	925	0,278	3,09E-02	49,20	3,72E-01
0:00	930	0,284	3,15E-02	49,47	3,80E-01
3:00	933	0,286	3,18E-02	49,63	3,83E-01
6:00	936	0,292	3,24E-02	49,79	3,91E-01
9:00	939	0,296	3,29E-02	49,95	3,96E-01
12:00	942	0,300	3,33E-02	50,11	4,02E-01
15:00	945	0,304	3,38E-02	50,27	4,07E-01
19:00	949	0,308	3,42E-02	50,48	4,12E-01
24:00	954	0,313	3,48E-02	50,74	4,19E-01
28:00	958	0,318	3,54E-02	50,96	4,26E-01
32:00	962	0,326	3,63E-02	51,17	4,37E-01
36:00	966	0,332	3,69E-02	51,38	4,45E-01
40:00	970	0,338	3,76E-02	51,60	4,53E-01
44:00	974	0,342	3,81E-02	51,81	4,59E-01
48:00	978	0,346	3,85E-02	52,02	4,64E-01

55:00	985	0,352	3,92E-02	52,39	4,72E-01
0:00	990	0,352	3,92E-02	52,66	4,72E-01
5:00	995	0,351	3,91E-02	52,93	4,71E-01
15:00	1005	0,354	3,94E-02	53,46	4,75E-01
25:00	1015	0,354	3,94E-02	53,99	4,75E-01
11:00	1061	0,385	4,29E-02	56,44	5,17E-01
20:00	1070	0,387	4,31E-02	56,91	5,19E-01
28:00	1078	0,395	4,40E-02	57,34	5,30E-01
31:00	1081	0,394	4,39E-02	57,50	5,29E-01
42:00	1092	0,401	4,47E-02	58,09	5,38E-01
50:00	1100	0,404	4,50E-02	58,51	5,42E-01
57:00	1107	0,407	4,54E-02	58,88	5,47E-01
22:44	1382	0,592	6,62E-02	73,51	7,97E-01
25:28	1385	0,605	6,76E-02	73,67	8,15E-01
28:24	1388	0,601	6,72E-02	73,83	8,09E-01
30:33	1390	0,602	6,73E-02	73,94	8,11E-01
32:50	1392	0,609	6,81E-02	74,04	8,20E-01
35:30	1395	0,606	6,77E-02	74,20	8,16E-01
37:58	1397	0,605	6,76E-02	74,31	8,15E-01
40:19	1400	0,609	6,81E-02	74,47	8,20E-01
42:48	1402	0,609	6,81E-02	74,57	8,20E-01
19:00	1679	0,644	7,20E-02	89,31	8,68E-01
28:00	1688	0,647	7,23E-02	89,79	8,72E-01
37:00	1697	0,656	7,34E-02	90,27	8,84E-01
45:00	1705	0,644	7,20E-02	90,69	8,68E-01
28:00	1748	0,632	7,07E-02	92,98	8,51E-01
9:00	1909	0,662	7,40E-02	101,54	8,92E-01
17:00	1917	0,662	7,40E-02	101,97	8,92E-01
52:00	2140	0,716	8,01E-02	113,83	9,65E-01
34:54	2783	0,745	8,34E-02	148,03	1,00E+00

Não foi possível acompanhar continuamente a evolução do pH à saída da coluna. Efectuaram-se medições pontuais de pH, cujos valores oscilaram entre 4,0 e 6,0.

F.1.4 Sistema “Reactivo Verde Cibacrone T3G-E / Lama 3 granulada” a 20 °C

Condições operatórias	
<u>Alimentação</u>	<u>Leito</u>
pH = 7,1	L = 17,0 cm
Abs (660 nm) = 0,237 (diluição 1:10)	V = 53,38 cm ³
C _E = 1,81E-01 g/L	m _{ads} = 16,630 g
Q = 1,85 mL/min	ε = 0,856
	τ = 1446 s

Tabela F.4 – Resultados do ensaio em contínuo realizado em coluna de adsorção

t (min) (cronómetro)	Δt (min)	Abs (660 nm)	Factor de diluição	C (g/L)	θ = t/τ	C/CE
0:00	0,00	0,000	0	0,00E+00	0,00	0,00E+00
26:00	26,00	0,003	1	Nd	1,08	0,00E+00
35:00	35,00	0,003	1	Nd	1,45	0,00E+00
50:00	50,00	0,008	1	Nd	2,07	0,00E+00
0:00	60,00	0,016	1	1,22E-04	2,49	6,75E-04
12:00	72,00	0,022	1	6,11E-04	2,99	3,38E-03
15:00	75,00	0,028	1	1,10E-03	3,11	6,08E-03
18:00	78,00	0,032	1	1,43E-03	3,24	7,88E-03
21:00	81,00	0,039	1	2,00E-03	3,36	1,10E-02
27:00	87,00	0,052	1	3,06E-03	3,61	1,69E-02
30:00	90,00	0,057	1	3,46E-03	3,73	1,91E-02
35:00	95,00	0,074	1	4,85E-03	3,94	2,68E-02
39:00	99,00	0,088	1	5,99E-03	4,11	3,31E-02
43:00	103,00	0,104	1	7,29E-03	4,27	4,03E-02
46:00	106,00	0,116	1	8,27E-03	4,40	4,57E-02
49:00	109,00	0,131	1	9,49E-03	4,52	5,24E-02
52:00	112,00	0,146	1	1,07E-02	4,65	5,92E-02
56:00	116,00	0,172	1	1,28E-02	4,81	7,09E-02
0:00	120,00	0,198	1	1,50E-02	4,98	8,26E-02
3:00	123,00	0,220	1	1,67E-02	5,10	9,25E-02
6:00	126,00	0,061	5	1,89E-02	5,23	1,05E-01

9:00	129,00	0,067	5	2,14E-02	5,35	1,18E-01
12:00	132,00	0,074	5	2,42E-02	5,48	1,34E-01
17:00	137,00	0,088	5	2,99E-02	5,68	1,65E-01
19:00	139,00	0,093	5	3,20E-02	5,77	1,77E-01
29:01	149,00	0,125	5	4,50E-02	6,18	2,49E-01
39:03	159,00	0,158	5	5,85E-02	6,60	3,23E-01
49:04	169,00	0,198	5	7,48E-02	7,01	4,13E-01
59:03	179,00	0,239	5	9,15E-02	7,43	5,05E-01
9:12	189,00	0,158	10	1,17E-01	7,84	6,46E-01
19:06	199,00	0,178	10	1,33E-01	8,26	7,36E-01
32:00	212,00	0,201	10	1,52E-01	8,80	8,40E-01
40:00	220,00	0,213	10	1,62E-01	9,13	8,94E-01
50:15	230,00	0,224	10	1,71E-01	9,54	9,43E-01
57:00	237,00	0,231	10	1,76E-01	9,83	9,75E-01
10:00	240,00	0,240	10	1,84E-01	9,96	1,02E+00
15:00	255,00	0,240	10	1,84E-01	10,58	1,02E+00
22:00	262,00	0,242	10	1,85E-01	10,87	1,02E+00
30:00	270,00	0,246	10	1,89E-01	11,20	1,04E+00
40:00	280,00	0,246	10	1,89E-01	11,62	1,04E+00
20:00	320,00	0,247	10	1,89E-01	13,28	1,05E+00
15:00	375,00	0,247	10	1,89E-01	15,56	1,05E+00
33:00	453,00	0,252	10	1,94E-01	18,80	1,07E+00
20:00	500,00	0,250	10	1,92E-01	20,75	1,06E+00

Efectuaram-se várias medições de pH à saída da coluna, tendo-se obtido valores praticamente constantes e próximos de 6,0.

F.2 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO

Determinou-se experimentalmente a porosidade do leito de Lama 3 utilizado no ensaio em contínuo realizado com o corante metal-complexo Azul Lanaset 2R, assumindo-se ser igual a porosidade do leito nos outros ensaios.

A porosidade do leito constituído por Lama 3 granulada foi também determinada.

Em qualquer dos casos, a porosidade foi determinada com base na evolução de um impulso de marcador (KCl) injectado no topo do enchimento.

Registou-se ao longo do tempo a evolução da condutividade das amostras recolhidas à saída da coluna até o seu valor se aproximar do inicial.

Saliente-se que os leitos utilizados para o efeito se encontravam saturados com corante. Antes de proceder à injeção de tracer, fez-se passar água pela coluna de modo a remover algum corante fracamente adsorvido.

F.2.1 Porosidade do leito de Lama 3 – dados experimentais**Ensaio nº 1**Leito

Adsorvente: Lama 3 saturada com corante metal-complexo Azul Lanaset 2R

Altura: 16,8 cm

Tracer

injecção de 1 mL de KCl (100 g/L)

Tabela F.5 – Dados para a determinação da porosidade do leito

Tempo médio de recolha (s)	Δt (s)	Cond. ⁽¹⁾ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	t.Cond. Δt ($\mu\text{S.s}^2/\text{cm}$)	Cond. Δt ($\mu\text{S.s}/\text{cm}$)
Injecção	0,0	21,5	0,00E+00	0,00E+00
112,5	112,5	21,9	2,77E+05	2,46E+03
352,5	240,0	22,8	1,93E+06	5,47E+03
592,5	240,0	83,0	1,18E+07	1,99E+04
832,5	240,0	5420	1,08E+09	1,30E+06
1072,5	240,0	10590	2,73E+09	2,54E+06
1312,5	240,0	6110	1,92E+09	1,47E+06
1552,5	240,0	1339	4,99E+08	3,21E+05
1792,5	240,0	445,0	1,91E+08	1,07E+05
2032,5	240,0	147,8	7,21E+07	3,55E+04
2272,5	240,0	58,9	3,21E+07	1,41E+04
2512,5	240,0	35,0	2,11E+07	8,40E+03
2752,5	240,0	26,5	1,75E+07	6,36E+03
2992,5	240,0	24,1	1,73E+07	5,78E+03
3232,5	240,0	23,3	1,81E+07	5,59E+03
			Somatório: 6,62E+09	Somatório: 5,84E+06

(1) condutividade das amostras.

Ensaio nº 2Leito

Adsorvente: Lama 3 saturada com corante metal-complexo Azul Lanaset 2R

Altura: 16,8 cm

Tracer

Injecção de 1 mL de KCl (100 g/L)

Tabela F.6 – Dados para a determinação da porosidade do leito

Tempo médio de recolha (s)	Δt (s)	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	t.Cond. Δt ($\mu\text{S.s}^2/\text{cm}$)	Cond. Δt ($\mu\text{S.s}/\text{cm}$)
Injecção	0,0	22,4	0,00E+00	0,00E+00
132,5	132,5	22,8	4,00E+05	3,02E+03
372,5	240,0	23,5	2,10E+06	5,64E+03
592,5	220,0	24,5	3,19E+06	5,39E+03
837,5	245,0	1330	2,73E+08	3,26E+05
1077,5	240,0	2410	6,23E+08	5,78E+05
1297,5	220,0	1511	4,31E+08	3,32E+05
1517,5	220,0	439	1,47E+08	9,66E+04
1737,5	220,0	126,9	4,85E+07	2,79E+04
1967,5	230,0	50,5	2,29E+07	1,16E+04
2170,0	202,5	29,6	1,30E+07	5,99E+03
2355,0	185,0	24,4	1,06E+07	4,51E+03
2577,5	222,5	23,3	1,34E+07	5,18E+03
			Somatório: 1,59E+09	Somatório: 1,40E+06

F.2.2 Porosidade do leito de Lama 3 granulada – dados experimentais

Ensaio nº 1
<u>Leito</u>
Adsorvente: Lama 3 granulada saturada com corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E
Altura: 17,0 cm
<u>Tracer</u>
Injecção de 1 mL de KCl (100 g/L)

Tabela F.7 – Dados para a determinação da porosidade do leito

Tempo médio de recolha (s)	Δt (s)	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	t.Cond. Δt ($\mu\text{S}\cdot\text{s}^2/\text{cm}$)	Cond. Δt ($\mu\text{S}\cdot\text{s}/\text{cm}$)
Injecção	0,0	8,9	0,00E+00	0,00E+00
182,5	182,5	8,9	2,96E+05	1,62E+03
466,5	284,0	15,0	1,99E+06	4,26E+03
710,0	243,5	15,0	2,59E+06	3,65E+03
950,0	240,0	1493	3,40E+08	3,58E+05
1220,0	270,0	6240	2,06E+09	1,68E+06
1430,0	210,0	8470	2,54E+09	1,78E+06
1670,0	240,0	5170	2,07E+09	1,24E+06
1910,0	240,0	1533	7,03E+08	3,68E+05
2150,0	240,0	459	2,37E+08	1,10E+05
2390,0	240,0	160,1	9,18E+07	3,84E+04
2630,0	240,0	68,9	4,35E+07	1,65E+04
2870,0	240,0	50,0	3,44E+07	1,20E+04
3110,0	240,0	38,8	2,90E+07	9,31E+03
3350,0	240,0	35,0	2,81E+07	8,40E+03
3590,0	240,0	31,2	2,69E+07	7,49E+03
3830,0	240,0	29,1	2,67E+07	6,98E+03
4070,0	240,0	26,3	2,57E+07	6,31E+03
4310,0	240,0	25,5	2,64E+07	6,12E+03
			Somatório: 8,29E+09	Somatório: 5,66E+06

Ensaio nº 2Leito

Adsorvente: Lama 3 granulada saturada com corante reactivo Verde Cibacrone
T3G-E

Altura: 17,0 cm

Tracer

Injecção de 1 mL de KCl (100 g/L)

Tabela F.8 – Dados para a determinação da porosidade do leito

Tempo médio de recolha (s)	Δt (s)	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	t.Cond. Δt ($\mu\text{S.s}^2/\text{cm}$)	Cond. Δt ($\mu\text{S.s}/\text{cm}$)
Injecção	0,0	6,7	0,00E+00	0,00E+00
132,5	132,5	6,7	1,18E+05	8,88E+02
352,5	220	6,7	5,20E+05	1,47E+03
592,5	240	6,7	9,53E+05	1,61E+03
832,5	240	137,8	2,75E+07	3,31E+04
1072,5	240	3020	7,77E+08	7,25E+05
1312,5	240	7630	2,40E+09	1,83E+06
1552,5	240	6830	2,54E+09	1,64E+06
1792,5	240	2580	1,11E+09	6,19E+05
2032,5	240	723	3,53E+08	1,74E+05
2272,5	240	208	1,13E+08	4,99E+04
2512,5	240	74,8	4,51E+07	1,80E+04
2752,5	240	48,4	3,20E+07	1,16E+04
2992,5	240	37,2	2,67E+07	8,93E+03
3232,5	240	31,1	2,41E+07	7,46E+03
3472,5	240	27,4	2,28E+07	6,58E+03
3712,5	240	24,6	2,19E+07	5,90E+03
3952,5	240	22,6	2,14E+07	5,42E+03
4192,5	240	21,2	2,13E+07	5,09E+03
4432,5	240	20,1	2,14E+07	4,82E+03
4672,5	240	18,9	2,12E+07	4,54E+03
4912,5	240	17,8	2,10E+07	4,27E+03
5152,5	240	17,1	2,11E+07	4,10E+03
5392,5	240	16,4	2,12E+07	3,94E+03
			Somatório: 7,65E+09	Somatório: 5,17E+06

O cálculo da porosidade é efectuado com base nos resultados das tabelas anteriores, através da distribuição de tempos de residência, t_r , sendo:

$$t_r = \Sigma (t \cdot \text{Cond} \cdot \Delta t) / \Sigma (\text{Cond} \cdot \Delta t)$$

e

$$t_r = \varepsilon V / Q$$

Assim:

Porosidade média do leito de Lama 3 = 0,663

Porosidade média do leito de Lama 3 granulada = 0,856

