



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM MATERIAIS NATURAIS E RESIDUAIS DE MATRIZ INORGÂNICA

Sílvia Cristina Rodrigues dos Santos

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 Doutor em Engenharia Química e Biológica

Orientação:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

Laboratory of Separation and Reaction Engineering

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Portugal



Porto, 2009

*“Tudo o que faço ou medito
fica sempre na metade.
Querendo, quero o infinito”*

Fernando Pessoa

Aos meus Pais

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Rui Boaventura, agradeço a oportunidade de realizar este trabalho, a orientação e todo o apoio e estímulo.

À DyStar (Porto), nomeadamente à Eng.^a Goretti Quinaz, à Sr.^a. Manuela Gonçalves e, em especial, ao Eng.^o Vicente Campo, agradeço a cedência dos corantes e dos produtos auxiliares de tingimento e toda a gentileza com que me receberam e prestaram algumas informações.

Agradeço ao Dr. Álvaro Oliveira (INETI) a sua importante colaboração na amostragem das argilas bentoníticas de Benavila e a realização dos ensaios de DRX e FRX.

À Marques da Silva e Neves Lda, gostaria de agradecer a cedência das amostras de sepiolite.

Ao Eng.^o Gaspar Monteiro, agradeço o fornecimento das lamas residuais.

Desejo agradecer ao LCM (presidido pelo Prof. José Luís Figueiredo) a oportunidade de utilizar os seus recursos para a realização de alguns ensaios. Em particular, gostaria de agradecer: ao Prof. José Órfão, ao Prof. Fernando Pereira e à Patrícia Faria, o apoio na determinação das isotérmicas de adsorção de Azoto; ao Prof. Joaquim Faria a permissão para a determinação dos espectros IV e, em especial, à Cláudia Silva por toda a amabilidade na ajuda que me prestou.

Estou de igual modo grata ao Luís Carlos pela sua prontidão na resolução de alguns problemas com a instalação experimental do SBR e na realização de alguns ensaios de caracterização dos adsorventes.

Gostaria ainda de agradecer à Eng.^a Alberta Macedo, por ter sempre colocado a sua notável experiência à disposição. Um obrigado também à D.^a. Maria do Céu e à Liliana pelo apoio sempre prestado.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Olga, Judite, Vítor, Christopher, Cármen, Joana, Ana Isabel, Paula, Carlos, aos meus companheiros de gabinete e a todos os meus grandes amigos do DEQ (distribuídos pelos 4 pisos), agradeço-vos do fundo do coração a ajuda, o companheirismo e todas as palavras de incentivo.

Agradeço às entidades sem as quais a realização deste trabalho não teria sido possível. À FCT agradeço a atribuição da minha Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/18477/2004); à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e, em particular, ao Laboratório de Processos de Separação e Reacção (presidido pelo Prof. Alírio Rodrigues), agradeço a disponibilização dos meios e todas as facilidades concedidas para a execução do trabalho.

Termino agradecendo a todos que de uma forma menos directa, mas não menos importante, colaboraram com o seu apoio, amor, amizade, compreensão e incentivo: obrigada família, obrigada Adriano, obrigada amigos.

SUMÁRIO

A indústria têxtil gera grandes quantidades de águas residuais, de composição complexa e muito variada. O tratamento destes efluentes, particularmente no que se refere à remoção da cor, representa ainda um problema, pela inexistência de um método eficaz e economicamente viável. A adsorção em carvão activado é um método convencional, em geral eficaz, mas que associa custos elevados. Nos últimos anos tem havido um interesse crescente na investigação de adsorventes alternativos.

O presente trabalho teve como objectivo estudar a adsorção de corantes têxteis em solução aquosa, por parte de materiais de baixo-custo de matriz essencialmente inorgânica, designadamente resíduos industriais e materiais naturais argilosos. O estudo debruçou-se essencialmente sobre os seguintes sistemas corante/adsorvente: Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, Vermelho Básico 46/Sepiolite, Azul Directo 85/Sepiolite, Azul Reactivo 19/Lama Residual, Azul Ácido 193/Lama Residual e Azul Directo 85/Lama Residual.

A argila bentonítica utilizada proveio de um depósito existente em Benavila, sendo composta por 49 % de montmorilonite e vários outros minerais. A sepiolite, com uma pureza mineralógica de 78 %, apresentou uma capacidade de permuta catiónica considerável (embora inferior à da argila bentonítica) e valores superiores de porosidade e área específica. As capacidades de adsorção do corante básico obtidas com a argila bentonítica e com a sepiolite foram de 221 e 110 mg/g (25 °C, pH inicial 7), respectivamente. A sepiolite revelou ainda, em condições ácidas e neutras de pH, ser capaz de adsorver o corante directo numa extensão considerável (232 mg/g, a 25 °C e a pH inicial de 7). No que se refere à lama residual proveniente de uma indústria de recobrimentos metálicos de superfície, as capacidades de adsorção obtidas situam-se na gama 100-339 mg/g (25 °C, pH 7) para os corantes aniónicos.

Estudaram-se os parâmetros termodinâmicos e o efeito do pH, da temperatura e da presença de sais e de outros auxiliares de tingimento sobre a extensão do equilíbrio de adsorção. Para alguns sistemas foi utilizado o planeamento experimental, a fim de se avaliar empiricamente a influência da concentração de corante, do pH e da temperatura na quantidade de corante adsorvido.

No que se refere à cinética de adsorção em sistema fechado, o modelo de pseudo-2ª ordem foi o que melhor descreveu a maioria dos resultados experimentais. A aproximação LDF (*Linear Driving Force*) foi aplicada conjuntamente com os modelos de difusão homogénea no sólido e de difusão nos poros, tendo-se verificado uma contribuição relevante da difusão no sólido para a resistência interna à transferência de massa.

A fase final deste estudo contemplou a avaliação da tratabilidade de efluentes reais simulados (usando os corantes directo e reactivo) recorrendo a um reactor biológico sequencial (SBR) onde se realizaram ensaios de tratamento por via exclusivamente biológica ou combinada com adsorção nos materiais de baixo-custo estudados (lama residual e sepiolite). A adição de adsorvente aumentou consideravelmente a eficiência do tratamento, tendo demonstrado ser capaz de produzir um efluente com parâmetros inferiores aos limites legais de descarga. No caso do corante reactivo, a remoção da cor manteve-se, mesmo assim, bastante limitada.

Palavras-chave: Adsorção; Corantes têxteis; Argilas; Bentonite; Sepiolite; Lamas de ETAR; Equilíbrio; Cinética; Tratamento Biológico; SBR.

ABSTRACT

Textile industry generates large volumes of wastewaters with a complex and variable composition. The treatment of these effluents, particularly the colour removal, is still a problem due to the nonexistence of an effective and economical viable method. Adsorption on activated carbon is a conventional and generally effective method, but with high costs associated. During the last years, it has been an increasing interest on the search for alternative adsorbents.

The present work aimed to study the adsorption of textile dyes in aqueous solution by inorganic matrix low-cost materials, namely industrial wastes and clay materials. The study focused mainly on the following dye/adsorbent systems: Basic Red 46/Bentonitic clay, Basic Red 46/Sepiolite, Direct Blue 85/Sepiolite, Reactive Blue 19/Waste Sludge, Acid Blue 193/Waste Sludge and Direct Blue 85/Waste Sludge.

Bentonitic clay was obtained in Benavila with a composition of 49 % of montmorillonite. Sepiolite, with 78 % of mineralogical purity, presented a considerable cationic exchange capacity (although below the bentonitic clay) and higher values of porosity and specific surface. Adsorption capacities of the basic dye obtained by bentonitic clay and sepiolite were 221 mg/g and 110 mg/g (25 °C and initial pH 7), respectively. Sepiolite revealed also a considerable capacity for the adsorption of the direct dye, in acidic and neutral pH conditions (232 mg/g, at 25 °C and initial pH 7). The adsorption capacities obtained with the waste sludge from an electroplating industry were in the range 100-339 mg/g (25 °C, pH 7) for anionic dyes.

Thermodynamic parameters and the effect of pH, temperature and the presence of salts and other auxiliary dyeing chemicals on the extent of the adsorption equilibrium were also studied. For some of the dye/adsorbent systems, design of experiments was additionally applied to evaluate the influence of initial dye concentration, pH and temperature on the adsorbed amount.

Concerning the kinetics in closed adsorber, the pseudo-second order model was verified to describe well the majority of the experimental data. Linear Driving Force (LDF) approximation was applied with the Homogeneous Solid Diffusion model and the Pore Diffusion model. The Diffusivity values indicated a relevant contribution of the solid diffusion for the global internal resistance to mass transfer.

The final step of the study was the evaluation of the treatability of simulated real effluents (using the direct or the reactive dye) in a SBR. Experiments of biological treatment and biological treatment combined with adsorption on the studied low-cost materials (waste sludge and sepiolite) were conducted. The adsorbent addition was verified to improve the performance of the process, demonstrating the capability of producing an effluent with parameters values below the legal discharge limits. In the case of the reactive dye, colour removal was, even though, quite limited.

Key-Words: Adsorption; Textile dyes; Clays; Bentonite; Sepiolite; Industrial Sludges; Equilibrium; Kinetics; Biological Treatment; SBR.

RÉSUMÉ

L'industrie textile produit grandes quantités d'eaux résiduaires, avec une composition complexe et très variée. Le traitement de ces effluents industriels, particulièrement en ce qui concerne l'élimination de la couleur, est encore un problème à cause de l'inexistence d'une méthode efficace et viable économiquement. L'adsorption sur charbon activé est une méthode conventionnelle, efficace, en général, mais qui exige des coûts élevés. Dans les dernières années on a assisté à une augmentation d'intérêt au niveau de l'investigation sur adsorbants alternatives.

Ce travail a eu, comme finalité, étudier l'adsorption des colorants textiles en solution aqueuse, par l'utilisation de matériaux inorganiques de bas coût, à savoir les résidus industriels (boues d'épuration chimique) et matériaux argileux naturels. Cette étude s'est orientée essentiellement sur les suivants systèmes colorant/adsorbant: Rouge Cationique 46/Argile Bentonitique, Rouge Cationique 46/Sépiolite, Bleu Direct 85/Sépiolite, Bleu Réactif 19/Boue d'épuration chimique, Bleu Acide 193/Boue d'épuration chimique et Bleu Direct 85/Boue d'épuration chimique.

L'argile bentonitique est venue d'un dépôt existant à Benavila et est composée par 49 % de montmorillonite et d'autres minéraux. La sépiolite, avec une pureté minéralogique de 78 %, présente une considérable capacité d'échange cationique (bien que ce soit inférieur à de l'argile bentonitique) et aussi hautes valeurs de porosité et surface spécifique. Les capacités d'adsorption obtenues ont été de 221 mg/g et 110 mg/g, respectivement en ce qui concerne l'argile bentonitique et la sépiolite (25 °C, pH initial 7). La sépiolite a aussi démontré, dans des conditions acides et neutres de pH, d'être capable d'adsorber le colorant direct dans une considérable extension (232 mg/g, 25 °C et pH initial de 7).

En ce qui concerne la boue d'épuration, celle-ci venue d'une industrie de galvanoplastie, les capacités d'adsorption obtenues para les colorants anioniques sont dans la gamme 100-339 mg/g (25 °C, pH 7). Les paramètres thermodynamiques, l'effet du pH, de la température et de la présence de sels et d'autres produits auxiliaires de la teinture à propos de l'extension de l'équilibre a aussi été étudié. Pour certains systèmes on a utilisé la planification expérimentale à fin d'évaluer empiriquement l'influence de la concentration de colorant, du pH et de la température dans la quantité de colorant adsorbé.

En ce qui concerne la cinétique d'adsorption dans un système fermé, le modèle de pseudo-second ordre a été celui qui a décrit, de la meilleure façon, la majorité des résultats expérimentaux. Le rapprochement *Linear Driving Force* a été appliqué avec les modèles de diffusion homogène dans les solides et dans la diffusion dans les pores. Les valeurs de diffusivité obtenues pour chaque modèle indiquent une contribution démonstrative de la diffusion dans le solide pour la résistance globale interne.

La dernière étape de cette étude a contemplé l'évaluation de la traitabilité des effluents réels synthétiques (en utilisant des colorants direct ou réactif) ayant recours a un SBR où les essais de traitement biologique sont faits, en conjugaison ou non avec l'adsorption dans les matériaux de bas coût étudiés (boues d'épuration et sépiolite). En ajoutant d'adsorbant, l'efficace du traitement a considérablement augmenté, ayant montré sa capacité à produire un effluent en bonnes conditions pour être déchargé. En ce qui concerne le colorant réactif, l'enlèvement de couleur s'est maintenu, malgré tout, très limité.

Mots-clé: Adsorption; Colorant Textile; Argile; Bentonite; Boues d'épuration; Équilibre; Cinétique; Traitement Biologique; SBR.

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos	v
Sumário	vii
Abstract	ix
Résumé	xi
Índice Geral	xiii
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxi
Siglas e Acrónimos / Nomenclatura	xxv

Capítulo I – INTRODUÇÃO

1. Abordagem geral	1
2. A Indústria Têxtil	2
2.1. Aspectos Económicos	2
2.2. Processo Produtivo	3
3. Os Efluentes Têxteis	4
3.1. Características gerais	4
3.2. Corantes	4
3.3. Legislação aplicável	6
4. Impacto dos Corantes nos Meios Hídricos	8
5. Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis	8
6. Motivação e Objectivos	12

Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Adsorção	13
1.1. Introdução	13
1.2. O carvão activado comercial	13
1.3. Carvões activados derivados a partir de materiais não convencionais	15
1.4. Resíduos agro-florestais e industriais	18
1.5. Lamas residuais de tratamento de águas	20
1.6. Materiais contendo quitina e derivados	21
1.7. Argilas	22
1.7.1. Generalidades sobre argilas	22
1.7.1.1. <i>Montmorilonite</i>	24
1.7.1.2. <i>Sepiolite</i>	25
1.7.2. Argilas comerciais Portuguesas	26
1.7.3. Adsorção de corantes	27
1.7.3.1. <i>Montmorilonite/Bentonite</i>	28
1.7.3.2. <i>Sepiolite</i>	30
1.7.3.3. <i>Outras argilas</i>	31
2. Reactor Descontínuo Sequencial	32
2.1. Conceitos introdutórios sobre Tratamento Biológico	32
2.1.1. Metabolismo microbiano	32
2.1.2. Crescimento microbiano	32
2.1.3. Processos de Tratamento Biológico	33

2.2. Reactor Descontínuo Sequencial.....	33
2.3. SBR no tratamento de efluentes têxteis reais/simulados	35

Capítulo III – MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS

1. Corantes.....	41
2. Adsorventes	43
2.1. Argila Bentonítica	43
2.2. Sepiolite.....	43
2.3. Lama Residual contendo hidróxidos metálicos	45
3. Produtos auxiliares de tingimento	45
4. Preparação de soluções.....	46
4.1. Soluções aquosas de corante.....	46
4.2. Efluentes reais simulados.....	46
4.2.1. Efluente simulado com o corante directo.....	46
4.2.2. Efluente simulado com corante reactivo.....	48
5. Métodos Analíticos.....	48
5.1. Concentração de corante	48
5.2. Concentração de Metais.....	49
5.3. Azoto Total	49
5.4. Alcalinidade	49
5.5. Carência Bioquímica de Oxigénio.....	49
5.6. Carência Química de Oxigénio.....	50
5.7. Carbono Orgânico Total	50
5.8. Fósforo Total.....	50
5.9. pH.....	50
5.10. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis	51
5.11. Índice Volumétrico de Lama.....	51

Capítulo IV – CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

1. Caracterização física	53
1.1. Distribuição granulométrica	53
1.2. Porosidade.....	55
1.3. Área Específica	56
1.3.1. Porosimetria de Mercúrio	56
1.3.2. Método B.E.T. aplicado à adsorção de Azoto	56
1.3.3. Adsorção do Azul-de-Metileno	57
2. Caracterização química	59
2.1. Composição	59
2.2. Mineralogia das argilas	61
2.3. Capacidade de Permuta Catiónica das argilas.....	61
2.4. Avaliação de Elementos Lixiviáveis da Lama Residual.....	63
2.5. Ponto de carga zero	64
2.6. Análise por Espectroscopia de Infravermelho	67

Capítulo V – EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

1. Isotérmicas de Equilíbrio Mono-componente.....	69
1.1. Execução experimental.....	69

1.2. Modelação Matemática.....	71
1.3. Resultados e Discussão.....	73
1.3.1. Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica.....	73
1.3.2. Vermelho Básico 46 / Sepiolite.....	76
1.3.3. Azul Directo 85 / Sepiolite.....	78
1.3.4. Azul Ácido 193 / Lama Residual.....	79
1.3.5. Azul Directo 85 / Lama Residual.....	81
1.3.6. Azul Reactivo / Lama Residual.....	83
2. Isotérmicas de equilíbrio Multi-componente.....	85
2.1. Execução Experimental.....	85
2.2. Modelação Matemática.....	86
2.3. Resultados e Discussão.....	87
3. Parâmetros Termodinâmicos.....	89
4. Modelação matemática do equilíbrio de adsorção usando Planeamento Experimental.....	91
4.1. Planeamento Experimental Box-Behnken.....	91
4.2. Execução experimental.....	93
4.3. Modelação Matemática.....	93
4.4. Resultados e Discussão.....	93
5. Avaliação do efeito dos produtos auxiliares de tingimento.....	96
5.1. Execução experimental.....	96
5.2. Resultados e Discussão.....	97
5.2.1. Resultados.....	97
5.2.2. Efeito da presença de electrólitos.....	99
5.2.3. Efeito de outros agentes auxiliares de tingimento.....	100
6. Ensaio de Dessorção.....	101
6.1. Execução experimental.....	102
6.2. Resultados e Discussão.....	102

Capítulo VI – CINÉTICA EM ADSORVEDOR FECHADO

1. Execução Experimental.....	105
2. Modelação Matemática.....	106
2.1. Modelos de reacção.....	107
2.1.1. Modelo de pseudo-1ª ordem.....	107
2.1.2. Modelo de pseudo-2ª ordem.....	107
2.2. Modelos Mecanísticos.....	108
2.2.1. Modelo de difusão homogénea no sólido.....	109
2.2.2. Modelo de difusão nos poros.....	110
3. Resultados e Discussão.....	110
3.1. Resultados por sistema de adsorção.....	110
3.1.1. Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica.....	110
3.1.2. Vermelho Básico 46 / Sepiolite.....	112
3.1.3. Azul Directo 85 / Sepiolite.....	113
3.1.4. Azul Directo 85 / Lama Residual.....	115
3.1.5. Azul Ácido 193 / Lama Residual.....	117
3.1.6. Azul Reactivo 19 / Lama Residual.....	118
3.2. Avaliação da Resistência Interna.....	121

Capítulo VII – TRATABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS SIMULADOS EM SBR

1. Execução Experimental	125
1.1. Características dos Efluentes	125
1.2. Instalação Experimental.....	126
1.3. Arranque da operação	127
1.4. Operação do SBR.....	128
1.5. Ensaio e Condições Experimentais	129
1.6. Testes Respirométricos.....	130
2. Resultados e Discussão	131
2.1. Tratamento do Efluente D	131
2.1.1. Tratamento Biológico	131
2.1.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual e na Sepiolite	135
2.1.3. Testes Respirométricos	138
2.2. Tratamento do Efluente R ₁	139
2.2.1. Tratamento Biológico	139
2.2.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual.....	141
2.3. Tratamento do Efluente R ₂	144
2.3.1. Tratamento Biológico	144
2.3.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual.....	145

Capítulo VIII – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

1. Conclusões	147
2. Sugestões para Trabalho Futuro	149
2.1. Caracterização dos Adsorventes.....	149
2.2. Equilíbrio de Adsorção	149
2.3. Tratabilidade em SBR.....	150
2.3. Outras sugestões de âmbito geral	150

Referências	151
--------------------------	-----

Anexos	167
Anexo A – Corantes	169
Anexo B – Adsorventes.....	175
Anexo C – Caracterização dos adsorvente.....	177
Anexo D – Ensaio Cinéticos preliminares	180
Anexo E – Estudo do equilíbrio de adsorção de corantes reactivos pela lama residual, em sistemas multi-componente	181
Anexo F – Planeamento de experiências	191
Anexo G – Selecção das Condições de Agitação utilizadas no estudo da cinética de adsorção.....	194

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1 – Diagrama do processo produtivo típico na Indústria Têxtil e do Vestuário (USEPA, 1997).....	3
Figura I. 2 – Esquema geral do tratamento conjunto de águas residuais domésticas e industriais nas ETARs do Vale do Ave (Tratave, 2008).	11
Figura II. 1 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonite.	24
Figura II. 2 – Representação esquemática da estrutura da sepiolite (adaptado de Ruiz-Hitzky, 2001).....	26
Figura III. 1 – Estruturas químicas dos corantes seleccionados.	42
Figura III. 2 – Amostragem da argila bentonítica de Benavila: localização e fotografias.....	44
Figura III. 3 – Fotografias dos adsorventes: (a) sepiolite e (b) lama residual contendo hidróxidos metálicos.	44
Figura III. 4 – Esquema do tingimento de fibras celulósicas adoptado para simular os banhos de tingimento usando corantes dos tipos (a) directo e (b) reactivo.....	47
Figura IV. 1 – Distribuição granulométrica dos adsorventes.....	54
Figura IV. 2 – Intrusão de Mercúrio nos adsorventes: (a) curva do volume cumulativo e (b) curva diferencial.....	55
Figura IV. 3 – Isotérmicas de Adsorção e Dessorção de Azoto a 77 K da (a) argila bentonítica e (b) sepiolite.	57
Figura IV. 4 – Curvas de estimativa dos pontos de carga nula a diferentes forças iónicas para (a) argila bentonítica, (b) sepiolite e (c) lama residual.	66
Figura IV. 5 – Espectro no infravermelho dos adsorventes (Transmitância em unidades arbitrárias).	67
Figura V. 1 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica (a) a 25 °C e em diferentes condições de pH e (b) a pH inicial 7 e diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (- - -) e de adsorção em multi-camada (...).	73
Figura V. 2 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 200 mg/L).....	75
Figura V. 3 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite (a) a 25 °C e em diferentes condições de pH e (b) a pH inicial de 7 e diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (- - -) e de adsorção em multi-camada (...).	76
Figura V. 4 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 200 mg/L).	77
Figura V. 5 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite em diferentes condições de pH e de temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).	78
Figura V. 6 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual (a) a 25 °C e a diferentes valores de pH; (b) a pH 7 e a diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).	80
Figura V. 7 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 250 mg/L).....	81
Figura V. 8 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual a diferentes valores de pH e temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).	82

Figura V. 9 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Directo 85 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 250 mg/L).....	83
Figura V. 10 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual em diferentes condições de pH e de temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (___), Freundlich (- - -).....	84
Figura V. 11 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante cerca de 180 mg/L).	84
Figura V. 12 – Dados de equilíbrio de adsorção dos corantes (a) Azul Reactivo 19, (b) Vermelho Reactivo 180 e (c) Laranja Reactivo 107, em sistemas mono, bi e tricomponente e utilizando diferentes razões entre as concentrações iniciais dos corantes (Azul:Vermelho:Laranja).....	88
Figura V. 13 – Isotérmicas de equilíbrio previstas pelo Modelo de Langmuir Expandido para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual (25 °C, pH 7) em sistemas multi-componente com diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais dos corantes Azul:Vermelho:Laranja.....	89
Figura V. 14 – Significância de cada um dos efeitos incluídos no modelo quadrático sobre a quantidade de corante adsorvido (q, mg/g) para os sistemas (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite e (c) Azul Directo 85/Sepiolite.....	94
Figura V. 15 – Superfícies de resposta para o sistema Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica em função dos factores estudados. (a) Temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.....	94
Figura V. 16 – Superfícies de resposta para o sistema Vermelho Básico 46/Sepiolite em função dos factores estudados. (a) Temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.....	95
Figura V. 17 – Superfícies de resposta para o sistema Azul Directo 85/Sepiolite em função dos factores estudados. (a) temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.	96
Figura V. 18 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual (25 °C e pH 7) em solução “pura” de corante hidrolisado (0) e em efluentes simulados com diferentes composições (ver Tabela V. 18): pontos experimentais e curvas dos modelos de Langmuir (___) e de Freundlich (---).....	98
Figura V. 19 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual (25 °C e a pH 7) em solução pura de corante (0) e em efluentes simulados com diferentes composições (ver Tabela V. 18).....	98
Figura V. 20 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite (25 °C e a pH inicial 7) em solução pura de corante (0) e em efluente simulado (Tabela V. 18).....	99
Figura V. 21 – Remoção de Carbono Orgânico Total em soluções de água destilada e de produtos auxiliares do tingimento (agentes sequestrante, molhante e lubrificante, 0,25 g/L cada), com COT inicial de 98,5 mg/L, por adsorção nos materiais em estudo, em diferentes dosagens (25 °C, pH 7): (a) remoção percentual e (b) quantidade removida por unidade de massa de adsorvente.	101
Figura V. 22 – Resultados de dessorção obtidos em diferentes condições de pH para vários sistemas corante/adsorvente.	103
Figura VI. 1 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).....	111
Figura VI. 2 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Vermelho Básico 46 pela Sepiolite: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).....	112
Figura VI. 3 – Efeito da concentração inicial de corante na constante cinética de pseudo-2ª ordem e na velocidade inicial para a adsorção do Vermelho Básico 46 pela Sepiolite.	113
Figura VI. 4 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Azul Directo 85 pela Sepiolite: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).....	114

Figura VI. 5 – Efeito da concentração inicial de corante (a) nas constantes cinéticas e (b) na velocidade inicial de remoção prevista pelos modelos de pseudo-1ª e 2ª ordem para a adsorção do Azul Directo 85 pela Sepiolite.	115
Figura VI. 6 – Efeito de (a) concentração inicial de corante, (b) dosagem de adsorvente e (c) utilização de efluente real simulado na cinética de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).	116
Figura VI. 7 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Azul Ácido 193 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).	117
Figura VI. 8 – Efeito de (a) concentração inicial de corante e temperatura, (b) pH, (c) dosagem de adsorvente e utilização de efluente simulado, na cinética de adsorção do Azul Reactivo 19 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).	119
Figura VI. 9 – Curvas da aproximação LDF aplicadas aos dados experimentais cinéticos obtidos para os sistemas corante/adsorvente: (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite, (c) Azul Directo 85/Sepiolite, (d) Azul Directo 85/Lama Residual, (e) Azul Ácido 193/Lama Residual e (f) Azul Reactivo 19/Lama Residual.	121
Figura VI. 10 – Efeito da concentração inicial de corante na (a) difusividade homogénea e (b) estimativa da difusividade efectiva nos poros para os vários sistemas corante adsorvente estudados: 1- Vermelho Básico 46/Argila bentonítica, 2- Vermelho Básico 46/Sepiolite, 3- Azul Directo 85/Sepiolite, 4- Azul Directo 85/ Lama Residual, 5- Azul Ácido 193/Lama Residual e 6- Azul Reactivo 19/ Lama Residual.	123
Figura VII. 1 – Instalação experimental do SBR.	127
Figura VII. 2 – Equipamento utilizado nos testes respirométricos.	131
Figura VII. 3 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente D em SBR a operar em diferentes tempos de ciclo.	132
Figura VII. 4 – Eficiência do tratamento biológico do efluente D em função da duração da etapa de reacção.	133
Figura VII. 5 – Fotografias do efluente D (diluição 1:40) antes e após tratamento segundo as condições experimentais de cada ensaio.	135
Figura VII. 6 – Resultados obtidos para o efluente D, nos ensaios II e III referentes ao tratamento biológico combinado com adsorção em materiais de baixo custo (lama residual e sepiolite).	136
Figura VII. 7 – Decaimento da concentração de oxigénio dissolvido em função do tempo, observado nos testes respirométricos efectuados em vários ciclos de operação do SBR no tratamento do efluente D.	139
Figura VII. 8 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente R1 em SBR a operar em diferentes tempos de ciclo (12 h e 8 h).	140
Figura VII. 9 – Fotografias do efluente R1 antes e após tratamento no ensaio IIIb – diluição 1:40.	141
Figura VII. 10 – Resultados obtidos para o efluente R1, no ensaio II referente ao tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.	142
Figura VII. 11 – Resultados obtidos para o efluente R1, nos ensaios III referentes ao tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.	143
Figura VII. 12 – Resultados obtidos para o efluente R2, no ensaio IV, referente a tratamento biológico, e no ensaio V, referente a tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.	144
Figura A. 1 – Espectros de absorção no visível de soluções aquosas dos corantes.	172
Figura A. 2 – Curvas de calibração dos corantes em solução aquosa: Absorvância, medida ao comprimento de onda onde é máxima, versus concentração mássica de corante.	172

Figura A. 3 – Verificação da aplicabilidade da Lei de Beer à mistura tri-componente de corantes reactivos: espectros de absorção das soluções mono-componente e tri-componente.....	173
Figura A. 4 – Verificação da não aplicabilidade da Lei de Beer à mistura de corantes directos: espectros de absorção das soluções mono-componente e bi-componente.	174
Figura B. 1 – Resultados dos testes preliminares de adsorção usando vários materiais propostos como adsorventes e corantes de diversos tipos e cores (a 1ª letra maiúscula e, nalguns casos, a 2ª minúscula designam a cor: A-Azul, Am-Amarelo, V-Vermelho; a 2ª letra maiúscula designa o tipo: A-Ácido, B-Básico, R-Reactivo, D-Directo).....	175
Figura C. 1 – Ajuste da Equação do Modelo B.E.T. aos dados experimentais: (a) Argila Bentonítica e (b) Sepiolite..	177
Figura C. 2 – Aplicação do Método-t aos dados experimentais: (a) Argila Bentonítica e (b) Sepiolite.....	177
Figura C. 3 – (a) Curva de Calibração do corante Azul-de-Metileno em solução aquosa a pH neutro e (b) Isotérmicas de Equilíbrio de adsorção do Azul-de-Metileno a 20 °C e respectivos ajustes ao Modelo de Langmuir.	178
Figura D. 1 – Resultados experimentais obtidos em ensaios cinéticos preliminares para os seguintes sistemas corante/adsorvente: (a) Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46 / Sepiolite, (c) Azul Directo 85 / Sepiolite, (d) Azul Directo 85 / Lama Residual, (e) Azul Ácido 193 / Lama Residual, (f) Azul Reactivo 19 / Lama Residual.....	180
Figura E. 1 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores previstos pelo modelo de Langmuir não-modificado (q_{mod}) para a adsorção dos corantes reactivos em sistemas (a-c) binário e (d) ternário.	184
Figura E. 2 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo de Langmuir modificado (q_{mod}) para a adsorção dos corantes reactivos em sistemas (a-c) binário e (d) ternário. Valores modelados pela minimização do total da soma dos quadrados dos resíduos (gráficos à esquerda) e pela minimização do erro relativo médio global (gráficos à direita).....	186
Figura E. 3 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo de Langmuir Expandido (q_{mod}) minimizando o total da soma dos quadrados dos resíduos e utilizando os dados obtidos (a-c) em sistemas binários, (d) em sistema ternário e (e) em sistemas mono-componente, binário e ternário.	188
Figura E. 4 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo SRS (q_{mod}) em sistemas (a-c) binários e (d) ternários.	189
Figura F. 1 – Gráficos para o estudo do comportamento dos resíduos para (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite e (c) Azul Directo 85/Sepiolite: Verificação da normalidade (gráficos à esquerda) e verificação da independência com o valor previsto da resposta (gráficos à direita).....	192
Figura G. 1 – Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, a 25 °C, pH 7, dosagem de adsorvente de 1,0 g/L e concentração inicial de (a) 100 mg/L e (b) 200 mg/L.	194

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. 1 - Caracterização típica dos efluentes gerados nas diversas etapas da indústria algodoeira (Silva, 1999).	4
Tabela I. 2 - Adequabilidade de cada tipo de corante para diferentes fibras (adaptado Araújo e Castro, 1984).....	5
Tabela I. 3 - Estimativa do grau de fixação de diferentes tipos de corantes em fibras (adaptado Easton, 1995).	6
Tabela I. 4 - Normas de descarga de águas residuais para o sector dos têxteis, excepto o subsector dos lanifícios (DL 236/98 e Portaria n.º 423/97).....	7
Tabela II. 1 - Capacidades de adsorção (dadas pelo Modelo de Langmuir) de carvões activados comerciais e carvões preparados laboratorialmente a partir de materiais menos convencionais.	16
Tabela II. 2 - Capacidades de adsorção de resíduos agrícolas e industriais e de materiais derivados de quitina.....	19
Tabela II. 3 - Sistemática dos minerais argilosos (Gomes, 2002).	23
Tabela II. 4 - Capacidades de adsorção de argilas para vários corantes.....	31
Tabela II. 5 - Descrição das etapas operacionais típicas de um SBR (adaptado USEPA, 1986).	34
Tabela III. 1 - Principais características dos corantes seleccionados.	41
Tabela III. 2 - Produtos auxiliares de tingimento utilizados na simulação de efluentes reais e suas características principais.	45
Tabela III. 3 - Dados relativos à simulação dos efluentes reais.	47
Tabela IV. 1 - Propriedades físicas dos adsorventes.	54
Tabela IV. 2 - Análise química dos adsorventes obtida por Fluorescência de Raios X.	59
Tabela IV. 3 - Análise elementar obtida através da digestão ácida dos adsorventes e desvio padrão relativamente à média dos triplicados.....	60
Tabela IV. 4 - Composição mineralógica das argilas (%).	61
Tabela IV. 5 - Concentração de metais lixiviados da Lama Residual em diferentes condições.	64
Tabela IV. 6 - Valores de PZNPC determinados para os materiais argilosos, a diferentes concentrações de electrólito.	66
Tabela V. 1 - Condições experimentais utilizadas na determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os vários sistemas corante/adsorvente.....	70
Tabela V. 2 - Condições experimentais utilizadas para avaliar o efeito do pH (T = 25 °C).	71
Tabela V. 3 - Modelos utilizados para representar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção.	72
Tabela V. 4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica.	74
Tabela V. 5 - Parâmetros do modelo de adsorção em multi-camadas obtidos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica, a pH inicial 10 e 25 °C.	74
Tabela V. 6 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite.	76
Tabela V. 7 - Parâmetros do modelo de adsorção em multi-camadas obtidos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite, a pH inicial 10 e 25 °C.....	77
Tabela V. 8 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite.....	79

Tabela V. 9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Ácido pela Lama Residual.	80
Tabela V. 10 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual.	82
Tabela V. 11 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual.	84
Tabela V. 12 – Modelos de equilíbrio de adsorção multi-componente utilizados neste trabalho (características principais).	86
Tabela V. 13 – Parâmetros dos Modelos de Langmuir e de Freundlich obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual, em sistema mono-componente (25 °C, pH 7).....	87
Tabela V. 14 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção para os vários sistemas corante/adsorvente.....	90
Tabela V. 15 – Valores adoptados para os factores: reais e codificados.....	92
Tabela V. 16 – Desenho Box-Behnken: condições experimentais, resultados (q_{exp} , mg/g) e respostas dadas pelo modelo (q_{pred} , mg/g).	92
Tabela V. 17 – Parâmetros do modelo quadrático obtidos para os sistemas corante/adsorvente estudados.....	94
Tabela V. 18 – Estudo do efeito dos produtos auxiliares sobre o equilíbrio de adsorção a 25 °C e pH 7: Condições experimentais usadas para cada isotérmica.	97
Tabela V. 19 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual em efluentes simulados com diferentes composições.	99
Tabela VI. 1 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios cinéticos de adsorção em sistema fechado, para os diversos pares corante/adsorvente.	106
Tabela VI. 2 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica, utilizando diferentes concentrações iniciais.....	111
Tabela VI. 3 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite, utilizando diferentes concentrações iniciais.	113
Tabela VI. 4 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite, utilizando diferentes concentrações iniciais.	114
Tabela VI. 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos à adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual, utilizando diferentes condições experimentais.....	116
Tabela VI. 6 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual, utilizando diferentes concentrações iniciais.	118
Tabela VI. 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, utilizando diferentes condições experimentais.....	120
Tabela VI. 8 – Velocidades iniciais de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, calculadas com base no modelo de pseudo-2ª ordem.....	120
Tabela VI. 9 - Constantes cinéticas da aproximação LDF e valores de difusividade homogénea e efectiva nos poros estimados para os diferentes sistemas corante/adsorvente.....	123
Tabela VII. 1 – Composição aproximada e análise química dos efluentes reais simulados.	126
Tabela VII. 2 – Condições experimentais dos ensaios realizados.....	130
Tabela VII. 3 – Valores médios dos parâmetros químicos analisados em amostras compostas de efluente D tratado.	133
Tabela VII. 4 – Índices Volumétricos da lama determinados em alguns ciclos de operação.....	135
Tabela VII. 5 – Velocidades de consumo específico de oxigénio determinadas em diferentes ciclos de operação do SBR em tratamento do efluente D.	139

Tabela VII. 6 – Valores médios dos parâmetros químicos analisados em amostras compostas de efluentes R1 e R2 tratados.....	140
Tabela A. 1 – Parâmetros das rectas de calibração dos corantes, respectivos intervalos para um nível de confiança de 95 % e informações adicionais relativas ao método.	172
Tabela A. 2 – Parâmetros das curvas de calibração de tricromias de corantes reactivos.	173
Tabela C. 1 – Determinação da área específica dos materiais usando diferentes hipóteses.....	178
Tabela C. 2 – Composição mineralógica obtida por DRX para as cinco amostras de argila bentonítica reolhidas em Benavila e diferentes fracções granulométricas.	179
Tabela E. 1 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção de corantes reactivos pela lama residual em sistema mono-componente.	181
Tabela E. 2 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1) e Vermelho Reactivo 180 (componente 2) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais componente 1 : componente 2.	181
Tabela E. 3 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais componente 1 : componente 3.	182
Tabela E. 4 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Vermelho Reactivo 180 (componente 2) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais componente 2 : componente 3.	182
Tabela E. 5 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1), Vermelho Reactivo 180 (componente 2) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema ternário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais componente 1 : componente 2 : componente 3.	182
Tabela E. 6 – Parâmetros estatísticos de desempenho do modelo de Langmuir não-modificado na previsão da adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário.	184
Tabela E. 7 – Parâmetros do modelo de Langmuir modificado para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.	185
Tabela E. 8 – Parâmetros do modelo de Langmuir Expandido obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.	187
Tabela E. 9 – Parâmetros do modelo SRS obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos.	190
Tabela F. 1 – Parâmetros obtidos nos ajustes preliminares ao modelo quadrático completo.	191
Tabela F. 2 – Validação dos modelos: Coeficientes de determinação, ANOVA e Teste de falta de ajuste.	193

SIGLAS E ACRÓNIMOS

- A.L.** – Agente Lubrificante
- A.M.** – Agente Molhante
- A.O.** – Agente Oxidante
- A.S.** – Agente Sequestrante
- AA-SBR** – Reactor Descontínuo Sequencial (*Sequential Batch Reactor*) em funcionamento anaeróbio/aeróbio
- AD85** – Azul Directo 85
- AM** – Azul-de-Metileno
- ANOVA** – Análise de Variância
- AOP** – Processos de Oxidação Avançada (*Advanced Oxidation Processes*)
- ArgB** – Argila Bentonítica
- B.E.T.** – *Brunauer, Emmett e Teller*
- BTMA** – Benziltrimetilamónio
- CBO₅** – Carência Bioquímica de Oxigénio ao fim de 5 dias
- CL₅₀** – Concentração Letal para 50 % da população exposta (*Letal Concentration 50*)
- COT** – Carbono Orgânico Total
- CPC** – Capacidade de Permuta Catiónica
- CQO** – Carência Química de Oxigénio
- DEDMA** – Dodecileildimetilamónio
- DL₅₀** – Dose Letal para provocar a morte de pelo menos 50 % dos organismos
- DOE** – Planeamento de Experiências (*Design of Experiments*)
- DRX** – Difracção de Raios X
- DTMA** – Dodeciltrimetilamónio
- ETAR** – Estação de Tratamento de Águas Residuais
- FRX** – Fluorescência de Raios X
- GAC** – Carvão Activado na forma granular (*Granulated Activated Carbon*)
- HDTMA** – Hexadeciltrimetilamónio
- I.C.** – Índice de concordância de um modelo com os pontos experimentais
- IVL** – Índice Volumétrico de Lama
- IVL₃₀** – Índice Volumétrico de Lama, medido após 30 minutos de sedimentação
- IVL_{inf}** – Índice Volumétrico de Lama, medido após um período de tempo “infinito” de sedimentação
- LD** – Limite de detecção
- LDF** – Força Directriz Linear (*Linear Driving Force*)
- LR** – Lama Residual (contendo hidróxidos metálicos)
- MQ** – Média dos Quadrados (razão entre o somatório do quadrado dos resíduos e o n.º de graus de liberdade)
- nd** – não detectável
- ORP** – Potencial de Oxidação-Redução (*Oxidation Reduction Potential*)
- PAC** – Carvão Activado em Pó (*Powdered Activated Carbon*)

PACT – Tratamento por Carvão Activado em Pó (*Powdered Activated Carbon Treatment*)

PZNPC – Ponto de adsorção nula de protões (*Point of Zero Net Proton Charge*).

RMSE – Raíz quadrada da média do quadrado do erro (*Root Mean Squared Error*)

rpm – Rotações por Minuto

RSM – Metodologia da Superfície de Resposta (*Response Surface Methodology*)

SBR – Reactor Descontínuo Sequencial (*Sequential Batch Reactor*)

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SQ – Somatório dos quadrados dos resíduos

SRS – Modelo de *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch*

SST – Sólidos Suspensos Totais

SSV – Sólidos Suspensos Voláteis

TMA – Tetrametilamónio

USEPA – *United States Environmental Protection Agency*

VB46 – Vermelho Básico 46

VLE – Valor Limite de Emissão

VMA – Valor Máximo Admissível

ZPC – Ponto de Carga Zero (*Zero Point of Charge*)

NOMENCLATURA

Letras Romanas

A – Área específica

A ≠ microporos – Área específica correspondente à meso e à macroporosidade

A_{AM} – Área específica obtida pelos dados de adsorção do Azul-de-Metileno

A_{BET} – Área específica obtida pelos dados de adsorção de Azoto a 77 K

Abs – Absorvância medida ao comprimento de onda onde é máxima, na zona do visível

A_{Hg} – Área específica obtida pela técnica de Porosimetria de Mercúrio

a_{ij} – Coeficientes de inibição do Modelo de *Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch*

A_j R² – Coeficiente de correlação ajustado

b – Constante cinética de decaimento celular

C – Concentração de corante em solução

C_{eq} – Concentração de equilíbrio de corante em solução

C_{in} – Concentração inicial de corante em solução

C_{in aprox.} – Concentração inicial aproximada de corante em solução

C_p – Concentração média de corante nos poros do adsorvente

df – Número de graus de liberdade

D_n – Difusividade homogénea no sólido

D_m – Difusividade molecular do corante

D_p – Diâmetro esférico equivalente médio das partículas de adsorvente

d_p – Diâmetro médio dos poros do adsorvente

D_{pe} – Difusividade efectiva nos poros

D_s – Difusividade Superficial no Sólido

F – Valor calculado de *F-Fisher*

F_c – Valor crítico da distribuição *F-Fisher*, para dado nível de confiança

h₀ – Velocidade inicial de adsorção

k₁ – Constante cinética do modelo de pseudo-1^a ordem

K₁ – Parâmetro do Modelo de adsorção em camadas múltiplas (constante de equilíbrio para a 1^a camada)

k₂ – Constante cinética do modelo de pseudo-2^a ordem;

K₂ – Parâmetro do Modelo de adsorção em camadas múltiplas (constante de equilíbrio para a 2^a camada)

K_c – Constante de equilíbrio de adsorção

K_F – Constante do Modelo de Freundlich

K_L – Constante do Modelo de Langmuir

K_{L,j} – Constantes do Modelo de Langmuir Expandido, para o componente *j*

k_{LDF} – Constante cinética da aproximação LDF

K_{O2} – Velocidade de consumo específico de Oxigénio

K_s – Constante de meia-velocidade ou constante de *Monod*

m/v – Quantidade mássica de adsorvente por unidade de volume de solução aquosa

M_{AM} – Massa molar do corante Azul-de-Metileno

n – Parâmetro do Modelo de Freundlich

N_{AV} – Número de Avogadro

P>[t] – Probabilidade de se obter o valor calculado de *t* (em valor absoluto) se o respectivo coeficiente for nulo

P>F – Probabilidade de se obter o valor calculado de *F* se nenhum efeito dos factores for significante

pH_{eq} – Valor de pH registado no equilíbrio
pH_{in} – Valor inicial de pH
pH_{inst.} – pH para o qual se observa instabilidade do espectro de absorção de uma solução aquosa de corante
q – Quantidade de corante adsorvido por unidade mássica de adsorvente
q* – quantidade adsorvida à superfície do adsorvente
Q* – Quantidade máxima adsorvida por unidade mássica de adsorvente, para uma concentração residual de corante nula
Q₁ – Parâmetro do Modelo de adsorção em camadas múltiplas (capacidade da 1ª camada)
q_{eq} – Quantidade de corante adsorvido no equilíbrio por unidade mássica de adsorvente
q_{exp} – Valor experimental da quantidade de corante adsorvido por unidade mássica de adsorvente
Q_m – Capacidade máxima de adsorção, dada pelo Modelo de Langmuir
Q_M – Parâmetro do Modelo de Langmuir Expandido (capacidade máxima global de adsorção)
q_{mod} – Valor indicado por um modelo para a quantidade de corante adsorvido por unidade mássica de adsorvente
q_{pred} – Valor previsto por um modelo para a quantidade de corante adsorvido por unidade mássica de adsorvente
r – Coordenada radial da partícula esférica
r'_g – Velocidade efectiva de crescimento celular
R² – Coeficiente de Correlação
R_p – Raio médio das partículas esféricas de adsorvente
S – Concentração limitante de substrato
s² – Variância de um modelo
Sp – Sepiolite
T – Temperatura
t – Tempo de contacto entre o adsorvente e a solução aquosa de corante
V_{microporos} – Volume de microporos
X – Concentração de biomassa
x₁ – Valor codificado (entre -1 e 1) da concentração inicial de corante
x₂ – Valor codificado (entre -1 e 1) do pH inicial da solução
x₃ – Valor codificado (entre -1 e 1) da temperatura
y – variável adimensional C/C_{in}

Símbolos Gregos

β_{ij} – Coeficientes dos termos de um modelo quadrático
ΔG^o – Variação da energia livre de Gibbs padrão
ΔH^o – Variação da entalpia padrão
ΔS^o – Variação da entropia padrão
ε_{medio} – Erro relativo médio
ε_p – Porosidade intraparticular
λ_m – Comprimento de onda de máxima absorvância na zona do visível
μ_m – Velocidade específica máxima de crescimento da biomassa
ξ – Variável adimensional (Q_m/C_{in} · m/v)
ρ_{ap} – Massa volúmica aparente do adsorvente
ρ_{re} – Massa volúmica real do adsorvente
σ – Área ocupada por molécula de Azul-de-Metileno adsorvida
τ – Tortuosidade

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. ABORDAGEM GERAL

A industrialização e o estilo de vida quotidiano são responsáveis pela constante geração de resíduos e pela sistemática utilização dos recursos naturais. As descargas de águas residuais industriais e urbanas são preocupantes pelo impacto que têm nos meios hídricos receptores. A Indústria Têxtil é conhecida como uma das mais poluentes, atendendo aos elevados caudais, à composição dos efluentes e ao facto de a cor ser o primeiro contaminante a ser reconhecido. Um dos factores determinantes para a entrada de corantes no meio ambiente é a sua fixação incompleta às fibras. O tratamento dos efluentes têxteis não é, contudo, uma tarefa de fácil resolução, estando o maior problema centrado na remoção da cor. Embora muitos métodos tenham sido propostos para a sua resolução, muitas limitações são referidas, maioritariamente associadas aos elevados custos de tratamento dos enormes volumes gerados. A adsorção tem-se mostrado um método de afinação com bons resultados na remoção da cor e, na tentativa de reduzir os custos de aquisição e regeneração do carvão activado, têm sido testados diversos materiais de baixo-custo como adsorventes alternativos.

2. A INDÚSTRIA TÊXTIL

2.1. Aspectos Económicos

A Indústria Europeia dos Têxteis e do Vestuário representa cerca de 4 % do total da produção e 7 % do emprego da indústria transformadora da União Europeia (Comissão das Comunidades Europeias, 2003). No caso de Portugal, o sector tem também uma especial representatividade na estrutura industrial e uma grande importância em termos de emprego e peso na economia nacional (Vasconcelos, 2006), incluindo cerca de 3 mil empresas posicionadas em todas as fases do processo produtivo (ATP, 2008). A Indústria Têxtil (desde a preparação das fibras até aos acabamentos) e a Indústria do Vestuário (confeção) são responsáveis por 12 % do total das exportações portuguesas, 25 % do emprego na indústria transformadora, 9 % do seu volume de negócios e 10 % da sua produção (ATP, 2008). Os pontos fortes nacionais residem na proximidade geográfica e cultural de Portugal face aos mercados europeus, na tradição e *know-how*, e nos custos salariais moderados (Vasconcelos, 2006).

As empresas portuguesas, assim como as europeias em geral, têm sofrido reestruturação, conversão e modernização ao longo destes anos, como adaptação à entrada de têxteis provenientes de países de mão-de-obra barata e à abolição do sistema de importação por quotas em 1 de Janeiro de 2005. Os dados do Instituto Nacional de Estatística, tratados pelo Observatório Têxtil do CENESTAP (Centro de Estudos Têxteis Aplicados, já extinto) indicaram um decréscimo médio global de 6,6 % nas exportações de têxteis e vestuário entre 2004 e 2005, um valor global nulo entre 2005 e 2006 e um aumento de 3,6 % nas exportações entre os períodos de Janeiro a Setembro de 2006 e igual período de 2007 (ATP, 2008). Os números apresentados evidenciaram um crescimento sustentado das exportações de têxteis e vestuário e resultados positivos nas estratégias de adaptação. As vantagens competitivas do sector dos têxteis e do vestuário na UE têm de residir na qualidade e no *design*, na inovação e tecnologia, e em produtos de elevado valor acrescentado (Comissão das Comunidades Europeias, 2003).

Os dois grandes focos da Indústria Têxtil em Portugal são o Norte (Porto, Vale do Ave e Vale do Cávado), com o sector algodoeiro e das fibras sintéticas, e a Beira Interior (Covilhã), com o sector dos lanifícios. Segundo os dados de 2003, 71 % das empresas estavam localizadas no Norte do país (Vasconcelos, 2006). A indústria têxtil portuguesa é essencialmente constituída por PME's o que torna a cooperação industrial imperativa. A própria localização das empresas, concentrando-se em aglomerados industriais, é favorável, na medida em que dota a região de infra-estruturas e serviços especializados para apoio ao sector (Vasconcelos, 2006). Esta concentração ocorreu no entanto por razões históricas: preferência por locais onde a descarga dos efluentes fosse fácil, o operariado qualificado e experiente e a água abundante e com baixa dureza. A verdade é que a Indústria Têxtil foi crescendo e mantendo a sua fixação nos locais tradicionais.

2.2. Processo Produtivo

A Indústria Têxtil usa como principais matérias-primas as fibras, água, corantes e diversos agentes químicos. Do processo produtivo típico, esquematizado na Figura I. 1, fazem parte diversas operações desde a preparação das fibras até aos acabamentos (Indústrias Têxteis) e, por fim, a confecção (Indústria do Vestuário).

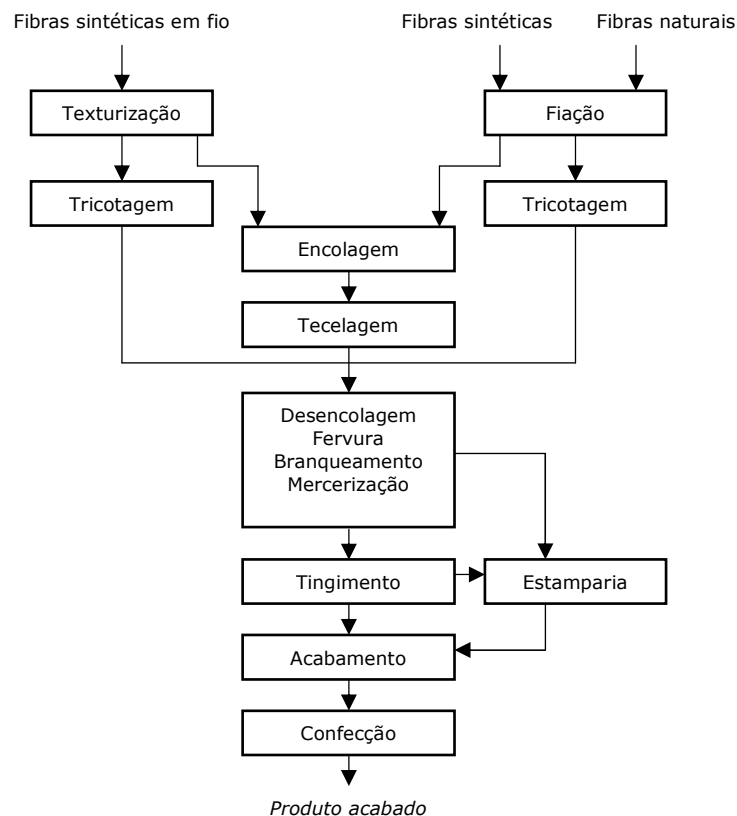


Figura I. 1 – Diagrama do processo produtivo típico na Indústria Têxtil e do Vestuário (USEPA, 1997).

A maioria das etapas é geradora de resíduos sólidos e líquidos, merecendo estes últimos uma atenção especial pela elevada quantidade produzida. Os processos da indústria têxtil são, pela sua natureza, intensivos consumidores de água, nomeadamente os processos de desencolagem, branqueamento, mercerização, tingimento e acabamento. O consumo depende obviamente da operação em causa, do tipo de tecido a tratar e dos reagentes utilizados. Valores nas gamas e 2,5-309 L/kg (Leão *et al.*, 2002) são referidos como consumidos em cada uma das etapas referidas.

3. OS EFLUENTES TÊXTEIS

3.1. Características gerais

A grande parte da água consumida nas operações da Indústria Têxtil surge posteriormente como água residual do processo. As diferentes etapas produzem efluentes com características diferentes (Tabela I. 1) verificando-se que a etapa de descolagem é a que maior contributo dá à carga orgânica e aos sólidos dissolvidos.

Tabela I. 1 – Caracterização típica dos efluentes gerados nas diversas etapas da indústria algodoeira (Silva, 1999).

Parâmetro	Descolagem	Branqueamento	Tingimento	Acabamentos
pH	5,5	10	10,2	10,7
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	1595	114	108	204
CQO (mg O ₂ /L)	3320	320	816	960
SDT (mg/L)	5650	536	847	1127

No que respeita às etapas de tingimento e acabamento, os efluentes gerados nas tinturarias contêm os corantes não fixados às fibras, sais, ácidos, bases e outros agentes químicos auxiliares, tais como, dispersantes, emulsionantes, agentes de igualização, etc. Esta composição complexa reflecte-se na cor, numa elevada razão CQO/CBO, na presença de matéria em suspensão e, eventualmente, metais pesados, e em valores de pH muito variáveis, entre 4 e 12 (Gonçalves *et al.*, 1996), embora mais frequentemente estejam na gama alcalina. Atendendo à enorme diversidade de corantes e de produtos auxiliares, e ainda à sazonalidade imposta pela moda, os efluentes têxteis sofrem uma grande variabilidade.

3.2. Corantes

A indústria dos corantes sintéticos foi fundada em 1857 por W. H. Perkin, em Greenford Green (perto de Londres) após a descoberta, no ano anterior, do primeiro corante, a Mauveína. Desde então a produção de corantes sintéticos foi proliferando pela Europa. Actualmente, poucos são os corantes de origem natural que se utilizam em quantidades significativas; a maioria é de origem sintética, sendo produzidos a partir de hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno (Abrahart, 1977).

Existem mais de 100 mil corantes comerciais, produzindo-se anualmente cerca de 700 mil toneladas (McMullan *et al.*, 2001; Robinson *et al.*, 2001; Crini e Badot, 2008), das quais se estimam até 10 % de perdas durante a sua aplicação (Forgacs *et al.*, 2004). Os corantes são projectados para apresentarem alta estabilidade, serem resistentes à luz, agentes químicos e biológicos, sendo moléculas grandes e complexas cujas estruturas e propriedades nem sempre são conhecidas.

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura (em classes químicas diferentes) ou, alternativamente, de acordo com os métodos pelos quais são aplicados no substrato. O *Colour Index*, desenvolvido pela *Society of Dyes and Colourists* em 1942, é um sistema de classificação de corantes que conseguiu grande aceitação internacional e que consiste em apresentar o nome genérico do corante (de acordo com as suas características de aplicação) seguido do número de constituição, baseado na sua estrutura, caso seja conhecida (Easton, 1995).

Quanto às propriedades de aplicação, os corantes dividem-se nos seguintes tipos: corantes de cuba; sulfurosos; azóicos; dispersos; directos; ácidos; a mordente ou metalizáveis; metalizados; reactivos e catiónicos (Abrahart, 1977; Waters, 1979). Os primeiros quatro tipos referidos dizem respeito a corantes insolúveis em água e, os restantes seis tipos, referem-se a corantes solúveis. Na Tabela I. 2 resume-se a adequabilidade de cada tipo de corante a cada tipo de fibra.

Em regra, a fixação dos corantes nas fibras durante o tingimento não é total. O grau de fixação depende primeiramente da combinação tipo de corante/fibra e, de resto, das circunstâncias muito particulares ao tingimento, tais como o método de aplicação, a razão de banho, a profundidade dos tons, etc. Na Tabela I. 3 apresentam-se as estimativas, segundo Easton (1995), para a percentagem de perda de corantes no tingimento de diferentes fibras, valores em genérica concordância com outros referidos na literatura (USEPA, 1997).

Tabela I. 2 – Adequabilidade de cada tipo de corante para diferentes fibras (adaptado Araújo e Castro, 1984).

Tipo	Proteica (lã, seda)	Celulósica (algodão, viscose, modal)	Acetato e Triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Básico						●
Directo	○	●		○		
Ácido	●			●		
Reactivo	●	●		○		
Azóico		●	○	○	○	○
de Cuba	○	●				
Sulfuroso		●				
Disperso			●	●	●	●
Pré-metalizado	●			●		
A mordente	●					

● muito adequado ○ adequado

Tabela I. 3 – Estimativa do grau de fixação de diferentes tipos de corantes em fibras
(adaptado Easton, 1995).

Tipo de corante	Fibra	Perda para o efluente (%)
Ácido	Poliamida	5-20
Básico	Acrílico	0-5
Directo	Celulose	5-30
Disperso	Poliéster	0-10
Complexos metálicos	Lã	2-10
Reactivo	Celulose	10-50
Sulfuroso	Celulose	10-40
Cuba	Celulose	5-20

O problema da fixação incompleta dos corantes às fibras é particularmente importante para o caso do tingimento de fibras celulósicas com corantes reactivos, atendendo a que estes corantes (i) apresentam um grau de fixação mais baixo do que qualquer outro tipo; (ii) pertencem à classe mais utilizada mundialmente; e (iii) são menos receptivos aos tratamentos biológicos, estando por isso, as tinturarias de algodão associadas a efluentes acentuadamente corados (O'Neill *et al.*, 1999). Neste tipo de tingimento, o processo ocorre a pH alcalino (8-11) e a temperaturas elevadas (20-100 °C), consistindo na formação de ligações covalentes entre o corante reactivo e a celulose. Nestas condições sucede também uma reacção secundária, a de hidrólise do corante, ficando este numa forma impossível de se ligar covalentemente à fibra, sendo perdido em quantidades apreciáveis.

Tem sido efectuada investigação (Taylor *et al.*, 2001; Mokhtari *et al.*, 2005) no sentido de melhorar a eficiência destes tingimentos, nomeadamente pelo desenvolvimento de corantes com mais do que um grupo reactivo, como os corantes bi-funcionais, para os quais a perda para o efluente será menor.

3.3. Legislação aplicável

A legislação aplicável às descargas de águas residuais industriais consta do Decreto-Lei nº 236/98. No caso específico das unidades industriais do sector têxtil, excluindo as do subsector dos lanifícios, e no que se refere ao pH, à CBO₅, à CQO e à cor aplicam-se os valores constantes da Portaria 423/97. Na Tabela I.4 podem ser consultadas as referidas normas de descarga.

Tabela I. 4 – Normas de descarga de águas residuais para o sector dos têxteis, excepto o subsector dos lanifícios (DL 236/98 e Portaria n.º 423/97).

Parâmetros	Unidades	VLE^a/VMA^b
pH*	Escala de Sorensen	5,5-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3 °C ^c
CBO₅, 20 °C*	mg/L O ₂	100
CQO*	mg/L O ₂	250
SST	mg/L	60
Alumínio	mg/L Al	10
Ferro total	mg/L Fe	2,0
Manganês total	mg/L Mn	2,0
Cheiro		Não detectável na diluição 1:20
Cor*		Não visível na diluição 1:40
Cloro residual disponível livre	mg/L Cl ₂	0,5
Cloro residual disponível total	mg/L Cl ₂	1,0
Fenóis	mg/L C ₆ H ₅ OH	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L S	1,0
Sulfitos	mg/L SO ₃	1,0
Sulfatos	mg/L SO ₄	2000
Fósforo total	mg/L P	10; 3 ^f ; 0,5 ^g
Azoto amoniacal	mg/L NH ₄	10
Azoto total	mg/L N	15
Nitratos	mg/L NO ₃	50
Aldeídos	mg/L	1,0
Arsénio total	mg/L As	1,0
Chumbo total	mg/L Pb	1,0
Cádmio total	mg/L Cd	0,2
Crómio total	mg/L Cr	2,0
Crómio hexavalente	mg/L Cr(VI)	0,1
Cobre total	mg/L Cu	1,0
Níquel total	mg/L Ni	2,0
Mercúrio total	mg/L Hg	0,05
Cianetos totais	mg/L CN	0,5
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes (sulfato de lauril e sódio)	mg/L	2,0 ^{d,e}

(^a) VLE – valor limite de emissão (DL 236/98), entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês, que não deve ser excedido. O valor diário, determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de vinte e quatro horas, não poderá exceder o dobro do valor médio mensal (a amostra num período de vinte e quatro horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas);

(^b) VMA – valor máximo admissível (Portaria n.º 423/97);

(^c) Temperatura do meio receptor após a descarga da água residual, medida a 30 m a jusante do ponto de descarga, podendo o valor médio exceder o valor médio mensal do 2º;

(^d) O valor médio diário não poderá exceder o valor médio mensal;

(^e) Valor relativo à descarga da unidade industrial para a produção de HCH extracção de lindano ou, simultaneamente, produção de HCH e extracção de lindano;

(^f) em águas que alimentem lagoas ou albufeiras;

(^g) em lagoas ou albufeiras;

* Parâmetros cujos VLE são estabelecidos pela Portaria n.º 423/97, sendo específicos para o sector têxtil (excepto o subsector dos lanifícios).

4. IMPACTO DOS CORANTES NOS MEIOS HÍDRICOS

A principal via de entrada dos corantes no meio ambiente é através da rejeição de águas residuais. O primeiro efeito a ser detectado após descargas indevidamente tratadas é, naturalmente, de natureza estética. Uma concentração de corante de 1 mg/L pode ser já visível (O'Neill *et al.*, 1999), originando uma cor pouco natural na água, alarmando os cidadãos e, em particular, as autoridades. Esta situação impossibilita a utilização das águas para fins recreativos (e, eventualmente, para outros usos) e, no caso de se tratarem de cores escuras, reduz a penetração da luz solar, afectando a actividade fotossintética de plantas, o seu crescimento e ainda o desenvolvimento de outros seres vivos (Waters, 1995).

Os corantes têxteis são referidos em muitas publicações como tóxicos para a vida aquática, especialmente devido á presença de metais (Kouba e Zhuang, 1994). No entanto, de acordo com os resultados da ETAD (*Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers*), a grande maioria dos corantes (98 %) apresenta valores de concentração letal (CL₅₀) nos peixes maiores que 1 mg/L e 59 % valores superiores a 100 mg/L (Clarke e Anliker, 1984; Easton, 1995). Estudos adicionais baseados no coeficiente de partição do corante num sistema de n-octanol/água (Anliker *et al.*, 1981) indicaram também que não existe evidência de bioacumulação nos peixes. Considera-se portanto mais correcto afirmar que os corantes não são particularmente tóxicos para a vida aquática, nas concentrações em que provavelmente se encontram nos rios (Waters, 1995; Al-Degs *et al.*, 2000).

O impacto dos efluentes industriais, em particular dos têxteis, é mais notório num meio hídrico quando existe aglomeração de muitas empresas de um mesmo sector. É o caso do Rio Ave que flui numa zona fortemente habitada e industrializada, recebendo as descargas de um grande número de indústrias, incluindo várias tinturarias dispersas de pequena e de média dimensão. Os esforços para a despoluição do Rio Ave resultaram na entrada em funcionamento do SIDVA (Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave), ficando a TRATAVE (Tratamento de Águas Residuais do Ave, SA), por acordo assinado em 1998, responsável pela exploração e manutenção das ETARs de tratamento conjunto de águas domésticas e residuais, essencialmente do sector têxtil, dos municípios de Famalicão, Guimarães, Santo Tirso, Trofa e Vizela.

5. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A descoloração dos efluentes têxteis foi sempre um problema a nível mundial, mas que se tem acentuado ao longo do tempo com o aumento da escala da operação de tingimento e com as alterações na natureza dos corantes utilizados. À medida que os consumidores se tornam mais exigentes com os seus têxteis, no que se refere ao brilho, à cor e à resistência às lavagens e à luz,

os corantes tornam-se menos receptivos à degradação biológica (Waters, 1995) e resistentes a condições moderadas de oxidação. A descoloração de águas residuais pode ser conseguida removendo fisicamente o corante da água ou destruindo o seu grupo cromóforo. A grande variedade de corantes e produtos químicos auxiliares disponíveis comercialmente torna no entanto impossível que um mesmo método seja eficaz para todos os efluentes.

O tratamento biológico é, em geral, a alternativa mais económica comparativamente a processos químicos e físicos (Immich, 2006), sendo por isso largamente utilizado no tratamento de águas residuais. O tratamento por lamas activadas convencional é o mais utilizado para os efluentes têxteis (Figueiredo, 2002). Em geral, os métodos biológicos são eficazes na redução da matéria orgânica biodegradável e dos sólidos suspensos mas ineficazes na redução da cor, principalmente para os corantes reactivos e alguns corantes ácidos (Hazel, 1995). Existe ainda a desvantagem das lamas formadas, quando tratadas posteriormente por digestão anaeróbia, gerarem um efluente corado que necessita de tratamento de afinação. A descoloração por via anaeróbia é referida por alguns autores como possível, mesmo para corantes reactivos (Brown e Laboureur, 1983; Carliell *et al.*, 1995; Chinwetkitvanich *et al.*, 2000), embora haja a formação intermédia de aminas aromáticas cancerígenas. A degradação anaeróbia é ainda desaconselhável para os efluentes têxteis devido à formação de sulfureto de hidrogénio (Hazel, 1995), especialmente quando o sulfato de sódio é usado como aditivo nos banhos.

A coagulação/floculação química é também um dos métodos convencionais muito utilizado, podendo ser esperada alguma descoloração das águas, sobretudo quando são usados polímeros orgânicos catiónicos (Hazel, 1995; Naim e El Abd, 2002) em detrimento dos floculantes tradicionais baseados em sais de ferro, alumínio e cálcio. Trata-se de um método com um curto tempo de residência, flexível e relativamente eficiente, com custos de investimento pouco elevados. Contudo, a eficiência normalmente atingida nos ensaios em pequena escala, *jar-tests*, não é normalmente encontrada à escala real, devido a problemas de mistura e às diferentes condições de floculação (Churchley, 1995). Há ainda a desvantagem dos polímeros orgânicos catiónicos serem tóxicos para os peixes (Churchley, 1995; Hazel, 1995), mesmo em baixa concentração, sendo provável a sua existência residual no efluente tratado. A necessidade da utilização de um agente co-floculante (para melhorar a sedimentabilidade da lama) faz aumentar o volume de resíduo produzido (Naim e El Abd, 2002) e os custos associados aos reagentes necessários. O tratamento electroquímico é uma variação do processo de coagulação, sendo vantajoso relativamente à via química na remoção de partículas coloidais mais pequenas e na menor produção de lama (Gurses *et al.*, 2006). Neste caso, o agente coagulante é gerado *in situ* através da corrosão de ânodos de sacrifício (de alumínio ou de ferro) formando-se hidróxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos poliméricos. Os poluentes são removidos por adsorção e co-precipitação, formando-se flocos que podem ser removidos por sedimentação/filtração ou flutuação (Essadki *et al.*, 2008). O método é rápido e eficaz mas também desvantajoso pela quantidade de lama formada, pelos custos de instalação e pelo grande consumo de electricidade.

Os métodos de oxidação envolvendo agentes oxidantes fortes tais como cloro, hipoclorito, dióxido de cloro, reagente de Fenton (peróxido de hidrogénio catalisado por iões Fe^{2+}), ozono e combinações UV/peróxido e UV/ozono podem ser também utilizados no sentido da oxidação total (mineralização) ou da oxidação parcial dos compostos. São em geral métodos rápidos e eficazes, mas de utilização muito limitada para os enormes volumes de efluentes gerados nas indústrias têxteis, implicando elevados custos de energia e reagentes. A oxidação com cloro e hipoclorito, embora de custos reduzidos, é já raramente utilizada devido à possibilidade de formação de compostos organoclorados (Hazel, 1995). De facto, através da oxidação parcial, a matéria orgânica pode ser convertida em matéria biodegradável, que posteriormente pode ser tratada por via biológica, mas há o risco de serem gerados produtos de reacção mais tóxicos do que o próprio corante no efluente inicial (Southern, 1995). Na oxidação total esse risco não existe, uma vez que a matéria orgânica é destruída formando-se dióxido de carbono, água e iões inorgânicos, mas as quantidades de reagentes e, por isso os custos, são muito superiores. Os chamados processos de oxidação avançada (AOPs) baseiam-se na criação de radicais hidroxilo extraordinariamente reactivos, usando vários sistemas reaccionais, como as reacções Fenton e foto-Fenton, peróxido de hidrogénio/UV, UV/Ozono, Ozono/peróxido de hidrogénio, etc (Andreozzi *et al.*, 1999). Trata-se de métodos eficientes mas economicamente pouco atractivos.

A redução química (com ditionito de sódio ou o borohidreto de sódio, por exemplo) é também uma opção eficiente na descoloração, gerando-se um efluente com moléculas de menor dimensão que os corantes, que poderá ser depois tratado por outra qualquer técnica. A reversibilidade da reacção e os custos nos reagentes são as principais desvantagens apontadas (Kermer e Steenken-Richter, 1994).

Relativamente aos processos de separação por membrana, a microfiltração por si só não é satisfatória, mas pode ser usada na remoção parcial da cor e de outros compostos orgânicos (Hazel, 1995). A ultrafiltração pode ser também utilizada na separação das moléculas de corante de outras moléculas de menor dimensão presentes em solução. A nanofiltração e a osmose inversa apresentam uma elevada eficiência no tratamento, podendo permitir a reutilização da água obtida como permeado. A recuperação de corantes é possível quando se utiliza apenas um tipo, como é o caso do tingimento de gangas. As desvantagens destes processos estão claramente nos custos associados à instalação, manutenção e reposição periódica das membranas. Existem ainda outros aspectos negativos, nomeadamente a possibilidade do permeado poder conter algumas impurezas que impossibilitem a sua reutilização, o tratamento posterior que é necessário efectuar à corrente retida e o ataque químico das membranas por certos compostos do efluente (Southern, 1995).

A adsorção é referida como um dos métodos mais efectivos e viáveis para descolorar um efluente (Yeth e Thomas, 1995), apresentando boas perspectivas como tratamento de afinação. É vantajosa em termos de possibilidade de reutilização das águas processuais, custo inicial, facilidade de operação e insensibilidade às substâncias tóxicas (Meyer *et al.*, 1992; Crini, 2006). O contacto entre o adsorvente e o adsorbato pode ser feito por partidas (*batch*), contacto em leito fixo ou em leito fluidizado. O carvão activado é o adsorvente mais utilizado nos sistemas comerciais (Crini,

2006), sendo em geral bastante eficaz devido às suas características texturais e químicas. Pode ser usado na forma de pó (PAC) em suspensão, ou na forma granular, GAC, em colunas de adsorção e tipicamente em tamanhos 0,4-2,4 mm (Thomas e Crittenden, 1998). Apresenta no entanto um custo considerável de aquisição e regeneração.

Existem portanto vários métodos propostos para o tratamento de efluentes têxteis. Os métodos mais eficazes que permitem a reutilização das águas implicam elevados custos sendo por isso pouco atractivos para os proprietários das tinturarias (Figueiredo, 2002). A natureza extremamente complexa e variável de um efluente têxtil justifica a inexistência actual de um método que por si só o trate adequadamente. Utiliza-se normalmente uma combinação de diferentes métodos para se obter a qualidade desejada para a água, de uma forma mais económica. Têm sido propostas na literatura diferentes combinações dos métodos acima referidos, embora em termos práticos, as mais utilizadas sejam combinações entre os métodos mais convencionais.

No caso das três ETARs da zona do Vale do Ave que tratam conjuntamente efluentes domésticos e industriais (incluindo têxteis), os processos de tratamento centram-se num método biológico por lamas activadas, num processo físico-químico e num filtro de areia (Figura I. 2).

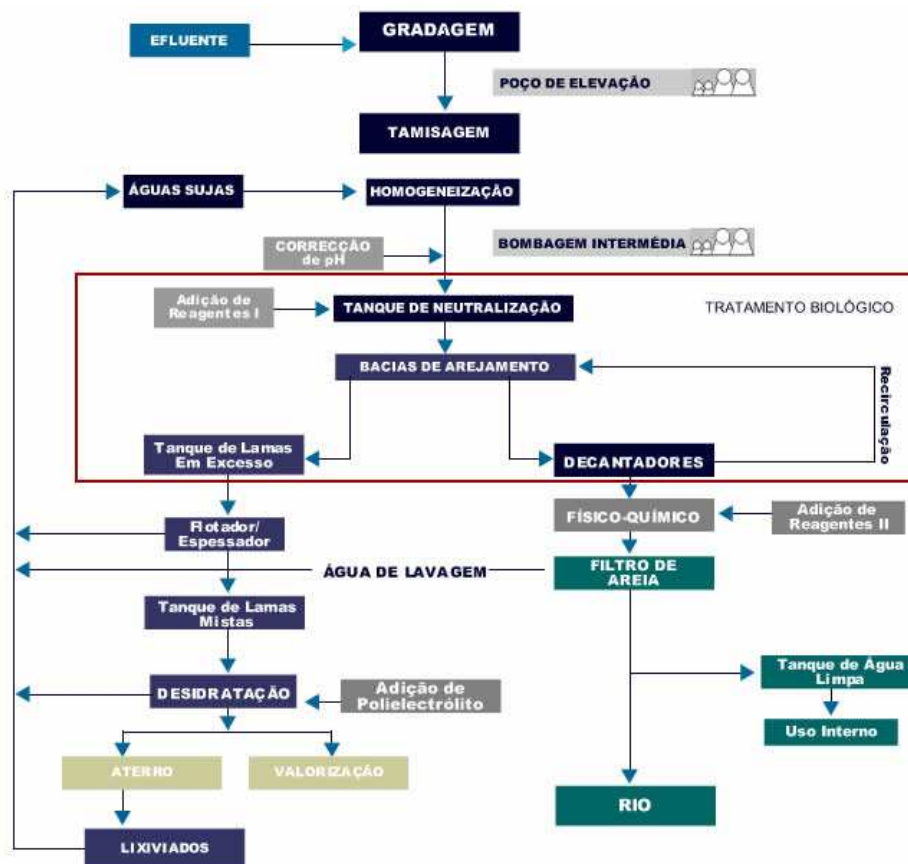


Figura I. 2 – Esquema geral do tratamento conjunto de águas residuais domésticas e industriais nas ETARs do Vale do Ave (Tratave, 2008).

A associação de um tratamento biológico seguido de afinação por carvão activado é também comum, podendo o adsorvente ser usado numa coluna de leito fixo. O Processo patenteado PACT (*Powdered Activated Carbon Treatment*) é ainda outra alternativa; neste caso, o carvão activado na forma de pó é adicionado no tanque de arejamento, e portanto o processo de oxidação biológica ocorre em simultâneo com o de adsorção (Tchobanoglous e Burton, 1995). Esta combinação traz como vantagens: (i) aumento da eficiência de remoção de COT, CBO e CQO, (ii) adsorção de compostos não biodegradáveis ou até tóxicos pelo adsorvente, protegendo o sistema biológico; (iii) remoção de cor e odores; (iv) flexibilidade do processo, doseando-se o PAC consoante a necessidade e (v) melhor sedimentabilidade das lamas. As desvantagens são a formação de lamas e a difícil, e por isso pouco praticada, regeneração do PAC.

6. MOTIVAÇÃO E OBJECTIVOS

Abordaram-se diferentes aspectos associados ao tratamento dos efluentes têxteis, principalmente no que se refere à remoção da cor. Discutiram-se as questões de impacto ambiental, referiram-se os métodos convencionais geralmente adoptados, e outros métodos mais eficientes, mas que nem sempre são implementados pelo seu elevado custo. Nestas circunstâncias, o presente trabalho teve como objectivos testar e propor materiais de baixo-custo de matriz essencialmente inorgânica, facilmente disponíveis, como adsorventes de corantes têxteis. Para o efeito, utilizaram-se argilas mineralogicamente diferentes e resíduos industriais (lamas resultantes do tratamento de águas residuais) e corantes de diversos tipos (básicos, ácidos, reactivos e directos). Os principais objectivos incluíram:

- a caracterização dos adsorventes seleccionados;
- o estudo do equilíbrio de adsorção e da influência de diversos factores, incluindo a presença de produtos auxiliares de tingimento e de sais nas soluções aquosas de corantes;
- o estudo da cinética de adsorção;
- a avaliação da tratabilidade de efluentes têxteis simulados em SBR e da possibilidade de combinar esse método convencional de tratamento biológico com a adsorção nos materiais seleccionados, como alternativa ao processo PACT.

Capítulo II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. ADSORÇÃO

1.1. Introdução

Distinguem-se três tipos principais de adsorção: a permuta iónica, a adsorção física e a adsorção química. A adsorção depende de um conjunto de factores, como as concentrações de adsorbato e adsorvente, a temperatura, o pH, a força iónica, a presença de outras espécies em solução, a velocidade de agitação e o tamanho das partículas. Neste subcapítulo apresenta-se uma breve revisão bibliográfica da aplicação de vários adsorventes na remoção de cor. São inicialmente referidos estudos acerca da utilização do carvão activado, seguindo-se uma revisão sobre a aplicação de materiais de baixo-custo.

1.2. O carvão activado comercial

O tratamento de águas é um dos campos de aplicação mais relevantes dos carvões activados, sendo 80 % da sua produção mundial destinada a esse fim (Moreno-Castilla e Rivera-Utrilla, 2001). Trata-se também do adsorvente mais utilizado nos sistemas comerciais para a adsorção de corantes (Crini, 2006). A sua elevada área superficial, para os mais usados na gama 800-1500 m²/g (Bansal *et al.*, 1988), estrutura porosa e elevado grau de reactividade química

superficial tornam-no num adsorvente eficaz. A superfície dos carvões activados é caracterizada pela presença de vários grupos funcionais como são exemplo os grupos carboxílico, lactónico, fenólico e carbonilo. Esta diversidade torna a química da sua superfície muito mais versátil do que outro qualquer adsorvente (Allen e Koumanova, 2005). A estrutura porosa desenvolvida afecta a selectividade e a eficiência de adsorção, sendo preferível, no caso dos corantes, carvões mesoporosos, dado o considerável tamanho das moléculas. A solubilidade e o pKa do adsorbato, para além do seu tamanho molecular, são referidas como propriedades que influenciam a adsorção (Moreno-Castilla, 2004).

A adsorção de corantes em carvões activados comerciais é um tema já muito investigado, a nível de modelização matemática em leito fixo (Walker e Weatherley, 1997), em adsorvedor agitado (Al-Duri e Mckay, 1991; Walker e Weatherley, 1999; Choy *et al.*, 2004) e na aplicação a efluentes reais (Walker e Weatherley, 1997; Pereira *et al.*, 2003). Os passos controlantes da adsorção foram estudados, havendo trabalhos que consideram a difusão intraparticular como a predominante (Choy *et al.*, 2004), outros que admitem duas resistências, no filme e intraparticular (Walker e Weatherley, 1999), e ainda trabalhos que consideram três resistências (Choy *et al.*, 2001) para descrever a cinética de adsorção. São várias as publicações que se referem ao estudo de diversos factores que afectam a adsorção, como a granulometria do adsorvente (Al-Degs *et al.*, 2000; Al-Degs *et al.*, 2008), o pH (Orfão *et al.*, 2006; Al-Degs *et al.*, 2008; El Qada *et al.*, 2008), a força-iónica (Al-Degs *et al.*, 2008), a temperatura (Al-Degs *et al.*, 2008), a concentração inicial de corante e a massa de adsorvente (Choy *et al.*, 2004). O pH mostrou ser um factor muito importante, dado que determina a carga superficial do adsorvente, conforme seja inferior (carga positiva) ou superior (carga negativa) ao valor de pH_{ZPC} (ponto de carga nula) do carvão.

Os trabalhos de Al-Degs *et al.* (2000) e de Choy *et al.* (2004) referem-se ainda a estudos de adsorção multi-componente de corantes reactivos e ácidos pelo carvão *Filtrisorb-400*. Os investigadores verificaram um decréscimo global da extensão da adsorção nesse tipo de sistemas, atribuindo-o à modificação da carga e da química de superfície do carvão, devido à adsorção preferencial de um corante e à adsorção competitiva (Al-Degs *et al.*, 2000). Tem ainda sido sugerido que as interacções electrostáticas não são as únicas a estarem envolvidas no mecanismo de adsorção de corantes reactivos, existindo também uma importante contribuição das ligações de hidrogénio e das interacções hidrofóbicas (Al-Degs *et al.*, 2008).

Vários trabalhos provaram a importância da química superficial dos carvões activados na adsorção, pela preparação de materiais modificados quimicamente sem alteração significativa das suas propriedades texturais (Pereira *et al.*, 2003; Faria *et al.*, 2004; Orfão *et al.*, 2006). Faria *et al.* (2004) obtiveram uma correlação praticamente linear entre a capacidade de adsorção de corantes aniónicos e a basicidade de um carvão. O carvão modificado por tratamento com hidrogénio a 700 °C após oxidação com ácido nítrico foi o que demonstrou melhores capacidades de adsorção para corantes de diferentes tipos. No seguimento do trabalho, Orfão *et al.* (2006) verificaram maior extensão de adsorção de um corante reactivo por um carvão activado modificado com carácter básico, seguido do carvão na forma original e uma menor capacidade para o de carácter ácido.

A Tabela II.1 apresenta algumas capacidades de adsorção de carvões activados comerciais para corantes de diversos tipos, podendo-se verificar valores em geral elevados. As propriedades dos carvões podem ser alteradas no sentido de melhorar a adsorção de determinados adsorbatos, o que significa que nem todos os carvões apresentam afinidade para todos os tipos de corante.

1.3. Carvões activados derivados a partir de materiais não convencionais

Embora os carvões activados comerciais sejam normalmente derivados de materiais naturais, principalmente do carvão, quase todos os materiais contendo carbono podem servir como precursores. Alguns resíduos industriais e agrícolas podem ser usados para esse efeito, evitando a sua deposição em aterro ou incineração. Os carvões activados preparados usando materiais não convencionais podem competir com os comerciais especialmente quando os processos de activação estiverem optimizados para o contaminante a remover (Dias *et al.*, 2007).

Encontra-se na literatura uma quantidade apreciável de estudos dedicados a este tema. Vários tipos de resíduos agrícolas serviram como materiais de partida para a obtenção de carvões activados, sendo alguns testados na adsorção de corantes. Destacam-se os caroços de azeitona (Stavropoulos e Zabaniotou, 2005), as cascas de arroz (Kannan e Sundaram, 2001; Guo *et al.*, 2003a; Guo *et al.*, 2003b; Guo *et al.*, 2005; Rahman *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007), o bagaço da cana-de-açúcar (Tsai *et al.*, 2001a, 2001b; Juang *et al.*, 2002; Valix *et al.*, 2004), os caroços de ameixa (Wu *et al.*, 1999; Juang *et al.*, 2000; Tseng, 2007), resíduos da semente de girassol (Thinakaran *et al.*, 2008), etc.

Os carvões preparados por activação química dos caroços de azeitona demonstraram capacidades de adsorção de 190-263 mg/g para o corante Azul-de-Metileno, valores comparáveis aos obtidos para um carvão activado comercial (Stavropoulos e Zabaniotou, 2005). Usando caroços de ameixa e nas condições óptimas de activação (período de tempo e temperatura) foram obtidas capacidades máximas de adsorção de 520,6 mg/g, 710,1 mg/g e 904,4 mg/g a 30 °C, respectivamente para os corantes Azul-de-Metileno, Vermelho Básico 22 e Azul Ácido 25 (Wu *et al.*, 1999). Os autores referem ainda que temperaturas de activação elevadas são as mais favoráveis para produzir adsorventes para compostos de maior tamanho molecular. A activação química de caroços de ameixa com hidróxido de sódio mostrou ser também eficaz na produção de carvões activados com boas capacidades adsorptivas de corantes ácidos e básicos, referindo-se capacidades na gama de 549-1845 mg/g m, a 30 °C (Tseng, 2007).

Tabela II. 1 – Capacidades de adsorção (dadas pelo Modelo de Langmuir) de carvões activados comerciais e carvões preparados laboratorialmente a partir de materiais menos convencionais.

Proveniência	Corante	Q _m (mg/g)	T (°C); pH	Ref. ^a
Carvões Activados Comerciais				
<i>Filtrisorb-400</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Amarelo O. <i>Remazol</i> (reactivo)	714	18; 5,5	Al-Degs <i>et al.</i> , 2000
<i>Filtrisorb-400</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Vermelho Básico 22	556	20; 7	El Qada <i>et al.</i> , 2008
<i>Filtrisorb-400</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Amarelo Ácido 117	186	20; n.i.	Choy <i>et al.</i> , 2004
<i>Filtrisorb-400</i> (<i>Calgon Co.</i>)	Castanho Directo 1:1	7,69	27; 7	Venkata Mohan <i>et al.</i> , 2002
<i>Norit GAC 1240 PLUS</i>	Vermelho Básico 14	546	n.i.; 6-7	Faria <i>et al.</i> , 2004
<i>Norit GAC 1240 PLUS</i>	Azul Ácido 113	310	n.i.; 6-7	Faria <i>et al.</i> , 2004
<i>Norit GAC 1240 PLUS</i>	Vermelho Reactivo 241	190	n.i.; 6-7	Faria <i>et al.</i> , 2004
<i>Calgon Co. (USA)</i>	Vermelho Reactivo 4	194	25; 7	Al-Degs <i>et al.</i> , 2008
<i>Chemviron GW</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Vermelho Básico 46	106	20; 7,4	Martin <i>et al.</i> , 2003
<i>Chemviron GW</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Preto Directo 168	18,7	20; 7,4	Martin <i>et al.</i> , 2003
<i>Chemviron GW</i> (<i>Chemviron Carbon</i>)	Castanho Ácido 283	22,0	20; 7,4	Martin <i>et al.</i> , 2003
Carvões preparados				
Madeira (pinheiro) Act. vapor a 900 °C	Azul Ácido 264	1176	30; 6,5	Tseng <i>et al.</i> , 2003
Caroços de ameixa Carb. + Act. vapor a 900 °C	Azul Ácido 25	904,4	30, n.i.	Wu <i>et al.</i> , 1999
Bagaço cana-de-açúcar Act. vapor a 840 °C	Vermelho Básico 22	942	30; 4,1	Juang <i>et al.</i> , 2002
Bagaço cana-de-açúcar Act. vapor a 840 °C	Azul Ácido 25	674	30; 5,9	Juang <i>et al.</i> , 2002
Casca de arroz – Carb. 300 C + Act. Vapor + Trat. ácido	Azul Básico 9	343,5	30; 7,2-7,4	Kannan e Sundaram, 2001
Resíduos da indústria de sagu Act. H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ /NaHCO ₃	Violeta Básico 10	16,2	30; 5,7	Kadirvelu <i>et al.</i> , 2005
Caroços de pêssego – Act. H ₂ SO ₄	Amarelo Básico 21	134,59	25; 10	Demirbas <i>et al.</i> , 2008

n.i. – não indicado; Act. - Activação; Carb. - carbonização

Os carvões preparados a partir da casca do arroz, por tratamento com ácido fosfórico seguido de carbonização, são referidos como tendo uma eficiência comparável à de um carvão comercial para o corante Verde Malachite (Rahman *et al.*, 2005), enquanto que os preparados por carbonização, activação com vapor e tratamento ácido revelaram um desempenho cerca de três vezes inferior ao de um carvão comercial na adsorção de Azul-de-Metileno, embora a um preço cinco vezes menor (Kannan e Sundaram, 2001).

O bagaço da cana-de-açúcar foi também usado por diferentes autores para a preparação de carvões activados. Na activação com cloreto de zinco (Tsai *et al.*, 2001a), verificou-se que o aumento da razão de impregnação produzia um aumento linear na área superficial e no volume dos poros dos carvões. A capacidade de adsorção do corante Laranja Ácido 10, embora favorecida, manteve-se inferior a 4,86 mg/g. Noutro estudo (Valix *et al.*, 2004), foi utilizado um método de activação que incluía impregnação com ácido sulfúrico, carbonização e gasificação com dióxido de carbono. Os autores referem que mesmo com um elevado conteúdo em cinzas, os carvões produzidos apresentaram elevadas áreas superficiais (614-1433 m²/g) e boas capacidades de adsorção do corante Azul Ácido 80 (59,9-384,6 mg/g). A simples carbonização do bagaço seguida de activação a diferentes temperaturas (Juang *et al.*, 2002) produziu também carvões com áreas superficiais consideráveis, na gama 446-667 m²/g. O aumento da temperatura de activação conduziu a um aumento da área específica e do volume de poros, diminuiu a proporção de microporos e melhorou a adsorção de um corante básico e de um ácido.

A carbonização de lamas residuais provenientes de estações de tratamento de águas, usando diferentes agentes químicos e condições tem produzido carvões com áreas específicas compreendidas entre 100-400 m²/g (Chiang e You, 1987; Lu, 1996; Bagreev *et al.*, 2001; Tay *et al.*, 2001; Martin *et al.*, 2002). Alguns estudos (Otero *et al.*, 2003 e Calvo *et al.*, 2001) referem, no entanto, que os carvões preparados a partir deste tipo de lamas, por pirólise e activação química, apresentam menor eficiência para o Azul-de-Metileno do que os próprios precursores. O desenvolvimento de microporos nos carvões é apontado como possível justificação. Um carvão preparado de uma forma idêntica (Martin *et al.*, 2003), apresentou características texturais inferiores às de um carvão activado comercial, mas mostrou ter uma maior eficiência na remoção dos corantes directos. O comportamento observado foi justificado pelo maior tamanho médio dos poros no carvão preparado (2,3 nm) do que no carvão comercial (1,8 nm), sendo esta uma característica crucial para a adsorção das grandes moléculas típicas dos corantes directos.

Os resíduos de madeira são outros materiais, estes mais convencionais, usados como precursores de carvões activados. Carvões preparados a partir de madeira de pinheiro apresentaram áreas específicas até 902 m²/g e capacidades de adsorção de corantes básicos e ácidos na gama de 556-1176 mg/g (Tseng *et al.*, 2003). Carvões preparados a partir de serrim apresentaram uma área específica considerável (516,3 m²/g) e propriedades de adsorção relativamente boas para corantes ácidos (Malik, 2003) e directos (Malik, 2004). Os resíduos das indústrias de mobiliário, no entanto, podem nem sempre ser adequados à preparação de carvões activados, tal como foi verificado com serrim de MDF – placa de fibra de madeira de média densidade – em que a presença de resinas de ureia-formaldeído impediu o desenvolvimento de área superficial durante o tratamento térmico e químico (Gan *et al.*, 2004).

Resíduos de PET (polietilenoteraftlato), de garrafas e de outros materiais plásticos, foram também estudados como precursores de carvões activados. No que se refere à adsorção de corantes, são referidos bons resultados para o tipo básico (Akmil-Basar *et al.*, 2005; Sych *et al.*, 2006) e para um corante reactivo (Nakagawa *et al.*, 2004). Papéis de jornais foram também aplicados para o

mesmo fim, segundo diferentes métodos e condições de activação, tendo-se obtido materiais com áreas superficiais de 1090 e 1740 m²/g, nas condições óptimas de activação física e química, respectivamente (Okada *et al.*, 2003b). Um outro estudo do mesmo autor refere elevadas quantidades adsorvidas de Azul-de-Metileno pelos carvões produzidos, especialmente pelos activados por via química, para os quais se verificaram resultados superiores aos obtidos em carvões activados por via física e carvões activados comerciais (Okada *et al.*, 2003a).

A Tabela II.1 apresenta valores de capacidades de adsorção de corantes por vários carvões activados preparados laboratorialmente, a partir de materiais precursores menos convencionais.

1.4. Resíduos agro-florestais e industriais

Uma grande variedade de resíduos agrícolas tem sido estudada como adsorvente de corantes têxteis, embora a maior parte, tal como é referido na secção anterior, tenha sido previamente tratada no sentido da preparação de carvões. A utilização destes materiais sem este tipo de tratamentos é muito menos dispendiosa, mas está limitada às capacidades que apresentam na sua forma natural. As cascas de frutos, laranja e banana, foram estudadas para esse objectivo, revelando capacidades de adsorção limitadas, na gama 1,33-22,44 mg/g para diferentes tipos de corantes (Namasivayam *et al.*, 1996; Annadurai *et al.*, 2002a; Arami *et al.*, 2005).

A valorização das elevadas quantidades de resíduos industriais produzidos actualmente, através da sua reutilização ou reciclagem, quando a sua redução não é possível, é uma alternativa bastante atractiva. No que se refere à sua possível utilização na adsorção de corantes têxteis, surgem na literatura vários estudos que propõem uma extensa gama de resíduos para esse fim.

Amostras de serrim de diferentes espécies de madeiras foram estudadas na adsorção de corantes básicos (Batzias e Sidiras, 2004; Hamdaoui, 2006; Batzias e Sidiras, 2007a, 2007b, 2007c). O serrim de cedro foi o que demonstrou maior capacidade de adsorção, 142,36 mg/g (20 °C), para o corante Azul-de-Metileno (Hamdaoui, 2006). Nos restantes casos, mesmo após tratamentos com sais e ácidos, a adsorção ficou limitada ao máximo de 30,5 mg/g. A adsorção de um corante reactivo em casca de eucalipto foi também estudada por Morais *et al.* (1999), tendo sido obtida uma quantidade máxima adsorvida de 90 mg/g nas condições óptimas (pH 2,5, 18 °C, concentração inicial de corante de 500 mg/L, 2 g/L de adsorvente e presença de 50 g/L de NaCl).

A Tabela II.2 apresenta vários valores referidos na literatura para as capacidades de adsorção de diversos corantes usando diferentes resíduos agrícolas.

Tabela II. 2 – Capacidades de adsorção de resíduos agrícolas e industriais e de materiais derivados de quitina.

Adsorvente	Corante	Q _m (mg/g)	T (°C); pH	Ref. ^a
Casca de Laranja	Vermelho Directo 28	14,0	30; 7,9	Annadurai <i>et al.</i> , 2002b
Casca de banana	Vermelho Directo 28	18,2	30; 7,9	Annadurai <i>et al.</i> , 2002b
Resíduos do processamento do café (casca, polpas)	Azul Básico 9	90,1	30; 8	Oliveira <i>et al.</i> , 2008
Caule do milho	Vermelho Básico 46	61	20; 6,0	Geadá, 2006
Lama de ETAR (águas domésticas)	Azul Básico 9	115	25; n.i.	Otero <i>et al.</i> , 2003
Lama de ETAR (águas domésticas)	Azul de Cuba 4	248,3	25; 9,2	Dhaouadi e M'Henni, 2008
Lama de ETAR (águas domésticas)	Vermelho Directo 79	19,6	25; 6,4	Dhaouadi e M'Henni, 2008
Lama de ETAR (alcalinização de efluentes c/ metais)	Vermelho Reactivo 141	56,2	30; 8-9	Netpradit <i>et al.</i> , 2003
Lama de de ETAR (electrocoagulação de efluentes c/ Cr ³⁺)	Vermelho Directo 28	293	30; 7	Golder <i>et al.</i> , 2006
Serrim de Cedro	Azul Básico 9	142,36	20; n.i.	Hamdaoui, 2006
Resíduos de peles (curtumes) contendo Cr	Vermelho Reactivo (C.I. n.º 18286)	163	25; 7	Oliveira <i>et al.</i> , 2007
Resíduos de peles (curtumes) contendo Cr	Azul Básico 9	3	25; 7	Oliveira <i>et al.</i> , 2007
Cinzas volantes	Vermelho Ácido 1	92,59	30; 6	Hsu, 2008
Lama Vermelha	Vermelho Directo 28	4,05	30; 7,3	Namasivayam e Arasi, 1997
Lama Vermelha	Azul Básico 9	2,5	30; 5,5	Namasivayam e Arasi, 1997
Pena de Lula (<i>Loligo vulgaris</i>)	Verde Reactivo 12	39,8	20; n.i.	Figueiredo <i>et al.</i> , 2000
Quitosana (da carapaça do carangueijo)	Verde Ácido 25	645,1	25; 4	Wong <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Preto Reactivo 5	91,47	30; 6,7	Annadurai <i>et al.</i> , 2008
Grânulos de quitosana c/ ligações cruzadas	Amarelo Reactivo 2	2436	30; 4	Chiou <i>et al.</i> , 2004

n.i. não indicada

Resíduos de peles das indústrias dos curtumes foram também aplicados na adsorção de um corante reactivo e de um básico, apresentando capacidades de adsorção consideráveis, 56-163 mg/g e 3-83 mg/g, respectivamente (25 °C, pH 7). A presença de crómio nesses resíduos verificou-se favorável à adsorção do corante reactivo, eventualmente baseada em interações electrostáticas (Oliveira *et al.*, 2007). Foi ainda detectado que não ocorria lixiviação significativa do crómio contido nesses materiais.

As cinzas volantes provenientes da queima do carvão (essencialmente compostas por sílica, alumina, óxido de cálcio, óxido de ferro e algum carbono residual) são referidas na literatura como materiais que apresentam em geral capacidades de adsorção significativas para corantes aniónicos, sem necessidade de tratamento prévio. Valores na gama de 37,26-135,69 mg/g, a 20 °C, foram

obtidos para corantes reactivos (Dizge *et al.*, 2008). Cinzas volantes do tipo F (geralmente com menos de 10 % de CaO) apresentaram capacidades de adsorção muito reduzidas para o Azul-de-Metileno, 5,574 mg/g (Kumar *et al.*, 2005), enquanto que as do tipo C (contendo, geralmente, mais de 20 % de CaO) apresentaram valores mais razoáveis para outro corante básico, Azul Astrazon, 128 mg/g (Karagozoglu *et al.*, 2007). Foram testados alguns tratamentos térmicos e químicos para avaliar o seu efeito sobre a capacidade de adsorção de cinzas volantes. Ambos os tipos de tratamento revelaram-se prejudiciais para a adsorção do corante Vermelho Ácido 1 (Hsu, 2008). O tratamento ácido mostrou ser, no entanto, favorável à melhoria da extensão da adsorção de corantes básicos (Wang *et al.*, 2005a; Wang *et al.*, 2005b; Lin *et al.*, 2008), obtendo-se de qualquer forma capacidades relativamente baixas. Existe concordância entre os vários estudos no que diz respeito ao efeito do pH, registando-se o comportamento mais comum, que é o do favorecimento da adsorção de corantes aniónicos com a diminuição do pH e o inverso para os corantes catiónicos.

As escórias, principal resíduo gerado nas siderurgias, têm-se manifestado pouco promissoras na adsorção de corantes (Ramakrishna e Viraraghavan, 1998; Gupta *et al.*, 2003; Jain *et al.*, 2003a, 2003b). Os estudos publicados sobre a utilização da chamada "lama vermelha" (*red mud*, resíduo gerado na digestão alcalina da bauxite) referem também quantidades adsorvidas muito reduzidas do corante directo Vermelho do Congo (Namasivayam e Arasi, 1997; Tor e Cengeloglu, 2006), e do corante Azul-de-Metileno, tendo-se verificado ainda que a adsorção era prejudicada por tratamentos térmicos ou ácidos (Wang *et al.*, 2005b). A Tabela II.2 apresenta alguns valores de capacidades de adsorção referidos na literatura para resíduos industriais.

1.5. Lamas residuais de tratamento de águas

As lamas residuais de matriz orgânica foram já referidas (Secção 1.3) como materiais precursores na produção de carvões activados. Na sua utilização sem tratamento considerável, apesar dos poucos estudos existentes, têm-se obtido capacidades de adsorção razoáveis (Calvo *et al.*, 2001; Otero *et al.*, 2003; Dhaouadi e M'Henni, 2008), tal como indica a Tabela II.2. Nestes casos, deve dar-se especial atenção à quantidade de matéria orgânica lixiviada para a água a ser tratada.

As lamas de matriz essencialmente inorgânica formam-se no tratamento de águas residuais contendo metais, sendo geradas em indústrias que envolvam revestimentos metálicos ou tratamentos de superfícies, como as galvanoplastias. Este tipo de resíduo é relativamente pouco referido na literatura como potencial adsorvente de corantes. Apresenta, à partida, um aspecto promissor, que se prende com a sua carga superficial ser normalmente positiva numa gama de pH mais alargada que a generalidade dos adsorventes. O aspecto que mais limita a sua utilização é, no entanto, a possibilidade de lixiviação de metais para a água a tratar, sendo para isso necessários estudos prévios em diferentes condições, com o objectivo de avaliar essa transferência para a fase líquida.

Nos estudos efectuados por Netpradit *et al.* (2003, 2004a, 2004b), utilizou-se uma lama de hidróxidos metálicos gerada por alcalinização com hidróxido de cálcio das águas residuais de uma indústria de tratamentos de superfície. Este tipo de lamas contém essencialmente hidróxidos metálicos insolúveis, na forma de $M(OH)_n$, com $n=2$ ou 3 , podendo ainda conter sais. Foi estudada a adsorção de corantes reactivos da classe azo, tendo sido obtidas capacidades de adsorção de 48,31-62,5 mg/g a 30 °C e pH 8-9 (Netpradit *et al.*, 2003). Os autores verificaram que o número de grupos sulfónicos ($-SO_3$) dos corantes era um factor determinante devido ao mecanismo de permuta iónica. Usando um pH inicial de 2, ao qual corresponderá um valor final de 5, esta lama, na dosagem de 2 g/L, não apresentou lixiviação significativa de metais. Os valores obtidos para as entalpias de adsorção sugeriram adsorção de natureza física para o corante com menor número de grupos sulfónicos e química para os corantes com maior número desses grupos (Netpradit *et al.*, 2004a). Partículas mais grosseiras deste adsorvente foram ainda aplicadas em leito fixo, verificando-se uma capacidade de 27-29 mg/g, quando a obtida em adsorvedor *batch* era cerca de 45 mg/g (Netpradit *et al.*, 2004b).

Apesar do seu conteúdo tóxico, as lamas residuais formadas na remoção de metais pesados de águas por electrocoagulação e, portanto compostas por hidróxidos desses metais, são referidas como quimicamente inertes (Donald, 2000). Uma lama deste tipo, gerada na remoção de íões de crómio (III) usando um eléctrodo de alumínio, foi aplicada em estudos de adsorção do corante directo Vermelho do Congo (Golder *et al.*, 2006). As capacidades de adsorção obtidas foram elevadas, 271-513 mg/g, favorecidas pela diminuição do pH. Atendendo à possível lixiviação de crómio, a gama de pH 3-10 foi a recomendada para uma utilização segura deste material.

Os processos de deposições metálicas electrolíticas e de ataques químicos (corrosão) usados na confecção de circuitos impressos geram também águas residuais contendo elevadas concentrações de metais, como cobre, zinco, níquel, crómio e chumbo (Gan, 2000). Estas águas são tratadas por floculação, usando polielectrólitos, e precipitação com hidróxidos. Gan (2000) estudou a utilização das lamas geradas no tratamento deste tipo de efluentes, após um tratamento com radiação de micro-ondas, que se verificou ter um efeito imobilizador dos metais pesado contidos na lama. O material resultante apresentou uma elevada área superficial (155 m²/g), capacidade de adsorção considerável para um corante vermelho reactivo (capacidade não quantificada, mas que ronda 80-100 mg/g) mas relativamente baixa para o corante básico Azul-de-Metileno (inferior a 50 mg/g). Nos estudos conduzidos com uma lama residual contendo crómio foi também verificada uma tendência similar, isto é, melhor adsorção de corantes aniónicos (no caso, do tipo ácido) do que de corantes básicos (Lee *et al.*, 1996).

1.6. Materiais contendo quitina e derivados

A quitina e a quitosana, seu derivado principal, são recursos naturais renováveis cuja aplicação em diversas áreas tem sido extensivamente estudada. Várias fontes bibliográficas citam a

sua potencialidade como adsorventes de corantes, destacando-se algumas revisões publicadas nos últimos anos (Crini, 2005; Crini e Badot, 2008). Os resultados obtidos mostram que os adsorventes baseados em quitina, e especialmente os baseados em quitosana, apresentam capacidades de adsorção bastante elevadas, particularmente para corantes aniônicos (Tabela II.2). Em certos casos, o desempenho obtido excede mesmo o do carvão activado (Chiou *et al.*, 2004). É no entanto de salientar que vários valores publicados foram obtidos a pH 4, mais favorável à adsorção que a pH neutro, mas que é um valor pouco comum num efluente real. Figueiredo *et al.* (2000) aplicaram, directamente e após tratamentos químicos, diferentes resíduos naturais contendo quitina (osso de choco, pena de lula e concha de Anodonta) na adsorção de corantes directos e reactivos. Na literatura apresentam-se ainda diferentes formas de materiais de quitosana, destacando-se filmes (Mark *et al.*, 1991), fibras (Yoshida *et al.*, 1991), esferas e flocos (Wu *et al.*, 2000) e quitosana modificada com agentes de ligação cruzada (Chiou *et al.*, 2004). Estas formas surgem como medidas para ultrapassar alguns inconvenientes das formas originais, tais como a cinética lenta, a solubilidade da quitosana em meios ácidos e a perda de carga em colunas (Laszlo, 1994; Chiou *et al.*, 2004; Crini, 2005).

1.7. Argilas

1.7.1. Generalidades sobre argilas

Segundo o conceito adoptado pelo Comité de nomenclatura da AIPEA (*Association Internationale pour L'Étude des Argilles*) em conjunto com a CMS (*Clays Minerals Society*), define-se argila como um material natural composto fundamentalmente por minerais de grão fino (<2 µm), principalmente filossilicatos hidratados (os chamados minerais argilosos), que apresenta geralmente comportamento plástico e que endurece após secagem ou cozedura (Gomes, 2002). Associados à presença fundamental dos minerais argilosos podem ocorrer outro tipo de minerais, os não argilosos (por exemplo o quartzo, a calcite, o feldspato-K), praticamente ausentes da fracção granulométrica <2 µm (Gomes, 1988). Os minerais argilosos e os não argilosos constituem portanto a parte inorgânica de uma argila, embora esta possa também conter matéria orgânica e outras impurezas (Gomes, 1988, 2002). As argilas, em regra não monominerálicas, têm normalmente maior interesse e valor económico quando apresentam uma composição mais simples (Gomes, 2002).

No que se refere aos minerais argilosos, os elementos químicos mais frequentes na sua composição são o Oxigénio, o Silício, o Alumínio, o Hidrogénio, o Ferro, o Magnésio, o Cálcio, o Potássio e o Sódio, os quais no estado iónico se assemelham a esferas que se podem organizar em sete modelos estruturais tridimensionais diferentes, donde surge a classificação em sete grupos sistemáticos e ainda uma adicional, os interestratificados (Tabela II. 3). Na estrutura de um mineral argiloso, tem-se, por ordem crescente de complexidade, iões, planos atómicos, folhas estruturais tetraédricas (T) ou octaédricas (O), camadas estruturais e a unidade estrutural (motivo básico que

por repetição simétrica e periódica origina toda a estrutura). Um dado mineral argiloso pode ser classificado pelos tipos 1:1 (ou T:O), 2:1 (T:O:T) ou 2:1:1 (T:O:T:O), consoante a natureza e o número de folhas estruturais que compõem as suas camadas e que, por sua vez, fazem parte da sua unidade estrutural. Os espaçamentos basais (espaços intercamadas estruturais) diferem com os tipos de estrutura do mineral argiloso e com a sua ocupação por catiões, água e hidróxidos.

Tabela II. 3 – Sistemática dos minerais argilosos (Gomes, 2002).

Tipo	Grupo	Sub-grupo	Espécies mais comuns	
IA – Minerais cristalinos com estrutura em camadas				
2:1	▪ Pirofilita-Talco	Trioctaédrico	Talco	
		Dioctaédrico	Pirofilita	
	▪ Esmectites	Trioctaédrico	Saponite; Hectorite; Estevensite	
		Dioctaédrico	Montmorilonite; Beidelite; Nontronite	
	▪ Vermiculites	Trioctaédrico	Vermiculite	
		Dioctaédrico	Vermiculite	
	▪ Micas	Trioctaédrico	Flogopite; Biotite	
		Dioctaédrico	Moscovite; Illite	
	2:1:1	▪ Clorites	Trioctaédrico	Mg-Clorite; Fe-Clorite
			Dioctaédrico	Al – Clorite
1:1	▪ Caulinite-Serpentina	Trioctaédrico	Mg-Serpentina; Fe-Serpentina	
		Dioctaédrico	Caulinite, dickite, nacrite; Halosite (10A)	
IB – Minerais cristalinos com estrutura em pseudocamadas (fitas)				
			Sepiolite	
			Atapulgitite	
II – Minerais com baixa cristalinidade ou não cristalinos				
			Alofana	
			Imogolite	

A carga eléctrica dos cristais dos minerais argilosos é, em grande parte, responsável pela sua reactividade química com certos compostos orgânicos e inorgânicos (Gomes, 2002). Consideram-se seis tipos de centros activos nas argilas (Johnston, 1996): (1) superfícies "siloxane" em filossilicatos neutros (carga estrutural igual ou próxima de zero), que embora sejam consideradas não reactivas, são predominantemente hidrofóbicas podendo funcionar como bases de Lewis fracas, disponibilizando pares de electrões livres dos oxigénios superficiais para ligações químicas; (2) sítios de substituição atómica isomórfica (por exemplo permuta de Al por Mg e de Si por Al); estes sítios apresentam uma carga eléctrica permanentemente negativa sendo o défice de carga compensado por catiões de troca inorgânicos ou, de modo preferencial, por orgânicos; ocorrem tanto nas folhas tetraédricas como nas octaédricas; (3) sítios dos espaços intercamadas onde os catiões de certos metais alcalinos, alcalino-terrosos e de transição, quando no estado de máxima oxidação, ocupam sítios de troca catiónica; (4) sítios onde moléculas de água envolvem por solvatação e coordenam os catiões de troca tornando-se polarizadas e cedendo protões; (5) sítios gerados quando os catiões

orgânicos substituem os inorgânicos nas intercamadas estruturais, criando superfícies hidrofóbicas e pilares moleculares que permitem a adsorção e absorção de moléculas orgânicas; (6) sítios dos bordos dos cristais lamelares onde se verifiquem ligações partidas ou onde grupos silanol e aluminol estejam expostos. Os grupos OH nos bordos dos cristais lamelares dos minerais argilosos constituem centros de grande actividade, dependendo do pH.

1.7.1.1. Montmorilonite

A montmorilonite é um mineral do tipo 2:1, pertencente ao grupo das esmectites, e que apresenta como fórmula mineral ideal $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Grim, 1968). A estrutura das esmectites, e em particular da montmorilonite, é composta por duas folhas tetraédricas de sílica que ensanduicham uma folha octaédrica, em que o catião coordenado é, normalmente, o Al^{3+} ou o Mg^{2+} (Gomes, 1988). Entre as camadas estruturais existem catiões de troca (Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+) solvatados por moléculas de água dispostas em arranjos orientados e regulares mas que podem ser substituídas por moléculas orgânicas polares (Gomes, 1988, 2002). A ligação entre as camadas estruturais adjacentes faz-se por ligações do tipo *Van der Waals*. O espaçamento basal varia entre 10 e 17.5 Å (Gomes, 2002) consoante o catião de troca e o seu poder de solvatação. Na Figura II. 1 representa-se esquematicamente a estrutura da montmorilonite.

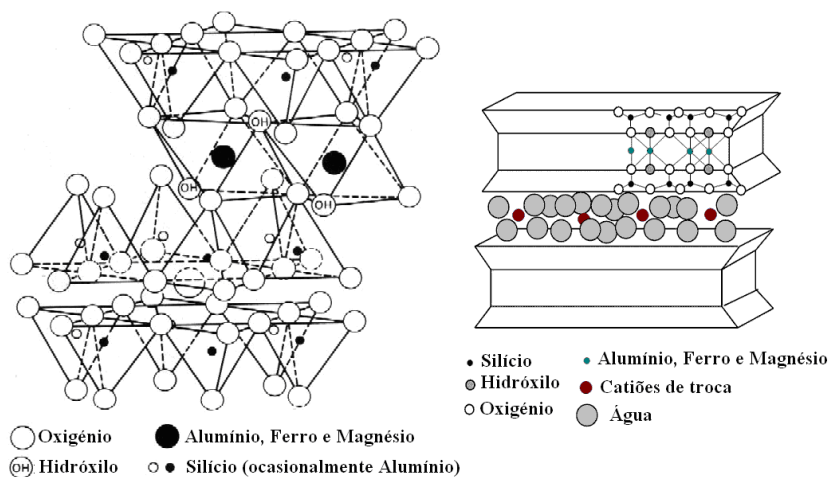


Figura II. 1 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonite.

No que diz respeito a outras propriedades, a montmorilonite apresenta capacidade de permutar iões, em especial catiões, a qual se deve à descompensação das cargas eléctricas que ocorrem na estrutura cristalina dos minerais argilosos (particularmente resultante das substituições atómicas isomórficas), às ligações químicas partidas nas superfícies exteriores dos cristais e à

dissociação dos grupos OH acessíveis. A carga devida à substituição atômica isomórfica (carga permanente) é independente do pH e da actividade iónica, enquanto que a que é devida às ligações partidas e à dissociação dos grupos OH é dependente do pH e da actividade iónica (Gomes, 2002). A montmorilonite apresenta valores de capacidades de permuta catiónica (CPC) compreendidos entre 40-150 meq/100 g (Grim, 1968; Van Olphen, 1977; Van Olphen e Fripiat, 1979), valor naturalmente dependente dos catiões de troca. A área específica da montmorilonite é também uma propriedade importante, sendo referida na gama 150-800 m²/g (Gomes, 2002).

Bentonite é uma designação comercial para uma argila rica em esmectite (Grim e Guven, 1978). No caso da montmorilonite ser a principal espécie mineral componente, a bentonite pode ser naturalmente sódica (como é o caso da famosa bentonite de Wyoming, EUA), cálcica ou intermédia. A forma sódica é a menos abundante mas a que possui aplicações industriais de maior interesse (Gomes, 2002), tendo-se, por isso, desenvolvido métodos de conversão de bentonites cálcicas em sódicas. Para além deste processo, as bentonites podem ainda ser melhoradas para determinadas aplicações através de tratamentos por via ácida ou por conversão em bentonites organofílicas, substituindo os catiões de troca por certos compostos orgânicos. Os maiores produtores mundiais de bentonites são os EUA, Grécia, Alemanha, Itália, Turquia, Japão e Índia. As principais aplicações da bentonite incluem a sua utilização como lamas de sondagem em furos (água subterrânea e petróleo), absorventes (camas para animais de estimação) e aglomerante nas rações para animais, sendo ainda usada em moldes nas fundições das metalúrgicas, em agregados leves na construção civil, em impermeabilizações, selagens e confinamento de resíduos, na cerâmica, em produtos farmacêuticos e cosméticos e na clarificação e tratamento de águas residuais, vinhos, sumos de fruta e óleos (Pereira, 1992; Gomes, 2002).

1.7.1.2. Sepiolite

A sepiolite é um mineral do grupo sepiolite-paligorskite com uma fórmula ideal unitária de $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_3\text{O}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Brauner e Preisinger, 1956) podendo conter Al^{2+} , Fe^{3+} ou Ca^{2+} . Trata-se de um mineral que se pode considerar do tipo 2:1 embora seja estruturalmente muito diferente dos restantes minerais desse tipo (Figura II. 2). A sepiolite tem uma estrutura fibrosa, alternando blocos e túneis que crescem longitudinalmente na direcção da fibra. Cada bloco estrutural é composto por duas folhas de sílica tetraédricas que ensanduicham uma folha central de óxido-hidróxido de magnésio. Entre as cadeias de sílica existem vazios que constituem canais, normalmente ocupados por moléculas de água. Devido às descontinuidades das folhas de sílica, os grupos silanol ficam presentes nas superfícies externas dos blocos.

Na estrutura da sepiolite podem distinguir-se três tipos de centros activos (Serratosa, 1979): (1) átomos de oxigénio da capa tetraédrica de sílica, (2) moléculas de água coordenadas com os iões magnésio dos bordos da estrutura, podendo formar pontes de hidrogénio com os adsorbatos, e (3) grupos silanol, Si-OH, devidos à ruptura das ligações Si-O-Si na superfície externa da capa tetraédrica; estes grupos são capazes de formar ligações covalentes com certos grupos reactivos

orgânicos. A existência de centros activos, a elevada superfície específica, calculada em 900 m²/g (Serna e Van Scoyoc, 1978), e a considerável capacidade de permuta cationica (CPC), 10-15 meq/100 g, tornam-na promissora como adsorvente.

A sepiolite tem uma grande variedade de aplicações industriais devido às suas propriedades físico-químicas. É usada como absorvente de derrames industriais, produto desodorizante, descolorante de parafinas, óleos minerais e vegetais. É ainda aplicada em cama de animais, no suporte de catalisadores e nos filtros no tabaco (retém partículas e adsorve compostos polares, como acetona e nitrilos, prejudiciais à saúde). As suas propriedades podem ser modificadas por tratamentos mecânicos, térmicos e químicos. Os principais países produtores de sepiolite são a Turquia, a Grécia, Marrocos, a Espanha e a Tanzânia.

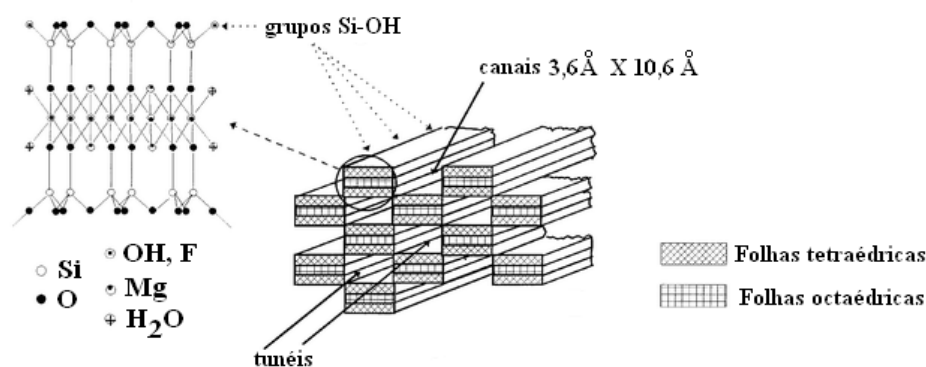


Figura II. 2 – Representação esquemática da estrutura da sepiolite (adaptado de Ruiz-Hitzky, 2001).

1.7.2. Argilas comerciais portuguesas

Do ponto de vista de aplicação industrial, as argilas são frequentemente classificadas em argilas especiais e em argilas comuns (Gomes, 2002), distinção primeiramente baseada no valor dos produtos com elas fabricados. As argilas especiais incluem caulinos, bentonites, argilas fibrosas, argilas refractárias (ou do tipo *fire-clay*) e as argilas plásticas e refractárias ou do tipo *ball-clay* (argilas em bolas). As argilas comuns incluem as utilizadas na cerâmica estrutural e olaria.

Considerando os volumes extraídos e comercializados, as argilas comuns são as mais importantes em Portugal, sendo utilizadas na chamada cerâmica vermelha (produção de tijolos, telhas, abobadilha, tijoleira, mosaico, etc). Este tipo de produtos representa cerca de 80 % dos cerâmicos produzidos em Portugal. O país tem grandes reservas de argilas comuns, com mineralogias variadas e complexas, mas globalmente em quantidades indeterminadas (Gomes,

1988, 2002). Os principais depósitos de argila comum em Portugal correspondem a sedimentos de carácter fluvio-estuarino relacionados com os rios Minho, Lima, Cávado, Mondego, Vouga, Tejo e Sado (Gomes, 2002).

No que se refere a ocorrências de argilas especiais em Portugal, destacam-se as argilas em bola, caulinos, e bentonites. As argilas em bola são argilas muito plásticas com granulometria muito fina e apreciável poder ligante (Gomes, 1988). O seu nome deriva do facto de serem cortadas em cubos, nas explorações em céu aberto, e da sua plasticidade permitir que esses cubos rolem por acção gravítica até à base da exploração e adquiram a forma arredondada. São usadas como matéria-prima na cerâmica de pasta branca (faiança e grés sanitário) e ocorrem em depósitos localizados em Pombal, Leiria, Almas de Areosa, Aguada de Cima (Águeda) e Avelãs de Caminho (Anadia). Os caulinos são argilas muito refractárias, ricas em caulinite. Dos depósitos de caulino residual (localizados próximos da fonte que lhe deu origem) vários estão localizados na zona litoral entre Viana de Castelo e um pouco a Norte de Aveiro, embora apenas os de Outeiro (Válega), Bustelo (Oliveira de Azeméis) e Campados (Esposende) sejam explorados. No que se refere a caulino sedimentar (fora da fonte que lhe deu origem), são muitos os depósitos sob exploração, nomeadamente o da Chasqueira (Alvarães), Barqueiros (Esposende), Casal dos Braçais (Peniche), etc. A indústria de cerâmica branca utiliza ainda feldspatos, sendo 25 % importado de França, Espanha, Turquia, Índia e Noruega. Os depósitos produtores de feldspato em Portugal situam-se maioritariamente nos distritos de Viseu, Guarda, Braga e Viana de Castelo (Gomes, 2002).

As bentonites em Portugal ocorrem em depósitos nunca explorados e de pequenas dimensões: na Ilha de Porto Santo (Serra de Dentro) e em Aviz, Benavila, num depósito cujas reservas estão avaliadas em 2 Mt. No caso de Aviz, dever-se-á mais correctamente designar as argilas por bentoníticas em vez de bentonites (Gomes, 2002).

Relativamente a depósitos de sepiolite, por enquanto em Portugal só há referência da sua existência nas regiões de Aveiro (Rocha, 1993) e Ericeira (Gomes, 1992). Conhecem-se ainda algumas ocorrências de paligorsquite (Cunha e Reis, 1985; Dias e Prates, 1993; Dias, 1993) e atapulgite, embora nenhuma reúna condições de exploração (Gomes, 2002).

1.7.3. Adsorção de corantes

As propriedades já referidas das argilas, assim como a sua existência generalizada, tornam-nas materiais naturais de baixo-custo extensivamente testados, quer na adsorção de metais, quer na de compostos orgânicos, nomeadamente corantes.

Em termos gerais, as argilas no seu estado natural revelam boas capacidades de adsorção de corantes básicos, embora se mostrem pouco efectivas na remoção de corantes aniónicos. A permuta catiónica é o principal mecanismo envolvido na adsorção de corantes básicos (Margulies e Rozen,

1986; Kahr e Madsen, 1995; Gemeay, 2002; Crini, 2006), embora vários estudos refiram a existência significativa de adsorção em sítios neutros.

1.7.3.1. Montmorilonite/Bentonite

Gemeay (2002) estudou a permuta catiónica entre uma montmorilonite e o corante Rodamina 6G verificando uma cinética de 1ª ordem relativamente à concentração de corante. O catião de troca da argila mostrou afectar a cinética do processo, obtendo-se constantes cinéticas de permuta na seguinte ordem: $H^+ > Na^+ > Fe^{3+}$. Num outro trabalho, a saturação de bentonite com catiões de sódio e de cálcio mostrou ser favorável à adsorção do Azul-de-Metileno, aumentando a capacidade em 27 % e em 15 %, respectivamente (Bilgic, 2005). Verificou-se ainda que a extensão da adsorção era afectada negativamente pelo aumento da força iónica e que não era praticamente influenciada pelo pH. As quantidades adsorvidas, superiores às previstas pela capacidade de permuta catiónica, indicaram a existência de adsorção em sítios neutros e em complexos formados pelo corante positivo adsorvido a um sítio negativo do mineral. O mesmo tipo de comportamento, relativamente ao valor da CPC, foi observado para uma argila essencialmente composta por montmorilonite e nontrite (Gurses *et al.*, 2006), a qual apresentou uma capacidade de 58,2 mg/g (20 °C). Neste caso, verificou-se que a adsorção foi favorecida pela diminuição da temperatura e o pH óptimo obtido foi de 5,6. O efeito da saturação de bentonites com catiões (níquel, cobalto e zinco) foi ainda estudado na adsorção do corante básico Violeta de Cristal (Eren e Afsin, 2008). As bentonites saturadas apresentaram capacidades de adsorção superiores (0,37-0,54 mmol/g) à original (0,27 mmol/g), sendo referido que a saturação com os metais terá aumentado o tamanho dos poros e a reactividade dos grupos funcionais. A adsorção de corantes básicos foi também estudada em sistema binário (Turabik e Kumbur, 2005), tendo-se verificado um decréscimo na capacidade de adsorção de um corante com o aumento da concentração do outro em solução. Verificou-se que a adsorção individual destes corantes era ligeiramente favorecida pelo aumento da temperatura (endotérmica) e era independente do pH, o que sugere adsorção por permuta catiónica e por interacções entre o catião e um sítio neutralizado. A independência com o pH e a adsorção endotérmica de corantes básicos foi também verificada na adsorção do Verde Malachite em bentonite (Bulut *et al.*, 2008).

Alguns estudos (Neumann *et al.*, 2000; Gemeay, 2002; Neumann *et al.*, 2002; Roulia e Vassiliadis, 2005) acerca da interacção entre corantes básicos e argilas têm revelado ainda a formação de agregados de corante (dímeros, trímeros, etc.), dependendo do tempo de contacto e da densidade de carga.

Um número mais restrito de publicações refere a adsorção de corantes aniónicos em argilas na forma natural. Uma capacidade de adsorção considerável é indicada para o corante directo Vermelho do Congo (107 mg/g a 20 °C e pH 6,92) usando uma bentonite cálcica (Lian *et al.*, 2009). A modificação de uma montmorilonite, intercalando crómio (III), aumentou a área específica e o espaçamento entre as camadas relativamente à argila inicial (Bouberka *et al.*, 2006). A adsorção do

corante ácido *Supranol Amarelo 4GL* por esta montmorilonite modificada foi favorecida pelos decréscimos de pH e de temperatura, tornando-se insignificante em condições muito alcalinas. A capacidade de adsorção referida para o corante ácido foi de 46,30 mg/g, a 30 °C e a pH 6,3.

A activação ácida de bentonites e montmorilonites tem sido também referida como um método de tratamento eficaz para a remoção de corantes aniónicos. Os ácidos minerais fortes (ácido sulfúrico, ácido clorídrico) atacam a superfície dos cristais de montmorilonite removendo iões da superfície e mesmo das folhas octaédricas, aumentando a superfície específica e a carga eléctrica. Foram determinadas capacidades de adsorção elevadas (117,8 mg/g e 641,9 mg/g, a 25 °C e pH 2) para corantes ácidos usando uma bentonite activada, embora se tivesse verificado valores muito baixos de adsorção para pH acima de 8 (Ozcan e Ozcan, 2004). O estudo de montmorilonites activadas por via ácida foi também efectuado em leito fixo (Lin *et al.*, 2004; Teng e Lin, 2006a, 2006b). A activação ácida aumentou a área B.E.T. de 87,55 para 114,7 m²/g, diminuiu o tamanho médio dos poros de 6,81 para 5,31 nm e aumentou em cerca de 4-8 vezes a capacidade de adsorção da montmorilonite original para corantes ácidos e um básico, embora com uma cinética mais lenta. É de notar que poucos artigos referem a utilização de argilas em leito fixo, dado os problemas de colmatção e de elevada perda de carga causados pelas partículas de reduzida dimensão.

Muitos estudos de adsorção em argilas incidem ainda sobre a preparação de argilas organofílicas na tentativa de ultrapassar a sua baixa afinidade para corantes aniónicos. A introdução de catiões orgânicos nos espaços intercamadas baseia-se na permuta iónica entre os catiões de troca da argila e os catiões orgânicos pretendidos. O objectivo é aumentar o espaçamento entre as camadas (aumentando o número de sítios activos expostos aos adsorbatos) e, atendendo a que os catiões orgânicos apresentam menor hidratação, alterar as propriedades das argilas de hidrofílicas para hidrofóbicas. Os compostos mais comuns usados para o efeito são catiões de amónio quaternário, do tipo [(CH₃)₃NR]⁺, sendo o radical R um grupo aromático ou alquilo. No tratamento de uma montmorilonite cálcica com dois catiões de amónio quaternários, tetrametilamónio (TMA, CH₃, radical de pequeno tamanho) e hexadeciltrimetilamónio (HDTMA, C₁₆H₃₃, radical da grande tamanho) obtiveram-se efeitos diferentes (Wang *et al.*, 2004). A modificação com HDTMA reduziu a área B.E.T. e aumentou o tamanho dos poros relativamente à forma original e induziu na argila uma carga superficial positiva (não observada com o TMA), que foi responsável pela eficiente remoção do corante Vermelho Ácido 1 (capacidade máxima de adsorção de 0,765 mmol/g). Valores inferiores a 0,100 mmol/g foram apresentados para a montmorilonite cálcica original e para a modificada com o TMA. Ozcan *et al.* (2004) procederam ao tratamento de bentonite com brometo de dodeciltrimetilamónio (DTMA), o que se traduziu em bons resultados para o corante Azul Ácido 193, apresentando, em certas condições, quantidades adsorvidas cerca de 11 vezes superiores às da bentonite precursora. O aumento da temperatura mostrou ser favorável à adsorção, bem como a diminuição do pH. A pH 1,5 (ótimo) este tipo de argila modificada apresentou capacidades máximas de adsorção entre 1635,4 (20 °C) e 4153 mg/g (50 °C). O mesmo comportamento foi observado para a adsorção deste mesmo corante com uma bentonite modificada com o catião benziltrimetilamónio (BTMA), tendo sido obtida uma capacidade de 2,228 mmol/g, a 20 °C e pH 1,5

(Ozcan *et al.*, 2005). Uma bentonite modificada pelo catião DTMA foi ainda aplicada na adsorção do corante Azul Reactivo 19, tendo sido verificada uma diminuição da adsorção com o aumento da temperatura. O aumento de pH teve um efeito pronunciado, desfavorecendo a adsorção. O catião de cetiltrimetilamónio foi também utilizado na modificação de uma bentonite (Zohra *et al.*, 2008) e os resultados obtidos na adsorção do corante directo Vermelho 2 suportam a existência de ligações entre os grupos sulfónicos (negativos) do corante e a carga positiva desenvolvida na argila e ainda de ligações hidrofóbicas devido ao anel aromático de antraquinona no corante. Argilas organofílicas preparadas por modificação de montmorilonite com quatro aminas quaternárias de tamanhos moleculares diferentes foram ainda aplicadas na adsorção do Azul-de-Metileno (Wibulswas, 2004). Neste caso, a montmorilonite original, embora com menor espaçamento intercamadas, mostrou-se mais efectiva do que as formas modificadas.

1.7.3.2. Sepiolite

Rytwo e a sua equipa mostraram que a adsorção dos corantes monovalentes na sepiolite ocorria significativamente por adsorção em sítios neutros (grupos silanol), para além da via de substituição isomórfica (Rytwo *et al.*, 1998), enquanto que, para os corantes positivos divalentes, pouca interacção se previa com sítios neutros (Rytwo *et al.*, 2002). Tal como a bentonite, as formas naturais da sepiolite revelam também boas capacidades de adsorção para os corantes básicos. A saturação da sepiolite com catiões de sódio e de cálcio aumentou em 15-16 % a sua capacidade de adsorção para o corante Azul-de-Metileno (Bilgic, 2005).

Verificou-se que a cinética de adsorção do corante básico Azul 41 em sepiolite era favorecida pelo aumento da concentração inicial do corante, da força iónica, do pH e da temperatura (Dogan *et al.*, 2006). Efeitos semelhantes foram obtidos na adsorção do Azul-de-Metileno e do Violeta de Metilo (Dogan *et al.*, 2007), tendo ainda sido observada uma independência da cinética com a velocidade de agitação (na gama 200-600 rpm). As capacidades máximas de adsorção dadas pelo Modelo de Langmuir foram obtidas nas gamas de 0,0181-0,0260 mmol/g, para o corante Violeta de Cristal, e de 0,163-0,273 mmol/g, para o corante Azul-de-Metileno, nas várias condições experimentais testadas (Ozdemir *et al.*, 2006). A capacidade de adsorção de corantes básicos pode ainda ser melhorada por tratamento da sepiolite com NaHO, tal como foi verificado para o corante Violeta de Cristal (Eren e Afsin, 2007). A saturação da sepiolite com alumínio diminuiu a sua capacidade de adsorção, possivelmente pelo bloqueamento dos poros.

As formas naturais da sepiolite não se mostram adsorventes adequados para corantes reactivos (Ozdemir *et al.*, 2004; Alkan *et al.*, 2007) e ácidos (Alkan *et al.*, 2004), revelando baixas capacidades de adsorção. Alkan *et al.* (2007) referem uma cinética de adsorção de pseudo-2ª ordem para o corante reactivo Azul 221, com quantidades máximas de corante adsorvido muito reduzidas, na gama de $2,02 \times 10^{-3}$ - $4,36 \times 10^{-3}$ mol/g (cerca de 0,625-1,35 mg/g). O aumento da temperatura e os valores de pH baixos mostraram-se favoráveis à adsorção.

A modificação das superfícies da sepiolite com compostos orgânicos torna-as mais eficazes na adsorção de corantes aniônicos. A utilização de HDTMA permitiu obter capacidades máximas de adsorção de 108,8-169,1 mg/g para corantes reactivos azo, atribuindo à sepiolite uma carga superficial positiva em toda a gama de pH (Ozdemir *et al.*, 2004). A sepiolite tratada com o catião dodeciletildimetilamónio (DEDMA) mostrou capacidades de adsorção elevadas para corantes ácidos (Ozcan e Ozcan, 2005; Ozcan *et al.*, 2006a). A extensão da adsorção foi favorecida por pHs ácidos, tanto para a sepiolite original como para as formas modificadas (Ozcan *et al.*, 2006a). O Modelo de Dubinin-Radushkevich, o que melhor se ajusta aos dados experimentais (Ozcan *et al.*, 2006b), prevê para a sepiolite natural uma capacidade máxima de adsorção do corante Azul Ácido 193 de 1,90 mmol/g (cerca de 791 mg/g, 20 °C, pH 1,5).

1.7.3.3. Outras argilas

Outras argilas e minerais têm surgido na literatura como potenciais adsorventes de corantes. É o caso da mistura de paligorsquite/sepiolite (Hajjaji *et al.*, 2006) e da Terra de Fuller (Atun *et al.*, 2003), ambas estudadas na adsorção do Azul-de-Metileno, e de caulinites (Unuabonah *et al.*, 2008) e hectorites organofílicas (Baskaralingam *et al.*, 2006), testadas na adsorção de corantes ácidos.

A zeolite natural apresentou quantidades adsorvidas praticamente nulas, eventualmente negativas (absorção de água), para corantes reactivos (Armagan *et al.*, 2004; Ozdemir *et al.*, 2004), podendo ser no entanto melhoradas por tratamento com catiões orgânicos. A paligorsquite foi usada na adsorção dos corantes básicos Azul-de-Metileno e Violeta de Cristal (Al-Futaisi *et al.*, 2007), tendo-se obtido capacidades de adsorção de 50,8 e 57,8 mg/g, respectivamente. A Tabela II. 4 sumaria algumas capacidades de adsorção referidas na literatura para materiais argilosos.

Tabela II. 4 – Capacidades de adsorção de argilas para vários corantes.

Adsorvente	Corante	Q _m (mg/g)	T (°C); pH	Ref. ^a
Bentonite	Violeta de Cristal	106	25; n.i.	Eren e Afsin, 2008
Bentonite saturada com Zn	Violeta de Cristal	213	25; n.i.	Eren e Afsin, 2008
Bentonite	Amarelo Básico 28	256,4	30; 6,0	Turabik e Kumbur, 2005
Bentonite	Vermelho Básico 46	333,3	30; 6,0	Turabik e Kumbur, 2005
Bentonite cálcica	Vermelho Directo 28	107,4	20; 6,92	Lian <i>et al.</i> , 2009
Montmorilonite sódica	Rodamina B	42,19	30; 7	Selvam <i>et al.</i> , 2008
Bentonite activada com H ₂ SO ₄	Vermelho Ácido 57	641,9	25; 2	Ozcan e Ozcan, 2004
Bentonite activada com H ₂ SO ₄	Azul Ácido 294	117,8	25; 2	Ozcan e Ozcan, 2004
DTMA-Bentonite	Azul Ácido 193	1635,4	20; 1,5	Ozcan <i>et al.</i> , 2004
BTMA-Bentonite	Azul Ácido 193	927	20; 1,5	Ozcan <i>et al.</i> , 2005
DTMA-bentonite	Azul Ácido 19	206,58	20; 1,5	Ozcan <i>et al.</i> , 2007
Sepiolite	Azul Básico 9	164	25; n.i.	Bilgic, 2005
Sepiolite	Vermelho Ácido 57	2,47	25; 7	Alkan <i>et al.</i> , 2004
Sepiolite	Azul de Metileno	60	30; 7	Ozdemir <i>et al.</i> , 2006
DEDMA-Sepiolite	Azul Ácido 193	183	20; 1,5	Ozcan <i>et al.</i> , 2006a
Paligorsquite	Azul Básico 9	50,8	25; n.i.	Al-Futaisi <i>et al.</i> , 2007
Paligorsquite	Violeta de Cristal	57,8	25; n.i.	Al-Futaisi <i>et al.</i> , 2007

n.i. não indicada

2. REACTOR DESCONTÍNUO SEQUENCIAL

2.1. Conceitos introdutórios sobre Tratamento Biológico

O tratamento biológico de águas residuais é baseado na capacidade dos microrganismos acumularem ou degradarem diferentes poluentes. Para além da sorção nos flocos biológicos ou nos biofilmes e da biodegradação para produção de energia ou de novas células, o fenómeno de retenção de poluentes nos flocos pode também contribuir para a eficiência global do processo. A redução da matéria orgânica e/ou de nutrientes são os objectivos deste tipo de tratamento. De entre bactérias, algas, protozoários e fungos, as bactérias são o grupo de microrganismos mais abundante e também o mais importante em termos de utilização da matéria orgânica presente nas águas (Gray, 2004). Em resultado do tratamento, a matéria orgânica e os nutrientes são transformados em tecidos celulares, gases e sais.

2.1.1. Metabolismo microbiano

A sobrevivência dos microrganismos requer energia (para crescimento, manutenção e reprodução), uma fonte de carbono para a síntese celular (proveniente do CO₂ ou de matéria orgânica), nutrientes inorgânicos (N, S, P, K, Mg, Ca, Fe, Na, Cl) e nutrientes orgânicos tais como aminoácidos, purinas, pirimidinas e vitaminas (Satnier *et al.*, 1986). Outros nutrientes inorgânicos (micronutrientes) são também favoráveis e incluem Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu, Ni, V e W (Satnier *et al.*, 1986). Os microrganismos adequados ao tratamento das águas são naturalmente os do tipo químio-heterotrófico, pois é pretendido que utilizem a matéria orgânica como fonte de energia e de carbono. A produção de energia, catabolismo, e a síntese de novas células, anabolismo, são conseguidas através de uma cadeia de reacções enzimáticas. A energia potencial contida no substrato é transformada numa forma utilizável pelos organismos, através de um conjunto de reacções que envolvem a oxidação do substrato com transferência dos electrões para um receptor terminal, que é reduzido. O tipo de aceitador terminal de electrões determina as condições ambientais num reactor biológico, podendo ser aeróbias, anóxicas ou anaeróbias. Num processo aeróbio, os electrões do substrato são transferidos para o oxigénio dissolvido, o qual é reduzido e ligado a uma molécula de água. É o aceitador final dos electrões que determina a quantidade de energia libertada, sendo esta máxima para os processos aeróbios que usam o oxigénio (Gray, 2004).

2.1.2. Crescimento microbiano

O crescimento de uma cultura pura em reactor fechado ocorre em cinco fases distintas: (1) aclimação, (2) crescimento exponencial, (3) crescimento retardado, (4) fase estacionária e (5) decaimento.

A velocidade de crescimento celular é geralmente considerada de 1ª ordem relativamente à concentração de biomassa, sendo a constante cinética designada por velocidade específica de crescimento (μ). O modelo mais comum usado para definir a velocidade específica de crescimento é o de Monod que considera o crescimento de uma cultura pura dependente da concentração de substrato limitante (Monod, 1942, 1949). A velocidade de decaimento celular, quer por auto-oxidação ou respiração endógena, quer por predação por outros microrganismos, é também geralmente admitida de 1ª ordem relativamente à concentração da biomassa, sendo b a constante cinética de decaimento. Segundo estas considerações, a velocidade efectiva de crescimento celular (r'_g) será dada pela Eq. II.1.

$$r'_g = \mu_m \frac{S}{K_s + S} X - bX \quad \text{Eq. II.1}$$

Existem no entanto vários outros modelos que podem ser utilizados para descrever a velocidade específica de crescimento de biomassa e a velocidade de utilização de substrato (Tchobanoglous e Burton, 1995).

Numa cultura mista, é necessário ter em conta a diversidade de microrganismos presentes e o facto de cada tipo apresentar uma cinética própria dependente das condições ambientais como o pH, a temperatura, a quantidade de nutrientes, a concentração de oxigénio dissolvido, etc. Na degradação de um substrato complexo por culturas mistas, tem-se verificado que o processo é razoavelmente descrito por uma cinética global de pseudo-1ª ordem.

2.1.3. Processos de Tratamento Biológico

O tratamento biológico de águas residuais inclui várias configurações possíveis usando biomassa em suspensão ou biomassa fixa – biofilmes. Relativamente aos sistemas usando a biomassa em suspensão, salienta-se o tratamento por lamas activadas convencional e as suas variantes incluindo o reactor descontínuo sequencial (SBR – *sequential batch reactor*), o processo de arejamento prolongado e o de contacto-estabilização. A variante SBR foi seleccionada para o presente trabalho, pelo que na secção 2.2 se aborda mais detalhadamente esta tecnologia. Na secção 2.3 apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a aplicação de SBRs, quer em regime aeróbio, quer anaeróbio, na remoção de corantes em efluentes simulados e no tratamento de efluentes têxteis em geral.

2.2. Reactor Descontínuo Sequencial

O reactor descontínuo sequencial actual representa uma das configurações de tratamento biológico similares a outras já existentes em 1914-1920 e que funcionavam em grande-escala.

Depois de uma fase em que a tecnologia entrou em esquecimento, surgiu, em finais dos anos 50 e inícios dos anos 60, um renovado interesse na sua utilização. Os avanços nos sistemas de controlo e de arejamento tornaram a técnica competitiva relativamente à forma mais convencional do tratamento por lamas activadas. Actualmente, o SBR é um tipo de configuração particularmente usado na remoção de azoto e fósforo nos efluentes de suiniculturas (Bernet *et al.*, 2000; Edgerton *et al.*, 2000).

O SBR apresenta, relativamente ao processo de lamas activadas convencional, a importante diferença da reacção e da sedimentação se realizarem no mesmo espaço (Tchobanoglous e Burton, 1995). O funcionamento de um SBR consiste em ciclos sucessivos constituídos por etapas sequenciais que decorrem durante períodos de tempo definidos. Em geral, um ciclo é composto por 5 etapas: (1) Alimentação, (2) Reacção, (3) Sedimentação, (4) Descarga e (5) Espera e/ou Purga (etapa facultativa). A Tabela II. 5 descreve cada uma das etapas referidas e indica, para cada uma, os valores típicos do tempo de duração (em termos de percentagem da duração global de um ciclo) e de volume (em termos de percentagem do volume máximo).

Tabela II. 5 – Descrição das etapas operacionais típicas de um SBR (adaptado USEPA, 1986).

Etapas	Descrição	% tempo ^a	% volume ^b
Alimentação	Introdução do efluente a tratar no reactor; durante esta fase iniciam-se já reacções de degradação; pode haver arejamento e agitação ou não;	25	25-100
Reacção (Aeróbia)	Criam-se condições necessárias ao crescimento dos microrganismos por degradação da matéria orgânica, incluindo agitação e arejamento;	35	100
Sedimentação	A biomassa separa-se do efluente clarificado por acção da gravidade; o reactor nesta fase funciona como um decantador;	20	100
Descarga	O líquido clarificado é retirado do reactor;	15	100 - 35
Espera	Tempo curto de paragem, por vezes útil na prática quando é usado um sistema de SBRs múltiplos; este tempo pode ser também usado para a extracção de lamas em excesso.	5	35 - 25

^a percentagem de tempo relativamente à duração de um ciclo
^b percentagem do volume relativamente ao máximo no reactor

As vantagens deste tipo de configuração são essencialmente o fácil controlo, a flexibilidade e a sua configuração compacta, dispensando unidades adicionais de sedimentação e de recirculação de biomassa. O SBR permite alterações rápidas da duração dos ciclos e dos caudais a tratar e a aquisição de dados em tempo real (pH, temperatura, oxigénio dissolvido) possibilita o controlo de cada ciclo, de modo a serem atingidos fins específicos no tratamento. Em situações reais e naturalmente dependendo da capacidade de armazenagem da água a tratar, pode existir um sistema de múltiplos SBRs a funcionar desfasados no tempo. A imposição de períodos de elevada e baixa

concentração de oxigénio, assim como de elevada e baixa disponibilidade de alimento, faz com que a população dos microrganismos seja muito eficiente no tratamento da água residual (Henry e Heinke, 1996; Jantrania e Gross, 2006). Referem-se 8-24 h (Pinheiro e Lourenço, 2007) e 4-48 h (Gray, 2004) como durações típicas para o tempo do ciclo e cargas orgânicas usuais na gama de 0,03-0,18 kg CBO₅/kg/d (Gray, 2004).

O funcionamento anteriormente descrito refere-se a um SBR de entrada intermitente (designado por “SBR verdadeiro”). Há no entanto uma variante de SBR com entrada contínua de afluente durante todas as fases de um ciclo. Neste tipo de operação existem apenas três etapas: reacção, sedimentação e descarga. De forma a reduzir a passagem do afluente em curto-circuito para o ponto de descarga, existe no reactor uma divisória que separa uma zona de pré-reacção de outra com arejamento e agitação turbulenta (USEPA, 2002; Mahvi *et al.*, 2005).

2.3. SBR no tratamento de efluentes têxteis reais/simulados

Tal como referem vários autores, a remoção de corantes por via biológica aeróbia ocorre em pequena extensão e, essencialmente, por adsorção nos flocos biológicos (Waters, 1995). Existem, embora em número muito reduzido, espécies microbiológicas isoladas que são eficazes na degradação aeróbia de determinados corantes, usando-os como fonte de carbono (Pandey *et al.*, 2007). Em todo o caso, a utilização dessas espécies é pouco exequível numa situação prática, devido à grande variabilidade dos efluentes e à estreita gama de substrato aceite. Para além do difícil uso como fonte de carbono, em condições aeróbias acresce ainda a preferência dos microrganismos pelo oxigénio, e não pelos corantes, como aceitador final dos electrões (Stolz, 2001). A adsorção em flocos biológicos é então a principal via de remoção de corantes em ambiente aeróbio. Estudos que datam já dos anos 80-90 (Hitz *et al.*, 1978; Shaul *et al.*, 1988; Directiva 91/155/EEC, 1991) referem que a extensão da adsorção em lamas activadas é especialmente reduzida para os corantes reactivos e para os ácidos, sendo os corantes de antraquinona melhor adsorvidos que os monoazo, para os quais a adsorção é muito limitada, e estes particularmente menos adsorvidos que os diazo. No que se refere ao tratamento dos efluentes têxteis, o processo biológico aeróbio é, em todo o caso, bastante útil na remoção da CBO₅ devida à presença de vários compostos orgânicos utilizados como agentes auxiliares de tingimento.

A aplicação da tecnologia SBR a efluentes têxteis tem sido consideravelmente referida na literatura. Os estudos publicados incluem efluentes sintéticos e efluentes reais, tratamento biológico aeróbio, anaeróbio e combinado. No que se refere aos efluentes sintéticos, a sua composição engloba os corantes em estudo, nutrientes inorgânicos e uma fonte de carbono, normalmente glicose e ácido acético. Nesse caso, o estudo centra-se principalmente na remoção da cor, uma vez que a remoção de CQO ou de CBO₅ não terá grande significado atendendo à fonte de carbono utilizada.

Ong *et al.* (2005) estudaram o tratamento de uma água residual sintética contendo o corante azo Laranja II, usando um SBR aeróbio a funcionar em ciclos de 24 h (0,5 h de enchimento, 21,5 h de reacção, 1 h de sedimentação, 0,75 h de descarga e 0,25 h de espera). Verificaram um aumento da eficiência de remoção da cor com o aumento da carga orgânica no efluente. Para uma concentração inicial de corante de 100 mg/L, obtiveram 15 % de remoção de cor. Em condições semelhantes, mas em funcionamento anaeróbio, a remoção de corante atingiu 80 %, embora com ineficácia na remoção de CQO.

De facto, a descoloração de corantes azo em condições anaeróbias ocorre, iniciando-se pela quebra da ligação azo por redução (Haug *et al.*, 1991; Carliell *et al.*, 1995; Zissi e Lyberatos, 1996). Em resultado dessa reacção formam-se aminas aromáticas (incolores) que apresentam efeito cancerígeno e que são impossíveis de se degradar anaerobiamente. Vários trabalhos apresentam, portanto, uma combinação entre as fases anaeróbia e aeróbia, ficando a última responsável pela degradação das aminas formadas na primeira, no sentido da mineralização dos corantes e não apenas da sua descoloração (Seshadri *et al.*, 1994; Field *et al.*, 1995; Fitzgerald e Bishop, 1995; Panswad e Luangdilok, 2000; Lourenço *et al.*, 2001; Kapdan e Ozturk, 2005).

Panswad e Luangdilok (2000) utilizaram um SBR em funcionamento anaeróbio/aeróbio (AA-SBR) para tratar uma água residual sintética contendo 20 mg/L de um corante reactivo (de entre quatro de diferentes estruturas moleculares), sais, glicose e ácido acético. O tempo da reacção incluiu 18 h em fase anaeróbia seguidas de 6 h em condições aeróbias. As eficiências de descoloração de três dos corantes reactivos utilizados foram obtidas na gama de 63-66 %, quase exclusivamente observadas na fase anaeróbia. No caso do corante diazo, o processo atribuiu-se à redução das ligações azo e, no caso dos corantes de antraquinona, à adsorção nos flocos biológicos. Para o outro corante, o da classe oxazina, não foi possível obter valores de descoloração devido à ocorrência de um fenómeno não explicado de reaparecimento de cor aquando da filtração das amostras. Os autores estudaram ainda o efeito de certas condições ambientais, tendo concluído que o aumento de temperatura (entre 20-40 °C) e a exposição à luz solar favoreciam a descoloração, especialmente para o corante azo. A presença de nitratos, contrariamente à de sulfatos, verificou-se ter interferência na redução da cor.

Nos estudos de Lourenço *et al.* (2001), aplicou-se um AA-SBR (inoculado com biomassa de uma ETAR de tratamento conjunto de águas residuais industriais e domésticas) no tratamento de um efluente têxtil sintético contendo um corante reactivo. Para um dos corantes testados (Remazol Violeta brilhante, da classe azo) obteve-se 90 % de remoção de cor usando ciclos de 24 h, uma fase anaeróbia de 11 h e uma arejada de 10 h. Aumentando o tempo da fase aeróbia para 12 h (e diminuindo para 9 h o da fase anaeróbia), a remoção da cor diminuiu para 75 %. No que se refere ao outro corante (Remazol Preto B, diazo), obteve-se 75 % de remoção de cor usando 11 h e 10 h como durações respectivas das fases anaeróbia e aeróbia. Verificou-se que a remoção da cor foi mais difícil para este corante diazo do que para o corante violeta monoazo. Os autores depararam-se com algumas dificuldades de mineralização aeróbia dos compostos intermédios resultantes da redução anaeróbia do corante, apontando a falta de população microbiana aeróbia adequada como a possível

causa. A duração relativa das fases anaeróbia e aeróbia interfere na existência desse tipo de microrganismos e, no caso em estudo, períodos aeróbios de 8-12 h verificaram-se insuficientes. Outros estudos (Takeo *et al.*, 1997; Tan *et al.*, 1999) referem também dificuldades do mesmo tipo.

A remoção de um corante reactivo azo contido numa água residual sintética (com fosfatos, sulfatos e glicose) foi também estudada em reactor AA-SBR inoculado com um consórcio isolado de bactérias anaeróbias facultativas, denominado PDW, e consistindo em *Alcaligenes faecolis* e *Commomonas acidourans* (Kapdan e Ozturk, 2005). Usando etapas de alimentação (5 min), reacção (12h em regime anaeróbio e 11 h em regime aeróbio), sedimentação (30 min) e descarga (10 min), os melhores resultados obtidos foram de 95 % de remoção de cor e 70 % de remoção de CQO para uma concentração inicial de corante de 60 mg/L, CQO inicial de 800 mg/L e um tempo de retenção da biomassa de 15 dias. Neste estudo confirmou-se a contribuição desprezável da fase de arejamento para a remoção da cor. O efeito da idade da lama (de 12 a 30 dias) e o da concentração inicial de corante (50-500 mg/L) foram também estudados. O aumento da idade da lama, a partir de 15 dias, não melhorou a eficiência do processo. O sistema mostrou ser tolerante a elevadas concentrações iniciais de corante, apresentando, para 500 mg/L, uma remoção de 95 %, embora com uma ligeira diminuição na remoção de CQO. Uma publicação posterior dos mesmos autores (Kapdan e Oztekin, 2006) refere que os tempos de residência anaeróbio e aeróbio afectam significativamente o desempenho do sistema. Verificaram que a remoção da cor, maioritariamente ocorrida na fase anaeróbia, ficava praticamente completa em 4-6 h, indicando 90 % de descoloração para uma concentração inicial de 60 mg/L. Usando tempos de residência em regime aeróbio de 19-20 h, atingiu-se nesta fase uma eficiência global de tratamento de 80 % para a CQO, sendo 50 % o valor previamente obtido na fase anaeróbia. Os autores defendem que o efeito de tratamento de afinação que ocorre na fase de arejamento é especialmente eficaz para menores tempos de residência na fase anaeróbia (2-4 h). O aumento da duração desta fase torna desprezável a contribuição da fase arejada pela possível formação e acumulação de compostos tóxicos que inibem a actividade dos organismos aeróbios. Alternativamente, a transição entre as duas fases pode também não proporcionar um crescimento adequado dos organismos aeróbios.

Num outro trabalho, foi utilizado um SBR em funcionamento aeróbio para tratar dois tipos de efluente, um real e um sintético, sendo estudado o efeito prévio da adição de glicose ao efluente real (Sirianuntapiboon *et al.*, 2006). Este apresentava um pH próximo de 2 e valores de CQO e de CBO₅ de 1851 mg/L e 450 mg/L, respectivamente. A água residual sintética foi preparada usando um corante de Cuba (Preto 25 ou Amarelo 1) em concentração 40 mg/L, nutrientes, ureia e glicose, correspondendo a parâmetros finais de pH 7,2, CQO de 2200 mg/L e CBO₅ de 1200 mg/L. Estudou-se também a aplicação de duas culturas mistas de microrganismos: uma proveniente de uma estação de tratamento municipal de águas residuais e outra de uma estação de tratamento de um efluente têxtil. O trabalho incluiu inicialmente o estudo da remoção de corantes e de matéria orgânica por cada tipo de biomassa, viva e autoclavada, obtendo-se remoções de cor na gama de 21,7-50,48 mg/g. A biomassa proveniente da ETAR da indústria têxtil apresentou capacidades de remoção ligeiramente melhores que a lama da ETAR municipal. Ambos os tipos de biomassa foram

mais eficientes na forma viva do que na forma autoclavada, sugerindo alguma biodegradação. O tratamento em SBR foi seguidamente estudado, usando como inóculo a biomassa proveniente da ETAR municipal. O funcionamento dos ciclos consistiu em: 1 h de alimentação (com arejamento), 19 h de reacção (com arejamento), 3 h de sedimentação, 0,5 h de descarga e 0,5 h adicionais em que o sistema foi mantido anóxico. O tratamento no SBR usando o efluente sintético apresentou elevada eficiência, óptima a um valor de 2000 mg/L de SST, tendo-se obtido remoções de cor, CBO₅ e CQO de 98,5, 98,6 e 96,9 %, respectivamente. A eficiência foi, no entanto, relativamente baixa para o efluente real com remoções de 19,1 %, 11,1 % e 12,5 % para a cor, CBO₅ e CQO, respectivamente. A adição de glicose a este efluente permitiu melhorar a eficiência de remoção da cor para 75,1 %, de CBO₅ para 96,7 % e de CQO para 70,6 %.

Estudos posteriores (Sirianuntapiboon e Srisornsak, 2007) visaram os corantes dispersos, para os quais se verificou também a existência de adsorção na biomassa autoclavada (sendo os valores 8-32 % inferiores às remoções obtidas pela biomassa viva). Foi também aplicado, para o mesmo efeito, um carvão activado granular, o qual se mostrou ineficaz na remoção de matéria orgânica e do corante Azul Disperso 60 (capacidade de adsorção de 2,5 mg/g). O tratamento de um efluente têxtil real e de um outro sintético decorreu em SBR (alimentação de 1h, arejamento de 19 h, sedimentação de 3h, descarga 0,5 h e paragem de 0,5 h), na forma tradicional e, posteriormente, numa forma alternativa em que se procedeu à adição de GAC (1 g/L em termos de volume final). Esta adição melhorou a eficiência do processo, pois, embora o GAC não adsorva significativamente o corante, actua como meio para formação de biofilme, responsável pela remoção de corante e de matéria orgânica.

Um estudo similar foi efectuado para corantes directos, Vermelho 23 e Azul 201 (Sirianuntapiboon *et al.*, 2007). Também aqui o GAC mostrou uma adsorção quase nula para os corantes e para a matéria orgânica. A biomassa autoclavada exibiu uma adsorção 8-30 % menor que a remoção global obtida usando a biomassa viva, o que indica alguma biodegradação do corante. No que diz respeito à matéria orgânica, a adsorção registada pela biomassa autoclavada foi 80-85 % inferior à obtida com a biomassa viva, apontando o mecanismo biológico como prevalectante perante o mecanismo físico de adsorção. No tratamento do efluente sintético (40 mg/L de corante directo, ureia, glicose e nutrientes inorgânicos) foram rapidamente obtidas em SBR elevadas eficiências, mas menores que as obtidas no GAC-SBR. A adição de GAC, para além de ter permitido operar a maior concentração de biomassa, com maior tempo de retenção dos flocos biológicos (maior adsorção), melhorou ainda a sedimentabilidade das lamas. As eficiências obtidas, nesta situação, rondam os 89-99 %. Para o efluente real (contendo uma mistura de corantes directos), o desempenho do GAC-SBR foi mais moderado devido ao lento crescimento da biomassa (não se produzindo excesso): remoções de 57 % de cor, 64 % de CQO e 58 % de CBO₅. A adição de glicose ao efluente real melhorou a eficiência para 76, 86 e 84 % relativamente à cor, CQO e CBO₅.

Noutro trabalho (Mohan *et al.*, 2007), estudou-se a integração de ambientes anóxicos com aeróbios em SBR, para o tratamento de águas residuais simuladas contendo um corante ácido (Preto 210) da classe azo. A operação do SBR consistiu em ciclos de 24 h, constituídos por períodos de 30

min de alimentação, 23 h de reacção com recirculação, 15 min de sedimentação e 15 min de descarga, o que em termos de microambiente correspondeu a 23 h em fase aeróbia, precedidas e sucedidas por 30 min em fase anóxica. A recirculação durante a fase de reacção permitiu obter uma distribuição homogénea de substrato e de biomassa suspensa. O efluente simulado continha 25 ou 35 mg/L de corante, glicose e nutrientes. O SBR mostrou elevada eficiência para as duas cargas orgânicas estudadas (0,56 e 0,75 kg CQO/m³/d), com 100 % de remoção da cor e 92 % de remoção de CQO. A diminuição da cor ao longo de todo o ciclo indica a presença dominante de microambientes anóxicos na camada interna da biomassa suspensa, responsáveis pela redução do corante azo. Sugere-se que as amins aromáticas sejam oxidadas nas condições aeróbias durante a fase de reacção.

São também referidos na literatura estudos que usam o reactor SBR após uma oxidação inicial de efluentes têxteis por reagente de Fenton (Fongsatitkul *et al.*, 2004; Tantak e Chaudhari, 2006; Rodrigues, 2007). Nesse caso, a primeira etapa de oxidação removerá a cor mas será pouco eficiente na remoção de CQO, ficando a oxidação biológica encarregue de remover a parte biodegradável da matéria orgânica.

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS

1. CORANTES

Foram inicialmente seleccionados, para o estudo da adsorção, três corantes (nas cores azul, amarelo/laranja e vermelho) de cada um dos tipos (básico, ácido, reactivo e directo) tipicamente usados em tinturarias têxteis. Os corantes foram gentilmente cedidos pela *DyStar* (Porto), tendo sido escolhidos por terem larga utilização no país. A Tabela III. 1 apresenta as suas principais características.

Tabela III. 1 – Principais características dos corantes seleccionados.

Nome Genérico	Nome comercial	Classe	λ_m^a (nm)
Amarelo Ácido 232	<i>Amarelo Isolan S-GL</i>	Azo	441
Vermelho Ácido 414	<i>Vermelho Isolan S-RL</i>	Azo	499
Azul Ácido 193	<i>Azul escuro Isolan 2S-GL 01</i>	Azo	579
Amarelo Directo 86	<i>Amarelo Sirius K-CF</i>	Azo	363
Vermelho Directo 89	<i>Escarlate Sirius K-CF</i>	Azo	498
Azul Directo 85	<i>Azul Sirius K-CFN</i>	Azo	590
Laranja Reactivo 107	<i>Amarelo Ouro Remazol RNL gran 150 %</i>	Azo	417
Vermelho Reactivo 180	<i>Vermelho brilhante Remazol F3B gran</i>	Azo	534
Azul Reactivo 19	<i>Azul brilhante Remazol R especial</i>	Antraquinona	593
Amarelo Básico 28	<i>Amarelo Ouro Astrazon GL-E micro 200 %</i>	Metino	449
Vermelho Básico 46	<i>Vermelho Astrazon FBL 200 % 03</i>	Azo	525
Azul Básico 41	<i>Azul Astrazon FGGL 300 % 03</i>	Azo	575

^a comprimento de onda de máxima absorvância

Os corantes referidos foram utilizados em testes preliminares de adsorção, tendo-se posteriormente seleccionado o Azul Ácido 193, o Azul Directo 85, o Azul Reactivo 19, o Laranja Reactivo 107, o Vermelho Reactivo 180 e o Vermelho Básico 46 para ensaios mais específicos. As estruturas destes corantes (à excepção do Azul Directo 85, cuja fórmula não se encontra disponível) são apresentadas na Figura III. 1.

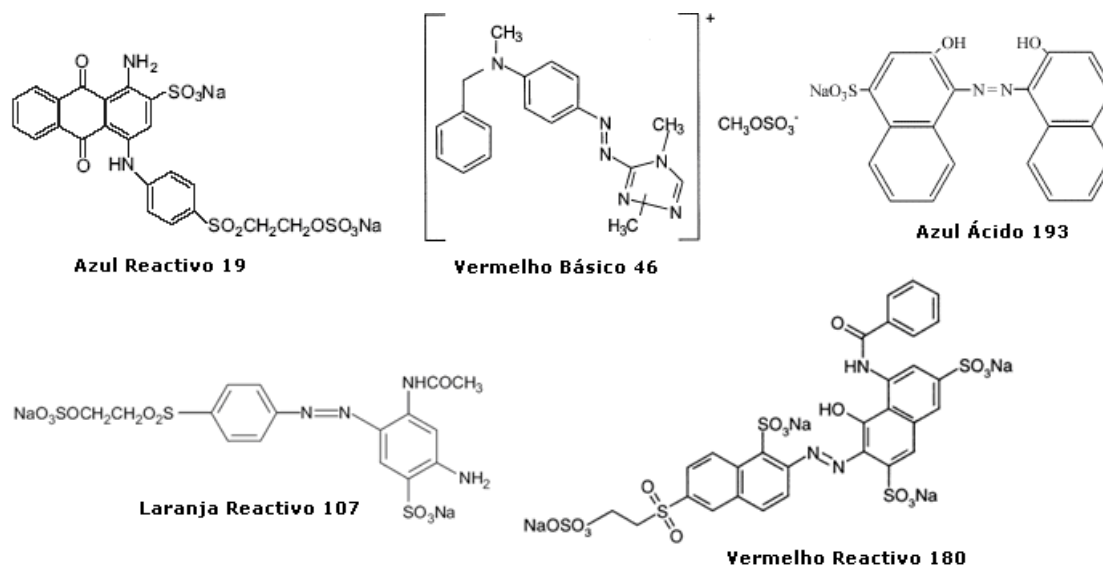


Figura III. 1 – Estruturas químicas dos corantes seleccionados.

Embora os corantes reactivos sejam os mais utilizados no nosso país, merecendo uma especial atenção pelo seu baixo grau de fixação às fibras, existe também interesse no estudo dos outros tipos de corante: os corantes directos por serem também muito utilizados (menor custo e facilidade de aplicação); os corantes básicos por apresentarem um alto valor tintorial e pelo seu consumo ter aumentado devido à maior procura de fibras acrílicas; os corantes ácidos, porque, em grande parte, e à semelhança dos reactivos, passam pelo tratamento biológico sem serem praticamente afectados (Easton, 1995; Hazel, 1995).

No Anexo A.1 são apresentadas as fichas dos dados de segurança dos corantes utilizados, onde podem ser encontradas várias características e propriedades, nomeadamente propriedades físico-químicas e informações toxicológicas e ecológicas. Os corantes foram utilizados no trabalho no grau de pureza em que são comercializados, tendo sido previamente secos a $105\text{ }^\circ\text{C}$ e conservados em exsiccador.

2. ADSORVENTES

Seleccionaram-se, para uma avaliação inicial como adsorventes, vários materiais naturais e residuais, nomeadamente argilas e lamas químicas resultantes do tratamento de águas. Os ensaios preliminares realizados, em que se utilizaram os corantes referidos na Tabela III. 1, permitiram identificar alguns sistemas corante/adsorvente como promissores (Anexo B.1). Atendendo aos resultados obtidos nesses testes, deu-se continuidade ao trabalho seleccionando para o efeito uma argila bentonítica, uma argila composta essencialmente por sepiolite e uma lama residual contendo hidróxidos metálicos proveniente da ETAR de uma empresa de zincagem. No presente capítulo, faz-se uma breve apresentação sobre a obtenção e preparação destes materiais, apresentando-se, no capítulo seguinte, os resultados da respectiva caracterização física e química.

2.1. Argila Bentonítica

As argilas bentoníticas de Benavila (Distrito e Concelho de Portalegre), já referidas no Capítulo II, incluem-se no grupo das argilas especiais cuja ocorrência está registada em Portugal. Tratam-se de argilas com um conteúdo limitado de montmorilonite, devendo ser mais correctamente designadas por argilas bentoníticas, em detrimento de bentonites. A recolha do material destinado aos ensaios foi efectuada em Novembro de 2004, na Estrada Nacional 370, entre os quilómetros 10 e 13 (Figura III. 2). Extraíram-se cinco amostras em diferentes localizações (taludes à direita e à esquerda, ao longo de todo o troço), observando-se, a olho nu, colorações diferentes (acinzentadas, esverdeadas e esbranquiçadas). As amostras foram posteriormente desagregadas manualmente, secas e separadas por fracções granulométricas. As várias fracções foram analisadas mineralogicamente (Anexo C.3), tendo-se optado por trabalhar com uma fracção 0,150-0,300 mm, composta a partir das cinco amostras recolhidas, por mistura em quantidades iguais.

2.2. Sepiolite

A argila essencialmente composta por sepiolite (Figura III. 3 a) foi cedida pela empresa Marques da Silva e Neves, Lda, representante português da Tolsa (Espanha), que a comercializa como adsorvente. A sepiolite foi usada na fracção granulométrica em que foi fornecida, 0,250-0,600 mm. Segundo a ficha técnica do material (Anexo B.2), esta argila contém 80 % de sepiolite e uma área específica B.E.T. (N₂) de 240 m²/g.



Figura III. 2 – Amostragem da Argila Bentonítica de Benavila: localização e fotografias.



Figura III. 3 – Fotografias dos adsorventes: (a) Sepiolite e (b) Lama Residual contendo hidróxidos metálicos.

2.3. Lama Residual contendo hidróxidos metálicos

A lama residual contendo hidróxidos metálicos (Figura III. 3 b) proveio da ETAR de uma empresa de recobrimento metálico. A empresa usa o aço como matéria-prima e tem um processo produtivo que engloba uma decapagem com ácido clorídrico, uma zincagem alcalina sem cianetos, seguindo-se uma passivação crômica. A água residual produzida é tratada, começando-se por reduzir o Crómio (VI) a Crómio (III), sendo posteriormente alcalinizada com hidróxido de sódio, a pH 9,8-10, e adicionado um polímero orgânico como agente floculante (Monteiro, 2006, comunicação pessoal). O ferro, zinco, crómio e outros metais precipitam, formando uma lama composta por hidróxidos metálicos e, eventualmente, oxo-hidróxidos.

Para a utilização neste trabalho, a lama residual foi previamente desagregada, seca, moída e separada por fracções granulométricas, sendo aproveitada a fracção 0,150-0,300 mm.

3. PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

Foram utilizados neste trabalho alguns produtos auxiliares de tingimento com o objectivo de simular efluentes reais. A selecção desses agentes químicos teve por base algumas receitas típicas indicadas pelo fornecedor dos corantes. Os produtos seleccionados apresentam-se sucintamente descritos na Tabela III. 2.

Tabela III. 2 – Produtos auxiliares de tingimento utilizados na simulação de efluentes reais e suas características principais.

Nome Comercial e Funções	Aparência	Natureza iónica
Sera Wet C-AS (Agente Molhante) Melhora a penetração do corante na fibra; Não causa formação de espuma;	Líquido praticamente sem cor	Aniónico
Sera Quest M-PP (Agente Sequestrante) Sequestrante de cálcio, magnésio e metais pesados;	Líquido amarelado	Aniónico
Sera Lube M-CF (Agente Lubrificante) Inibidor de rugas e Lubrificante;	Líquido viscoso, praticamente sem cor	Não-iónico
Sera Con M-LU (Oxidante) Protege os corantes de serem reduzidos;	Grânulos brancos	Aniónico

4. PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

4.1. Soluções aquosas de corante

A preparação de soluções aquosas de corantes foi efectuada por simples dissolução da quantidade mássica pretendida em água destilada tépida, perfazendo-se o volume após arrefecimento. No caso dos corantes do tipo reactivo, atendendo a que surgem nos efluentes na forma hidrolisada, as soluções foram preparadas por dissolução dos corantes em água tépida sob agitação e aquecimento, adição de 2,0 g/L de NaHO (Figueiredo, 2002), fervura durante 20 minutos, arrefecimento, acerto do volume e correcção do pH.

4.2. Efluentes reais simulados

Estes efluentes foram preparados simulando a composição dos banhos de tingimento de fibras celulósicas com corantes reactivos (usando o corante Reactivo Azul 19) e com corantes directos (usando o Azul Directo 85), seguida de diluição segundo um determinado factor, de modo a simular as águas de lavagem da fibra tingida.

4.2.1. Efluente simulado com o corante directo

Os corantes directos tingem a celulose de uma forma directa, embora não com grande solidez. O tingimento com estes corantes baseia-se no estabelecimento de pontes de hidrogénio e ligações de *Van der Waals*, ocorrendo na presença de um electrólito (NaCl ou Na₂SO₄) que facilita a aproximação das moléculas de corante à fibra. O tingimento deve iniciar-se a frio e sem electrólito e prosseguir à fervura. O tingimento com os corantes directos é mais frequentemente feito por esgotamento.

A preparação do banho simulado com o corante Azul Directo 85 baseou-se no esquema apresentado na Figura III. 4 (a), de acordo com o guia de aplicação dos produtos auxiliares de tingimento e das próprias indicações da empresa fornecedora. As restantes hipóteses assumidas, necessárias à estimativa das concentrações finais no efluente simulado, encontram-se descritas na Tabela III. 3. Neste caso, optou-se pela utilização de água destilada devido à sensibilidade dos corantes directos à dureza da água, precipitando na presença de cálcio e de magnésio. Assim, a preparação de 1 L de efluente simulado com corante directo consistiu em: (1) aquecimento, em agitação, de cerca de 250 mL de água destilada; (2) adição de 0,25 g de cada um dos produtos auxiliares de tingimento (molhante, lubrificante e sequestrante); (3) adição da massa pretendida de corante Azul Directo 85; (4) adição de 2,50 g de NaCl (p.a., *Merck*) 15 minutos após se ter atingido a

temperatura de 95-100 °C; (5) conservação da solução à temperatura de 100 °C por mais 45 minutos; (6) após arrefecimento, diluição do banho, perfazendo rigorosamente o volume a 1L.

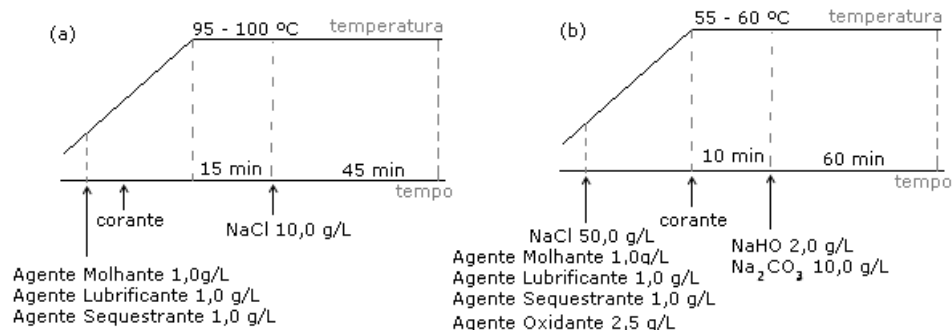


Figura III. 4 – Esquema do tingimento de fibras celulósicas adoptado para simular os banhos de tingimento usando corantes dos tipos (a) directo e (b) reactivo.

Tabela III. 3 – Dados relativos à simulação dos efluentes reais.

	Directo	Reactivo
Hipóteses assumidas		
Razão de banho (kg de fibra/L)	1/10	1/10
N.º de banhos após o tingimento	3 ^a	7 ^b
Volume de cada banho (L/kg de fibra)	10	10
Fixação do corante à fibra (%)	70	60
Perda dos produtos auxiliares para o efluente (%)	100	100
Concentração de corante usado no tingimento (%)	0,1-1,1	0,7-4
Composição do banho de tingimento		
Corante (g/L)	0,1-1,1 ^c ou 0,03-0,33 ^d	0,7-4 ^c ou 0,28-1,6 ^d
NaCl (g/L)	10	50
Agente Molhante (g/L)	1,0	1,0
Agente Sequestrante (g/L)	1,0	1,0
Agente Lubrificante (g/L)	1,0	1,0
Agente oxidante (g/L)	-	(2,5) ^e
NaHO (g/L)	-	2,0
Na ₂ CO ₃ (g/L)	-	10,0
Factor de diluição final do banho de tingimento	4	8
Composição estimada para o efluente final		
Corante (mg/L)	7,5-82,5	35-200
NaCl (g/L)	2,5	6,25
Agente Molhante (g/L)	0,25	0,125
Agente Sequestrante (g/L)	0,25	0,125
Agente Lubrificante (g/L)	0,25	0,125
Agente oxidante (g/L)	-	(0,313) ^e
NaHO (g/L)	-	0,25
Na ₂ CO ₃ (g/L)	-	1,25

^a dois banhos de enxaguamento e um banho de amaciamento e fixação;

^b três banhos de enxaguamento, um de ensaboamento, dois de enxaguamento e um de amaciamento;

^c composição inicial do banho de tingimento;

^d concentração usada na simulação dos banhos (concentração do corante não fixado à fibra);

^e utilização facultativa

4.2.2. Efluente simulado com corante reactivo

O tingimento com corantes reactivos baseia-se na formação de ligações covalentes com os grupos hidroxilo ionizados da celulose, a pH alcalino e a temperaturas elevadas. Nestas condições, a hidrólise do corante ocorre como uma reacção secundária, impossibilitando que este se ligue covalentemente à fibra. Parte do corante hidrolisado pode ainda ser absorvido pela celulose como se fosse um corante directo, mas o restante acaba por ser perdido para o efluente. Para além dos corantes, estão envolvidos, neste tipo de tingimento, agentes auxiliares, semelhantes aos usados para os corantes directos, electrólitos e hidróxido de sódio e carbonato de sódio para elevar o pH.

O esquema considerado para simulação do efluente contendo o corante reactivo consta da Figura III. 4 (b). As restantes hipóteses assumidas encontram-se descritas na Tabela III. 3. A preparação de 1 L deste efluente consistiu em: (1) aquecimento, em agitação, de 125 mL de água da torneira contendo 6,25 g de NaCl (p.a., *Merck*); (2) adição de 0,125 g de cada um dos produtos auxiliares (molhante, lubrificante e sequestrante) e, eventualmente, 0,313 g do agente oxidante; (3) adição do corante Azul Reactivo 19, mantendo-se a solução a 55-60 °C por 10 minutos para completa dissolução; (4) adição de 0,25 g de NaHO (p.a., *Merck*) e 1,25 g de Na₂CO₃ (p.a., *Merck*) e conservação da solução a temperatura constante e em agitação por mais 1 hora; (5) após arrefecimento e neutralização, diluição segundo um factor de 8, perfazendo 1L. Durante o período de 1 hora de hidrólise, é importante que se façam algumas adições de água de modo a evitar uma redução significativa de volume que possa provocar a precipitação de corante aquando do arrefecimento.

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

5.1. Concentração de corante

A determinação de concentrações desconhecidas de corante em solução aquosa foi efectuada por espectrofotometria visível (Espectrofotómetro *Helius Alpha, Unicam*). Sempre que as soluções estiveram em contacto com o adsorvente, a separação das duas fases foi previamente efectuada por centrifugação (*Mini Spin Eppendorf*) a 13 400 rpm e durante 5 minutos.

Para soluções mono-componente, determinaram-se previamente curvas de calibração de acordo com a Lei de *Lambert-Beer*, de modo a obter-se a concentração mássica de corante a partir do valor da absorvância lida ao comprimento de onda onde é máxima (Anexos A.2 e A.3).

No caso de soluções multi-corante, neste trabalho restringidas a um máximo de 3 corantes do tipo reactivo, a determinação das concentrações individuais baseou-se na aplicação da Lei de *Lambert-Beer* a misturas (Anexo A.4).

Este método verificou-se adequado para misturas com os corantes do tipo reactivo, embora impróprio para misturas com os corantes directos (Anexo A.4.2), possivelmente devido à interacção entre as suas moléculas. Na utilização dos efluentes reais simulados verificou-se a validade das curvas mono-componente obtidas para as soluções aquosas “puras” de corante.

5.2. Concentração de Metais

A concentração de metais em solução foi determinada por espectrometria de absorção atómica (*GBC 932 PLUS*, Austrália), de acordo com os procedimentos especificamente indicados para cada metal.

5.3. Azoto Total

O azoto total foi determinado segundo o método 4500-N C (APHA/AWWA/WEF, 1998), que se baseia na conversão do azoto orgânico, azoto amoniacal e nitritos em nitratos. A determinação espectrofotométrica (Espectrofotómetro *PYE Unicam PU 8600 UV/Vis*) dos nitratos seguiu o método G 992-71 (ASTM, 1973), usando brucina. Os efluentes reais simulados continham uma elevada concentração de cloretos, impossibilitando uma correcta determinação do azoto total, pelo que se utilizaram, nas análises efectuadas, soluções simuladas auxiliares preparadas sem cloreto de sódio.

5.4. Alcalinidade

Utilizou-se o método da titulação electrométrica (APHA/AWWA/WEF, 1998), baseado na titulação com ácido sulfúrico (95-97 % p.a. *Merck*) 0,1 N (efluente com corante reactivo) ou 0,02 N (efluente com corante directo) e medição do pH da solução a analisar (Medidor *WTW inolab pH730*; *Eléctrodo WTW Sem Tix 41*).

5.5. Carência Bioquímica de Oxigénio

A CBO₅ foi determinada de acordo com o procedimento descrito no Método 5210 B (APHA/AWWA/WEF, 1998). Utilizou-se, na água de diluição, 1 mL/L de inóculo proveniente do

sobrenadante do reactor biológico da ETAR de Rabada (Santo Tirso), que trata efluentes domésticos e industriais, entre os quais, efluentes têxteis. As leituras inicial e final de oxigénio dissolvido foram efectuadas usando o medidor *Crison Oxi 45* e o eléctrodo *WTW Cellox 45*.

5.6. Carência Química de Oxigénio

Na determinação da CQO utilizou-se o método de refluxo aberto - 5220 B (APHA/AWWA/WEF, 1998). O método alternativo para amostras com baixo valor de CQO foi utilizado, após diluição adequada, sempre que a concentração de cloretos excedia o máximo admitido pelo procedimento convencional.

5.7. Carbono Orgânico Total

A determinação do COT foi efectuada por oxidação catalítica a 700 °C no analisador *Shimadzu Total Carbon analyzer 5000 A*.

5.8. Fósforo Total

Procedeu-se previamente a uma digestão ácida com persulfato de amónio (p.a., *Prolabo*) para conversão de todo o fósforo em ortofosfato. De seguida, procedeu-se de acordo com o método do Ácido Ascórbico, 4500-P E (APHA/AWWA/WEF, 1998), para determinar a concentração de ortofosfato.

5.9. pH

Para a medição do pH (à excepção do reactor biológico SBR, ver Capítulo VII) utilizou-se o medidor *WTW inolab pH730* e um eléctrodo *WTW Sen Tix 41*. Na calibração regular do eléctrodo utilizaram-se os padrões de pH $4\pm 0,02$, $7\pm 0,02$ e $10\pm 0,05$ (*Panreac*).

5.10. Sólidos Suspensos Totais e Sólidos Suspensos Voláteis

As determinações de SST e SSV foram efectuadas de acordo com o descrito nos métodos 2540 D e 2540 E (APHA/AWWA/WEF, 1998), tendo-se utilizado filtros de microfibra de vidro *Fisherbrand* MF 200.

5.11. Índice Volumétrico de Lama

A determinação do IVL no reactor biológico SBR foi efectuada de acordo com o Método 2710 D (APHA/AWWA/WEF, 1998). O volume de lama sedimentada ao fim de 30 minutos foi utilizado no cálculo do IVL_{30} . Na determinação do IVL_{inf} , a lama foi deixada sedimentar durante o tempo necessário, até que se deixasse de observar variações no seu volume.

Capítulo IV

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

1.1. Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica de cada um dos adsorventes foi determinada por espectrometria de difracção de raios laser, tendo-se utilizado o analisador *Coulter LS 230* e água como meio de dispersão. Os resultados obtidos, como média de dois ensaios, encontram-se representados na Figura IV. 1 e os valores do diâmetro esférico equivalente médio (D_p) são apresentados na Tabela IV. 1.

No que se refere à argila bentonítica, verificou-se que, em termos volúmicos, o diâmetro médio é de 0,200 mm e que 52 % das partículas se encontram dentro da gama de tamanhos prevista pela peneiração (0,150-0,300 mm), existindo, no entanto, uma parte muito significativa de partículas (36 %) abaixo dos 0,150 mm.

A sepiolite apresentou um diâmetro esférico equivalente médio de 0,576 mm, com apenas 39 % das partículas (em termos de volume) nos tamanhos da gama indicada pelo fornecedor (0,250-0,600 mm). Verificam-se partículas em percentagens significativas, quer acima (42 %), quer abaixo (19 %) dos limites dessa gama. De acordo com a informação indicada na ficha técnica deste material (disponível no Anexo B.1), 82,7 % seria a percentagem de partículas na fracção 0,250-0,600 mm, valor determinado por peneiração a seco.

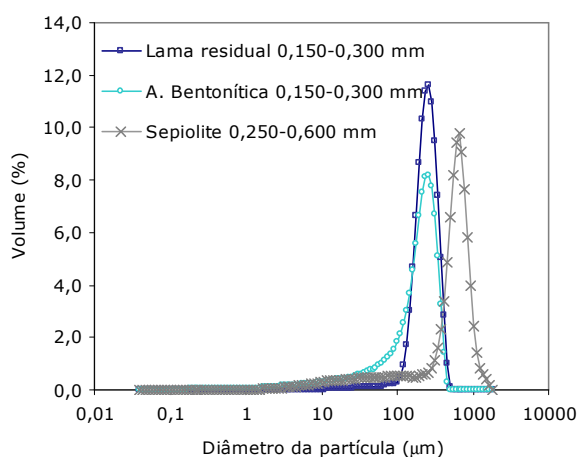


Figura IV. 1 – Distribuição granulométrica dos adsorventes.

Tabela IV. 1 – Propriedades físicas dos adsorventes.

	Arg. Bentonítica	Sepiolite	Lama Residual
D_p (mm)	0,200	0,576	0,258
Picnometria de Hélio / Porosimetria de Mercúrio			
ρ_{ap} (g/cm³)	2,20	1,22	1,35
ρ_{re} (g/cm³)	2,47	2,39	2,78
ε_p (%)	10,0	46,5	51,3
d_p (nm)	84,9	20,1	32,3
A_{Hg} (m²/g)	2,29	76,2	47,8
Adsorção do Azul-de-Metileno			
A_{AM} (m²/g)	66-344	27-222	1,0-6,0
Adsorção de Azoto a 77 K			
A_{BET} (m²/g)	11,9	108	
A_{≠ microporos} (m²/g)	8,7	103	
V_{microporos} (cm³/g)	0,0029	0,013	

As discrepâncias entre os resultados previstos por peneiração e os obtidos por difração de raios laser eram já calculáveis, dada a grande diferença entre métodos por via seca e métodos húmidos, principalmente no que se refere a argilas. A técnica de peneiração é tipicamente pouco rigorosa, devido à obstrução dos orifícios e portanto dificuldade de passagem de partículas finas. No método húmido, as partículas quando dispersas em água desintegram-se, sendo de esperar que possam ocorrer partículas muito finas, inferiores a 2 µm, típicas dos minerais argilosos. Por outro lado, a ocorrência de inchamento, pela absorção de água, justifica também a existência considerável de granulometrias acima do limite superior da gama prevista por peneiração.

A lama residual apresentou um valor médio de diâmetro equivalente de 0,258 mm e uma distribuição granulométrica mais semelhante a uma distribuição normal do que os restantes adsorventes. Cerca de 69 % das partículas apresentaram dimensões dentro da gama prevista pelo método de peneiração.

1.2. Porosidade

Os valores de massa específica real (ρ_{re}) e massa específica aparente (ρ_{ap}) dos adsorventes foram determinados, respectivamente, por Picnometria de Hélio (*Quantachrome UPY-100*) e Porosimetria de Mercúrio (*Quantachrome, Poremaster 60*), encontrando-se os resultados na Tabela IV. 1. As curvas de intrusão de Mercúrio são apresentadas na Figura IV. 2.

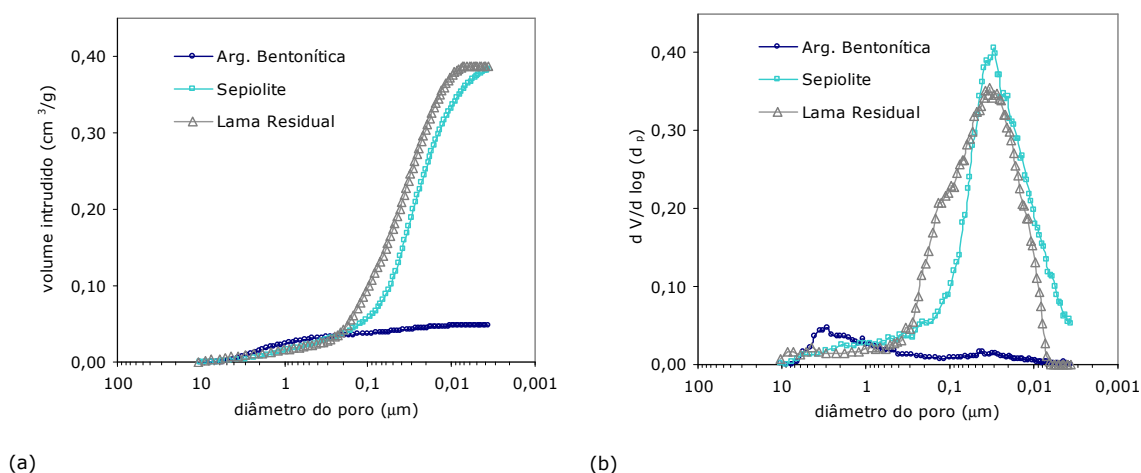


Figura IV. 2 – Intrusão de Mercúrio nos adsorventes: (a) curva do volume cumulativo e (b) curva diferencial.

Os resultados permitiram estimar a porosidade de cada um dos adsorventes. Os valores de porosidade intraparticular obtidos por porosimetria de Mercúrio foram 10,0 %, 46,5 % e 51,3 % respectivamente para a argila bentonítica, para a sepiolite e para a lama residual. Estes são próximos dos valores determinados a partir das massas específicas aparente e real, respectivamente 10,8 %, 48,9 % e 51,5 %, indicando um reduzido volume de poros que não foram quantificados pela intrusão do mercúrio. A maior contribuição volúmica destes poros não quantificados ocorre para a sepiolite, sendo de cerca de 4 %.

Relativamente à argila bentonítica, é possível observar a existência de uma distribuição larga de poros em torno dos diâmetros de valor 3 μm (macroporos) e 0,04 μm (mesoporos), resultando

num diâmetro médio global de 84,9 nm. Valores na ordem de 1,88-3,78 μm são referidos na literatura para amostras de bentonites comerciais, verificando-se também numa das amostras uma distribuição bi-modal ou larga (Magnoli *et al.*, 2008), podendo ser indicativa de aglomeração entre as partículas. No que se refere à sepiolite, a distribuição dos poros é unimodal, relativamente simétrica, apresenta um diâmetro médio dos poros de 20,1 nm (mesoporos) e uma mediana de 29,9 nm. A lama residual apresenta uma distribuição de poros que pode ser considerada unimodal larga, com média no diâmetro de 32,3 nm (mesoporos).

1.3. Área Específica

A área específica é uma propriedade de extrema importância para o desempenho de um adsorvente. Existem várias técnicas para a sua determinação, tendo sido utilizadas no presente trabalho, a Porosimetria de Mercúrio, a adsorção física de Azoto a 77 K e a técnica de adsorção do corante Azul-de-Metileno. No caso das argilas é importante reconhecer que para uma mesma amostra podem haver diferentes valores de áreas específicas, consoante o método utilizado (Ammann, 2003).

1.3.1. Porosimetria de Mercúrio

Os dados obtidos por Porosimetria de Mercúrio foram também utilizados no sentido de se estimar a área específica do material (Tabela IV. 1). Atendendo às limitações de penetrabilidade do Mercúrio nos poros dos adsorventes, a área obtida corresponde naturalmente às contribuições da área geométrica (praticamente irrelevante), da área de macroporos e da área dos mesoporos acedidos (diâmetros superiores a cerca de 4 nm). Tendo sido já referido anteriormente que os poros não quantificados pela intrusão de Mercúrio tinham uma contribuição reduzida, é de esperar que a área específica obtida por este método não difira muito da obtida pela adsorção de Azoto. Para a sepiolite foi obtida uma área específica elevada (76 m^2/g), enquanto que, para a argila bentonítica, determinou-se um valor muito reduzido (2,3 m^2/g). A Lama Residual apresentou uma área específica de cerca de 48 m^2/g .

1.3.2. Método B.E.T. aplicado à adsorção de Azoto

As isotérmicas de adsorção e de dessorção de azoto a 77 K foram determinadas usando o equipamento *Omnisorp 100 CX* do Laboratório de Catálise e Materiais (LCM), DEQ/FEUP. A aplicação da equação do Modelo B.E.T. (Brunauer *et al.*, 1938) aos resultados experimentais na gama de linearidade (Anexo C.1) permitiu determinar as áreas específicas das argilas. O Método-t foi também utilizado no sentido de se estimar a área superficial correspondente à meso e à macroporosidade, assim como o volume de microporos dos adsorventes (Tabela IV. 1). Esta técnica não foi aplicada à

lama residual, em virtude de ter apresentado uma área específica baixa (1,0-6,0 m²/g) pelo método de adsorção de Azul-de-Metileno, o que a verificar-se, a adsorção de Azoto seria uma técnica inválida. Para além disso, tratando-se de uma lama residual no seu estado original (desidratado), a sua utilização no equipamento referido é desaconselhável.

As isotérmicas de adsorção obtidas para a bentonite e para a sepiolite (Figura IV. 3) correspondem ao tipo II, embora com histerese, o que indica tratar-se de materiais mesoporosos. As áreas específicas dos adsorventes foram determinadas em 108 e 11,9 m²/g, respectivamente para a sepiolite e para a argila bentonítica, sendo 103 e 8,7 m²/g as respectivas áreas excluindo-se a microporosidade. Estes valores apresentam alguma concordância, em termos de grandeza, com os obtidos por Porosimetria de Mercúrio, respectivamente 76 e 2,29 m²/g. O valor de 108 m²/g obtido para a sepiolite difere do indicado na ficha técnica do material (Anexo B.1), 240 m²/g. O valor extremamente baixo apresentado para a argila bentonítica deve-se provavelmente à elevada contribuição, em praticamente 50 %, dos minerais não argilosos. Tal como as próprias isotérmicas sugerem para pressões relativas baixas, o Método-t indica uma reduzida presença de microporos em ambos os adsorventes (0,0128 cm³/g na sepiolite e 0,0029 cm³/g na argila bentonítica).

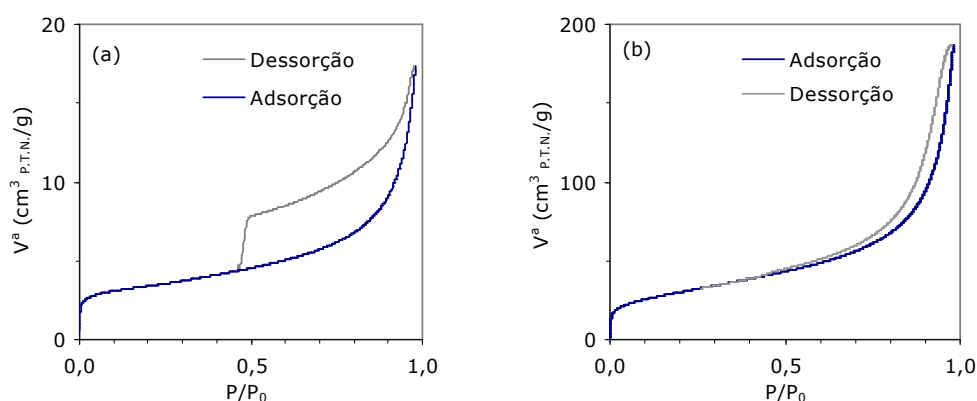


Figura IV. 3 – Isotérmicas de Adsorção e Dessorção de Azoto a 77 K da (a) Argila Bentonítica e (b) Sepiolite.

1.3.3. Adsorção do Azul-de-Metileno

A adsorção do corante mono-catiónico Azul-de-Metileno é um método muito comum para estimar áreas específicas de diversos materiais (Kaewprasit *et al.*, 1998; Vilar *et al.*, 2007), especialmente argilas e minerais (Hang e Brindley, 1970; Lagaly, 1981; Kahr e Madsen, 1995; Avena *et al.*, 2001). O método, embora não muito preciso, é simples, rápido e económico (Gomes, 2002), baseando a estimativa na determinação da quantidade de corante adsorvido e no conhecimento da área ocupada por cada molécula. O erro associado a este método é muito elevado, pelo facto de

cada molécula adsorvida poder ocupar valores diferentes de área (25, 66 ou 130 Å²), consoante a sua orientação (Santamarina *et al.*, 2002). A quantidade adsorvida deve ser, segundo alguns autores, a capacidade da monocamada (Kaewprasit *et al.*, 1998), embora outros (Kahr e Madsen, 1995; Gomes, 2002; Santamarina *et al.*, 2002) refiram que deva corresponder à quantidade máxima adsorvida para uma concentração residual nula na fase líquida.

A execução experimental consistiu na determinação de uma isotérmica de equilíbrio de adsorção a 20 °C utilizando-se soluções com diferentes concentrações de corante, a pH neutro, e as argilas (1,0 g/L) ou a lama residual (4,0 g/L). Após 48 h (argilas) ou 24 h (lama residual), tempos verificados previamente como suficientes para se atingir o equilíbrio, as suspensões foram centrifugadas, as concentrações finais de corante na fase líquida foram determinadas por espectrofotometria no visível (Anexo C.2) e as quantidades adsorvidas calculadas por balanço material ao corante. As áreas específicas dos materiais foram determinadas considerando cada um dos valores possíveis para as áreas ocupadas por molécula de Azul-de-Metileno e ainda considerando quer a quantidade adsorvida na monocamada, quer a quantidade adsorvida máxima para uma concentração residual praticamente nula (para efeito de cálculo, 1 mg/L). A gama de valores obtidos, assumindo as hipóteses referidas, encontram-se na Tabela IV. 1, apresentando-se com maior detalhe no Anexo C.2.

As gamas de valores determinados para a bentonite e para a sepiolite são bastante largas. No caso da sepiolite, o valor médio da gama apresenta uma certa concordância com os valores determinados pelos outros métodos. Já no caso da bentonite, os valores da gama excedem largamente os obtidos pelas outras técnicas. Seria já de esperar que o método de adsorção do Azul-de-Metileno proporcionasse áreas específicas superiores às obtidas por métodos de via seca, pois em solução aquosa os materiais argilosos desintegram-se e expandem-se, disponibilizando uma maior área para a permuta (Gomes, 2002; Santamarina *et al.*, 2002). Nos métodos por via húmida, as argilas do grupo das esmectites, quando dispersas em água, sofrem delaminação numa extensão que determina a superfície que é exposta à solução (Ammann, 2003). No estado seco, os minerais argilosos apresentam um amontoado de camadas de silicatos orientadas face a face, sendo considerado que a adsorção gasosa se limita apenas à área externa (Ammann, 2003) ou eventualmente, e de forma parcial, possa atingir os espaços interlamelares (Lagaly, 1993). Magnoli *et al.* (2008) caracterizaram três bentonites comerciais argentinas (66-84 % de montmorilonite), obtendo áreas específicas nas gamas de 10,7-34,0 m²/g e 480-591 m²/g, respectivamente pelos métodos de adsorção de azoto e de adsorção de vapor de água, designando as áreas determinadas por áreas internas e áreas totais, respectivamente. Para a sepiolite, encontram-se geralmente na literatura valores mais elevados que os obtidos neste trabalho, por exemplo 267,5 m²/g (Lazarevic *et al.*, 2007), embora se verifiquem também valores mais reduzidos, como por exemplo o de 68 m²/g obtido para uma sepiolite turca (Ozdemir *et al.*, 2007).

No que diz respeito à lama residual, os valores obtidos são muito reduzidos, comparativamente com os obtidos por Porosimetria de Mercúrio. É possível que a baixa afinidade deste material para o corante básico faça com que o valor encontrado esteja subestimado.

2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

2.1. Composição

A determinação da composição química dos adsorventes pode ser efectuada por recurso a várias técnicas destrutivas ou não-destrutivas. Neste trabalho, a determinação fez-se utilizando a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX), complementando-se a informação obtida pela técnica de digestão dos adsorventes e posterior análise em solução.

A análise por FRX foi efectuada pelo Laboratório do INETI, apresentando-se os resultados obtidos na forma de composição elementar (Tabela IV. 2). No caso específico da lama residual, os valores foram considerados semi-quantitativos, pois a composição da amostra mostrou-se afastada dos referenciais padrão de quantificação. De qualquer forma, constatou-se predominância de ferro e de zinco (20-30 %), verificando-se também um teor apreciável de crómio na amostra analisada.

Tabela IV. 2 – Análise química dos adsorventes obtida por Fluorescência de Raios X.

	Elementos leves (%)			Elementos Pesados (ppm)									
	ArgB	Sp	LR	ArgB	Sp	LR	ArgB	Sp	LR	ArgB	Sp	LR	
SiO₂	39,1	51,6	2,5	Rb	43	72	6	La	9	11	<5		
Al₂O₃	11,5	4,8	0,7	Sr	113	86	26	Ce	25	19	<5		
Fe₂O₃	6,7	1,4	37,8	Y	18	12	<3	Nd	15	14	<3		
MnO	0,1	0,0	0,3	Zr	83	57	7	Sm	6	<3	<3		
CaO	12,8	3,2	0,4	Nb	4	5	<3	Yt	<6	<6	<6		
MgO	4,8	16,4	0,2	Ba	329	115	179	Ni	62	11	548		
Na₂O	0,6	0,4	6,0	Ta	<5	<5	<5	Cu	27	9	<3		
K₂O	0,8	1,3	0,4	Sn	<6	6	27	Zn	80	373	(21,4%)		
TiO₂	0,6	0,2	0,1	W	<6	<6	<6	Pb	7	11	120		
P₂O₅	0,1	0,1	0,1	Th	<5	5	<5	V	119	20	21		
P. R.	22,8	20,4	29,1	Hf	<5	<5	<5	Cr	335	16	(2,5%)		
				U	<4	<4	<4	Co	24	<5	12		
								Ga	14	5	32		

ArgB – Argila bentonítica; Sp – Sepiolite; LR – Lama Residual;

^a P. R. – perda ao rubro

A digestão ácida dos adsorventes foi também realizada no sentido de determinar alguns dos elementos analisados por FRX e comparar os resultados. A digestão foi realizada num aparelho de micro-ondas *Anton Paar 3000*, equipado com o rotor *HF 100*, tendo sido inicialmente testadas misturas digestoras compostas por HCl (37 %) e HNO₃ (65 %), 5:1 e 6:2 (em volume), as quais se verificaram inadequadas à solubilização completa dos adsorventes. A inclusão de ácido fluorídrico na mistura verificou-se eficaz, tendo-se procedido à digestão de cada amostra em triplicado, utilizando

250 mg de adsorvente pesado rigorosamente, 5 mL de HCl (37 %), 2 mL de HNO₃ (65 %) e 1 mL de HF (38 %). A digestão foi programada para decorrer durante 35 minutos (10 minutos de subida gradual de potência e 25 minutos de patamar), embora tempos mais curtos tivessem sido provavelmente suficientes. Ao longo de todo o processo, a potência foi controlada pelo aparelho de modo a manter a temperatura e a pressão dentro dos limites de operação. Após a fase de digestão, seguida de arrefecimento, adicionou-se ao líquido digerido 6 mL de solução saturada de ácido bórico iniciando-se um novo período de 30 minutos no digestor, programado para a potência mínima (800 W). A adição de ácido bórico tem o objectivo de remover o excesso de HF adicionado, permitindo a utilização posterior de material de vidro sem o risco de contaminação, para além de recuperar alguns metais que possam estar na forma de complexos insolúveis com os iões fluoreto (Kulkarni *et al.*, 2007). Após arrefecimento, o líquido digerido foi diluído e as concentrações de metais foram analisadas. Os resultados obtidos por esta técnica são apresentados na Tabela IV. 3.

Tabela IV. 3 – Análise elementar obtida através da digestão ácida dos adsorventes e desvio padrão relativamente à média dos triplicados.

	ArgB	Sp	LR
Al (%)	7,86 ± 1,70	2,63 ± 0,22	0,45 ± 0,06
Fe (%)	5,37 ± 0,25	1,88 ± 0,08	33,3 ± 1,3
Mn (%)	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,03	0,26 ± 0,01
Ca (%)	8,00 ± 0,43	1,56 ± 0,3	0,14 ± 0,03
Mg (%)	3,20 ± 0,04	9,11 ± 0,59	0,17 ± 0,01
Na (%)	0,38 ± 0,04	0,18 ± 0,07	1,92 ± 0,13
K (%)	1,20 ± 0,37	1,91 ± 0,24	0,51 ± 0,12
Cu (ppm)	7,92 ± 9,40	nd	0,13% ± 0,01
Zn (ppm)	79,0 ± 29,1	35,8 ± 20,9	20,4% ± 0,3
Cr (ppm)	393 ± 98	13,9 ± 2,5	1,48% ± 0,12

ArgB – Argila bentonítica Sp – Sepiolite LR – Lama Residual
nd – não detectável

No que diz respeito às argilas, os valores quantificados por FRX estão em geral em concordância com os determinados através da digestão das amostras, sendo a maior discrepância a registada para o Zinco, na sepiolite. Relativamente à lama residual, os resultados obtidos por digestão indicam uma percentagem mássica de 20,4 % para o Zinco, valor muito próximo do obtido por FRX (21,4 %). Para o ferro e crómio, observa-se alguma discrepância nos valores quantificados pelas duas técnicas.

Embora os materiais aqui estudados sejam de matriz essencialmente inorgânica, o carbono orgânico total foi medido na fase sólida (*Solid Sample Analyzer SSM-5000A Shimadzu*, norma EN 13137), tendo-se obtido percentagens de 0,8 %, 0,7 % e de 2,4 %, respectivamente para a argila bentonítica, a sepiolite e a lama residual. O valor de 2,4 % referente à lama residual estará

relacionado com a presença de vestígios do polímero orgânico usado como floculante no tratamento das águas residuais que deram origem a este tipo de resíduo.

2.2. Mineralogia das argilas

A Difracção de Raios X (DRX) foi utilizada para a identificação dos minerais argilosos e não argilosos presentes nas argilas, encontrando-se na Tabela IV. 4 os resultados obtidos.

Tabela IV. 4 – Composição mineralógica das argilas (%).

	Arg. Bentonítica	Sepiolite
Sepiolite	0	78
Montmorilonite	48,8	0
Illite	0	0
Clorite	10,2	0
Caulinite	0	0
Anfíbola	4,8	0
Quartzo	9,4	5
Feldspato K	1,8	9
Plagioclase	7	0
Mica	0	4
Calcite	18	4

No que se refere à argila bentonítica, a composição mineralógica foi estudada para as cinco amostras recolhidas em Benavila e para cada uma das fracções granulométricas obtidas (Anexo C.3). A percentagem de montmorilonite variou entre 39 e 84 %, confirmando-se uma maior pureza nas fracções mais finas (<63 µm). Os resultados que são apresentados na Tabela IV. 4 para a argila bentonítica referem-se à composição média das fracções 0,150-0,300 mm, que inclui cerca de 49 % de montmorilonite na argila.

No que se refere à sepiolite, obteve-se uma pureza mineralógica de 78 %, próxima do valor de 80 % indicado na ficha técnica cedida pelo fornecedor deste material.

2.3. Capacidade de Permuta Catiónica das argilas

Os minerais argilosos apresentam a capacidade de permutar aniões e, especialmente, catiões, trocando os que estão fixados nas suas superfícies externas e internas por outros que existam no meio envolvente (Gomes, 2002). Esta capacidade resulta do desequilíbrio das cargas

eléctricas que ocorrem na estrutura cristalina dos minerais, tendo duas origens (Gomes, 2002; Ammann, 2003): (1) substituições atómicas isomórficas (Al por Mg ou do Si pelo Al) nas folhas tetraédricas e/ou octaédricas, responsáveis por uma carga permanente negativa; e (2) dissociação dos grupos OH e existência de ligações químicas partidas nas superfícies exteriores dos cristais, ocasionando uma carga dependente do pH e da actividade iónica. A capacidade de permuta catiónica (CPC) designa portanto a quantidade de catiões que uma argila pode permutar, devendo ser determinada a pH 7. Os catiões de troca normalmente associados às argilas são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ e Al^{3+} (Gomes, 2002).

Existem vários métodos propostos para a determinação da CPC de argilas. O método mais clássico é o de saturação com acetato de amónio seguido de destilação e titulação do amónio libertado, sendo também de uso corrente o método da saturação com cloreto de bário (ambos os procedimentos descritos por Gomes, 2002). Entretanto, vários autores têm utilizado outros métodos, incluindo a adsorção do corante Azul-de-Metileno e de outros compostos catiónicos (Janek e Lagaly, 2003) e a adsorção de complexos organo-metálicos (Bergaya e Vayer, 1997; Meier e Kahr, 1999; Ammann, 2003).

No presente trabalho, seleccionou-se um método baseado na adsorção de sódio seguida de permuta pelo catião amónio (Método EPA n.º 9081, 1986). A execução experimental foi realizada em triplicado para cada argila e consistiu em: (1) misturar 1,2 g de argila com 10 mL de uma solução de acetato de sódio 1,0 N, agitação vigorosa durante 10 minutos e decantação, rejeitando-se a fase líquida; (2) repetiu-se o procedimento da alínea anterior por três vezes, de forma a garantir a permuta total entre os catiões da argila e os de sódio adicionados; (3) procedeu-se à lavagem da argila, por três vezes sucessivas, com 10 mL de álcool isopropílico e separou-se as fases líquida e sólida; (4) adicionou-se 10 mL de solução de acetato de amónio 1,0 N, procedeu-se à agitação durante 10 minutos e decantou-se, reservando o líquido; (5) repetiu-se o procedimento da alínea anterior por mais três vezes, recolhendo-se todo líquido decantado para um balão volumétrico; e (6) fez-se o volume do líquido e analisou-se a concentração de sódio. Nos passos (4) e (5), a permuta total entre o sódio contido na argila e o ião amónio da solução deve-se ao facto da capacidade de fixação do NH_4^+ na argila ser superior à do Na^+ .

A CPC para cada argila foi então calculada como a média dos resultados dos triplicados, tendo sido obtidos os valores de $0,50 \pm 0,01$ meq/g e de $0,27 \pm 0,02$ meq/g, respectivamente para a argila bentonítica e para a sepiolite. Tal como se previa pelas próprias características dos minerais presentes, o valor de CPC determinado para a bentonite é superior ao determinado para a sepiolite. A gama típica de CPC da montmorilonite é de 60-150 meq/100 g (Grim, 1968); a argila bentonítica, contendo cerca de 49 % em montmorilonite, apresentou um valor ligeiramente inferior ao típico. Valores de 32,35 meq/100 g (Bilgic, 2005) e 95 meq/100 g (Tahir e Rauf, 2006) são referidos na literatura para bentonites, tendo sido respectivamente obtidos pelo método de saturação com amónio e destilação de *Kjeldhal* e pelo método de saturação com catiões de bário. O valor da CPC para a sepiolite (0,27 meq/g) é superior ao apontado por Gomes (2002) como típico (na ordem dos

0,10 meq/g), encontrando-se na literatura valores similares a ambos para este tipo de mineral: 0,27 meq/g (Vico e Acebal, 2006), 0,299 meq/g (Ozcan *et al.*, 2006b) e 0,0662 meq/g (Bilgic, 2005).

Os resultados obtidos na adsorção do Azul-de-Metileno (utilizado para estimar as áreas específicas das argilas) podem ser também utilizados no sentido de estimar a capacidade de troca catiónica, assumindo para tal que a adsorção do corante ocorre exclusivamente por este mecanismo. Embora Kahr e Madsen (1995) tenham verificado que os valores obtidos por este método só sejam semelhantes aos obtidos pelo método do acetato de amónio para bentonites que se encontrem na forma sódica, a realidade é que o valor da CPC calculado a partir da capacidade da monocamada obtida na adsorção do Azul-de-Metileno (ver Anexo C.2) resulta em valores coincidentes com os determinados pelo método da permuta do sódio pelo amónio: 0,50 meq/g para a argila bentonítica e 0,28 meq/g para a sepiolite.

2.4. Avaliação de Elementos Lixiviáveis da Lama Residual

A utilização de adsorventes alternativos no tratamento de águas requer que se tenha em consideração a possível transferência de contaminantes do sólido para a fase líquida. No caso das argilas, esta preocupação não existe devido ao seu conteúdo insignificante em carbono e ao facto dos metais que eventualmente lixivia (cálcio, magnésio, alumínio) não apresentarem perigosidade. Já no caso das lamas residuais de hidróxidos metálicos, este problema é de grande importância atendendo ao seu elevado conteúdo em metais pesados, essencialmente Ferro, Zinco e Crómio.

Para avaliar os metais lixiviáveis da lama residual foram efectuados dois conjuntos de ensaios. O primeiro consistiu em colocar em contacto, sob agitação, água ultra-pura a diferentes valores de pH inicial, com a lama residual na razão de 1,0 g/L. Decorrido um período de 24 horas, mediu-se o pH final e determinou-se a concentração dos metais considerados relevantes. Os resultados obtidos (Tabela IV. 5) foram avaliados segundo as normas de descarga de águas residuais (Decreto-Lei n.º 236/98). Não se encontram estabelecidos valores limite de emissão (VLE) para o Zinco, Ferro e Manganês, mas estão fixados limites de 2,0 mg/L para o Crómio, 1,0 mg/L para o Cobre e 2,0 mg/L para o Níquel. As concentrações de metais lixiviados respeitam, em todas as condições de pH testadas, os VLE. A gama de pH 5-10 é no entanto a aconselhada para limitar as quantidades lixiviadas. Atendendo por outro lado ao objectivo para que é proposto o adsorvente – a remoção de corantes em efluentes têxteis – a sua aplicação é bastante improvável em condições de pH muito baixo.

Foi realizado um segundo conjunto de ensaios no sentido de verificar até que ponto a lixiviação de Zinco e de Ferro, as mais problemáticas, ocorriam em menor extensão durante a adsorção de corantes. Para tal foi colocado em contacto o adsorvente com o corante Azul Reactivo 19, nas condições experimentais identificadas na Tabela IV. 5, tendo sido efectuadas as determinações após 24 horas de contacto. Foi ainda verificado o efeito da alteração da concentração

inicial de corante, temperatura, pH e razão mássica de adsorvente. Neste ensaio, o valor de pH do corresponde a um valor praticamente constante, tendo sido corrigido quando necessário ao longo do tempo de agitação.

Os resultados obtidos para o Zinco revelam uma diminuição da quantidade lixiviada com o aumento da concentração de corante em solução. Usando uma razão mássica de 5 g/L, o Zinco lixiviado é cerca de 1,7 vezes superior ao obtido usando uma dose de adsorvente de 1,0 g/L. No caso do Ferro, a diminuição da lixiviação é tal que, nas condições utilizadas, este elemento não foi detectado.

Tabela IV. 5 – Concentração de metais lixiviados da Lama Residual em diferentes condições.

C _{in} (mg/L)	m/v (g/L)	T (°C)	pH _{in} -pH _f	Concentração de metais (mg/L)					
				Zn	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni
	1,0	25	2,0-2,2	155	158	7,46	1,04	1,55	0,15
	1,0	25	4,0-6,8	12,3	4,59	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
	1,0	25	5,0-7,0	5,78	0,58	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
	1,0	35	7,0-6,8	6,61	2,34	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
	1,0	25	8,0-7,2	8,10	2,70	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
	1,0	25	10,1-8,3	2,53	3,71	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
	1,0	25	11,1-11,3	5,82	8,74	<0,2	<0,04	<0,35	<0,06
35	1,0	25	7,0±0,2	5,16	<0,2	--	--	--	--
100	1,0	25	7,0±0,2	4,16	<0,2	--	--	--	--
200	1,0	25	7,0±0,2	3,04	<0,2	--	--	--	--
200	1,0	35	7,0±0,2	2,31	<0,2	--	--	--	--
200	1,0	25	4,0±0,2	127	<0,2	--	--	--	--
200	1,0	25	10,0±0,2	0,36	<0,2	--	--	--	--
200	5,0	25	7,0±0,2	5,22	<0,2	--	--	--	--

2.5. Ponto de Carga Zero

Os adsorventes em geral desenvolvem cargas na interface sólido-líquido devido à dissociação ou à adsorção de iões da solução. A caracterização dessas cargas é importante no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes. Nem sempre a literatura é consistente no que se refere aos vários pontos de carga zero, sendo necessário para alguns adsorventes distinguir o ponto de efeito salino zero (*Point of Zero Salt Effect*), o ponto de carga zero, propriamente dito (PZC) e o ponto de adsorção nula de protões e hidróxidos, designado por PZNPC (*Point of Zero Net Proton Charge*).

No que se refere especialmente a materiais argilosos, vários métodos, com diferentes níveis de aprofundamento, têm sido referidos na literatura para o estudo destas propriedades, incluindo

titulações potenciométricas (Avena e De Pauli, 1998, Ammann, 2003), mobilidade electroforética (Alkan *et al.*, 2005a), métodos de estimativa baseados em adições sucessivas de massas de adsorvente (Avena e De Pauli, 1998) ou na variação do pH (Lazarevic *et al.*, 2007). A titulação potenciométrica é frequentemente utilizada para o estudo das propriedades ácido-base de argilas, sendo no entanto um método afectado por várias condições utilizadas (Ammann, 2003; Duc *et al.*, 2005).

Neste trabalho, o ponto de carga zero foi estimado pelo método do desvio de pH (Rivera-Utrilla *et al.*, 2001), que tem sido aplicado a diversos materiais, tais como carvões activados (Faria *et al.*, 2004), casca de pinheiro (Brás, 2005), serrim de madeira (Ofomaja e Ho, 2008) e sepiolite (Lazarevic *et al.*, 2007). O método estima o ponto característico, a uma força iónica constante, como o valor inicial de pH para o qual a adição de adsorvente não surte nele efeito modificativo. A execução experimental consistiu em misturar cada um dos adsorventes (na razão de 3,0 g/L) com soluções de NaCl 0,1 M, 0,01 M e 0,001 M, a diferentes valores de pH inicial (gama 2-12, ajustados com soluções de NaHO ou HCl). Decorridas 48 h de contacto sob agitação mecânica e à temperatura ambiente (24-26 °C), registou-se o pH final de cada solução. Cada ponto experimental foi realizado em duplicado, tendo sido ainda efectuados ensaios “em branco” para se contabilizar o efeito do dióxido de carbono da atmosfera. Na Figura IV. 4 apresentam-se as curvas obtidas de pH inicial *versus* pH final.

No que se refere à lama residual, a intersecção das três curvas, a diferentes forças iónicas, com a recta pH inicial = pH final ocorre praticamente ao mesmo valor de pH (entre 6,8 e 7,2, diferença que, atendendo ao erro do método, se considera desprezável). Nestas circunstâncias, apenas a protonação e a desprotonação contribuem para a determinação da carga e o PZC é coincidente com o pH no ponto de efeito salino nulo. Considera-se, portanto, 7,0 como o PZC da lama residual. Este adsorvente apresenta assim uma carga superficial nula em condições de pH próximas da neutralidade, e negativa ou positiva consoante o pH da solução seja respectivamente acima ou abaixo de 7,0.

Já no caso dos materiais argilosos, observou-se uma certa discrepância entre os valores determinados a diferentes forças iónicas (Tabela IV. 6). Embora as curvas sejam muito próximas, o aumento da concentração de electrólito induziu uma diminuição no valor de pH de intersecção da curva com a recta de igualdade entre o pH inicial e o pH final, comportamento que indica a existência de adsorção específica dos iões em solução. Avena e De Pauli (1998) referem, para uma montmorilonite sódica, a obtenção de pontos distintos a diferentes forças iónicas, na mesma tendência de decréscimo do pH desse ponto com o aumento da concentração de electrólito. Lazarevic *et al.* (2007) consideram no entanto para uma sepiolite, diferenças desprezáveis entre os pontos de carga zero observados a diferentes forças iónicas, determinando um PZC no valor de 7,4. De acordo com os resultados obtidos, os valores de 9,6, 9,9 e 10,1, da argila bentonítica, e os de 9,8, 10,0 e 10,4, da sepiolite, não correspondem a pontos de carga zero propriamente ditos, mas sim a pontos de adsorção global nula de protões (PZNPC). Há ainda que salientar que o comportamento dos minerais argilosos difere significativamente do de outros materiais, na medida em que possuem

cargas estruturais (negativas), para além das cargas variáveis dependentes do pH. Os resultados obtidos por Avena e De Pauli (1998), evidenciam que o valor de pH_{PZNPC} corresponde ao ponto em que a carga variável é nula, tendo verificado para uma montmorilonite uma carga global negativa em toda a gama de pH estudada (3-10).

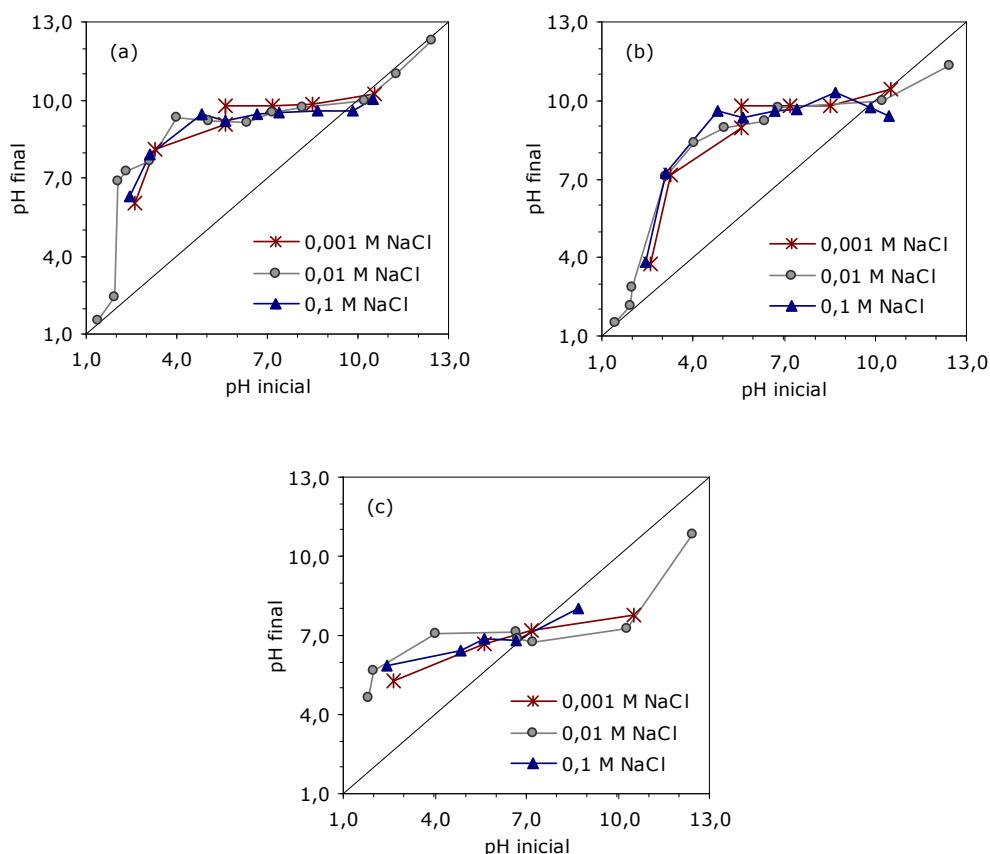


Figura IV. 4 – Curvas de estimativa dos pontos de carga nula a diferentes forças iónicas para (a) Argila Bentonítica, (b) Sepiolite e (c) Lama Residual.

Tabela IV. 6 – Valores de PZNPC determinados para os materiais argilosos, em diferentes concentrações de electrólito.

NaCl (mol/L)	Argila Bentonítica	Sepiolite
0,1	9,6	9,8
0,01	9,9	10,0
0,001	10,1	10,4

2.6. Análise por Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho por transformadas de *Fourier* foram obtidos para os adsorventes num espectrofotómetro *Nicolet 510P*, a operar no modo de reflectância difusa (DRIFTS – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectra*). O espectrofotómetro está equipado com um divisor de feixe para a zona do infravermelho-médio e um detector DTGS (*Deuterated Triglycine Sulfate Detector*) com janelas de KBr e um colectador especial de feixe (*Collector da Spectra Tech*), fixado numa placa para a obtenção de condições experimentais consistentes. O equipamento foi continuamente purgado com ar seco para a remoção parcial de dióxido de carbono e de humidade. As amostras de adsorvente foram previamente trituradas, tendo sido usadas na forma de um pó muito fino. Os varrimentos, na gama de números de onda de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, foram efectuados à temperatura ambiente e com uma resolução de 2 cm^{-1} . O objectivo principal da análise foi averiguar o tipo de ligações e os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais. Os espectros obtidos constam da Figura IV. 5.

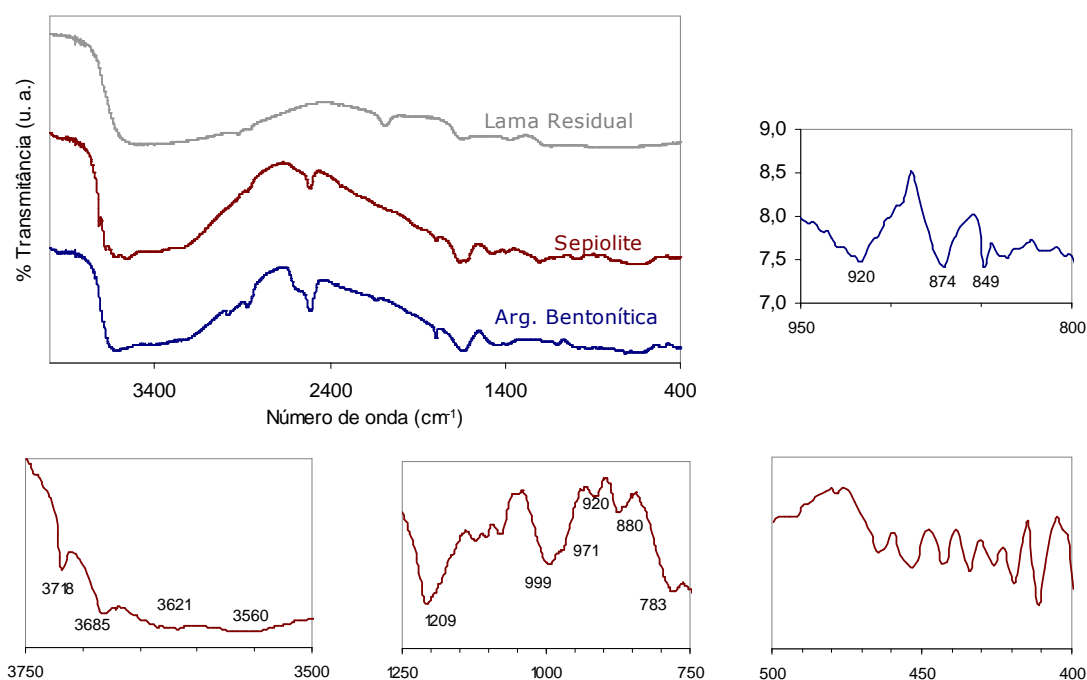


Figura IV. 5 – Espectro no infravermelho dos adsorventes (Transmitância em unidades arbitrárias).

No que se refere ao espectro da sepiolite, na gama típica das bandas de vibração por distensão do grupo OH, observa-se um "ombro" a 3718 cm^{-1} , identificado como devido à ligação OH nos grupos silanol superficiais (Sabah e Celik, 2002) e observam-se bandas a 3685 e 3621 cm^{-1} devidas às ligações OH pertencentes ao magnésio trioctaédrico contido no interior dos blocos da

estrutura da sepiolite. A banda a 3560 cm^{-1} é atribuída à vibração de distensão do grupo OH nas moléculas de água coordenadas. Entre $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ a sepiolite manifesta tipicamente bandas devidas à vibração por distensão da ligação SiO nos grupos Si-O-Si das folhas tetraédricas (Cornejo e Hermosin, 1988; Sabah e Celik, 2002), o que no caso em estudo se definiu para os números de onda de 1209 e 999 cm^{-1} , observando-se, na região de $1122\text{-}1083\text{ cm}^{-1}$, alguma complexidade de pequenas bandas. Alguns autores (Akyuz e Akyuz, 2004) identificaram nesta região três bandas bem definidas, a 1207 , 1080 e 1020 cm^{-1} , embora outros (Alkan *et al.*, 2005b) refiram apenas duas bandas a 1208 e 1015 cm^{-1} . As ocorrências a 971 , 920 , 880 e 783 cm^{-1} são atribuídas à vibração por deformação das ligações OH. Frost *et al.* (2001) identificaram ainda em várias amostras de sepiolite com diferentes origens, uma a três bandas de absorção na região $418\text{-}535\text{ cm}^{-1}$, que sugeriram serem devidas à vibração por flexão das ligações Si-O-Si. No presente caso, verificou-se a ocorrência de várias pequenas bandas sucessivas (465 , 453 , 444 , 434 , 426 , 418 e 411 cm^{-1}). O espectro no infravermelho obtido para a sepiolite está em geral concordância com outros referidos na literatura, embora seja visível, neste caso, uma banda a 2522 cm^{-1} de ocorrência não explicada e que não foi visível em nenhum dos espectros publicados na literatura. Os espectros da sepiolite e as bandas identificadas podem diferir naturalmente com a sua origem (Frost *et al.*, 2001) e portanto, com a sua pureza e com a presença de outras espécies minerais.

No espectro da argila bentonítica, observam-se bandas a 3639 cm^{-1} (vibração de distensão do grupo OH nas ligações MgOHAl, AlOHAl e FeOHAl das folhas octaédricas), em torno de 3440 cm^{-1} e a 1646 cm^{-1} (devidas à presença de água absorvida na montmorilonite) e ainda a 1108 cm^{-1} (distensão SiO). Adicionalmente, registaram-se bandas a 920 , 874 e 849 cm^{-1} , as quais se sugere serem devidas, respectivamente, à vibração de flexão do grupo OH em AlAlOH, AlFeOH e AlMgOH (Madejova *et al.*, 2002). A banda em torno dos 1444 cm^{-1} revela a presença de carbonatos (Frost *et al.*, 2001), naturalmente devidos à presença de calcite.

No que se refere à lama residual contendo hidróxidos metálicos, são visíveis no seu espectro uma banda larga em torno dos 3480 cm^{-1} (grupos OH ligados) e um pico a 1654 cm^{-1} , devido à vibração de flexão do mesmo tipo de ligação. São também observáveis bandas muito pouco intensas a 2929 , 2100 e 1157 , cuja ocorrência pode ser devida à presença residual do polímero orgânico usado como agente de floculação. Golder *et al.* (2006) apresentam um espectro comparável para este tipo de material. Para além das bandas a 3470 e $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (já explicadas), registaram também duas bandas pouco intensas, uma a um número de onda ligeiramente inferior a 3000 cm^{-1} (cerca de 2950 cm^{-1}) e outra em torno de 1150 cm^{-1} .

Capítulo V

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

1. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO MONO-COMPONENTE

1.1. Execução experimental

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção, utilizando soluções “puras” de corante, foram determinadas em diferentes condições de pH (4, 7 e 10) e de temperatura (25 e 35 °C), para os seguintes pares corante/adsorvente: Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, Vermelho Básico 46/Sepiolite, Azul Directo 85/Sepiolite, Azul Reactivo 19/ Lama Residual, Azul Ácido 193/Lama Residual e Azul Directo 85/ Lama Residual.

Na determinação experimental de cada isotérmica utilizaram-se dosagens de adsorvente variáveis e soluções com concentração inicial de corante constante, embora em alguns casos se tenha incluído uma concentração inferior para permitir a obtenção de concentrações de equilíbrio mais baixas. Introduziu-se em matrizes, o adsorvente, pesado rigorosamente, e 50,00 ou 100,00 mL de solução de corante. O contacto entre a fase sólida e líquida foi promovido por agitação magnética (*Placa Multi 15 Stirrer, Velp*) e a temperatura mantida constante (*Estufas refrigeradas Lovibond e P Selecta Hotcold-M*). As condições experimentais utilizadas na determinação de cada isotérmica encontram-se resumidas na Tabela V. 1.

No caso da lama residual, as isotérmicas foram determinadas a pH constante (variação máxima de 0,3 unidades). O pH inicial das soluções foi ajustado para o valor pretendido, sendo

acompanhado ao longo do tempo em que decorreu a adsorção e corrigido, quando necessário, com soluções de NaHO ou HCl. No caso das argilas, o pH inicial da solução foi ajustado, deixando-se que este evoluísse naturalmente ao longo do tempo de contacto com o adsorvente. A determinação de isotérmicas de equilíbrio a pH constante, usando estes tipos de materiais, foi impossibilitada pelo forte poder tampão das suspensões, com a propensão de evoluir para valores de pH em torno de 8-10. Verificou-se que, para ambas as argilas, as correcções intermédias ao longo do tempo de contacto não permitiam estabilizar o pH no valor inicial.

Tabela V. 1 – Condições experimentais utilizadas na determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção para os vários sistemas corante/adsorvente.

	C_{in} aprox. (mg/L)	m/v (g/L)	T (°C)	pH _{in}	pH _{eq}
Vermelho Básico 46/ Arg. Bentonítica	200	0,2-1,3	25	4,0	7,8-8,6 ^a
	200	0,2-1,3	25	7,0	7,8-8,8 ^a
	200	0,2-1,3	25	10,0	8,7-9,2 ^a
	200	0,2-1,3	35	7,0	8,0-8,5 ^a
Vermelho Básico 46/ Sepiolite	200	0,5-2,7	25	4,0	7,6-8,9 ^a
	200	0,5-2,7	25	7,0	8,0-9,2 ^a
	200	0,5-2,5	25	10,0	9,0-9,6 ^a
	200	0,25-2,7	35	7,0	8,0-8,9 ^a
Azul Directo 85/ Sepiolite	150; 250	0,3-1,5; 0,5-4,0	25	4,0	7,5-8,4 ^a
	150	0,3-1,8	25	7,0	7,6-9,3 ^a
	150; 250	1,0-9,0; 2,5-5,5	25	10,0	8,9-9,9 ^b
	150	0,3-2,0	35	7,0	7,7-9,3 ^a
Azul Directo 85/ Lama Residual	250	0,16-0,60	25	4,0	3,9-4,2 ^c
	250; 82,5	0,4-1,2; 0,2-0,5	25	7,0	7,0-7,4 ^c
	250; 150	0,8-3,5; 4,0	25	10,0	9,9-10,2 ^c
	250	0,2-1,0	35	7,0	7,0-7,3 ^c
Azul Reactivo 19/ Lama Residual	175; 45	0,2-4,5; 2,0	25	4,0	4,0-4,3 ^c
	175; 45	0,4-6,5; 2,0	25	7,0	6,8-7,2 ^c
	125; 45	0,25-4,0; 1,0-4,5	25	10,0	9,8-10,1 ^c
	175; 45	0,4-6,6; 2,0	35	7,0	7,1-7,2 ^c
Azul Ácido 193/ Lama Residual	250; 100	0,1-2,0; 1,0	25	4,0	3,9-4,2 ^c
	250	0,5-3,5	25	7,0	7,0-7,2 ^c
	250; 60	3,0-6,0; 0,5-6,0	25	7,0	9,7-10,1 ^c
	250	0,5-3,5	35	7,0	7,0-7,1 ^c

^a evolução natural do pH para valores compreendidos nesta gama;

^b alguns ajustes intermédios para homogeneizar os valores de pH verificados no equilíbrio;

^c gama de valores obtidos através de correcções intermédias de pH durante o tempo de contacto.

Atingido o equilíbrio de adsorção, registou-se o pH final, centrifugaram-se as amostras retiradas de cada matraz e determinou-se a concentração de corante na fase líquida por espectrofotometria e, na fase sólida, por balanço material. As determinações foram efectuadas em duplicado ou triplicado, sendo cada ponto a média das réplicas respectivas. Os tempos de contacto utilizados foram de 24 h para a adsorção dos corantes básico e reactivo e de 7 a 12 dias para a adsorção dos restantes (12 dias para dosagens de adsorvente inferiores a 0,5 g/L). A utilização

destes períodos de tempo foi baseada em experiências prévias (Anexo D), tendo sido empregues tempos superiores aos necessários, de forma a garantir que o equilíbrio de adsorção era atingido.

Para complementar a informação obtida nas isotérmicas determinadas em diferentes condições de pH, efectuaram-se também, para cada par corante/adsorvente, ensaios de equilíbrio a concentração inicial e dosagem de adsorvente fixas, a 25 °C e variando o pH inicial (Tabela V. 2).

Tabela V. 2 – Condições experimentais utilizadas para avaliar o efeito do pH (T=25 °C).

	C_{in} aprox. (mg/L)	m/v (g/L)	Gama de pH _{in}
Vermelho Básico 46/Arg. Bentonítica	200	0,5	2-10
Vermelho Básico 46/Sepiolite	200	0,5	2-10
Azul Directo 85/Lama Residual	250	0,5	4-11
Azul Reactivo 19/Lama Residual	180	0,5	2-10
Azul Ácido 193/Lama Residual	250	0,5	3-11

1.2. Modelação Matemática

Existe uma grande variedade de modelos, quer de natureza empírica quer teórica, para descrever o equilíbrio de adsorção. O modelo da isotérmica linear é o mais simples, sendo geralmente aplicado em zonas de baixas concentrações de soluto. Os modelos mais clássicos são os de Freundlich, Langmuir e Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.), embora muitos outros, por exemplo os de Toth, Temkin, Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich, sejam frequentemente utilizados para descrever o equilíbrio de adsorção.

Os Modelos de Langmuir (Eq. V.1) e de Freundlich (Eq. V.2), sucintamente referidos na Tabela V. 3, têm sido os mais aplicados na descrição do equilíbrio de adsorção de vários sistemas corante/adsorvente, tendo sido também seleccionados para aplicação no presente trabalho. Algumas das isotérmicas aqui apresentadas revelaram no entanto uma forma típica de adsorção em camadas múltiplas, pelo que se adoptou outro modelo para essas situações. Atendendo à inadequação do modelo B.E.T. para a fase aquosa, escolheu-se o modelo de adsorção em múltiplas camadas (Eq. V.3, Tabela V. 3), desenvolvido por Wang *et al.* (1998) para representar o equilíbrio de adsorção observado nesses casos. Este modelo considera a existência de dois tipos de centros activos, os originais do sólido (para a formação da primeira camada) e os formados pelas espécies consecutivamente adsorvidas (formação da segunda camada e das que lhe sucedem), admitindo uma constante de equilíbrio relativa à formação da segunda camada igual às constantes de formação das camadas seguintes.

A obtenção dos parâmetros de cada modelo foi efectuada por minimização do somatório do quadrado dos resíduos, através de ajustes não-lineares, tendo-se recorrido ao programa *Fig.P* da *Biosoft*. São apresentados, para cada ajuste realizado, a variância (s^2) e o coeficiente de determinação (R^2) respectivos. O teste-F, a um nível de confiança de 95 %, foi ainda utilizado para comparar o desempenho dos modelos. Este teste baseia-se no cálculo de F, razão entre as variâncias dos dois modelos (tal que $F \geq 1$) e na sua comparação com o valor crítico de F (F_c), tabelado para o nível de confiança pretendido e para dado número de graus de liberdade (Montgomery, 1991). A obtenção de um F superior ao valor crítico indica que o modelo com menor variância representa significativamente melhor os dados experimentais.

Tabela V. 3 – Modelos utilizados para representar as isotérmicas de equilíbrio de adsorção.

Modelo	Características/ Hipóteses
<p>Modelo de Langmuir (Langmuir, 1918)</p> $q_{eq} = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad \text{Eq. V.1}$ <p>Q_m – capacidade máxima de adsorção (formação de uma monocamada); K_L – constante relacionada com a energia ou calor de adsorção;</p>	<ul style="list-style-type: none"> - cada centro activo da superfície acomoda uma única espécie adsorvida; - as espécies adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, não tendo mobilidade; - a adsorção máxima corresponde à saturação de uma monocamada de moléculas adsorvidas; - mesmo calor de adsorção para todos os centros activos da superfície;
<p>Modelo de Freundlich (Freundlich, 1906)</p> $q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad \text{Eq. V.2}$ <p>K_F – constante relacionada com a capacidade de adsorção; n – constante (>1) relacionada com a intensidade de adsorção;</p>	<ul style="list-style-type: none"> - modelo de base empírica; - superfícies heterogéneas com interacção entre moléculas adsorvidas;
<p>Modelo para adsorção em multi-camada (Wang <i>et al.</i>, 1998)</p> $q_{eq} = \frac{Q_1 \cdot K_1 \cdot C_{eq}}{(1 - K_2 \cdot C_{eq}) \cdot (1 + (K_1 - K_2) \cdot C_{eq})} \quad \text{Eq. V.3}$ <p>K_1 e K_2 – constantes de equilíbrio para a 1ª e 2ª camadas adsorvidas, respectivamente; Q_1 – capacidade da 1ª camada;</p>	<ul style="list-style-type: none"> - adsorção em múltiplas camadas; - equação do modelo similar à equação de B.E.T. embora as constantes envolvidas sejam de melhor interpretação.

1.3. Resultados e Discussão

1.3.1. Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica

As isotérmicas de equilíbrio determinadas para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela argila bentonítica são apresentadas na Figura V. 1. Indicam boas capacidades de adsorção, em todas as condições experimentais testadas, assim como uma grande afinidade da argila bentonítica para o corante básico (observada pela acentuada inclinação da tangente à isotérmica quando a concentração de equilíbrio tende para zero).

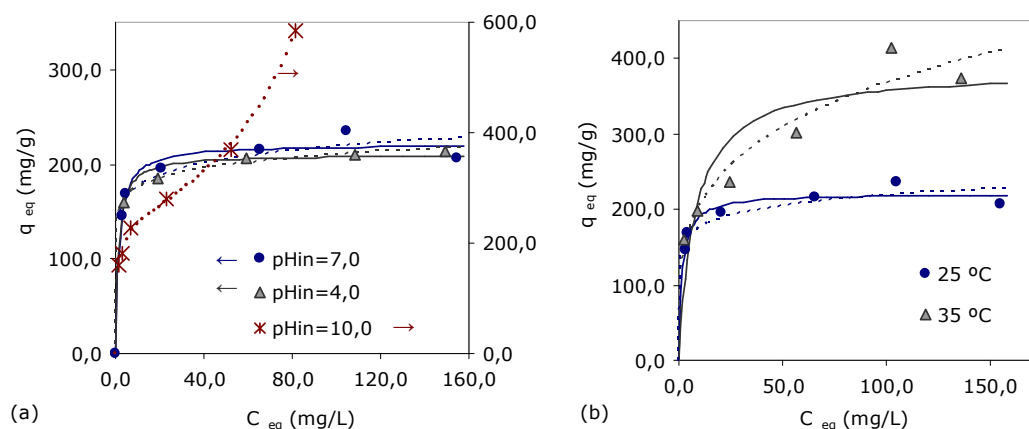


Figura V. 1 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica (a) a 25 °C e em diferentes condições de pH e (b) a pH inicial 7 e diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (- - -) e de adsorção em multi-camada (...).

Os dados de equilíbrio (à exceção da isotérmica determinada a pH 10) foram ajustados pelos Modelos de Langmuir (Eq. V.1) e Freundlich (Eq. V.2) sendo os parâmetros respectivos apresentados na Tabela V. 4. Os ajustes efectuados apresentam uma qualidade razoável, atendendo aos valores dos coeficientes de determinação. O teste-F indica que não existe diferença estatisticamente significativa entre os dois modelos na representação dos dados das três isotérmicas.

No caso específico dos dados de equilíbrio determinados a pH 10, verificou-se uma disposição dos pontos experimentais característica da formação de várias camadas adsorvidas, pelo que foi aplicado o modelo de adsorção em multi-camada (Eq. V.3). O ajuste do modelo aos pontos experimentais revelou-se de boa qualidade (coeficiente de determinação de 1,0 e reduzido valor de variância), sendo os parâmetros obtidos apresentados na Tabela V. 5. Repare-se que a capacidade da primeira camada adsorvida (Q_1) e a constante de equilíbrio K_1 apresentam valores muito

próximos aos de Q_m e K_L , respectivamente, determinados pelo modelo de Langmuir aplicado à adsorção a 25 °C e a pH inicial 7. A ocorrência deste tipo de adsorção em camadas múltiplas é pouco comum em meio aquoso, embora seja também referida por alguns autores (Al-Futaisi *et al.*, 2007; Weng e Pan, 2007) para a adsorção de corantes catiónicos em minerais e materiais argilosos.

Tabela V. 4 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich				F	F _c
		$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	n	K_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	s^2 (mg ² /g ²)	R^2		
25	4,0	77,9±14,6	210±4	42	1,0	12,6±0,9	146±3	8,6	1,0	4,9	5,1
25	7,0	62,6±13,1	221±6	122	0,98	10,7±2,4	142±11	191	0,97	1,6	4,3
35	7,0	13,1±6,0	385±37	2281	0,91	3,93±0,54	114±17	680	0,97	3,4	4,3

Tabela V. 5 – Parâmetros do modelo de adsorção em multi-camada obtidos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica, a pH inicial 10 e 25 °C.

K_1 (L/mg)	K_2 (L/mg)	Q_1 (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R^2
1,03±0,15	0,0073±0,0001	237±6	50,6	1,0

Não se verificam diferenças muito significativas entre os resultados obtidos a valores iniciais de pH de 4 e 7 (Figura V. 1a). Na isotérmica de equilíbrio a pH 10, verifica-se um aumento acentuado da extensão da adsorção. A Figura V. 2, referente aos ensaios de equilíbrio conduzidos a concentração inicial e razão mássica constantes e a pH inicial variável, complementa a informação relativa ao efeito do pH. Na gama 2-6 o pH inicial praticamente não interfere na extensão da adsorção. A pH 2 (valor que se mantém constante ao longo do tempo de contacto), a quantidade adsorvida é praticamente a mesma que a obtida usando pH inicial na gama 3-6, que evolui para valores finais próximos de 8. Tendo em conta os valores do ponto de carga zero (apresentados no capítulo IV), nas condições mencionadas anteriormente (pH inicial 2-6), a carga dependente da argila é positiva; nessa situação será exclusivamente a carga negativa permanente a responsável pela adsorção dos corantes catiónicos. Acima de pH inicial 6-7, observa-se um aumento quase linear da extensão da adsorção com o pH, ocorrendo também uma tendência para o aumento do pH verificado no equilíbrio, ficando este próximo e eventualmente ultrapassando o valor do PZNPC. Nessa situação, existirá uma carga dependente negativa e, portanto, uma maior possibilidade de adsorção do corante básico. Comportamentos semelhantes no que se refere ao efeito do pH foram também observados na adsorção de corantes catiónicos em paligorsquite (Al-Futaisi *et al.*, 2007) e

em montmorilonite (Roulia e Vassiliadis, 2008), sendo referida a independência da quantidade adsorvida com o pH nas gamas 3-9 e 2-6, respectivamente, e um efeito favorável para pH superior.

No que se refere ao efeito da temperatura, entre 25 e 35 °C, verificou-se um aumento da capacidade máxima de adsorção (de 221 para 385 mg/g), embora os resultados sugiram uma diminuição da afinidade da argila bentonítica para o corante. No subcapítulo 3 podem ser consultados os parâmetros termodinâmicos obtidos.

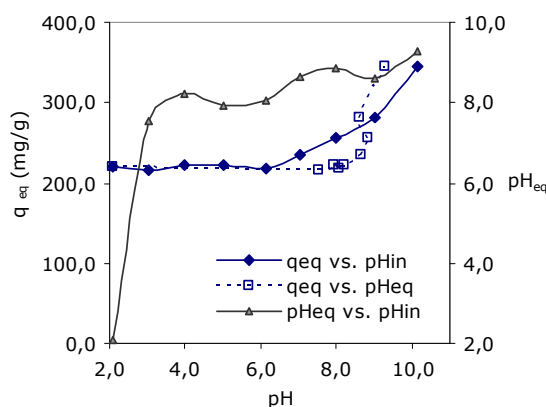


Figura V. 2 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 200 mg/L).

A eficiência da adsorção dos corantes básicos pelas argilas, em especial montmoriloníticas, é essencialmente atribuída à sua capacidade de permuta catiónica, sendo também reconhecida a possibilidade de adsorção em sítios neutros. O grau de pureza exacto do corante comercial em questão, *Astrazon Red* (Vermelho Básico 46), é desconhecido, embora a sua ficha técnica refira uma pureza estimada de 80-90 %. Considerando a CPC determinada para a argila bentonítica (0,50 meq/g), pode prever-se uma capacidade máxima de adsorção por permuta de 199-223 mg/g, intervalo que inclui os valores de capacidade de monocamada determinados para as isotérmicas obtidas. Aponta-se, portanto, para a adsorção do corante básico pela argila bentonítica a pH 7, o processo de permuta catiónica como o único envolvido. O facto de a isotérmica a pH 10 indicar uma primeira camada caracterizada por parâmetros semelhantes aos obtidos na modelação da isotérmica a pH 7 sugere também a permuta catiónica como o mecanismo de adsorção predominante nessa camada. Atingido o limite de permuta, a adsorção poderá prosseguir nos sítios carregados negativamente (pois $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZNPC}}$) ou nos complexos neutros formados pelo corante adsorvido a um sítio negativo, devendo-se, nesse caso, a interacções hidrofóbicas (Bilgic, 2005).

1.3.2. Vermelho Básico 46 / Sepiolite

As isotérmicas de equilíbrio determinadas para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela sepiolite são apresentadas na Figura V. 3. De modo semelhante ao verificado para a argila bentonítica, também na adsorção do corante pela sepiolite se obteve uma isotérmica a pH 10 com uma forma distinta das restantes. Os valores dos parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich constam da Tabela V. 6, onde se verifica que não há distinção, segundo o teste-F, entre a qualidade de ajuste dos dois modelos. Os parâmetros obtidos pelo modelo de adsorção em multi-camada (pH 10) são apresentados na Tabela V. 7.

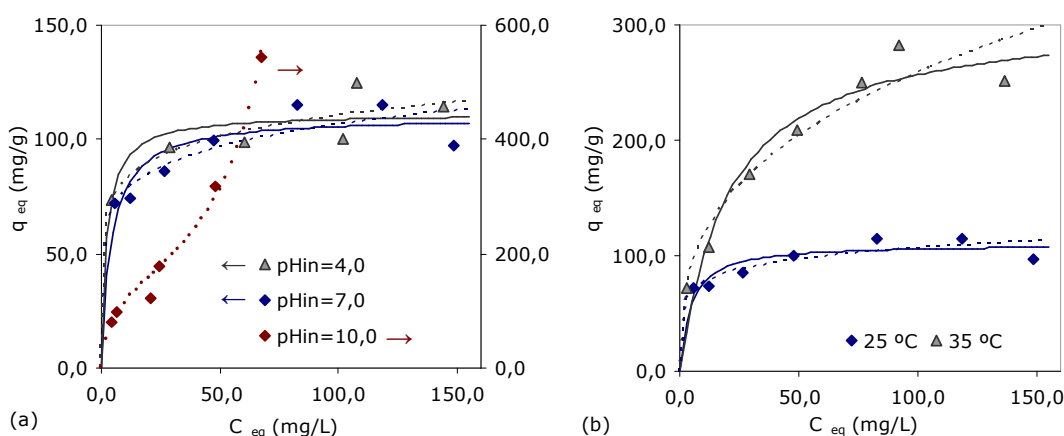


Figura V. 3 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite (a) a 25 °C e em diferentes condições de pH e (b) a pH inicial de 7 e diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (- - -) e de adsorção em multi-camada (...).

Tabela V. 6 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich					
		$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	n	K_F (mg ^{1-1/n} g ^{-1/n} L ^{1/n})	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	F	F _c
25	4,0	42,0±17,8	111±5	93,4	1,0	7,76±1,96	61,0±8,5	64	0,97	1,5	4,3
25	7,0	23,3±7,8	110±6	83	0,95	7,13±1,73	55,8±7,8	76	0,95	1,1	3,8
35	7,0	4,84±1,71	310±30	588	0,94	2,93±0,50	53,7±13,3	585	0,92	1,0	4,3

Os resultados dos ensaios para avaliar o efeito do pH (Figura V. 4) mostram que para valores iniciais entre 2 e 7 a adsorção é pouco dependente do pH. Na gama 7-10, assiste-se a um aumento praticamente linear da quantidade adsorvida com o pH inicial, atingindo-se um pH final de 8,5-9,6.

Este comportamento é, em termos gerais, concordante com o obtido para a argila bentonítica, estando também relacionado com o ponto de adsorção nula de protões. Sendo o PZNPC ultrapassado, a reacção de desprotonação dos grupos neutros SiOH existentes na sepiolite é favorecida, formando-se sítios carregados negativamente (SiO^-) onde o grupo cromóforo positivo do corante se pode ligar.

Relativamente ao efeito da temperatura (Figura V. 3), os dados de equilíbrio indicam um aumento notório da capacidade máxima de adsorção entre 25 °C e 35 °C, de 110 mg/g para 310 mg/g. Outros autores (Karagozoglu *et al.*, 2007; Alkan *et al.*, 2008) referem também um efeito favorável do aumento da temperatura na adsorção de corantes básicos pela sepiolite.

Tabela V. 7 – Parâmetros do modelo de adsorção em multi-camada obtidos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite, a pH inicial 10 e 25 °C.

K_1 (L/mg)	K_2 (L/mg)	Q_1 (mg/g)	s^2 (mg^2/g^2)	R^2
0,190±0,111	0,0109±0,0005	149±20	552	0,99

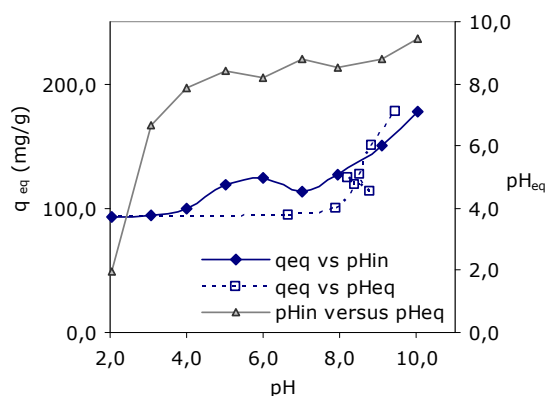


Figura V. 4 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 200 mg/L).

A sepiolite mostrou ser um bom adsorvente do corante Vermelho Básico 46, apresentando capacidades de adsorção consideráveis em todas as condições de pH e de temperatura testadas. A 25 °C e a pH inicial 7, a quantidade máxima adsorvida (prevista pelo Modelo de Langmuir) é cerca de metade da obtida para a argila bentonítica, o que é concordante com a predominância da permuta catiónica como mecanismo de adsorção. A CPC determinada para a sepiolite foi de 0,27 meq/g, valor a que correspondem quantidades máximas adsorvidas de 107-121 mg/g.

A capacidade máxima de adsorção obtida neste trabalho é da mesma ordem das capacidades referidas na literatura para corantes básicos e sepiolite, por exemplo 0,5128 mmol/g (164 mg/g) para o Azul-de-Metileno (Bilgic, 2005) e 0,18 mmol/g (73 mg/g) para o Violeta de Cristal (Eren e Afsin, 2007).

1.3.3. Azul Directo 85 / Sepiolite

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela sepiolite são apresentadas na Figura V. 5, encontrando-se na Tabela V. 8 os parâmetros dos modelos aplicados. Para este sistema verificou-se uma maior dificuldade em obter réplicas concordantes, sendo a evolução para diferentes valores de pH (em resultado da maior heterogeneidade do material) o motivo apontado. Observa-se alguma dispersão nos pontos experimentais obtidos para as isotérmicas, variâncias significativas e coeficientes de determinação relativamente baixos. O modelo de Langmuir parece ser, tendo em conta o valor de R^2 , o que melhor representa os dados experimentais. De acordo com o teste-F, os ajustes pelos dois modelos não são, no entanto, estatisticamente diferentes.

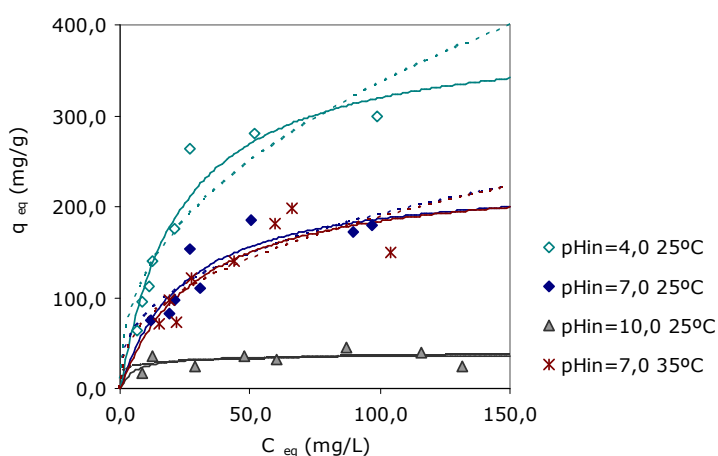


Figura V. 5 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite em diferentes condições de pH e de temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).

A sepiolite comportou-se como um mineral eficiente na adsorção deste corante, apresentando boas capacidades de adsorção se aplicada em soluções aquosas ácidas (a pH 4, 394 mg/g) e neutras (232 mg/g). A pH inicial 10, as quantidades adsorvidas são muito inferiores, limitadas a 37,2 mg/g. Nessas condições, o pH verificado no equilíbrio é de 9-10, sendo atingido ou ultrapassado o PZNPC. A desprotonação dos grupos hidroxilos superficiais (SiOH das folhas

tetraédricas) prejudica portanto a adsorção de espécies carregadas negativamente, como é o caso do corante directo em questão. Vários autores referem também efeitos similares do pH sobre a adsorção de corantes aniónicos em sepiolite (Alkan *et al.*, 2005a; Tabak *et al.*, 2009).

Tabela V. 8 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich					
		$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R ²	n	K_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	s^2 (mg ² /g ²)	R ²	F	F _c
25	7,0	4,07±1,44	232±31	402,8	0,91	2,69±0,63	34,5±11,9	535,9	0,88	1,3	3,4
25	4,0	4,31±1,04	394±40	606,7	0,95	2,34±0,42	46,9±13,6	1381	0,89	2,3	3,4
25	10,0	18,8±16,9	37,2±5,1	65,9	0,70	7,42±5,9	19,0±8,3	71,4	0,67	1,1	3,4
35	7,0	3,35±1,50	239±42	521,5	0,88	2,49±0,72	29,6±13,6	729,4	0,83	1,4	3,4

No que se refere à temperatura, entre 25 e 35 °C, não se registou qualquer efeito, obtendo-se parâmetros iguais para os dois modelos de equilíbrio. Este comportamento, diferente do verificado para o corante básico (em que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção) deve-se possivelmente ao facto da adsorção do corante directo estar certamente limitada aos grupos externos SiOH. A importância da temperatura e do pH para este sistema de adsorção foi estudada mais aprofundadamente e é discutida no subcapítulo 4.

A utilização da sepiolite como adsorvente de corantes directos não tem sido referida na literatura. No entanto, as capacidades de adsorção que são referidas para corantes aniónicos de outros tipos, reactivo e ácido, apresentam valores muito reduzidos (Alkan *et al.*, 2004; Ozdemir *et al.*, 2004; Alkan *et al.*, 2005a).

1.3.4. Azul Ácido 193 / Lama Residual

Na Figura V. 6 estão representadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção obtidas para o sistema Azul Ácido 193/Lama Residual. Os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich são apresentados na Tabela V. 9. Ambos os modelos representam de forma razoável os resultados experimentais, não havendo entre eles distinção significativa no que se refere à qualidade dos ajustes (nível de probabilidade de 95 %).

A elevação do pH (Figura V. 6a) é acentuadamente desfavorável para a adsorção. A pH 4 e a 25 °C, a isotérmica de equilíbrio obtida apresenta uma forma quase linear, sendo a quantidade máxima adsorvida, determinada experimentalmente, cerca de 600 mg/g (para uma concentração residual de corante de 170 mg/L) e a prevista pelo modelo de Langmuir de 1382 mg/g. A pH 10

(constante), a capacidade máxima de adsorção segundo o modelo de Langmuir é de 30 mg/g, praticamente irrelevante quando comparada com os valores obtidos a pH 4 e a pH 7 (200 mg/g). Os ensaios realizados a pH inicial variável, na gama 3-11, e a concentração inicial de corante e dosagem de adsorvente fixas (Figura V. 7), indicam um decréscimo sistemático da quantidade adsorvida com o aumento do pH, quer o inicial, quer o de equilíbrio. Nas condições experimentais utilizadas verificou-se uma evolução do pH, ao longo do tempo de contacto, desde 4-11 (pHs iniciais) para, respectivamente, 6,7-7,8 (equilíbrio).

Quanto ao efeito da temperatura (Figura V. 6 b), verifica-se igualdade entre as capacidades máximas de adsorção obtidas a 25 e a 35 °C, sendo de realçar, no entanto, uma maior afinidade do corante para o adsorvente à temperatura mais elevada.

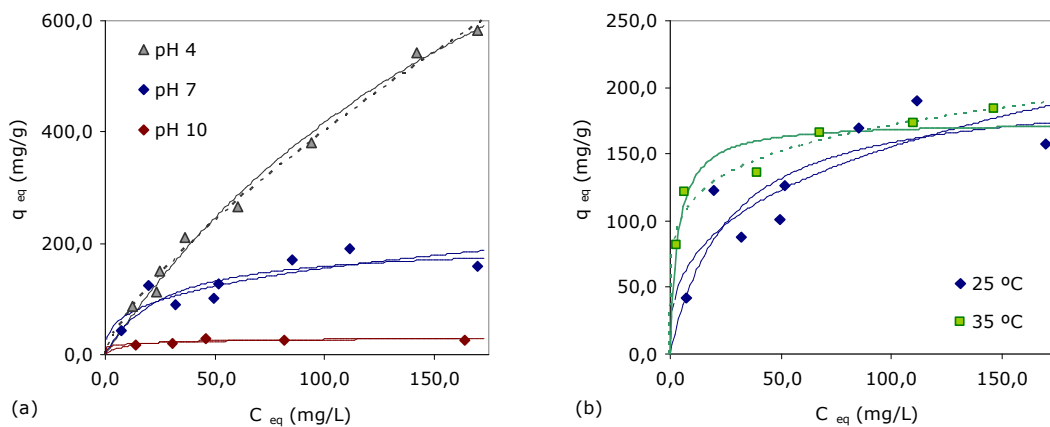


Figura V. 6 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual (a) a 25 °C e a diferentes valores de pH; (b) a pH 7 e a diferentes temperaturas: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).

Tabela V. 9 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Ácido pela Lama Residual.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich					
		$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	n	K_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	F	F _c
25	4,0	0,432±0,085	1382±179	328	0,99	1,35±0,05	13,2±1,9	252	1,0	1,3	3,4
25	7,0	3,86±1,9	200±29	573	0,87	2,95±0,80	32,6±13,0	634	0,85	1,1	3,4
25	10,0	10,7±5,6	30,0±3,0	9,14	0,94	6,50±3,45	13,2±4,5	13,5	0,91	1,5	5,1
35	7,0	28,6±7,9	174±8	184	0,96	5,62±0,79	75,5±8,0	108	0,98	1,7	4,3

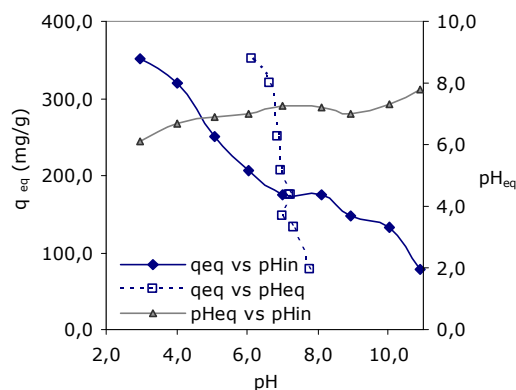


Figura V. 7 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 250 mg/L).

O estudo do equilíbrio de adsorção do corante ácido pela lama residual revela portanto boas perspectivas de aplicação deste adsorvente. As capacidades obtidas são da ordem, ou até superiores, às referidas na literatura para a adsorção de corantes ácidos por carvões activados comerciais (Tabela II.1). Os resultados são também superiores aos publicados na literatura para adsorventes alternativos e corantes do tipo ácido. Cinzas volantes da queima de carvão apresentaram, por exemplo, uma capacidade máxima de adsorção de 92,59 mg/g, a 30 °C e a pH 6 (Hsu, 2008), enquanto que quitosana, produzida de quitina extraída da carapaça do caranguejo, adsorveu 645,1 mg/g a 25 °C e pH 4 (Wong *et al.*, 2004).

1.3.5. Azul Directo 85 / Lama Residual

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela lama residual são apresentadas na Figura V. 8, encontrando-se na Tabela V. 10 os parâmetros das equações de ajuste aos resultados experimentais. Para a isotérmica determinada a pH 10, o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta aos resultados (nível de probabilidade de 95 %). Para as restantes isotérmicas, ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) representam bem os pontos experimentais.

A lama residual apresenta boas capacidades de adsorção do corante directo. A 25 °C e em condições neutras e ácidas (pH 4) obtiveram-se, respectivamente, quantidades máximas adsorvidas previstas pelo Modelo de Langmuir de 339 e 600 mg/g. Em condições alcalinas (pH 10) e a 25 °C verifica-se uma acentuada diminuição da extensão de adsorção, embora se continue a obter uma quantidade máxima adsorvida considerável, 98,7 mg/g.

Tabela V. 10 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich				F	F _c
		k _L ·10 ² (L/mg)	Q _m (mg/g)	s ² (mg ² /g ²)	R ²	n	K _F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	s ² (mg ² /g ²)	R ²		
25	4,0	73,5±28,5	600±24	2266	0,96	14,8±8,8	428±72	5071	0,92	2,2	4,3
25	7,0	20,1±5,1	339±14	394	0,98	7,80±2,48	179±28	828	0,94	2,1	3,8
25	10,0	15,9±6,1	98,7±5,5	62,9	0,96	4,32±0,22	32,4±1,7	5,0	1,00	13	4,3
35	7,0	52,7±12,3	334±7	149	0,99	14,5±4,4	238±21	300	0,98	2,0	4,3

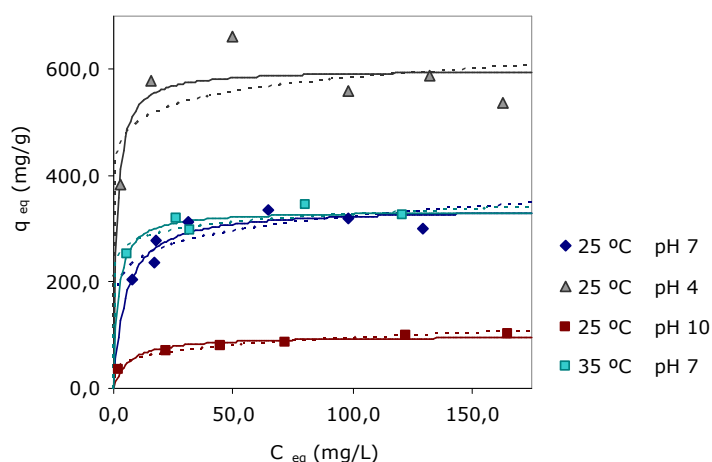


Figura V. 8 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual a diferentes valores de pH e temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (- - -).

O efeito do pH pode ainda ser visualizado na Figura V. 9, através dos resultados obtidos a pH inicial variável e sem correcções ao longo do tempo de contacto. A quantidade adsorvida foi diminuindo gradualmente com o aumento do pH inicial, embora a diminuição tenha sido pouco significativa entre pH inicial de 4 e de 10 (6 %), uma vez que o pH evoluiu para valores finais próximos entre si (6,9-7,5). Para pH inicial 11, o pH de equilíbrio foi de 9,6, pelo que as condições alcalinas observadas durante todo o tempo de adsorção (acima do pH_{pzc}) justificam a acentuada redução observada na quantidade adsorvida (38 mg/g). Golder *et al.* (2006) referem também um decréscimo da quantidade de corante directo (Vermelho do Congo) adsorvido por uma lama residual de electrocoagulação. Nesse trabalho o decréscimo na adsorção foi bastante considerável à medida que o pH inicial aumentou na gama 3-11, verificando-se também que o pH final variou mais significativamente (na gama 4-9) do que no presente trabalho.

No que se refere ao efeito da temperatura, os dados de equilíbrio obtidos a 25 e a 35 °C indicam igualdade nas capacidades máximas de adsorção, embora revelem, para concentrações de

equilíbrio reduzidas, quantidades adsorvidas superiores e uma maior afinidade a 35 °C. Os parâmetros termodinâmicos, estimados com base nos resultados obtidos a estas duas temperaturas, encontram-se no subcapítulo 3.

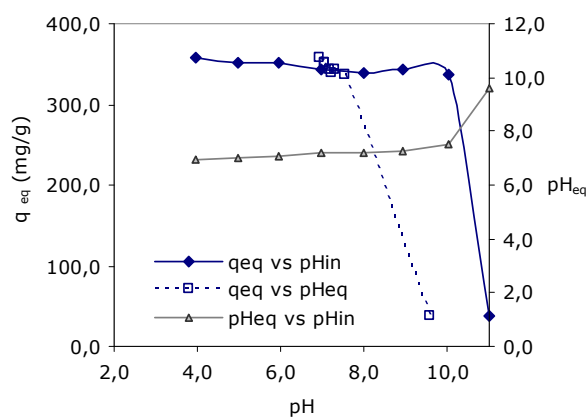


Figura V. 9 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Directo 85 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante de 250 mg/L).

1.3.6. Azul Reactivo 19 / Lama Residual

Na Figura V. 10 apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Reactivo 19 (hidrolisado) pela lama residual. Os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich constam da Tabela V. 11. Em geral, ambos os modelos ajustam relativamente bem os dados experimentais em todas as condições estudadas. A qualidade dos respectivos ajustes não se distingue estatisticamente (nível de probabilidade de 95 %).

As isotérmicas apresentadas na Figura V. 10 evidenciam um efeito importante do pH na quantidade adsorvida, sendo favorável o decréscimo do pH. Este comportamento é típico da adsorção de espécies aniónicas (tal como se verificou nas secções 1.3.4 e 1.3.5) e resulta da variação da carga à superfície das partículas com o pH do meio (a criação de cargas positivas quando $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ favorece a adsorção do corante aniónico). O modelo de Langmuir aplicado à isotérmica determinada a pH 4 indica uma capacidade de adsorção de 275 mg/g, quase três vezes superior à obtida a pH neutro (99,7 mg/g), por sua vez cerca de quatro vezes maior que a capacidade máxima a pH 10 (21,9 mg/g). Os ensaios de adsorção iniciados a diferentes valores de pH (sem correcção posterior) e a concentração inicial de corante e dosagem de adsorvente constantes (Figura V. 11) confirmam a importância do pH, mais visível nas gamas 2-5 e 9-11. Para valores de pH inicial na gama 5-9 o efeito não é muito significativo, uma vez que o pH evolui para valores muito semelhantes no equilíbrio (em torno do pH_{pzc}). As quantidades adsorvidas nestes ensaios situaram-se na gama 20-176 mg/g, respectivamente para valores de pH 11 e pH 2.

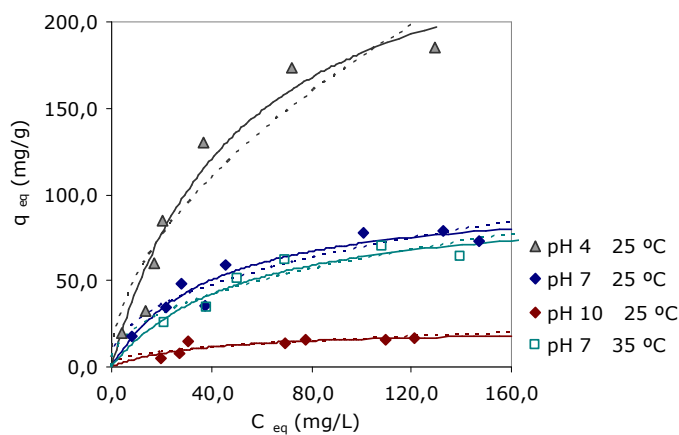


Figura V. 10 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual em diferentes condições de pH e de temperatura: pontos experimentais e ajustes aos modelos de Langmuir (—), Freundlich (- -).

Tabela V. 11 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual.

T (°C)	pH _{in}	Langmuir				Freundlich					
		$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	n	K_F (mg ^{1-1/n} g ⁻¹ L ^{1/n})	s^2 (mg ² /g ²)	R^2	F	F_c
25	4,0	1,95±0,54	275±36	206,0	0,97	1,86±0,31	15,1±5,7	449	0,92	2,2	3,8
25	7,0	2,56±0,73	99,7±10,4	24,7	0,94	2,40±0,40	10,1±3,1	64,0	0,93	1,3	3,4
25	10,0	2,81±1,54	21,9±4,3	6,2	0,87	2,46±0,82	2,48±1,45	7,42	0,84	1,2	3,8
35	7,0	1,94±0,66	96,7±13,5	30,3	0,96	2,26±0,51	8,15±3,59	51,0	0,93	1,4	4,3

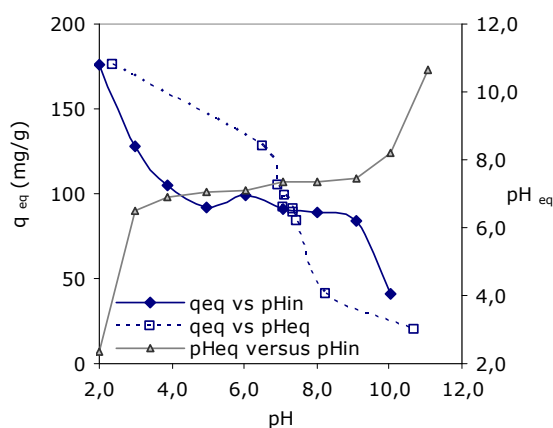


Figura V. 11 – Efeito do pH na quantidade adsorvida de corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual (25 °C, 0,5 g/L de adsorvente, concentração inicial de corante cerca de 180 mg/L).

No que se refere ao efeito da temperatura (Figura V. 10), não há diferença entre as isotérmicas determinadas a 25 e a 35 °C, pelo que se conclui que nesta gama a temperatura não afecta a extensão da adsorção.

Os resultados globais obtidos para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual revelam menores capacidades de adsorção que as obtidas para os corantes ácido e directo. Os resultados são, ainda assim, interessantes atendendo ao preço praticamente nulo do adsorvente em questão. Vários materiais têm sido referidos na literatura como potenciais adsorventes do corante Azul Reactivo 19, como é o caso de biomassa fúngica (*Phanerochaete Chrysosporium*), em suspensão e imobilizada, com valores de capacidade máxima de adsorção, a 30 °C e pH 2, de 80,91 mg/g e 98,80 mg/g, respectivamente (Iqbal e Saeed, 2007). O farelo de trigo adsorveu 97,1 mg/g a 20 °C e pH 1,5 (Cicek *et al.*, 2007) e uma bentonite modificada com DTMA revelou uma capacidade de adsorção de cerca de 207 mg/g a 20 °C e pH 1,5 (Ozcan *et al.*, 2007). No presente estudo, a pH 4, determinou-se uma capacidade de adsorção de 275 mg/g, mais elevada que as acima referidas. É importante salientar que se encontram na literatura muitos dados de equilíbrio obtidos em condições ácidas, o que favorece a extensão da adsorção de corantes aniónicos, mas que numa perspectiva de aplicação prática se tratam de condições de menor interesse.

2. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO MULTI-COMPONENTE

No subcapítulo anterior foi apresentado o estudo da adsorção de corantes de diferentes tipos em solução aquosa mono-componente. A adsorção, aplicada ao tratamento de efluentes, será no entanto afectada pela presença de outras espécies em solução, verificando-se, em geral, uma redução na eficiência do processo. No caso dos efluentes têxteis, a cor é devida a uma mistura de corantes. No tingimento de determinada fibra usa-se uma combinação de cores, usualmente três, entre vermelhos, azuis e amarelos, para produzir o tom pretendido. Justifica-se, por isso, o estudo da adsorção de corantes reactivos pela lama residual, em sistema multi-componente.

2.1. Execução Experimental

Seleccionaram-se três corantes: Azul Reactivo 19, Vermelho Reactivo 180 e Laranja Reactivo 107. As condições experimentais foram fixadas em pH 7 e temperatura de 25 °C, por serem consideradas as de maior interesse prático. Determinaram-se inicialmente as isotérmicas de adsorção individuais de cada corante (no caso da isotérmica do corante Azul, já apresentada na secção 1.3.6). Seguiu-se a determinação dos dados de equilíbrio em sistema bi-componente e tri-componente, usando diferentes razões entre as concentrações iniciais dos corantes: 1:1, 1:3, 3:1, 1:1:1, 1:1:3, 1:3:1 e 3:1:1, 1,0 g/L de lama residual e concentrações iniciais de corante variáveis

(8-230 mg/L). A execução experimental seguiu, de resto, o procedimento descrito para a determinação de isotérmicas em sistema mono-componente, incluindo também as correcções intermédias do pH para 7 sempre que necessárias.

2.2. Modelação Matemática

Os dados de equilíbrio multi-componente podem ser descritos por vários modelos que se podem classificar em dois tipos: modelos preditivos ou modelos de correlação. Neste estudo, foram seleccionados para aplicação os modelos que sucintamente se descrevem na Tabela V. 12. O ajuste dos modelos aos resultados experimentais foi realizado por recurso à ferramenta *Solver* do *Excel*.

Tabela V. 12 – Modelos de equilíbrio de adsorção multi-componente utilizados neste trabalho (características principais).

Modelo	Características / Hipóteses
Modelo de Langmuir não-modificado para adsorção competitiva (Butler e Ockrent, 1930)	
$q_{eq,i} = \frac{Q_{m,i} \cdot K_{L,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} \cdot C_{eq,j}}$	Eq. V.4 Modelo de previsão que utiliza exclusivamente os parâmetros das isotérmicas de adsorção individual de cada componente ($Q_{m,i}$ e $K_{L,i}$) para prever os dados de equilíbrio multi-componente. Trata-se apenas de uma extensão ao modelo mono-componente de Langmuir.
Modelo de Langmuir Modificado (Mathews, 1975)	
$q_{eq,i} = \frac{Q_{m,i} \cdot K_{L,i} \cdot (C_{eq,i} / \eta_i)}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} \cdot (C_{eq,j} / \eta_j)}$	Eq. V.5 Modelo de correlação que incorpora o efeito interactivo dos solutos, corrigindo a concentração individual de cada adsorbato pelo factor de interacção η . Trata-se de um modelo mais flexível e representativo da complexidade dos sistemas multi-componente, embora não tenha um fundamento propriamente teórico (Choy <i>et al.</i> , 2000). $Q_{m,i}$ e $K_{L,i}$ são os parâmetros de Langmuir obtidos na adsorção individual do componente i . Os factores de interacção são determinados por ajuste aos dados multi-componente.
Modelo de Langmuir Expandido (Yang, 1987)	
$q_{eq,i} = \frac{Q_M \cdot K_{L,i} \cdot C_{eq,i}}{1 + \sum_{j=1}^N K_{L,j} \cdot C_{eq,j}}$	Eq. V.6 Trata-se de um modelo de correlação exclusivamente baseado em parâmetros (Q_M , $K_{L,j}$) determinados pelos dados multi-componente; assume uniformidade nos centros activos e que todas as espécies em solução competem para os mesmos sítios.
Modelo de Sheindorf-Rebuhn-Sheintuch (SRS) (Sheindorf <i>et al.</i> , 1981)	
$q_{eq,i} = K_{F,i} \cdot C_{eq,i} \cdot \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} \cdot C_{eq,j} \right)^{n_i-1}$	Eq. V.7 Trata-se de uma isotérmica do tipo de Freundlich, em que se incluem coeficientes de competição a_{ij} que contabilizam a inibição da adsorção do componente i pelo j . A aplicação deste modelo requer que a isotérmica individual de cada componente seja bem representada pelo Modelo de Freundlich.

2.3. Resultados e Discussão

Os modelos de Langmuir e de Freundlich foram utilizados para representar as isotérmicas individuais de adsorção de cada corante (Tabela V.13), de modo a que os parâmetros obtidos fossem usados na aplicação dos modelos multi-componente. Dos três corantes utilizados, o azul (classe de antraquinona) foi claramente o melhor adsorvido pela lama residual, sendo a capacidade máxima de adsorção 99,7 mg/g (cerca de 0,16 mmol/g). Os corantes vermelho e laranja, da classe azo, foram adsorvidos em menor extensão, estando esta limitada a 26,2 mg/g (cerca de 0,03 mmol/g) e 29,1 mg/g (cerca de 0,05 mmol/g), respectivamente. O número de grupos sulfónicos de um corante foi indicado por Netpradit *et al.* (2003) como determinante da adsorção de diferentes corantes reactivos azo em lamas residuais. Esta característica não justifica, neste caso, as diferentes extensões de adsorção observadas para os três corantes em estudo, dado que o número de grupos sulfónicos no corante azul é de 2, por molécula, sendo também 2 no laranja e 4 no vermelho (Figura III.1). A classe química determinou portanto as capacidades de adsorção obtidas neste estudo. Vários autores referem, para adsorventes biológicos, uma maior extensão de adsorção de corantes de antraquinona, comparativamente a corantes azo (Panswad e Luangdilok, 2000; El Zawahry e Kamel, 2004).

Tabela V. 13 – Parâmetros dos Modelos de Langmuir e de Freundlich obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual, em sistema mono-componente (25 °C, pH 7).

	Langmuir			Freundlich				
	$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/g)	R^2	n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$)	R^2	F	F_c
Azul	2,56±0,73	99,7±10,4	0,94	2,40±0,40	10,1±3,1	0,93	1,3	3,4
Vermelho	0,992±0,217	26,2±2,7	0,99	1,74±0,16	0,88±0,23	0,98	1,4	3,4
Laranja	1,06±0,47	29,1±5,9	0,95	1,71±0,36	0,98±0,57	0,91	1,7	3,4

Os dados de equilíbrio obtidos nos vários sistemas mono, bi e tri-componente podem ser visualizados na Figura V. 12. Os resultados apresentados mostram que existe efectivamente competição entre os corantes em solução. No caso da adsorção do corante azul (Figura V. 12a), o efeito observado não é tão expressivo como na adsorção dos restantes corantes. Na zona de baixas concentrações, o efeito da presença dos corantes vermelho e/ou laranja na adsorção do azul não é significativo. Para concentrações de equilíbrio mais elevadas, o efeito é notório, embora não chegue a comprometer o potencial de adsorção do corante em questão. Comparando a capacidade máxima de adsorção do corante azul em sistema mono-componente (99,7 mg/g), com a obtida em sistema ternário 1:1:1 (74,6 mg/g), obtém-se uma redução de 25 %, para a qual parece contribuir mais o corante vermelho que o laranja. Relativamente à adsorção destes dois corantes (Figura V.12 b e c), esta sofre, em termos relativos, um maior efeito competitivo da presença de outros corantes em solução, sendo evidente que é a presença do azul que mais a influi. De referir que, nestes casos, as reduzidas capacidades de adsorção verificadas tornam os erros experimentais significativos.

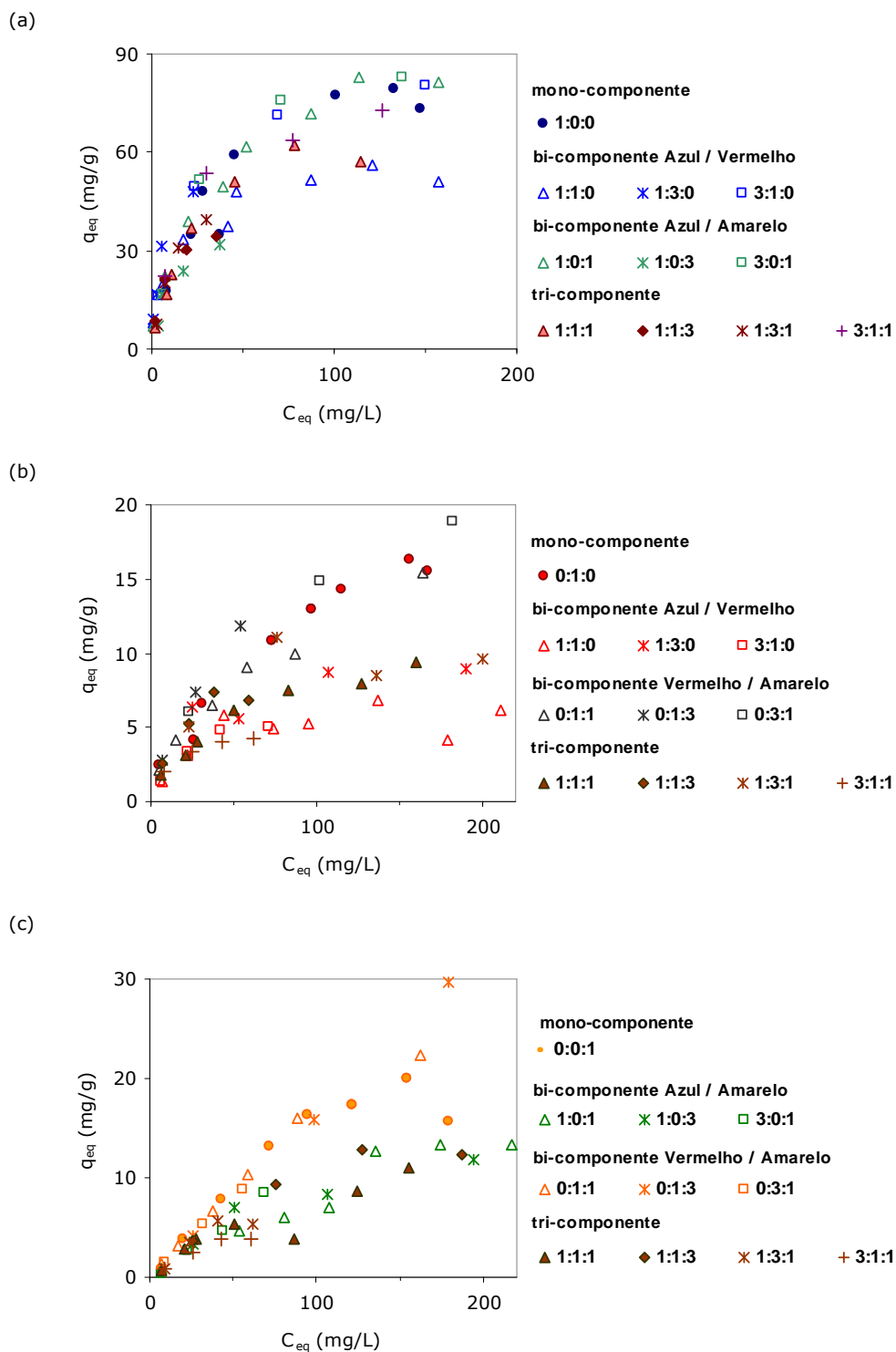


Figura V. 12 – Dados de equilíbrio de adsorção dos corantes (a) Azul Reactivo 19, (b) Vermelho Reactivo 180 e (c) Laranja Reactivo 107, em sistemas mono, bi e tricompente e utilizando diferentes razões entre as concentrações iniciais dos corantes (Azul:Vermelho:Laranja).

Os modelos de equilíbrio multi-componente referidos na Tabela V. 12 foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados detalhados, para cada um dos ajustes, podem ser consultados no Anexo E. Nenhum dos modelos foi considerado representar adequadamente os dados, embora o modelo de Langmuir Expandido, aplicado a todo o conjunto de resultados experimentais (mono, bi e tri-componente) tenha apresentado parâmetros de desempenho razoáveis (índices de concordância de 98 %, 95 % e 96 %, RMSE de 8, 2 e 3 mg/g, respectivamente para a adsorção dos corantes azul, vermelho e laranja). Segundo este modelo, a adsorção destes três corantes reactivos pela lama residual é caracterizada por uma capacidade máxima global de adsorção (Q_M) de 90 mg/g e por valores das constantes K_L de 0,0386 (azul), 0,00182 (vermelho) e 0,00219 L/mg (laranja). Na Figura V. 13 encontram-se as curvas correspondentes ao modelo e alguns pontos experimentais da adsorção do corante azul reactivo (individual e em sistemas 1:1:1 e 1:1:3).

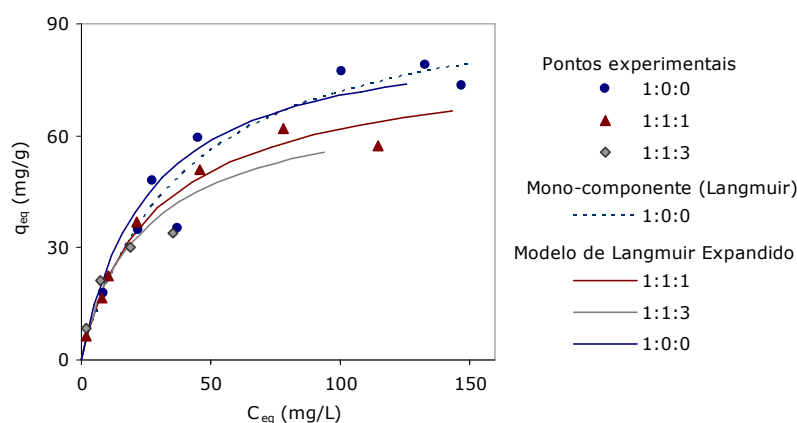


Figura V. 13 – Isotérmicas de equilíbrio previstas pelo Modelo de Langmuir Expandido para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual (25 °C, pH 7) em sistemas multi-componente com diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais dos corantes Azul:Vermelho:Laranja.

3. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os dados de equilíbrio obtidos a diferentes temperaturas (25 e 35 °C) foram utilizados para estimar os parâmetros termodinâmicos da adsorção, nomeadamente a variação da energia livre de Gibbs, ΔG° (Eq. V.8), a variação da entropia, ΔS° e a variação da entalpia, ΔH° (Eq. V.9, Equação de *Van 't Hoff*). A constante de equilíbrio utilizada, K_c , corresponde à constante K_L (L/mol) do modelo de Langmuir (Liu, 2006). As estimativas de ΔH° e de ΔS° devem ser consideradas com reserva, atendendo a que se baseiam em dados obtidos apenas a duas temperaturas.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_c \quad \text{Eq. V.8}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. V.9}$$

Na Tabela V. 14 são apresentados os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos para os vários pares corante/adsorvente. A adsorção mostra-se francamente espontânea para todos os sistemas, apresentando valores negativos de variação da energia livre de Gibbs.

A adsorção do corante básico pela argila bentonítica é a mais termodinamicamente favorável. Os valores de ΔG° obtidos são similares aos referidos para a adsorção de corantes básicos em terra de Fuller (Atun *et al.*, 2003) e em diatomite modificada (Al-Ghouti *et al.*, 2005). Nas isotérmicas de equilíbrio a 25 e a 35 °C (Figura V. 1b) verificou-se um aumento da capacidade máxima de adsorção com a temperatura. A variação da entalpia resulta no entanto num valor negativo (-137 kJ/mol), indicando um processo exotérmico, como resultado da maior afinidade do adsorvente à temperatura inferior. Eren e Afsin (2008) determinaram, para a adsorção de um corante básico em bentonite, valores de ΔH° (-83,81 kJ/mol) e de ΔS° (-0,26 kJ/mol/K) comparáveis aos aqui estimados, embora refiram uma variação da energia livre de Gibbs menos negativa (-3,06 kJ/mol). Os resultados obtidos para a adsorção do Vermelho Básico 46 pela sepiolite mostram diferenças ligeiras relativamente à argila bentonítica.

Tabela V. 14 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção para os vários sistemas corante/adsorvente.

	$\Delta G^\circ_{25\text{ }^\circ\text{C}}$ (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)	ΔH° (kJ/mol)
Vermelho Básico / Arg. Bentonítica	-30,5 ± 0,5	-354 ± 130	-137 ± 39
Vermelho Básico / Sepiolite	-28,1 ± 0,8	-308 ± 125	-120 ± 37
Azul Reactivo / Lama Residual	-24,0±0,7	9,45±114	-21,2±33,9
Azul Ácido 193 / Lama Residual	-24,0 ± 1,2	594 ± 145	153 ± 43

Na adsorção do corante Azul Ácido pela lama residual, obteve-se uma variação positiva da entropia, indicativa de um aumento da desordem na interface sólido-líquido, e um valor positivo da variação da entalpia, classificando o processo como endotérmico, resultado da maior afinidade da lama para o corante à maior temperatura estudada (Figura V. 6). Para a adsorção do corante Azul Reactivo, tendo em consideração o erro associado ao valor de ΔH° , o processo pode considerar-se atérmico, confirmando a igualdade entre os dados de equilíbrio a 25 e a 35 °C (Figura V. 10).

Para a adsorção do Azul Directo 85 pela sepiolite ou pela lama residual não foram determinados os parâmetros termodinâmicos, devido ao desconhecimento da massa molecular do corante. Contudo, considerando uma gama de valores típicos de massas moleculares de corantes

deste tipo, obtêm-se, no caso da sepiolite, valores estimados nulos (inferiores aos erros associados) para a variação da entalpia e para a variação da entropia. No caso da adsorção do corante directo pela lama residual, a adsorção será endotérmica ($\Delta H^0 > 0$) e a variação da entropia positiva. A adsorção de corantes directos é maioritariamente referida como endotérmica e acompanhada de um aumento da desordem do sistema (Kuo *et al.*, 2008; Sureshkumar e Namasivayam, 2008; Bulut *et al.*, 2007).

4. MODELAÇÃO MATEMÁTICA DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO USANDO PLANEAMENTO EXPERIMENTAL

Os métodos tradicionais de estudo da influência de variáveis independentes sobre uma dada resposta exige, em geral, a realização de um grande número de experiências em que se varia de forma sistemática um dos factores e se mantém os restantes num nível constante. Para além da morosidade, essa abordagem apresenta ainda a desvantagem de não permitir determinar os efeitos combinados dos factores intervenientes.

O Planeamento de Experiências (DOE – *Design of Experiments*) combinado com a Metodologia da Superfície de Resposta (RSM – *Response Surface Methodology*) permite, por meio de técnicas matemáticas e estatísticas, analisar a influência de variáveis independentes sobre uma variável dependente, utilizando para tal um número muito mais limitado de experiências (Montgomery, 1991). Existem vários tipos de desenhos experimentais diferindo no número de ensaios requerido e nas condições operatórias a usar. O objectivo final é obter a relação entre a variável de resposta e os factores, avaliar a significância de cada factor, em termos de efeitos lineares, quadráticos e de interacção, e estabelecer as condições de optimização do processo. Estes métodos têm sido largamente aplicados na área do tratamento de águas residuais, nomeadamente na adsorção (Annadurai *et al.*, 2002a; Mohapatra e Gupta, 2005; Ravikumar *et al.*, 2005), na oxidação com reagente de Fenton (Ahmadi *et al.*, 2005) e na descoloração fotocatalítica (Liu e Chiou, 2005).

Este estudo limitou-se aos sistemas Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, Vermelho Básico 46/Sepiolite e Azul Directo 85/Sepiolite.

4.1. Planeamento Experimental *Box-Behnken*

De entre os vários tipos de planeamento experimental, seleccionou-se o desenho Box-Behnken (Box e Behnken, 1960). Consideraram-se como factores (i) a concentração inicial de corante, C_{in} , (ii) o pH inicial, pH_{in} e (iii) a temperatura, T , e como resposta a quantidade adsorvida de

corante no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente, q . Para cada um dos factores foram fixados três níveis – inferior, médio e superior – e as variáveis adimensionais foram representadas por x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente para C_{in} , pH_{in} e T (Tabela V. 15).

O desenho Box-Behnken implica a realização de 15 ensaios em duplicado (30 ensaios no total), de acordo com as condições operatórias que constam da Tabela V. 16.

Tabela V. 15 – Valores adoptados para os factores: reais e codificados.

Valor codificado	C_{in} (mg/L)			pH_{in}			T (°C)		
	-1	0	1	-1	0	1	-1	0	1
Vermelho Básico 46 / Arg. Bentonítica	160	210	260	2,0	5,0	8,0	20	30	40
Vermelho Básico 46 / Sepiolite	65	120	175	2,0	5,0	8,0	20	30	40
Azul Directo 85 / Sepiolite	50	100	150	3,5	7,0	10,5	20	30	40

Tabela V. 16 – Desenho Box-Behnken: condições experimentais, resultados (q_{exp} , mg/g) e respostas dadas pelo modelo (q_{mod} , mg/g).

Exp. ^a	x_1	x_2	x_3	VB46/ArgB		VB46/Sp		AD85/Sp	
				q_{exp}	q_{mod}	q_{exp}	q_{mod}	q_{exp}	q_{mod}
1a	-1	-1	0	156	154	58,1	55,3	86,0	84,9
1b	-1	-1	0	156	154	59,7	55,3	85,1	84,9
2a	-1	0	-1	156	159	62,5	62,3	78,5	76,5
2b	-1	0	-1	155	159	62,4	62,3	75,5	76,5
3a	-1	0	1	155	153	62,7	65,7	83,3	76,8
3b	-1	0	1	154	153	62,5	65,7	78,1	76,8
4a	-1	1	0	157	158	62,4	62,9	5,24	12,6
4b	-1	1	0	158	158	62,3	62,9	9,94	12,6
5a	0	-1	-1	179	179	82,4	83,5	173	167
5b	0	-1	-1	181	179	80,0	83,5	175	167
6a	0	-1	1	175	179	75,6	77,2	155	167
6b	0	-1	1	176	179	76,7	77,2	156	167
7a	0	0	0	192	192	91,4	92,2	140	141
7b	0	0	0	192	192	92,7	92,2	142	141
8a	0	0	0	193	192	91,1	92,2	138	141
8b	0	0	0	192	192	90,3	92,2	143	141
9a	0	0	0	191	192	91,8	92,2	143	141
9b	0	0	0	192	192	92,6	92,2	141	141
10a	0	1	-1	183	180	88,7	87,9	21,7	12,0
10b	0	1	-1	184	180	90,7	87,9	16,0	12,0
11a	0	1	1	201	202	105	101	11,5	12,3
11b	0	1	1	201	202	103	101	10,8	12,3
12a	1	-1	0	193	193	86,8	85,2	254	249
12b	1	-1	0	194	193	83,0	85,2	254	249
13a	1	0	-1	184	188	99,6	98,6	142	158
13b	1	0	-1	189	188	102	98,6	146	158
14a	1	0	1	219	217	103	102	174	158
14b	1	0	1	221	217	106	102	161	158
15a	1	1	0	211	212	101	106	11,7	11,2
15b	1	1	0	209	212	102	106	9,47	11,2

VB46 – Vermelho Básico 46; ArgB – Argila bentonítica; AD85 – Azul Directo 85; Sp – Sepiolite

4.2. Execução experimental

A realização dos 30 ensaios de equilíbrio, para cada par corante/adsorvente, foi efectuada de acordo com as condições experimentais enunciadas na Tabela V. 16. A dosagem do adsorvente foi fixada em 1,0 g/L, para a adsorção dos corantes básicos, e em 0,5 g/L para a adsorção do corante directo. O procedimento experimental foi similar ao utilizado para determinar os pontos experimentais das isotérmicas de equilíbrio.

4.3. Modelação Matemática

Foi efectuada um primeiro ajuste matemático dos resultados experimentais a um modelo quadrático global (Eq. V.10), por recurso ao programa *JMP 5.0.1*.

$$q = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad \text{Eq. V.10}$$

Este ajuste preliminar permitiu identificar, de entre os nove efeitos incluídos no modelo, os que apresentavam significância (Anexo F). De acordo com as conclusões retiradas para cada sistema corante/adsorvente, eliminaram-se do modelo completo os termos não significantes, efectuando-se posteriormente novos ajustes baseados em modelos reduzidos. A qualidade do modelo na representação dos dados foi estudada pela avaliação dos coeficientes de determinação, pela análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (*lack-of-fit test*) e análise dos resíduos.

4.4. Resultados e Discussão

Os parâmetros dos modelos quadráticos reduzidos (relativamente à Eq. V.10) obtidos para cada um dos pares corante/adsorvente, são apresentados na Tabela V. 17. O teste-t de *Student* foi utilizado para avaliar a significância de cada coeficiente (Figura V. 14). Os valores de $P > [t]$ indicados na Tabela V.17 representam a probabilidade do coeficiente respectivo ser nulo ($P > [t]$ é tanto menor quanto mais significativo for o efeito).

Os resultados obtidos para a adsorção do corante básico pela argila bentonítica indicam que todos os termos incluídos no modelo quadrático completo são estatisticamente significativos, tendo sido obtido um coeficiente de determinação de 0,987. A concentração inicial do corante (efeito linear) é o factor que mais afecta a quantidade adsorvida. Os valores previstos para a resposta do sistema são razoáveis em toda a gama experimental estudada, 142-228 mg/g (tal como indicam as isotérmicas de equilíbrio apresentadas na secção 1.3.1), podendo ser consideradas como condições óptimas: $C_{in}=260$ mg/L, $T=40$ °C e $pH_{in}=8$. Na Figura V. 15 podem ser observadas as superfícies resposta obtidas para este sistema.

Tabela V. 17 – Parâmetros do modelo quadrático obtidos para os sistemas corante/adsorvente estudados.

	VB46/ArgB		VB46/Sp		AD85/Sp	
	valor	P>[t]	valor	P>[t]	valor	P>[t]
β_0	192±1	<0,0001	92,2±0,9	<0,0001	141±1	<0,0001
β_1	23,2±0,7	<0,0001	18,2±0,7	<0,0001	40,7±0,7	<0,0001
β_2	5,83±0,68	<0,0001	7,02±0,69	<0,0001	-77,5±0,7	<0,0001
β_3	5,59±0,68	<0,0001	1,68±0,69	0,0238	0,129±0,684	0,948
β_{11}	-9,37±1,01	<0,0001	-10,1±1,0	<0,0001	-12,0±1,0	<0,0001
β_{22}	-3,39±1,01	0,0031	-4,86±1,02	<0,0001	-39,7±1,0	<0,0001
β_{33}	-3,49±1,01	0,0024	n.s.	-	-11,7±1,0	0,0005
β_{12}	3,67±0,97	0,0011	3,23±0,98	0,0033	-41,4±1,0	<0,0001
β_{13}	8,83±0,97	<0,0001	n.s.	-	n.s.	-
β_{23}	5,41±0,97	<0,0001	4,83±0,98	<0,0001	n.s.	-
R^2	0,987		0,977		0,991	

n.s. – não significante

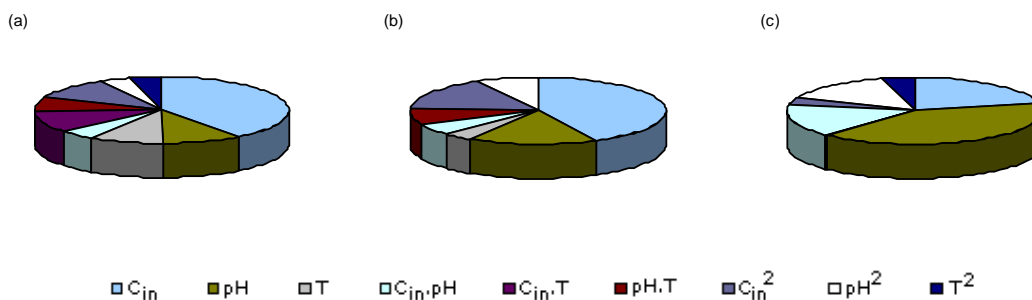


Figura V. 14 – Significância de cada um dos efeitos incluídos no modelo quadrático sobre a quantidade de corante adsorvido para os sistemas (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite e (c) Azul Directo 85/Sepiolite.

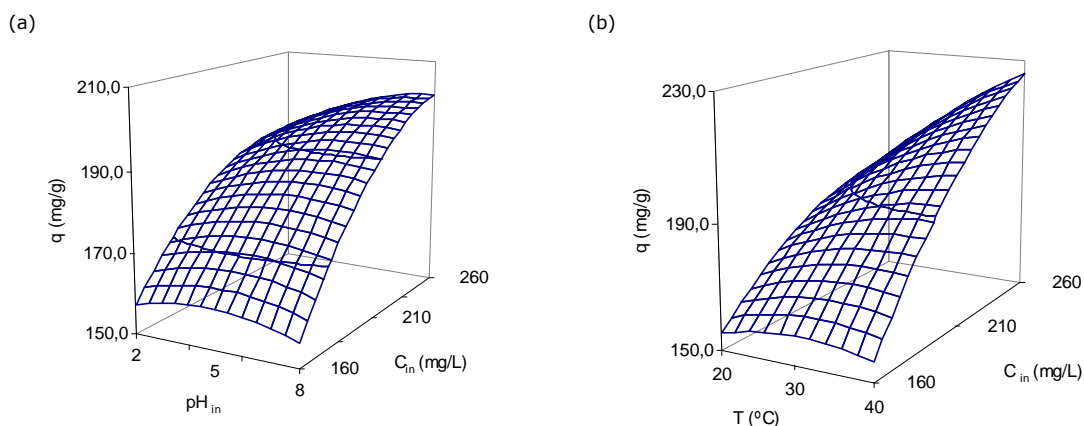


Figura V. 15 – Superfícies de resposta para o sistema Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica em função dos factores estudados. (a) Temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.

No que se refere à adsorção do corante básico pela sepiolite, a temperatura apresenta menor significância e o pH maior, do que no caso da argila bentonítica. Os efeitos T^2 e $C_{in} \cdot T$ mostraram não ser estatisticamente significantes para a resposta do sistema. O valor de 0,977 obtido como coeficiente de determinação revela uma qualidade de ajuste razoável. Para este caso, as quantidades adsorvidas previstas encontram-se na gama 52,2-112 mg/g, mínimo e máximo respectivamente obtidos nas condições experimentais de $C_{in}=65$ mg/g, $pH_{in}=2$ e $T=40$ °C e de $C_{in}=175$ mg/g, $pH_{in}=8$ e $T=40$ °C. Na Figura V. 16 podem ser observadas as superfícies resposta obtidas para este sistema.

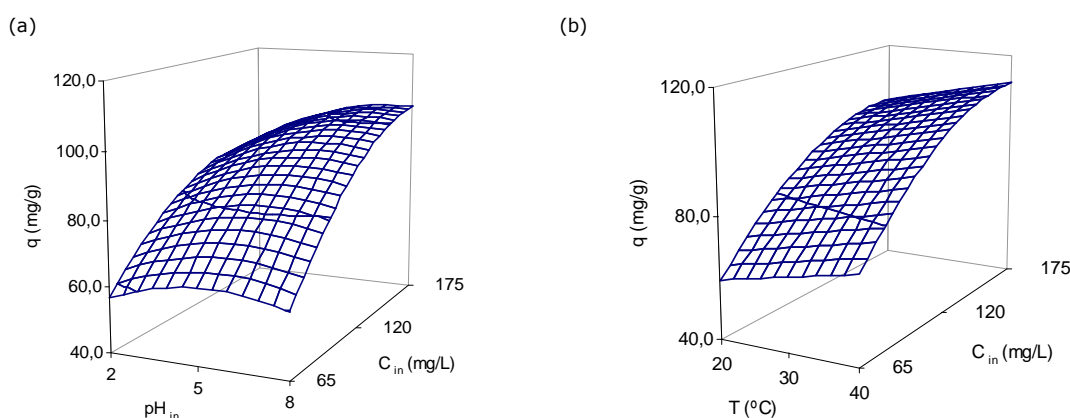


Figura V. 16 – Superfícies de resposta para o sistema Vermelho Básico 46/Sepiolite em função dos factores estudados. (a) Temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.

Os resultados da adsorção do corante directo pela sepiolite (Figura V. 17) foram bem representados pelo modelo reduzido ($R^2=0,991$) e indicam, em concordância com as isotérmicas de equilíbrio apresentadas (secção 1.3.3), uma grande importância do pH inicial no valor da quantidade adsorvida (Figura V. 14 c), sendo este efeito claramente o mais significativo. A temperatura (efeito linear) mostrou não afectar a resposta, não tendo sido neste caso eliminada para se respeitar a hierarquia (Aliakbarian *et al.*, 2008). Nas gamas das condições experimentais estudadas, o valor máximo previsto para a quantidade adsorvida é de 249 mg/g ($C_{in}=150$ mg/g, $pH_{in}=3,5$ e $T=30$ °C). A pH inicial de 10,5, o modelo prevê quantidades adsorvidas muito reduzidas (<24 mg/g), eventualmente nulas.

A análise de variância efectuada para cada sistema corante/adsorvente (Anexo F) indica variações associadas ao modelo significativamente superiores à causada pelo erro experimental, o que é indicativo de significância da regressão. A análise dos resíduos (diferença entre os valores experimentais e os previstos) indica também um comportamento adequado, nomeadamente uma distribuição próxima da normal e nenhum tipo de relação com o valor da resposta. O teste-F para a falta de ajuste mostrou, no entanto, valores médios dos quadrados dos resíduos significativamente superiores aos devidos ao erro experimental (Anexo F).

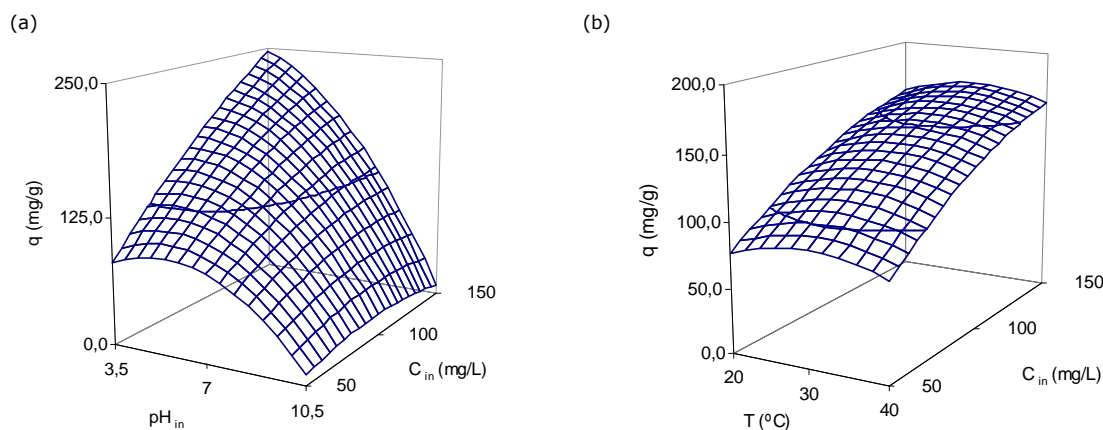


Figura V. 17 – Superfícies de resposta para o sistema Azul Directo 85/Sepiolite em função dos factores estudados. (a) Temperatura de 25 °C e (b) pH inicial de 7,0.

5. AVALIAÇÃO DO EFEITO DOS PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

Nos estudos de equilíbrio referidos nos subcapítulos 1, 2 e 4, utilizaram-se soluções “puras” contendo apenas corante(s) e água destilada (no caso dos corantes reactivos, contendo adicionalmente NaHO para a hidrólise). Contudo, tendo em vista uma possível aplicação prática, há ainda que atender ao facto dos efluentes reais conterem, para além da mistura de corantes, outros produtos químicos. A presença destes compostos, nomeadamente sais e outros auxiliares de tingimento, interfere nos processos de tratamento, sendo objectivo deste subcapítulo avaliar o seu efeito sobre o equilíbrio de adsorção.

5.1. Execução experimental

Este estudo incidiu sobre efluentes reais simulados, provenientes do tingimento de algodão, usando corantes directos ou reactivos, e limitou-se à utilização de um só corante (Azul Directo 85 ou Azul Reactivo 19). Foram considerados os seguintes sistemas: Azul Reactivo 19/Lama Residual, Azul Directo 85/Sepiolite e Azul Directo 85/Lama Residual, nas condições de 25 °C e pH 7.

Os efluentes foram simulados de acordo com os procedimentos indicados no Capítulo III, de modo a serem obtidos com as composições pretendidas (Tabela V. 18). A determinação dos dados de equilíbrio foi efectuada com base nos procedimentos habituais, usando os tempos de contacto indicados no subcapítulo 1, e variando a dosagem de adsorvente, tal como é indicado na Tabela V.18.

Foi adicionalmente realizado um conjunto de ensaios com o objectivo de avaliar a adsorção dos agentes auxiliares do tingimento pelos adsorventes em estudo. Preparou-se uma solução aquosa contendo 0,25 g/L de cada um dos agentes, lubrificante, molhante e sequestrante (Tabela III.2). Colocou-se a solução em agitação com diferentes dosagens de lama residual ou de sepiolite (a 25 °C). O pH inicial foi ajustado a 7 e, no caso da lama residual, mantido constante através de reajustes intermédios. Após 24 h de contacto, mediu-se o COT na fase líquida final. Efectuou-se um ensaio “em branco” (sem adsorvente), tendo sido o respectivo valor de COT usado como valor inicial da solução.

Tabela V. 18 – Estudo do efeito dos produtos auxiliares sobre o equilíbrio de adsorção a 25 °C e pH 7: condições experimentais usadas para cada isotérmica.

	Composição do efluente simulado (g/L)								m/v (g/L)
	NaCl	A.M.	A.S.	A.L.	A.O.	NaHO	Na ₂ CO ₃	C _{in} aprox.	
Azul Reactivo 19 / Lama Residual									
1	6,25	-	-	-	-	0,25	-	0,17; 0,04	1,0-7,0; 3-5
2	-	0,125	0,125	0,125	-	0,25	-	0,17; 0,04	1,5-6,7; 2,5-5,0
3	-	-	-	-	-	0,25	1,25	0,17; 0,04	0,5-3,5; 2,0-6,0
4	6,25	0,125	0,125	0,125	-	0,25	1,25	0,17; 0,04	1,0-10,0; 3,0-5,0
5	6,25	0,125	0,125	0,125	0,312	0,25	1,25	0,17; 0,04	1,0-10,0; 5,0
Azul Directo 85 / Sepiolite									
1	2,5	0,25	0,25	0,25	-	-	-	0,16	0,3-6,5
Azul Directo 85 / Lama Residual									
1	-	0,25	0,25	0,25	-	-	-	0,08	0,2-3,0
2	2,5	0,25	0,25	0,25	-	-	-	0,08	0,5-3,0

A.M. – Agente molhante (*Sera Wet*); A.S. – Agente sequestrant (*Sera Quest*)
 A.M. – Agente lubrificante (*Sera Lube*); A.O. – Agente Oxidante (*Sera Con*)

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1. Resultados

Na Figura V. 18 são apresentadas as isotérmicas de equilíbrio obtidas para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual, em soluções simulando efluentes reais com diferente composição. É ainda apresentada, para comparação, a isotérmica correspondente à solução “pura” de corante hidrolisado (secção 1.3.6), designada por “0”.

Os resultados obtidos para o sistema Azul Directo 85/Lama Residual são apresentados na Figura V.19, tendo-se utilizado um efluente simulado (contendo os agentes auxiliares de tingimento) com e sem NaCl (isotérmicas 2 e 1, respectivamente).

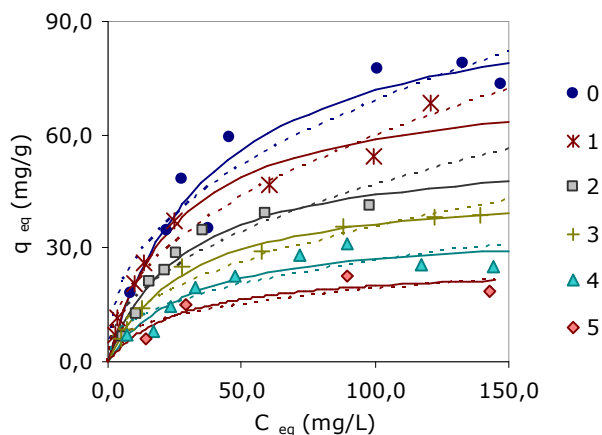


Figura V. 18 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual (25 °C e pH 7) em solução “pura” de corante hidrolisado (0) e em efluentes simulados com diferentes composições (ver Tabela V. 18): Pontos experimentais e curvas dos modelos de Langmuir (—) e de Freundlich (---).

Na Figura V. 20 comparam-se as isotérmicas de equilíbrio obtidas para a adsorção do corante Azul Directo pela sepiolite, determinadas para uma solução “pura” do corante (isotérmica 0) e para o efluente real simulado (isotérmica 1).

Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para cada uma das isotérmicas constam da Tabela V. 19 (os parâmetros das isotérmicas determinadas para a solução “pura” de corante foram apresentados no subcapítulo 1).

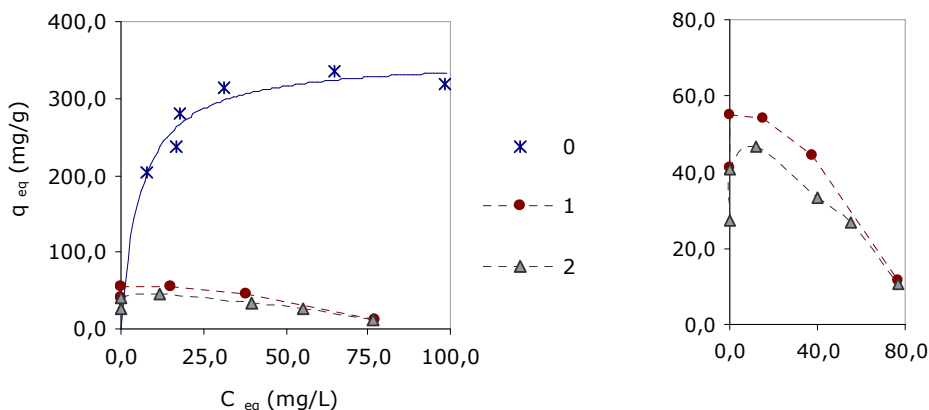


Figura V. 19 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual (25 °C e a pH 7) em solução pura de corante (0) e em efluentes simulados com diferentes composições (ver Tabela V. 18).

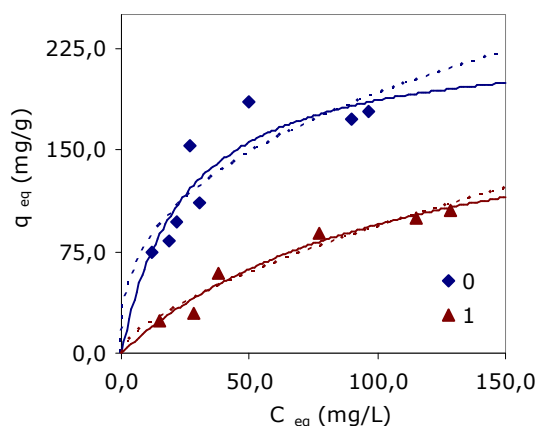


Figura V. 20 – Isotérmicas de equilíbrio de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite (25 °C e a pH inicial 7) em solução pura de corante (0) e em efluente simulado (Tabela V. 18).

Tabela V. 19 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual e do Azul Directo 85 pela sepiolite em efluentes simulados com diferentes composições.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	$k_L \cdot 10^2$ (L/mg)	Q_m (mg/L)	R^2	n	K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$)	R^2
Azul Directo 85 / Sepiolite						
1	0,896±0,296	201±37	0,98	1,52±0,20	4,35±1,77	0,97
Azul Reactivo 19 / Lama Residual						
1	3,75±0,8	74,6±5,5	0,98	2,20±0,2	7,24±1,23	0,98
2	3,60±0,65	56,3±4,4	0,98	2,20±0,3	5,80±1,60	0,92
3	3,35±0,37	47,3±1,7	0,99	2,30±0,30	4,65±1,03	0,97
4	3,26±1,09	35,4±4,0	0,92	2,59±0,60	4,50±1,75	0,86
5	3,67±2,30	25,5±5,0	0,92	2,87±1,35	3,86±2,82	0,86

5.2.2. Efeito da presença de electrólitos

A Figura V. 18 (isotérmicas 0 e 1) mostra que o cloreto de sódio (em concentração aproximada de 0,1 mol/L) tem um efeito ligeiramente desfavorável sobre a adsorção do corante reactivo pela lama residual: reduziu em cerca de 12 % a quantidade média adsorvida (na gama estudada) e em 25 % (10-37 %, considerando o erro) a capacidade máxima de adsorção (Q_m). No caso da adsorção do corante directo pela lama residual (Figura V. 19), o efeito desfavorável da presença de cloreto de sódio (neste caso, na concentração de 0,04 mol/L) é muito ténue, sendo os pontos experimentais das isotérmicas 1 e 2, praticamente coincidentes. O efeito da presença de electrólitos na adsorção de corantes têxteis tem sido estudado por vários autores, sendo reconhecidas as interferências na interacção electrostática adsorbato-adsorvente e no bloqueamento de locais de adsorção (Ahmed e Ram, 1992). A adsorção de corantes reactivos numa lama residual

do mesmo tipo que a utilizada neste trabalho, lama de hidróxidos metálicos, revelou também ser afectada negativamente pela presença e pelo aumento da concentração em solução de NaCl ou de Na₂SO₄ (Netpradit *et al.*, 2004a). Em concordância, outros autores (Chiou e Li, 2003) mostraram que o aumento da concentração de NaCl entre 0,24 M e 0,8M é desfavorável à adsorção de corantes reactivos pela quitosana. Há, no entanto, estudos (Alkan *et al.*, 2005a; Dogan *et al.*, 2007) que referem melhoria das capacidades de adsorção pelo aumento da força iónica referindo que o seu efeito favorável ou desfavorável depende de o pH ser, respectivamente, inferior ou superior ao pH do ponto isoeléctrico (Alkan *et al.*, 2005a).

O carbonato de sódio, geralmente usado em conjunto com o hidróxido de sódio nos banhos de tingimento com corantes reactivos, apresentou um efeito bastante significativo sobre a adsorção (isotérmica 3, Figura V. 18). A sua presença em solução, na concentração de 0,01M, foi responsável por uma redução média de 47 % da quantidade de corante reactivo adsorvido e por uma diminuição de 53 % na capacidade máxima do adsorvente (45-59 %, atendendo ao erro de Q_m). Comparando o efeito do NaCl (0,1 mol/L) com o do Na₂CO₃ (0,01 mol/L), verificou-se que este, embora utilizado em menor concentração, apresentou um efeito desfavorável mais acentuado, o que será devido à valência (-2) do ião carbonato e até a uma possível competição com o corante reactivo para os sítios de adsorção.

5.2.3. Efeito de outros agentes auxiliares de tingimento

A presença de outros agentes auxiliares de tingimento (lubrificante, molhante e sequestrante) prejudicou a adsorção no sistema Azul Reactivo 19/Lama Residual (isotérmica 2, Figura V. 18), tendo-se observado um efeito quantitativo intermédio entre os efeitos do NaCl e o do Na₂CO₃. A presença (facultativa) do agente oxidante, *Sera Con*, na concentração de 0,312 g/L reduziu também ligeiramente a capacidade de adsorção, como se pode comprovar comparando as isotérmicas 4 e 5.

No caso do sistema Azul Directo 85/Lama Residual (Figura V. 19), observa-se que a presença destes compostos (na concentração de 0,25 g/L, cada) tem um efeito acentuadamente desfavorável, verificando-se ainda que induzem uma evolução atípica da relação de equilíbrio (redução de q_{eq} com o aumento de C_{eq}).

O efeito destes agentes auxiliares não foi estudado isoladamente na adsorção do corante Azul Directo pela sepiolite. Para este sistema, a comparação entre o equilíbrio de adsorção obtido em solução "pura" de corante e o obtido no efluente simulado (corante, produtos auxiliares e NaCl) indica um decréscimo muito significativo da quantidade adsorvida. Tendo em conta o efeito pouco significativo do NaCl, verificado nos outros sistemas de adsorção, e se for assumido também aqui um efeito semelhante, esta redução acentuada da adsorção será também devida à presença dos agentes molhante, sequestrante e lubrificante.

O efeito destes produtos auxiliares estará relacionado com o possível bloqueamento dos poros e, particularmente, com a competição entre estes compostos e o corante. Note-se que os agentes molhante, sequestrante e oxidante apresentam uma natureza aniónica podendo ser também adsorvidos pela sepiolite ou pela lama residual. Os resultados expostos na Figura V. 21 confirmam essa possibilidade de competição, indicando quantidades adsorvidas apreciáveis destes produtos auxiliares pelos adsorventes em questão. A remoção de COT tem claramente uma maior expressão por parte da lama residual do que pela sepiolite. Quanto menor a dosagem de adsorvente utilizada na determinação de cada ponto de equilíbrio, maior será o grau de cobertura do adsorvente com os produtos auxiliares adsorvidos e, portanto, menor a disponibilidade dos locais para a adsorção do corante directo. Tal indicia afinidade da lama residual para estes agentes e poderá justificar a forma irregular das isotérmicas representadas na Figura V. 19.

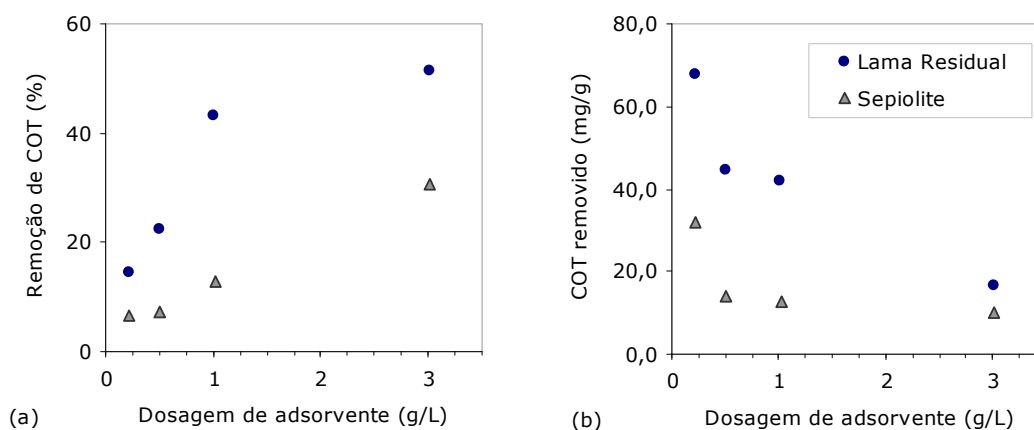


Figura V. 21 – Remoção de Carbono Orgânico Total em soluções de água destilada e de produtos auxiliares do tingimento (agentes sequestrante, molhante e lubrificante, 0,25 g/L cada), com COT inicial de 98,5 mg/L, por adsorção nos materiais em estudo, em diferentes dosagens (25 °C, pH 7): (a) remoção percentual e (b) quantidade removida por unidade de massa de adsorvente.

6. ENSAIOS DE DESSORÇÃO

O estudo do equilíbrio de dessorção é essencial quando se pretende avaliar a possibilidade de reutilização de um adsorvente e obter informação acerca do grau de imobilização do componente adsorvido. A extensão da dessorção, em determinadas condições, dá ideia da intensidade das ligações envolvidas entre o adsorbato e o adsorvente (Mckay *et al.*, 1987). No presente trabalho, o baixo custo dos adsorventes não justifica considerar a sua reutilização. Os ensaios de dessorção foram efectuados com o objectivo de avaliar a intensidade das ligações envolvidas e a potencial lixiviação de corante, caso o destino do adsorvente saturado seja a deposição em aterro.

6.1. Execução experimental

A realização dos ensaios de dessorção foi limitada a quatro sistemas corante/adsorvente: Vermelho Básico 46/Argila bentonítica, Vermelho Básico 46/Sepiolite, Azul Reactivo 19/Lama Residual e Azul Directo 85/Lama Residual. Colocou-se em contacto o adsorvente saturado com água destilada (4,0 g/L) a diferentes valores de pH (2-12, ajustados com soluções aquosas de NaHO ou de HCl) e à temperatura ambiente (25-26 °C), sob agitação. Decorridas 48 h (sistemas Vermelho Básico 46/Argila bentonítica; Vermelho Básico 46/Sepiolite; Azul Reactivo 19/Lama Residual) ou 7 dias (sistema Azul Directo 85/Lama Residual) – períodos de tempo verificados suficientes para que se atingisse o equilíbrio de dessorção – o pH foi medido e a concentração de corante na fase líquida determinada. A percentagem de dessorção foi calculada com base na quantidade total de corante inicialmente presente no adsorvente saturado.

6.2. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção são apresentados na Figura V. 22.

No que se refere à dessorção do corante básico dos materiais argilosos, verifica-se em toda a gama de pH uma reduzida extensão, sendo no entanto maior em condições ácidas extremas. Estes resultados indicam a presença de ligações químicas fortes entre o corante básico e as argilas, especialmente para a argila bentonítica, onde a dessorção máxima (pH 2-2,7) ficou limitada a 3,2 %.

No caso dos corantes aniónicos e da lama residual verifica-se a tendência inversa, sendo a extensão da dessorção favorecida pelo aumento do pH. Em condições ácidas e neutras a percentagem de corante dessorvido é reduzida, indicando fortes ligações entre o adsorbato e o adsorvente. Em condições alcalinas mais extremas verificam-se percentagens de dessorção apreciáveis dos corantes adsorvidos à lama residual. O facto de a pH 11, cerca de 56 % e 63 % de corante reactivo e de corante directo serem, respectivamente, lixiviados para a fase líquida, indicia a permuta iónica como o principal mecanismo envolvido na adsorção. Os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados na literatura para o mesmo género de lama residual saturada com corantes reactivos (Netpradit *et al.*, 2003) e directos (Golder *et al.*, 2006). Os resultados aqui obtidos mostram que em geral o risco de lixiviação considerável ocorre apenas para condições de pH mais extremas.

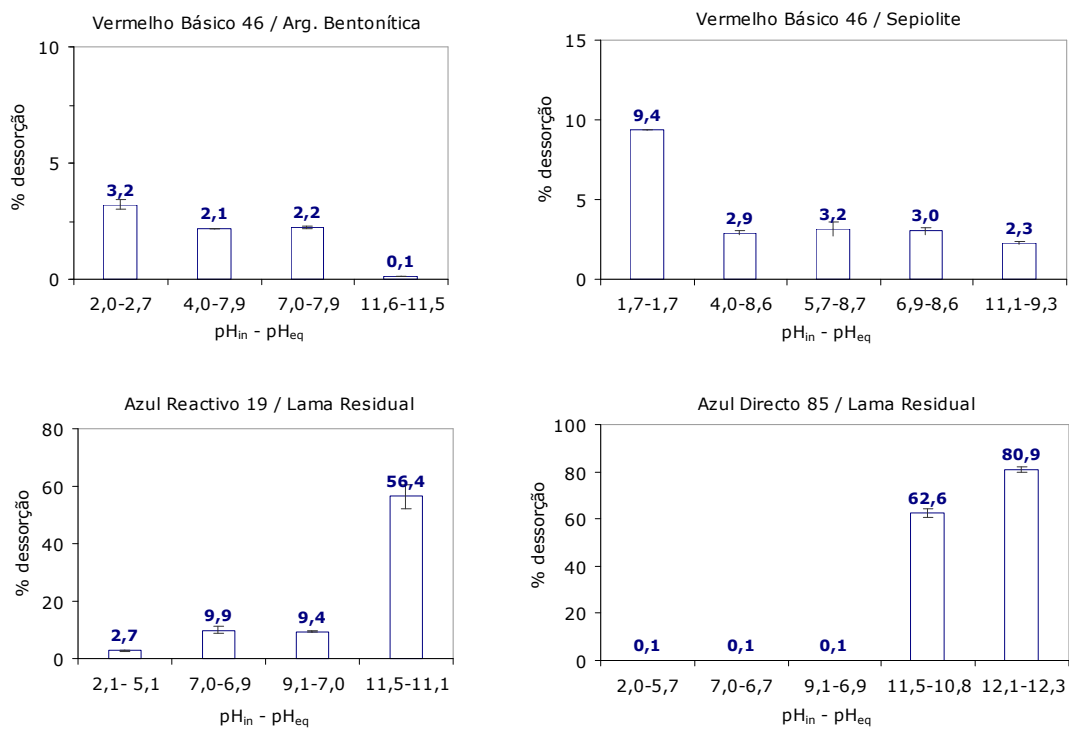


Figura V. 22 – Resultados de desorção obtidos em diferentes condições de pH para vários sistemas corante/adsorvente.

Capítulo VI

CINÉTICA EM ADSORVEDOR FECHADO

1. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

O estudo da cinética de adsorção em adsorvedor fechado incluiu os pares corante/adsorvente apresentados na Tabela VI. 1. Para todos os sistemas, foi avaliado o efeito da concentração inicial de corante. Para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 e Azul Directo 85 pela lama residual, estudaram-se ainda os efeitos da dosagem de adsorvente e da utilização de efluentes reais simulados. No caso do corante reactivo, a temperatura e o pH foram ainda estudados como factores influentes na cinética de adsorção. As condições experimentais utilizadas em cada um dos ensaios constam da Tabela VI. 1.

Colocou-se em contacto, sob agitação magnética, 500 mL de solução de corante com a dosagem de adsorvente requerida, mantendo-se a temperatura constante (Estufas refrigeradas *Lovibond* e *P Selecta Hotcold-M*). As condições de agitação utilizadas (400 rpm) foram definidas com base em resultados prévios obtidos a diferentes velocidades de rotação (Anexo G). No que diz respeito às condições de pH, de modo semelhante ao procedido no estudo do equilíbrio de adsorção (Capítulo V, secção 1.1), nos ensaios com a lama residual o valor foi inicialmente ajustado e controlado ao longo de toda a experiência, de modo a manter-se praticamente constante. No caso dos ensaios com as argilas, o pH foi apenas ajustado na solução inicial, sendo depois deixado evoluir naturalmente. Durante o período de tempo de contacto, retiraram-se amostras (2-4 mL) do meio, sendo a concentração de corante analisada na fase líquida após centrifugação. A quantidade adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q), em cada instante, foi calculada pela equação de

balanço material ao corante (Eq. VI.1). O equilíbrio de adsorção foi considerado atingido quando duas amostras sucessivas apresentaram leituras de absorvância iguais.

$$q = (C_{in} - C) \cdot v / m \quad \text{Eq. VI.1}$$

Tabela VI. 1 - Condições experimentais utilizadas nos ensaios cinéticos em adsorvedor fechado, para os diversos pares corante/adsorvente.

Corante / Adsorvente	T (°C)	m/v (g/L)	pH	C _{in} aprox. (mg/L)
Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica	25	0,25	7*	30; 50; 80; 100
Vermelho Básico 46/Sepiolite	25	0,25	7*	15; 30; 50; 100
Azul Directo 85/Sepiolite	25	1,0	7*	50; 100; 150
Azul Directo 85/Lama Residual	25	0,25	7	50; 85
	25	0,5; 1,0	7	85
	25	0,50; 1,0	7	85**
Azul Ácido 193/Lama Residual	25	1,0	7	50; 100; 150
Azul Reactivo 19/Lama Residual	25	1,0	7	35; 100; 200
	35	1,0	7	200
	25	5,0	7	200
	25	1,0	4; 10	200
	25	1,0	7	200 **

* pH inicial;

** efluente simulado

(composição de acordo com o descrito no Capítulo III, no caso do corante reactivo, sem agente oxidante)

2. MODELAÇÃO MATEMÁTICA

O processo de adsorção de um fluido num sólido resulta de uma sequência de quatro etapas: (1) transporte do soluto do seio da solução até ao limite do filme que rodeia a partícula de adsorvente; (2) transporte do soluto, através do filme, até à superfície do adsorvente; (3) difusão intraparticular do soluto no sólido, sendo resultante de dois mecanismos, a difusão nos poros e a difusão superficial ao longo das paredes do sólido; (4) adsorção propriamente dita, através da ligação física ou química do adsorbato à superfície do adsorvente. Destas quatro etapas, a primeira e a última são rápidas, não sendo em geral determinantes da cinética de adsorção. Os vários modelos que têm sido propostos para descrever a extensão da adsorção em função do tempo diferem, essencialmente, nas etapas consideradas como limitantes do processo.

2.1. Modelos de reacção

Os modelos cinéticos de reacção supõem a adsorção do adsorbato à superfície do adsorvente (etapa 4) como a controlante da velocidade de adsorção (Aksu, 2001). Os modelos de pseudo-1ª ordem (Langergren e Svenska, 1898), pseudo-2ª ordem (Ho e McKay, 1999) e de Elovich (Low, 1960) são exemplos deste tipo de modelos, sendo vastamente utilizados devido à sua extrema simplicidade. O pressuposto de que a etapa de adsorção é controlante do processo não é, no entanto, em geral verdadeiro. A utilização destas relações torna-se assim meramente empírica, embora sejam de facto relações que representam particularmente bem a cinética de inúmeros sistemas de adsorção (Annadurai *et al.*, 2002b; Al-Ghouti *et al.*, 2005; Hameed e El-Khaiary, 2008). Dos modelos referidos, o de pseudo-1ª ordem e o de pseudo-2ª ordem foram seleccionados para utilização no presente trabalho. Os ajustes foram efectuados por regressão não-linear, tendo-se recorrido ao programa *Fig.P* da *Biosoft*. A comparação entre a qualidade dos ajustes obtidos pelos dois modelos foi baseada no teste-F, a um nível de confiança de 95 %.

2.1.1. Modelo de pseudo-1ª ordem

O modelo cinético de pseudo-1ª ordem (Langergren e Svenska, 1898) é representado, na sua forma integrada, pela Eq. VI.2. Os seus parâmetros são a constante cinética (k_1) e a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente (q_{eq}). O tempo de contacto e a quantidade adsorvida ao longo do tempo são respectivamente representados por t e q . A velocidade inicial de adsorção (h_0), calculada com base nos parâmetros deste modelo, é dada pela Eq. VI.3.

$$q = q_{eq} \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq. VI.2}$$

$$h_0 = q_{eq} \cdot k_1 \quad \text{Eq. VI.3}$$

2.1.2. Modelo de pseudo-2ª ordem

O modelo cinético de pseudo-2ª ordem (Ho e McKay, 1999) é representado pela Eq. VI.4, sendo a constante cinética (k_2) e a quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) os parâmetros respectivos. A velocidade inicial de adsorção (h_0), baseada neste modelo, é dada pela equação VI.5.

$$q = q_{eq} \cdot \frac{k_2 \cdot q_{eq} \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_{eq} \cdot t} \quad \text{Eq. VI.4}$$

$$h_0 = k_2 \cdot q_{eq}^2 \quad \text{Eq. VI.5}$$

2.2. Modelos Mecanísticos

Os modelos que consideram a situação mais provável, a de que as etapas (2) e/ou (3), respectivamente difusão no filme e difusão intraparticular, são as controlantes da cinética de adsorção, foram aqui designados por modelos mecanísticos. Este tipo de modelos permite determinar as etapas determinantes da velocidade de adsorção e os parâmetros que as definem. Alguns modelos consideram controlantes ambas as resistências, externa e interna, enquanto outros consideram apenas uma, geralmente a interna. Incluem-se também neste tipo vários modelos em que foram introduzidas algumas simplificações ou hipóteses, de que são exemplos o modelo de difusão (Weber e Morris, 1963), vastamente utilizado pela sua simplicidade, o modelo de Boyd e Reichenberg (Boyd *et al.*, 1947; Reichenberg, 1953) e um modelo simplificado de difusão homogénea no sólido desenvolvido por Crank (Crank, 1975).

No presente trabalho foram utilizados os modelos de difusão homogénea no sólido (MDHS) e o modelo de difusão nos poros, associados à aproximação da força directriz linear (LDF, *linear driving force*), para avaliar a resistência interna à transferência de massa envolvida na adsorção (resultados apresentados na secção 3.2).

A aproximação LDF, traduzida pela Eq. VI.6 (Glueckauf, 1955), assume que a velocidade de transferência de corante da fase líquida para a sólida é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida à superfície do adsorvente (q^* , em equilíbrio com a concentração de corante no seio do líquido) e a quantidade média (q) adsorvida no sólido.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{LDF} (q^* - q) \quad \text{Eq. VI.6}$$

Considerando o modelo de Langmuir (Eq. V.1) para representar q^* em função da concentração de corante no seio do líquido, atendendo à equação de balanço material global entre as fases sólida e líquida (Eq. VI.1) e introduzindo as variáveis adimensionais ξ e y (Eq. VI.7), a aproximação LDF fica representada analiticamente pelas Equações VI.8 e VI.9 (Vilar, 2006).

$$\xi = \frac{Q_{\max}}{C_{in}} \cdot m/v; \quad y = \frac{C}{C_{in}} \quad \text{Eq. VI.7}$$

$$t = -\frac{1}{k_{LDF}} \left\{ \frac{1}{2 \cdot b} \cdot \ln \left[\frac{y^2 + a \cdot y - b}{a - b + 1} \right] + \left(1 - \frac{a}{2 \cdot b} \right) \left(\frac{1}{\alpha - \beta} \right) \cdot \ln \left[\frac{(1 - \beta)(y - \alpha)}{(1 - \alpha)(y - \beta)} \right] \right\} \quad \text{Eq. VI.8}$$

$$a = \xi - 1 + \frac{1}{K_L \cdot C_{in}}; \quad b = \frac{1}{K_L \cdot C_{in}}; \quad \alpha = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4b}}{2}; \quad \beta = \frac{-a - \sqrt{a^2 + 4b}}{2} \quad \text{Eq. VI.9}$$

A determinação da constante cinética da aproximação LDF foi efectuada com base na Eq. VI.8, recorrendo à ferramenta *Solver* do *Excel*, por minimização do somatório dos quadrados dos desvios entre as quantidades adsorvidas experimentais e as previstas pelo modelo.

No que se refere ao mecanismo de adsorção, dadas as condições de agitação em que foram conduzidas as experiências, considerou-se desprezável a resistência externa no filme, admitindo-se portanto que a difusão intraparticular era a determinante da cinética de adsorção. Nesta situação, para uma partícula esférica porosa de adsorvente, o balanço mássico diferencial para o adsorbato é dado pela Eq. VI.10, que inclui os dois mecanismos de difusão intraparticular, a difusão superficial no sólido (definida pela difusividade superficial no sólido, D_s) e a difusão nos poros (definida pela difusividade efectiva do fluido nos poros, D_{pe}):

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pe} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + D_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. VI.10}$$

A partir desta equação, podem ser derivados dois modelos mais simples: o modelo de difusão homogénea no sólido (secção 2.2.1) que despreza a contribuição da difusão nos poros e o modelo de difusão nos poros (secção 2.2.2) que despreza a difusão superficial no sólido. Figueiredo (2002) considerou, na adsorção de corantes em materiais derivados de quitina, que a difusão nos poros era o mecanismo predominante na difusão intraparticular, atendendo às elevadas massas moleculares do adsorbato e às baixas capacidades de adsorção obtidas. Outros autores (McKay, 1998; Meshko *et al.*, 2001) optam por descrever a adsorção de corantes usando modelos de difusão homogénea. A difusão superficial torna-se de facto mais significativa com o aumento do grau de saturação do adsorvente (Leitão *et al.*, 1992), sendo predominante para solutos fortemente adsorvidos.

2.2.1. Modelo de difusão homogénea no sólido

O modelo de difusão homogénea no sólido, apesar de desenvolvido para partículas homogéneas, tem sido aplicado a vários adsorventes porosos em diferentes sistemas de adsorção (McKay, 1998; Meshko *et al.*, 1999; Vilar *et al.*, 2006). Obtém-se da Eq. VI.10, eliminando os termos correspondentes aos poros, resultando na Eq. VI.11.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_h \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Eq. VI.11}$$

Admitindo um perfil parabólico para a concentração adsorvida no interior da partícula de adsorvente obtém-se a Eq. VI.12, que reflecte simplesmente a aproximação LDF (Liaw *et al.*, 1979). Conhecida a constante k_{LDF} , a difusividade homogénea (D_h) pode então ser estimada pela Eq. VI.13.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{15 \cdot D_h}{R_p^2} (q^* - q) \quad \text{Eq. VI.12}$$

$$k_{LDF} = \frac{15 \cdot D_h}{R_p^2} \quad \text{Eq. VI.13}$$

2.2.2. Modelo de difusão nos poros

O modelo de difusão nos poros resulta da eliminação do termo correspondente à difusão superficial na Eq. VI.10. Se neste caso for também considerado um perfil parabólico de concentração no interior da partícula de adsorvente, obtém-se (Yang e Doong, 1985) uma equação similar à da Aproximação LDF (Eq. VI.14). A difusividade efectiva nos poros poderá então ser estimada a partir da constante cinética k_{LDF} (Eq. VI.15), sendo ρ_{ap} a massa volúmica aparente do adsorvente e dq^*/dC a média do declive da isotérmica, entre as concentrações inicial e final.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{15 \cdot D_{pe}}{R_p^2 (\epsilon_p + \rho_{ap} \cdot dq^* / dC)} (C - C_p) \quad \text{Eq. VI.14}$$

$$k_{LDF} = \frac{15 \cdot D_{pe}}{R_p^2 (\epsilon_p + \rho_{ap} \cdot dq^* / dC)} \quad \text{Eq. VI.15}$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Resultados por sistema de adsorção

3.1.1. Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica

Na Figura VI. 1 são apresentados os resultados obtidos no estudo cinético realizado para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela argila bentonítica. O estudo limitou-se ao efeito da concentração inicial de corante, a uma dosagem de adsorvente fixa, 0,25 g/L, e à temperatura de 25 °C. De acordo com os resultados expostos, verifica-se um decaimento bastante rápido na fase inicial, atingindo-se ao fim da primeira hora de contacto 61 a 69 % da quantidade adsorvida no equilíbrio. Em rigor, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio de adsorção situa-se entre 12 e 24 horas, embora a partir das 8 h de contacto só se verifique um aumento de 1 a 5 % na quantidade adsorvida.

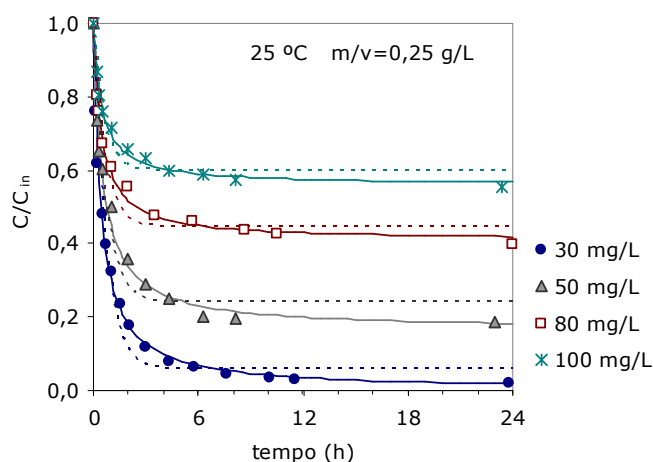


Figura VI. 1 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (---) e pseudo-2ª ordem (—).

Os parâmetros dos modelos de pseudo-1ª e de pseudo-2ª ordem constam da Tabela VI. 2, sendo as respectivas curvas apresentadas na Figura VI. 1. O modelo de pseudo-2ª ordem representa bem os dados experimentais sendo melhor do que o de 1ª ordem para representar a cinética deste sistema (teste-F). A velocidade inicial de adsorção (h_0), com base no ajuste ao modelo de pseudo-2ª ordem, foi calculada para cada um dos ensaios, tendo-se obtido os valores de $4,7 \pm 0,3$, $5,4 \pm 0,7$, $6,8 \pm 0,7$ e $6,5 \pm 0,6$ mg/(g.min), respectivamente para as concentrações iniciais de 30, 50, 80 e 100 mg/L. Atendendo ao erro associado aos valores calculados, verifica-se que a velocidade de adsorção não varia muito significativamente na gama de concentrações iniciais utilizadas. Entre 30 e 80 mg/L, há um aumento da velocidade inicial de adsorção em resultado da maior força directriz. Entre 80 e 100 mg/L, o valor da velocidade inicial de adsorção permanece praticamente constante. Há casos na literatura em que se chega a verificar uma redução da velocidade de adsorção de corantes básicos pelo aumento da concentração inicial (Hameed e El-Khaiary, 2008) devido ao efeito de dimerização destes corantes quando a sua concentração excede determinado valor.

Tabela VI. 2 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Argila Bentonítica, utilizando diferentes concentrações iniciais.

C_{in} (mg/L)	Pseudo-1ª ordem			Pseudo-2ª ordem			F	F_c
	$k_1 \cdot 10^2$ (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2		
30	$2,38 \pm 0,23$	115 ± 2	0,97	$3,13 \pm 0,20$	122 ± 1	0,99	5,4	2,3
50	$2,36 \pm 0,35$	152 ± 5	0,96	$1,94 \pm 0,23$	166 ± 4	0,99	4,0	3,0
80	$2,65 \pm 0,39$	173 ± 6	0,95	$2,00 \pm 0,20$	185 ± 3	0,99	4,8	2,8
100	$2,79 \pm 0,41$	162 ± 6	0,96	$2,06 \pm 0,19$	178 ± 3	0,99	6,3	3,0

3.1.2. Vermelho Básico 46 / Sepiolite

Na Figura VI. 2 são apresentados os resultados experimentais e a respectiva modelação de pseudo-1ª e pseudo-2ª ordem, relativa à cinética de adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela sepiolite. Os parâmetros de ajuste respectivos encontram-se na Tabela VI. 3. O modelo de pseudo-2ª ordem apresenta, também para este sistema, bons coeficientes de determinação ($R^2 > 0,98$), sendo o seu desempenho significativamente melhor que o observado para o modelo de pseudo-1ª ordem (indicação do Teste-F, com a excepção dos resultados obtidos para a concentração inicial de 100 mg/L). Vários estudos publicados referem também o modelo de pseudo-2ª ordem como o melhor para descrever a adsorção de corantes básicos em sepiolite (Dogan *et al.*, 2006; Karagozoglu *et al.*, 2007; Alkan *et al.*, 2008).

Nas condições estudadas, o período de tempo de contacto necessário para que se atingisse o equilíbrio variou entre cerca de 5 horas (concentração inicial de 100 mg/L) e 7 horas (15 mg/L). Verifica-se que a constante cinética de 2ª ordem e a velocidade inicial de adsorção variam de forma crescente e praticamente linear com o aumento da concentração inicial de corante (Figura VI. 3). A velocidade inicial de adsorção é fortemente influenciada por este factor, variando na gama 1,5-11 mg/(g.min). Karagozoglu *et al.* (2007) determinaram velocidades iniciais de adsorção na gama de 0,7-6,8 mg/(g.min) para a adsorção de um corante básico em sepiolite, usando dosagens de adsorvente de 3-6 g/L, concentrações iniciais de 100-300 mg/L e 30 °C. Nos resultados obtidos por estes autores, a velocidade inicial também tem um comportamento praticamente linear com a concentração inicial, embora os mesmos tenham optado por descrever esse comportamento por uma outra relação matemática empírica que consideraram mais adequada.

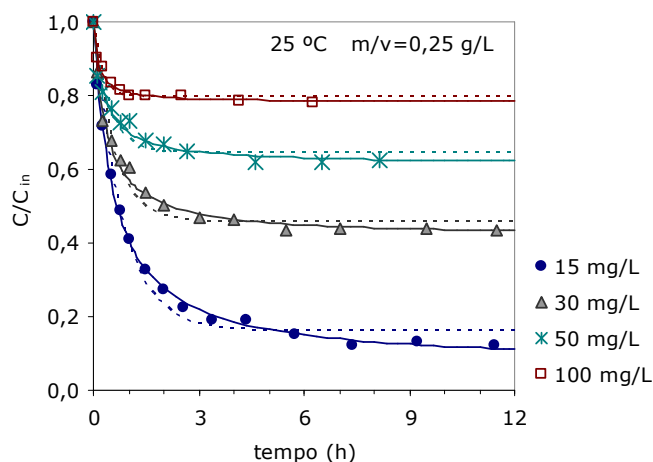


Figura VI. 2 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Vermelho Básico 46 pela Sepiolite: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (___).

Tabela VI. 3 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Vermelho Básico 46 pela Sepiolite, utilizando diferentes concentrações iniciais.

C_{in} (mg/L)	Pseudo - 1ª ordem			Pseudo - 2ª ordem			F	F_c
	$k_1 \cdot 10^2$ (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2		
15	$2,10 \pm 0,15$	$47,8 \pm 0,9$	0,99	$5,49 \pm 0,32$	$53,0 \pm 0,6$	1,0	4,9	2,5
30	$2,93 \pm 0,35$	$65,4 \pm 1,8$	0,97	$6,48 \pm 0,61$	$70,7 \pm 1,1$	0,99	4,5	2,6
50	$3,80 \pm 0,63$	$71,5 \pm 2,8$	0,94	$7,38 \pm 1,10$	$78,1 \pm 2,0$	0,98	3,5	2,8
100	$7,44 \pm 1,37$	$84,0 \pm 3,0$	0,95	$13,5 \pm 2,3$	$90,3 \pm 2,3$	0,98	2,9	3,2

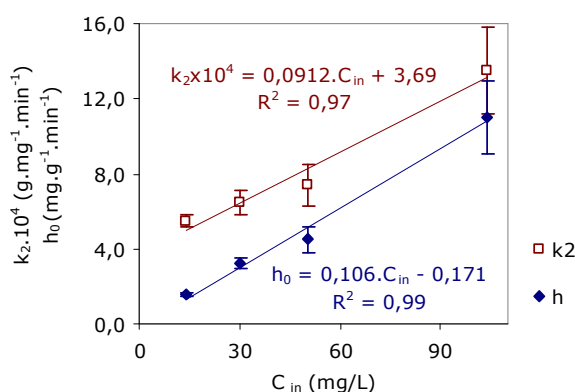


Figura VI. 3 – Efeito da concentração inicial de corante na constante cinética de pseudo-2ª ordem e na velocidade inicial para a adsorção do Vermelho Básico 46 pela Sepiolite.

3.1.3. Azul Directo 85 / Sepiolite

A Figura VI. 4 apresenta os resultados dos ensaios cinéticos realizados para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela sepiolite e as respectivas curvas de ajuste.

Os tempos de contacto necessários para se atingir o equilíbrio de adsorção foram determinados em cerca de 1 dia, para a concentração inicial de 50 mg/L, e em cerca de 2 dias para as concentrações de 100 e de 150 mg/L. Os resultados evidenciam a particularidade das curvas cinéticas (C/C_{in} vs. t) determinadas para concentrações iniciais de 100 e de 150 mg/L serem praticamente coincidentes ao longo de todo o período de contacto. Nos três ensaios realizados a redução total da concentração de corante é semelhante, em torno de 90 %. Os resultados dos ajustes (Tabela VI. 4) indicam que o modelo de pseudo-1ª ordem é, neste caso, o que representa os dados experimentais com melhores coeficientes de correlação, indicando também quantidades máximas adsorvidas mais próximas das obtidas experimentalmente. O teste-F indica, no entanto, que para um nível de confiança de 95 % não existe diferença estatisticamente significativa entre a qualidade dos ajustes gerados pelos dois modelos.

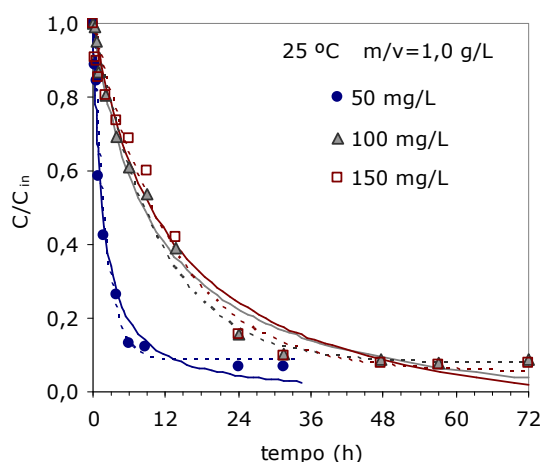


Figura VI. 4 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Azul Directo 85 pela Sepiolite: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (---) e pseudo-2ª ordem (—).

Tabela VI. 4 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Directo 85 pela Sepiolite, utilizando diferentes concentrações iniciais.

C_{in} (mg/L)	Pseudo – 1ª ordem			Pseudo – 2ª ordem				
	$k_1 \cdot 10^2$ (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2	F	F_c
50	$0,835 \pm 0,067$	$43,6 \pm 0,9$	0,99	$2,20 \pm 0,34$	$48,6 \pm 1,5$	0,99	1,5	3,2
100	$0,156 \pm 0,009$	101 ± 2	1,0	$0,140 \pm 0,019$	120 ± 4	0,99	1,9	2,7
150	$0,130 \pm 0,015$	149 ± 5	0,99	$0,0736 \pm 0,0177$	181 ± 11	0,98	1,4	2,7

As velocidades iniciais de adsorção, calculadas com base em cada um dos ajustes, diminuem com o aumento da concentração inicial de corante entre 50 e 100 mg/L (Figura VI. 5). Este efeito é contrário ao que é geralmente observado e justificado pela força directriz. O facto de se ter verificado uma velocidade de adsorção máxima para a menor concentração utilizada poderá estar relacionada com a dimensão tipicamente considerável das moléculas de corantes directos e com uma possível obstrução de centros activos. Quando em baixas concentrações, as moléculas podem conseguir aceder com maior facilidade aos grupos silanol superficiais, onde se supõe decorrer a adsorção. Quando em concentrações elevadas pode haver alguma obstrução destes centros activos, e ser necessário um maior tempo de contacto para que as espécies se rearranjem até ser atingido o equilíbrio de adsorção. Os grupos silanol estão distribuídos ao longo da superfície externa da sepiolite, com espaçamentos entre si de 5 Å (Serratos, 1979). Relativamente ao corante, embora se desconheçam as suas dimensões específicas, a configuração espacial proposta por Figueiredo (2002) para a molécula de um corante directo indica distâncias entre extremidades de 16-23 Å. Estes valores confirmam a possibilidade de que, quando o corante se encontra em concentrações elevadas,

haja dificuldade em se atingir os sítios activos. A tendência de variação das constantes cinéticas k_1 e k_2 com a concentração é a mesma que a observada para a velocidade inicial (Figura VI. 5).

Embora não se tenha estudado, para este caso, o efeito da dosagem de adsorvente, experiências executadas previamente (Anexo D) à realização dos ensaios de equilíbrio de adsorção mostram que a dosagem, na gama de 0,2 g/L a 2,5 g/L, é determinante para o tempo de equilíbrio de adsorção, sendo obtidos valores desde a ordem dos 1-2 dias até 8-12 dias.

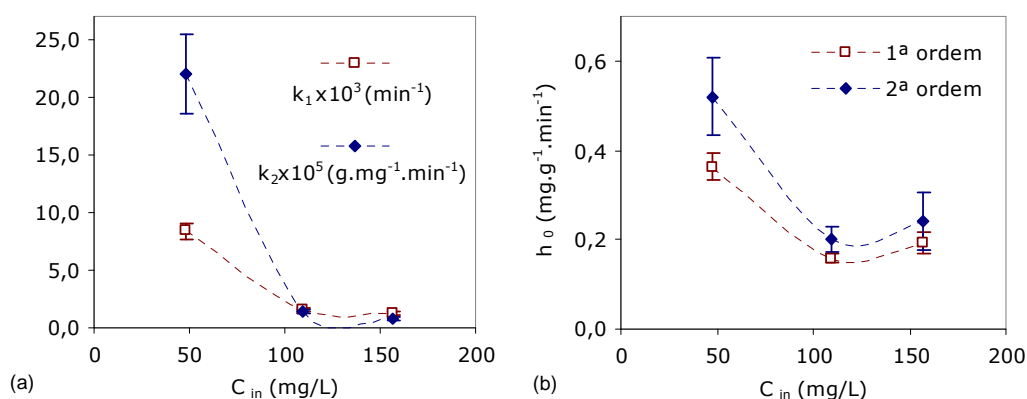


Figura VI. 5 – Efeito da concentração inicial de corante (a) nas constantes cinéticas e (b) na velocidade inicial de remoção prevista pelos modelos de pseudo-1ª e 2ª ordem para a adsorção do Azul Directo 85 pela Sepiolite.

3.1.4. Azul Directo 85 / Lama Residual

O estudo da cinética de adsorção do corante Azul Directo 85 pela lama residual incluiu o efeito da concentração inicial, da dosagem de adsorvente e da utilização de um efluente real simulado. Os resultados obtidos constam da Figura VI. 6, sendo os parâmetros dos modelos de pseudo-1ª ordem e de pseudo-2ª ordem apresentados na Tabela VI. 5. O modelo de pseudo-2ª ordem é o que melhor se ajusta aos dados cinéticos da adsorção, embora em algumas condições experimentais a diferença para o modelo de pseudo-1ª ordem não seja estatisticamente significativa.

Para este sistema corante/adsorvente assiste-se também a uma cinética bastante lenta (em comparação, por exemplo, com a verificada na adsorção dos corantes catiónicos pelas argilas), em virtude da dimensão do corante em questão. Os tempos necessários para que se atinja o equilíbrio de adsorção foram da ordem dos 5-9 dias para as dosagens de adsorvente de 0,25 g/L e 0,50 g/L e de cerca de 1 dia e meio para a dosagem mais elevada (1,0 g/L). A massa de adsorvente mostrou assim ser determinante para o tempo de contacto necessário para ser atingido o equilíbrio.

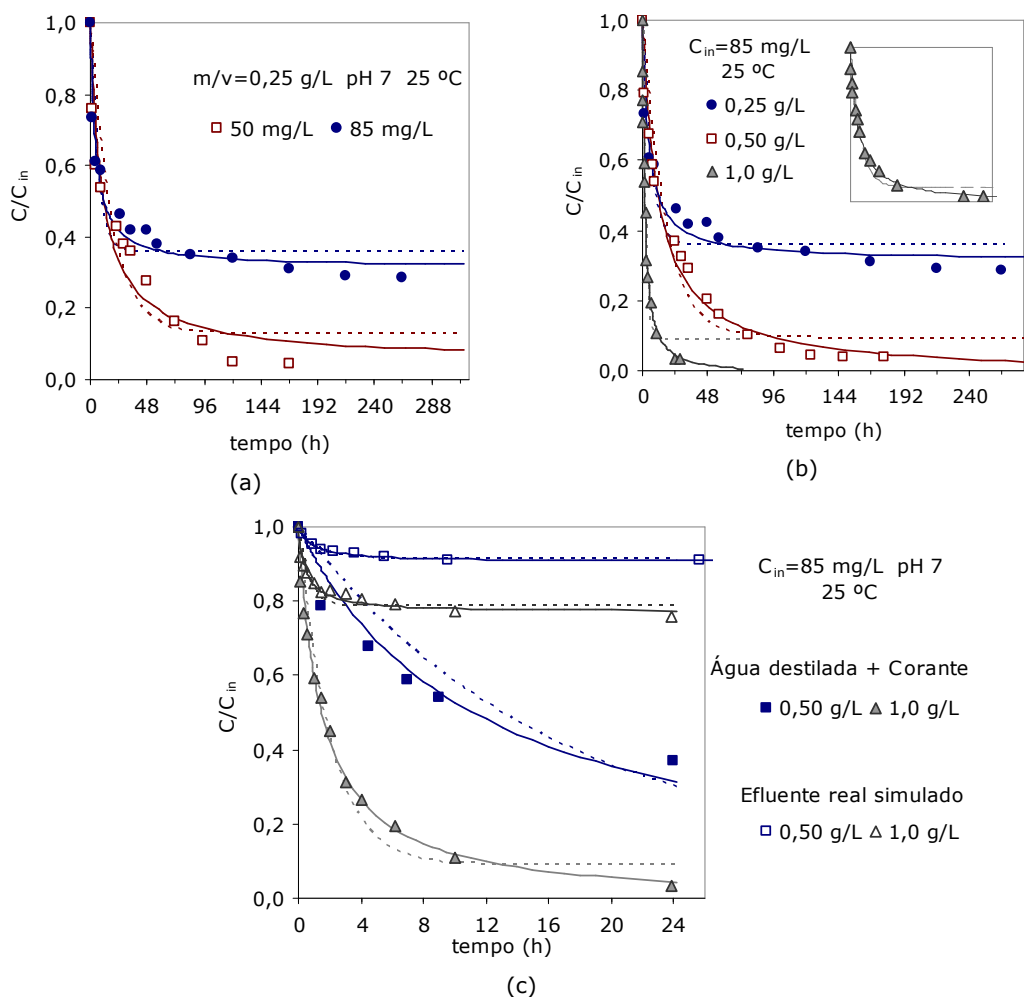


Figura VI. 6 – Efeito de (a) concentração inicial de corante, (b) dosagem de adsorvente e (c) utilização de efluente real simulado na cinética de adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (---) e pseudo-2ª ordem (—).

Tabela VI. 5 – Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos à adsorção do corante Azul Directo 85 pela Lama Residual, utilizando diferentes condições experimentais.

C_{in} (mg/L)	m/v (g/L)	Pseudo-1ª ordem			Pseudo-2ª ordem			F	F_c
		$k_1 \cdot 10^4$ (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^5$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2		
50	0,25	$9,47 \pm 2,4$	187 ± 12	0,91	$0,811 \pm 0,250$	203 ± 12	0,94	2,8	2,7
85	0,25	$27,5 \pm 5,6$	228 ± 8	0,91	$1,61 \pm 0,30$	243 ± 6	0,97	2,1	2,8
85	0,5	$10,3 \pm 1,5$	159 ± 6	0,96	$0,815 \pm 0,104$	178 ± 4	1,0	3,5	2,5
85	1,0	$82,5 \pm 8,7$	$73,5 \pm 2,5$	0,97	$13,4 \pm 1,17$	$81,9 \pm 1,6$	0,99	4,2	2,7
85*	0,5	141 ± 22	$14,5 \pm 0,6$	0,96	118 ± 17	$16,2 \pm 0,5$	0,99	3,5	3,4
85*	1	255 ± 49	$17,8 \pm 0,7$	0,90	185 ± 28	$19,2 \pm 0,5$	0,97	3,5	2,6

* efluente simulado

A velocidade inicial de adsorção foi calculada como 0,33 mg/(g.min), para a concentração inicial de 50 mg/L, aumentando para 0,95 mg/(g.min) quando a concentração inicial passa para 85 mg/L, em virtude do aumento da força directriz para a adsorção. A utilização do efluente real simulado com o corante directo, em substituição da solução aquosa “pura” de corante, traduziu-se numa redução da quantidade adsorvida no equilíbrio em 91 % (para $m/v=0,5$ g/L) e em 75 % (para $m/v=1,0$ g/L), diminuindo também o tempo de contacto necessário para cerca de 10 horas. Esta redução está relacionada com a saturação mais rápida do adsorvente, não só pelo corante mas principalmente pelos produtos auxiliares ao tingimento, que tendo supostamente menor dimensão molecular terão certamente uma cinética de adsorção mais rápida que o corante directo, limitando em tempos curtos a sua adsorção.

3.1.5. Azul Ácido 193 / Lama Residual

O estudo cinético da adsorção do corante Azul Ácido 193 pela lama residual cingiu-se ao efeito da concentração inicial (na gama 50-150 mg/L). Os resultados experimentais obtidos encontram-se na Figura VI. 7. Nas condições experimentais utilizadas, o equilíbrio de adsorção atinge-se em cerca de um dia e meio, embora ao fim de um período de 12 horas de contacto, 91-97 % da quantidade adsorvida no equilíbrio esteja já atingida. As curvas dos modelos de pseudo-1ª e de pseudo-2ª ordem são apresentadas na Figura VI. 7 sendo os parâmetros respectivos apresentados na Tabela VI. 6. O modelo de pseudo-2ª ordem é o que melhor descreve os resultados experimentais, atendendo não só aos parâmetros relativos à qualidade de ajuste, mas também à similaridade entre os valores de q_{eq} previstos e os experimentais. A velocidade inicial de adsorção, calculada com base nos parâmetros do modelo de pseudo-2ª ordem, é praticamente invariável com a concentração inicial, situando-se na gama 2-3 mg/(g.min).

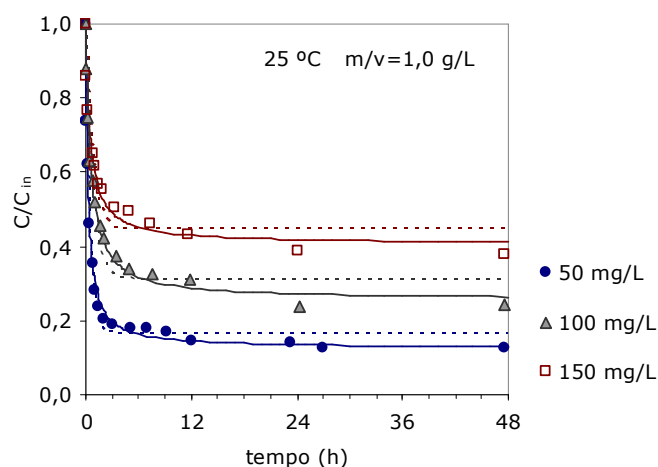


Figura VI. 7 – Efeito da concentração inicial de corante na cinética de adsorção do Azul Ácido 193 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (- - -) e pseudo-2ª ordem (—).

Tabela VI. 6 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Ácido 193 pela Lama Residual, utilizando diferentes concentrações iniciais.

C_{in} (mg/L)	Pseudo - 1ª ordem			Pseudo - 2ª ordem			F	F_c
	$k_1 \cdot 10^2$ (min^{-1})	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_{eq} (mg/g)	R^2		
50	3,68±0,32	42,0±0,7	0,98	14,3±1,2	44,1±0,5	0,99	2,7	2,5
100	2,13±0,25	70,1±2,1	0,96	4,08±0,29	75,8±1,0	0,99	7,2	2,6
150	2,13±0,37	82,9±3,3	0,94	3,84±0,58	88,8±2,2	0,98	3,5	2,8

3.1.6. Azul Reactivo 19 / Lama Residual

Os resultados relativos à cinética de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela lama residual são apresentados na Figura VI. 8. Verifica-se uma remoção relativamente rápida do corante, comparável à obtida na adsorção do corante básico pela sepiolite ou pela argila bentonítica. Os resultados apresentados na Figura VI. 8 (a) indicam tempos de equilíbrio de adsorção de cerca de 10 h, independentemente da concentração inicial utilizada, sendo alcançada na primeira hora de contacto mais de 75 % da quantidade total adsorvida no equilíbrio. Verifica-se também um certo efeito da temperatura, pois embora as curvas de decaimento de concentração obtidas a 25 °C e a 35 °C sejam bastante próximas entre si, é observada uma velocidade inicial de adsorção superior à temperatura mais elevada. Na literatura (Netpradit *et al.*, 2003) indicam-se tempos de equilíbrio análogos (7-14 h) aos aqui determinados, para a adsorção de corantes reactivos por lamas residuais contendo hidróxidos metálicos (C_{in} =30 mg/L, pH 8-9, 30 °C, dosagem de adsorvente de 2,0 g/L e tamanho das partículas 0,150-0,350 mm).

No que se refere ao efeito do pH (Figura VI. 8 b), a pH 4 obtém-se um decaimento de corante na fase líquida que, à semelhança do obtido a pH 7, varia durante 10-11 h de contacto. Os resultados obtidos a pH 10 revelam contudo uma redução acentuada da extensão da adsorção e do tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. Neste caso, após 1 hora de contacto não se detectaram alterações na concentração de corante na fase líquida. O mesmo tempo de 1 hora mostrou-se também suficiente quando utilizado o efluente real simulado (Figura VI. 8 c). A adsorção simultânea dos auxiliares presentes em solução é responsável pela rápida saturação do adsorvente, levando a que ao fim de uma hora de contacto o adsorvente já não possua capacidade de adsorver mais corante. Um efeito similar foi referido na secção 3.1.4, para a adsorção do corante directo. No que se refere ao efeito da dosagem de adsorvente, utilizando 5,0 g/L assiste-se a um decaimento de corante bastante rápido na fase inicial (90 % da quantidade adsorvida no equilíbrio é obtida na primeira hora de contacto) embora a adsorção só fique completa em cerca de 12 horas.

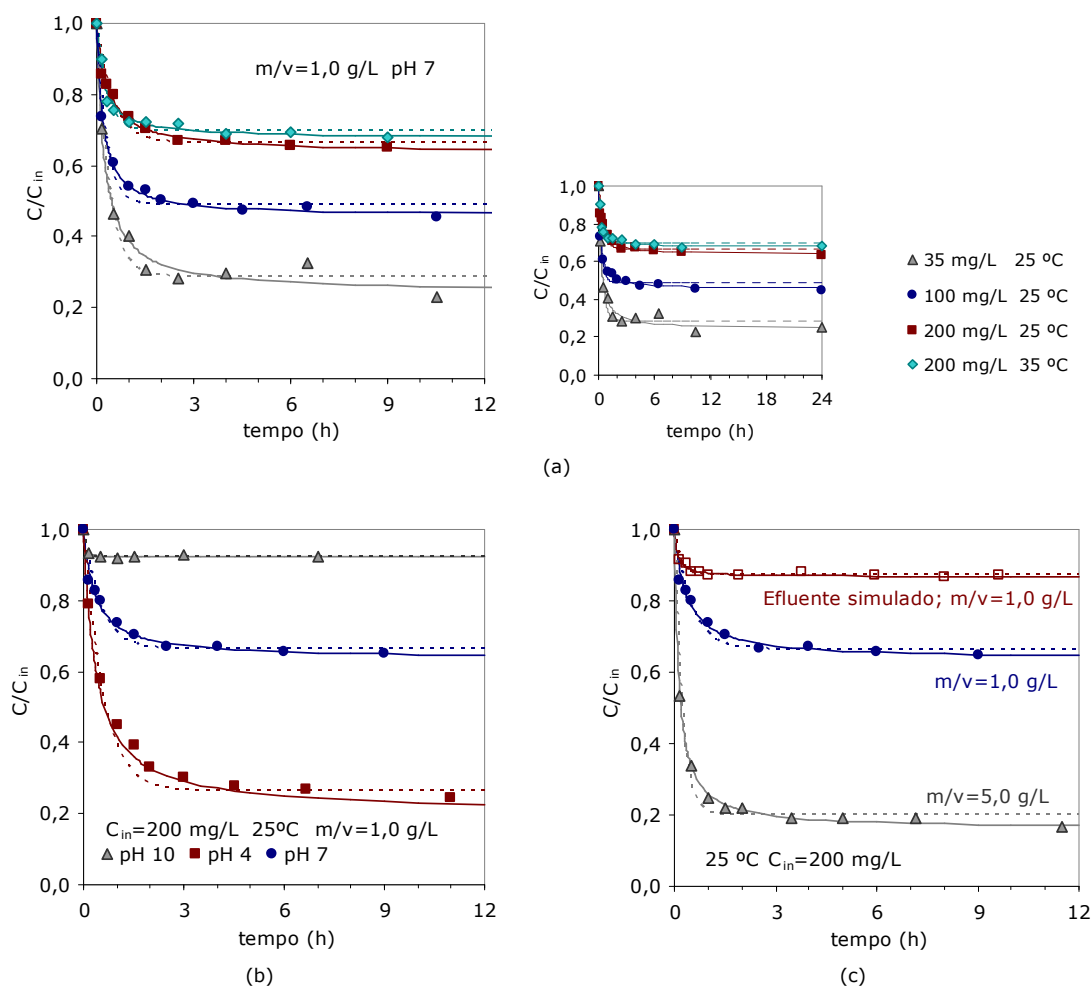


Figura VI. 8 – Efeito de (a) concentração inicial de corante e temperatura, (b) pH, (c) dosagem de adsorvente e utilização de efluente simulado, na cinética de adsorção do Azul Reactivo 19 pela Lama Residual: pontos experimentais e curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem (---) e pseudo-2ª ordem (___).

As curvas dos modelos de pseudo-1ª ordem e de pseudo-2ª ordem estão representadas na Figura VI. 8, sendo os parâmetros respectivos apresentados na Tabela VI. 7. Ambos os modelos proporcionam em geral uma boa qualidade de ajuste ($R^2 > 0,97$), embora para determinadas condições experimentais o teste-F identifique de forma clara o modelo de pseudo-2ª ordem como o melhor na representação dos resultados.

Com base nos parâmetros deste modelo, a velocidade inicial de adsorção foi calculada para cada uma das condições experimentais utilizadas, encontrando-se os respectivos valores na Tabela VI. 8. Tal como se verificou em alguns dos sistemas corante/adsorvente mencionados neste capítulo, também na adsorção do corante reactivo se verifica um aumento da velocidade inicial de adsorção

com o aumento da concentração inicial numa determinada gama, 35-100 mg/L, e uma redução posterior (entre 100 e 200 mg/L).

Quanto ao efeito da temperatura, esta é geralmente conhecida por ser um factor favorável à cinética de adsorção, devido a induzir maiores velocidades de difusão no filme (aqui desprezado) e nos poros do adsorvente. Neste caso, atendendo ao erro associado ao cálculo, o aumento da velocidade inicial de adsorção com a temperatura pode não ser muito significativo, passando de $3,6 \pm 0,4$ para $5,2 \pm 1,0$ mg/(g.min), quando a temperatura aumenta de 25 para 35 °C.

Os resultados obtidos mostram que a velocidade inicial de adsorção não foi afectada pela utilização do efluente simulado, sendo favorecida pela diminuição do pH (de 7 para 4). A pH 10 obteve-se a velocidade máxima de adsorção, embora com um erro associado de 53 %. Nestas condições, a quantidade adsorvida é bastante reduzida e tendo sido utilizada uma concentração inicial elevada, 200 mg/L, o erro associado às determinações é bastante significativo.

Tabela VI. 7 - Parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos para a adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, utilizando diferentes condições experimentais.

C_{in} (mg/L)	pH	T (°C)	m/v (g/L)	Pseudo - 1ª ordem			Pseudo - 2ª ordem			F	F_c
				$k_1 \cdot 10^2$ (min ⁻¹)	q_{eq} (mg/g)	R^2	$k_2 \cdot 10^4$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_{eq} (mg/g)	R^2		
35	7	25	1,0	4,55±0,58	25,7±0,6	0,98	26,4±3,9	27,3±0,6	0,99	1,7	3,2
100	7	25	1,0	5,75±0,83	50,7±1,1	0,97	16,6±1,1	53,9±0,4	1,0	11	3,0
200	7	25	1,0	3,31±0,42	68,9±2,1	0,97	6,54±0,63	74,3±1,2	0,99	4,4	3,0
200*	7	25	1,0	9,07±0,97	24,8±0,5	0,98	70,7±12,7	25,9±0,5	0,98	1,2	3,0
200	4	25	1,0	2,91±0,32	152±3	0,98	2,76±0,10	164±1	1,0	23	3,0
200	10	25	1,0	22,8±4,0	15,9±0,3	0,99	543±289	16,1±0,4	1,0	1,2	4,3
200	7	35	1,0	5,33±0,59	61,5±1,4	0,97	11,9±2,3	65,8±1,9	0,97	1,2	3,0
200	7	25	5,0	7,54±0,81	33,1±0,5	0,98	36,5±1,5	34,7±0,2	1,0	16	3,0

* utilizando efluente real simulado

Tabela VI. 8 - Velocidades iniciais de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, calculadas com base no modelo de pseudo-2ª ordem.

C_{in} (mg/L)	pH	T (°C)	m/v (g/L)	h_0 (mg/g/min)
35	7	25	1,0	2,0±0,3
100	7	25	1,0	4,8±0,3
200	7	25	1,0	3,6±0,4
200*	7	25	1,0	4,7±0,9
200	4	25	1,0	7,4±0,3
200	10	25	1,0	14,1±7,5
200	7	35	1,0	5,2±1,0
200	7	25	5,0	4,4±0,2

* utilizando efluente real simulado

3.2. Avaliação da Resistência Interna

A aproximação LDF (Eq. VI.6) foi utilizada para representar os dados cinéticos obtidos experimentalmente para cada um dos sistemas corante/adsorvente. As curvas obtidas são apresentadas na Figura VI. 9.

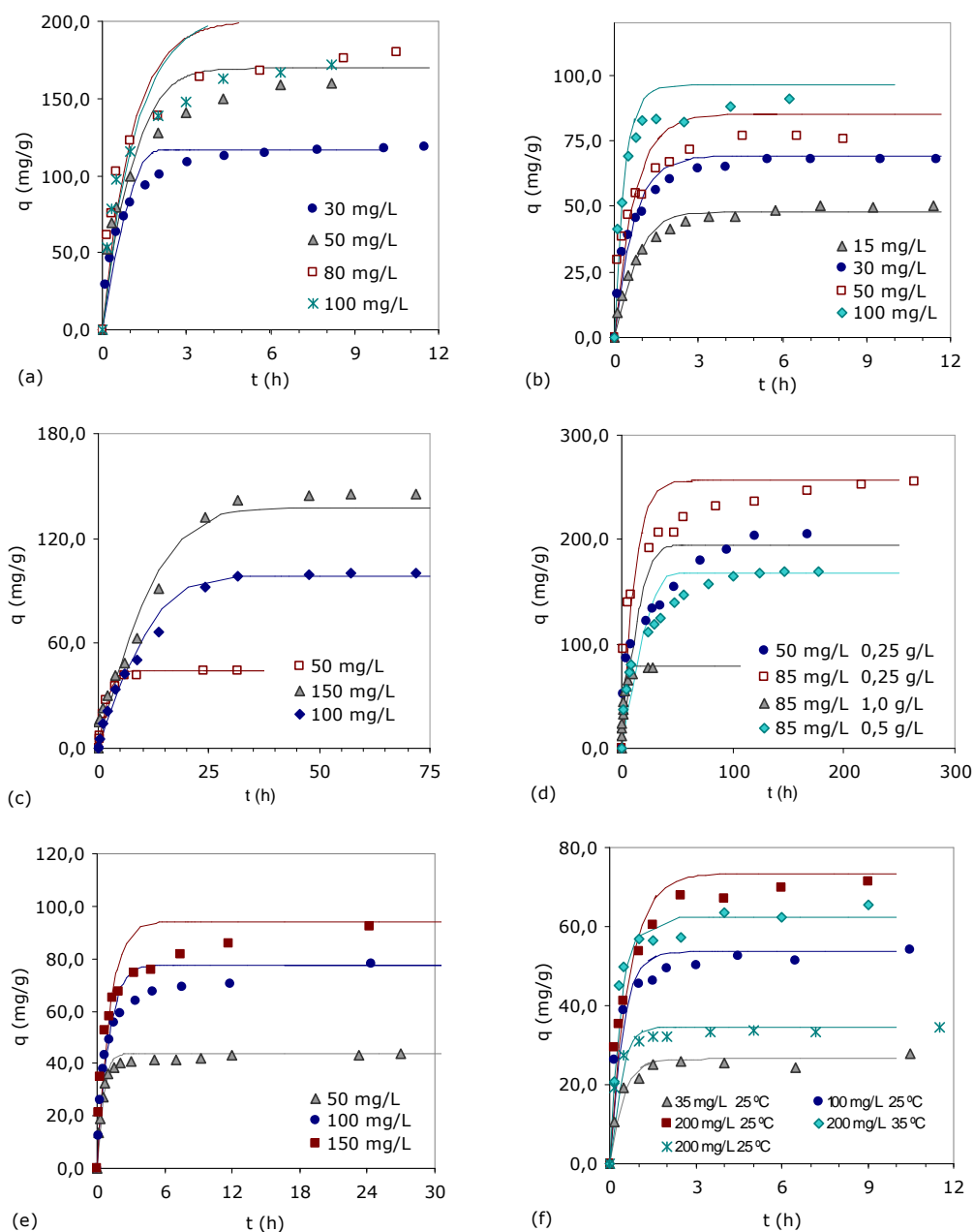


Figura VI. 9 – Curvas da aproximação LDF aplicadas aos dados experimentais cinéticos obtidos para os sistemas corante/adsorvente: (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite, (c) Azul Directo 85/Sepiolite, (d) Azul Directo 85/Lama Residual, (e) Azul Ácido 193/Lama Residual e (f) Azul Reactivo 19/Lama Residual.

Verifica-se que a aproximação LDF, com k_{LDF} constante, não se adequa à representação de todos os dados cinéticos e em toda a gama de tempo de contacto. As maiores discrepâncias são obtidas para uma fase intermédia de adsorção (após a fase inicial rápida e antes da progressão lenta para a saturação) e para as concentrações iniciais mais elevadas, o que faz supor que se deve à variação da difusividade homogénea com a concentração de corante. Os valores de D_h deverão ser portanto considerados como uma média. Para alguns sistemas, e em determinadas condições, verificou-se ainda discrepância entre as quantidades adsorvidas no equilíbrio, determinadas experimentalmente, e as previstas. Esta discrepância não está relacionada com o valor de k_{LDF} , mas apenas com os parâmetros do equilíbrio de adsorção utilizados. No caso da argila bentonítica, diferenças de 6, 8 e 13 % foram observadas respectivamente para as concentrações iniciais de 50, 80 e 100 mg/L. No caso da sepiolite, para as concentrações iniciais de 50 e de 100 mg/L as diferenças entre os valores experimentais da quantidade adsorvida no equilíbrio e os valores teóricos são de 10 e 6 % respectivamente.

Os valores determinados para a constante cinética k_{LDF} , para a difusividade homogénea e para a difusividade efectiva nos poros são apresentados na Tabela VI. 9. Os valores de difusividade homogénea obtidos para a adsorção dos diferentes sistemas corante/adsorvente apresentam ordens de grandeza entre 10^{-13} e 10^{-11} m²/s. Na gama de 10^{-11} - 10^{-12} m²/s encontram-se os que se referem à adsorção dos corantes básico e reactivo, enquanto que os menores valores dizem respeito à adsorção dos corantes directo e ácido. À excepção da adsorção do Azul Directo 85 pela lama residual (insuficiência de dados para a conclusão) e pela sepiolite, para os restantes sistemas verifica-se um aumento praticamente linear da difusividade homogénea com a concentração inicial (Figura VI. 10). Meshko *et al.* (2001) referem também, para a adsorção de corantes básicos em carvão activado e num zeólito natural, um aumento linear da difusividade homogénea no sólido com a concentração inicial de corante, tendo ainda verificado que para um mesmo adsorvente, o efeito da concentração inicial era mais significativo para o adsorbato menos favoravelmente adsorvido. Usando a lama residual como adsorvente, também se verifica um comportamento semelhante (Figura VI. 10 a), dado o menor declive obtido no caso do corante ácido (mais adsorvido) e o maior obtido para o corante reactivo (menos adsorvido).

A difusividade efectiva nos poros, dada pela Eq. VI.16, tem um valor que, para determinado sistema adsorvente/adsorbato, só deve depender da temperatura e será sempre inferior à difusividade molecular do soluto em água (D_m).

$$D_{pe} = \frac{\varepsilon_p \cdot D_m}{\tau} \quad \text{Eq. VI.16}$$

No caso dos corantes comerciais em questão, os valores de D_m têm uma determinação complexa, ou mesmo impossível, devido ao desconhecimento das propriedades necessárias à utilização de certas correlações. É no entanto admitido que as difusividades moleculares dos corantes rondarão 10^{-10} m²/s (ordem de grandeza obtida pelas estimativas de Figueiredo, 2002).

Tabela VI. 9 - Constantes cinéticas da aproximação LDF e valores de difusividade homogénea e efectiva nos poros estimados para os diferentes sistemas corante/adsorvente.

	C_{in} (mg/L)	T (°C)	m/v (g/L)	$K_{LDF} \cdot 10^3$ (s ⁻¹)	$D_h \cdot 10^{12}$ (m ² /s)	$D_{pe} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)
Vermelho Básico 46 Arg. Bentonítica	30	25	0,25	3,49	2,33	251
	50	25	0,25	4,97	3,31	39,5
	80	25	0,25	9,61	6,41	16,5
	100	25	0,25	11,7	7,45	8,24
Vermelho Básico 46 Sepiolite	15	25	0,25	0,635	3,51	187
	30	25	0,25	1,44	7,95	66
	50	25	0,25	2,74	15,2	37,5
	100	25	0,25	5,28	29,2	14,8
Azul Directo 85 Sepiolite	50	25	1,0	0,0637	0,352	14,6
	100	25	1,0	0,0602	0,333	5,6
	150	25	1,0	0,119	0,615	6,78
Azul Directo 85 Lama Residual	50	25	0,25	0,113	0,125	6,37
	85	25	0,25	0,272	0,301	2,06
	85	25	0,5	0,125	0,139	3,94
	85	25	1,0	0,264	0,294	9,70
Azul Ácido 193 Lama Residual	50	25	1,0	0,256	0,284	8,2
	100	25	1,0	0,383	0,433	4,72
	150	25	1,0	0,531	0,589	2,79
Azul Reactivo 19 Lama Residual	35	25	1,0	0,276	0,306	5,27
	100	25	1,0	1,11	1,23	5,72
	200	25	1,0	1,87	2,08	2,53
	200	35	1,0	2,13	2,36	2,69
	200	25	5,0	1,05	1,16	3,55

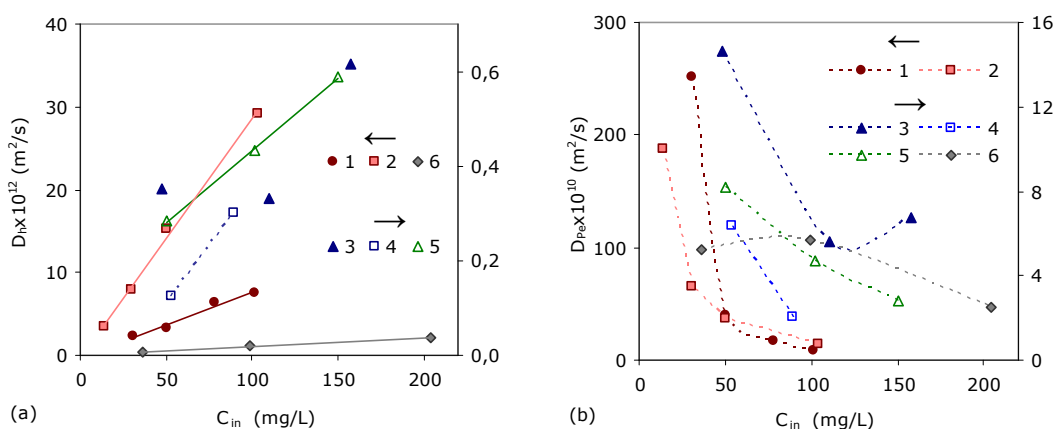


Figura VI. 10 – Efeito da concentração inicial de corante na (a) difusividade homogénea e (b) estimativa da difusividade efectiva nos poros para os vários sistemas corante adsorvente estudados: 1- Vermelho Básico 46/Argila bentonítica, 2- Vermelho Básico 46/Sepiolite, 3- Azul Directo 85/Sepiolite, 4- Azul Directo 85/ Lama Residual, 5- Azul Ácido 193/Lama Residual e 6- Azul Reactivo 19/ Lama Residual.

Os valores de difusividade efectiva nos poros, determinados neste trabalho, apresentam ordens de grandeza de 10^{-10} , 10^{-9} e 10^{-8} m²/s, o que indica que, na maior parte das condições, o valor estimado é maior que a difusividade molecular do próprio corante. Nos resultados apresentados (sendo excepção a adsorção do corante Azul Directo 85) verifica-se ainda que os valores estimados de difusividade efectiva nos poros decrescem com o aumento da concentração inicial (Figura VI. 10 b). Para a adsorção do corante básico pelos materiais argilosos, o decréscimo observado é bastante significativo, sendo atingida uma diferença de duas ordens de grandeza entre as concentrações iniciais de 30 e de 100 mg/L. Para a adsorção deste corante pela sepiolite e pela argila bentonítica conclui-se, então, que a difusão superficial no sólido é o mecanismo prevalecente. Para os restantes sistemas, as evidências, embora menos significativas, apontam também para uma contribuição relevante da difusão superficial no sólido para a difusividade efectiva global, uma vez que se forem considerados valores de tortuosidade iguais ou superiores a dois, são obtidos em todos os casos valores de difusividades moleculares com ordens de grandeza de 10^{-9} m²/s. De facto, em diversos sistemas corante/adsorvente referidos na literatura, a resistência interna é frequentemente descrita pela difusão superficial no sólido (McKay, 1998, 2001; Meshko *et al.*, 2001).

Para além do efeito da concentração inicial, no caso da adsorção dos corantes directo e reactivo pela lama residual, foram ainda estudados os efeitos de outros factores. No caso da adsorção do corante reactivo, o aumento da dosagem de adsorvente não surtiu efeito significativo sobre a difusividade homogénea, tendo-se verificado uma ligeira diminuição. No caso da adsorção do corante directo pela lama residual, os valores de difusividade homogénea variaram com a dosagem de adsorvente, não apresentando no entanto uma tendência crescente ou decrescente. Atendendo ao mecanismo de difusão no sólido, um aumento da dosagem de adsorvente deveria resultar numa menor difusividade, em resultado do menor grau de cobertura (ou de saturação) do adsorvente (Meshko *et al.*, 2001). Relativamente ao efeito da temperatura, apenas estudado na adsorção do corante reactivo pela lama residual, verificou-se um ligeiro aumento da difusividade homogénea entre as temperaturas de 25 °C e 35 °C.

Capítulo VII

TRATABILIDADE DE EFLUENTES TÊXTEIS SIMULADOS EM SBR

1. EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

A tratabilidade de efluentes têxteis simulados foi estudada por via biológica, combinada ou não com adsorção nos materiais de baixo custo estudados. O reactor biológico seleccionado foi do tipo descontínuo sequencial (SBR). O estudo contemplou efluentes simulados do tingimento de fibras celulósicas, contendo o corante directo ou o reactivo, e limitou-se, no caso do tratamento biológico combinado com adsorção, aos seguintes pares corante/adsorvente: Azul Directo 85/Lama Residual, Azul Directo 85/Sepiolite e Azul Reactivo 19/Lama Residual.

1.1. Características dos Efluentes

Utilizaram-se três efluentes reais simulados: um contendo o corante Azul Directo 85, designado por D, e dois contendo o corante Azul Reactivo 19, designados por R₁ e R₂. Os efluentes foram preparados de acordo com o descrito no Capítulo III, com as composições indicadas na Tabela VII. 1. Os efluentes contendo o corante reactivo, sendo fortemente alcalinos, foram neutralizados com ácido sulfúrico. Na Tabela VII. 1. são apresentados alguns parâmetros obtidos na análise química dos efluentes. Pode confirmar-se a reduzida razão CBO₅/CQO (entre 0,22 e 0,26) típica dos efluentes deste tipo. A necessidade da adição de nutrientes ou de alcalinidade aos efluentes, para

que se encontrem em condições de serem tratados biologicamente, foi avaliada pela seguinte relação empírica: 100 mg O₂ de CBO₅ : 5 mg de azoto : 1 mg de fósforo : 50 mg de CaCO₃ de alcalinidade. No que se refere aos nutrientes, verificou-se que não houve necessidade de adicionar nem azoto nem fósforo a nenhum dos efluentes. No caso do efluente D, houve a necessidade de aumentar a sua alcalinidade para cerca de 36,5 mg CaCO₃/L, procedendo-se para o efeito à adição de bicarbonato de sódio ou de carbonato de sódio, por razões explicadas adiante. Para os efluentes R₁ e R₂, com elevada alcalinidade, não houve necessidade de efectuar qualquer ajuste neste parâmetro.

Tabela VII. 1 – Composição aproximada e análise química dos efluentes reais simulados.

Efluente	D	R ₁	R ₂
Corante	Azul Directo 85	Azul Reactivo 19	Azul Reactivo 19
Corante (g/L)	0,083	0,075	0,075
Ag. Molhante (g/L)	0,25	0,125	0,125
Ag. Lubrificante (g/L)	0,25	0,125	0,125
Ag. Sequestrante (g/L)	0,25	0,125	0,125
Ag. Oxidante (g/L)	-	-	0,313
NaCl (g/L)	2,5	6,25	6,25
NaHO (g/L)	-	0,25	0,25
Na ₂ CO ₃ (g/L)	-	1,25	1,25
pH ^a	6-7	≈12	≈12
COT (mg/L)	117	82,1	180
CQO (mg O ₂ /L)	329	239	330
CBO ₅ (mg O ₂ /L)	73	61	76
N total (mg N/L)	13,6	15,6	38,0
P total (mg P/L)	14,9	7,64	7,93
Alcalinidade ^a (mg CaCO ₃ /L)	15,8	466	510

^a valor antes do ajuste

1.2. Instalação Experimental

Para a execução dos ensaios em SBR, recorreu-se a uma instalação experimental (Figura VII. 1), composta pelos seguintes elementos:

- Reactor de acrílico, com altura total de 45 cm, composto por uma parte cilíndrica (diâmetro interno de 20 cm) e um fundo cónico (inclinação de 30 °);
- Agitador mecânico (*VWR VOS Power control*);
- Computador e *Software (LabView 5.0 da National Instruments)*, para aquisição de dados e controlo da operação;
- Duas bombas peristálticas (*Watson-Marlow 502 S*), uma para alimentar o reactor com o efluente a tratar, outra para a descarga do clarificado;

- Medidor (*Hanna Instrument HI 8720 E*) e eléctrodo (*Hanna Instrument HI 1332 E*) de pH;
- Medidor (*Hanna Instrument HI 8711 E*) e eléctrodo (*Hanna Instrument HI 34300 E*) de ORP;
- Termopar;
- Medidor (*YSI modelo 58*) e sonda (*YSI modelo 5739*) de oxigénio dissolvido;
- Sistema de arejamento composto por uma válvula *Burcket* tipo *on/off* reguladora da entrada de ar no reactor através de três pedras difusoras;



Figura VII. 1 – Instalação experimental do SBR.

A existência de uma interface permite ao utilizador definir a operação do SBR, nomeadamente (i) estabelecer o período de tempo dedicado a cada uma das etapas, bem como accionar os respectivos equipamentos; (ii) monitorizar os valores de temperatura, pH, ORP e oxigénio dissolvido, medidos no licor misto dentro do reactor; (iii) controlar a concentração de oxigénio dissolvido durante a fase de reacção, no intervalo dos valores limite previamente estabelecidos.

1.3. Arranque da operação

A cultura mista de microrganismos utilizada como inóculo para o arranque do SBR foi retirada do tanque de arejamento da ETAR de Rabada (Santo Tirso), que trata conjuntamente efluentes domésticos e industriais, incluindo os de tinturarias têxteis da zona central do Vale do Ave. A biomassa está, portanto, aclimatada a este tipo de efluentes.

O arranque do SBR fez-se pela introdução de biomassa “fresca” (inóculo), sendo o primeiro ciclo iniciado de forma análoga aos restantes, com diferença no período de tempo da etapa de enchimento e no volume de efluente introduzido (apenas o suficiente para completar a 5 L o volume do reactor, após enchimento). No caso da operação do SBR para tratamento do efluente D, o reactor foi inicialmente inoculado com 2 L de biomassa (previamente sedimentada), sendo introduzidos, no primeiro ciclo, 3 L do efluente a tratar. A operação do SBR iniciou-se de imediato, de acordo com as condições experimentais referidas na secção 1.5.

No arranque do reactor para tratamento do efluente contendo o corante reactivo (R_1), misturou-se 3 L de biomassa com 2 L de efluente a tratar. Neste caso, usou-se um volume superior de inóculo devido a dificuldades observadas na sedimentação dos flocos biológicos. Optou-se por realizar um período prévio de 3 dias de aclimação, através da realização de 6 ciclos de 12 horas (1h de enchimento, 7,5 h de reacção, 2,5 h de sedimentação e 1 h de descarga e pausa). Utilizou-se, neste período de aclimação, um efluente semelhante ao R_1 embora com uma concentração de corante superior, 155 mg/L. Durante estes ciclos de aclimação, a dificuldade de sedimentação, inicialmente observada com a biomassa da ETAR, cessou.

1.4. Operação do SBR

O SBR funcionou em ciclos sucessivos, cada um composto pela sequência das seguintes etapas: alimentação, reacção, sedimentação, descarga e purga/pausa.

Na primeira etapa, a de alimentação, o efluente a tratar (3,25 L) foi bombeado para o reactor, durante 60 min, a um caudal de 54,2 mL/min.

Decorrida essa etapa, atingiu-se no reactor um volume total de licor misto de 5 L e iniciou-se a etapa de reacção, entrando em funcionamento a agitação (400 rpm) e o arejamento controlado, passando a ser monitorizados o pH, a temperatura, o ORP e a concentração de oxigénio dissolvido. As condições de agitação foram decididas visualmente, de forma a serem suficientes para proporcionar uma boa mistura, mas não excessivas a ponto de ocorrer quebra de flocos biológicos com consequentes dificuldades de sedimentação. Com a adição de adsorvente, verificou-se uma tendência para uma acumulação de sólidos no fundo de reactor. Neste caso, os níveis de SST medidos experimentalmente devem ser encarados com reserva, sendo apenas indicações subestimadas da concentração de sólidos em suspensão existente no reactor. O arejamento do licor misto foi efectuado de forma automática e controlada: quando se atingia o limite inferior de 1,5 mg/L, o reactor era arejado até se verificar uma concentração de 2,5 mg/L, instante em que o fornecimento de ar cessava. A determinação de SST e SSV foi efectuada a meio do período de tempo da fase de reacção, retirando-se para o efeito amostras do licor misto e procedendo-se à análise respectiva em duplicado. O pH foi apenas monitorizado, tendo-se verificado que se mantinha na gama em geral óptima de crescimento bacteriano, 6,5-7,5 (Tchobanoglous e Burton, 1995). No caso

do tratamento dos efluentes contendo o corante reactivo, o pH manteve-se aproximadamente constante ao longo de toda a fase de reacção e em torno de 7. No caso do tratamento do efluente contendo o corante directo, verificou-se que o pH era de cerca de 6,5-6,6 durante a fase de reacção (primeiros 10 ciclos). Optou-se portanto por adicionar ao efluente, nos ciclos seguintes, 66 mg/L de carbonato de sódio (excesso de 50 % relativamente ao valor calculado a partir da remoção de CBO_5), o que foi suficiente para levar o pH do licor misto para valores de 6,8-7,2. Nos ensaios em que se estudou a adsorção combinada com o tratamento biológico, a adição do adsorvente foi efectuada no início da fase de reacção.

Na etapa de sedimentação, a lama biológica foi separada do efluente tratado (clarificado) por acção gravítica. No início de determinados ciclos, retiraram-se amostras do licor misto para se proceder à determinação do índice volumétrico de lama (IVL).

Concluído o período de sedimentação, o clarificado foi descarregado do reactor a um caudal de 67,7 mL/min (etapa de descarga). O efluente descarregado em cada ciclo foi analisado em termos de concentração de corante (determinação espectrofotométrica) e de COT, sendo as amostras previamente centrifugadas. Parte do efluente tratado foi congelado para a realização de determinações químicas posteriores.

O período de pausa de 12 minutos foi utilizado, quando necessário, para a purga dos sólidos em excesso. No fundo do reactor existia uma válvula, inicialmente prevista para esse efeito, mas que se verificou desadequada, pelo que a execução das purgas foi manual.

1.5. Ensaios e Condições Experimentais

Realizaram-se dois conjuntos de ensaios no SBR: um em que se utilizou o efluente D (contendo o corante Azul Directo 85) e o outro, utilizando os efluentes R_1 e R_2 (corante Azul Reactivo 19). Cada um destes conjuntos de ensaios foi realizado continuamente, ou seja, sem paragens no reactor biológico.

As condições experimentais a estudar em cada ensaio foram definidas e o reactor foi deixado operar nessas condições durante um certo número de ciclos de modo a ser atingido o "estado pseudo-estacionário". Os efluentes tratados recolhidos em cada ciclo e de um mesmo ensaio foram misturados em partes iguais e analisados em termos de CQO, SST e CBO_5 , a fim de serem determinadas as respectivas remoções médias para cada condição de operação.

Foram fixadas as seguintes condições operatórias, para além das indicadas na Tabela VII. 2: volume de efluente a tratar e a descarregar de 3,25 L/ciclo; volume total no reactor de 5 L; níveis de oxigénio dissolvido na fase de reacção controlados na gama 1,5-2,5 mg/L.

Tabela VII. 2 – Condições experimentais dos ensaios realizados.

Ensaio	t _{ciclo} (h)	Duração das Etapas (min)					Adsorvente (g/L)	Frequência da adição (ciclo ⁻¹)	Frequência da purga (ciclo ⁻¹)
		A	R	S	D	P/P			
<i>Efluente D</i>									
Ia	12	60	450	150	48	12	-	-	-
Ib	16	60	690	150	48	12	-	-	-
Ic	8	60	240	120	48	12	-	-	-
Id	20	60	900	180	48	12	-	-	-
Ie	24	60	1140	180	48	12	-	-	-
IIa	24	60	1140	180	48	12	LR – 1,0	1	-
IIb	24	60	1140	180	48	12	LR – 1,0	1	1
IIc	24	60	1140	180	48	12	LR – 1,0	1	1/3 ^a
IIIa	24	60	1140	180	48	12	Sp – 1,0	1	1/3 ^a
IIIb	24	60	1140	180	48	12	Sp – 2,0	1	-
<i>Efluente R₁</i>									
Ia	12	60	450	150	48	12	-	-	-
Ib	8	60	240	120	48	12	-	-	-
II	8	60	240	120	48	12	LR – 1,0	*	-
IIIa	8	60	240	120	48	12	LR – 1,0	1/3 ^a	1/3 ^b
IIIb	10	60	360	120	48	12	LR – 1,0	1/2 ^c	1/2 ^d
<i>Efluente R₂</i>									
IV	8	60	240	120	48	12	-	-	-
V	8	60	240	120	48	12	LR – 1,0	1/3 ^a	1/3 ^b

A – Alimentação; R – Reacção; S – Sedimentação; D – Descarga; P/P – Purga/Pausa;

LR – Lama Residual; Sp – Sepiolite;

^a Purga ou adição de 3 em 3 ciclos; ^b Purga de 3 em 3 ciclos, no ciclo anterior ao da adição; ^c Adição de 2 em 2 ciclos;

^d Purga de 2 em 2 ciclos, no ciclo anterior ao da adição; * apenas efectuada em 2 ciclos para se observar o efeito;

1.6. Testes Respirométricos

Em determinados ciclos, na fase de reacção, recolheram-se amostras de 5 mL (em duplicado) do licor misto contido no reactor e procedeu-se à realização de testes respirométricos usando um aparelho de medição equipado com dois eléctrodos de oxigénio (*YSI Incorporated 5300 Biological Oxygen* - Figura VII. 2). As amostras recolhidas foram introduzidas nas células respectivas e a percentagem de oxigénio dissolvido, relativamente à saturação, foi acompanhada ao longo do tempo. A conversão para concentração mássica teve em consideração a temperatura e a concentração de cloretos no efluente.



Figura VII. 2 – Equipamento utilizado nos testes respirométricos.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. Tratamento do Efluente D

O estudo do tratamento em SBR do efluente simulado com o corante directo foi dividido em três partes: I – tratamento biológico usando diferentes tempos de ciclo, II – tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual, usando diferentes frequências de purga; III – tratamento biológico combinado com adsorção na sepiolite (Tabela VII. 2).

2.1.1. Tratamento Biológico

Os resultados obtidos nos ensaios I, referentes ao tratamento biológico do efluente D segundo diferentes durações de cada ciclo, são apresentados graficamente na Figura VII. 3.

No arranque do reactor a concentração de SSV era de 1812 mg/L. Durante o primeiro ensaio (Ia), realizado durante 14 ciclos de 12 horas, verificou-se uma ligeira diminuição da concentração de biomassa, sendo o valor final de SSV cerca de 1,7 g/L e o valor médio 1657 mg/L. As elevadas eficiências de remoção de COT e de cor verificadas nos primeiros ciclos do ensaio devem-se meramente ao efeito de diluição do efluente pela água contida no inóculo introduzido no reactor. O estado pseudo-estacionário relativo ao ensaio Ia considerou-se atingido ao fim de 11 ciclos, verificando-se, até ao 14º ciclo, remoções médias de COT e de corante de 34 % e de 16 %, respectivamente.

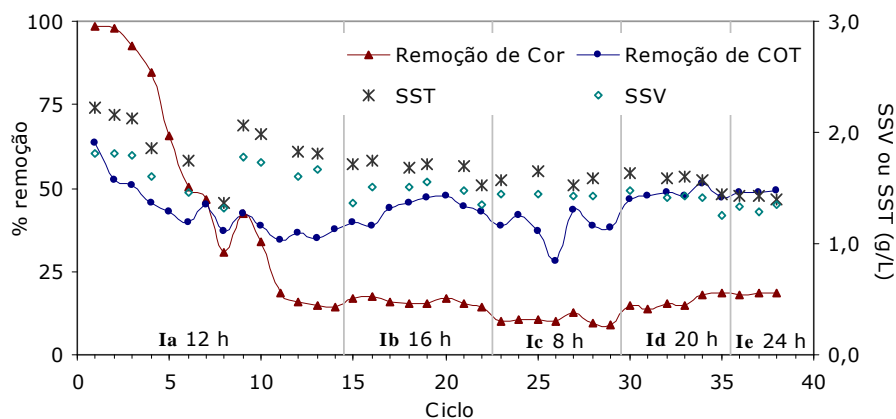


Figura VII. 3 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente D em SBR a operar em diferentes tempos de ciclo.

No ensaio Ib, com ciclos de 16 h (duração da fase de reacção de 11,5 h), a concentração de biomassa manteve-se praticamente constante (média de 1463 mg/L, desvio máximo absoluto relativamente à média de 90 mg/L), sendo no entanto ligeiramente inferior ao valor registado no ensaio Ia. Consideraram-se, neste caso, os ciclos 18 a 22 como os de estado pseudo-estacionário, registando-se uma remoção média de COT de 46 %, significativamente melhor que a obtida no ensaio Ia, e uma eficiência de remoção de cor praticamente igual à obtida nos ciclos de 12 h.

Relativamente ao ensaio Ic, os dados relativos aos ciclos 26 e 27 (Figura VII. 3) devem ser ignorados pelo facto de ter ocorrido um problema no arejamento do reactor (corte no fornecimento de ar comprimido). Nas condições em que foram realizados os restantes ciclos deste ensaio (reacção de 4 h e sedimentação de 2 h) obtiveram-se remoções médias de COT e de corante de 38 % e de 10 %, respectivamente. Para ciclos de 20 h (ensaio Id) e 24 h (ensaio Ie), as eficiências foram de 48 e 49 % para a remoção de COT e de 16 e 18 % para a remoção de cor, respectivamente.

Na Tabela VII. 3 encontram-se os resultados das análises químicas efectuadas às amostras compostas pelos efluentes tratados de cada ciclo e referentes a cada ensaio. A eficiência do tratamento relativamente a cada parâmetro é ainda apresentada na Figura VII. 4, em função da duração da fase de reacção.

Verifica-se, a partir dos resultados apresentados, que em geral, a eficiência aumenta com o tempo da fase de reacção, embora os dois primeiros ensaios não traduzam a tendência, manifestando uma diminuição da remoção de COT, CBO₅ e CQO com o aumento da duração da fase de reacção de 4 h para 7,5 h. Não parecendo haver mais nenhum motivo para explicar este comportamento, a adaptação da biomassa durante o primeiro ensaio (Ia) poderá justificar uma menor eficiência na remoção de matéria orgânica. Considerando as condições experimentais testadas e atendendo apenas à eficiência do tratamento, 24 h seria a duração óptima de cada ciclo. Numa perspectiva prática, há naturalmente que atender aos caudais a tratar e incluir esta variável na

otimização da operação do SBR. No tratamento de águas residuais industriais, os tempos de ciclos utilizados encontram-se geralmente na gama 4-24 h (USEPA, 1999). Na literatura, ciclos de 24 h surgem com grande frequência (Ong *et al.*, 2005; Mohan *et al.*, 2007; Sirianuntapiboon e Srisornsak, 2007) no tratamento de efluentes têxteis simulados (reação aeróbia de 19-23 h). Não se encontram, no entanto, estudos acerca do efeito da duração de cada ciclo sobre a eficiência do tratamento. Os ensaios aqui realizados mostram, que para o efluente em questão, o tempo óptimo de ciclo de 24 h pode ser reduzido para 16 h com garantia de uma perda mínima na eficiência.

Tabela VII. 3 – Valores médios dos parâmetros químicos analisados em amostras compostas de efluente D tratado.

Ensaio	Ciclos*	COT (mg/L)	CQO (mg O ₂ /L)	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	Remoção (%)			
						Corante	COT	CQO	CBO ₅
Ia	1-14 (11-14)	78,6	247	34	22	16	34	25	53
Ib	15-22 (18-22)	64,2	154	21	12	15	46	53	71
Ic	23-29	71,4	172	25	8	10	38	48	66
Id	30-35	60,3	139	20	16	16	48	58	73
Ie	36-38	57,1	158	15	14	18	49	52	79
IIb	43-46	26,6	76,8	6,9	58	60	77	77	91
IIc	47-55	26,0	66,9	4,5	48	69	79	80	94
IIIa	56-61	43,4	119	<4	20	62	64	64	>96
IIIb	62-64	32,7	89,9	<4	82	72	81	73	>96

* ciclos de operação (entre parêntesis indicam-se os ciclos considerados de estado pseudo-estacionário, cujos efluentes tratados foram usados para a composição das amostras analisadas)

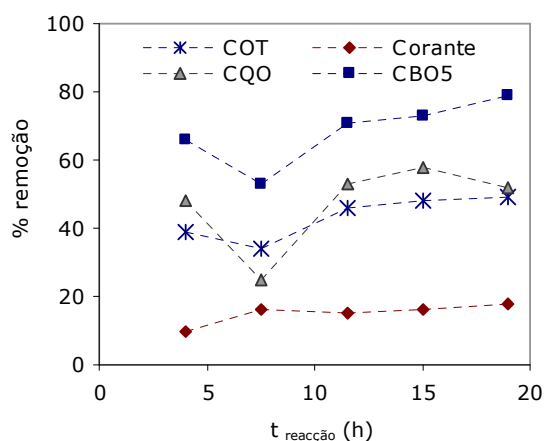


Figura VII. 4 – Eficiência do tratamento biológico do efluente D em função da duração da etapa de reacção.

Relativamente à biomassa, não houve necessidade de efectuar purga em nenhum dos ciclos destes ensaios. Os níveis de SST e de SSV permaneceram praticamente constantes entre os ensaios Ib e Ie, em virtude da baixa carga orgânica biodegradável contida no efluente. O facto do crescimento da biomassa ser nulo é vantajoso na medida em que evita a extracção de lamas em excesso. Outros autores (Sirianuntapboon *et al.*, 2007) referem também um crescimento efectivo nulo de biomassa no tratamento de efluentes têxteis reais em SBR.

Considerando os valores apresentados na Tabela VII. 3, relativos aos efluentes tratados nos ensaios Ia-Ie, verifica-se que o tratamento biológico do efluente D, em qualquer das condições testadas, é suficiente para garantir que os limites de descarga referentes aos parâmetros SST, CBO₅ e CQO são cumpridos.

Os valores de SST obtidos no efluente tratado, na gama 8-22 mg/L, não revelam nenhum tipo de relação com a duração da etapa de sedimentação (entre 2 e 3 h) sugerindo que 2 h será um tempo suficiente para que a biomassa sedimente. Os índices volumétricos da lama, IVL₃₀ e IVL_{inf}, foram determinados nos ensaios Ia (ciclo 13) e Ie (ciclo 37), encontrando-se os respectivos valores na Tabela VII. 4. Verifica-se, entre estes dois ciclos, uma diminuição do IVL₃₀ (de 219 para 167 mL/g) mas um aumento do IVL_{inf} (de 99 para 146 mL/g). Estes resultados indicam que a lama biológica do ciclo 13 ocupa um menor volume (quando sedimentada totalmente) que a do ciclo 37. Apresenta, no entanto, uma sedimentação mais lenta pois reduz ainda substancialmente (55 %) o seu volume depois de 30 min de sedimentação, comparativamente com uma redução de 13 % registada para a biomassa do ciclo 37.

O problema da descarga dos efluentes tratados nos ciclos dos ensaios I reside, tal como previsto, na cor (parâmetro de maior interesse para o presente estudo). Nenhuma das condições experimentais testadas no tratamento biológico permitiu obter um efluente que respeitasse a norma de descarga (cor invisível após diluição segundo um factor de 40 – Portaria nº 423/97), tal como se pode visualizar na Figura VII. 5. A remoção de cor obtida nos vários ensaios de tratamento biológico é reduzida, entre 10 e 18 %, podendo no entanto resultar de degradação biológica e/ou adsorção nos flocos biológicos. Segundo a informação dada pelo fornecedor do corante (Anexo A), a CBO₅ do Azul Directo 85 é de cerca de 25 mg/g, o que na concentração de corante presente no efluente D indica um máximo de 2,4 % de corante degradável por via biológica. A restante fracção de corante removido será portanto devida à adsorção nos flocos biológicos. Os resultados obtidos no ensaio Ia apontam para esta mesma conclusão. A elevada remoção de cor observada nos primeiros 10 ciclos não poderá ser apenas atribuída ao efeito de diluição induzido pela água contida no inóculo (praticamente incolor), pois este efeito deixa de ser significativo ao 4º-5º ciclo. As maiores eficiências de remoção de cor obtidas até o 10º ciclo resultam da adsorção do corante pelos flocos biológicos “frescos”. À medida que a operação prossegue, a remoção de cor tende a estabilizar num valor bastante inferior, como resultado da saturação dos flocos biológicos com corante. Sirianuntapboon *et al.* (2007) observaram alguma biodegradabilidade de corantes directos, mas confirmam a contribuição prevalecte da adsorção nos flocos biológicos para a eliminação de corante. Obtiveram eficiências de remoção de cor em torno de 80 % para efluentes simulados com

40 mg/L de corante, ureia, glicose e nutrientes e de 51 % para um efluente real, a um nível de SST de 2500 mg/L. Os resultados de remoção de cor obtidos para um corante azo Laranja (Ong *et al.*, 2005) são bastante inferiores: 15 % para uma concentração inicial de corante de 100 mg/L, valor mais próximo dos obtidos no presente trabalho.

Tabela VII. 4 – Índices volumétricos da lama, determinados em alguns ciclos de operação.

Ensaio	Ciclo	IVL ₃₀ (mL/g)	IVL _{inf} (mL/g)
Ia	13	219	99
Ie	37	167	146
IIb	46	30	28
IIC	47	27	24
IIIa	61	22	21



Figura VII. 5 – Fotografias do efluente D (diluição 1:40) antes e após tratamento segundo as condições experimentais de cada ensaio.

2.1.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual e Sepiolite

Os resultados obtidos no conjunto de ensaios designado por II (ciclos 39 a 55) encontram-se apresentados na Figura VII. 6. Estes ensaios consistiram em ciclos de 24 horas com adição diária de 5,0 g de lama residual (1,0 g/L), tendo-se variado o momento em que se executou a purga dos sólidos em excesso.

O primeiro ensaio (IIa) consistiu em três ciclos em que se fez a adição de adsorvente mas não se efectuou purga, tendo como objectivo, para além de observar o aumento na eficiência do processo, prover o reactor de uma certa quantidade de adsorvente, para evitar que pela purga fosse retirada uma parte significativa de biomassa. Observou-se um aumento de remoção de cor e de COT entre os ciclos 39 e 41, em virtude de, não havendo purga, o adsorvente adicionado no ciclo anterior contactar com uma concentração de corante mais elevada, apresentando ainda a capacidade de adsorver mais corante. Repare-se que é suposto que o adsorvente adicionado em cada ciclo entre em equilíbrio com a concentração de corante na fase líquida uma vez que, de acordo com os resultados apresentados no Capítulo VI, o equilíbrio se atinge ao fim de cerca de 10 horas.

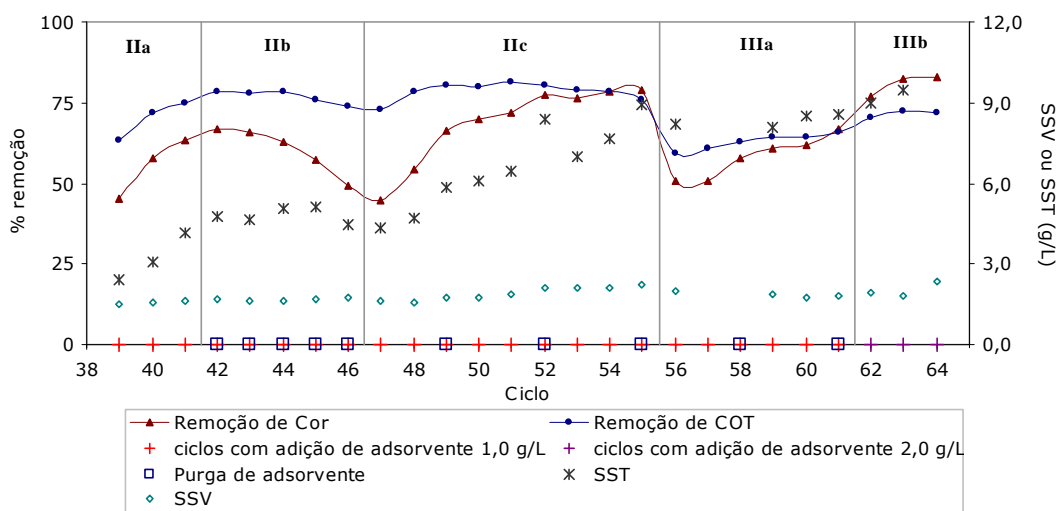


Figura VII. 6 – Resultados obtidos para o efluente D, nos ensaios II e III referentes ao tratamento biológico combinado com adsorção em materiais de baixo custo (lama residual e sepiolite).

No ensaio IIb (ciclos 42-46), efectuou-se uma purga diária de adsorvente de cerca de 5 g/ciclo, de modo a manter praticamente constante o nível de SST no reactor. Obteve-se assim, neste ensaio, uma concentração média de SST praticamente constante (4825 mg/L com um desvio padrão amostral de 409 mg/L). A eficiência de remoção de COT não apresentou grande variabilidade ao longo dos ciclos (74-78 %, sendo 77 % o valor médio). No que se refere à cor, observaram-se variações significativas ao longo do ensaio IIb (em termos de remoção, na gama 49-67 %, média de 60 %), atribuídas ao facto do sistema de purgas não favorecer a extracção do adsorvente com maior tempo de residência no reactor e, por isso, a remoção de cor depender da "idade" da lama residual.

O ensaio que se seguiu (IIc) consistiu na execução de 9 ciclos com adição diária de adsorvente e purga de três em três ciclos, sendo objectivo retirar cerca de 15 g/purga. Em termos práticos a purga não foi propriamente bem sucedida (sendo retirada uma menor quantidade de

sólidos que a desejada), tendo-se verificado uma certa acumulação de sólidos no reactor. No entanto, purgar apenas de 3 em 3 ciclos conduz a um melhor desempenho na operação do reactor. A remoção média de COT verificada neste ensaio foi de 79 %, tendo variado entre 73 e 81 %. Quanto à remoção de cor, nos primeiros 3 ciclos verifica-se um aumento de 45 para 78 %, estabilizando nos três últimos ciclos em torno deste último valor.

De acordo com o exposto na Tabela VII. 3, o tratamento biológico combinado com a adição de lama residual melhora também a eficiência da remoção de matéria biodegradável, verificando-se, nos ensaios I Ib e I Ic, remoções médias de 91 e 94 %, respectivamente. O aumento da remoção de CQO é também visível, passando de 52 % (tratamento biológico) para 77 % (I Ib) e 80 % (I Ic), correspondendo a uma melhoria de 51 %. Salienta-se que a melhoria do desempenho não se deve apenas à maior quantidade de corante removido, mas também à adsorção de outros compostos orgânicos pela lama residual (situação previsível, tendo por base os ensaios de adsorção de produtos auxiliares de tingimento apresentados na secção 5.2.3 do Capítulo V). Se for calculada, para cada ensaio, a diferença entre o COT total removido e o COT correspondente à redução da concentração de corante (1 mg de corante removido corresponde à eliminação de 0,204 mg de COT), obtêm-se os valores de 54, 80 e 81 mg/L, respectivamente para os ensaios I e, I Ib e I Ic. Estes valores indicam que a lama residual adsorve, para além de corante, outros compostos que no ensaio I e não foram degradados por via microbiológica.

Relativamente ao teor de SST no clarificado (Tabela VII. 3), verificam-se níveis mais elevados que nos ensaios I, embora ainda inferiores ao limite legal de descarga. Quanto à cor, os efluentes tratados segundo as condições dos ensaios I Ib e I Ic respeitam também o limite de descarga, tal como pode ser visualizado na Figura VII. 5. A adição da lama residual melhorou ainda as características de sedimentabilidade dos sólidos em suspensão (Tabela VII. 4). Nos vários trabalhos de Sirianuntapiboon (Sirianuntapiboon *et al.*, 2007; Sirianuntapiboon e Sansak, 2008), o autor explorou a utilização de carvão activado granular no tratamento de efluentes têxteis em SBR (designando o reactor por GAC-SBR), embora com um objectivo diferente do aqui proposto. No caso desses trabalhos, o GAC removia pouco significativamente a cor, sendo apenas vantajoso por actuar como meio para formação de bio-filmes, levando a uma maior concentração de biomassa no licor misto, a um aumento no número de bactérias nitrificantes e desnitrificantes e a uma melhoria nas características de sedimentabilidade da lama (Sirianuntapiboon *et al.*, 2007).

Nos ensaios subsequentes, utilizou-se a sepiolite como adsorvente. O ensaio IIIa decorreu segundo condições operatórias semelhantes ao I Ic, excepto no adsorvente utilizado. As purgas foram bem sucedidas (remoção de cerca de 15 g de sólidos por purga), sendo observado no licor misto um nível de sólidos praticamente constante. Nestas condições obtiveram-se remoções de cor, CQO e COT (Tabela VII. 3) inferiores às obtidas com a Lama Residual, embora consideravelmente superiores às obtidas por via exclusivamente biológica. No ensaio IIIb efectuaram-se apenas três ciclos sem purga, utilizando-se uma dosagem dupla de sepiolite (2,0 g/L). Nestas condições a eficiência do tratamento, no que se refere a eliminação de cor e matéria orgânica, ultrapassou o desempenho observado no ensaio I Ic, embora se tenha verificado um nível de SST no efluente

tratado superior ao limite de descarga de 60 mg/L. Em ambos os ensaios, IIIa e IIIb, e à semelhança do acima referido para I Ib e I Ic, a melhoria na remoção de COT não se deve apenas à eliminação de cor, mas também à remoção de outros compostos orgânicos: o COT removido não correspondente à eliminação de corante foi de 64 mg/L, no ensaio IIIa, e de 83 mg/L, no ensaio IIIb.

Nos ensaios IIIa (a partir do ciclo 58) e IIIb observou-se a formação de flocos de tamanho maior que o habitual, resultando da agregação da sepiolite com os flocos biológicos. Estes apresentaram características de sedimentabilidade excepcionais, facto facilmente observado a olho nu. Após 30 minutos de sedimentação, a variação do IVL foi de apenas 5 % (Tabela VII. 4), o que indica efectivamente uma rápida separação das fases. A velocidade inicial de sedimentação, estimada no ciclo 61 pela distância percorrida pela interface sólido/líquido em 30 s, reflecte também essa rapidez, tendo sido obtido o valor de 8,9 cm/min.

2.1.3. Testes Respirométricos

Foram realizados testes respirométricos utilizando amostras do licor misto retiradas do reactor biológico nos ciclos 13, 34, 46 e 64. As curvas de decaimento do oxigénio dissolvido em função do tempo podem ser visualizadas na Figura VII. 7. A velocidade de consumo do oxigénio foi determinada para cada caso e normalizada pelas concentrações de matéria orgânica (COT) e SSV no momento da amostragem. Os valores obtidos são apresentados na Tabela VII. 5.

Entre os ciclos 13 e 34 observou-se um aumento da actividade biológica, traduzida pela duplicação do valor da velocidade de consumo específico de oxigénio. Esta observação pode estar relacionada com o facto da biomassa não ter sido previamente aclimatada à água residual em questão, o que vai ao encontro do comportamento atrás referido, relativo ao menor desempenho do reactor no ensaio Ia comparativamente ao observado no ensaio Ic.

Os resultados obtidos nos ciclos 46 e 64 indicam uma menor actividade biológica na presença de adsorventes, especialmente no caso da lama residual. Foi já referido atrás que estes adsorventes eliminavam compostos que por via biológica não eram removidos. Os resultados aqui obtidos indiciam também a existência de adsorção (principalmente pela lama residual) de compostos biodegradáveis, sendo esta a hipótese apontada como justificativa para a diminuição do consumo específico de oxigénio.

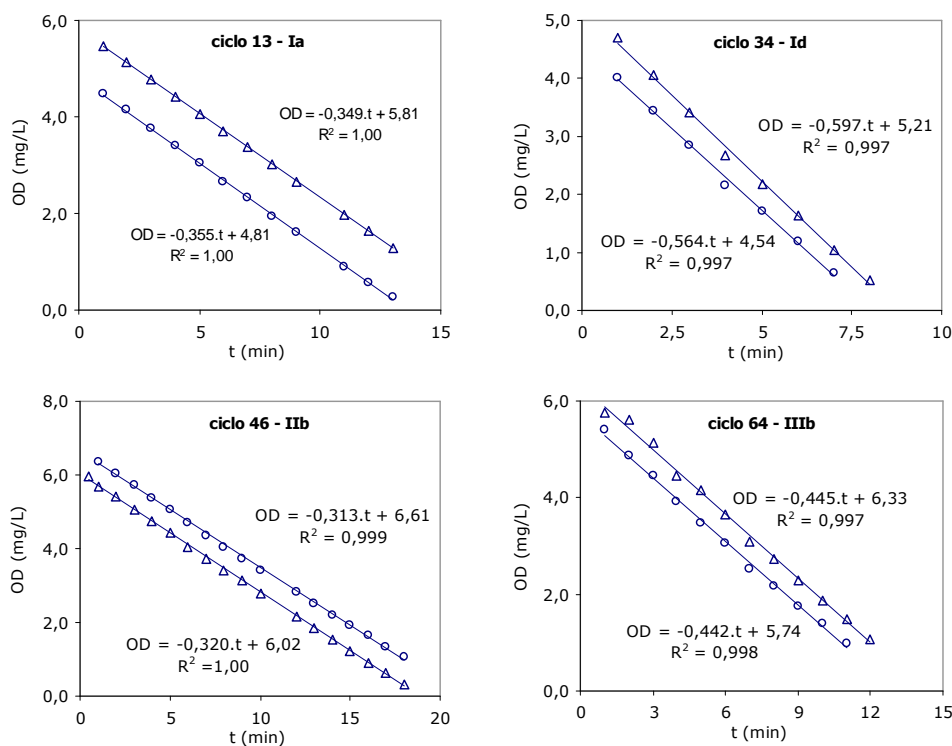


Figura VII. 7 – Decaimento da concentração de oxigénio dissolvido em função do tempo, observado nos testes respirométricos efectuados em vários ciclos de operação do SBR no tratamento do efluente D.

Tabela VII. 5 – Velocidades de consumo específico de oxigénio determinadas em diferentes ciclos de operação do SBR no tratamento do efluente D.

Ensaio – Ciclo	Ia-13	Id-34	IIb-46	IIIb-64
$k_{O_2} \cdot 10^6$ ($mg_{O_2} \cdot L / (min \cdot mg_{SSV} \cdot mg_{COT})$)	$2,04 \pm 0,12$	$4,25 \pm 0,17$	$2,76 \pm 0,04$	$3,87 \pm 0,02$

2.2. Tratamento do Efluente R₁

A tratabilidade do efluente R₁, contendo o corante reactivo, foi estudada através da realização dos ensaios I, referentes apenas a tratamento biológico, e II e III, relativos a tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual (condições operatórias na Tabela VII. 2).

2.2.1. Tratamento Biológico

Foram realizados dois ensaios de tratabilidade do efluente por via biológica, diferindo no tempo de ciclo utilizado (Ia – 12 horas; Ib – 8 horas). A Figura VII. 8 apresenta a evolução das

concentrações de SST e SSV no reactor biológico (medidas a meio da fase de reacção) e as remoções percentuais de COT e de cor, verificadas no decorrer destes ensaios. O facto de nos primeiros ciclos se ter obtido remoções de corante negativas advém da aclimação prévia da biomassa a uma concentração de corante superior. Relativamente ao ensaio Ia, o nível de sólidos no reactor manteve-se aproximadamente constante (cerca de 2,8 g/L de SST e 1,9 g/L de SSV), sem ter havido necessidade de purgas, registando-se assim, também neste caso, um crescimento efectivo nulo de biomassa. Entre os ciclos 8 e 12, embora se obtivessem eficiências consideráveis na remoção de matéria orgânica (38 % relativamente ao COT, mais de 87 % relativamente à CBO₅, 54 % relativamente à CQO), a descoloração foi nula (Tabela VII. 6). Utilizando um tempo de ciclo de 8 horas (ensaio Ib, 4 h de reacção e 2 h de sedimentação), os resultados obtidos são similares aos referidos para o tempo de ciclo de 12 h (Ia), embora se verifique uma ligeira melhoria quanto à remoção de COT (entre 36 e 45 %) e uma ligeira diminuição na remoção média de CQO (49 %).

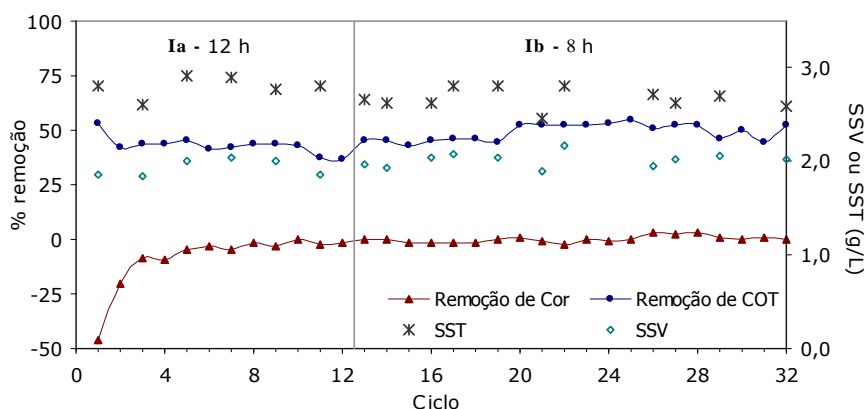


Figura VII. 8 – Resultados obtidos no tratamento biológico do efluente R₁ em SBR a operar em diferentes tempos de ciclo (12 h e 8 h).

Tabela VII. 6 – Valores médios dos parâmetros químicos analisados em amostras compostas de efluentes R₁ e R₂ tratados.

Ensaio	Ciclos*	COT (mg/L)	CQO (mg O ₂ /L)	CBO ₅ (mg O ₂ /L)	SST (mg/L)	Remoção (%)			
						Corante	COT	CQO	CBO ₅
Ia	1-12 (8-12)	50,6	109	<8	45	≈0	38	54	>87
Ib	13-32	47,9	122	<4	53	≈0	42	49	>93
IIIa	69-97	34,0	82,0	<4	62	21	58	66	>93
IIIb	99-104	30,0	80,6	<8	80	21	63	66	>87
IV	105-110 (106-110)	143	126	<8	44	≈0	21	62	>89
V	111-122	134	102	<8	48	10	26	69	>89

* ciclos de operação (entre parêntesis indicam-se os ciclos considerados de estado pseudo-estacionário, cujos efluentes tratados foram usados para a composição das amostras analisadas).

Os valores de CQO, de CBO₅ e de SST determinados nas amostras compostas dos efluentes tratados nas condições dos ensaios Ia e Ib respeitam as normas de descarga. Quanto à cor, o clarificado apresenta a mesma coloração que o efluente por tratar (remoção nula), sendo esta no entanto bastante ténue numa diluição de 40 vezes (Figura VII. 9). A remoção biológica de corantes de antraquinona, como é o caso do Azul Reactivo 19, embora limitada por via aeróbia, é referida como sendo devida à adsorção nos flocos biológicos (Panswad e Luangdilok, 2000). No presente estudo, a ineficácia total na remoção de cor invalida a ocorrência deste e de outro qualquer mecanismo de remoção biológica. É possível que a presença de outros compostos como os agentes auxiliares diminua a já limitada capacidade da biomassa adsorver o corante. Outros autores (Rodrigues, 2007) referem no entanto descolorações significativas num efluente contendo corantes reactivos, através de tratamento em SBR segundo ciclos de 12 h (6 horas de reacção). Obtiveram remoções de absorvância significativas (em torno de 64 %), embora reduzidas eficiências na redução de COT e de CBO₅ (29 e 36 % respectivamente).

Atendendo aos resultados obtidos neste trabalho, o tempo de ciclo seleccionado para operação futura do SBR foi de 8 horas.

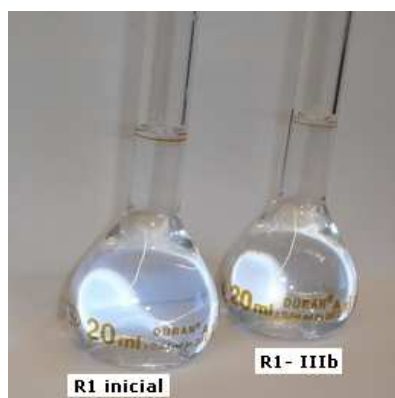


Figura VII. 9 – Fotografias do efluente R₁ antes e após tratamento no ensaio IIIb – diluição 1:40.

2.2.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual

O estudo do tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual iniciou-se pelo ensaio II, realizado com o objectivo de acompanhar o efeito que a adição de adsorvente num determinado ciclo apresentava nos resultados obtidos nos ciclos subsequentes. Assim, procedeu-se à adição de lama residual (1,0 g/L) nos ciclos 33 e 49. O efeito da adição de adsorvente é naturalmente positivo para a remoção de cor e de COT, sendo notório durante cerca de três ciclos após o ciclo da adição (Figura VII. 10). Nos dois ciclos em que houve adição de adsorvente, a remoção de cor atingiu 29 e 24 % e a de COT, 61 e 57 %. Deixando-se de verificar o efeito das adições de adsorvente (nos ciclos 38-48 e 53-68) os resultados obtidos no que se refere à remoção

de COT são similares, muito ligeiramente superiores, aos obtidos nos ensaios I. Estes resultados, bem como os níveis de SSV determinados ao longo do ensaio, indiciam que a presença de lama residual não teve um efeito nefasto sobre a actividade microbiana. De facto, o zinco, ferro e outros metais que são lixiviados do adsorvente podem servir de micronutrientes para a biomassa.

Partiu-se, portanto, para a operação do SBR nas condições relativas ao ensaio IIIa, correspondendo a 8 horas de tempo de ciclo, adição de lama residual (1,0 g/L) num em cada três ciclos e purga nos ciclos anteriores aos da adição. Os ciclos 87 e 88 foram uma excepção a esse funcionamento, devido a ter ocorrido um problema no computador e o reactor ter ficado várias horas em sedimentação. Os resultados obtidos nesses dois ciclos devem ser ignorados. O ciclo 98 foi um ciclo de "pausa", em que se deixou o reactor operar sem adição de adsorvente.

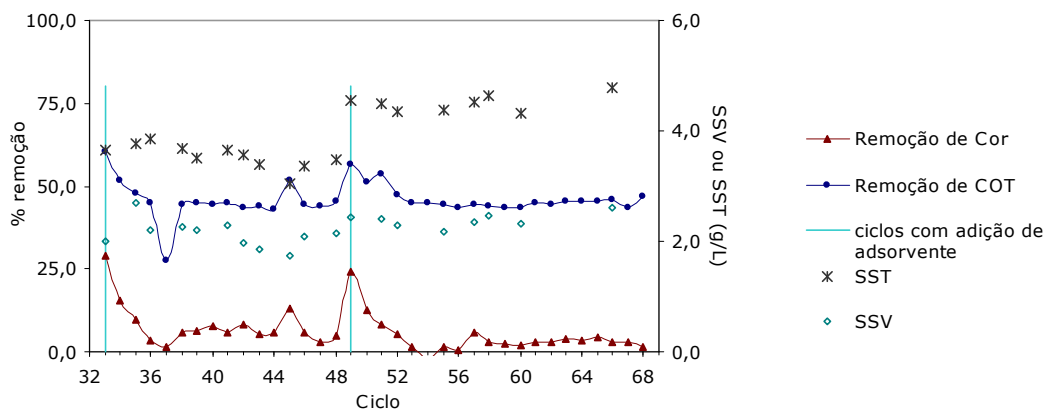


Figura VII. 10 – Resultados obtidos para o efluente R₁, no ensaio II referente ao tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.

Segundo o modo de operação IIIa (Figura VII. 11) verifica-se um aumento notório da eficiência do processo relativamente ao modo de operação por via exclusivamente biológica. A remoção percentual média da cor foi de 21 % e a de COT, de 58 % (Tabela VII. 6). Nos ciclos em que houve adição de adsorvente, a remoção média registada para a cor foi de 34 %. Mesmo com a adição de adsorvente, a descoloração é bastante limitada, embora seja suficiente para a descarga do efluente tratado, uma vez que o próprio efluente inicial, diluído 40 vezes, já apresentava coloração quase invisível (Figura VII. 9). Neste ensaio atingiu-se ainda uma eficiência de remoção de CQO de 66 %, significativamente superior à obtida por via biológica. O valor médio de SST obtido no efluente tratado excede, no entanto, o limite de 60 mg/L imposto para a descarga, pelo que nesta operação deveria aumentar-se o tempo da fase de sedimentação.

Pretendia-se, neste ensaio, obter um teor constante de sólidos suspensos no reactor, retirando cerca 5 g de sólidos por purga. Até ao ciclo 80, a quantidade de sólidos retirada em cada

purga ficou aquém do valor pretendido, sendo apenas conseguida nos ciclos posteriores. De qualquer modo, nem mesmo nestes se verifica uma concentração de SST constante, em resultado da agitação no reactor não ser perfeita e do erro associado à respectiva determinação. Os valores medidos são no entanto representados pela média de 6,5 g/L (desvio padrão amostral de 0,5 g/L). No que se refere a SSV, a média é de 2,5 g/L e o desvio padrão de 0,2 g/L.

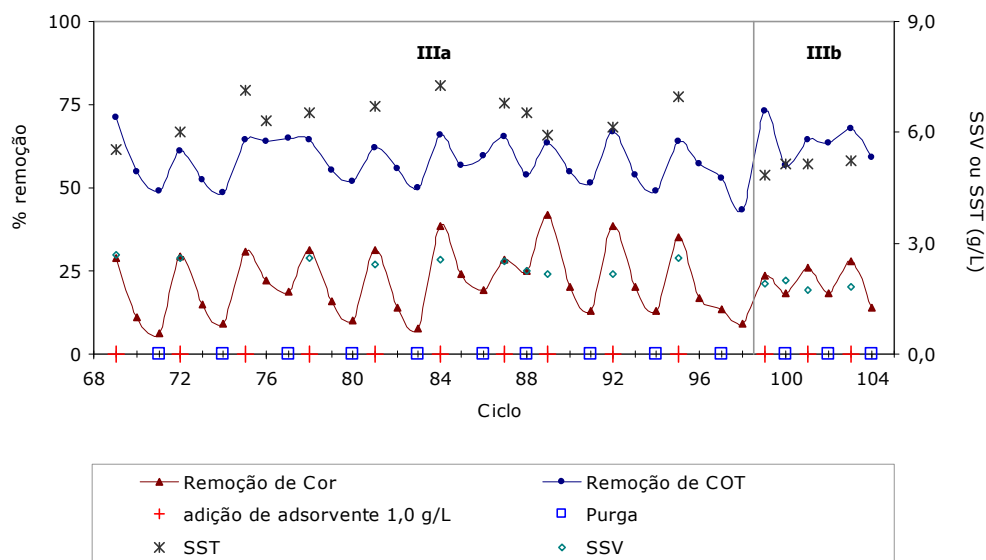


Figura VII. 11 – Resultados obtidos para o efluente R₁, nos ensaios III referentes ao tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.

O ensaio seguinte (IIIb) consistiu na execução de ciclos de 10 horas com adição de adsorvente num de cada dois ciclos e purga no ciclo anterior ao da adição. Segundo estas condições de operação, a remoção média da cor e de CQO mantêm-se iguais às obtidas no ensaio IIIa, embora se verifique uma ligeira melhoria na remoção de COT (63 %). A variação de eficiência entre os ciclos com e sem adição de adsorvente é menor do que em IIIa, o que pode ser vantajoso, embora com a desvantagem do volume diário tratado ser 20 % inferior. O outro aspecto negativo deste modo de operação é a concentração de SST no clarificado, 80 mg/L, que excede significativamente o valor limite de emissão (60 mg/L).

2.3. Tratamento do Efluente R₂

A tratabilidade do efluente R₂ foi estudada através dos ensaios IV e V, em ciclos de operação de 8h. Este efluente tem uma carga orgânica bastante superior ao efluente R₁ (em termos de CQO e COT), embora em termos de CBO₅ a diferença seja menos significativa.

2.3.1. Tratamento Biológico

Os resultados obtidos no ensaio IV, relativos ao tratamento biológico do efluente R₂, constam da Figura VII. 12 e da Tabela VII. 6. À semelhança do que foi referido na secção 2.3.1, estes resultados revelam também uma total ineficácia quanto à remoção da cor. A percentagem média de remoção de COT (21%, desprezando o resultado do ciclo 105) foi também bastante reduzida, embora em termos de CQO (62 %) e CBO₅ (>89%) as remoções sejam consideráveis. A remoção média de COT, neste ensaio, foi de 38 mg/L, superior aos valores obtidos em Ia e Ib (31 e 34 mg/L, respectivamente), sugerindo que para além dos compostos removidos no efluente R₁, parte do agente oxidante contido em R₂ foi também biologicamente removido no ensaio IV.

O estudo da tratabilidade deste efluente limitou-se a uma única duração de ciclo (8 h), embora neste caso, atendendo à maior carga orgânica do efluente, o aumento deste parâmetro pudesse ter sido favorável. À excepção da cor, os restantes parâmetros apresentam valores que permitem a descarga do efluente.

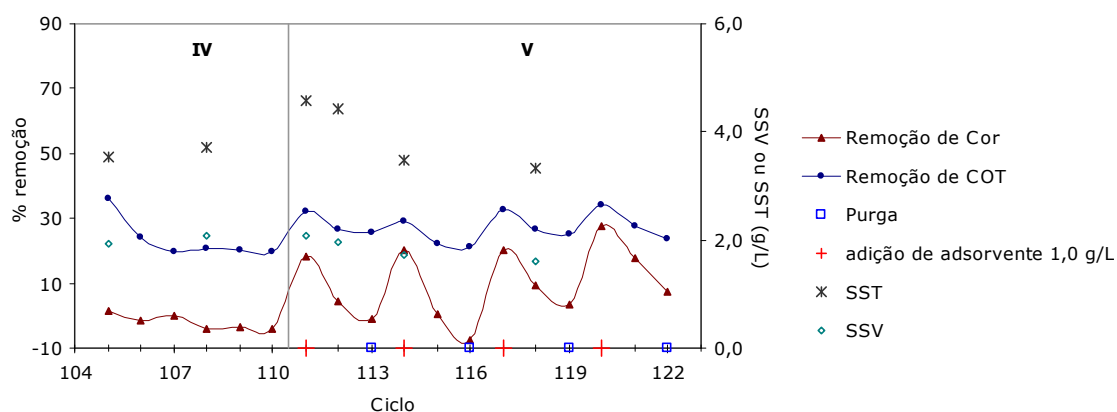


Figura VII. 12 – Resultados obtidos para o efluente R₂, no ensaio IV, referente a tratamento biológico, e no ensaio V, referente a tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual.

2.3.2. Tratamento Biológico combinado com Adsorção na Lama Residual

O ensaio V foi efectuado nas mesmas condições do ensaio IIIa mas utilizando o efluente R₂. Os resultados obtidos, no que se refere à eliminação de cor e de COT, são apresentados na Figura VII. 12. Neste ensaio a remoção de cor foi ainda mais limitada (0-28 %, em média 10 %) que a verificada nos ensaios III. De acordo com os resultados apresentados no Capítulo V, a presença do agente oxidante na solução aquosa reduz a capacidade de adsorção de corante por parte da lama residual, motivo que poderá justificar o decréscimo aqui observado. No que se refere ao COT e à CQO, entre os ensaios IV e V, verificou-se um ligeiro aumento das eficiências, de 21 para 26 % e de 62 para 69 %, respectivamente.

À semelhança do verificado no tratamento do efluente D (contendo o corante directo), também neste caso se verifica um aumento da remoção de COT pela presença de adsorvente, que não é exclusivamente devido à remoção de cor.

Capítulo VIII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

1. CONCLUSÕES

Os materiais argilosos, em especial a argila bentonítica, apresentaram elevadas capacidades de permuta catiónica, propriedade que demonstrou ser determinante na adsorção do corante Vermelho Básico 46. A retenção deste corante pela argila bentonítica e pela sepiolite ocorreu em extensão considerável em toda a gama de pH, sendo ainda favorecida quando se atinge e excede o pH no ponto de carga protónica zero (cerca de 9-10). Estes materiais argilosos são compostos por espécies mineralógicas diferentes. A sepiolite utilizada apresenta uma pureza mineralógica de 78 %. A argila bentonítica é composta por vários minerais, sendo o seu conteúdo em montmorilonite de 49 %. A porosidade e área específica (medida por via seca) da sepiolite são bastante superiores às obtidas para a argila bentonítica. Estas diferenças, bem como outras de natureza química, nomeadamente a existência de grupos silanol à superfície da sepiolite, repercutiram-se num comportamento diferente na adsorção do corante aniónico Azul Directo 85, para o qual a sepiolite mostrou ter uma capacidade de adsorção considerável (232 mg/g, a 25 °C e pH inicial 7). O pH é, neste caso, um factor de extrema importância para a quantidade adsorvida, podendo esta, em determinadas condições, variar entre um valor praticamente nulo (a pH 10) e 249 mg/g (a pH inicial 3,5).

A lama residual contendo hidróxidos metálicos, mostrou ser um material interessante para a adsorção de corantes têxteis, sendo eficaz na remoção de corantes aniónicos. O pH_{ZPC} determinado

para este material foi de 7,0. A fim de evitar quantidades consideráveis de metais lixiviados a partir da lama residual (principalmente zinco), a gama de pH 5-10 é a recomendada para aplicação. No caso dos corantes estudados dos tipos reactivo, ácido e directo, a pH 7 e a 25 °C, as capacidades máximas de adsorção indicadas pelo Modelo de Langmuir foram de 100, 200 e 339 mg/g, respectivamente. O pH mostrou, também nestes casos, ter um efeito significativo, sendo o seu aumento desfavorável para a extensão da adsorção. Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção realizados para estes sistemas apontam a permuta iónica como o mecanismo envolvido na adsorção. Embora se tenham obtido valores consideráveis na adsorção do corante Azul Reactivo 19 (classe antraquinona) pela lama residual, os corantes Vermelho Reactivo 180 e Laranja Reactivo 107 (ambos da classe azo) apresentaram retenções limitadas a 26 e 29 mg/g, respectivamente. Verificou-se que a presença destes corantes em solução exerce um certo efeito desfavorável sobre a adsorção do corante Azul.

As capacidades de adsorção apresentadas neste trabalho são em geral razoáveis quando comparadas com outros materiais de baixo-custo ou até mesmo com carvões activados comerciais. Contudo, a presença de sais e de outros produtos auxiliares de tingimento, normalmente usados nos processos industriais, reduzem de forma significativa as capacidades de adsorção obtidas a partir de soluções aquosas "puras" de corante. No caso do tingimento com corantes reactivos, o carbonato de sódio mostrou ser o componente que prejudica em maior extensão a remoção da cor, sendo também significativo o efeito dos agentes auxiliares e, em menor extensão, o efeito da presença de cloreto de sódio. No caso dos efluentes simulados com o corante directo, o efeito prejudicial mais significativo foi o dos produtos auxiliares de tingimento.

O estudo cinético efectuado indicou tempos de equilíbrio numa gama alargada, desde algumas horas até 1-2 semanas, dependendo do sistema corante/adsorvente em questão e das condições utilizadas. A utilização de um efluente real simulado preparado com os corantes em estudo (Azul Directo 85 ou Azul Reactivo 19) reduziu muito significativamente o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, sendo também reduzida a quantidade máxima adsorvida. De uma forma geral, os resultados experimentais foram bem descritos pelo modelo de pseudo-2ª ordem. A difusão no sólido foi o mecanismo identificado como determinante da resistência interna à transferência de massa.

Os ensaios de tratabilidade dos efluentes simulados por via biológica em SBR permitiram obter remoções consideráveis de matéria orgânica, mas mostraram-se ineficazes quanto à remoção de cor, principalmente quando se tratou do corante reactivo, para o qual a descoloração foi nula. O parâmetro relativo à cor foi efectivamente o único que não cumpriu o limite imposto pela legislação relativa à descarga dos efluentes. Operando em regime de tratamento biológico combinado com adsorção na lama residual ou na sepiolite, conseguiram-se importantes melhorias no desempenho do reactor, traduzidas na qualidade do efluente tratado. No caso do efluente contendo o corante directo atingiram-se, através do tratamento biológico combinado com adsorção, remoções médias de cor de 60-72 %, nas condições experimentais testadas, suficientes para garantir o cumprimento dos limites legais de descarga, sendo também conseguidas reduções quase totais (superiores a 91 %) de

matéria orgânica biodegradável. No caso dos efluentes simulados com o corante reactivo, a adição de lama residual melhorou também a eficiência do tratamento. Obteve-se uma remoção de cor bastante limitada (em valor médio, para cada ensaio, não ultrapassou 21 %), embora suficiente para que, numa diluição de 40 vezes (conforme disposição legal), a cor da solução fosse praticamente invisível. No modo de tratamento biológico combinado com adsorção deve dar-se atenção à etapa de sedimentação, pois o nível de SST no efluente tratado aumenta comparativamente à via biológica e eventualmente pode ultrapassar o limite legal (60 mg/L).

2. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Propõem-se a seguir algumas linhas de desenvolvimento do trabalho realizado.

2.1. Caracterização dos Adsorventes

- Caracterização ácido-base dos grupos superficiais ionizáveis, através de titulação potenciométrica, de modo a ser possível, com maior rigor, relacionar a extensão da adsorção com o pH e identificar os grupos envolvidos na adsorção;
- Determinação de espectros de infravermelho dos adsorventes saturados com corante, em diferentes condições, de modo a identificar os grupos relevantes para a adsorção.

2.2. Equilíbrio de Adsorção

- Estudo mais aprofundado acerca do efeito da presença de sais e de auxiliares de tingimento no equilíbrio de adsorção, designadamente: avaliar esse efeito na adsorção de corantes ácidos e básicos (não estudados neste trabalho); utilizar concentrações variáveis de cada produto auxiliar; usar um efluente de uma tinturaria têxtil;
- Estudo do equilíbrio multi-componente usando misturas de corantes de outros tipos; sugere-se também testar a adsorção em soluções que envolvam mistura de corantes aniônicos e catiónicos, o que pode ser de particular interesse.

2.3. Tratabilidade em SBR

Atendendo ao nível exploratório do trabalho apresentado no Capítulo VII, há ainda muitas questões a esclarecer. Tendo em conta os resultados já obtidos, sugere-se:

- Avaliar o efeito da adição de glicose (ou uma fonte de carbono alternativa) aos efluentes a tratar, dada a existência de estudos que referem esta possibilidade como vantajosa;
- Estudar a cinética da degradação biológica;
- No modo de operação de tratamento biológico combinado com adsorção em materiais de baixo-custo, estudar o efeito de factores como o tempo de ciclo e a duração de cada uma das etapas. Os tempos das etapas de enchimento, sedimentação e descarga não foram aqui explorados, embora possam apresentar interesse, por corresponderem a tempos em que o reactor permanece em regime anóxico. A duração da fase de sedimentação deverá ser ainda melhor estudada, no sentido de averiguar a possibilidade de reduzir o teor de SST nos efluentes tratados;
- Estudar a tratabilidade de efluentes reais;
- Determinar dados de equilíbrio de adsorção, usando estes materiais de baixo-custo e efluentes têxteis tratados em SBR por via exclusivamente biológica, a fim de se avaliar se após a remoção de certos compostos, a extensão da adsorção fica prejudicada de forma menos significativa.

2.4. Outras sugestões de âmbito geral

▪ Foram já referidos algumas sugestões de trabalho no que se refere à aplicação de argilas (sepiolite e bentonite) como adsorventes de corantes, pois ainda existem efectivamente aspectos a esclarecer. Atendendo no entanto ao objectivo principal, a procura de um adsorvente de baixo-custo efectivo, a continuidade do trabalho com sistemas corante/argila deve ter em atenção que: (i) na sua forma natural, as argilas apresentam pouca versatilidade relativamente aos tipos de corantes para os quais são bons adsorventes e (ii) os tratamentos que são referidos na literatura e que melhoram as capacidades de adsorção põem em causa o baixo-custo pretendido, devendo dar-se atenção à relação custo-benefício.

▪ As lamas residuais contendo hidróxidos metálicos são materiais que se apresentam promissores para a remoção de cor de efluentes têxteis, sendo no entanto necessário atender à possibilidade da lixiviação de metais. Sugere-se dar continuidade ao estudo da aplicação deste tipo de resíduos pela utilização de lamas com diferentes proveniências e composições, a fim de se esclarecer se estes são factores importantes para o processo de adsorção. Sugere-se, particularmente, estudar a aplicação destas lamas na forma de materiais compósitos, obtidos por imobilização das partículas em polímeros, no sentido de, por um lado, limitar a lixiviação de metais e, por outro, possibilitar a utilização deste adsorvente numa coluna de leito fixo.

REFERÊNCIAS

- Abrahart, E. N. (1977), **Dyes and their intermediates** (2ª Edição). London: Edward Arnold.
- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E. e Mehranian, M. (2005), **Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation**. *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3), 187-195.
- Ahmed, M. N. e Ram, R. N. (1992), **Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent**. *Environmental Pollution*, 77 (1), 79-86.
- Akmil-Basar, C., Onal, Y., Kilicer, T. e Eren, D. (2005), **Adsorptions of high concentration malachite green by two activated carbons having different porous structures**. *Journal of Hazardous Materials*, 127 (1-3), 73-80.
- Aksu, Z. (2001), **Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by C. vulgaris in a batch system: effect of temperature**. *Separation and Purification Technology*, 21(3),285-294.
- Akyuz, S. e Akyuz, T. (2004), **FT-IR spectra of natural loughlinitite (Na-sepiolite) and adsorption of pyrimidine on loughlinitite**. *Journal of Molecular Structure*, 705 (1-3), 147-151.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H. e Walker, G. M. (2008), **Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon**. *Dyes and Pigments*, 77 (1), 16-23.
- Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J. e Ahmad, M. N. (2000), **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent**. *Water Research*, 34 (3), 927-935.
- Al-Duri, B. e Mckay, G. (1991), **Prediction of Binary-System for Kinetics of Batch Adsorption Using Basic-Dyes onto Activated Carbon**. *Chemical Engineering Science*, 46 (1), 193-204.
- Al-Futaisi, A., Jamrah, A. e Ai-Hanai, R. (2007), **Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite**. *Desalination*, 214 (1-3), 327-342.
- Al-Ghouti, M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M. e Allen, S. (2005), **Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (1), 6-13.
- Aliakbarian, B., De Faveri, D., Converti, A. e Perego, P. (2008), **Optimisation of olive oil extraction by means of enzyme processing aids using response surface methodology**. *Biochemical Engineering Journal*, 42 (1), 34-40.
- Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbas, O. e Dogan, M. (2005a), **Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite**. *Dyes and Pigments*, 65 (3), 251-259.
- Alkan, M., Demirbas, O. e Dogan, M. (2007), **Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. Microporous and Mesoporous Materials**, 101 (3), 388-396.
- Alkan, M., Demirbas, O., Celikcapa, S. e Dogan, M. (2004), **Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. Journal of Hazardous Materials**, 116 (1-2), 135-145.
- Alkan, M., Dogan, M., Turhan, Y., Demirbas, O. e Turan, P. (2008), **Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions**. *Chemical Engineering Journal*, 139 (2), 213-223.
- Alkan, M., Tekin, G. e Namli, H. (2005b), **FTIR and zeta potential measurements of sepiolite treated with some organosilanes**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 84 (1-3), 75-83.
- Allen, S. J. e Koumanova, B. (2005), **Decolourisation of water/wastewater using adsorption (review)**. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40 (3), 175-192.
- Ammann, L. (2003), **Cation Exchange adsorption on clays and minerals**. Tese de Doutorado, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Christian-Albrechts-Universitat, Kiel.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. e Marotta, R. (1999), **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. *Catalysis Today*, 53 (1), 51-59.
- Anliker, R., Clarke, E. A. e Moser, P. (1981), **Use of the Partition-Coefficient as an Indicator of Bioaccumulation Tendency of Dyestuffs in Fish**. *Chemosphere*, 10 (3), 263-274.

- Annadurai, G., Juang, R. S. e Lee, D. J. (2002a), **Factorial design analysis for adsorption of dye on activated carbon beads incorporated with calcium alginate**. *Advances in Environmental Research*, 6 (2), 191-198.
- Annadurai, G., Juang, R. S. e Lee, D. J. (2002b), **Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions**. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (3), 263-274.
- Annadurai, G., Ling, L. Y. e Lee, J. F. (2008), **Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis**. *Journal of Hazardous Materials*, 152 (1), 337-346.
- APHA/AWWA/WEF (1998), **Standard methods for the examination of water and wastewater** (18ª Edição). Washington, DC: American Public Health Association (APHA).
- Arami, M., Limaee, N. Y., Mahmoodi, N. M. e Tabrizi, N. S. (2005), **Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2), 371-376.
- Araújo, M. e Castro, E. M. (1984), **Manual de Engenharia Têxtil, volume II**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Armagan, B., Turan, M. e Celik, M. S. (2004), **Equilibrium studies on the adsorption of reactive azo dyes into zeolite**. *Desalination*, 170 (1), 33-39.
- ASTM (1973), **Annual Book of ASTM standards – part 23**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.
- ATP – Associação Têxtil e Vestuário de Portugal, <http://www.atp.pt/gca/?id=5> (acedido em 24/06/2008)
- Atun, G., Hisarli, G., Sheldrick, W. S. e Muhler, M. (2003), **Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 261 (1), 32-39.
- Avena, M. J. e De Pauli, C. P. (1998), **Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202 (1), 195-204.
- Avena, M., Valenti, L. E., Pfaffen, V. e de Pauli, C. P. (2001), **Methylene Blue dimerization does not interfere in surface-area measurements of kaolinite and soils**. *Clays and Clay Minerals*, 49 168-173.
- Bagreev, A., Bashkova, S., Locke, D. C. e Bandosz, T. J. (2001), **Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide**. *Environmental Science & Technology*, 35 (7), 1537-1543.
- Bansal, R. C., Donnet, J. B. e Stoeckli, F. (1988), **Active Carbon**. New York: Marcel Decker.
- Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Ramamurthi, V. e Sivanesan, S. (2006), **Equilibrium studies for the adsorption of acid dye onto modified hectorite**. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 989-992.
- Batzias, F. A. e Sidiras, D. K. (2004), **Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems**. *Journal of Hazardous Materials*, 114 (1-3), 167-174.
- Batzias, F. A. e Sidiras, D. K. (2007a), **Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems**. *Bioresource Technology*, 98 (6), 1208-1217.
- Batzias, F. A. e Sidiras, D. K. (2007b), **Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH**. *Journal of Hazardous Materials*, 141 (3), 668-679.
- Batzias, F. A. e Sidiras, D. K. (2007c), **Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems**. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (1), 8-17.
- Bergaya, F. e Vayer, M. (1997), **CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex**. *Applied Clay Science*, 12 (3), 275-280.
- Bernet, N., Delgenes, N., Akunna, J. C., Delgenes, J. P. e Moletta, R. (2000), **Combined anaerobic-aerobic sbr for the treatment of piggy wastewater**. *Water Research*, 34 (2), 611-619.
- Bilgic, C. (2005), **Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281 (1), 33-38.
- Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N. e Derriche, Z. (2006), **Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite**. *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 154-161.

- Box, G. E. P. e Behnken, D. W. (1960), **Some new three level designs for the study of quantitative variables**. *Technometrics*, 2 455-475.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W. e Myers Jr., L. S. (1947), **The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics**. *Journal of American Chemical Society*, 69 2836-2848.
- Brás, I. P. L. (2005), **Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de Pentaclorofenol de águas contaminadas**. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Brauner, K. e Preisinger, A. (1956), **Struktur und Entstehung des sepioliths**. *Tschermarks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 6 120-140.
- Brown, D. e Laboureur, P. (1983), **The degradation of dyestuffs: Part I - primary biodegradation under anaerobic conditions**. *Chemosphere*, 12 (3), 397-404.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. e Teller, E. (1938), **Adsorption of gases in multimolecular layers**. *Journal of the American Chemical Society*, 60 309-319.
- Bulut, E., Özacar, M. e Sengil, I. A. (2008), **Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design**. *Microporous and Mesoporous Materials*, In Press, Corrected Proof
- Bulut, Y., Gozubenli, N. e Aydin, H. (2007), **Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells**. *Journal of Hazardous Materials*, 144 (1-2), 300-306.
- Butler, J. A. V. e Ockrent, C. (1930), **Studies in Electrocapillarity. Part III. The Surface Tensions of Solutions Containing Two Surface-Active Solutes**. *Journal of Physical Chemistry*, 34 2841-2845.
- Calvo, L. F., Otero, M., Moran, A. e Garcia, A. I. (2001), **Upgrading sewage sludges for adsorbent preparation by different treatments**. *Bioresource Technology*, 80 (2), 143-148.
- Carliell, C. M., J., B. S., Naidoo, N. e Buckley, C. A. (1995), **Microbial decolorisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions**. *Water SA*, 21 (1), 61-69.
- Chiang, P. C. e You, J. H. (1987), **Use of Sewage-Sludge for Manufacturing Adsorbents**. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65 (6), 922-927.
- Chinwetkitvanich, S., Tuntoolvest, M. e Panswad, T. (2000), **Anaerobic decolorization of reactive dye bath effluent by a two-stage UASB system with Tapioca as a co-substrate**. *Water Research*, 34 (8), 2223-2232.
- Chiou, M. S. e Li, H. Y. (2003), **Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads**. *Chemosphere*, 50 (8), 1095-1105.
- Chiou, M. S., Ho, P. Y. e Li, H. Y. (2004), **Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads**. *Dyes and Pigments*, 60 (1), 69-84.
- Choy, K. K. H., Porter, J. F. e McKay, G. (2000), **Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto Activated Carbon**. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45 (4), 575-584.
- Choy, K. K. H., Porter, J. F. e McKay, G. (2001), **A film-pore-surface diffusion model for the adsorption of acid dyes on activated carbon**. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 7 (4), 305-317.
- Choy, K. K. H., Porter, J. F. e McKay, G. (2004), **Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from wastewater onto carbon**. *Chemical Engineering Journal*, 103 (1-3), 133-145.
- Churchley, J. H. (1995), **The water company's view**. In *Colour in Dyehouse Effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 31-43.
- Cicek, F., Ozer, D., Ozer, A. e Ozer, A. (2007), **Low cost removal of reactive dyes using wheat bran**. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1-2), 408-416.
- Clarke, E. A. e Anliker, R. (1984), **Safety in use of organic colorants: health and safety aspects**. *Review of Progress in Coloration*, 14 84-89.
- Comissão das Comunidades Europeias (2003). **O futuro do sector dos têxteis e do Vestuário na União Europeia alargada**. Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões, Bruxelas, Outubro de 2003.

Cornejo, J. e Hermosin, M. C. (1988), **Structural alteration of sepiolite by dry grinding**. Clay Minerals, 23 391-398.

Crank, J. (1975), **The mathematics of Diffusion** (2ª Edição). Oxford: Clarendon.

Crini, G. (2005), **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Progress in Polymer Science, 30 (1), 38-70.

Crini, G. (2006), **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review**. Bioresource Technology, 97 (9), 1061-1085.

Crini, G. e Badot, P. M. (2008), **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature**. Progress in Polymer Science, 33 (4), 399-447.

Cunha, P. M. e Reis, R. P. (1985), **A sedimentologia numa sucessão aluvial intra-cratónica. O Terciário arcósico do sector sudeste da bacia de Sarzedas (Beira Baixa - Portugal)**. Memórias e Notícias. Universidade de Coimbra, 100 173-191.

Decreto-Lei n.º 236/98, Diário da República – I Série-A n.º 116, 1 de Agosto de 1998.

Demirbas, E., Kobya, M. e Sulak, M. T. (2008), **Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon**. Bioresource Technology, 99 (13), 5368-5373.

Dhaouadi, H. e M'Henni, F. (2008), **Textile mill effluent decolorization using crude dehydrated sewage sludge**. Chemical Engineering Journal, 138 (1-3), 111-119.

Dias, J. M. e Prates, S. (1993), **As paligorskites do bordo NW da bacia portuguesa do Tejo**. Bol. Soc. Esp. Mineralogia, 16 (1), 98-100.

Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J. e Sanchez-Polo, M. (2007), **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review**. Journal of Environmental Management, 85 (4), 833-846.

Dias, M. I. M. (1993), **Contribuição para o estudo das argilas do bordo NW da Bacia Terciária do Tejo entre Rio Maior e Assentiz**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa.

Directiva 91/155/EEC (1991), *Material Safety Data Sheet Directive*.

Dizge, N., Aydinler, C., Demirbas, E., Kobya, M. e Kara, S. (2008), **Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies**. Journal of Hazardous Materials, 150 (3), 737-746.

Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, O., Ozdemir, Y. e Ozmetin, C. (2006), **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal, 124 (1-3), 89-101.

Dogan, M., Ozdemir, Y. e Alkan, M. (2007), **Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite**. Dyes and Pigments, 75 (3), 701-713.

Donald, M. (2000), **A new process for electrocoagulation**. Journal of American Water Works Association, 92 34-43.

Duc, M., Gaboriaud, F. e Thomas, F. (2005), **Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement - 2. Evidence from continuous potentiometric titrations**. Journal of Colloid and Interface Science, 289 (1), 148-156.

Easton, J. R. (1995), **The dye maker's view**. In **Colour in Dyehouse Effluent**, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 9-21.

Edgerton, B. D., McNevin, D., Wong, C. H., Menoud, P., Barford, J. P. e Mitchell, C. A. (2000), **Strategies for dealing with piggy effluent in Australia: the sequencing batch reactor as a solution**. Water Science and Technology, 41 (1), 123-126.

El Qada, E. N., Allen, S. J. e Walker, G. A. (2008), **Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons**. Chemical Engineering Journal, 135 (3), 174-184.

El Zawahry, M. M. e Kamel, M. M. (2004), **Removal of azo and anthraquinone dyes from aqueous solutions by *Eichhornia Crassipes***. Water Research, 38, 2967-2972.

- Eren, E. e Afsin, B. (2007), **Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces**. *Dyes and Pigments*, 73 (2), 162-167.
- Eren, E. e Afsin, B. (2008), **Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces**. *Dyes and Pigments*, 76 (1), 220-225.
- Essadki, A. H., Bennajah, M., Gourich, B., Vial, C., Azzi, M. e Delmas, H. (2008), **Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study**. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47 (8), 1211-1223.
- Faria, P. C. C., Orfao, J. J. M. e Pereira, M. F. R. (2004), **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries**. *Water Research*, 38 (8), 2043-2052.
- Field, J. A., Stams, A. J. M., Kato, M. e Schraa, G. (1995), **Enhanced Biodegradation of Aromatic Pollutants in Cocultures of Anaerobic and Aerobic Bacterial Consortia**. *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology*, 67 (1), 47-77.
- Figueiredo, S. A. R. C. (2002), **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina**. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Figueiredo, S. A., Boaventura, R. A. e Loureiro, J. M. (2000), **Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental**. *Separation and Purification Technology*, 20 (1), 129-141.
- Fitzgerald, S. W. e Bishop, P. L. (1995), **2-Stage Anaerobic-Aerobic Treatment of Sulfonated Azo Dyes**. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 30 (6), 1251-1276.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A. e Yamasmit, N. (2004), **Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry**. *Biochemical Engineering Journal*, 21 (3), 213-220.
- Forgacs, E., Cserhati, T. e Oros, G. (2004), **Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review**. *Environment International*, 30 (7), 953-971.
- Freundlich, H. M. F. (1906), **Over the adsorption in solution**. *Journal of Physical Chemistry*, 57 385-471.
- Frost, R. L., Locos, O. B., Ruan, H. e Klopogge, J. T. (2001), **Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites**. *Vibrational Spectroscopy*, 27 (1), 1-13.
- Gan, Q. (2000), **A case study of microwave processing of metal hydroxide sediment sludge from printed circuit board manufacturing wash water**. *Waste Management*, 20 (8), 695-701.
- Gan, Q., Allen, S. J. e Matthews, R. (2004), **Activation of waste MDF sawdust charcoal and its reactive dye adsorption characteristics**. *Waste Management*, 24 (8), 841-848.
- Geada, O. M. R. N. D. (2006), **Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção do milho**. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Gemeay, A. H. (2002), **Adsorption characteristics and the kinetics of the cation exchange of rhodamine-6G with Na⁺-montmorillonite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251 (2), 235-241.
- Glueckauf, E. (1955), **Theory of Chromatography. Part 10 - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography**. *Transactions of Faraday Society*, 51 1540-1554.
- Golder, A. K., Samanta, A. N. e Ray, S. (2006), **Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent - Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation**. *Chemical Engineering Journal*, 122 (1-2), 107-115.
- Gomes, C. S. F. (1988), **Argilas: o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gomes, C. S. F. (1992), **Occurrence of ferriferous sepiolite in the gabbro quarry of Ribamar, Ericeria (Portugal)**. *Actas del III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología*, Tomo 3, 134-137.
- Gomes, C. S. F. (2002), **Argilas: Aplicações na Indústria**. Aveiro: Universidade de Aveiro.

- Gonçalves, I. M., Ferra, M. I. e Amorim, M. T. P. (1996), **Processos de remoção biológica de corantes nos efluentes de indústria têxtil**. *Tecnologias do Ambiente*, 11 35-38.
- Gray, N. F. (2004), **Biology of wastewater treatment** (2ª Edição). London: Imperial College Press.
- Grim, R. E. (1968), **Clay Mineralogy** (2ª Edição). New York: McGraw-Hill.
- Grim, R. E. e Guven, N. (1978), **Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses**. Amsterdam: Elsevier.
- Guo, Y. P., Yang, S. F., Fu, W. Y., Qi, J. R., Li, R. Z., Wang, Z. C. e Xu, H. D. (2003a), **Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon**. *Dyes and Pigments*, 56 (3), 219-229.
- Guo, Y. P., Zhang, H., Tao, N. N., Liu, Y. H., Qi, J. R., Wang, Z. C. e Xu, H. D. (2003b), **Adsorption of malachite green and iodine on rice husk-based porous carbon**. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (1), 107-115.
- Guo, Y. P., Zhao, J. Z., Zhang, H., Yang, S. F., Qi, J. R., Wang, Z. C. e Xu, H. D. (2005), **Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions**. *Dyes and Pigments*, 66 (2), 123-128.
- Gupta, V. K., Ali, I., Suhas e Mohan, D. (2003), **Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 265 (2), 257-264.
- Gurses, A., Dogar, C., Yalcin, M., Acikyildiz, M., Bayrak, R. e Karaca, S. (2006), **The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay**. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1-3), 217-228.
- Hajjaji, M., Alami, A. e El Bouadili, A. (2006), **Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals**. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 188-192.
- Hamdaoui, O. (2006), **Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick**. *Journal of Hazardous Materials*, 135 (1-3), 264-273.
- Hameed, B. H. e El-Khaiary, M. I. (2008), **Equilibrium, kinetics and mechanism of malachite green adsorption on activated carbon prepared from bamboo by K₂CO₃ activation and subsequent gasification with CO₂**. *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2-3), 344-351.
- Hang, P. T. e Brindley, G. W. (1970), **Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII)**. *Clays and Clay Minerals*, 18 203-212.
- Haug, W., Schmidt, A., Nortemann, B., Hempel, D. C., Stolz, A. e Knackmuss, H. J. (1991), **Mineralization of the Sulfonated Azo Dye Mordant Yellow-3 by a 6-Aminonaphthalene-2-Sulfonate-Degrading Bacterial Consortium**. *Applied and Environmental Microbiology*, 57 (11), 3144-3149.
- Hazel, B. G. (1995), **Industry evaluation of colour reduction and removal - the DEMOS project**. In *Colour in Dyehouse Effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of dyers and Colourists, The Alden Press, 59-72.
- Henry, J. G. e Heinke, G. W. (1996), **Environmental Science and Engineering** (2ª Edição). Upper Saddle River, N. J.: Prentice Hall.
- Hitz, H. R., Huber, W. e Reed, R. H. (1978), **The adsorption of dyes on activated sludge**. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 94 71-76.
- Ho, Y. S. e McKay, G. (1999), **Pseudo-second order model for sorption processes**. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Hsu, T.-C. (2008), **Adsorption of an acid dye onto coal fly ash**. *Fuel*, 87 (13-14), 3040-3045
- Immich, A. P. S. (2006), **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de Azadirachta indica como adsorvente**. Tese de Mestrado, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de alimentos Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Iqbal, M. e Saeed, A. (2007), **Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of Phanerochaete chrysosporium**. *Process Biochemistry*, 42 (7), 1160-1164.
- Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A. e Suhas (2003a), **A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes**. *Separation Science and Technology*, 38 (2), 463-481.

- Jain, A. K., Gupta, V. K., Bhatnagar, A. e Suhas (2003b), **Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes**. *Journal of Hazardous Materials*, 101 (1), 31-42.
- Janek, M. e Lagaly, G. (2003), **Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study**. *Colloid and Polymer Science*, 281 (4), 293-301.
- Jantrania, A. R. e Gross, M. A. (2006), **Advanced onsite wastewater systems technologies**. Boca Raton, FL: CRC Press - Taylor & Francis Group (e-book).
- Johnston, C. T. (1996), **Sorption of organic compounds on clay minerals: a surface functional group approach**. In *Organic pollutants in the environment*, L. Saewhney (Ed.). CMS Workshop Lectures, The Clay Minerals Society, 2-44.
- Juang, R. S., Wu, F. C. e Tseng, R. L. (2000), **Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 (2), 437-444.
- Juang, R. S., Wu, F. C. e Tseng, R. L. (2002), **Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption**. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 201 (1-3), 191-199.
- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N. e Pattabhi, S. (2005), **Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies**. *Chemosphere*, 60 (8), 1009-1017.
- Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N. e Gourlot, J. P. (1998), **Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I - Methodology**. *The Journal of Cotton Science*, 2 164-173.
- Kahr, G. e Madsen, F. T. (1995), **Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption**. *Applied Clay Science*, 9 (5), 327-336.
- Kannan, N. e Sundaram, M. M. (2001), **Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study**. *Dyes and Pigments*, 51 (1), 25-40.
- Kapdan, I. K. e Oztekin, R. (2006), **The effect of hydraulic residence time and initial COD concentration on color and COD removal performance of the anaerobic-aerobic SBR system**. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 896-901.
- Kapdan, I. K. e Ozturk, R. (2005), **Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: Sludge age and initial dyestuff concentration**. *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1-3), 217-222.
- Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E. e Kobya, M. (2007), **The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies**. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 297-306.
- Kermer, W.-D. e Steenken-Richter, I. (1994), **Decolorisation of dyehouse effluents by long chain amines**. *BASF Textile Chemistry Eco-systems focusing on the Future*, 7 25-36.
- Kouba, J. F. e Zhuang, P. (1994), **Color removal for textile dyeing wastewater**. *Fluid / Particle Separation Journal*, 7 (3), 87-90.
- Kulkarni, P., Chellam, S. e Mittlefehldt, D. W. (2007), **Microwave-assisted extraction of rare earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry**. *Analytica Chimica Acta*, 581 (2), 247-259.
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V. e Sivanesan, S. (2005), **Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 (1), 14-21.
- Kuo, C.-Y., Wu, C.-H. e Wu, J.-Y. (2008), **Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: Determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics parameters**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327 (2), 308-315.
- Lagaly, G. (1981), **Characterization of clays by organic compounds**. *Clay Minerals*, 16 1-21.
- Lagaly, G. (1993), **Reaktionen der Tonminerale**. In *Tonminerale und Tone*, K. Jasmund and G. Lagaly (Ed.). Darmstadt, Steinkopff Verlag, 89-167.
- Langergren, S. e Svenska, B. K. (1898), **Zur theory der sogenannten adsorption geloster stoffe**. *Veternskapsakad Handlingar*, 24 (4), 1-39.

- Langmuir, I. (1918), **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society, 40 1361-1403.
- Laszlo, J. A. (1994), **Removing acid dyes from textile wastewater using biomass for decolorization**. American Dyestuff Reporter, August, 17-48.
- Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jovanovic, D., Milonjic, S., Janackovic, D. e Petrovic, R. (2007), **Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites**. Applied Clay Science, 37 (1-2), 47-57.
- Leão, M. M. D., Carneiro, E. V., Schwabe, W. K., Ribeiro, E. D. L., Torquetti, Z. S. C., Soares, A. F. S. e Fernandes Neto, M. L. (2002), **Controle Ambiental na Indústria Têxtil: Acabamento de Malhas**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente.
- Lee, C. K., Low, K. S. e Chow, S. W. (1996), **Chrome sludge as an adsorbent for colour removal**. Environmental Technology, 17 (9), 1023-1028.
- Leitão, A., Conceição, E., Santos, R. e Rodrigues, A. (1992), **Modeling of Solid Liquid Adsorption - Effects of Adsorbent Loads on Model Parameters**. Canadian Journal of Chemical Engineering, 70 (4), 690-698.
- Lian, L., Guo, L. e Guo, C. (2009), **Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite**. Journal of Hazardous Materials, 161 (1), 126-131.
- Liaw, C. H., Wang, J. S. P., Greenkorn, R. A. e Chao, K. C. (1979), **Kinetics of fixed-bed adsorption: a new solution**. AIChE Journal, 25 (2), 376-381.
- Lin, J. X., Zhan, S. L., Fang, M. H., Qian, X. Q. e Yang, H. (2008), **Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash**. Journal of Environmental Management, 87 (1), 193-200.
- Lin, S. H., Juang, R. S. e Wang, Y. H. (2004), **Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds**. Journal of Hazardous Materials, 113 (1-3), 197-202.
- Liu, H. L. e Chiou, Y. R. (2005), **Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology**. Chemical Engineering Journal, 112 (1-3), 173-179.
- Liu, Y. (2006), **Some consideration on the Langmuir isotherm equation**. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 274 (1-3), 34-36.
- Lourenco, N. D., Novais, J. M. e Pinheiro, H. M. (2001), **Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor**. Journal of Biotechnology, 89 (2-3), 163-174.
- Low, M. J. D. (1960), **Kinetics of chemisorption of gases on solids**. Chemical Reviews, 60 267-312.
- Lu, G. Q. (1996), **Preparation and evaluation of adsorbents from waste carbonaceous materials for SO_x and NO_x removal**. Environmental Progress, 15 (1), 12-18.
- Madejova, J., Janek, M., Komadel, P., Herbert, H. J. e Moog, H. C. (2002), **FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems**. Applied Clay Science, 20 (6), 255-271.
- Magnoli, A. P., Tallone, L., Rosa, C. A. R., Dalcerro, A. M., Chlacchiera, S. M. e Sanchez, R. M. T. (2008), **Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin**. Applied Clay Science, 40 (1-4), 63-71.
- Mahvi, A. H., Brown, P., Vaezi, F. e Karakani, F. (2005), **Feasibility of Continuous Flow Sequencing Batch Reactors** Journal of Applied Sciences, 5 (1), 172-176.
- Malik, P. K. (2003), **Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36**. Dyes and Pigments, 56 (3), 239-249.
- Malik, P. K. (2004), **Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics**. Journal of Hazardous Materials, 113 (1-3), 83-90.
- Margulies, L. e Rozen, H. (1986), **Adsorption of Methyl Green on Montmorillonite**. Journal of Molecular Structure, 141 219-226.
- Mark, C., Hudson, S., B., S. e Spadgenske, D. (1991), **Diffusion coefficients of direct dyes in chitosan**. Journal of Polymer Science, 42 3035-3038.

- Martin, M. J., Artola, A., Balaguer, M. D. e Rigola, M. (2002), **Towards waste minimisation in WWTP: activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (7), 825-833.
- Martin, M. J., Artola, A., Balaguer, M. D. e Rigola, M. (2003), **Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions**. *Chemical Engineering Journal*, 94 (3), 231-239.
- Mathews, A. P. (1975), **Mathematical modelling of multicomponent adsorption in batch reactors**. Tese de Doutoramento, The University of Michigan, EUA.
- McKay, G. (1998), **Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith**. *Adsorption*, 4 (3-4), 361-372.
- McKay, G. (2001), **Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation**. *Chemical Engineering Journal*, 81 (1-3), 213-221.
- McKay, G., Ramprasad, G. e Mowli, P. (1987), **Desorption and Regeneration of Dye Colors from Low-Cost Materials**. *Water Research*, 21 (3), 375-377.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R. e Smyth, W. E. (2001), **Microbial decolourisation and degradation of textile dyes**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56 (1-2), 81-87.
- Meier, L. P. e Kahr, G. (1999), **Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of Copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine**. *Clays and Clay Minerals*, 47 386-388.
- Meshko, V., Markovska, L. e Mincheva, M. (1999), **Two resistance mass transfer model for the adsorption of basic dyes from aqueous solution on natural zeolite**. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 18 (2), 161-169.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. e Rodrigues, A. E. (2001), **Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite**. *Water Research*, 35 (14), 3357-3366.
- Método EPA n.º 9081 EPA – **Cation-Exchange Capacity of Soils (Sodium Acetate)**, Environmental Protection Agency (1986).
- Meyer, V., Carlsson, F. H. H. e Oellermann, R. A. (1992), **Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material**. *Water Science and Technology*, 16 1205-1211.
- Mohan, S. V., Rao, N. C. e Sarma, P. N. (2007), **Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic-aerobic-anoxic microenvironment conditions**. *Ecological Engineering*, 31 (4), 242-250.
- Mohapatra, H. e Gupta, R. (2005), **Concurrent sorption of Zn(II), Cu(II) and Co(II) by *Oscillatoria angustissima* as a function of pH in binary and ternary metal solutions**. *Bioresource Technology*, 96 (12), 1387-1398.
- Mokhtari, J., Phillips, D. A. S. e Taylor, J. A. (2005), **Synthesis and evaluation of a series of trisazo hetero bi-functional reactive dyes for cotton**. *Dyes and Pigments*, 64 (2), 163-170.
- Monod, J. (1942), **Recherches sur la croissance des cultures bactériennes**. Paris: Herman et Cie.
- Monod, J. (1949), **The growth of bacterial cultures**. *Annual Reviews of Microbiology*, 3 371-394.
- Monteiro, G. (2006), *Comunicação Pessoal (19/07/2006)*.
- Montgomery, D. C. (1991), **Design and analysis of experiments** (3ª Edição). New York: John Wiley and sons.
- Morais, L. C., Freitas, O. M., Goncalves, E. P., Vasconcelos, L. T. e Beca, C. G. G. (1999), **Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process**. *Water Research*, 33 (4), 979-988.
- Moreno-Castilla, C. (2004), **Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials**. *Carbon*, 42 (1), 83-94.
- Moreno-Castilla, C. e Rivera-Utrilla, J. (2001), **Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase**. *Materials Research Society Bulletin*, 26 890-894.

- Naim, M. M. e El Abd, Y. M. (2002), **Removal and recovery of dyestuffs from dyeing wastewaters**. Separation and Purification Methods, 31 (1), 171-228.
- Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P. e Tanthapanichakoon, W. (2004), **Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes**. Water Research, 38 (7), 1791-1798.
- Namasivayam, C. e Arasi, D. J. S. E. (1997), **Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud**. Chemosphere, 34 (2), 401-417.
- Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M. e Ranganathan, K. (1996), **Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel**. Bioresource Technology, 57 (1), 37-43.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. e Towprayoon, S. (2003), **Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes**. Water Research, 37 (4), 763-772.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. e Towprayoon, S. (2004a), **Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes**. Journal of Colloid and Interface Science, 270 (2), 255-261.
- Netpradit, S., Thiravetyan, P. e Towprayoon, S. (2004b), **Evaluation of metal hydroxide sludge from reactive dye adsorption in a fixed-bed column system**. Water Research, 38 (1), 71-78.
- Neumann, M. G., Gessner, F., Cione, A. P. P., Sartori, R. A. e Cavalheiro, C. C. S. (2000), **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**. Química Nova, 23 (6), 818-824.
- Neumann, M. G., Gessner, F., Schmitt, C. C. e Sartori, R. (2002), **Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension**. Journal of Colloid and Interface Science, 255 (2), 254-259.
- Ofomaja, A. E. e Ho, Y.-S. (2008), **Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia wood* sawdust**. Bioresource Technology, 99 (13), 5411-5417.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. e Yasumori, A. (2003a), **Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation**. Journal of Colloid and Interface Science, 262 (1), 194-199.
- Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y. e Yasumori, A. (2003b), **Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation**. Journal of Colloid and Interface Science, 262 (1), 179-193.
- Oliveira, L. C. A., Goncalves, M., Oliveira, D. Q. L., Guerreiro, M. C., Guilherme, L. R. G. e Dallago, R. M. (2007), **Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium**. Journal of Hazardous Materials, 141 (1), 344-347.
- Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M. e Rocha, S. D. F. (2008), **Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters**. Journal of Hazardous Materials, 155 (3), 507-512.
- O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenco, N. D., Pinheiro, H. M. e Delee, W. (1999), **Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 74 (11), 1009-1018.
- Ong, S. A., Toorisaka, E., Hirata, M. e Hano, T. (2005), **Treatment of azo dye Orange II in aerobic and anaerobic-SBR systems**. Process Biochemistry, 40 (8), 2907-2914.
- Orfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C. e Pereira, M. F. R. (2006), **Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH**. Journal of Colloid and Interface Science, 296 (2), 480-489.
- Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I. e Moran, A. (2003), **Kinetic and equilibrium modelling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges**. Biochemical Engineering Journal, 15 (1), 59-68.
- Ozcan, A. e Ozcan, A. S. (2005), **Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite**. Journal of Hazardous Materials, 125 (1-3), 252-259.
- Ozcan, A. S. e Ozcan, A. (2004), **Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite**. Journal of Colloid and Interface Science, 276 (1), 39-46.

- Ozcan, A. S., Erdem, B. e Ozcan, A. (2004), **Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (1), 44-54.
- Ozcan, A. S., Erdem, B. e Ozcan, A. (2005), **Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite**. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 266 (1-3), 73-81.
- Ozcan, A., Omeroglu, C., Erdogan, Y. e Ozcan, A. S. (2007), **Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19**. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 173-179.
- Ozcan, A., Oncu, E. M. e Ozcan, A. S. (2006a), **Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite**. *Journal of Hazardous Materials*, 129 (1-3), 244-252.
- Ozcan, A., Oncu, E. M. e Ozcan, A. S. (2006b), **Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite**. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 277 (1-3), 90-97.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M. e Celik, M. S. (2004), **Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals**. *Dyes and Pigments*, 62 (1), 49-60.
- Ozdemir, O., Cinar, M., Sabah, E., Arslan, F. e Cefik, M. S. (2007), **Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite**. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 625-632.
- Ozdemir, Y., Dogan, M. e Alkan, M. (2006), **Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96 (1-3), 419-427.
- Pandey, A., Singh, P. e Iyengar, L. (2007), **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes**. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (2), 73-84.
- Panswad, T. e Luangdilok, W. (2000), **Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions**. *Water Research*, 34 (17), 4177-4184.
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Orfao, J. J. M. e Figueiredo, J. L. (2003), **Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups**. *Carbon*, 41 (4), 811-821.
- Pereira, V. B., **Projecto de prospeção de bentonites**.
- Pinheiro, H. M. e Lourenço, N. D. (2007), **Reactores de tratamento aeróbio**. In *Reactores Biológicos*, M. M. Fonseca and J. A. Teixeira (Ed.). Lidel – Edições técnicas,
- Portaria 423/97**, Diário da República – I Série-B, n.º 114, 25 de Junho de 1997.
- Rahman, I. A., Saad, B., Shaidan, S. e Rizal, E. S. S. (2005), **Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process**. *Bioresource Technology*, 96 (14), 1578-1583.
- Ramakrishna, K. R. e Viraraghavan, T. (1998), **Use of slag for dye removal**. *Waste Management*, 17 (8), 483-488.
- Ravikumar, K., Deebika, B. e Balu, K. (2005), **Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: Application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis**. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (1-2), 75-83.
- Reichenberg, D. (1953), **Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange**. *Journal of American Chemical Society*, 75 589-598.
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A. e Moreno-Castilla, C. (2001), **Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76 (12), 1209-1215.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. e Nigam, P. (2001), **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. *Bioresource Technology*, 77 (3), 247-255.
- Rocha, F. J. F. T. (1993), **Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na bacia sedimentar de Aveiro**. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.
- Rodrigues, C. S. D. (2007), **Tratamento de efluentes têxteis por processos combinados de oxidação química e biológica**. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Roulia, M. e Vassiliadis, A. A. (2005), **Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291 (1), 37-44.

Roulia, M. e Vassiliadis, A. A. (2008), **Sorption characterization of a cationic dye retained by clays and perlite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (1-3), 732-740.

Ruiz-Hitzky, E. (2001), **Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite**. *Journal of Materials Chemistry*, 11 (1), 86-91.

Rytwo, G., Nir, S., Margulies, L., Casal, B., Merino, J., Ruiz-Hitzky, E. e Serratos, J. M. (1998), **Adsorption of monovalent organic cations on sepiolite: Experimental results and model calculations**. *Clays and Clay Minerals*, 46 (3), 340-348.

Rytwo, G., Tropp, D. e Serban, C. (2002), **Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations**. *Applied Clay Science*, 20 (6), 273-282.

Sabah, E. e Celik, M. S. (2002), **Interaction of pyridine derivatives with sepiolite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251 (1), 33-38.

Santamarina, J. C., Klein, K. A., Wang, Y. H. e Prencke, E. (2002), **Specific surface: determination and relevance**. *Canadian geotechnical journal*, 39 (1), 233-241.

Satnier, R. Y., Ingraham, J. L., Wheelis, M. L. e Painter, P. R. (1986), **The Microbial world** (5ª Edição). Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Selvam, P. P., Preethi, S., Basakaralingam, P., N.Thinakaran, Sivasamy, A. e Sivanesan, S. (2008), **Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite**. *Journal of Hazardous Materials*, 155 (1-2), 39-44.

Serna, C. e Van Scoyoc, G. E. (1978), **Infrared study of sepiolite and playgorskite surfaces**. In *Developments in sedimentology 27*, International Clay Conference 1978, M. M. Mortland and V. C. Farmer (Ed.). Oxford, Elsevier, 197-206.

Serratos, J. M. (1979), **Surface properties of fibrous clay minerals (playgorskite and sepiolite)**. In *Developments in Sedimentology 27*, International Clay Conference 1978, M. M. Mortland and V. C. Farmer (Ed.). Oxford, Elsevier, 99-109.

Seshadri, S., Bishop, P. L. e Agha, A. M. (1994), **Anaerobic/Aerobic Treatment of Selected Azo Dyes in Waste-Water**. *Waste Management*, 14 (2), 127-137.

Shaul, G. M., Dempsey, C. R. e Dostal, K. A. (1988), **Fate of Water Soluble Azo Dyes in the Activated Sludge Process**. EPA Project summary EPA/600/S2-88/030, Water Engineering Research Laboratory, Water Engineering Research Laboratory, Cincinnati, OH

Sheindorf, C., Rebhun, M. e Sheintuch, M. (1981), **A Freundlich-Type Multicomponent Isotherm**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79 (1), 136-142.

Silva, M. (1999), **A Indústria Têxtil e o Ambiente – Desafios actuais do sector**. *Revista AEP*, 28

Sirianuntapboon, S., Sadahiro, O. e Salee, P. (2007), **Some properties of a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) system for treatment of textile wastewater containing direct dyes**. *Journal of Environmental Management*, 85 (1), 162-170.

Sirianuntapiboon, S. e Sansak, J. (2008), **Treatability studies with granular activated carbon (GAC) and sequencing batch reactor (SBR) system for textile wastewater containing direct dyes**. *Journal of Hazardous Materials*, 159 (2-3), 404-411.

Sirianuntapiboon, S. e Srisornsak, P. (2007), **Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge**. *Bioresource Technology*, 98 (5), 1057-1066.

Sirianuntapiboon, S., Chairattanawan, K. e Jungphungsukpanich, S. (2006), **Some properties of a sequencing batch reactor system for removal of vat dyes**. *Bioresource Technology*, 97 (10), 1243-1252.

Southern, T. G. (1995), **Technical solutions to the colour problem: a critical review**. In *Colour in Dyehouse effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, 22-29.

Stavropoulos, G. G. e Zabaniotou, A. A. (2005), **Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue**. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82 (1-2), 79-85.

- Stolz, A. (2001), **Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes**. Applied Microbiology and Biotechnology, 56 (1-2), 69-80.
- Sureshkumar, M. V. e Namasivayam, C. (2008), **Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith**. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 317 (1-3), 277-283.
- Sych, N. V., Kartel, N. T., Tsyba, N. N. e Strelko, V. V. (2006), **Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate**. Applied Surface Science, 252 (23), 8062-8066.
- Tabak, A., Eren, E., Afsin, B. e Caglar, B. (2009), **Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolitenext term for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions**. Journal of Hazardous Materials, 161 (2-3), 1087-1094.
- Tahir, S. S. e Rauf, N. (2006), **Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay**. Chemosphere, 63 (11), 1842-1848.
- Takeo, M., Nagayama, T., Takatani, K., Maeda, Y. e Nakaoka, M. (1997), **Mineralization and desulfonation of 3-nitrobenzenesulfonic acid by Alcaligenes sp. GA-1**. Journal of Fermentation and Bioengineering, 83 (5), 505-509.
- Tan, N. C. G., Lettinga, G. e Field, J. A. (1999), **Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen**. Bioresource Technology, 67 (1), 35-42.
- Tantak, N. P. e Chaudhari, S. (2006), **Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment**. Journal of Hazardous Materials, 136 (3), 698-705.
- Tay, J. H., Chen, X. G., Jeyaseelan, S. e Graham, N. (2001), **Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk**. Chemosphere, 44 (1), 45-51.
- Taylor, J. A., Pasha, K. e Phillips, D. A. S. (2001), **The dyeing of cotton with hetero bi-functional reactive dyes containing both a monochlorotriazinyl and a chloroacetyl amino reactive group**. Dyes and Pigments, 51 (2-3), 145-152.
- Tchobanoglous, G. e Burton, F. L. (1995), **Wastewater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse** (3ª Edição). New Delhi: Metcalf & Eddy, Inc., TATA McGraw-Hill.
- Teng, M. Y. e Lin, S. H. (2006a), **Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds**. Desalination, 194 (1-3), 156-165.
- Teng, M. Y. e Lin, S. H. (2006b), **Removal of methyl orange dye from water onto raw and acid-activated montmorillonite in fixed beds**. Desalination, 201 (1-3), 71-81.
- Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P. e Sivanesan, S. (2008), **Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull**. Journal of Hazardous Materials, 151 (2-3), 316-322.
- Thomas, W. J. e Crittenden, B. (1998), **Adsorption Technology and Design**. Oxford: Butterworth Heinemann.
- Tor, A. e Cengeloglu, Y. (2006), **Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud**. Journal of Hazardous Materials, 138 (2), 409-415.
- Tratave – Tratamento de águas residuais do Ave, S. A., <http://www.tratave.pt> (acedido em 29/06/2008)
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F. e Hsieh, M. F. (2001a), **Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation**. Chemosphere, 45 (1), 51-58.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F. e Hsieh, M. F. (2001b), **Characterization of activated carbons prepared from sugarcane bagasse by ZnCl₂ activation**. Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes, 36 (3), 365-378.
- Tseng, R. L. (2007), **Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation**. Journal of Hazardous Materials, 147 (3), 1020-1027.
- Tseng, R. L., Wu, F. C. e Juang, R. S. (2003), **Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons**. Carbon, 41 (3), 487-495.

- Turabik, M. e Kumbur, H. (2005), **Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of a basic dye on bentonite**. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14 (12A), 1105-1114.
- Unuabonah, E. I., Adebowale, K. O. e Dawodu, F. A. (2008), **Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent**. *Journal of Hazardous Materials*, In Press, Corrected Proof
- USEPA – U. S. Environmental Protection Agency (1986). **Summary report, Sequencing Batch Reactors**. EPA 625/8-86-001, Technology Transfer, Cincinnati, OH, Outubro de 1986.
- USEPA – U. S. Environmental Protection Agency (1997). **Profile of the Textile Industry**. EPA/310-R-97-009, Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, Washington, Setembro de 1997.
- USEPA – U. S. Environmental Protection Agency (2002). **Sequencing Batch Reactor Systems. Onsite Wastewater Treatment Systems Technology**. EPA 625/R-00/008, Office of Water. Office of Research and development, Fevereiro de 2002.
- USEPA U. S. E. P. Agency (1999). **Wastewater Technology Fact Sheet – Sequencing Batch Reactors**. EPA 832-F-99-073, Office of Water. Washington, D.C., Setembro de 1999.
- Valix, M., Cheung, W. H. e McKay, G. (2004), **Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption**. *Chemosphere*, 56 (5), 493-501.
- Van Olphen, H. E. (1977), **An Introduction to Clay Colloid Chemistry** (2ª Edição). New York: Willey Interscience.
- Van Olphen, H. E. e Fripiat, J. J. (1979), **Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals**. Oxford: Pergamon.
- Vasconcelos, E. (2006), **Análise da Indústria Têxtil e do Vestuário**. Braga, Portugal, 26 de Outubro de 2006.
- Venkata Mohan, S., Chandrasekhar Rao, N. e Karthikeyan, J. (2002), **Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study**. *Journal of Hazardous Materials*, 90 (2), 189-204.
- Vico, L. I. e Acebal, S. G. (2006), **Some aspects about the adsorption of quinoline on fibrous silicates and Patagonian saponite**. *Applied Clay Science*, 33 (2), 142-148.
- Vilar, V. J. P. (2006), **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria da Extração do Agar**. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. e Boaventura, R. A. R. (2006), **Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae Gelidium and agar extraction algal waste**. *Water Research*, 40 (2), 291-302.
- Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. e Boaventura, R. A. R. (2007), **Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour**. *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 120-132.
- Walker, G. M. e Weatherley, L. R. (1997), **Adsorption of acid dyes onto granular activated carbon in fixed beds**. *Water Research*, 31 (8), 2093-2101.
- Walker, G. M. e Weatherley, L. R. (1999), **Kinetics of acid dye adsorption on GAC**. *Water Research*, 33 (8), 1895-1899.
- Wang, C. C., Juang, L. C., Lee, C. K., Hsu, T. C., Lee, J. F. e Chao, H. P. (2004), **Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280 (1), 27-35.
- Wang, J. M., Huang, C. P., Allen, H. E., Cha, D. K. e Kim, D. W. (1998), **Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 208 (2), 518-528.
- Wang, S. B., Boyjoo, Y. e Choueib, A. (2005a), **A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods**. *Chemosphere*, 60 (10), 1401-1407.
- Wang, S. B., Boyjoo, Y., Choueib, A. e Zhu, Z. H. (2005b), **Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud**. *Water Research*, 39 (1), 129-138.
- Waters, B. D. (1979), **Treatment of dyewaste**. *Water Pollution Control*, 78 12-26.

- Waters, B. D. (1995), **The regulator's view**. In *Colour in Dyehouse effluent*, P. Cooper (Ed.). Oxford, The Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, 22-29.
- Weber, W. J. e Morris, J. C. (1963), **Kinetics of adsorption on carbon from solution**. J. Sanit. Eng. Div. Civil Eng., 89 31-59.
- Weng, C. H. e Pan, Y. F. (2007), **Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay**. Journal of Hazardous Materials, 144 (1-2), 355-362.
- Wibulswas, R. (2004), **Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite**. Separation and Purification Technology, 39 (1-2), 3-12.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H. e McKay, G. (2004), **Adsorption of acid dyes on chitosan - equilibrium isotherm analyses**. Process Biochemistry, 39 (6), 693-702.
- Wu, F. C., Tseng, R. L. e Juang, R. S. (1999), **Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels**. Journal of Hazardous Materials, 69 (3), 287-302.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L. e Juang, R.-S. (2000), **Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes**. Journal of Hazardous Materials, 73 (1), 63-75.
- Yang, R. T. (1987), **Gas Separation by Adsorption Processes**. Boston, MA: Butterworths.
- Yang, R. T. e Doong, S. J. (1985), **Gas Separation by Pressure Swing Adsorption - a Pore-Diffusion Model for Bulk Separation**. AIChE Journal, 31 (11), 1829-1842.
- Yeth, R. Y. L. e Thomas, A. (1995), **Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 63 55-59.
- Yoshida, H., Fukuda, S., Okamoto, A. e Kataoka, T. (1991), **Recovery of Direct Dye and Acid Dye by Adsorption on Chitosan Fiber - Equilibria**. Water Science and Technology, 23 (7-9), 1667-1676.
- Zhang, H., Guo, Y. P., Liu, Y. H., Zhao, X., Deng, Y. H., Wang, Z. C. e Jiang, L. (2007), **Adsorption of creatinine on porous carbon prepared from rice husk**. Acta Physico-Chimica Sinica, 23 (6), 825-829.
- Zissi, U. e Lyberatos, G. (1996), **Azo-dye biodegradation under anoxic conditions**. Water Science and Technology, 34 (5-6), 495-500.
- Zohra, B., Aicha, K., Fatima, S., Nourredine, B. e Zoubir, D. (2008), **Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide**. Chemical Engineering Journal, 136 (2-3), 295-305.

ANEXOS

Anexo A

CORANTES**A.1. Fichas de Segurança dos Corantes**

Identificação do Produto	Vermelho Astrazon FBL 200 % 03
Composição	Componente perigoso: C. I. Vermelho Básico 46
Perigos possíveis	Nocivo por ingestão; Risco de Graves lesões oculares; Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático;
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Pó, Vermelho, inodoro
Ponto de inflamação	Não aplicável
Densidade a granel (kg/m ³)	350-500
Solubilidade em água	50 g/L (20 °C)
Valor de pH	6,5-7,5
Decomposição térmica	Não se verifica em caso de armazenagem e manipulação adequadas;
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	1400 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Irritante – Risco de danos graves nos olhos (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Biodegradabilidade (%)	< 10
Toxicidade em peixes, CL50	10-100 mg/L (96 h, <i>Brachydanio rerio</i>)
CQO (mg/g)	1200

Identificação do Produto	Vermelho BrilhanteRemazol F3B gran
Composição	Contem C. I. Vermelho Reactivo 180
Perigos possíveis	Sem indicação de perigo
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Granulado, Vermelho, inodoro
Ponto de inflamação	Não aplicável
Solubilidade em água	>10 g/L (20 °C)
Valor de pH	4,5-5,0 (25 °C, 10 g/L)
Decomposição térmica	A partir de 350 °C
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	> 5000 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Não Irritante (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Biodegradabilidade (%)	< 20 (Método estático)
Toxicidade em peixes, CL50	100-500 mg/L (96 h, <i>Cyprinus carpio</i>)

Identificação do Produto	Amarelo Ouro Remazol RNL gran 150 %
Composição	Componente perigoso: C. I. Laranja Reactivo 107
Perigos possíveis	Pode causar sensibilização em contacto com a pele;
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Granulado, Vermelho escuro, cheiro fraco
Ponto de inflamação	Não aplicável
Densidade a granel (kg/m ³)	Cerca de 550
Solubilidade em água	> 100 g/L (25 °C)
Valor de pH	Cerca de 4,0 (100 g/L)
Decomposição térmica	Não se verifica em caso de armazenagem e manipulação adequadas;
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	> 2000 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Não irritante (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Eliminação físico-química	80 % (Método: precipitação de sulfato de Ferro)
Biodegradabilidade (%)	30-70 (Método estático)
Toxicidade em peixes, CL50	> 100 mg/L (96 h, <i>Brachydanio rerio</i>)
Toxicidade em bactérias	> 1000 mg/L (24 h, Método <i>fermentation tube test</i> , sem efeitos inibidores)
CQO (mg/g)	710
CBO ₅ (mg/L)	20

Identificação do Produto	Azul Brilhante Remazol R especial
Composição	contém C. I. Azul Reactivo 19
Perigos possíveis	Sem indicação de perigo;
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Pó, Azul escuro, inodoro
Densidade a granel (kg/m ³)	Cerca de 450
Solubilidade em água	> 100 g/L
Valor de pH	4,5-6,5 (20 °C, 30 g/L)
Decomposição térmica	> 200 °C
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	> 5000 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Não irritante (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Biodegradabilidade (%)	< 10
Toxicidade em peixes, CL50	500-1000 mg/L (48 h, <i>Oryzias Latipes</i>)
Toxicidade em bactérias	> 1000 mg/L (24 h, Método <i>fermentation tube test</i> , sem efeitos inibidores)
CQO (mg/g)	1250

Identificação do Produto	Azul Sirius K-CFN
Composição	contém: C. I. Azul Directo 85
Perigos possíveis	Sem indicação de perigo
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Pó, Azul, inodoro
Ponto de inflamação	Não aplicável
Densidade a granel (kg/m ³)	Cerca de 900
Solubilidade em água	20 g/L (100 °C)
Valor de pH	8,0-9,0 (10 g/L)
Decomposição térmica	Não se verifica em caso de armazenagem e manipulação adequadas;
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	> 5000 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Não irritante (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Toxicidade em peixes, CL50	> 1000 mg/L (48 h, <i>Poecilia reticulata</i>)
CQO (mg/g)	Cerca de 500
CBO ₅ (mg/L)	Cerca de 25

Identificação do Produto	Azul Escuro Isolan 2S-GL 01
Composição	Componente perigoso C. I. Azul Ácido 193
Perigos possíveis	Risco de graves lesões oculares
<u>Propriedades físico-químicas</u>	
Estado físico, Cor, Odor	Pó, Azul, inodoro
Densidade a granel (kg/m ³)	300-500
Solubilidade em água	10 g/L (25 °C)
Valor de pH	5,0-7,0 (100 g/L)
Decomposição térmica	A partir de 190 °C
<u>Informações toxicológicas</u>	
Toxicidade oral aguda, DL50	> 2000 mg/kg (ratazana)
Efeito de irritação Dérmica	Não irritante (coelho)
Irritante aos olhos	Irritante – risco de danos graves nos olhos (olho de coelho)
<u>Informações ecológicas</u>	
Biodegradabilidade (%)	50-100 (teste estático; análise por fotometria)
Toxicidade em peixes, CL50	10-100 mg/L (96 h, <i>Leuciscus idus</i>)
CQO (mg/g)	1400

A.2. Espectros de Absorção

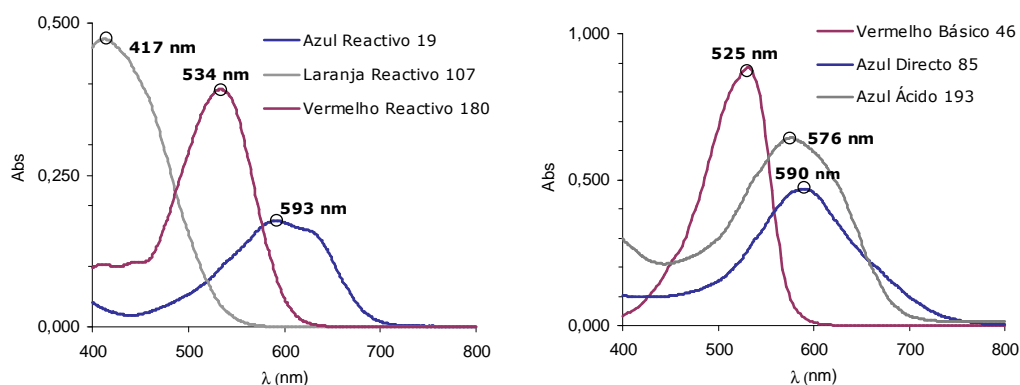


Figura A. 1 – Espectros de absorção no visível de soluções aquosas dos corantes.

A.3. Curvas de Calibração Mono-Componente

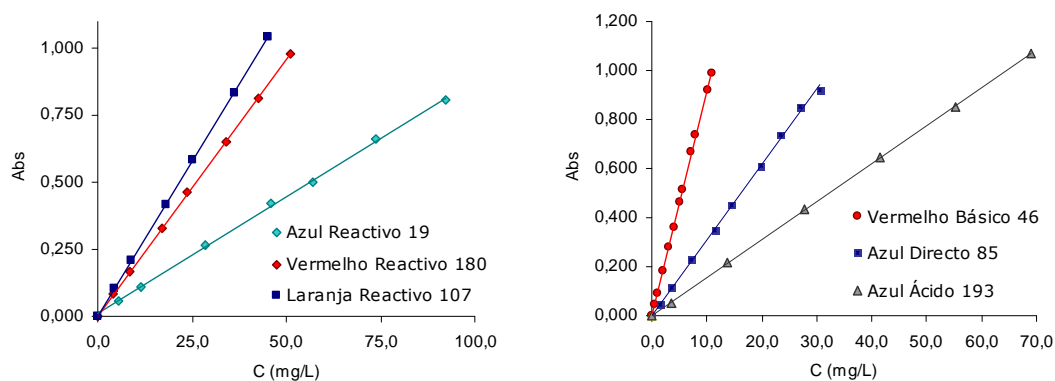


Figura A. 2 – Curvas de calibração dos corantes em solução aquosa: Absorvância, medida ao comprimento de onda onde é máxima, versus concentração mássica de corante.

Tabela A. 1 – Parâmetros das rectas de calibração dos corantes, respectivos intervalos para um nível de confiança de 95 % e informações adicionais relativas ao método.

Corante	λ_m (nm)	pH	declive	ordenada na origem	LD ^b (mg/L)	R ²	pH _{inst} ^c
Vermelho Básico 46	525	2,6-9,0 ^a	0,0909±0,0011	0,002±0,007	0,1	1,00	> 9,0
Azul Directo 85	590	3,5-10,4 ^a	0,0308±0,0008	0,003±0,013	0,6	0,999	< 3,5
Azul Ácido 193	576	3,0-11,0 ^a	0,0155±0,0001	0,002±0,005	0,3	1,00	< 3,0
Azul Reactivo 19	593	3,5-10,5 ^a	0,00876±0,00023	0,009±0,011	1,6	0,999	*
Vermelho Reactivo 180	534	7,0 *	0,0192±0,0002	0,002±0,005	0,3	1,00	**
Laranja Reactivo 107	417	7,0 *	0,0231±0,00004	0,001±0,001	0,1	1,00	**

^a Gama de pH para a qual a curva foi verificada como válida; ^b LD - Limite de detecção; ^c Gama de pH para a qual se observou instabilidade do espectro de absorção ao longo do tempo; * não detectada na gama de pH 2,0-11,2; ** não estudada;

• pH usado na determinação.

A.4. Curvas de calibração multi-componente

A.4.1. Tricromias de corantes reactivos

Utilizando os três corantes do tipo reactivo (Vermelho 180, Laranja 107 e Azul 19), prepararam-se soluções padrão mono-componente com concentração de 20,2 mg/L. Prepararam-se posteriormente soluções bi-componente e tri-componente, de modo a obter-se uma concentração final de 20,2 mg/L de cada um dos corantes que as compõem. Traçaram-se os espectros de absorção, no sentido de verificar a aplicabilidade da Lei de Beer a estas misturas. Tal como se pode verificar na Figura A. 3, o espectro medido experimentalmente da solução tri-componente corresponde à soma das absorvâncias medidas para as soluções mono-componente. Conclusões similares foram também obtidas para as soluções bi-componente (não ilustradas). Prepararam-se, então, vários padrões bi-componente e tri-componente para os quais se mediram as absorvâncias a 417 nm, 534 nm e 593 nm. A calibração deste tipo de solução foi então obtida por ajuste linear entre as absorvâncias a cada comprimento de onda e as concentrações individuais dos corantes (Eq. A.1), por minimização da soma dos quadrados dos resíduos.

$$Abs_{\lambda_m} = a \cdot C_{Azul} + b \cdot C_{Vermelho} + c \cdot C_{Laranja} + d \quad \text{Eq. A.1}$$

Obtiveram-se, assim, três equações cujos parâmetros são apresentados na Tabela A. 2. Os parâmetros a , b e c calculados estão de acordo com os previstos, correspondendo aos valores de absorvidade de cada corante medidos aos três comprimentos de onda.

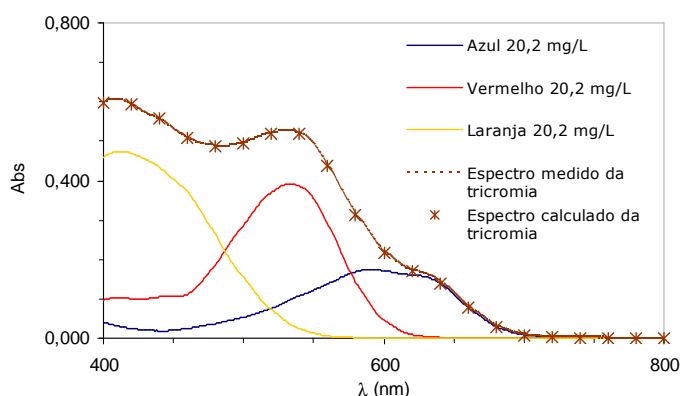


Figura A. 3 – Verificação da aplicabilidade da Lei de Beer à mistura tri-componente de corantes reactivos: espectros de absorção das soluções mono-componente e tri-componente.

Tabela A. 2 - Parâmetros das curvas de calibração de tricromias de corantes reactivos.

λ (nm)	a (L/mg)	b (L/mg)	c (L/mg)	d (L/mg)	R^2
417	0,00170	0,00511	0,0233	-0,001	1,00
534	0,00493	0,01921	0,00194	0,005	1,00
593	0,00869	0,00375	0,0001	0,010	1,00

A.4.2. Tricromias de corantes directos

Para verificar a aplicabilidade da Lei de *Beer* a soluções contendo misturas de corantes directos, procedeu-se de forma análoga à referida anteriormente para os corantes reactivos. Neste caso, bastaram as soluções bi-componente para se verificar a sua não aplicabilidade. A título exemplificativo, representam-se na Figura A. 4 os resultados obtidos para a solução bi-componente contendo o corante Azul Directo 85 e o Vermelho Directo 89, onde se observa disparidade entre o espectro da solução bi-componente e o espectro previsto (soma dos dois espectros individuais). Tal observação indica a existência de interacção dos componentes e impossibilita a determinação espectrofotométrica das concentrações de cada corante.

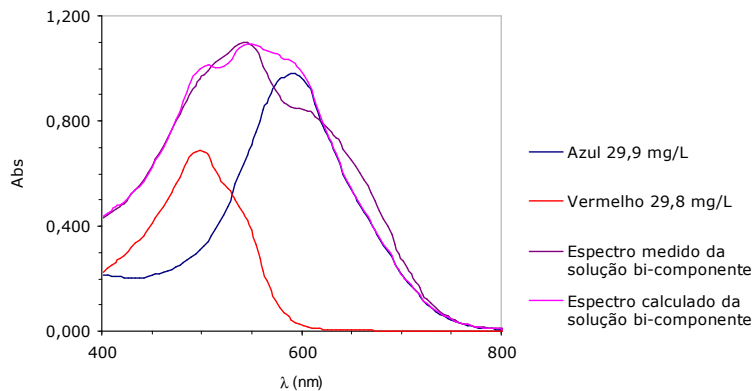


Figura A. 4 – Verificação da não aplicabilidade da Lei de *Beer* à mistura de corantes directos: espectros de absorção das soluções mono-componente e bi-componente.

Anexo B

ADSORVENTES

B.1. Avaliação Preliminar de vários adsorventes

Efectuou-se inicialmente um conjunto de ensaios simples de adsorção usando diversos corantes de diferentes tipos e vários adsorventes, com o objectivo de seleccionar os pares tipo de corante/adsorvente que poderiam ser mais promissores.

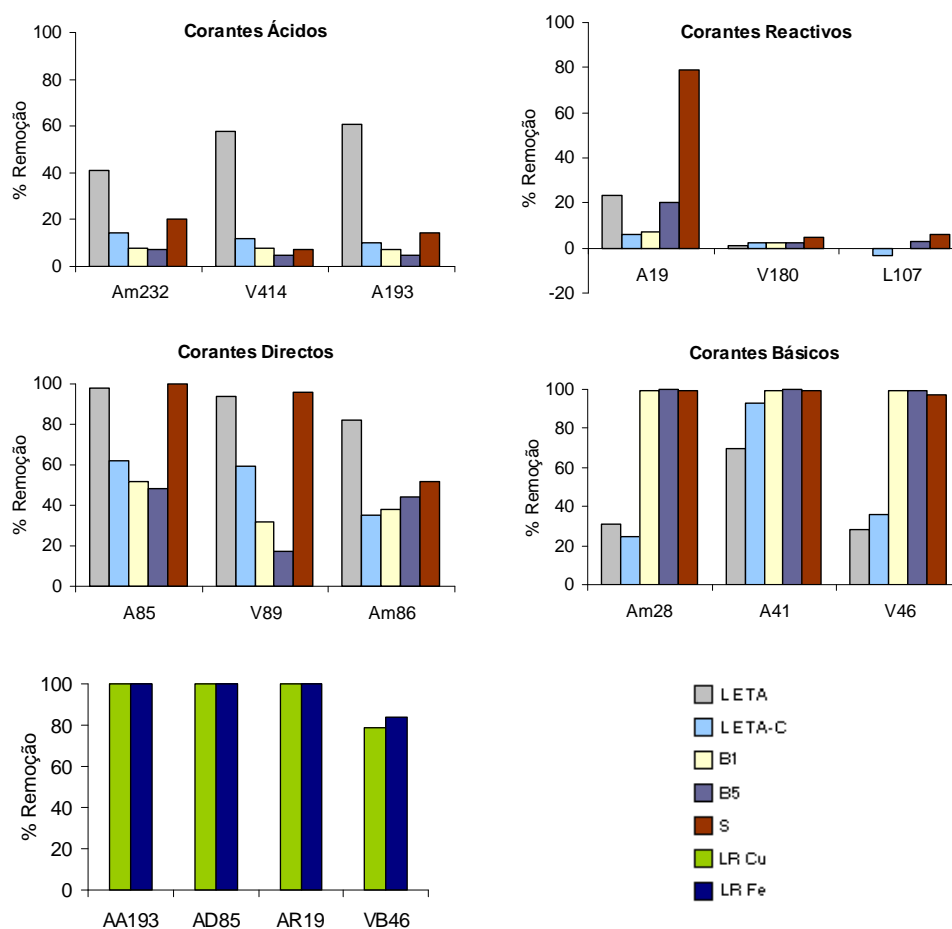


Figura B. 1 – Resultados dos testes preliminares de adsorção usando vários materiais propostos como adsorventes e corantes de diversos tipos e cores (a 1ª letra maiúscula e, nalguns casos, a 2ª minúscula designam a cor: A-Azul, Am-Amarelo, V-Vermelho; a 2ª letra maiúscula designa o tipo: A-Ácido, B-Básico, R-Reactivo, D-Directo).

Os materiais testados incluíram: argilas bentoníticas de Benavila (duas amostras, *B1* e *B5*), sepiolite (*S*), lama residual química proveniente do tratamento de coagulação-floculação da ETA de Lever (*L ETA*), a mesma lama sujeita a granulação e calcinação (*L ETA-C*), duas lamas residuais de hidróxidos

metálicos provenientes de ETARs de duas empresas de recobrimentos metálicos (uma das lamas rica em cobre, *LR Cu*, e a outra em ferro, *LR Fe*). Os ensaios consistiram em testes de adsorção por um período de contacto de 1 hora, à temperatura ambiente (23-25°C), usando uma concentração inicial relativamente baixa de corante (cerca de 30 mg/L) e uma dosagem de adsorvente de 1,0 g para 50 mL. Perante estas condições, apenas os valores de remoção de cor praticamente total são considerados promissores. Os resultados obtidos constam da Figura B. 1 e permitiram identificar como relevantes para estudos posteriores os seguintes sistemas tipo de adsorvente/corante: argilas bentoníticas/básicos; sepiolite/básicos; sepiolite/directos; lama residual da ETA/directos; Lamas residuais de hidróxidos metálicos/directos; Lamas residuais de hidróxidos metálicos/reactivos e Lamas residuais de hidróxidos metálicos/ácidos. A lama de ETA previamente calcinada não demonstrou ser um bom adsorvente para nenhum tipo de corante em especial. No caso das lamas residuais de hidróxidos metálicos, testadas apenas para um corante de cada tipo, revelaram-se ambas interessantes, especialmente para a remoção de corantes aniónicos.

Para a progressão do estudo, decidiu-se, então, seleccionar ambas as argilas, bentonítica e sepiolítica, e de uma das lamas residuais de hidróxidos metálicos (a rica em Ferro), que se designou simplesmente por lama residual.

B.2. Ficha técnica da Sepiolite

Nome comercial: SEPITOL ABSORBENT 3060			
<u>Mineralogia</u>			
Sepiolite – 80 %		Outros minerais – 20 %	
<u>Análise Química (%)</u>			
SiO ₂ – 60,4	Fe ₂ O ₃ – 1,1	MgO – 20,0	K ₂ O – 1,2
Al ₂ O ₃ – 3,9	Na ₂ O – 0,4	CaO – 2,1	Perda a 1000 °C – 10,9
(nenhum destes óxidos estão livres, mas fazem parte da estrutura da argila)			
<u>Propriedades físico-Químicas (valores típicos)</u>			
Humidade (%)– 9		pH – 8,7	
Massa volúmica aparente (g/L) – 600		Massa específica (g/cm ³) – 2,3	
Absorção de água (%)– 1400		Área específica, B.E.T., N ₂ (m ² /g) – 240	
Absorção de óleos – 90			
<u>Distribuição Granulométrica por peneiração em seco</u>			
Resíduo em 850 µm – 0%			
Resíduo em 600 µm – 16,5%			
Resíduo em 425 µm – 64,6%			
Resíduo em 300 µm – 17,6%			
Resíduo em 250 µm – 0,5 %			
Resíduo em 150 µm – 0,5 %			
Inferior a 150 µm – 0,3 %			

Anexo C

CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

C.1. Método de Adsorção de Azoto a 77 K

O Modelo B.E.T. (Eq. C.1) foi utilizado para representar os dados experimentais das isotérmicas de adsorção de Azoto a 77 K (Figura C. 1) nas gamas de linearidade (P/P_0 de 0,07-0,17 e 0,05-0,26, respectivamente para a argila bentonítica e para a sepiolite). A área específica foi determinada pela Eq. C.2, utilizando-se a capacidade da monocamada (n_m) calculada através do ajuste ao Modelo de B.E.T.. O Método-t foi aplicado aos dados experimentais na gama em que demonstraram linearidade, tendo-se utilizado os dados da Isotérmica padrão da Sílica (Figura C. 2). Dos valores obtidos como ordenada da origem e declive, estimou-se respectivamente o volume dos microporos e a área correspondente à macro e à mesoporosidade.

$$\frac{P}{n^a(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} (P/P_0) \quad \text{Eq. C.1}$$

$$S_{BET} = n_m \cdot N_{AV} \cdot a_m \quad \text{Eq. C.2}$$

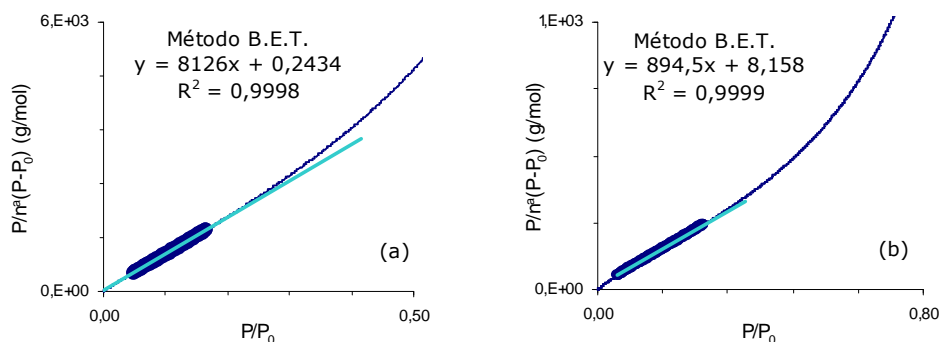


Figura C. 1 – Ajuste da Equação do Modelo B.E.T. aos dados experimentais: (a) Argila Bentonítica e (b) Sepiolite.

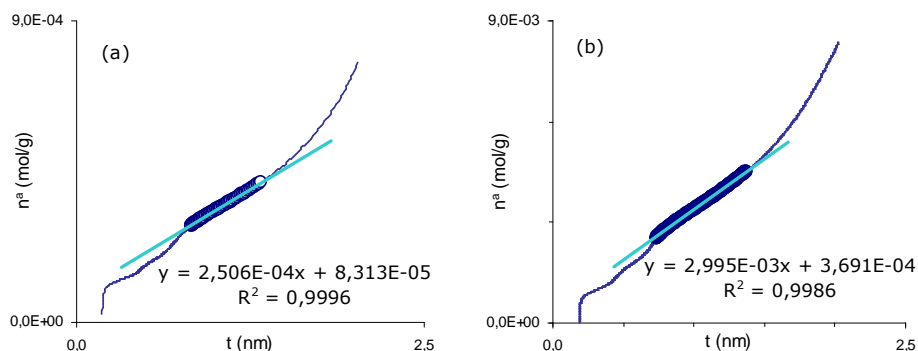


Figura C. 2 – Aplicação do Método-t aos dados experimentais: (a) Argila Bentonítica e (b) Sepiolite.

C.2. Adsorção de Azul-de-Metileno

Na Figura C.3 apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio para o Azul de Metileno e as respectivas curvas de ajuste pelo modelo de Langmuir.

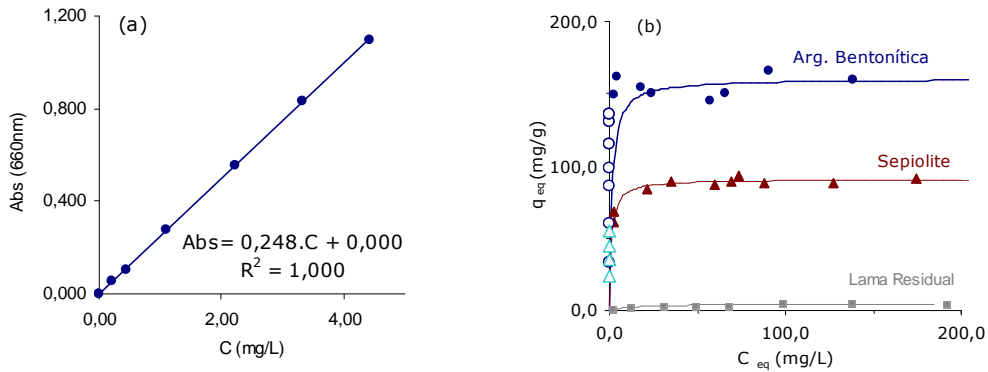


Figura C. 3 – (a) Curva de Calibração do corante Azul-de-Metileno em solução aquosa a pH neutro e (b) Isotérmicas de Equilíbrio de adsorção do Azul-de-Metileno a 20 °C e respectivos ajustes ao Modelo de Langmuir.

A área específica de cada um dos materiais adsorventes foi calculada com base na Eq. C.3, em que Q foi considerado ora a capacidade da monocamada (Q_m , obtida pelo ajuste ao Modelo de Langmuir) ora a capacidade máxima do adsorvente para o qual a concentração de corante residual é 1 mg (designado por Q^*). Os resultados obtidos (Tabela C. 1) consideram ainda as três orientações possíveis para a molécula adsorvida.

$$A = \frac{Q}{M_{AM}} \cdot N_{AV} \cdot \sigma$$

N_{AV} – N.º de Avogadro;
 M_{AM} – Massa Molar do Azul-de-Metileno (319,87 g/mol);
 σ – Área ocupada por molécula de AM adsorvida;
 Q – quantidade de AM adsorvido por unidade de massa de adsorvente (Q^* ou Q_m).

Eq. C.3

Tabela C. 1 – Determinação da área específica dos materiais usando diferentes hipóteses.

	Considerando Q_m			Considerando Q^*		
Argila Bentonítica						
Q (mg/g)	160	160	160	141	141	141
σ (Å ² /moléc.)	25	66	130	25	66	130
A (m ² /g)	75	199	392	66	175	344
Sepiolite						
Q (mg/g)	90,7	90,7	90,7	57,6	57,6	57,6
σ (Å ² /moléc.)	25	66	130	25	66	130
A (m ² /g)	43	113	222	27	72	141
Lama Residual						
Q (mg/g)	4,81	4,81	4,81	0,62	0,62	0,62
σ (Å ² /moléc.)	25	66	130	25	66	130
A (m ² /g)	2,3	6,0	11,8	0,3	0,8	1,5

C.3. Composição Mineralógica das Argilas Bentoníticas de Benavila

Tabela C. 2 – Composição mineralógica obtida por DRX para as cinco amostras de argila bentonítica reolhidas em Benavila e diferentes fracções granulométricas.

Amostra	Fracção (μm)	M	I	Cl	C	A	Q	F	P	Ca
B₁	>63	70	0	8	0	6	0	0	9	7
	63-150	56	0	9	0	17	1	0	15	2
	150-300	35	0	8	0	15	3	0	21	18
	300-500	42	0	10	0	5	6	0	19	18
	500-850	39	6	12	0	6	6	0	18	13
B₂	>63	72	0	4	1	0	1	2	2	18
	63-150	71	0	5	0	0	1	0	6	17
	150-300	63	0	7	0	0	3	0	2	25
	300-500	65	0	6	0	0	3	0	2	24
	500-850	65	0	11	0	0	2	0	1	21
B₃	>63	71	0	6	1	0	2	0	3	17
	63-150	66	0	9	9	0	1	0	1	14
	150-300	60	0	0	0	0	6	0	3	31
	300-500	67	0	0	0	0	6	0	2	25
	500-850	67	0	0	5	0	3	0	2	23
B₄	>63	66	0	9	0	3	0	0	5	17
	63-150	50	3	31	0	7	0	2	2	5
	150-300	35	0	28	0	9	10	0	7	11
	300-500	45	0	29	0	6	2	0	8	10
	500-850	39	4	26	0	6	4	0	11	10
B₅	>63	84	0	2	0	0	8	3	2	1
	63-150	76	0	5	0	0	9	9	0	1
	150-300	51	0	8	0	0	25	9	2	5
	300-500	59	0	0	0	0	31	6	0	4
	500-850	54	0	5	0	0	24	10	1	6

M – Montmorilonite; I – Illite; Cl – Clorite; C – Caulinite; A – Anfíbola;
Q – Quartzo; F – Feldspato; P – Plagioclase; Mi – Mica; Ca – Calcite

Anexo D

ENSAIOS CINÉTICOS PRELIMINARES

A determinação das isotérmicas de equilíbrio de adsorção foi antecedida pela realização de alguns ensaios cinéticos prévios a fim de se definir o tempo de contacto necessário para ser atingido o equilíbrio de adsorção. Os ensaios foram realizados a 25 °C e a pH 7. Os dados experimentais obtidos constam da Figura D. 1.

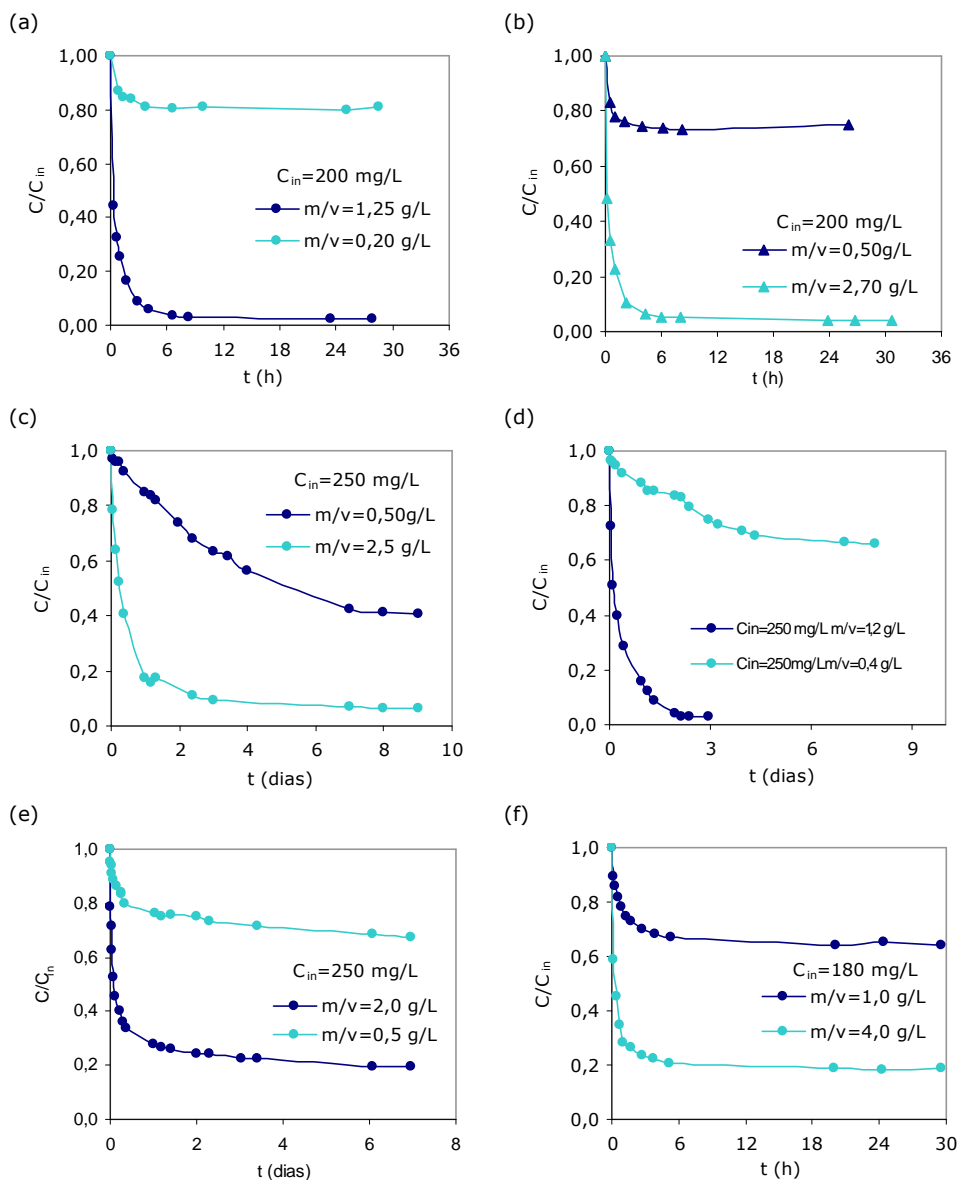


Figura D. 1 – Resultados experimentais obtidos em ensaios cinéticos preliminares para os seguintes sistemas corante/adsorvente: (a) Vermelho Básico 46 / Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46 / Sepiolite, (c) Azul Directo 85 / Sepiolite, (d) Azul Directo 85 / Lama Residual, (e) Azul Ácido 193 / Lama Residual, (f) Azul Reactivo 19 / Lama Residual.

Anexo E

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE CORANTES REACTIVOS PELA LAMA RESIDUAL, EM SISTEMAS MULTI-COMPONENTE

Neste anexo, encontram-se informações mais detalhadas acerca do estudo apresentado no capítulo V, subcapítulo 2, referente à adsorção dos corantes reactivos Azul 19, Vermelho 180 e Laranja 107 pela lama residual.

E.1. Resultados experimentais

Tabela E. 1 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção de corantes reactivos pela lama residual em sistema mono-componente.

Azul 19			Vermelho 180			Laranja 107		
C _{eq}	q _{eq}	pH _{eq}	C _{eq}	q _{eq}	pH _{eq}	C _{eq}	q _{eq}	pH _{eq}
8,2	17,9	7,2	5,2	2,5	7,1	7,3	0,8	7,0
22,0	34,9	7,1	25,5	4,1	7,2	20,1	3,9	7,0
27,7	48,2	6,8	31,4	6,6	7,0	42,8	7,9	7,0
37,5	35,0	7,1	72,8	10,9	7,0	71,3	13,2	7,0
45,3	59,3	7,1	96,7	13,0	7,4	94,9	16,3	7,0
100,7	77,5	7,2	114,6	14,3	7,1	121,5	17,4	7,0
133,1	79,1	7,1	156,1	16,4	7,1	153,9	20,0	7,0
147,3	73,3	7,2	166,6	15,5	7,3	178,8	15,7	7,1

Tabela E. 2 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1) e Vermelho Reactivo 180 (componente 2) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais *componente 1 : componente 2*.

1:1					1:3					3:1				
C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	pH _{eq}
0,7	8,0	7,5	1,4	7,1	0,9	9,3	24,6	6,4	7,0	4,0	16,1	5,6	1,3	7,1
5,9	19,4	21,9	3,2	7,0	3,1	16,5	52,6	5,5	7,1	24,0	49,7	21,7	3,3	7,1
16,9	33,3	43,6	5,8	7,1	5,9	31,2	107,4	8,8	7,1	69,2	71,5	42,4	4,8	7,1
42,0	37,3	74,1	4,9	7,2	22,8	47,9	190,5	9,0	7,1	149,8	80,3	71,4	5,0	7,1
46,8	47,8	94,9	5,2	7,3										
87,1	51,6	136,9	6,8	7,4										
120,9	56,1	178,6	4,2	7,2										
157,6	50,9	210,8	6,2	7,2										

Tabela E. 3 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais *componente 1 : componente 3*.

1:1					1:3					3:1				
C ₁	q ₃	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₃	q ₃	pH _{eq}
0,5	6,8	6,5	0,9	7,0	3,5	6,9	26,0	3,4	7,0	6,6	16,5	7,0	0,4	7,0
6,9	22,3	25,4	3,9	7,1	5,1	16,6	50,7	6,9	7,1	26,3	51,4	23,2	2,7	7,0
20,0	39,1	53,8	4,7	7,2	17,0	23,5	106,6	8,3	7,1	70,6	75,6	43,6	4,6	7,1
39,4	49,4	80,5	6,0	7,2	37,4	31,6	194,1	11,8	7,1	137,2	82,7	68,9	8,4	7,1
51,9	61,6	107,7	7,1	7,1										
87,6	71,9	135,6	12,6	7,1										
113,3	82,9	174,5	13,3	7,0										
157,0	81,6	217,1	13,3	7,1										

Tabela E. 4 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Vermelho Reactivo 180 (componente 2) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema binário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais *componente 2 : componente 3*.

1:1					1:3					3:1				
C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}
5,4	2,1	6,9	1,3	7,1	6,6	2,8	25,9	4,1	6,9	23,2	6,0	8,8	1,5	7,0
15,3	4,1	16,8	3,2	7,1	27,3	7,3	98,6	15,8	7,1	101,7	14,9	32,2	5,4	6,9
37,1	6,5	38,2	6,6	7,2	54,4	11,9	179,6	29,7	7,1	182,1	18,9	56,1	8,8	7,0
58,2	9,0	59,2	10,4	7,2										
87,0	10,0	89,0	16,0	7,3										
163,7	15,5	161,8	22,3	7,2										

Tabela E. 5 – Dados de equilíbrio (25 °C e pH 7) obtidos para a adsorção dos corantes Azul Reactivo 19 (componente 1), Vermelho Reactivo 180 (componente 2) e Laranja Reactivo 107 (componente 3) pela lama residual em sistema ternário e para diferentes razões entre as concentrações mássicas iniciais *componente 1 : componente 2 : componente 3*.

1:1:1							1:1:3						
C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}
1,9	6,5	6,4	1,8	7,2	0,7	7,0	1,8	8,5	7,4	2,5	25,7	3,7	7,0
8,2	16,7	21,1	3,2	21,2	2,8	7,2	7,1	21,1	23,3	5,2	75,8	9,4	7,0
10,6	22,5	28,2	4,0	27,8	3,8	7,0	19,0	30,2	38,4	7,4	127,6	12,8	7,0
21,6	36,8	50,0	6,1	50,8	5,3	7,1	35,7	34,2	58,6	6,8	186,9	12,3	7,0
45,7	51,1	83,3	7,5	86,4	3,8	7,1							
78,2	62,2	127,0	7,9	124,7	8,6	7,2							
114,9	57,3	159,9	9,4	155,7	10,9	7,1							
1:3:1							3:1:1						
C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}	C ₁	q ₁	C ₂	q ₂	C ₃	q ₃	pH _{eq}
3,0	7,4	23,5	5,1	8,8	0,8	7,0	7,7	22,3	7,9	2,0	8,8	0,8	7,1
7,5	20,0	75,7	11,0	24,0	3,5	7,0	30,0	53,7	25,0	3,4	25,8	2,5	7,1
14,3	30,9	136,3	8,5	40,8	5,7	7,1	77,7	63,7	43,4	4,1	42,9	3,8	7,1
29,7	39,5	199,9	9,6	61,7	5,3	7,0	126,2	72,8	61,5	4,2	60,9	3,8	7,1

E.2. Modelação matemática

Apresentam-se, seguidamente, informações acerca da modelação matemática dos resultados experimentais. Por forma a se avaliar o desempenho de cada modelo na representação dos dados, são apresentados alguns parâmetros estatísticos (Eq. E.1-E.4), tais como a soma dos quadrados dos resíduos (SQ), o índice de concordância (I.C.), a raiz quadrada da média do quadrado do erro (RMSE) e o erro relativo médio, em valor absoluto ($\varepsilon_{\text{medio}}$). Nas equações seguintes, o índice i refere-se a cada ponto experimental, sendo n o número total de pontos experimentais utilizado no ajuste.

$$SQ = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}i} - q_{\text{mod}i})^2 \quad \text{Eq. E.1}$$

$$I.C. = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}i} - q_{\text{mod}i})^2}{\sum_{i=1}^n \left(\left| q_{\text{exp}i} - \bar{q}_{\text{exp}i} \right| + \left| q_{\text{mod}i} - \bar{q}_{\text{exp}i} \right| \right)^2} \quad \text{Eq. E.2}$$

$$RMSE = \left[\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}i} - q_{\text{mod}i})^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. E.3}$$

$$\varepsilon_{\text{medio}} (\%) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|q_{\text{exp}i} - q_{\text{mod}i}|}{q_{\text{exp}i}} \cdot 100 \quad \text{Eq. E.4}$$

E.2.1. Modelo de Langmuir não-modificado para adsorção competitiva

O modelo de Langmuir não-modificado (Eq. V.4) é um modelo meramente preditivo, pelo que foi utilizado apenas para calcular os valores em sistema binário e ternário. Os índices de desempenho deste modelo, para cada tipo de sistema, constam da Tabela E. 6.

Os índices de concordância são inferiores a 90 % à excepção da adsorção do corante Azul no sistema binário Azul/Vermelho e do corante Laranja no sistema ternário. O modelo prevê, em geral, valores de quantidades adsorvidas significativamente inferiores aos observados (Figura E. 1), isto é, não representa adequadamente os dados de equilíbrio multi-componente.

Tabela E. 6 – Parâmetros estatísticos de desempenho do modelo de Langmuir não-modificado na previsão da adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário.

	Azul	Vermelho	Laranja
Sistema bi-componente Azul-Vermelho			
I.C.	0,91	0,83	
RMSE	13,3	2,3	
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	38	33	
Sistema bi-componente Azul-Laranja			
I.C.	0,88		0,84
RMSE	17,0		2,9
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	34		67
Sistema bi-componente Vermelho-Laranja			
I.C.		0,85	0,82
RMSE		3,7	5,6
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$		35	32
Sistema tri-componente			
I.C.	0,85	0,87	0,95
RMSE	14,9	2,1	1,6
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	41	28	44

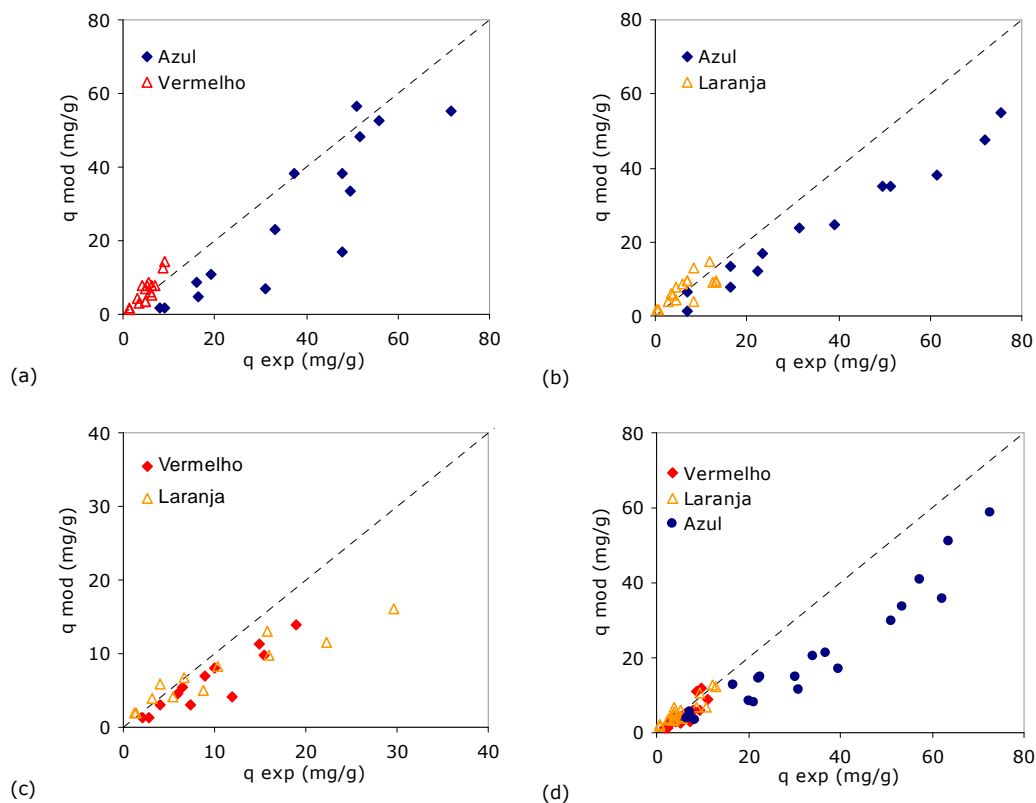


Figura E. 1 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores previstos pelo modelo de Langmuir não-modificado (q_{mod}) para a adsorção dos corantes reactivos em sistemas (a-c) binário e (d) ternário.

E.2.2. Modelo de Langmuir Modificado para adsorção competitiva

O modelo de Langmuir modificado para a adsorção competitiva foi aplicado a cada um dos tipos de sistema binário e ternário, atendendo ao facto dos coeficientes de interacção de cada componente (η_i) dependerem dos restantes componentes presentes em solução. Estes parâmetros do modelo foram determinados utilizando a ferramenta *Solver* do *Excel* por dois modos distintos: (a) por minimização do total da soma dos quadrados dos resíduos e (b) por minimização do erro relativo médio global (Tabela E. 7). A via (a) atribui maior importância à adsorção do corante azul, dada a sua maior extensão relativamente aos corantes vermelho e laranja. Verifica-se que adsorção do corante azul é relativamente bem representada por este modelo, especialmente no sistema binário com o corante laranja e no sistema ternário. A adsorção dos corantes vermelho e laranja, sendo muito mais limitada que a adsorção do corante azul, apresenta erros experimentais maiores. Mesmo usando o critério de minimização do erro relativo para a obtenção dos coeficientes de interacção, os índices de desempenho deste modelo para esses dois corantes continuam a não ser razoáveis. Na Figura E. 2 comparam-se os valores previstos pelo modelo com os valores experimentais.

Tabela E. 7 – Parâmetros do modelo de Langmuir modificado para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.

	Azul		Vermelho		Laranja	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Sistema bi-componente Azul-Vermelho						
η_i	0,56	0,53	0,78	1,16		
SQ	1718	2063	90,6	46,8		
I. C.	0,95	0,94	0,82	0,88		
RMSE	10,4	11	2,4	1,7		
$\varepsilon_{\text{medio}} (\%)$	27	28	34	26		
Sistema bi-componente Azul-Laranja						
η_i	0,53	0,81			1,36	1,82
SQ	573	1277			257	246
I. C.	0,99	0,97			0,69	0,70
RMSE	6,0	8,9			4,0	3,9
$\varepsilon_{\text{medio}} (\%)$	20	20			45	38,4
Sistema bi-componente Vermelho-Laranja						
η_i			0,5	0,71	0,47	1,19
SQ			100,3	60,8	273	571
I. C.			0,91	0,95	0,87	0,73
RMSE			2,9	2,3	4,8	6,9
$\varepsilon_{\text{medio}} (\%)$			21	17	63	34
Sistema tri-componente						
η_i	0,51	0,59	1,36	0,75	1,12	1,49
SQ	340	971	191	69,2	85,1	157,2
I. C.	0,99	0,97	0,71	0,89	0,89	0,79
RMSE	4,2	7,1	3,2	1,9	2,1	2,9
$\varepsilon_{\text{medio}} (\%)$	15	17	39	23	39	40

(a) Parâmetros obtidos por minimização do total da soma dos quadrados de cada um dos corantes
 (b) Parâmetros obtidos por minimização do erro relativo médio global dos três corantes

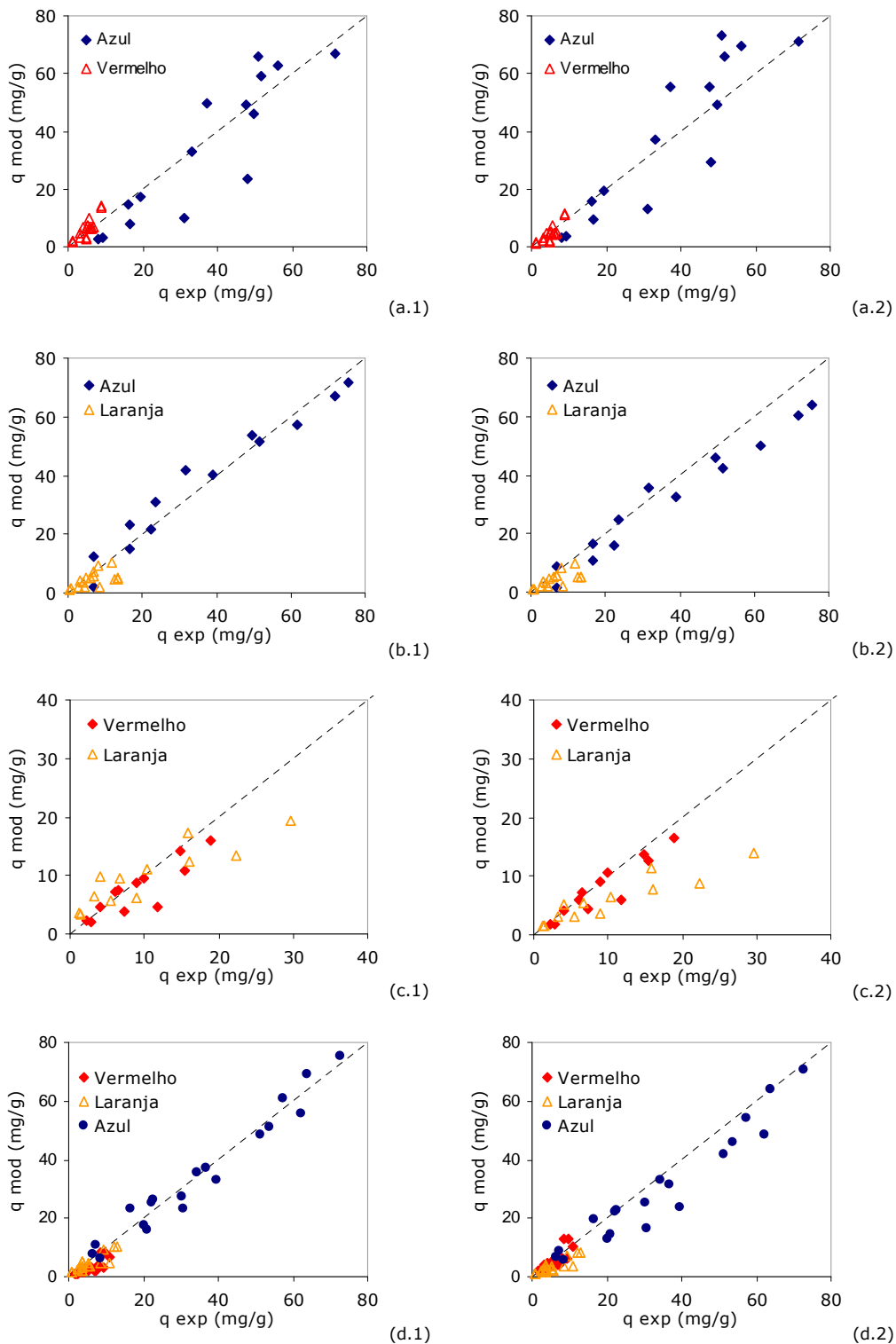


Figura E. 2 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo de Langmuir modificado (q_{mod}) para a adsorção dos corantes reactivos em sistemas (a-c) binário e (d) ternário. Valores modelados pela minimização do total da soma dos quadrados dos resíduos (gráficos à esquerda) e pela minimização do erro relativo médio global (gráficos à direita).

E.2.3. Modelo de Langmuir Expandido

O modelo de Langmuir expandido aplicado a um sistema de n componentes, é representado por $(n+1)$ parâmetros, sendo todos estimados a partir dos dados multi-componente. Assim, neste caso, foram utilizados, em simultâneo, todos os dados de equilíbrio obtidos (mono, bi e tri-componente) no ajuste à equação do modelo. Foram também utilizados, separadamente, os dados de cada tipo de sistema, de forma a se comparar os resultados com os obtidos no ajuste global (Tabela E. 8, Figura E. 3).

Tabela E. 8 – Parâmetros do modelo de Langmuir Expandido obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos de desempenho.

	Azul		Vermelho		Laranja	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Utilizando os dados bi-componente Azul-Vermelho						
Q_M (mg/g)	68,0	67,9	68,0	67,9		
$K_{L,i}$ (L/mg)	0,0948	0,0731	0,00296	0,00362		
SQ	1213	1412	97	111		
I. C.	0,95	0,95	0,79	0,80		
RMSE	8,7	9,4	2,5	2,6		
ϵ_{medio} (%)	22	22	41	35		
Utilizando os dados bi-componente Azul-Laranja						
Q_M (mg/g)	113	123			113	123
$K_{L,i}$ (L/mg)	0,0256	0,0186			0,00185	0,00110
SQ	503	665			176	161
I. C.	0,99	0,99			0,82	0,81
RMSE	5,6	6,4			3,3	3,2
ϵ_{medio} (%)	18	20			50	31
Utilizando os dados bi-componente Vermelho-Laranja						
Q_M (mg/g)			100,7	100,7	100,7	100,7
$K_{L,i}$ (L/mg)			0,00170	0,00189	0,00227	0,00200
SQ			71,6	85,0	14,2	38,7
I. C.			0,96	0,95	1,0	0,99
RMSE			2,4	2,7	1,1	1,8
ϵ_{medio} (%)			30	28	13	9
Utilizando os dados tri-componente						
Q_M (mg/g)	86,4	106	86,4	106	86,4	106
$K_{L,i}$ (L/mg)	0,0446	0,0269	0,00237	0,00210	0,00289	0,00161
SQ	256	524	129	191	64	49,6
I. C.	0,99	0,98	0,83	0,82	0,94	0,95
RMSE	3,7	5,3	2,6	3,2	1,8	1,6
ϵ_{medio} (%)	11	14	38	28	39	26
Utilizando os dados mono, bi e tri-componente						
Q_M (mg/g)	89,7	101	89,7	101	89,7	101
$K_{L,i}$ (L/mg)	0,0386	0,0296	0,00182	0,00175	0,00219	0,00172
SQ	3624	3990	339	415	449	430
I. C.	0,98	0,98	0,95	0,94	0,96	0,96
RMSE	7,8	8,3	2,4	2,7	2,8	2,8
ϵ_{medio} (%)	20	21	33	31	27	26

(a) Parâmetros obtidos por minimização do total da soma dos quadrados dos resíduos para cada um dos corantes

(b) Parâmetros obtidos por minimização do erro relativo médio global dos três corantes

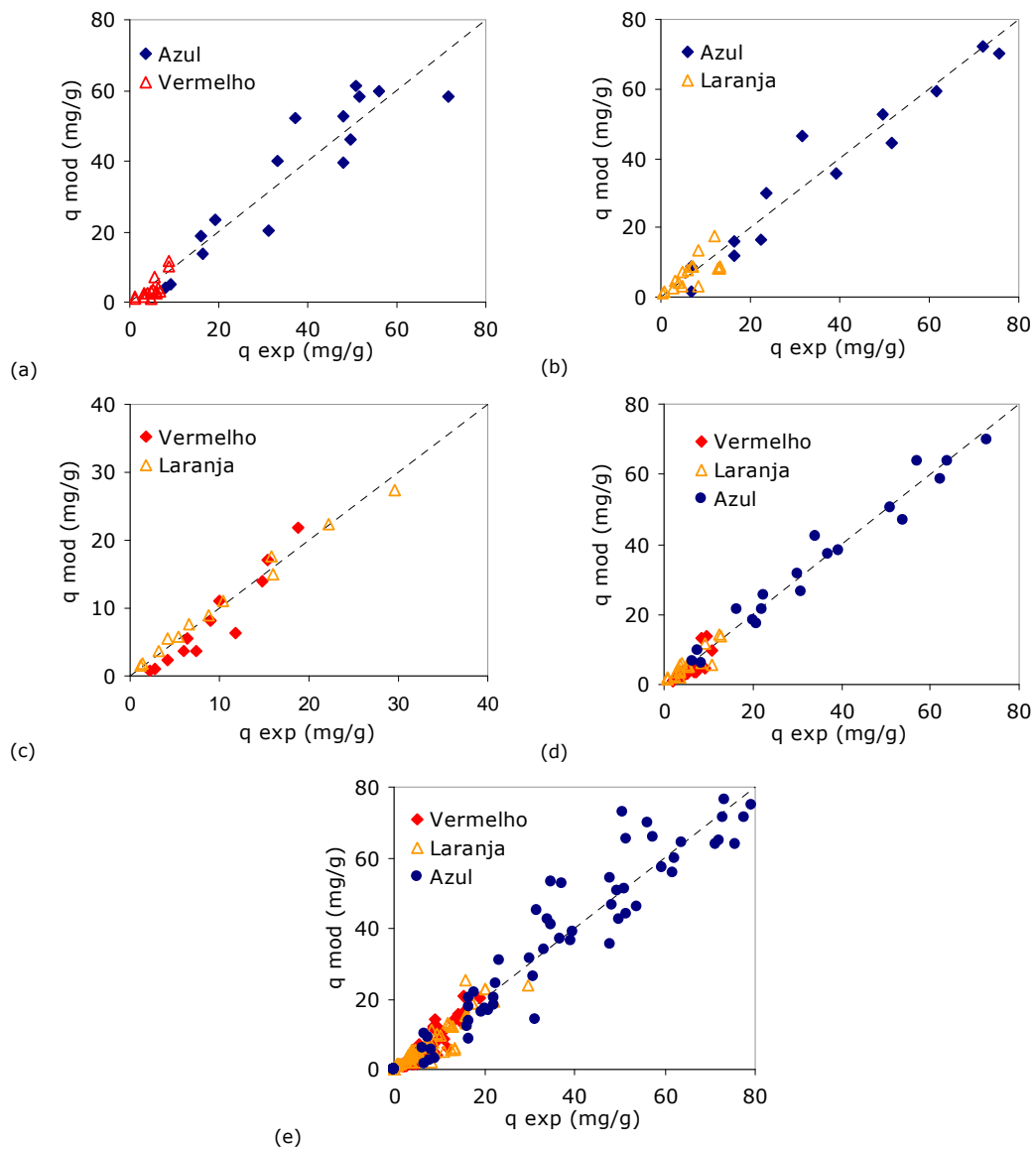


Figura E. 3 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo de Langmuir Expandido (q_{mod}) minimizando o total da soma dos quadrados dos resíduos e utilizando os dados obtidos (a-c) em sistemas binários, (d) em sistema ternário e (e) em sistemas mono-componente, binário e ternário.

A adsorção do corante Azul é razoavelmente bem representada por este modelo, com índices de concordância superiores a 0,95 e erros médios relativos de 11-22 %. Tal como era esperado, verifica-se alguma similaridade entre os parâmetros determinados por ajustes independentes aos dados dos sistemas binários e ternário e os obtidos num ajuste global.

E.2.4. Modelo de Sheindorf, Rebhun e Sheintuch (SRS)

Segundo o modelo de SRS, a adsorção de um componente numa solução de n componentes depende de parâmetros obtidos pelos dados de adsorção mono-componente e de $n \cdot (n-1)$ parâmetros de interação (a_{ij}) obtidos através dos dados multi-componente. A determinação destes valores foi efectuada por minimização do somatório dos quadrados dos resíduos respectivos, encontrando-se os resultados na Tabela E. 9 e na Figura E. 4. Em geral, o modelo não representa bem os dados experimentais, salvo as excepções da adsorção do corante azul no sistema binário Azul-Laranja e no sistema ternário e da adsorção dos corantes vermelho e laranja em sistema binário. Para estes casos obtiveram-se índices de concordância satisfatórios, embora erros relativos médios apreciáveis.

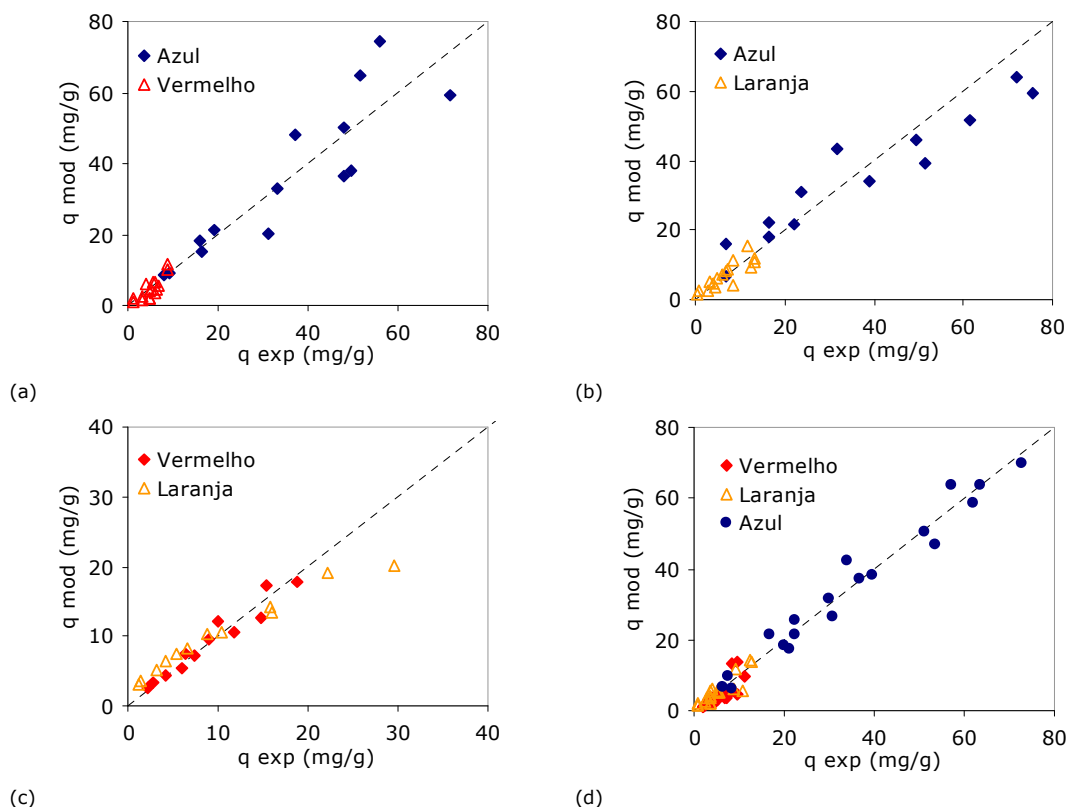


Figura E. 4 – Comparação entre os valores experimentais (q_{exp}) e os valores obtidos pelo modelo SRS (q_{mod}) em sistemas (a-c) binários e (d) ternários.

Tabela E. 9 – Parâmetros do modelo SRS obtidos para a adsorção dos corantes reactivos pela lama residual em sistema binário e ternário e respectivos parâmetros estatísticos.

	Azul	Vermelho	Laranja
Sistema bi-componente Azul-Vermelho			
a_{ij}	0,00517 (a_{12})	16,0 (a_{21})	
SQ	2230	45,0	
I. C.	0,93	0,88	
RMSE	11,8	1,7	
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	18	31	
Sistema bi-componente Azul-Laranja			
a_{ij}	0,0193 (a_{13})		5,40 (a_{31})
SQ	1066		82,9
I. C.	0,97		0,91
RMSE	8,2		2,3
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	22		54
Sistema bi-componente Vermelho-Laranja			
a_{ij}		-0,108 ^a ; 0,0 ^b (a_{23})	-0,0169 ^a ; 0,0 ^b (a_{32})
SQ		17 ^a ; 23,2 ^b	136 ^a ; 136 ^b
I. C.		0,99 ^a ; 0,98 ^b	0,94 ^a ; 0,94 ^b
RMSE		1,2 ^a ; 1,4 ^b	3,4 ^a ; 3,4 ^b
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$		11 ^a ; 11 ^b	45 ^a ; 44 ^b
Sistema tri-componente			
a_{ij}	0,00133 (a_{12}) 0,0677 (a_{13})	0,0 ^c (a_{23}) 4,75 (a_{21})	7,34 (a_{31}) 0,32 (a_{32})
SQ	540	67,5 ^c	27,4
I. C.	0,98	0,90	0,97
RMSE	5,3	1,9	1,2
$\epsilon_{\text{medio}} (\%)$	18	21	33

^a ajuste por minimização do somatório dos quadrados e sem qualquer restrição;

^b ajuste por minimização do somatório dos quadrados dos quadrados usando a restrição dos coeficientes serem iguais ou superiores a zero;

^c valor fixado;

Anexo F

PLANEAMENTO DE EXPERIÊNCIAS

Neste anexo encontram-se informações mais detalhadas acerca da modelação matemática dos sistemas Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, Vermelho Básico 46/Sepiolite e Azul Directo 85/Sepiolite usando o Planeamento de Experiências (Capítulo V, subcapítulo 4).

F.1. Resultados dos ajustes preliminares

Os parâmetros obtidos nos ajustes preliminares ao modelo quadrático completo (Eq. V.10) para os sistemas Vermelho Básico 46/Sepiolite e Azul Directo 85/Sepiolite são apresentados na Tabela F. 1. O teste *t* de *Student* foi usado para averiguar a significância dos coeficientes da regressão. Valores elevados da razão-*t* e valores baixos de $P > [t]$ ($<0,05$) indicam significância do respectivo coeficiente. No caso da adsorção Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, todos os termos do modelo completo eram significantes, pelo que ajuste preliminar foi considerado definitivo.

Tabela F. 1 – Parâmetros obtidos nos ajustes preliminares ao modelo quadrático completo.

Termo	Vermelho Básico 46 / Sepiolite			Azul Directo 85 / Sepiolite		
	Coefficiente	Razão-t	$P > [t]$	Coefficiente	Razão-t	$P > [t]$
β_0	91,7±1,1	80,5	<0,0001	141±3	47,3	<0,0001
β_1	18,2±0,7	26,0	<0,0001	40,7±1,8	22,3	<0,0001
β_2	7,02±0,70	10,1	<0,0001	-77,5±1,8	-42,4	<0,0001
β_3	1,68±0,70	2,42	0,0254	0,129±1,828**	0,07	0,945
β_{11}	-9,99±1,03	-9,74	<0,0001	-12,0±2,7	-4,46	0,0002
β_{22}	-4,79±1,03	-4,67	0,0001	-39,7±2,7	-14,75	<0,0001
β_{33}	0,904±1,03*	0,88	0,389	-11,7±2,7	-4,36	0,0003
β_{12}	3,24±0,96	3,28	0,0037	-41,4±2,6	-16,0	<0,0001
β_{13}	0,983±0,986*	1,00	0,331	4,92±2,58*	1,90	0,0717
β_{23}	4,83±0,99	4,90	<0,0001	2,67±2,58*	1,03	0,313

* termos não significantes, eliminados no ajuste definitivo; ** termo não significante, não eliminado para manter a hierarquia;

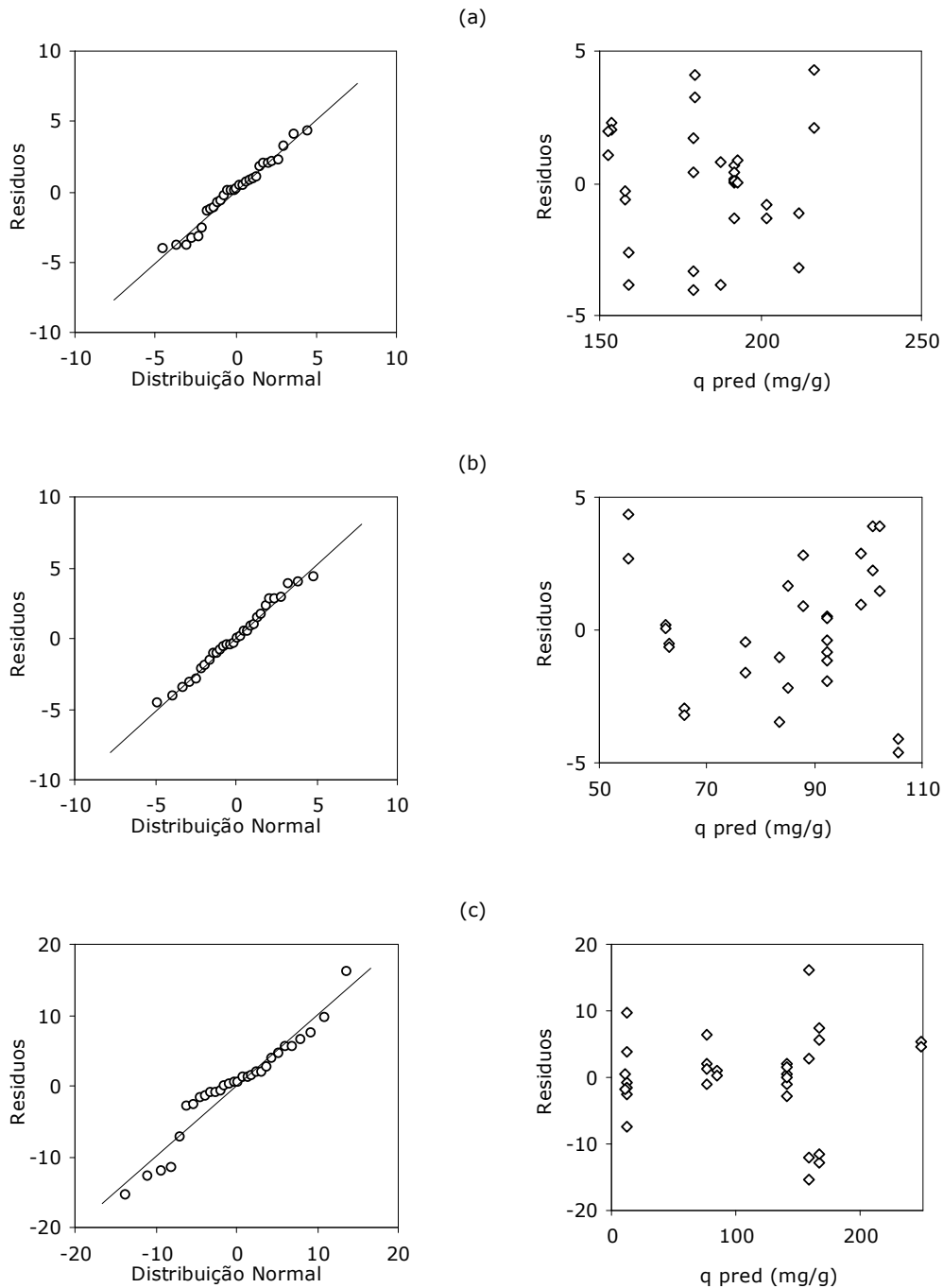
F.2. Validação dos modelos

Figura F. 1 – Gráficos para o estudo do comportamento dos resíduos para (a) Vermelho Básico 46/Argila Bentonítica, (b) Vermelho Básico 46/Sepiolite e (c) Azul Directo 85/Sepiolite: Verificação da normalidade (gráficos à esquerda) e verificação da independência com o valor previsto da resposta (gráficos à direita).

Tabela F. 2 – Validação dos modelos: Coeficientes de determinação, ANOVA e Teste de falta de ajuste.

	VB 46/Arg. Bentonítica		VB 46/Sepiolite		AD 85/Sepiolite	
R²	0,987		0,977		0,991	
Aj R²	0,981		0,970		0,988	
Modelo						
df	9		7		7	
SQ	11386		7257		148999	
MQ	1265		169		21286	
Erro	Razão – F		Razão – F		Razão – F	
	169		135		355	
df	20		22		22	
SQ	150		169		1320	
MQ	7,48		7,69		60	
Cor. Total						
df	29		29		29	
SQ	11536		7426		150319	
Falta de ajuste						
df	3		5		5	
SQ	129		144		1157	
MQ	42,9		28,9		231	
Erro Puro	Razão – F		Razão – F		Razão – F	
	34,7		19,6		24,2	
df	17		17		17	
SQ	21,0		24,99		162	
MQ	1,24		1,47		9,56	
Erro Total						
df	20		22		22	
SQ	149,7		169		1319	

^a Probabilidade de se obter o valor calculado de F se nenhum efeito dos factores for significativo;

^b Probabilidade de se obter o valor calculado de F se a variação devida à variância da falta de ajuste e à variância do erro puro for a mesma.

Anexo G

SELECÇÃO DAS CONDIÇÕES DE AGITAÇÃO UTILIZADAS NO ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A execução experimental apresentada no Capítulo VI foi antecedida pela realização de alguns ensaios prévios, a fim de se determinar as condições de agitação adequadas ao estudo da cinética de adsorção. Para tal, efectuaram-se cinco ensaios usando o sistema Azul Reactivo 19/Lama Residual, em que se variou a velocidade de agitação utilizada. Os resultados obtidos constam da Figura G. 1. Utilizando condições de agitação de 300 rpm e de 400 rpm verificaram-se resultados similares, em termos de decaimento de corante na fase líquida. A 500 rpm observa-se um certo decrescimento na velocidade de adsorção, Figura G. 1 (a), o que se evidencia à medida que a velocidade de agitação aumenta devido à formação de vórtex. A máxima velocidade de adsorção foi obtida a 300 e 400 rpm, sendo portanto estas as condições ideais para operar. Os resultados aqui obtidos foram extrapolados para os outros sistemas corante/adsorvente, tendo-se admitido que as condições de agitação ideais seriam as mesmas.

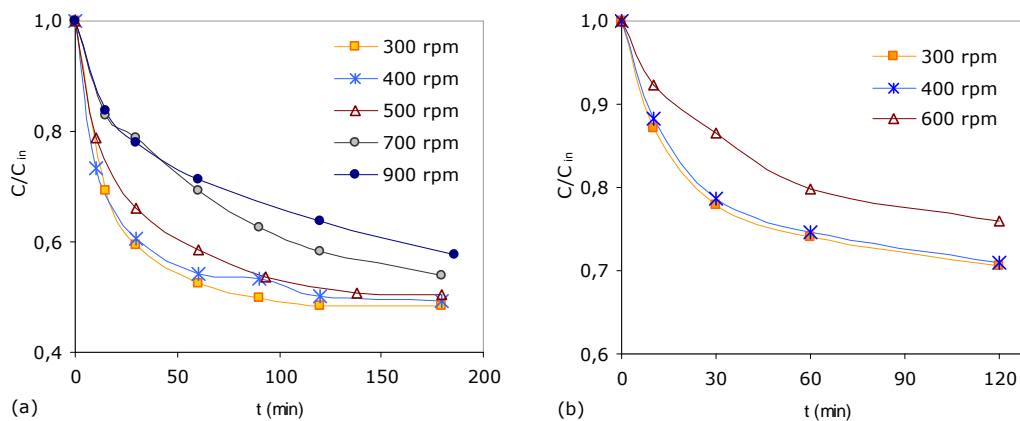


Figura G. 1 – Efeito da velocidade de agitação na cinética de adsorção do corante Azul Reactivo 19 pela Lama Residual, a 25 °C, pH 7, dosagem de adsorvente de 1,0 g/L e concentração inicial de (a) 100 mg/L e (b) 200 mg/L.