



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

REMOÇÃO DE COR EM EFLUENTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM MATERIAIS INORGÂNICOS DE ORIGEM NATURAL

Paula Maria dos Santos de Sá Luís

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

Dissertação submetida para satisfação parcial
dos requisitos do grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente
(ramo de Tratamento de Águas e Águas Residuais)

Dissertação realizada sob a supervisão de:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura (Orientador)

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Cheng Chia-Yau (Co-orientador)

Departamento de Engenharia Civil da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Porto, Janeiro de 2009

AGRADECIMENTOS

Ao Doutor Rui Boaventura, agradeço a possibilidade de ter realizado este trabalho sob a sua orientação, a disponibilidade, a orientação eficaz, a objectividade, o optimismo, a paciência e a compreensão.

Ao Doutor Cheng, a disponibilidade, o apoio e a compreensão.

Agradeço à ETAS, Lda., por me ter permitido utilizar parte do meu horário laboral no desenvolvimento deste projecto. Às minhas colegas pela compreensão e apoio demonstrados, em particular à Patrícia Alves pelas opiniões e incentivo.

À Marques da Silva e Neves, Lda., em particular à Doutora Sofia Silva, pelo fornecimento da argila Esmegel. À MAXIT, S.A., em particular à Engenheira Inês Santos, pelo fornecimento de Filtralite®. Ao Doutor Ramiro Martins e à MITALCO – Minas de Talco de Portugal, Lda., pelo fornecimento do talco. À DyStar pela oferta dos corantes e auxiliares de tingimento.

Ao Mestre Luís Carlos Matos do Laboratório de Engenharia do Departamento de Engenharia Química da FEUP pela caracterização física da argila. Ao Professor Mário Machado Leite e ao Doutor Álvaro Oliveira do INETI – Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., pela caracterização química e mineralógica da argila.

Ao Laboratório Associado LSRE/LCM (FEUP) e a todos os colegas do Grupo de Ciências e Engenharia do Ambiente, em particular ao Vítor Vilar e à Joana Costa pela ajuda na realização e tratamento de dados da titulação potenciométrica. Uma sincera palavra de agradecimento à Sílvia Santos pela partilha de conhecimentos e resultados, cedência de literatura e disponibilidade constante que tornaram este trabalho mais rico e menos solitário. Agradeço também ao Departamento de Engenharia Química da FEUP e aos técnicos do Laboratório de Ciências do Ambiente pela ajuda no trabalho laboratorial.

Agradeço à Doutora Cidália Botelho pela colaboração no tratamento dos dados para determinação do PCPZ.

Aos meus Pais e às minhas Tias. Ao João, pela companhia nos ensaios fora de horas, pelo apoio e pela paciência.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo avaliar a capacidade de remoção de corantes têxteis, em solução aquosa, utilizando materiais inorgânicos de origem natural como adsorventes. Os trabalhos iniciaram-se com a realização de ensaios preliminares com três materiais – talco, Filtralite® (partículas cerâmicas de argila expandida), e Esmegel (argila) – e vários corantes de diferentes classes. Dos resultados obtidos destacaram-se a argila Esmegel e os corantes Azul Astrazon FGGL 300 % 03 (básico) e Escarlata Sirius K-CF (directo) por serem os sistemas corante/adsorvente que proporcionaram maiores eficiências de remoção.

O restante trabalho de investigação contemplou essencialmente os seguintes aspectos: caracterização da argila Esmegel e avaliação do efeito de alguns parâmetros no equilíbrio e cinética da adsorção.

Para a caracterização da argila foram efectuadas determinações físico-químicas que permitiram verificar que o adsorvente se apresenta na forma de partículas com um diâmetro esférico equivalente médio de 1,94 μm (gama 0,3 – 4,5 μm), contendo uma grande fracção de macroporos e uma porosidade total de 63,7 %, sendo constituído essencialmente por silício e magnésio organizados sob a forma de sepiolite. A argila Esmegel possui um PCPZ entre 7,5 e 9, dependendo da metodologia utilizada.

O equilíbrio de adsorção é representado pelo modelo de Freundlich para o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e pelo modelo de Langmuir para o corante Escarlata Sirius K-CF. A capacidade de adsorção máxima do corante vermelho pela argila Esmegel é 60 mg g^{-1} (20 °C e pH = 6,5). A do corante azul é cerca de 10 vezes superior.

Os modelos cinéticos de Elovich e de difusão intraparticular representam o processo de adsorção estudado, sendo que a resistência química predomina sobre a resistência de carácter difusional no controlo da velocidade do processo.

A capacidade de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 não é afectada pelo pH na gama 4,8 - 8, aumenta com a temperatura (de 20 a 50 °C) e diminui com a presença do auxiliar de tingimento Sera Sperser M-IW.

Para o corante Escarlata Sirius K-CF não se detecta influência do pH para valores na gama 5,8 - 8. A capacidade máxima de adsorção não varia com a temperatura na gama 20 – 30 °C mas parece ser afectada negativamente quando a temperatura aumenta para 50 °C. Na gama 20 – 50 °C, a temperatura tem um efeito positivo sobre a velocidade de adsorção inicial. A presença dos auxiliares de tingimento

Sera Wet C-AS, Sera Lube M-AC, Sera Quest M-PP e NaCl prejudica fortemente a adsorção do corante vermelho pela argila Esmegel.

O aumento da concentração inicial de ambos os corantes origina um aumento da capacidade de adsorção no fim dos respectivos tempos de contacto (2 h e 15 h, respectivamente para o Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlata Sirius K-CF), sendo que para o corante azul há também um aumento da velocidade inicial de adsorção.

De acordo com os valores da energia de activação, obtidos a partir das velocidades iniciais determinadas nos ensaios cinéticos realizados a 20, 30 e 50 °C, o passo limitante na adsorção dos dois corantes é a reacção química.

ABSTRACT

The main objective of this work was to evaluate the removal capacity of textile dyes in aqueous solution by using natural source inorganic materials as adsorbents. Preliminary tests with three materials – talc, Filtralite® (ceramic particles of expanded clay) and Esmegel (clay) – and several dyes of different classes were performed. From the obtained results Esmegel clay and Astrazon Blue FGGL 300 % 03 (basic) and Sirius Scarlet K-CF (direct) dyes were selected as the dye/adsorbent systems which provided the best removal efficiency.

The remaining investigation mainly included the following aspects: Esmegel clay characterization and evaluation of the effect of some parameters on adsorption equilibrium and kinetics.

Physical-chemical determinations performed for clay characterization allowed to conclude that the adsorbent particles have an equivalent average spherical diameter of 1.94 μm (0.3 – 4.5 μm range), containing a great fraction of macropores and a total porosity of 63.7 %, consisting mainly of silicon and magnesium organized as sepiolite. The Esmegel clay has a point of zero proton charge between 7.5 and 9, depending on which methodology is used.

The adsorption equilibrium is represented by the Freundlich model for the Astrazon Blue FGGL 300 % 03 and by the Langmuir model for the Sirius Scarlet K-CF dye. The maximum adsorption capacity of the red dye by the Esmegel clay is 60 mg g^{-1} (20 °C e pH = 6.5), whereas for the blue dye is 10 times greater.

The Elovich and intra-particle diffusion kinetic models represent the adsorption process, where the chemical resistance predominates over the diffusional resistance on the rate control.

The Astrazon Blue FGGL 300 % 03 dye adsorption capacity is not affected by pH in 4.8 - 8 range, increases with temperature (between 20 to 50 °C) and decreases with the presence of the dyeing auxiliary product Sera Sperse M-IW.

No pH influence, for values within the range 5.8 – 8, was detected for the Sirius Scarlet K-CF dye. The maximum adsorption capacity does not change with temperature between 20 – 30 °C but it seems to be adversely affected when temperature increases to 50 °C. In the 20 – 50 °C range, temperature has a positive effect over the initial adsorption rate. The presence of the dyeing auxiliary products Sera Wet C-AS, Sera Lube M-AC, Sera Quest M-PP and NaCl strongly reduces the red dye adsorption by the Esmegel clay.

Increasing the initial concentration of both dyes results in an increased adsorption capacity at the end of the contact times (2h and 15h, for Astrazon Blue FGGL 300 % 03 and Sirius Scarlet K-CF, respectively). Additionally, for the blue dye an increase of the initial adsorption rate is also observed.

According to the activation energy values, calculated from the initial rates determined in the kinetic experiments performed at 20, 30 and 50 °C, the limiting step on both dyes adsorption is the chemical reaction.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras	XIII
Índice de Tabelas	XVII
Símbolos e Abreviaturas	XXI
<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
1.1. Enquadramento e Objectivos do Trabalho.....	1
1.2. Estrutura e Organização	3
<u>2. INDÚSTRIA TÊXTIL</u>	<u>5</u>
2.1. Caracterização do Sector Têxtil Português.....	6
2.2. Processo Produtivo	7
2.3. Efluentes da Indústria Têxtil.....	9
2.4. Tratamento de Efluentes Têxteis	12
2.4.1. Coagulação/Floculação	13
2.4.2. Tecnologias de Membrana	14
2.4.3. Oxidação Química.....	15
2.4.4. Biodegradação.....	15
2.4.5. Adsorção	16
2.4.6. Processos Combinados.....	16

3.	<u>CORANTES TÊXTEIS</u>	17
3.1.	Fibras Têxteis	18
3.2.	Fixação dos Corantes	20
3.3.	Classificação dos Corantes	22
3.4.	Toxicidade	27
4.	<u>ADSORÇÃO</u>	29
4.1.	Tipos de Adsorção	29
4.2.	Factores que Influenciam a Adsorção	31
4.2.1.	Características do Adsorvente	31
4.2.2.	Características do Adsorvato	31
4.2.3.	Composição da Solução	32
4.2.4.	pH	32
4.2.5.	Temperatura	32
4.2.6.	Tempo de Contacto	33
4.2.7.	Tipo de Contacto	33
4.2.8.	Quantidade de Adsorvente	34
4.3.	Equilíbrio de Adsorção	34
4.3.1.	Isotérmica de Langmuir	35
4.3.2.	Isotérmica de Freundlich	36
4.4.	Cinética	38
4.4.1.	Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	40
4.4.2.	Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	40
4.4.3.	Modelo de Elovich	42
4.4.4.	Modelo de Difusão Intraparticular	42
5.	<u>ADSORVENTES</u>	45
5.1.	Caracterização Físico-Química dos Adsorventes	47
5.1.1.	Propriedades Texturais	47
5.1.2.	Propriedades Estruturais	48
5.2.	Carvão Activado Comercial	49
5.3.	Adsorventes Alternativos de Baixo Custo	51
5.4.	Argilas	55
5.4.1.	Propriedades	58
5.4.1.1.	Granulometria e Área Superficial Específica	59

5.4.1.2.	Capacidade de Permuta Iônica.....	60
5.4.2.	Classificação	61
5.4.3.	Exemplos de Aplicação em Adsorção de Corantes Têxteis	63

6. MATERIAIS E MÉTODOS.....67

6.1.	Materiais	67
6.1.1.	Corantes	67
6.1.2.	Produtos Auxiliares de Tingimento	68
6.1.3.	Adsorventes.....	69
6.1.4.	Reagentes	70
6.1.5.	Equipamentos.....	70
6.2.	Procedimento Experimental.....	71
6.2.1.	Preparação dos Adsorventes	71
6.2.2.	Caracterização da Argila.....	71
6.2.2.1.	Distribuição Granulométrica	71
6.2.2.2.	Área Superficial Específica, Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade.....	72
6.2.2.3.	Análise Química	72
6.2.2.4.	Análise Mineralógica.....	72
6.2.2.5.	PCPZ: “ <i>batch equilibrium</i> ”	72
6.2.2.6.	Titulação Potenciométrica	73
6.2.3.	Preparação das Soluções de Corantes	74
6.2.4.	Preparação de Efluentes de Tingimento.....	74
6.2.4.1.	Azul Astrazon FGGL 300 % 03	74
6.2.4.2.	Escarlate Sirius K-CF	75
6.2.5.	Medição da Concentração de Corantes	76
6.2.5.1.	Espectros de Absorção.....	76
6.2.5.2.	Influência do pH na Absorvância	77
6.2.5.3.	Curvas de Calibração.....	77
6.2.6.	Medição do COT.....	77
6.2.7.	Ensaio Preliminares	78
6.2.8.	Determinação do Tempo de Equilíbrio	78
6.2.9.	Isotérmicas de Equilíbrio	79
6.2.10.	Influência do Adsorvente na Absorvância e no COT	81
6.2.11.	Ensaio Cinéticos	81
6.2.12.	Influência dos Auxiliares de Tingimento na Adsorção de Corante.....	83

7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
7.1.	Caracterização do Adsorvente.....	85
7.1.1.	Caracterização Física.....	85
7.1.1.1.	Distribuição Granulométrica.....	85
7.1.1.2.	Distribuição do Tamanho dos Poros, Área Superficial Específica, Densidade e Porosidade	86
7.1.2.	Caracterização Química	88
7.1.2.1.	Composição Química e Mineralógica.....	88
7.1.2.2.	PCPZ.....	89
7.2.	Ensaio preliminares	92
7.3.	Estudos de Equilíbrio	93
7.3.1.	Tempo de Equilíbrio.....	93
7.3.1.1.	Azul Astrazon FGGL 300 % 03.....	93
7.3.1.2.	Escarlate Sirius K-CF	94
7.3.2.	Isotérmicas de Equilíbrio.....	95
7.3.2.1.	Azul Astrazon FGGL 300 % 03.....	95
7.3.2.1.1	Influência do pH inicial.....	97
7.3.2.1.2	Influência da Temperatura	99
7.3.2.1.3	Influência do Auxiliar de Tingimento	99
7.3.2.2.	Escarlate Sirius K-CF	101
7.3.2.2.1	Influência do pH Inicial	102
7.3.2.2.2	Influência da Temperatura	103
7.3.2.2.3	Influência dos Produtos Auxiliares de Tingimento	104
7.4.	Cinética.....	105
7.4.1.	Azul Astrazon FGGL 300 % 03	106
7.4.1.1.	Influência do pH Inicial	112
7.4.1.2.	Influência da Temperatura	115
7.4.1.3.	Efeito da Concentração Inicial de Adsorvato.....	117
7.4.1.4.	Influência do Auxiliar de Tingimento.....	118
7.4.2.	Escarlate Sirius K-CF.....	119
7.4.2.1.	Influência do pH inicial	124
7.4.2.2.	Influência da Temperatura	125
7.4.2.3.	Efeito da Concentração Inicial de Adsorvato.....	126
7.4.2.4.	Influência dos Auxiliares de Tingimento	127
7.5.	Influência dos Auxiliares de Tingimento na Adsorção dos Corantes	128
7.5.1.	Azul Astrazon FGGL 300 % 03	128
7.5.2.	Escarlate Sirius K-CF	129

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	131
8.1. Conclusões.....	131
8.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	133
Referências Bibliográficas	135
Anexo A – Efluentes Têxteis	143
Anexo B – Corantes	149
Anexo C – Esmegel	167
Anexo D – Resultados	173
Anexo E – Titulação Potenciométrica	213
Anexo F – Análise Estatística	217

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Distribuição geográfica das empresas da ITV (Vasconcelos, 2006).....	7
Figura 2.2 Fluxograma de um processo de tratamento típico de águas residuais têxteis (Degremont, 1991).....	13
Figura 3.1 Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas (Guaratini <i>et al.</i> , 2000)	20
Figura 3.2 Exemplo de ligação iónica entre o corante <i>D</i> e os grupos amina da fibra de lã	21
Figura 3.3 Exemplo de ligação de hidrogénio entre um corante sulfuroso e os grupos carboxilo da fibra de lã..	21
Figura 3.4 Exemplo de ligação covalente entre um corante contendo grupos reactivos e os grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão.....	21
Figura 3.5 Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um corante azo (Kunz <i>et al.</i> , 2002)	22
Figura 4.1 Isotérmicas de adsorção típicas para interfaces líquido - sólido com soluções diluídas (adaptado de Treybal, 1980).	35
Figura 5.1 A) Tetraedros de Si-O e octaedro de Al-O. B) Respectivas folhas tetraédricas e octaédrica. C) Camada estrutural do tipo 2:1. D) Unidade estrutural (Neumann <i>et al.</i> , 2000).....	57
Figura 5.2 Sepiolite: diagrama de uma partícula (A) e estrutura (B) (Alvarez <i>et al.</i> , s/data)	62
Figura 6.1 Fórmula de estrutura do corante C. I. Basic Blue 41 (Jiang <i>et al.</i> , 2008).....	68
Figura 6.2 Materiais inorgânicos naturais testados.....	70
Figura 6.3 Ensaio para determinação do PCPZ pelo método “ <i>batch equilibrium</i> ”	72
Figura 6.4 Sistema de titulação automático modelo 702 SM Titrino da Metrohm.....	73
Figura 6.5 Ensaio experimental para determinação das isotérmicas de equilíbrio	80
Figura 6.6 Amostras preparadas para leitura de COT	80

Figura 6.7 Ensaio para determinação da influência do adsorvente na absorvância e no COT	81
Figura 6.8 Instalação experimental para os ensaios cinéticos	82
Figura 7.1 Distribuição granulométrica da argila Esmegel.....	86
Figura 7.2 Resultados experimentais da porosimetria de mercúrio para a argila Esmegel	87
Figura 7.3 Resultado da determinação experimental do PCPZ pelo método “ <i>batch equilibrium</i> ”	90
Figura 7.4 Curva de titulação de uma suspensão de argila Esmegel (2 g L ⁻¹) a uma força iônica de 0,01 M (NaCl)	91
Figura 7.5 Variação da carga superficial da argila, determinada por balanço de massa a partir da curva de titulação, com o pH.....	92
Figura 7.6 Comparação da eficiência de remoção de cor (redução da absorvâncias) para quatro corantes e dois adsorventes	93
Figura 7.7 Evolução da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de 0,03 g L ⁻¹ (C ₀ ≈ 100 mg L ⁻¹ , 20 °C, 400 rpm).....	94
Figura 7.8 Evolução do pH e da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de 0,15 g L ⁻¹ (C ₀ ≈ 100 mg L ⁻¹ , 20 °C, 400 rpm)	94
Figura 7.9 Evolução do pH e da concentração de Escarlata Sirius K-CF para uma dose de Esmegel de 1,0 g L ⁻¹ (C ₀ ≈ 100 mg L ⁻¹ , 20 °C, 400 rpm).....	95
Figura 7.10 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0 e 7,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e).....	98
Figura 7.11 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0 e 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e).....	98
Figura 7.12 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 e a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	99
Figura 7.13 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul FGGL 300 % 03 com e sem Sera Spense M-IW pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e).....	100
Figura 7.14 Isotérmicas de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com e sem Sera Spense M-IW pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	100
Figura 7.15 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5 e 7,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	103
Figura 7.16 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 e a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	104
Figura 7.17 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com e sem auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	105
Figura 7.18 Isotérmicas de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com e sem auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH _e (●■ - q _e ; ○□ - pH _e)	105
Figura 7.19 Cinética de difusão intraparticular do Azul Astrazon FGGL 300 % 03 na argila Esmegel.....	109

Figura 7.20 Efeito do pH inicial na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 20 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH).....	113
Figura 7.21 Efeito do pH inicial na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 30 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH).....	113
Figura 7.22 Efeito da temperatura na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH).....	116
Figura 7.23 Efeito de C_0 na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 20 °C e com pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲◆ - q_t ; ○□△◇ - pH)	118
Figura 7.24 Efeito de Sera Sperse M-IW na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 30 °C com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■ - q_t ; ○□ - pH).....	118
Figura 7.25 Cinética de difusão intraparticular de Escarlata Sirius K-CF na argila Esmegel	121
Figura 7.26 Efeito do pH inicial na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 20 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH).....	125
Figura 7.27 Efeito da temperatura na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH).....	126
Figura 7.28 Efeito de C_0 na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 20 °C e com pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲◆ - q_t ; ○□△◇ - pH)	127
Figura 7.29 Efeito dos auxiliares de tingimento na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 30 °C com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■ - q_t ; ○□ - pH).....	127
Figura 7.30 Comparação entre as concentrações de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e do respectivo auxiliar de tingimento (expressas em COT) antes de adicionar Esmegel e após 2 horas de contacto ($T= 30 \text{ °C}$, pH inicial = 6,5, C_0 de corante $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$)	128
Figura 7.31 Comparação entre as concentrações de Escarlata Sirius K-CF e dos respectivos auxiliares de tingimento (expressas em COT), em conjunto e individualmente, antes de adicionar Esmegel e após 15 horas de contacto ($T= 30 \text{ °C}$, pH inicial = 6,5, C_0 de corante $\approx 100 \text{ mg L}^{-1}$)	129

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Estimativa dos efluentes líquidos gerados por subsector da industrial têxtil (INETI, 2000)	11
Tabela 2.2 Variação típica indicativa das características das águas residuais têxteis (Degrémont, 1991)	12
Tabela 2.3 Características de processos de separação por membrana (Kunz <i>et al.</i> , 2002).....	14
Tabela 2.4 Processos oxidativos avançados (Morais, 2005).....	15
Tabela 3.1 Classificação e exemplos de fibras têxteis (Araújo <i>et al.</i> , 1986)	19
Tabela 3.2 Classificação dos corantes quanto à sua estrutura química - <i>Colour Index</i> (Cooper, 1995).....	23
Tabela 3.3 Correspondência entre as classes químicas e categorias segundo o modo de fixação dos corantes têxteis (Abiquim, 2008).....	26
Tabela 3.4 Possibilidade de aplicação de corantes a vários tipos de fibras (Araújo <i>et al.</i> , 1986).....	27
Tabela 4.1 Comparação entre adsorção física e química (Figueiredo <i>et al.</i> , 1989)	30
Tabela 5.1 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com diferentes tipos de carvão activado comercial - trabalhos realizados entre 2000 e 2005 (Crini, 2006).....	50
Tabela 5.2 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com carvão activado preparado a partir de diferentes subprodutos carbonáceos - trabalhos realizados entre 2001 e 2004 (Crini, 2006).....	52
Tabela 5.3 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com resíduos industriais e agrícolas - trabalhos realizados entre 1997 e 2005 (Crini, 2006)	52
Tabela 5.4 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com bioissorventes à base de quitosana - trabalhos realizados entre 2000 e 2004 (Crini, 2006).....	54
Tabela 5.5 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com bioissorventes à base de turfa - trabalhos realizados entre 1998 e 2003 (Crini, 2006)	54
Tabela 5.6 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com bioissorventes à base de biomassa - trabalhos realizados entre 2000 e 2005 (Crini, 2006).....	55

Tabela 5.7 Sistemática dos minerais argilosos segundo Bailey (adaptado de Gomes, 2002).....	56
Tabela 5.8 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com diferentes tipos de argilas - trabalhos realizados entre 2000 e 2004 (Crini, 2006).....	64
Tabela 6.1 Características gerais dos corantes seleccionados.....	68
Tabela 6.2 Auxiliares de tingimento utilizados	69
Tabela 6.3 Reagentes químicos utilizados no trabalho experimental	70
Tabela 6.4 Equipamentos utilizados no trabalho experimental.....	71
Tabela 6.5 Comprimentos de onda à absorvância máxima.....	77
Tabela 6.6 Condições dos ensaios de equilíbrio realizados	79
Tabela 6.7 Condições dos ensaios cinéticos realizados	82
Tabela 7.1 Algumas propriedades físicas da argila Esmegel.....	87
Tabela 7.2 Análise química da argila Esmegel (% em peso).....	89
Tabela 7.3 Análise mineralógica semi-quantitativa da argila Esmegel (INETI)	89
Tabela 7.4 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Langmuir para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel	96
Tabela 7.5 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Freundlich para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel	96
Tabela 7.6 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	96
Tabela 7.7 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Langmuir para adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel	101
Tabela 7.8 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Freundlich para adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel	101
Tabela 7.9 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	102
Tabela 7.10 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel	106
Tabela 7.11 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel	107
Tabela 7.12 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de Elovich para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel.....	107
Tabela 7.13 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de difusão intraparticular para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel	108
Tabela 7.14 Parâmetros estatísticos dos ajustes realizados para cada ensaio experimental com o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e a argila Esmegel.....	111
Tabela 7.15 Correspondência entre a E_a e o passo limitante da velocidade num processo de adsorção (Juang <i>et al.</i> , 1996).....	116
Tabela 7.16 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel.....	119

Tabela 7.17 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel	120
Tabela 7.18 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de Elovich para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel	120
Tabela 7.19 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de difusão intraparticular para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel	120
Tabela 7.20 Parâmetros estatísticos dos ajustes realizados para cada ensaio experimental com o corante Escarlate Sirius K-CF e a argila Esmegel.....	123
Tabela 7.21 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos pseudo-segunda ordem e Elovich na adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel	124

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	factor pré-exponencial independente da temperatura da equação de Arrhenius
Abs	absorvância
C	concentração de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1})
C_0	concentração inicial de adsorvato na fase líquida (mg L^{-1})
C_e	concentração de adsorvato na fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do adsorvente (mg L^{-1})
E_a	energia de activação de adsorção (cal mol^{-1})
F_{calc}	valor calculado de F (Teste F)
$F_{\alpha=0,05}$	valor tabelado de F para o nível de significância 0,05 (Teste F)
h	velocidade de adsorção inicial do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
l	constante relacionada com a espessura da camada laminar de fluído (mg g^{-1})
k_{ads}	constante de velocidade de adsorção (min^{-1})
k_i	constante de velocidade de difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
k_1	constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_L	constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1})
K_F	constante de adsorção de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)
m	massa de adsorvente (g)
n	constante de adsorção de Freundlich relacionada com a intensidade da adsorção
pH_e	pH no equilíbrio
PCZ	pH no ponto de carga zero
PCPZ	pH no ponto de carga protónica zero
q	massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1})
Q	carga superficial (mol g^{-1})

q_e	massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g ⁻¹)
q_m	massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, formando uma monocamada completa na sua superfície (mg g ⁻¹)
q_t	massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g ⁻¹)
R	constante dos gases perfeitos (cal mol ⁻¹ K ⁻¹)
R^2	coeficiente de determinação
s^2	variância
$s^2_{Langmuir}$	variância do modelo de Langmuir
$s^2_{Freundlich}$	variância do modelo de Freundlich
t	tempo (min ou h)
T	temperatura (K ou °C)
V	volume da solução (L)
V_{He}	volume de hélio (cm ³)
$V_{Hg\ int}$	volume de mercúrio intrudido (cm ³)
$V_{Hg\ des}$	volume de mercúrio deslocado (cm ³)
α	velocidade de adsorção inicial do modelo de Elovich (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
β	constante do modelo de Elovich relacionada com a extensão da cobertura superficial e com a energia de activação da adsorção química (g mg ⁻¹)
ε	porosidade obtida pela porosimetria de mercúrio (%)
ε_T	porosidade total (teórica) (%)
χ^2	<i>Chi</i> -quadrado
ATP	Associação Têxtil e de Vestuário de Portugal
BET	isotérmica de Brunauer–Emmett–Teller (método de determinação da área superficial)
CAE	Classificação das Actividades Económicas
CAG	Carvão Activado Granular
CAP	Carvão Activado em Pó
CBO	Carência Bioquímica de Oxigénio (mg O ₂ L ⁻¹)
COT	Carbono Orgânico Total (mg L ⁻¹)
CQO	Carência Química de Oxigénio (mg O ₂ L ⁻¹)
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DRX	Difracção de Raios X
ESCA	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analysis</i>
ETAD	<i>Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry</i>
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FRX	Fluorescência de Raios X
ITV	Indústria Têxtil e do Vestuário
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I. P.
LD ₅₀	dose letal mediana (g kg ⁻¹)
PDPM	Percentagem do Desvio Padrão de Marquardt
POAs	Processos Oxidativos Avançados
SST	Sólidos Suspensos Totais (mg L ⁻¹)

1. INTRODUÇÃO

1.1. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVOS DO TRABALHO

A Indústria Têxtil e do Vestuário (ITV) é uma actividade com grande relevo económico e social em Portugal, sobretudo na zona Norte do país, na região do Vale do Ave, onde começou por se instalar devido à presença de recursos hídricos.

Efectivamente, a maior parte das etapas do processo produtivo desta indústria necessita de grande quantidade de água que, como não é consumida, dá origem a um volume significativo de efluentes. Estes resíduos líquidos são caracterizados pela presença de diversos produtos químicos, entre os quais se destacam os corantes, particularmente por serem detectáveis visualmente a concentrações tão baixas como 1 mg L^{-1} (Cooper, 1995).

Atendendo ao facto de, em média, cerca de 20 % dos corantes utilizados não serem fixados pelas fibras têxteis mas eliminados com os efluentes líquidos, a descarga desses efluentes sem tratamento, em meio hídrico, causa graves problemas estéticos e pode causar efeitos tóxicos na vida aquática, pois leva à redução da penetração da luz e, conseqüentemente, da actividade fotossintética. Para além disso, é de salientar o carácter mutanogénico e carcinogénico de alguns corantes e seus derivados, que através da cadeia alimentar podem afectar o Homem (Zanoni *et al.*, 2001).

Conhecendo as suas conseqüências, não restam dúvidas de que a eliminação ou redução da descarga de corantes no meio ambiente é imperativa. No entanto, dada a sua origem sintética e sua estrutura

principalmente aromática, é muito difícil tratar este tipo de poluentes: alguns não são biodegradáveis e são resistentes à luz e aos agentes oxidantes. Nestas condições, os métodos de tratamento convencionais (biodegradação, coagulação, oxidação química, filtração por membranas) não são totalmente eficientes, também porque, em alguns casos, apresentam custos de investimento e/ou operacionais muito elevados, produzem lamas ou concentrados e podem originar subprodutos ainda mais perigosos para o meio ambiente do que os próprios corantes.

A adsorção tem-se revelado, do ponto de vista ambiental e económico, um excelente processo de remover a cor em efluentes têxteis, oferecendo vantagens significativas sobre outros métodos convencionais: mais barato, fácil de implementar, fácil de operar. Além disso, a descoloração completa das águas residuais é passível de ser atingida, o que permite a reutilização das mesmas (Santos *et al.*, 2008). Esta técnica, aplicada ao tratamento de efluentes têxteis, consiste em utilizar um sólido (o adsorvente) com capacidade para reter e concentrar os corantes na sua superfície.

O carvão activado comercial é o adsorvente mais utilizado devido à sua elevada capacidade de adsorção e apetência para moléculas orgânicas. No entanto, é muito dispendioso e acarreta elevados custos associados à sua regeneração (remoção dos materiais previamente adsorvidos) para posterior reutilização. De salientar que o carvão activado comercial só pode ser sujeito a três regenerações (Eckenfelder, 1989).

Mediante este panorama, têm sido desenvolvidos inúmeros trabalhos de investigação com o intuito de encontrar adsorventes alternativos, de preferência abundantes, baratos, que não necessitem de tratamento prévio e que não exijam regeneração. Entre os denominados adsorventes alternativos de baixo custo encontram-se biossorventes, resíduos sólidos industriais ou agrícolas e alguns materiais inorgânicos naturais, designadamente as argilas (Crini, 2006).

O termo argila refere-se a um vasto grupo de produtos com génese, textura, composição e propriedades muito diversas que, logicamente, apresentam aptidão para diferentes aplicações (Gomes, 2002). A sepiolite, a bentonite, a perlite, entre outras, têm sido estudadas enquanto adsorventes, sendo que as propriedades das suas superfícies e da sua estrutura e a sua elevada estabilidade química, área superficial e capacidade de adsorção, lhes conferem capacidades para remover corantes de efluentes têxteis (Özcan *et al.*, 2005).

Neste contexto, o presente trabalho foi realizado com o objectivo de avaliar a possibilidade de utilizar materiais inorgânicos de origem natural, nomeadamente talco, Filtralite® (partículas cerâmicas de argila expandida) e Esmegel (argila), como adsorventes para remoção de dois corantes têxteis (Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlata Sirius K-CF) em solução aquosa. Os corantes escolhidos pertencem ambos à família dos corantes azo que representa cerca de 60 % dos corantes utilizados em todo o mundo (Kunz *et al.*, 2002). O estudo divide-se nas seguintes etapas:

- Realização de ensaios preliminares com os três materiais e vários corantes, para seleccionar o adsorvente mais promissor e os corantes para os quais apresenta maior afinidade;
- Caracterização do respectivo adsorvente: física (distribuição granulométrica, distribuição do tamanho dos poros, área superficial específica, densidades e porosidades) e química (composição química e mineralógica, pH no ponto de carga protónica zero);
- Determinação das isotérmicas de adsorção a várias temperaturas, vários valores de pH e na presença de produtos auxiliares de tingimento;
- Realização de ensaios cinéticos verificando a influência da temperatura, do pH, da concentração inicial de adsorvente e da presença de produtos auxiliares de tingimento;
- Descrição do processo de adsorção através de modelos matemáticos adequados.

1.2. ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO

O presente documento encontra-se dividido em 8 capítulos conforme se descreve a seguir:

- **Capítulo 1.** Introdução
Enquadramento e objectivos do estudo e organização da tese.
- **Capítulo 2.** Indústria Têxtil
Breve caracterização do sector têxtil em Portugal e dos efluentes gerados por esta indústria. Referência às tecnologias de tratamento mais aplicadas em efluentes têxteis.
- **Capítulo 3.** Corantes
Classificação dos corantes, sua relação com as fibras têxteis e toxicidade.
- **Capítulo 4.** Adsorção
Breve abordagem aos fundamentos teóricos do processo de adsorção.
- **Capítulo 5.** Adsorventes
Principais propriedades dos adsorventes. Adsorventes comerciais e alternativos. Caracterização das argilas enquanto adsorventes.
- **Capítulo 6.** Materiais e métodos
Apresentação dos materiais, equipamentos e metodologias utilizadas

- **Capítulo 7.** Resultados e discussão

Caracterização físico-química do adsorvente seleccionado. Apresentação e discussão dos resultados referentes ao equilíbrio e cinética de adsorção dos corantes Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlata Sirius K-CF: influência do pH, da temperatura, da presença de produtos auxiliares de tingimento e concentração inicial de corante.

- **Capítulo 8.** Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Apresentação das conclusões gerais do estudo realizado. Proposta de trabalhos a desenvolver no futuro para completar esta investigação.

2. INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é uma das mais antigas no mundo, como testemunham os fragmentos de pano de linho encontrados em túmulos egípcios que remontam a 5000 a.C..

No século XIX são fabricados os primeiros corantes sintéticos que facilmente substituem os naturais, por serem mais baratos e fáceis de obter e por apresentarem maior resistência à luz e às lavagens.

O século XX testemunha o aparecimento das primeiras fibras não-naturais. No entanto, e apesar das fibras naturais (lã, algodão, seda, linho, etc.) serem mais caras, no presente continuam a ser extensivamente utilizadas, sendo frequentemente misturadas com fibras sintéticas, como o poliéster. Adicionalmente, segmentos da indústria têxtil começam a ser automatizados e computadorizados (EPA, 1997).

No que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo, caracterizando-se por uma complexa cadeia produtiva que requer grandes quantidades de produtos químicos e água: em média cerca de 100 m³ de água são consumidos para cada tonelada de tecido processado (Lima, 2004). Essa água não é consumida no processo sendo devolvida ao meio ambiente com um elevado teor de elementos contaminantes (Fahl *et al.*, 2004).

Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis aplicados sejam eliminados com os efluentes líquidos, devido a perdas ocorridas durante o seu processo de fixação nas fibras. A remoção destes compostos das águas residuais industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo sector têxtil. Sobretudo considerando que os corantes não pertencem todos à mesma classe de

compostos químicos mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reactividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade, etc., que, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação (Zanoni *et al.*, 2001).

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SECTOR TÊXTIL PORTUGUÊS

A ITV é uma das indústrias com maior representatividade na estrutura industrial portuguesa e desde sempre assumiu um papel de relevo em termos de emprego e peso na economia nacional. Trata-se de um sector maduro, fragmentado e sujeito a desajustamentos periódicos entre a oferta e a procura, cujo desempenho se encontra fortemente condicionado pelas flutuações da actividade económica mundial. Nos últimos anos tem atravessado uma fase de reestruturação e reconversão que se tem repercutido na eliminação de milhares de postos de trabalho como resultado da queda das barreiras ao comércio internacional e da emergência de um novo quadro regulador do comércio internacional de têxteis e vestuário (fim das restrições quantitativas à entrada de têxteis, forte pressão competitiva criada pelas economias de mão-de-obra barata, mudança do paradigma económico, modificação acelerada das preferências dos consumidores e evolução da tecnologia) (Vasconcelos, 2006).

O sector tem vindo, no entanto, a registar em Portugal comportamentos dinâmicos e competitivos em determinados subsectores e empresas, aproveitando alguns dos seus pontos fortes como a proximidade geográfica e cultural face ao mercado europeu, tradição e saber-fazer acumulado, custos salariais moderados relativamente aos níveis europeus, reconhecimento internacional crescente dos produtos, realização de elevados investimentos de modernização tecnológica, desenvolvimento progressivo de uma cultura de qualidade e de resposta rápida. Os subsectores onde algumas empresas portuguesas se têm revelado empreendedoras e dinâmicas são sobretudo as lãs, têxteis técnicos, malhas e confecção. Contudo, neste último segmento Portugal está a perder quota de mercado a favor de países da própria União Europeia, mas sobretudo em relação aos denominados países de mão-de-obra barata que têm feito aumentar a sua presença no mercado mundial de forma visível (Vasconcelos, 2006).

De acordo com a ATP - Associação Têxtil e de Vestuário de Portugal, a ITV representa 12 % do total das exportações portuguesas (o que correspondeu a 4113 milhões de Euros em 2006), 25 % do emprego da indústria transformadora (equivalente a 194 073 postos de trabalho em 2005), 9 % do volume de negócios da indústria transformadora (em 2005 representou 6706 milhões de Euros) e 10 % da produção da indústria transformadora (significando 6270 milhões de Euros em 2005).

As empresas do sector têxtil, segundo a Classificação das Actividades Económicas (CAE), estão inseridas fundamentalmente na CAE 17 – Fabricação de Têxteis e na CAE 18 (grupo 182) – Indústria de Vestuário. O primeiro grupo abrange os subsectores de Processamento da Lã, do Algodão e das

Fibras Sintéticas e Artificiais e o segundo reporta-se ao subsector da Confecção e Vestuário (INETI, 2000).

Em 2004, existiam cerca de 16 900 empresas da ITV, sendo que 28,7 % pertenciam à CAE 17 e as restantes 71,3 % à CAE 18 (INE, 2006). Algumas das empresas são unidades verticais, embora a grande maioria pertença às pequenas e médias empresas.

Do ponto de vista territorial, a ITV encontra-se dispersa por todo o território nacional com importantes grupos segregados pelo tipo de actividade. Os dois grandes focos desta indústria situam-se no Norte de Portugal (distritos do Porto e Braga) e na Beira Interior (Covilhã), respectivamente as empresas dos sectores algodoeiro e dos lanifícios (Figura 2.1).

As fases do processo de fabrico do sector têxtil que ocorrem preferencialmente em Portugal são, por ordem decrescente de volume de produção: acabamentos, confecção, tecelagem e fiação (INETI, 2000).

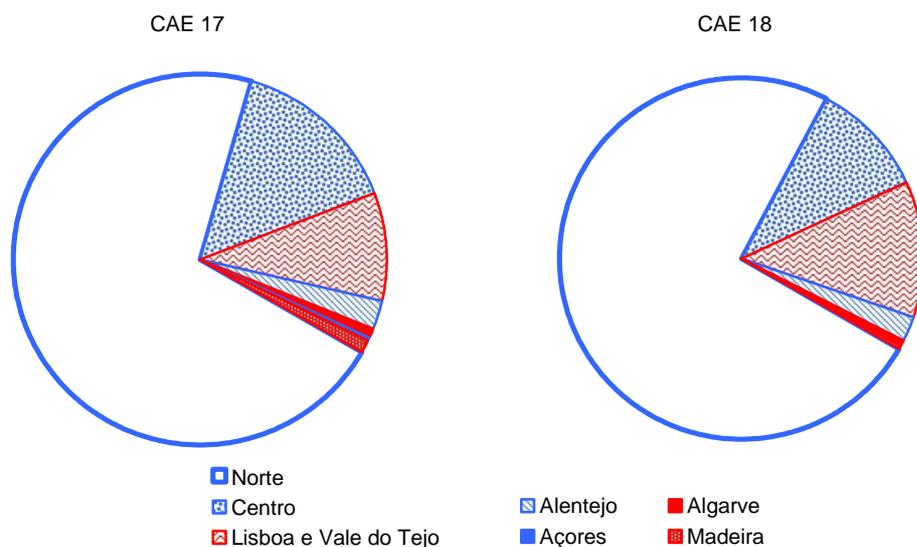


Figura 2.1 Distribuição geográfica das empresas da ITV (Vasconcelos, 2006)

2.2. PROCESSO PRODUTIVO

O sector têxtil compreende o processamento de diversos tipos de matérias-primas (algodão, lã e fibras sintéticas e artificiais) podendo estas ser processadas na forma de misturas ou isoladas. O processo produtivo têxtil é constituído, fundamentalmente, por quatro etapas de processamento: produção de fio, produção de “tecido”, ultimação e confecção. Neste sector encontram-se empresas verticais que

incluem no seu processo de fabrico as quatro etapas e empresas que se dedicam exclusivamente a uma delas (INETI, 2000).

A produção de fio inclui a preparação da matéria-prima e a fiação, sendo normalmente realizada em empresas especializadas. A produção de “tecido” consiste na fabricação de tecido ou malha, a partir de fio cru ou tingido. Quando o produto pretendido tem motivos a cores, utiliza-se fio tingido e o “tecido” segue directamente para as operações de acabamentos químicos ou mecânicos (INETI, 2000).

A ultimação é a etapa mais complexa e a que envolve os mais diferenciados processos. Nesta etapa procede-se à preparação para o tingimento, ao tingimento, à estamparia, aos acabamentos químicos e aos acabamentos mecânicos. Existem inúmeras empresas dedicadas exclusivamente aos processos de ultimação (INETI, 2000).

Na confecção procede-se ao fabrico de têxteis lar, têxteis técnicos, vestuário, etc.. As empresas que fabricam têxteis lar ou têxteis técnicos são normalmente empresas verticais onde a confecção surge como uma etapa do processo produtivo. No entanto, nas empresas que fabricam vestuário, a confecção é o processo produtivo e inclui as operações de planeamento, corte, termocolagem, confecção, prensagem e revista (INETI, 2000).

As quatro etapas do processo produtivo referidas incluem várias operações que, apesar de específicas do processamento de cada matéria-prima, podem organizar-se genericamente dentro dos seguintes grupos (INETI, 2000):

- Preparação de matéria-prima – produção de fibras sintéticas, penteado e cardado
- Fiação – produção de fio
- Tecelagem ou tricotagem – produção de tecido ou malha
- Preparação para o tingimento – produção de rama, penteado, fio, tecido ou malha prontos para tingir
- Tingimento – produção de rama, penteado, fio, tecido, malha ou produto acabado tingido
- Estamparia – produção de tecido ou malha estampada
- Acabamentos químicos – produção de tecido ou malha com características específicas
- Acabamentos mecânicos – produção de tecido com características específicas
- Confecção – produção de têxteis-lar, têxteis técnicos, vestuário, etc.

2.3. EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

O carácter poluente dos efluentes da indústria têxtil varia extensamente entre os seus vários subsectores e respectivas operações, sendo que cada tipo de efluente é um problema específico de tratamento (Gurnham, 1965).

Ao longo do processo produtivo são adicionados à fibra inúmeros compostos químicos, com um determinado objectivo, que, posteriormente, são parcial ou totalmente removidos e rejeitados como material poluente. Esses compostos dividem-se em químicos de utilização específica (corantes, tensioactivos, encolantes, espessantes, etc.) e químicos de utilização diversa (ácidos, bases, electrólitos, agentes oxidantes e redutores, solventes orgânicos, etc.).

Seja qual for a natureza desses compostos, orgânica ou inorgânica, quando eliminados para o meio ambiente, poderão ser responsáveis por desencadear problemas de poluição. Os materiais inorgânicos podem tornar um meio aquático receptor impróprio para uso: a presença excessiva de sais solúveis prejudica a utilização da água na indústria, na rega, na produção de água para consumo humano e pode ter um efeito corrosivo nos barcos e noutras estruturas; os sais insolúveis depositam-se no fundo, perturbando o ecossistema aquático. Os sais metálicos, como os de zinco e crómio, são tóxicos para os animais, peixes e outras formas de vida aquática. Os compostos orgânicos passam por alterações químicas ou biológicas graduais que removem oxigénio da água, originando condições sépticas caracterizadas pela libertação de odores e gases, pelo aumento dos sólidos flutuantes, pelo desaparecimento da vida piscícola e, no geral, por uma aparência desagradável, inviabilizando a utilização da água para fins municipais, industriais e agrícolas (Gurnham, 1965).

As cores originadas pela presença de corantes nos efluentes podem ser muito variáveis e, apesar de na maior parte dos casos não serem tóxicas (Cooper, 1995), quando descarregadas em meios líquidos naturais são esteticamente desagradáveis, particularmente nas águas destinadas à produção de água para consumo humano ou ao uso recreativo (Gurnham, 1965). De salientar que uma concentração de corante tão baixa como 1 mg L^{-1} já é detectada e censurada pelos utilizadores, particularmente se a cor em questão for “artificial”, como vermelho ou púrpura, em oposição às cores “naturais” azul, verde e castanho (Cooper, 1995). Para além disso, mas muito mais preocupante, é o facto dos efluentes coloridos poderem diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar no meio aquático, diminuindo a actividade fotossintética e, conseqüentemente, o crescimento das plantas (Zanoni *et al.*, 2001).

Os corantes podem permanecer durante cerca de 50 anos em meios aquáticos pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu redor, destacando-se o facto de grande parte dos produtos da sua degradação serem ainda mais nocivos para esses ambientes e para o homem (Zanoni *et al.*, 2001).

Se associarmos ao facto das operações de manufactura têxtil estarem entre os maiores consumidores industriais de água as seguintes observações:

- os efluentes têxteis concentram uma grande variedade de compostos com características, e consequentemente tratabilidades, muito diversas;
- os corantes químicos são visíveis até concentrações muito baixas;
- os corantes têxteis são cada vez mais estáveis, ou seja, resistentes aos vários tipos de degradação, de modo a responder aos desejos dos consumidores;

facilmente se conclui que, frequentemente, esta indústria tem efluentes líquidos muito difíceis de tratar até um nível satisfatório, sendo que a cor é, na maior parte das vezes, o factor controlante. No entanto, devido aos efeitos nos ecossistemas aquáticos e, consequentemente, na vida que deles depende, a necessidade de remover os corantes dos efluentes têxteis antes da sua descarga é inquestionável.

Hoje em dia, uma abordagem aos efluentes industriais não se deve basear apenas no tratamento de fim de linha mas também na minimização dos resíduos gerados, através da utilização de tecnologias limpas, ou seja, a atenção deve ser direccionada para a origem do efluente dentro da fábrica e não somente para a resolução do problema após sua geração (Kunz *et al.*, 2002). A prevenção da poluição, em termos qualitativos e quantitativos, permitirá que o tratamento final seja mais fácil de aplicar e menos oneroso.

Na Tabela 2.1 apresenta-se a contribuição das operações da indústria têxtil mais significativas para a produção de efluentes (INETI, 2000). No Anexo A para além de uma listagem mais exaustiva das operações e sua contribuição, em termos percentuais e de volume por tonelada de matéria-prima processada, são também identificadas as principais características e os principais componentes dos efluentes gerados.

Como algumas empresas do subsector da Confecção desenvolvem operações de tingimento, estamparia e acabamentos nos produtos confeccionados, responsáveis pela geração de efluentes, na Tabela 2.1 está também incluído esse subsector.

Como se pode verificar no Anexo A, os efluentes gerados pela indústria têxtil são muito diversos dependendo das operações realizadas, fundamentalmente função das fibras trabalhadas. No entanto, é possível definir um conjunto de propriedades gerais para estas águas residuais (Pinto, 1997/98):

- caudais variáveis ao longo do dia e do ano,
- cargas poluentes variáveis ao longo do dia e do ano,
- baixos teores de sólidos suspensos,
- contaminação, sobretudo na forma solúvel,

- coloração forte,
- carga orgânica elevada,
- pH alcalino na indústria algodoeira ou ácido na indústria de lanifícios,
- ausência ou baixos teores de produtos tóxicos,
- baixos teores de nutrientes e em particular de azoto,
- ausência de microorganismos patogénicos.

Tabela 2.1 Estimativa dos efluentes líquidos gerados por subsector da industrial têxtil (INETI, 2000)

Subsector	Operação	Quantidade	
		%	m ³ ton ⁻¹ *
Lã	Lavagem	15,16	35
	Preparação para o tingimento	54,39	127
	Tingimento	30,44	70
	Acabamentos químicos	0,01	0,02
Algodão	Encolagem	0,11	0,2
	Preparação para o tingimento	29,83	156
	Tingimento e estamparia	70,05	179
	Acabamentos químicos	0,01	0,02
Fibras Sintéticas e Artificiais	Tingimento	99,99	60
	Acabamentos químicos	0,01	0,02
Confecção	Tingimento e estamparia	99,93	105
	Acabamentos químicos	0,07	0,02

* de matéria-prima processada

Na Tabela 2.2 apontam-se, a título indicativo, as gamas de variação típicas de alguns parâmetros. Naturalmente, é necessário ter em conta que alguns dos limites indicados são fortemente ultrapassados em certas operações. Por exemplo, as águas residuais provenientes da descolagem dos tecidos de algodão têm cargas orgânicas elevadas podendo o valor da Carência Química de Oxigénio (CQO) ser igual ao superior a 3000 mg O₂ L⁻¹ e o valor da Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO) atingir, ou ultrapassar, 1500 mg O₂ L⁻¹ (Pinto, 1997/98).

De salientar que o pH, apesar de poder apresentar valores muito variados, é frequentemente básico e que, no processamento do algodão, os sólidos suspensos podem atingir 1000 mg L⁻¹ (Degrémont, 1991).

Tabela 2.2 Variação típica indicativa das características das águas residuais têxteis (Degrémont, 1991)

Parâmetros	Mínimo	Máximo
pH (escala Sorënsen)	4	12
CQO (mg O ₂ L ⁻¹)	250	1500
CBO (mg O ₂ L ⁻¹)	80	500
CQO/CBO ₅	3	5
Cor (unidades de Pt-Co)	500	2000
SST (mg L ⁻¹)	30	400
Crómio VI (mg Cr _{VI} L ⁻¹)	1	4
Sulfuretos (mg S ²⁻ L ⁻¹)	0	50

2.4. TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A descarga de águas residuais industriais, em meio hídrico ou no solo, está sujeita ao cumprimento de determinados requisitos, fixados tendo em atenção (mas não só) os Valores Limite de Emissão (VLE) estabelecidos no Decreto-Lei nº 236/98. A cor do efluente descarregado, por exemplo, não deve ser visível na diluição 1:20. Quando a descarga é feita para sistemas públicos de saneamento, a respectiva entidade gestora tem autoridade para aprovar e fixar as condições de descarga das águas residuais industriais.

Apesar de, normalmente, o tratamento conjunto de efluentes industriais com esgoto doméstico ter várias vantagens (correção do pH do efluente industrial, diluição dos compostos inibidores, disponibilidade de nutrientes normalmente insuficientes no efluente industrial), particularmente quando a CQO é maioritariamente biodegradável (Cooper, 1995), a degradação dos corantes será muito mais eficiente, mais fácil e mais barata se realizada na estação de tratamento da própria fábrica. O aumento da diluição destes compostos, na presença de outras descargas de origem industrial e doméstica em sistemas de tratamento comuns, exige procedimentos muito mais drásticos, sensíveis e caros para a sua identificação e remoção (Guaratini *et al.*, 2000).

Em geral, na indústria têxtil, o tratamento das águas residuais inclui processos físico-químicos de coagulação-floculação seguidos de tratamentos biológicos. Esta combinação apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80 % da carga de corantes. Infelizmente, existe o problema do tratamento e destino final das lamas, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado, inviabilizando o seu aproveitamento (Kunz *et al.*, 2002).

Na Figura 2.2 apresenta-se um fluxograma de um processo de tratamento típico utilizado na indústria têxtil, que inclui o tratamento preliminar e o tratamento terciário (Degrémont, 1991). De referir que o

desengorduramento só é necessário no caso do processamento da fibra utilizar parafina em grandes quantidades (operação de tricotagem).

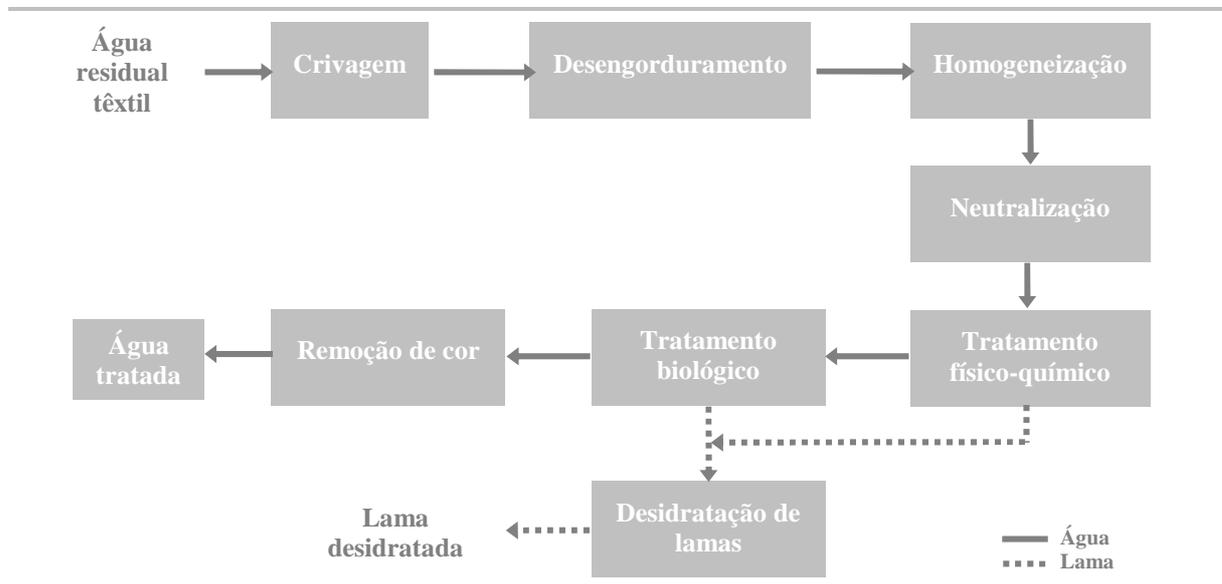


Figura 2.2 Fluxograma de um processo de tratamento típico de águas residuais têxteis (Degrémont, 1991)

De seguida é feita uma descrição resumida dos principais métodos de descoloração de efluentes têxteis. De salientar que não existem soluções definitivas nem universais. Alguns desses métodos promovem apenas a degradação parcial do corante, podendo gerar substâncias com potencial tóxico ou carcinogénico maior do que o composto original, o que inviabiliza a descontaminação dos efluentes (Zanoni *et al.*, 2001).

2.4.1. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO

A cal, os sais de magnésio, de ferro e de alumínio, têm vindo a ser utilizados como coagulantes para efluentes têxteis desde há muitos anos, no entanto, devido às alterações que os corantes foram sofrendo e ao aparecimento de legislação cada vez mais restritiva, a sua aplicação já não produz resultados satisfatórios. Assim, foram desenvolvidos novos coagulantes, polímeros orgânicos, que para além de originarem uma menor produção de lamas, melhoraram significativamente a remoção de cor. No entanto, os polímeros catiónicos são tóxicos para os peixes, mesmo em pequenas concentrações, pelo que a sua aplicação deve conduzir a baixas concentrações residuais. Além disso, alguns polímeros inibem os processos de nitrificação, o que pode levar ao aumento dos níveis de amónia nos rios (Cooper, 1995).

Este tratamento apresenta as seguintes vantagens (Cooper, 1995):

- o equipamento necessário é simples e não exige um investimento de capital excessivo;
- a remoção de cor é relativamente rápida;
- a redução de CQO é significativa;
- quando se utiliza filtração, eliminam-se os sólidos suspensos;

e desvantagens (Cooper, 1995):

- nem todos os corantes são removidos com os coagulantes comuns;
- a concentração residual de coagulante na água tratada pode ser inadequada;
- dependendo dos produtos químicos utilizados, podem ser gerados volumes de lamas consideráveis contendo substâncias perigosas que obrigam à sua deposição num aterro para resíduos industriais perigosos;
- os produtos químicos têm de ser adicionados em contínuo;
- os custos de operação são relativamente elevados.

2.4.2. TECNOLOGIAS DE MEMBRANA

A utilização de tecnologias de separação por membranas, nomeadamente microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa, cujas características são apresentadas na Tabela 2.3, tem-se tornado muito atractiva devido ao facto de possibilitarem a reutilização da água no processo industrial, o que é especialmente interessante face às perspectivas futuras pouco animadoras de escassez, ao aumento dos custos da água e à legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes (Kunz *et al.*, 2002).

Tabela 2.3 Características de processos de separação por membrana (Kunz *et al.*, 2002)

Tecnologia	Pressão aplicada (atm)	Tamanho dos poros (nm)	Material retido
Microfiltração	1 – 3	20 – 1000	Material em suspensão, bactérias (massa molecular > 500 000)
Ultrafiltração	2 – 7	5 – 20	Colóides, macromoléculas (massa molecular > 5000)
Nanofiltração	5 – 20	2 – 5	macromoléculas
Osmose inversa	30 – 150	< 4	Todo o material solúvel e em suspensão

2.4.3. OXIDAÇÃO QUÍMICA

A oxidação pode ser de dois tipos: parcial, destruindo a parte da molécula do corante responsável pela cor (cromóforo, ver Secção 3) e, conseqüentemente a cor, ou total, formando dióxido de carbono, água e iões inorgânicos. A oxidação química total não é economicamente viável e a parcial, apesar de exigir quantidades de oxidante muito menores, tem o problema de originar produtos de natureza desconhecida, podendo alguns deles ser mais perigosos para o meio ambiente do que os componentes iniciais do efluente (Cooper, 1995).

Existe uma grande variedade de agentes oxidantes que podem ser utilizados para descolorar efluentes da indústria têxtil: hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio e ozono.

Quando as técnicas de oxidação convencionais são insuficientes, por razões cinéticas ou porque os poluentes são demasiado resistentes ou são parcialmente oxidados originando produtos ainda mais tóxicos que os iniciais (Oturán *et al.*, 2007), utilizam-se Processos Oxidativos Avançados (POAs) onde o radical hidroxilo (HO^\cdot) é produzido através de reacções químicas, fotoquímicas, fotocatalíticas ou electroquímicas (Garrido *et al.*, 2007). Na Tabela 2.4 apresentam-se os métodos mais explorados para a produção de radicais hidroxilo.

Tabela 2.4 Processos oxidativos avançados (Morais, 2005)

Sistemas	Com radiação	Sem radiação
homogéneos	O_3/UV	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$
	$\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ (foto-Fenton)	
heterogéneos	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/ O_2 /UV	
	Semicondutor/ H_2O_2 /UV	Electro-Fenton
	Foto-electro-Fenton	

2.4.4. BIODEGRADAÇÃO

O processo biológico utilizado com maior frequência é o sistema de lamas activadas. Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lamas (Kunz *et al.*, 2002) e de consumir muita energia. Na realidade, a cor não é destruída, a sua redução acontece porque consideráveis

quantidades de corantes são adsorvidas na biomassa, que, quando em excesso, é removida sob a forma de lamas. No entanto, nem todos os tipos de corantes são adsorvidos (Cooper, 1995). É importante salientar que os processos biológicos não são completamente destrutivos. Embora o volume possa ser significativamente diminuído, o destino final da lama biológica continua a ser um problema (Forgiarini, 2006).

Ao longo dos anos inúmeras culturas microbianas têm sido testadas e muitas vêm sendo aplicadas na descoloração de corantes têxteis. Infelizmente a maioria destes compostos são quimicamente estáveis e resistentes ao ataque microbiológico. O isolamento de novas culturas e a adaptação das existentes para a decomposição de corantes, provavelmente, aumentará a eficácia da biorremediação de efluentes com corantes num futuro próximo (Forgiarini, 2006).

2.4.5. ADSORÇÃO

Nas unidades de adsorção, o efluente líquido entra em contacto com um sólido (o adsorvente) que tem a capacidade de concentrar e reter determinados constituintes (o adsorvato) na sua superfície. Por vezes, o material adsorvido pode ser posteriormente removido regenerando-se o adsorvente. Quando tal não é possível, o sólido, com o adsorvato, é rejeitado. Este método de remoção de cor é a base do trabalho experimental realizado, pelo que será abordado mais detalhadamente no Capítulo 4.

2.4.6. PROCESSOS COMBINADOS

Uma vez que todas as metodologias descritas apresentam deficiências quando aplicadas isoladamente, a solução para tratar um dado efluente pode passar pela utilização de processos combinados que, completando-se, conduzem a uma maior eficiência. As combinações a utilizar dependem muito dos objectivos que se pretende alcançar.

Em geral, tem sido dada maior ênfase ao estabelecimento de metodologias que combinam os processos biológicos com outras alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação electroquímica. De entre as possíveis combinações, as que têm sido mais testadas são (Kunz *et al.*, 2002): POAs utilizando peróxido de hidrogénio, ozono, luz ultravioleta, TiO₂; tecnologias de membranas com ozonização; processos biológicos anaeróbios com aeróbios; biorremediação com fungos, principalmente os de podridão branca, em combinação com outros métodos biológicos e químicos.

3. CORANTES TÊXTEIS

Para os químicos, o que dá cor são as moléculas, a que outros chamam pigmentos ou corantes (Melo *et al.*, 2006).

As substâncias corantes têm a propriedade de absorver apenas determinadas radiações da luz solar, que é composta por diferentes radiações a diferentes comprimentos de onda, difundindo as restantes e provocando assim uma sensação de cor.

A utilização pelo Homem de substâncias corantes de origem animal, vegetal e mineral, tem mais de 20 000 anos, sendo testemunhada pelas pinturas rupestres realizadas por caçadores do período glacial encontradas em inúmeras cavernas. Estas substâncias, muitas vezes designadas apenas por corantes mas que incluem os corantes e os pigmentos, foram usadas para adorno pessoal, decoração de objectos, armas e utensílios, pinturas e principalmente tingimento dos têxteis com os quais cobriram o corpo e adornaram as habitações.

A origem dos corantes têxteis é incerta mas a sua utilização pelo homem está documentada desde os primórdios das civilizações: o primeiro registo escrito conhecido sobre corantes naturais é de 2600 a.C. e relata a sua utilização na China. A sua presença foi também detectada em amostras de tecidos de túmulos egípcios datadas de 2500 a.C..

Durante séculos, o Homem utilizou corantes naturais extraídos de flores, frutos, sementes, bagas, madeiras, raízes, insectos, moluscos, minerais, etc., sendo que a maior parte tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem e/ou com a exposição à luz.

Em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, descobriu o primeiro corante sintético, de cor púrpura, quando tentava preparar o agente anti-malária (quinina) por oxidação da anilina obtida a partir do carvão (Melo *et al.*, 2006). Por referência à cor da flor da malva silvestre chamou-lhe *mauve* e mais tarde *mauveine* (Costa, 2007). Apesar de accidental, esta descoberta revolucionou a história dos corantes, tendo sido o primeiro passo para a produção de corantes sintéticos em grande escala.

Perkin lançou-se de imediato na construção de uma fábrica para manufacturar o referido corante e não tardou que começasse a sintetizar e produzir outros corantes do mesmo género, cobrindo um vasto espectro de outras cores (Melo *et al.*, 2006).

Hoje em dia existem mais de 8000 substâncias corantes orgânicas sintéticas associadas à indústria têxtil registadas no *Colour Index* - catálogo da *Society of Dyers and Colourists*. Tal diversidade justifica-se pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam por um processo de tingimento. Para atender a um mercado cada vez mais exigente a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes económicos, com propriedades específicas para obter uma boa fixação nos tecidos, oferecendo elevada resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (Zanoni *et al.*, 2001).

Os corantes têxteis, que são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir a uma certa fibra determinada cor, apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reacções intermédias. Geralmente apresentam um grupo cromóforo, que dá cor ao composto por absorção de uma parte da energia radiante, e grupos auxiliares, que são responsáveis pela fixação à fibra têxtil (Zanoni *et al.*, 2001).

Normalmente a fixação do corante à fibra é feita através de reacções químicas ou pela adsorção (fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra) do corante ou seus derivados gerados por reacções químicas durante o processo de tingimento (Zanoni *et al.*, 2001).

A natureza da fibra é muito importante pois a sua estrutura determina o tipo de corante a ser utilizado e o seu método de aplicação (Moura, 2003).

3.1. FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ter várias origens, e esse é o critério vulgarmente utilizado para a sua classificação. Podem ser de origem natural, se são produzidas pela natureza sob uma forma que as torna aptas para o processamento têxtil, ou de origem não-natural, se são produzidas por processos industriais, quer a partir de polímeros naturais transformados por acção de reagentes químicos (fibras regeneradas ou artificiais), quer por polímeros obtidos por síntese química (fibras sintéticas) (Araújo *et*

al., 1986). A classificação geral das fibras têxteis está resumida na Tabela 3.1, onde também se apresentam alguns exemplos.

Tabela 3.1 Classificação e exemplos de fibras têxteis (Araújo *et al.*, 1986)

Fibras Têxteis									
Naturais						Não-naturais			
Vegetais				Animais		Minerais	Regeneradas	Sintéticas	Inorgânicas
da semente	do caule	da folha	do fruto	secreção glandular	pêlos				
Algodão	Linho	Sisal	Cairo	Seda	Lã	Amianto	Viscose	Poliéster	Vidro
Capoc	Cânhamo	Abacá			Angorá		Acetato	Poliamida	Metal
Akund	Juta	Fique			Alpaca		Cupro	Acrílica	Carbono
	Giesta	Maguei			Caxemira		Modal	Elastano	
	Ramie	Tampico			Moer		Triacetato	Polietileno	

As fibras naturais podem ter proveniência animal ou vegetal. A constituição das primeiras é baseada na proteína, polímero complexo composto por diferentes aminoácidos, sendo de destacar, dentro deste tipo, a lã e a seda. As fibras vegetais têm por base a celulose, constituída por cadeias poliméricas lineares de glucose, e delas fazem parte, por exemplo, o linho e o algodão, sendo este último mais relevante em termos de utilização.

As fibras artificiais são fabricadas com polímeros naturais, como a celulose por exemplo, e as fibras sintéticas são produzidas com matérias-primas simples, normalmente provenientes do petróleo, a partir das quais se sintetiza o polímero que irá compor a fibra.

Exemplos de fibras artificiais são a viscose (xantato de celulose obtido da madeira) e acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira). Nas fibras sintéticas há a considerar a poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), o poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e a acrílica (polimerização de acrilonitrilo) (Guaratini *et al.*, 2000). Na Figura 3.1 ilustram-se os principais grupos químicos presentes em algumas fibras têxteis.

Do ponto de vista das propriedades tintoriais, as fibras têxteis podem ser agrupadas em três grandes grupos: proteicas (lã, seda), celulósicas (algodão, viscose, modal) e hidrófobas. Este último grupo subdivide-se em acetatos de celulose, poliamidas, poliéster e acrílicas (Araújo *et al.*, 1986).

As aplicações têxteis das fibras realizam-se através de operações de transformação industrial, tais como: cardação, penteação, fiação, tecelagem e outras (Araújo *et al.*, 1986).

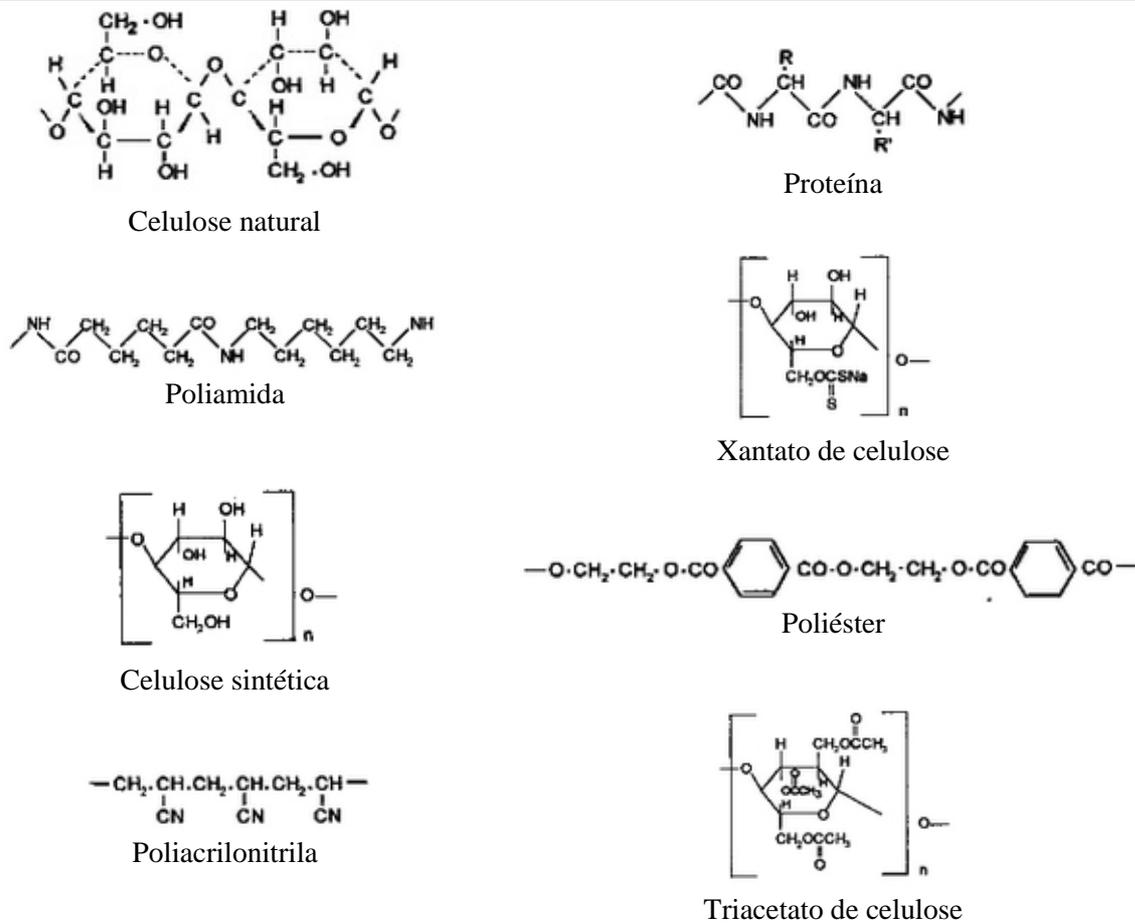


Figura 3.1 Estrutura química dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas (Guaratini *et al.*, 2000)

3.2. FIXAÇÃO DOS CORANTES

A fixação da molécula de corante às fibras têxteis ocorre normalmente em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações (Guaratini *et al.*, 2000):

- Ligações iónicas

Baseiam-se em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amina e carboxilatos presentes na fibra e a carga iónica da molécula do corante ou vice-versa (Figura 3.2). Encontram-se no tingimento de lã, seda e poliamida.

- Ligações de *Van der Waals*

Baseiam-se na interacção resultante da aproximação máxima entre as orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atracção é especialmente eficiente quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada,

podendo aproximar-se o máximo possível da molécula da fibra. Encontram-se no tingimento de lã e poliéster com corantes com alta afinidade para a celulose.

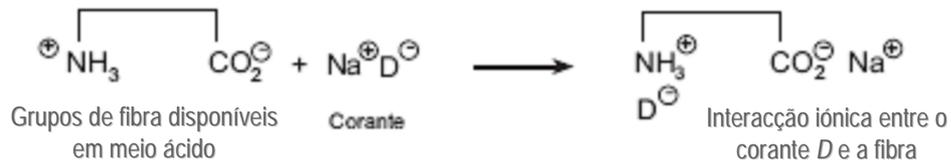


Figura 3.2 Exemplo de ligação iónica entre o corante *D* e os grupos amina da fibra de lã

- Ligações de Hidrogénio

Baseiam-se na ligação covalente entre átomos de hidrogénio do corante e pares de electrões livres de átomos dadores em centros presentes na fibra (Figura 3.3). Encontram-se no tingimento de lã, seda e fibras não-naturais, como acetato de celulose.

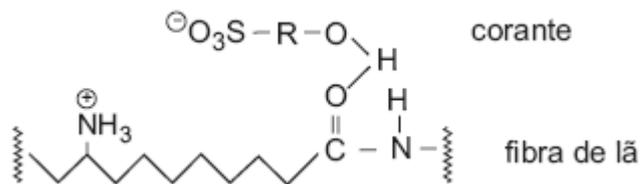


Figura 3.3 Exemplo de ligação de hidrogénio entre um corante sulfuroso e os grupos carboxilo da fibra de lã

- Ligações covalentes

Baseiam-se na formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante que contém o grupo reactivo (grupo electrofílico) e os resíduos nucleofílicos da fibra (Figura 3.4). Encontram-se no tingimento de algodão.

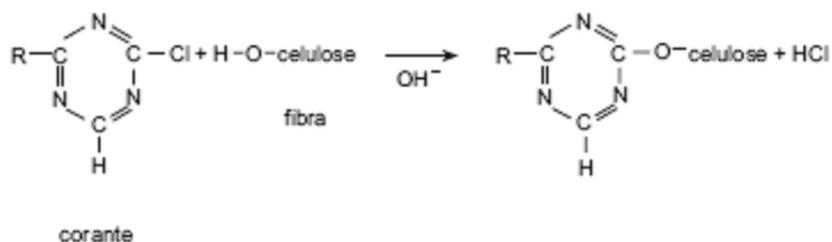


Figura 3.4 Exemplo de ligação covalente entre um corante contendo grupos reactivos e os grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão

Os primeiros três tipos de ligações normalmente ocorrem de forma conjugada para a maior parte das classes de corantes. No entanto, dependendo do corante, da fibra e das condições de tingimento utilizadas, há predominância de um dos tipos. As ligações covalentes só estão presentes entre fibras e corantes reactivos (Secção 3.3) (SDC, 2005).

3.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Até meados do século XIX, como apenas eram utilizados corantes naturais, os seus nomes estavam relacionados com a planta, animal ou mineral de onde eram extraídos. Com o aparecimento dos corantes sintéticos a nomenclatura começou a complicar-se, sendo que hoje em dia os nomes comerciais dos inúmeros corantes existentes encontram-se sistematizados no *Colour Index* (Araújo *et al.*, 1986).

O *Colour Index*, cujo sistema de classificação é adoptado internacionalmente, classifica os corantes de dois modos diferentes fazendo-lhes corresponder, primeiro, um Nome Genérico, baseado nas características da sua aplicação (relacionado com os seus grupos auxiliares) e depois um Número de Constituição, de acordo com a sua estrutura química (quando conhecida), ou seja, em função do seu grupo cromóforo (Cooper, 1995).

Na Tabela 3.2 apresentam-se as várias classes quanto à estrutura química de acordo com o *Colour Index*.

O grupo cromóforo mais representativo, e largamente utilizado, pertence à família dos corantes azo (Figura 3.5), que se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Os corantes azo representam cerca de 60 % dos corantes actualmente utilizados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento de fibras têxteis (Kunz *et al.*, 2002).

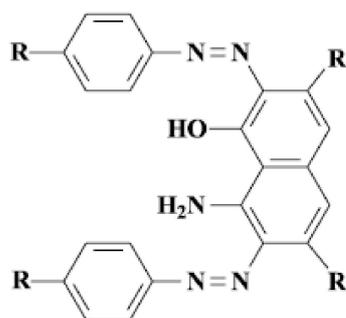


Figura 3.5 Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um corante azo (Kunz *et al.*, 2002)

Tabela 3.2 Classificação dos corantes quanto à sua estrutura química - *Colour Index* (Cooper, 1995)

Classe Química	Número de constituição (CI)	Classe Química	Número de constituição (CI)
Nitroso	10000-10299	Indamina	49400-49699
Nitro	10300-10999	Indofenol	49700-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Diazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Triazo	30000-34999	Tiazina	52000-52999
Poliazo	35000-36999	Sulfuroso	53000-54999
Azóico	37000-39999	Lactona	55000-55999
Estilbeno	40000-40799	Aminocetona	56000-56999
Carotenóide	40800-40999	Hidroxicetona	57000-57999
Difenilmetano	41000-41999	Antraquinona	58000-72999
Triarilmetano	42000-44999	Indigóide	73000-73999
Xanteno	45000-45999	Ftalocianina	74000-74999
Acridina	46000-46999	Natural	75000-75999
Quinolina	47000-47999	Base de oxidação	76000-76999
Metina	48000-48999	Pigmento inorgânico	77000-77999
Tiazol	49000-49399		

Segundo a sua fixação à fibra, os principais grupos de corantes são classificados nas seguintes categorias:

- Corantes Ácidos

O termo corante ácido, que advém do facto de um composto ácido ou produtor de ácido ser utilizado no banho de tingimento (SDC, 2005), corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfurosos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água e têm importância vital na aplicação do corante em fibras proteicas e poliamidas. No processo de tingimento, o corante previamente neutralizado liga-se à fibra através de uma troca iónica envolvendo o par de electrões livres dos grupos amino e carboxílico das fibras proteicas, na forma não protonada. Estes corantes caracterizam-se por estruturas químicas do tipo azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (Guaratini *et al.* 2000). Também conhecidos por corantes aniônicos têm fácil aplicação, vasta gama de cores, elevado brilho e boa solidez à luz (Araújo *et al.*, 1986).

- Corantes Básicos

São usualmente hidrocloreto ou sais de bases orgânicas solúveis em água. O cromóforo encontra-se no catião e, por isso, são muitas vezes chamados corantes catiónicos (Pinto,

1997/98). Dividem-se nas seguintes classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, tiazina, oxazina, acridina e quinolina (Soares, 1998). Aplicam-se principalmente em fibras acrílicas com carácter ácido. Os corantes básicos são absorvidos nas referidas fibras por troca iónica, sendo que os catiões das fibras são substituídos pelos catiões dos corantes (SDC, 2005).

- Corantes a Mordente

Nesta categoria incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. Os corantes a mordente ligam-se à fibra têxtil por meio de um mordente que pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais utilizado é o crómio, na forma de óxido, e o orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamídicas (Soares, 1998).

- Corantes Directos

O termo “directo” está associado ao facto destes corantes, aniónicos e solúveis em água (Soares, 1998), permitirem o tingimento de celulose sem ser necessária a utilização de um mordente (SDC, 2005). Esta classe é constituída principalmente por corantes com mais do que um grupo azo (díazo, triazo, poliazo) ou pré-transformados em complexos metálicos (Guaratini *et al.* 2000). São baratos, fáceis de aplicar, cobrem uma vasta gama de cores, têm boa solidez à luz mas fraca solidez aos tratamentos a molhado e têm brilho moderado (SDC, 2005). A grande vantagem destes corantes é o seu alto grau de exaustão durante a aplicação com a consequente diminuição da sua presença no banho rejeitado (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes Dispersos

É uma classe de corantes, insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e em fibras hidrófobas através de uma suspensão ou dispersão aquosa. Durante o processo de tingimento, normalmente a elevadas temperaturas e sob pressão, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre a fibra. Usualmente o processo ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o seu contacto com a fibra hidrófoba. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para o tingimento de fibras não-naturais, como acetato de celulose, poliamida, poliéster e poliácrlonitrila (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes Reactivos

Existem inúmeros tipos de corantes reactivos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reactivos. Este grupo de corantes apresenta como características uma elevada solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente com a fibra, o que confere

uma grande estabilidade à cor do tecido tingido (Guaratini *et al.*, 2000). O corante passa a ser parte integrante da fibra, em vez de se manter como uma entidade química independente. São aplicados a temperaturas relativamente baixas na presença de quantidades controladas de sais e bases. Têm fácil aplicação, uma vasta gama de cores vivas e boa resistência à luz e às lavagens, no entanto são dispendiosos (SDC, 2005). São dos corantes mais utilizados e aplicam-se em concentrações elevadas porque o seu grau de fixação é baixo.

- Corantes Sulfurosos

São aplicados após pré-redução num banho de hidrossulfito de sódio que lhes confere a forma solúvel, subsequentemente são reoxidados sobre a fibra pelo contacto com o ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, apresentando boa fixação (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes de Cuba

São praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tingimento são reduzidos com hidrossulfito de sódio, em solução alcalina, transformando-se num composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogénio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra. Este tipo de corante tem sido principalmente aplicado no tingimento de algodão (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes Azóicos

São compostos insolúveis em água realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água (por exemplo naftol) que apresenta alta afinidade com a celulose. A adição de uma base diazotada (RN_2^+) provoca uma reacção com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O facto de produzir o corante directamente sobre a fibra permite o tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e elevada resistência à luz e à humidade (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes Pré-metalizados

São utilizados principalmente no tingimento de fibras proteicas e poliamida. Os corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição *orto* em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com iões metálicos. Dividem-se em dois grupos de acordo com a proporção corante/metal: pré-metalizados 1:1 e pré-metalizados 1:2. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de crómio/corante (1:1) ou (1:2) (Guaratini *et al.*, 2000).

- Corantes Branqueadores

Os branqueadores ópticos são considerados por alguns autores como corantes, apesar de não absorverem radiações visíveis, mas radiações na zona do ultravioleta, emitindo radiações na zona do visível que conduzem a uma aparência mais branca e mais brilhante (Araújo *et al.*, 1986). Estes corantes apresentam grupos carboxilo, azometino (-N=CH-) ou etilénico (-CH=CH-) aliados a sistemas benzénicos, naftalénicos, pirénicos e anéis aromáticos (Guaratini *et al.*, 2000). Aplicam-se em fibras naturais e sintéticas (Abiquim, 2008).

Na Tabela 3.3 apresenta-se uma correspondência entre as classes químicas dos corantes e as categorias segundo o modo de fixação nas fibras têxteis e na Tabela 3.4 as combinações mais adequadas entre corantes e fibras.

Tabela 3.3 Correspondência entre as classes químicas e categorias segundo o modo de fixação dos corantes têxteis (Abiquim, 2008)

Classe Química	Categoria segundo o modo de fixação
Acridina	básicos
Aminocetona	de cuba, a mordente
Antraquinona	ácidos, a mordente, de cuba, dispersos, azóicos, básicos, directos, reactivos
Sulfuroso	sulfurosos, de cuba
Azina	ácidos, básicos
Azo	ácidos, directos, dispersos, básicos, a mordente, reactivos
Azóico	básicos, azóicos
Difenilmetano	ácidos, básicos, a mordente
Estilbeno	directos, reactivos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	ácidos, directos, azóicos, de cuba, reactivos
Indamina e Indofenol	básicos
Indigóide	de cuba
Metina	básicos, dispersos
Nitro	ácidos, dispersos, a mordente
Nitroso	ácidos, dispersos, a mordente
Oxazina	básicos, a mordente
Quinolina	ácidos, básicos
Tiazina	básicos, a mordente
Tiazol	branqueadores ópticos, básicos, directos
Triarilmetano	ácidos, básicos, a mordente
Xanteno	ácidos, básicos, a mordente, branqueadores ópticos

Tabela 3.4 Possibilidade de aplicação de corantes a vários tipos de fibras (Araújo *et al.*, 1986)

Tipo de Corante	Tipo de fibra					
	Protéica	Celulósica	Acetato e triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Ácido	++			++		
Azóico		++	+	+	+	+
Básico						++
De cuba	+	++				
Directo	+	++		+		
Disperso			++	++	++	++
Pré-metalizado	++			++		
A mordente	++				+	
Reactivo	++	++		+		
Sulfuroso		++				

+ boa ++ muito boa

Outros critérios, além da afinidade por uma certa fibra têxtil, influenciam a aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento, contínuo ou descontínuo, é um dos factores que define a escolha do corante adequado. As características técnicas que se quer atingir ao nível da resistência à luz, à fricção, ao suor, etc., são também factores decisivos para a selecção (Abiquim, 2008).

3.4. TOXICIDADE

A associação internacional ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) foi criada em 1974 com o propósito de minimizar possíveis efeitos negativos na saúde e no meio ambiente resultantes da produção e utilização de corantes orgânicos sintéticos e de assegurar que é fornecida aos compradores destes produtos informação sobre a melhor protecção aplicável. Esta entidade divulga estudos que identificam, para corantes específicos, os potenciais riscos toxicológicos e ecológicos, baseados na avaliação da estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício (Guaratini *et al.*, 2000).

Os riscos para a saúde humana variam de acordo com o tempo e com a forma de exposição ao corante (se foi ingerido ou se houve contacto com a pele ou com as vias respiratórias). A análise do grau de toxicidade oral dos corantes, medido através da dose letal mediana (LD₅₀), tem demonstrado que apenas um reduzido número de corantes pode apresentar toxicidade aguda (Guaratini *et al.*, 2000). Alguns corantes não incorporados totalmente nas fibras podem causar dermatites, sobretudo em áreas

do corpo sujeitas a transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são a asma e rinite alérgica. Esses danos, no entanto, são pequenos quando comparados com os provocados pela ingestão destes produtos (Guaratini *et al.*, 2000).

Os riscos crónicos de um pequeno número de corantes estão relacionados com as etapas de biotransformação (rotas do metabolismo nos organismos), onde, catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogénicas e mutagénicas. Existem estudos que associam alguns corantes a tumores na bexiga e no fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossómicas em animais. Pelo menos 3 mil corantes comerciais já deixaram de ser fabricados devido à sua actividade cancerígena (Zanoni *et al.*, 2001).

À partida, o nível de risco para a população parece ser pequeno, uma vez que a ingestão directa adivinha-se pouco provável; no entanto, alguns corantes podem ser acumulados por plantas expostas a efluentes da indústria têxtil passando, conseqüentemente, para a cadeia alimentar, e contaminando outros organismos, nomeadamente o homem (Zanoni *et al.*, 2001).

Alguns autores defendem que poucos corantes solúveis podem causar efeitos ecológicos agudos em concentrações em que não sejam visíveis a olho nu (Guaratini *et al.*, 2000).

4. ADSORÇÃO

Desde os primórdios da utilização de osso carbonizado para descoloração de soluções de açúcar e de outros alimentos, até aos milhares de aplicações actuais, a adsorção tornou-se um processo muito útil para separação e purificação (IAS, 2004).

A adsorção ocorre na maior parte dos sistemas naturais físicos, biológicos e químicos e a sua operação, empregando carvão activado e resinas sintéticas, é utilizada extensamente em aplicações industriais e na purificação de águas e águas residuais (IAS, 2004).

O processo de adsorção envolve a separação de uma substância presente numa fase e a sua acumulação ou concentração na superfície de outra, ou seja é a acumulação de material numa dada interface. A fase onde há adsorção corresponde ao adsorvente e o material concentrado ou adsorvido na sua superfície é o adsorvato. No tratamento de águas residuais a adsorção dá-se na interface líquido-sólido.

4.1. TIPOS DE ADSORÇÃO

A interacção entre o adsorvato e o adsorvente resulta de existirem forças atractivas não compensadas na superfície do segundo. Dependendo da natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção: química e física (Figueiredo *et al.*, 1989):

A adsorção física, ou fisissorção, é o resultado de forças de atracção intermoleculares, forças de *van der Waals*, entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida (Treybal, 1980). Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (Figueiredo *et al.*, 1989).

A adsorção química, ou quimissorção, envolve a formação de ligações químicas, pelo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reacção (Figueiredo *et al.*, 1989). A força das ligações químicas pode variar consideravelmente, mas a força atractiva é geralmente muito maior do que a encontrada na adsorção física. O processo é frequentemente irreversível mas quando há dessorção verifica-se normalmente que o adsorvato inicial sofreu uma alteração química (Treybal, 1980).

Na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas de adsorvato na superfície do adsorvente e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química forma-se uma única camada molecular adsorvida (monocamada ou camada monomolecular) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueiredo *et al.*, 1989). Na Tabela 4.1 apresenta-se uma comparação entre os dois tipos de adsorção.

Tabela 4.1 Comparação entre adsorção física e química (Figueiredo *et al.*, 1989)

Adsorção	Física	Química
Zona de temperatura	Baixa	Geralmente alta
Quant. adsorvida/unidade de massa	Alta	Baixa
Especificidade	Baixa (toda a superfície disponível)	Alta (adsorção só em sítios activos)
Cobertura superficial	Camadas múltiplas	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Frequentemente irreversível
Calor de adsorção	Baixo (0,5 – 5 kcal mol ⁻¹)	Alto (5 – 100 kcal mol ⁻¹)
Energia de activação	Baixa (< 1 kcal mol ⁻¹)	Alta

A adsorção química diz-se não dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície, o processo é dissociativo (Figueiredo *et al.*, 1989).

Uma substância que, para um dado sólido, a temperaturas baixas, sofre adsorção física, pode por vezes exibir adsorção química a temperaturas elevadas, podendo até ocorrer os dois fenómenos em simultâneo (Treybal, 1980). Aliás, a grande maioria dos processos de adsorção conjugam os dois tipos, não sendo fácil distinguir entre adsorção física e química.

4.2. FACTORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

A capacidade de um dado material sólido adsorver uma substância presente numa solução é uma função complexa de várias variáveis, sendo praticamente impossível determinar essa capacidade sem recorrer a experimentação directa. Entre as variáveis de maior importância estão as propriedades físicas e químicas do adsorvente, a composição e concentração da fase líquida, a temperatura do sistema e o tipo e tempo de contacto (Gurnham, 1955).

4.2.1. CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE

As propriedades físicas e químicas do adsorvente são relevantes no processo, nomeadamente a área superficial específica, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros e o tipo de grupos existentes na superfície.

Como a adsorção é um fenómeno de superfície, quanto maior a superfície disponível maior a capacidade do adsorvente para o adsorvato (Thomas *et al.*, 1998). Ou seja, a extensão da adsorção é directamente proporcional à área superficial específica do sólido onde ocorre. Por esta razão, a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente é tanto maior quanto mais finamente dividido e mais poroso for o sólido.

4.2.2. CARACTERÍSTICAS DO ADSORVATO

A solubilidade do adsorvato (soluto) no solvente tende a influenciar a adsorção de acordo com a regra semi-quantitativa de Lundelius: o grau de adsorção tem uma relação inversa com a solubilidade do adsorvato. Quanto maior a solubilidade mais fortes são as ligações soluto-solvente e menor será a extensão da adsorção.

A estrutura molecular do adsorvato também pode, por várias razões, influenciar o processo em análise. Excluindo os casos em que os poros têm um efeito de crivo, as moléculas maiores são mais adsorvíveis que as menores porque se podem formar mais ligações químicas entre o soluto e o adsorvente, tornando a dessorção mais difícil. Quanto maior for o comprimento da sua cadeia menor a solubilidade e, conseqüentemente, melhor a adsorção. A adsorção varia também com a polaridade do adsorvato: se o adsorvente for apolar, as moléculas com baixa polaridade são preferidas às que apresentam elevada polaridade (Eckenfelder, 1989).

4.2.3. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO

Regra geral, quanto maior for a concentração de soluto na solução maior é a velocidade e a capacidade de adsorção. Para maiores concentrações de soluto é de esperar uma utilização mais eficiente da capacidade de adsorção do adsorvente devido à existência de uma maior força directriz (gradiente de concentrações). No entanto, observam-se menores percentagens de remoção do que para concentrações mais baixas, devido à saturação dos locais de adsorção.

Quando existem várias substâncias presentes numa solução, pode acontecer que sejam conjuntamente adsorvidas, actuem independentemente ou interfiram umas com as outras favorecendo ou prejudicando a adsorção. Geralmente, a presença de outros constituintes na mistura afecta negativamente a adsorção de um dado soluto, conduzindo a uma saturação muito mais rápida do material adsorvente.

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

4.2.4. PH

A adsorção de determinada substância pode ser influenciada pelo pH da solução onde se encontra, uma vez que este pode afectar o seu grau de ionização e a especiação (Ho *et al.*, 2006).

Este factor também pode ter influência sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície. Como a adsorção de iões H^+ e HO^- é muito forte, a adsorção de outros iões é influenciada pelo pH da solução. Este efeito pode ser mais ou menos intenso conforme o adsorvente, dado que as cargas à superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da própria superfície.

4.2.5. TEMPERATURA

Ao variar a temperatura varia a capacidade de equilíbrio do adsorvente para um determinado adsorvato. No entanto, a influência da temperatura depende do tipo de adsorção que ocorre: para a adsorção física, que é um processo exotérmico (Thomas *et al.*, 1998), a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura e para a adsorção química, que é endotérmica, acontece exactamente o oposto.

Quando a adsorção física ocorre é sempre libertada energia, o que contrasta com a adsorção química onde, devido às ligações químicas relativamente fortes que se desenvolvem, as moléculas necessitam

de obter energia suficiente para superar a barreira de energia e atingir o conveniente potencial mais baixo do estado de quimissorção (Thomas *et al.*, 1998).

Na adsorção física a ocorrência de temperaturas mais elevadas faz com que a energia total das moléculas de adsorvato aumente provocando um aumento na sua tendência para escapar da superfície do adsorvente (uma vez que as forças que os unem são mais fracas que na adsorção química) e, conseqüentemente, uma redução na extensão da adsorção.

A adsorção pode ser favorecida pelo aumento da temperatura devido às seguintes razões:

- aumenta a velocidade de difusão das moléculas de adsorvato, através da camada laminar de fluído que envolve externamente a partícula de adsorvente e dentro dos seus poros, devido à diminuição da viscosidade da solução (Doğan *et al.*, 2004);
- um maior número de moléculas pode adquirir energia suficiente para interagir com os sítios activos da superfície do adsorvente (Doğan *et al.*, 2003);
- pode ocorrer um efeito de dilatação dos poros permitindo uma maior penetração das moléculas de adsorvato (Doğan *et al.*, 2003).

Para a adsorção em fase líquida, pequenas variações de temperatura não são muito significativas (Schroeder, 1977).

4.2.6. TEMPO DE CONTACTO

A capacidade de adsorção e a eficiência de remoção de um adsorvato por um adsorvente aumentam quando o tempo de contacto é prolongado. Em geral, a capacidade de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante, não havendo mais remoção de adsorvato da solução a partir desse momento.

4.2.7. TIPO DE CONTACTO

Quanto melhor e mais uniforme for a mistura entre o adsorvente e o adsorvato, para promover o contacto superficial, mais extensa será a adsorção. Por outro lado, o aumento da agitação entre os dois intervenientes pode diminuir a resistência à transferência de soluto através da camada laminar de fluído que envolve cada partícula de adsorvente. Quando esta resistência é relevante, a adsorção sai favorecida com a sua diminuição.

4.2.8. QUANTIDADE DE ADSORVENTE

Para a mesma concentração inicial de soluto, aumentando a quantidade de adsorvente, aumenta a quantidade de adsorvato removida dado que, ao aumentar a dose de adsorvente, aumenta-se a área superficial disponível para adsorção e, por conseguinte, a velocidade de adsorção do adsorvato. No entanto, a quantidade de adsorvato removida por quantidade de adsorvente diminui, ou seja, a capacidade de adsorção do adsorvente diminui.

4.3. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção atinge-se quando a velocidade a que as moléculas de adsorvato adsorvem na superfície do adsorvente é igual à velocidade a que elas desorvem.

A capacidade de um adsorvente para um determinado adsorvato envolve a interação de três propriedades: a concentração do adsorvato na fase fluida (C), a concentração do adsorvato na fase sólida (q) e a temperatura do sistema (T). Se uma destas propriedades for mantida constante, as outras duas podem ser representadas graficamente caracterizando o equilíbrio. Como a prática mais comum é manter a temperatura constante, um processo de adsorção é geralmente caracterizado pela respectiva isotérmica de equilíbrio.

No caso da interface líquido-sólido, quando um adsorvente é adicionado a uma solução binária, tanto ocorre a adsorção do soluto como do solvente. Como a adsorção total não pode ser determinada, é feita a determinação da adsorção aparente. O processo habitual baseia-se no tratamento de um determinado volume V de solução com uma massa conhecida de adsorvente, m . Como resultado da adsorção preferencial de soluto, a sua concentração na solução diminui desde o valor inicial C_0 até ao valor final de equilíbrio C_e . A capacidade de adsorção aparente de soluto no equilíbrio, q_e , negligenciando qualquer alteração do volume da solução, é dada por

$$q_e = \frac{V}{m}(C_0 - C_e) \quad [4.1]$$

o que é satisfatório para soluções diluídas, quando a fracção de solvente que pode ser adsorvida é pequena (Treybal, 1980).

As isotérmicas podem ser classificadas em seis tipos característicos conhecidos por tipos I a VI (Figueiredo *et al.*, 1989), sendo que as mais comuns para interfaces líquido-sólido com soluções diluídas são as do tipo I, II e IV (Treybal, 1980), representadas na Figura 4.1.

As isotérmicas do tipo I, onde a quantidade adsorvida tende para um valor limite, são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e representativas da adsorção química quando o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida (Figueiredo *et al.*, 1989).

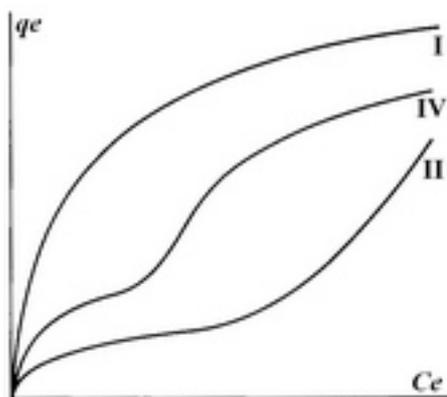


Figura 4.1 Isotérmicas de adsorção típicas para interfaces líquido - sólido com soluções diluídas (adaptado de Treybal, 1980).

As isotérmicas do tipo II não exibem um limite de saturação: a quantidade adsorvida tende a aumentar à medida que há uma aproximação da concentração de saturação do adsorvato no fluido, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. Este tipo de isotérmicas ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (Figueiredo *et al.*, 1989).

As isotérmicas do tipo IV são semelhantes às do tipo II mas a adsorção termina quando C_e atinge a concentração de saturação do fluido (Thomas *et al.*, 1998).

Têm sido propostas várias equações para as diferentes isotérmicas, umas baseadas em fundamentos mais teóricos e outras de natureza mais empírica, sendo que muitas delas só são válidas para pequenas gamas de C_e (Thomas *et al.*, 1998). De facto, nenhum modelo, por mais complexo que seja, pode cobrir a estrutura da isotérmica e, muito menos, explicar os respectivos mecanismos de adsorção (Degrémont, 1991). Os modelos mais utilizados são apresentados de seguida.

4.3.1. ISOTÉRMICA DE LANGMUIR

Esta isotérmica, proposta originalmente por Langmuir em 1918, descreve sistemas adsorvato/adsorvente onde a extensão da cobertura de adsorvato é limitada a uma camada molecular.

Para além de assumir um equilíbrio químico dinâmico, a isotérmica de Langmuir tem também por base os seguintes pressupostos (Figueiredo *et al.*, 1989; Thomas *et al.*, 1998):

- a) As moléculas adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade (adsorção localizada);
- b) Cada local de adsorção (sítio activo) da superfície só pode acomodar uma molécula adsorvida (adsorção em monocamada);
- c) Não existe interacção lateral entre moléculas vizinhas adsorvidas;
- d) A energia de adsorção é idêntica em todos os centros activos e independente do grau de cobertura da superfície (adsorção homogénea).

A isotérmica de Langmuir é traduzida pela seguinte expressão (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [4.2]$$

onde q_e é a massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente, formando uma monocamada completa na superfície (mg g^{-1}), K_L é a constante de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração de adsorvato no seio da fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do adsorvente (mg L^{-1}).

O parâmetro K_L também é referido como constante de equilíbrio de adsorção (Zohra *et al.*, 2007), constante de energia de ligação (Eren *et al.*, 2007), constante relacionada com a afinidade aos locais de fixação (Alkan *et al.*, 2004), constante relacionada com a energia livre de adsorção (Özcan *et al.*, 2005) e constante que aumenta com o aumento do tamanho das moléculas adsorvidas (Eckenfelder, 1989). Na prática, q_m representa a capacidade de adsorção limite que corresponde à cobertura total da superfície do adsorvente com moléculas de adsorvato, sendo um parâmetro útil para comparar o desempenho da adsorção (Alkan *et al.*, 2004).

A isotérmica de Langmuir nem sempre é verificada na prática, devido sobretudo à hipótese d) assumida na sua derivação. Com efeito, verifica-se frequentemente que a energia de adsorção diminui à medida que aumenta a quantidade adsorvida. Isto significa que a superfície não é homogénea e que os centros mais activos são ocupados em primeiro lugar (Figueiredo *et al.*, 1989).

4.3.2. ISOTÉRMICA DE FREUNDLICH

Esta isotérmica, a primeira desenvolvida para descrever o fenómeno de adsorção, foi originalmente introduzida, por Freundlich em 1906, como uma correlação empírica de dados experimentais

(Figueiredo *et al.*, 1989) e só muito mais tarde, em 1935, foi derivada matematicamente por Zeldowitch (Thomas *et al.*, 1998).

Zeldowitch baseou-se no facto de que, para muitos sistemas, a energia de adsorção diminui com o aumento da extensão da adsorção e assumiu que, se o decaimento da energia de adsorção for logarítmico, então os locais de adsorção distribuem-se de forma exponencial relativamente à energia de adsorção, que difere entre grupos de locais de adsorção (Thomas *et al.*, 1998).

A isotérmica de Freundlich, que não está restrita à formação de uma monocamada e é utilizada para descrever superfícies heterogéneas e adsorção reversível, é representada pela expressão (Freundlich, 1906):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad [4.3]$$

onde q_e é a massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração de adsorvato no seio da fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do adsorvente (mg L^{-1}) e K_F ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e n são as constantes de adsorção de Freundlich.

K_F e n dependem da temperatura, do adsorvente e do adsorvato (Eckenfelder, 1989), sendo que a primeira, também designada por coeficiente de adsorção, é um indicador da capacidade de adsorção do adsorvente e a segunda está relacionada com a intensidade da adsorção e é também uma medida do desvio da adsorção da linearidade. Se n for igual a 1 a adsorção é linear, o que significa que os locais de adsorção são homogéneos em termos de energia (como no modelo de Langmuir) e que não há interação entre as moléculas adsorvidas. Se n for menor que 1, o processo de adsorção é químico e, quando n é muito menor que 1, as ligações de adsorção são fracas, a capacidade de adsorção é menor e, naturalmente, a adsorção é desfavorável. Se n for maior que 1, a adsorção é favorável, o processo é físico existindo maior número de locais de adsorção e, conseqüentemente, maior capacidade de adsorção (Özcan *et al.*, 2004^a). A adsorção é benéfica quando $1 < n < 10$ (Rebelo, 2000).

Esta isotérmica pode ser vista como uma representação conveniente da equação de Langmuir para graus de cobertura da superfície do adsorvente (q/q_m) entre 0 e 1 (Thomas *et al.*, 1998).

4.4. CINÉTICA

A análise do equilíbrio é fundamental para avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente. No entanto, os dados termodinâmicos só prevêm o estado final de um sistema que inicialmente não estava em equilíbrio.

O estudo da cinética de adsorção revela-se particularmente significativo, uma vez que providencia valiosas informações sobre as reacções e os mecanismos de adsorção. A cinética descreve a velocidade de remoção de adsorvato que, por sua vez, controla o tempo de residência para remoção do adsorvato na interface sólido-líquido, sendo que para desenvolver sistemas de tratamento adequados é indispensável poder prever a velocidade a que um poluente é removido da solução aquosa.

É também importante conhecer a forma como a velocidade de adsorção depende da concentração de adsorvato na solução e como é afectada pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente. Nesse sentido, têm sido feitos vários esforços para encontrar uma expressão geral que descreva a cinética de adsorção, numa superfície sólida, para sistemas de adsorção líquido-sólido.

Em muitas das primeiras teorias desenvolvidas para descrever o fenómeno de adsorção assumiu-se que o equilíbrio entre as concentrações de adsorvato na solução e na superfície do adsorvente era atingido instantaneamente. Apesar desta hipótese poder ser muito útil, pois conduz a soluções relativamente simples e apresenta a inter-relação entre os parâmetros do sistema, na prática raramente é verdadeira. Existem várias resistências que podem retardar o movimento das moléculas de adsorvato desde o seio do fluído até aos locais de adsorção na superfície interna do adsorvente (Richardson *et al.*, 2002).

O processo de adsorção pode, em termos gerais, ser descrito da seguinte forma: uma molécula de adsorvato, sob a influência do gradiente de concentração, difunde-se desde o seio da solução, através da camada laminar de fluído que envolve a partícula de adsorvente, até à sua superfície; aí, difunde-se, utilizando vários possíveis mecanismos, através dos poros ou ao longo das suas superfícies disponíveis, até se fixar num local de adsorção (Richardson *et al.*, 2002).

A ligação da molécula de adsorvato ao adsorvente, na adsorção física, é normalmente referida como muito rápida não sendo o passo limitante na velocidade do processo. O mesmo não se pode dizer do transporte intraparticular, no interior da estrutura porosa do adsorvente até à superfície disponível. O transporte interparticular, do seio do fluído até à superfície externa das partículas, em algumas circunstâncias, também pode contribuir significativamente para a velocidade total de adsorção (Thomas *et al.*, 1998). No entanto, quando a adsorção é química, o processo é mais complicado, sendo muitas vezes a própria ligação química o passo limitante.

As várias resistências ao transporte da molécula de adsorvato desde o seio da solução até ao local de adsorção que influenciam a velocidade total de adsorção são (Thomas *et al.*, 1998):

- Transferência de massa de adsorvato da solução para a superfície exterior do adsorvente e vice-versa (transporte interparticular);
- Difusão nos poros (transporte intraparticular):
 - Difusão molecular (difusão de Maxwellian e/ou Knudsen dependendo do tamanho dos poros)
 - Difusão convectiva (ocasionada pela substituição de uma espécie molecular por outra)
 - Difusão superficial (quando as moléculas de adsorvato se movem livremente na superfície interna do adsorvente);

Todas as resistências à transferência de massa também afectam a transferência de calor, embora numa extensão diferente (Richardson *et al.*, 2002).

A importância relativa destas resistências depende fortemente da natureza do adsorvente e do adsorvato e da temperatura a que a adsorção ocorre. As resistências interparticulares (exteriores à partícula) ocorrem em série com as intraparticulares (interiores à partícula) que, caso estejam presentes nas várias formas, ocorrem em paralelo (Thomas *et al.*, 1998).

Para desenvolver a cinética de adsorção de um dado sistema é necessário conhecer a lei de velocidade que descreve esse sistema. Essa lei é determinada experimentalmente, não podendo ser deduzida a partir da equação da reacção química global, e exige o conhecimento de três requisitos principais: detalhes da reacção a nível molecular, incluindo os energéticos e os estereoquímicos; ângulos e distâncias interatómicas no decorrer da reacção; passos moleculares individuais envolvidos no mecanismo (Ho *et al.*, 1999^b).

Têm sido divulgados modelos cinéticos baseados em diferentes mecanismos de adsorção. Os mais citados na literatura envolvem reacções reversíveis de primeira e segunda ordem, reacções irreversíveis de primeira e segunda ordem, reacções de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem baseadas na concentração da solução, o modelo de Elovich, e as reacções de pseudo-primeira ordem de Lagergren e de pseudo-segunda ordem de Ho baseadas na capacidade do adsorvente (Ho *et al.*, 2006).

É preciso ter presente que, mesmo quando se ajustam perfeitamente, estes modelos podem ser apenas expressões capazes de descrever os resultados experimentais, sem se basearem nos mecanismos de adsorção que realmente ocorrem.

Nas secções que se seguem são apresentados três modelos que consideram como passo limitante a reacção química e um modelo que considera como passo limitante a difusão intraparticular, escolhidos de acordo com os resultados experimentais obtidos e tendo em conta a sua simplicidade.

4.4.1. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

A equação de pseudo-primeira ordem, ou de Langergren (1898), foi a primeira equação de velocidade desenvolvida para a adsorção de sistemas líquido/sólido com base na capacidade do sólido. Esta equação é uma das mais extensamente aplicadas na adsorção de um soluto presente numa solução líquida (Ho et al., 1999^c):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [4.4]$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ou de Langergren (min^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ resulta:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [4.5]$$

Em muitos casos, a equação de pseudo-primeira ordem de Langergren não se ajusta a toda a gama de tempo de contacto, sendo geralmente aplicada aos 20 - 30 minutos iniciais do processo de adsorção (Ho et al., 1998^a).

4.4.2. MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

De acordo com a equação de pseudo-segunda ordem de Ho, desenvolvida em 1995, a velocidade depende da capacidade de adsorção e não da concentração de adsorvato (Ho et al., 2006). É assumido que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de centros activos ocupados na superfície do adsorvente (Ho et al., 1999^b).

A velocidade da reacção de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente a qualquer momento e da quantidade adsorvida no equilíbrio (Ho *et al.*, 2006). A equação de velocidade pode ser representada da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad [4.6]$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).

Integrando para as condições limite $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$ resulta:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [4.7]$$

Rearranjando vem

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad [4.8]$$

em que a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) é dada por:

$$h = k_2 q_e^2 \quad [4.9]$$

A equação de pseudo-segunda ordem tem a vantagem de permitir avaliar a capacidade de adsorção efectiva, a velocidade inicial de adsorção e a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-segunda ordem sem conhecer nenhum parâmetro antecipadamente (Ho *et al.*, 2006) e está de acordo com o facto de o passo controlante da velocidade ser a reacção química (Ho *et al.*, 1998^a).

Esta expressão cinética de pseudo-segunda ordem será mais adequada para a adsorção de iões metálicos, uma vez que o seu tamanho é inferior ao das moléculas de corantes e apresentam um tempo de contacto menor para atingir o equilíbrio (Ho *et al.*, 2006). No entanto, vários trabalhos de investigação concluíram que esta equação também pode ser aplicada a corantes (Ho *et al.*, 1998^c e 1999^b).

4.4.3. MODELO DE ELOVICH

Neste modelo o processo de adsorção envolve mecanismos de reacções, difusão na fase líquida, difusão superficial e superfícies activadas catalíticas. Embora a respectiva equação não se baseie em nenhum mecanismo específico, é útil para descrever a adsorção em adsorventes altamente heterogéneos, uma vez que assume que os sítios activos do adsorvente são heterogéneos e, portanto, apresentam diferentes energias de activação para a adsorção química.

A equação de Elovich, na forma diferencial desenvolvida para descrever a adsorção química de gases em sólidos, é a seguinte (Low, 1960):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [4.10]$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), α representa a velocidade de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β está relacionada com a extensão da cobertura superficial e com a energia de activação da adsorção química (g mg^{-1}) (Bulut *et al.*, 2008). Para alguns autores β é a constante de dessorção (Ho *et al.*, 1998^a; Gök *et al.* 2008; Pokhrel *et al.*, 2007).

Integrando a equação assumindo $q_t = 0$ para $t = 0$, vem:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad [4.11]$$

A equação de Elovich, aplicada a adsorção em soluções aquosas, tem-se revelado capaz de descrever adequadamente sistemas com elevada velocidade (Wu *et al.*, 2008).

4.4.4. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTICULAR

Após passar a camada laminar, as moléculas de adsorvato entram na complexa estrutura da partícula de adsorvente, que é composta por uma intrincada rede de finos capilares ou espaços intersticiais numa estrutura sólida. Dentro de um poro, as moléculas movem-se aleatoriamente entre a parede do poro e o espaço livre que aí existe (Richardson *et al.*, 2002).

Os comportamentos teóricos da difusão intraparticular originam relações matemáticas particularmente complexas que diferem em função da geometria das partículas de adsorvente. Uma relação funcional, comum à maior parte dos comportamentos de difusão intraparticular, é a que descreve a remoção de

adsorvato como variando quase proporcionalmente com a raiz quadrada do tempo, $t^{1/2}$ (Weber *et al.*, 1963):

$$q_t = k_i t^{1/2} + I \quad [4.12]$$

onde q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no instante t (mg g^{-1}), k_i é a constante de velocidade de difusão intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e I (mg g^{-1}) está relacionada com a espessura da camada laminar de fluído que envolve as partículas de adsorvato.

A difusão intraparticular pode ser um dos passos limitantes da velocidade de adsorção se a representação gráfica de q_t em função de $t^{1/2}$ for linear e, se passar na origem ($I = 0$), então a difusão intraparticular é o único passo controlante da velocidade (Gök *et al.*, 2008; Thinakaran *et al.*, 2008).

O facto de a recta não passar na origem é um indicador de que existe um dado grau de resistência na camada laminar e que, conseqüentemente, a difusão intraparticular não é o único passo controlante da velocidade de adsorção, podendo existir outros e a ocorrerem simultaneamente (Özcan *et al.*, 2004^b).

As representações gráficas, $q_t = f(t^{1/2})$, podem apresentar multilinearidade indiciando a ocorrência de várias etapas. A primeira etapa, normalmente muito rápida, corresponde à zona da curva com maior declive e é atribuída à difusão do adsorvato desde a solução até à superfície externa do adsorvente, ou seja, através da camada laminar de fluído que envolve a partícula de adsorvente, e à sua adsorção na superfície externa. A segunda etapa descreve a fase de adsorção gradual onde a difusão intraparticular é limitadora da velocidade. A terceira etapa equivale à fase final de equilíbrio onde a difusão intraparticular vai diminuindo devido às baixas concentrações de adsorvato na solução (Bulut *et al.*, 2008).

Os valores de I dão uma ideia da espessura da camada laminar: quanto maior a ordenada na origem, maior é o efeito da camada laminar. A difusão nesta camada depende de vários parâmetros, incluindo a área superficial externa do adsorvente, que é controlada principalmente pelo tamanho das partículas, a forma e a densidade das partículas, a concentração da solução e a velocidade de agitação (Özcan *et al.*, 2004^b).

A difusão intraparticular é normalmente controlada pela porosidade das partículas. Quanto maior for o tamanho das partículas, maior é a contribuição da resistência à difusão intraparticular no controlo da cinética de adsorção de materiais pouco porosos (Özcan *et al.*, 2004^b).

5. ADSORVENTES

Um adsorvente, para ser tecnicamente eficaz, deve ter um elevado volume interno acessível aos componentes a remover do fluído. Deve também possuir boas propriedades mecânicas, como a resistência ao atrito, e cinéticas, sendo capaz de transferir as moléculas adsorvidas rapidamente para os locais de adsorção. Na maior parte das aplicações o adsorvente deve poder ser regenerado após utilização, pelo que é desejável que a regeneração possa ser realizada de forma eficiente e sem causar danos nas propriedades mecânicas e adsorventes. Por último, as matérias-primas e os métodos utilizados para produzir adsorventes devem ser economicamente acessíveis para que a adsorção possa competir com sucesso com outros processos de separação alternativos (Thomas *et al.*, 1998).

Os adsorventes são sólidos com elevada porosidade, de origem orgânica ou inorgânica, sintética ou natural, que em algumas circunstâncias podem ter propriedades de peneiro molecular. A elevada área superficial interna de um adsorvente é um dos factores determinantes na sua capacidade de efectuar uma separação bem sucedida. Os adsorventes podem ter áreas superficiais internas entre 100 e 3000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, mas para aplicações práticas essa gama é restringida para 300 – 1200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Thomas *et al.*, 1998).

Muitos materiais adsorventes, como o carvão, a sílica gel e a alumina, são amorfos e contêm complexas redes de poros, com vários tamanhos, interligados. No entanto, existem outros, os adsorventes zeolíticos, cujos poros e canais têm dimensões exactas (Thomas *et al.*, 1998).

Os poros são usualmente classificados em três gamas: macroporos, com diâmetros superiores a 50 nm, mesoporos, com diâmetros entre 2 e 50 nm e microporos, com diâmetros inferiores a 2 nm. Normalmente, os maiores poros encontrados num adsorvente têm diâmetros inferiores a 1 μm e correspondem a uma pequena fracção do volume total de poros (Thomas *et al.*, 1998).

Existem inúmeros materiais que podem ser aplicados como adsorventes na purificação de fluidos, alguns de origem natural mas a maior parte manufacturada. Cada material tem as suas características específicas (porosidade, estrutura dos poros e tipo de superfície) que, individualmente ou em conjunto, desempenham um papel no processo de adsorção (Thomas *et al.*, 1998).

A capacidade de um adsorvente para promover, em menor ou maior extensão, a separação de determinado componente de uma mistura é designada por selectividade e pode ser consequência de um, ou vários, dos seguintes efeitos (Thomas *et al.*, 1998):

- Efeito do equilíbrio – quando existem diferentes equilíbrios termodinâmicos entre o adsorvente e os vários adsorvatos,
- Efeito cinético – quando os vários adsorvatos atingem a estrutura interna do adsorvente com diferentes velocidades,
- Efeito de peneiro molecular – quando a abertura dos poros é demasiado pequena para permitir a penetração de um ou mais adsorvatos (pode ser considerado um caso extremo do efeito cinético)
- Efeito da dessorção – quando os vários adsorvatos têm diferentes velocidades de dessorção.

Na selecção de um adsorvente, para remoção de um ou mais componentes de uma mistura, é essencial começar por conhecer as isotérmicas de equilíbrio para as gamas de temperaturas e concentrações pretendidas. De salientar que as isotérmicas das espécies puras podem dar uma indicação da adequabilidade de um adsorvente, mas essa informação nem sempre se mantém válida quando estão presentes outras espécies. Se os dados de equilíbrio indicarem que o adsorvente pode ser apropriado para a separação desejada é então necessário verificar se as propriedades cinéticas são adequadas. Apesar da maior parte das separações serem possíveis devido ao efeito do equilíbrio, é indispensável assegurar que a velocidade de remoção do(s) adsorvato(s) é conveniente e que é possível atingir o grau de purificação desejado. Caso o adsorvente tenha um comportamento em termos de equilíbrio e cinética adequado, deve fazer-se uma análise dos meios que serão aplicados na sua regeneração, caso não seja rejeitado depois de saturar. Deve ainda ser dada alguma atenção aos seguintes factores: resistências física e química, disponibilidade e preço (Thomas *et al.*, 1998).

Entre os adsorventes aplicados no tratamento de efluentes incluem-se: várias argilas, vários tipos de carvão, alumina, magnésia e sílica. Os últimos três são demasiado dispendiosos para empregar à escala industrial. Os carvões, especialmente os activados, são muito utilizados, principalmente para remover contaminantes orgânicos dos efluentes. Os restantes são adsorventes menos poderosos mas consideravelmente mais baratos (Gurnham, 1955). O factor económico tem sido determinante na procura de novos materiais adsorventes.

5.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A caracterização físico-química de um adsorvente é fundamental para explicar e prever o seu comportamento. A sua estrutura é definida pela distribuição espacial dos átomos ou iões que o constituem e a sua textura, que determina a porosidade, pela geometria dos espaços vazios nas suas partículas (Figueiredo *et al.*, 1989).

São abordados a seguir alguns dos métodos utilizados para a determinação das propriedades texturais e estruturais de adsorventes.

5.1.1. PROPRIEDADES TEXTURAS

Sendo a adsorção um fenómeno de superfície, o conhecimento das propriedades texturais de um adsorvente tem uma grande importância prática, uma vez que a dimensão das partículas e a porosidade têm uma influência directa sobre o número e acessibilidade dos sítios activos.

A caracterização textural exige a determinação, normalmente recorrendo à análise de isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de um vapor, à porosimetria de mercúrio e à picnometria de hélio, de parâmetros como: área superficial específica, volume específico dos poros, porosidade e distribuição do tamanho dos poros.

A área superficial específica, que é a área superficial por unidade de massa, constitui o somatório das áreas superficiais específicas externa e interna das partículas do adsorvente e está directamente relacionada com o volume específico de poros, que é o volume de vazios por unidade de massa, sendo possível definir volumes de vazios inter e intraparticulares.

O método normalmente utilizado para determinar a área superficial, método BET, consiste em obter a capacidade da monocamada a partir da isotérmica de adsorção experimental de um gás inerte, a baixa temperatura, na superfície do adsorvente em questão. Conhecendo a área ocupada por cada molécula

de gás, a quantidade adsorvida permite determinar directamente a área total da amostra. A escolha do adsorvato deve ter em conta que as dimensões das suas moléculas podem limitar a adsorção (caso sejam demasiado grandes pode haver a possibilidade de parte da rede porosa não ser coberta). Na maioria dos casos é recomendada a adsorção de azoto a 77 K.

A porosimetria de mercúrio é usada para determinar a distribuição de diâmetros de meso e macroporos. Quando um sólido é imerso em mercúrio, devido ao seu comportamento não molhante em relação à maioria dos materiais, este fluído não penetra espontaneamente nos poros, sendo necessário aplicar uma pressão para que tal aconteça. Assim, o método consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido em função da pressão aplicada ($V_{Hg\ int}$). Há medida que a pressão aumenta são preenchidos, primeiro, os espaços interparticulares e, depois, poros de raio cada vez menor, até ao limite correspondente à pressão máxima do equipamento. A gama usual de tamanhos de raios de poros vai de 3,5 nm (correspondente a uma pressão máxima de cerca de 200 MPa) até cerca de 7,5 μm (correspondente à pressão atmosférica) (Figueiredo *et al.*, 1989). A derivada da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) corresponde à curva de distribuição de poros com um dado diâmetro.

A porosimetria de mercúrio também fornece a área superficial específica, que, no entanto, é inferior à obtida pelo método BET porque só recebe o contributo dos macro e alguns mesoporos, e a densidade aparente, calculada a partir do volume de mercúrio deslocado aquando da imersão de 1 g de sólido, à pressão atmosférica, correspondente ao volume de sólido mais espaços vazios, $V_{Hg\ des}$.

A picnometria de hélio permite determinar o volume verdadeiro de um sólido (V_{He}), mesmo que poroso, por aplicação de pressão. O hélio, além de inerte, penetra facilmente nos poros acessíveis da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, uma determinação mais rigorosa (Moura *et al.*, 2002). Com este método obtém-se então a densidade real do sólido.

A porosidade é definida como a fracção do volume aparente de um material ($V_{Hg\ des}$) que é ocupada por poros ou espaços vazios. É possível determinar porosidade ε através da razão entre o volume de espaços vazios preenchidos com mercúrio, $V_{Hg\ int}$, e $V_{Hg\ des}$ e a porosidade total (teórica), ε_T , através da razão entre o volume total de espaços vazios ($V_{Hg\ des} - V_{He}$) e $V_{Hg\ des}$ (Figueiredo *et al.*, 1989).

5.1.2. PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para conhecer a composição química de um adsorvente podem ser utilizados vários métodos, desde os clássicos (marcha elementar de análise) até à fluorescência de raios X (FRX), absorção atómica, espectrometria de chama, espectrometria de massa, etc.. Todos estes métodos fornecem a composição média dos vários elementos de um adsorvente, mas não indicam como essa composição varia da

superfície exterior para o interior. O método ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) permite obter a composição dos vários elementos em função da distância ao centro das partículas de adsorvente (Figueiredo *et al.*, 1989).

Conhecendo a composição química dos vários elementos de um adsorvente é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Estas determinações, se os compostos forem cristalinos, são efectuadas por métodos baseados na utilização de um feixe de raios X. Entre estes métodos podemos salientar (Figueiredo *et al.*, 1989):

- Difracção de raios X (DRX) (método dos pós) - método que permite estudos de estruturas cristalinas, nos casos de compostos simples e de simetria elevada;
- EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) - método que dá informações sobre a vizinhança local de um determinado tipo de átomo.

Quando os compostos são amorfos ou mal cristalizados utilizam-se métodos gerais que podem dar informações úteis, como a termogravimetria e a análise térmica diferencial que permitem estudar a estabilidade térmica. Outros métodos, como a espectroscopia de infravermelhos, podem dar informações sobre a existência de determinadas ligações no composto em estudo, o que permite tirar conclusões sobre a distribuição de alguns elementos no adsorvente (Figueiredo *et al.*, 1989).

5.2. CARVÃO ACTIVADO COMERCIAL

Há muito que os materiais carbonáceos são conhecidos por possuírem elevada capacidade de adsorção. As suas primeiras aplicações, realizadas há vários séculos, visaram a remoção de sabores, cores e odores da água (Thomas *et al.*, 1998).

Hoje em dia, o carvão activado comercial tem inúmeras utilizações: descoloração de soluções de açúcar, protecção pessoal, recuperação de solventes, controlo de compostos orgânicos voláteis, purificação de hidrogénio e tratamento de água (Thomas *et al.*, 1998), nomeadamente no polimento da água para consumo humano ou de água ultra-pura para utilização industrial, no tratamento de águas residuais quando o efluente não é biodegradável ou contém determinados componentes orgânicos tóxicos e no tratamento terciário de águas residuais domésticas e industriais para remover compostos orgânicos resistentes ao tratamento biológico (Degrémont, 1991).

O carvão activado comercial é feito através da decomposição térmica de vários materiais ricos em carbono - madeira, resíduos de petróleo, turfa, lignito (carvão fóssil), osso, carvão de pedra, alcatrão, piche, carvão negro, casca de coco, etc. - seguida de um processo de activação (Thomas *et al.*, 1998)

que pode ser físico ou químico. No tratamento de água, o carvão activado granular (CAG) é normalmente utilizado em filtros através dos quais passa a água que se pretende tratar. O carvão activado em pó (CAP) é adicionado directamente nos processos de tratamento biológicos ou físico-químicos sendo a sua remoção feita por decantação ou por filtração (Metcalf, 1991).

O carvão activado é um produto dispendioso, pelo que é necessário fazer a sua regeneração (remoção dos materiais previamente adsorvidos). A regeneração pode ser térmica, com vapor ou química (extração com solvente, tratamento com ácido ou base e oxidação). De salientar que a regeneração térmica causa perdas de cerca de 5 a 10 % e uma diminuição da capacidade de adsorção devido à diminuição do número de poros e à alteração do seu tamanho. Na maior parte das vezes não é possível efectuar mais de três regenerações (Eckenfelder, 1989).

Na Tabela 5.1 estão reunidos os resultados de alguns estudos sobre adsorção de corantes em carvão activado comercial.

Tabela 5.1 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com diferentes tipos de carvão activado comercial - trabalhos realizados entre 2000 e 2005 (Crini, 2006)

Fornecedor	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Taipei Chemical Corp. (Formosa)	Acid Yellow	1179
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Remazol Yellow	1111
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Basic Yellow 21	860
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Basic Red 22	720
Filtrisorb Corporation (EUA)	Reactive Orange 107	714
Merck Co. (Formosa)	Reactive Red 2	712
Miloje Zakic (Macedónia)	Basic dye	309
E. Merck (Índia)	Basic Blue 9	296
Filtrisorb Corporation (EUA)	Reactive Red 5	278
Merck Co. (Formosa)	Direct Red 81	241
Filtrisorb Corporation (EUA)	Acid Yellow 117	156
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Acid Blue 40	133
Filtrisorb Corporation (EUA)	Acid Blue 80	112
Calgon Corporation (EUA)	Acid Red 88	109
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Basic Red 46	106
Filtrisorb Corporation (EUA)	Acid Red 114	104
Chemviron Carbon (Reino Unido)	Acid Yellow 17	57,5
Calgon Corporation (EUA)	Direct Red 28	16,8
Calgon Corporation (EUA)	Direct Brown 1	7,69

5.3. ADSORVENTES ALTERNATIVOS DE BAIXO CUSTO

Não obstante a sua prolífica utilização na indústria do tratamento de águas e de águas residuais, o carvão activado comercial continua a ser um material muito dispendioso e acarreta ainda outros problemas, como a regeneração e a separação da água após tratamento (no caso do CAP). Todos estes factores levaram à procura de adsorventes não convencionais alternativos (Weng *et al.*, 2006).

Um adsorvente não convencional alternativo tem de respeitar as seguintes condições (Weng *et al.*, 2007):

- Ser obtido localmente e de forma abundante e barata e, de preferência, poder ser utilizado tal como está;
- Não exigir regeneração (a regeneração pode resultar num efluente adicional e levar à ocorrência de perdas);
- O respectivo sistema de adsorção deve ter baixos custos de manutenção e supervisão;
- De preferência deve ser um resíduo, o que é vantajoso para o ambiente mas também leva à redução dos custos de deposição.

Alguns resíduos industriais ou agrícolas, materiais naturais e biossorventes são potenciais adsorventes alternativos económicos. Muitos já foram testados e propostos para remoção de corantes (Crini, 2006).

Alguns materiais residuais têm sido convertidos em carvão activado, o que, além de representar uma valorização económica, reduz os custos de deposição e, principalmente, providencia uma alternativa de baixo custo ao carvão activado comercial. Na Tabela 5.2 estão indicados alguns subprodutos testados na preparação de carvão activado (Crini, 2006).

Os próprios subprodutos da agricultura ou resíduos industriais têm sido utilizados directamente como adsorventes, ou seja, sem serem sujeitos a tratamento térmico e activação para conversão em carvão activado. Na Tabela 5.3 são expostos alguns resultados de trabalhos de investigação com este tipo de adsorventes.

A acumulação e concentração de poluentes presentes em soluções aquosas através do uso de materiais biológicos é designada biossorção. Quitina, quitosana, turfa, levedura, fungos e biomassa bacteriana são materiais de origem biológica utilizados como adsorventes, quelantes e complexantes para concentrar e remover corantes em solução. Os biossorventes e os seus derivados contêm diversos grupos funcionais capazes de complexar corantes. São normalmente muito mais selectivos que o carvão activado comercial e conseguem reduzir a concentração de corante até ao nível dos ppb (Crini, 2006). Na Tabela 5.4 à Tabela 5.6 são apresentados resultados obtidos com materiais deste tipo.

Tabela 5.2 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com carvão activado preparado a partir de diferentes subprodutos carbonáceos - trabalhos realizados entre 2001 e 2004 (Crini, 2006)

Subproduto	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Madeira de pinho	Acid Blue 264	1176
Madeira de pinho	Basic Blue 69	1119
Espiga de milho	Acid Blue 25	1060
Bagaço	Basic Red 22	942
Miolo de cana-de-açúcar	Basic Red 22	942
Espiga de milho	Basic Red 22	790
Bagaço	Acid Blue 25	674
Miolo de cana-de-açúcar	Acid Blue 25	674
Madeira de pinho	Basic Blue 9	556
Casca de arroz	Basic Green 4	511
Bagaço	Acid Blue 80	391
Jornal	Basic Blue 9	390
Lamas de esgoto	Basic Red 46	188
Serradura de mogno	Acid Yellow 36	184
Lamas de esgoto	Basic Blue 9	114
Casca de arroz	Acid Yellow 36	86,9
Casca de arroz	Acid Blue	50
Casca de arroz	Basic Blue 9	19,8
Palha	Basic Blue 9	19,8
Caroço de tâmara	Basic Blue 9	17,3
Casca de avelã	Basic Blue 9	8,82
Casca de coco	Acid Violet	8,06
Casca de coco	Direct Red 28	6,72
Bagaço de cana-de-açúcar	Acid Orange 10	5,78
Casca de coco	Basic Violet 10	2,56

Tabela 5.3 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com resíduos industriais e agrícolas - trabalhos realizados entre 1997 e 2005 (Crini, 2006)

Adsorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Casca de árvore	Basic Red 2	1119
Casca de árvore	Basic Blue 9	914
Casca de arroz	Basic Red 2	838
Lama da indústria do açúcar	Basic Red 22	519
Feto arbóreo	Basic Red 13	408
Serradura de pinheiro	Acid Yellow 132	399
Cachos de frutos de palmeira	Basic Yellow	327

Tabela 5.3 (cont.) Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com resíduos industriais e agrícolas - trabalhos realizados entre 1997 e 2005 (Crini, 2006)

Adsorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Casca de arroz	Basic Blue 9	312
Serradura de pinheiro	Acid Blue 256	280
Trepadeira	Basic Red 22	210
Cinzas de casca de arroz	Direct Red 28	171
Bagaço egípcio	Basic Blue 69	168
Trepadeira	Basic Yellow 21	160
Bagaço egípcio	Basic Blue 69	152
Fibra de coco	Basic Blue 9	120
Fibra de coco	Basic Violet 10	94,7
Casca de eucalipto	Remazol BB	90
Caroço de tâmara cru	Basic Blue 9	80,3
Cinzas volantes	Basic Blue 9	75,5
Bagaço egípcio	Basic Red 22	75
Serradura tratada	Basic Green 4	74,5
Serradura	Basic Blue 69	74,4
Lama com hidróxidos metálicos	Reactive Red 2	62,5
Lama com hidróxidos metálicos	Reactive Red 141	56,2
Lama com hidróxidos metálicos	Reactive Red 120	48,3
Serradura tratada	Basic Green 4	26,9
Hidróxido Fe(III)/Cr(III)	Basic Blue 9	22,8
Casca de banana	Methyl orange	21
Casca de banana	Basic Blue 9	20,8
Casca de banana	Basic Violet 10	20,6
Casca de laranja	Methyl orange	20,5
Bagaço egípcio	Acid Red 114	20
Casca de laranja	Acid Violet	19,9
Casca de laranja	Basic Blue 9	18,6
Bagaço egípcio	Acid Blue 25	17,5
Bagaço egípcio	Acid Blue 25	14,4
Casca de laranja	Basic Violet 10	14,3
Cinzas volantes	Alizarin sulfonic	11,2
Fibra de coco	Acid Violet	7,34
Serradura	Acid Blue 25	5,99
Cana-de-açúcar moída	Basic Green 4	4,88
Miolo de banana	Direct Red	5,92
Lama vermelha	Direct Red 28	4,05
Serradura de Neem	Basic Violet 3	3,78
Serradura de Neem	Basic Green 4	3,42

Tabela 5.4 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com biossorventes à base de quitosana - trabalhos realizados entre 2000 e 2004 (Crini, 2006)

Biossorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Quitosana	Reactive Blue 2	2498
Quitosana	Reactive Red 2	2422
Quitosana	Direct Red 81	2383
Quitosana	Reactive Red 189	1936
Quitosana	Reactive Yellow 86	1911
Quitosana	Reactive Red 189	1189
Quitosana (caranguejo)	Reactive Red 222	1106
Quitosana (lagosta)	Reactive Red 222	222
Quitosana	Acid Orange 12	973
Quitosana	Acid Orange 10	923
Quitosana	Acid Red 73	728
Quitosana	Acid Red 18	693
Quitosana	Acid Green 25	645
Quitosana (lagosta)	Reactive Red 222	398
Quitosana (caranguejo)	Reactive Red 222	293

Tabela 5.5 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com biossorventes à base de turfa - trabalhos realizados entre 1998 e 2003 (Crini, 2006)

Biossorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
Turfa tratada	Basic Violet 14	400
Turfa tratada	Basic Green 4	350
Turfa	Basic Blue 69	195
Turfa	Acid Blue 25	12,7

Apesar de não ser possível tirar uma conclusão sobre quais os melhores adsorventes para remoção de corantes, uma vez que todos os ensaios teriam de ter sido realizados sob as mesmas condições experimentais, é viável concluir que os adsorventes não convencionais são alternativas reais ao carvão activado comercial.

Para além dos materiais mencionados, há que contar também com as argilas que têm vindo, cada vez mais, a ser alvo de estudo como adsorventes, uma vez que, sendo também mais baratas que o carvão activado comercial, possuem elevadas áreas superficiais específicas.

Tabela 5.6 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com bioadsorventes à base de biomassa - trabalhos realizados entre 2000 e 2005 (Crini, 2006)

Bioadsorvente	Corante	q_m (mg g ⁻¹)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive Black 5	588
<i>Chlorella vulgaris</i>	Reactive Red 5	556
Lamas activadas	Reactive Yellow 2	333
Lamas activadas	Basic Red 18	286
Lamas activadas	Basic Blue 9	256
Lamas activadas	Reactive Blue 2	250
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive Orange 16	190
Levedura	Remazol Blue	173
Lamas activadas	Basic Blue 47	158
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive Red 4	150
<i>Spirodela polyrrhiza</i>	Basic Blue 9	145
Lamas activadas	Basic Red 18	134
Lamas activadas	Basic Red 29	113
Lamas activadas	Direct Yellow 12	98
<i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive Blue 19	90
Levedura	Reactive Black 5	88,5
Lamas activadas	Basic Yellow 24	57,0
Fungos mortos <i>Aspergillus niger</i>	Basic Blue 9	18,5
Fungos mortos <i>Aspergillus niger</i>	Direct Red 28	14,7
Fungos mortos <i>Aspergillus niger</i>	Acid Blue 29	13,8
Biomassa viva	Acid Blue 29	6,63
Biomassa de fungos modificada	Disperse Red 1	5,59
Biomassa viva	Basic Blue 9	1,17

5.4. ARGILAS

A argila é um produto geológico de ocorrência generalizada que constitui matéria-prima básica para o fabrico de diversos produtos industriais. Só muito raramente é utilizada como ocorre no meio natural. Em regra, tem de ser refinada e beneficiada através de processamentos industriais mais ou menos complexos e exigentes em termos tecnológicos e económicos, processamentos esses que conferem especificidade às suas funções e aumentam o seu valor comercial (Gomes, 2002).

O termo argila permite vários conceitos subjectivos e interpretativos, tornando-o, de certa forma, indefinível e com vários sentidos. O conceito que reúne aceitação mais geral considera a argila como sendo um produto natural terroso que apresenta geralmente comportamento plástico, constituído por componentes de grão muito fino (< 2 µm) e facilmente dispersáveis em água, entre os quais se

destacam, por serem fundamentais, os chamados minerais argilosos, os quais são essencialmente filossilicatos compostos basicamente por sílica, alumina e água (Gomes, 2002).

Associados aos minerais argilosos podem ocorrer outros minerais, os minerais não argilosos, componentes das fracções de grão mais grosso mas que também podem existir na fracção $< 2 \mu\text{m}$. Importa acrescentar que, para além dos minerais argilosos e não argilosos, todos eles cristalinos, podem ocorrer ainda em muitos casos, compostos orgânicos e compostos inorgânicos criptocristalinos e amorfos (Gomes, 2002).

Num mineral argiloso os elementos mais frequentes - oxigénio (O), silício (Si), alumínio (Al), hidrogénio (H), ferro (Fe), magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio (K) e sódio (Na) - no estado iónico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos estruturais tridimensionais. Essas esferas são as unidades construtoras dos minerais argilosos e o seu arranjo pode fazer-se segundo sete modelos diferentes pelo que se consideram sete grupos sistemáticos nos minerais argilosos cristalinos. Cada grupo compreende várias espécies, estando cerca de 50 actualmente reconhecidas, devido particularmente à substituição atómica isomórfica (Gomes, 1988). Na Tabela 5.7 apresenta-se a sistemática dos minerais argilosos proposta por Bailey em 1980 (Gomes, 2002).

Tabela 5.7 Sistemática dos minerais argilosos segundo Bailey (adaptado de Gomes, 2002)

Tipo estrutural	Grupo estrutural	Subgrupo estrutural	Espécies mais comuns	
Minerais cristalinos com estrutura em camadas				
2:1	Pirofilite - Talco	Trioctaédrico	Talco	
		Dioctaédrico	Pirofilite	
	Esmectites	Trioctaédrico	Saponite, Hectorite, Stevensite	
		Dioctaédrico	Montmorilonite, Beidelite, Nontronite	
	Vermiculites	Trioctaédrico	Vermiculite	
		Dioctaédrico	Vermiculite	
	Micas	Trioctaédrico	Flogopite, Biotite	
		Dioctaédrico	Moscovite, Ilite	
	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	
Minerais cristalinos com estrutura em pseudo-camadas (fitas)				
Sepiolite, Paligorsquite				
Minerais com baixa cristalinidade ou não cristalinos				
Alofana, Imogolite				

Os componentes básicos estruturais dos minerais argilosos, por ordem de complexidade, são os seguintes: planos atômicos (compreendem os átomos que na estrutura do mineral argiloso se dispõem complanarmente), folhas estruturais (agrupamentos de átomos pertencentes a vários planos atômicos, constituindo configurações poliédricas: tetraedros de Si (Al ou Fe) e O ou octaedros de Al (Mg ou Fe), O e hidroxilo), camadas estruturais (agrupamento de folhas estruturais), unidade estrutural (motivo básico que, por repetição simétrica e periódica, origina toda a estrutura, compreendendo a camada estrutural básica e o espaço intercamadas; corresponde-lhe a fórmula química unitária) (Gomes, 2002).

As substituições de átomos de Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas ou de Al^{3+} por Mg^{2+} nas octaédricas são denominadas substituições isomórficas porque não causam distorção na estrutura das camadas, uma vez que todos os átomos têm tamanhos similares. Essas substituições apenas geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas. (Neumann *et al.*, 2000).

Quando o catião presente na folha octaédrica é bivalente (por exemplo Mg^{2+}), todos os sítios octaédricos estão ocupados e o mineral argiloso será do tipo trioctaédrico; quando o catião é trivalente (por exemplo Al^{3+}) só estão ocupados dois terços dos sítios pelo que o mineral argiloso será do tipo dioctaédrico (Neumann *et al.*, 2000).

A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um mineral argiloso do tipo 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que num mineral argiloso do tipo 2:1, como representado na Figura 5.1, existem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna (Neumann *et al.*, 2000). O terceiro tipo estrutural básico é 2:1:1 (duas folhas tetraédricas iguais e duas folha octaédricas diferentes).

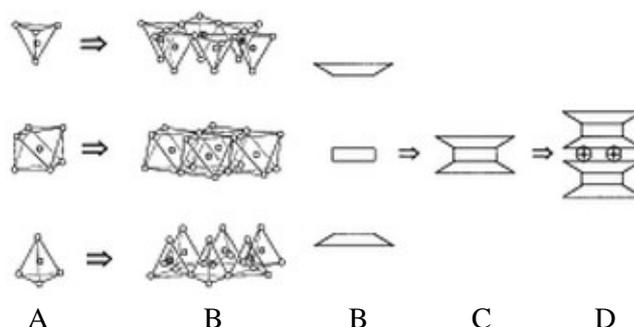


Figura 5.1 A) Tetraedros de Si-O e octaedro de Al-O. B) Respectivas folhas tetraédrica e octaédrica. C) Camada estrutural do tipo 2:1. D) Unidade estrutural (Neumann *et al.*, 2000)

Os espaços intercamadas, caracterizados pelo espaçamento basal, podem ser ocupados por certos cátions alcalinos ou alcalino-terrosos muitas vezes solvatados ou então por moléculas de água. Geralmente, o espaçamento basal numa estrutura do tipo 1:1 é ligeiramente superior a 0,7 nm,

enquanto que o duma estrutura 2:1 é cerca de 1 nm e o duma estrutura 2:1:1 é ligeiramente superior a 1,4 nm (Gomes, 2002).

A carga eléctrica globalmente positiva dos catiões intercalares deve compensar a carga eléctrica globalmente negativa que se verifique nas folhas tetraédricas e octaédricas da unidade estrutural por efeito da substituição atómica isomórfica (Gomes, 2002). A quantidade de catiões adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de permuta catiónica (Neumann *et al.*, 2000).

Os cristais dos minerais argilosos possuem uma carga eléctrica globalmente negativa, mas essa carga eléctrica que se constitui particularmente nas faces basais dos cristais lamelares não pode ser explicada exclusivamente pela substituição isomórfica dos catiões estruturais. Os bordos dos cristais também possuem carga eléctrica e, quanto ao modo de distribuição das cargas, podem ser globalmente neutros, positivos ou negativos. Nos bordos das partículas que resultam da ruptura de folhas estruturais tetraédricas e octaédricas ficam expostos catiões (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.) ou aniões (O^{2-} , HO^-). As cargas eléctricas manifestadas nos bordos das partículas, devidas a ligações de valência insatisfeitas, se negativas, são neutralizadas pela adsorção de catiões, se positivas, são neutralizadas pela adsorção de aniões (HO^- , PO_4^{2-} , NO_3^- , etc.) (Gomes, 1988).

Os grupos HO dos bordos dos cristais dos minerais argilosos constituem sítios fortemente activos e são responsáveis pela carga eléctrica das argilas dependente do pH. Para valores de pH baixos, os sítios referidos desenvolvem carga positiva devido à adsorção de protões podendo interagir com ácidos orgânicos e oxianiões. Aumentando o pH, verifica-se um certo valor para o qual a carga é nula – Ponto de Carga Protónica Zero (PCPZ) – e, a partir deste valor, a carga passa a negativa. São as partículas mais pequenas, caracterizadas pela razão diâmetro/espessura mais baixa, que apresentam maior número de sítios activos deste tipo e que apresentam também substituição atómica mais desenvolvida (Gomes, 2002).

Quando no mesmo cristal ocorrem diferentes tipos de camadas estruturais, a estrutura resultante é híbrida proporcionando os chamados minerais argilosos estratificados, mais um grupo sistemático a adicionar aos sete atrás mencionados (Gomes, 2002).

5.4.1. PROPRIEDADES

As propriedades dos minerais argilosos são essenciais para compreender o seu papel e comportamento tanto na natureza como nas suas aplicações. A estrutura interna e a composição química de cada mineral argiloso conferem características muito específicas de reactividade química. Os tamanhos das partículas ($< 2 \mu\text{m}$) e as morfologias específicas dos seus cristais (geralmente planares mas também

com forma de fita) são a causa de outras propriedades mais físicas. Assim, as argilas são activas tanto física como quimicamente: combinam-se com a água para formar suspensões, misturas pastosas e pastas, modificando o seu tamanho de partícula efectivo; captam iões ou moléculas sobre as suas superfícies ou no interior das suas estruturas, sendo agentes químicos de transferência ou de transformação (López, 2000).

As propriedades mais importantes das argilas são a granulometria, a área superficial específica, a capacidade de permuta iónica, a viscosidade, a plasticidade e o endurecimento após secagem (Gomes, 2002). De seguida serão descritas, de forma mais detalhada, as mais relevantes para este estudo.

5.4.1.1. Granulometria e Área Superficial Específica

A granulometria é uma das características mais importantes dos minerais argilosos e que determina muitas das suas propriedades (Gomes, 1998).

Devido às diminutas dimensões dos cristais dos minerais argilosos, as argilas dispersas em água proporcionam suspensões estáveis pela grandeza da carga eléctrica negativa intrínseca dos cristais, pelos seus hábitos cristalinos anisométricos e pela natureza e teor dos iões permutáveis adsorvidos à sua superfície (Gomes, 1988). Quanto maior for a ionização da argila, maior será a carga negativa livre das partículas em suspensão e, conseqüentemente, maior será a repulsão entre elas. Esta repulsão evita a aproximação e aglomeração das partículas (floculação ou coagulação). Além das forças repulsivas, as partículas também estão sujeitas a forças atractivas (de van der Waals, ligações de hidrogénio e forças electrostáticas). Estas são mais intensas quando as partículas estão mais próximas umas das outras, como acontece nas suspensões mais concentradas, e diminuem com o aumento da distância. Quando os sistemas apresentam forças repulsivas fracas, menores que as forças atractivas, a argila flocula. Por outro lado, quando as forças de repulsão entre as partículas são elevadas a argila permanece desfloculada (Neumann *et al.*, 2000).

A área superficial específica é também uma propriedade importante que exprime o teor de fracção argilosa ou o teor relativo de partículas finas, médias e grossas bem como o grau de dispersão/agregação das partículas. Argilas com valores de área superficial específica muito semelhantes podem proporcionar comportamentos muito distintos face a determinada propriedade tecnológica. Tal não obsta a que, no entanto, a partir do valor da área superficial específica, se possa por exemplo inferir sobre a composição mineralógica aproximada de determinada argila, conhecidos que são os valores médios da área superficial específica dos diversos minerais argilosos (Gomes, 2002).

As argilas que possuem valores elevados de área superficial específica são importantes para certas aplicações industriais onde a interacção sólido-fluído depende directamente da área superficial específica do sólido: catálise, cerâmica, adsorção de certas moléculas (Gomes, 2002).

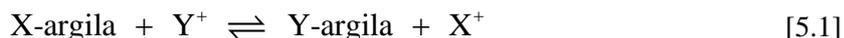
5.4.1.2. Capacidade de Permuta Iónica

Uma das propriedades importantes das argilas é a sua capacidade de troca ou permuta de iões (catiões e aniões) que estejam fixados nas superfícies exteriores dos seus cristais, situados nos espaços intercamadas estruturais ou localizados noutros espaços interiores mas acessíveis das estruturas, por outros existentes em soluções ou electrólitos do meio envolvente (Gomes, 2002).

A capacidade de permuta catiónica ou aniónica, que resulta do desequilíbrio ou descompensação das cargas eléctricas que ocorrem na estrutura cristalina dos minerais argilosos, devidas muito particularmente a substituições atómicas isomórficas, mas também a ligações químicas partidas nas superfícies exteriores dos cristais e a dissociações dos grupos HO acessíveis, pode influenciar determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas onde se encontra. A carga devida à substituição atómica isomórfica, carga permanente, é independente do pH e da actividade iónica, enquanto que a carga devida às ligações partidas e à dissociação dos grupos HO é dependente do pH e da actividade iónica (Gomes, 2002).

À medida que diminui o tamanho médio das partículas, aumenta a capacidade de permuta iónica, uma vez que as partículas mais finas dum mineral argiloso têm maior número de defeitos estruturais, responsáveis pela criação de descompensações de carga eléctrica, do que as partículas mais grossas desse mesmo mineral. Por outro lado, sucede também que, à medida que baixa a dimensão das partículas de uma argila, se detectam outras espécies minerais, as quais podem influenciar significativamente o valor global da capacidade de permuta iónica (Gomes, 2002).

A reacção de troca entre catiões fixados na argila e catiões do electrólito envolvente pode expressar-se do seguinte modo (Gomes, 2002):



O sentido em que a reacção prossegue depende da natureza dos catiões X^+ e Y^+ , das respectivas concentrações relativas, da natureza da argila e ainda das reacções secundárias. O poder de fixação ou adsorção dum catião será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor for a sua hidratação (Gomes, 2002).

Os catiões de troca normalmente associados às argilas são Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ , Na^+ e Al^{3+} e os aniões são SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} e NO_3^- . A sorção de aniões é dependente do pH, verificando-se que a sorção máxima tem lugar para os valores de pH mais baixos (Gomes, 2002).

A quantidade de iões de troca presentes é expressa como a carga, em miliequivalentes, que está fixada em 100 g de argila seca a 110 °C, sendo medida, em regra, a pH 7 (Gomes, 2002).

Outra propriedade importante das argilas é que podem não só fixar iões sobre as suas superfícies ou em posições intracristalinas, mas também, frequentemente, preferir moléculas orgânicas como espécies a adsorver. O que faz com que as argilas possam ser veículos de transporte de moléculas orgânicas (López, 2000).

5.4.2. CLASSIFICAÇÃO

A complexidade e variabilidade das argilas devem-se à variação qualitativa e quantitativa dos respectivos minerais argilosos e dos minerais não argilosos respectivos, à variação da distribuição dimensional das partículas minerais que as formam e às suas características texturais. Todos estes factores dificultam a classificação das argilas conduzindo à ideia de que não existem duas argilas iguais. Contudo existem duas classificações mais usuais que têm em conta quer o modo de formação, quer a composição e usos industriais das argilas: genética e industrial (Gomes, 1988).

A classificação genética atende à relação entre os processos de formação das argilas e o seu modo de ocorrência, dividindo-as em argilas residuais ou primárias (quando ocorrem no lugar em que se formaram a partir duma rocha mãe) e em argilas sedimentares ou secundárias (quando ocorrem a distância maior ou menor do local de formação a partir de uma rocha mãe magmática, metamórfica ou sedimentar) (Gomes, 1988).

A classificação industrial ou tecnológica, que tem em consideração as características e propriedades específicas das argilas e as suas aplicações industriais, divide as argilas em duas classes: especiais e comuns. Da primeira fazem parte os seguintes tipos: caulino, bentonite, argilas fibrosas, argilas refractárias (*fire clay*) e argilas plásticas e refractárias (*ball clay*). Entre as argilas comuns destacam-se a argila para cerâmica estrutural e a argila para olaria (Gomes, 2002).

Tendo em conta a argila utilizada no trabalho experimental desenvolvido, será feita a seguir uma referência mais detalhada às argilas fibrosas.

As argilas fibrosas são ricas em minerais argilosos de hábito cristalino fibroso do grupo da paligorskite/sepiolite (Gomes, 2002). As unidades estruturais, ao contrário das dos restantes grupos,

não são camadas mas sim uma espécie de fitas (Gomes, 1988), como representado na Figura 5.2. A estrutura geral da sepiolite é formada pela alternância de blocos e túneis que se desenvolvem na direcção da fibra (Eren *et al.*, 2007).

As argilas fibrosas podem considerar-se um mineral do tipo 2:1 (duas folhas tetraédricas de sílica confinando uma folha central octaédrica de magnésia) mas com uma estrutura que difere completamente do resto dos minerais laminares: a camada tetraédrica de sílica é contínua mas os vértices do tetraedro invertem-se de x em x unidades tetraédricas (6 para a sepiolite e 4 para a paligorsquite), o que produz discontinuidades na camada octaédrica de magnésio. Como consequência da rede tridimensional formada, as partículas não têm uma morfologia laminar, mas sim acicular, com túneis (denominados canais zeolíticos) orientados na direcção do eixo longitudinal da partícula (Alvarez *et al.*, s/data). As fitas estão ligadas entre si pelas arestas longitudinais construindo estruturas semelhantes às de conjuntos de calhas dispostas paralelamente ao comprimento e alternadamente com a concavidade para cima e para baixo (Gomes, 1988).

Na estrutura da sepiolite podem distinguir-se três tipos de sítios activos (Alvarez *et al.*, s/data):

- átomos de oxigénio da camada de tetraedros de sílica;
- moléculas de água coordenadas com os iões de magnésio dos lados da estrutura que podem formar pontes de hidrogénio com as espécies adsorvidas;
- grupos silanol (Si-OH) originados na ruptura das ligações Si-O-Si na superfície externa da camada tetraédrica. Estes grupos são capazes de formar ligações covalentes com alguns compostos orgânicos.

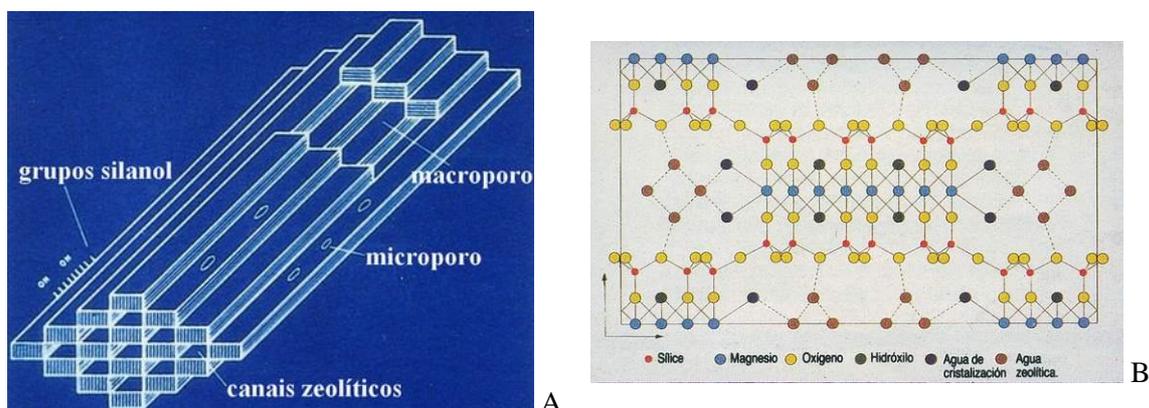


Figura 5.2 Sepiolite: diagrama de uma partícula (A) e estrutura (B) (Alvarez *et al.*, s/data)

Adicionalmente, ocorrem as substituições isomórficas na folha tetraédrica originando sítios de adsorção carregados negativamente que são ocupados por catiões de permuta (Eren *et al.*, 2007).

Estes minerais têm uma grande variedade de aplicações industriais graças às suas propriedades físico-químicas (área superficial específica, porosidade e outras características da sua superfície), que podem modificar-se, mediante tratamentos mecânicos, térmicos ou químicos (Alvarez *et al.*, s/data).

A sepiolite possui uma elevada área superficial específica (BET: 230 – 380 m² g⁻¹; Gomes, 2002), que, junto com a sua porosidade e a presença dos canais zeolíticos lhe permite adsorver água e líquidos de diferentes polaridades, em proporções superiores a 100 % do seu próprio peso. A existência de sítios activos na sua superfície permite a adsorção selectiva de diferentes tipos de moléculas (Alvarez *et al.*, s/data).

As aplicações mais importantes das argilas fibrosas baseiam-se no facto de proporcionarem o desenvolvimento de alta viscosidade nas suspensões ou dispersões aquosas em que participam. Este efeito é mais notável em meios com altos teores de electrólitos ou águas salgadas, sendo, por isso, usadas em lamas de sondagem quando a rocha furada contém fluidos com aquelas características (Gomes, 2002).

Devido à estrutura muito alongada das partículas dos minerais fibrosos, eles não floculam facilmente, portanto, são usados como agentes suspensores em tintas, fertilizantes, produtos medicinais e farmacêuticos e cosméticos. Uma das aplicações mais importantes, que envolve cerca de 30 % das argilas fibrosas, é a produção de camas para animais domésticos de estimação, que aproveita a grande capacidade adsorvente destas argilas (Gomes, 2002).

São utilizadas também como desodorizantes (adsorvem moléculas responsáveis por maus cheiros), descolorantes (retêm partículas e moléculas coloridas de parafinas, gorduras e óleos minerais e vegetais), filtros de cigarros e suporte de catalisadores metálicos (Alvarez *et al.*, s/data). O mercado de adsorventes para o tratamento de óleos e gorduras representa cerca de 20 % das suas aplicações (Gomes, 2002).

A composição química da célula unitária da sepiolite é $\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{HO})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, podendo conter Al^{2+} , Fe^{3+} ou Ca^{2+} (Gomes, 1988).

A capacidade de permuta catiónica destes minerais é bastante baixa, variando entre 4 e 40 meq (100 g)⁻¹ (Galan, 1996).

5.4.3. EXEMPLOS DE APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS

Na Tabela 5.8 apresenta-se uma compilação, elaborada por Crini (2006), dos resultados obtidos para a adsorção de vários corantes em diferentes tipos de argilas.

Tabela 5.8 Capacidades de adsorção de corantes têxteis obtidas com diferentes tipos de argilas - trabalhos realizados entre 2000 e 2004 (Crini, 2006)

Adsorvente	Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Corante	q _m (mg g ⁻¹)
Dolomita carbonizada (Irlanda)	36	Reactive dye E-4BA	950
Bentonite activada (Espanha)	-	Sella fast brown H	361
Argila (Tunísia)	71	Basic Blue 9	300
Alunita calcinada (Turquia)	66	Reactive Yellow 64	236
Alunita calcinada (Turquia)	42,8	Acid Blue 40	213
Diatomita (Jordânia)	27,8	Basic Blue 9	198
Alunita calcinada (Turquia)	66	Reactive Blue 114	171
Sepiolite (Turquia)	50,5	Reactive Yellow	169
Argila activada (Singapura)	-	Basic Red 18	157
Diatomita (Jordânia)	33	Basic Blue 9	157
Alunita calcinada (Turquia)	66	Reactive Red 124	153
Alunita calcinada (Turquia)	42,8	Acid Yellow 17	152
Sepiolite (Turquia)	50,5	Reactive Black 5	121
Zeolita (Turquia)	11,8	Reactive Red 239	111
Sepiolite (Turquia)	50,5	Reactive Red 239	109
Zeolita (Turquia)	11,8	Reactive Yellow 176	88,5
Mistura de argila/carvão	-	Acid Blue 9	64,7
Zeolita (Turquia)	11,8	Reactive Black 5	60,5
Argila activada (Singapura)	-	Acid Blue 9	57,8
Zeolita (Macedónia)	-	Basic dye	55,9
Hidrotalcite	100	Reactive Yellow 100	47,8
Sílica modificada	187	Acid Blue 25	45,8
Sílica (Formosa)	-	Acid Blue 9	11,2
Argila (Turquia)	30	Acid Blue 9	6,3
Alunita (Turquia)	-	Reactive Yellow 65	5
Pó de vidro	2,37	Acid Red 4	4,03
Alunita (Turquia)	-	Reactive Blue 114	2,92
Alunita (Turquia)	-	Reactive Red 124	2,85

Estes resultados podem ser complementados com alguns exemplos mais recentes da utilização de argilas para a remoção de corantes:

- Doğan *et al.* (2003 e 2004) utilizaram perlite para adsorver Violeta de Metilo e Azul de Metileno. Para o segundo corante, a capacidade de adsorção é $2,43 \times 10^5 \text{ mol g}^{-1}$ (60 °C, $C_0 = 2,5 \times 10^4 \text{ M}$, pH = 7).

- Sepiolite foi testada por Alkan *et al.* (2004) na remoção de Acid Red 57 tendo-se concluído que a sua capacidade de adsorção ($q_m = 1,35 \times 10^5 \text{ mol g}^{-1}$) era comparável à de outros adsorventes disponíveis.
- Özcan *et al.* (2004^b) empregaram bentonite activada com ácido na remoção dos corantes Acid Red 57 e Acid Blue 294, tendo obtido capacidades de adsorção de, respectivamente, 416,3 mg g⁻¹ e 119,1 mg g⁻¹ a 20 °C.
- Özcan *et al.* (2004^a, 2005 e 2006^a) concluiu que a Na-bentonite (bentonite modificada com sódio), a DTMA-bentonite (bentonite modificada com brometo de dodeciltrimetilamonía), BTMA-bentonite (bentonite modificada com benziltrimelamonía) e a DEDMA-sepiolite (sepiolite modificada com dodecileildimetilamonía) são adsorventes efectivos para a remoção do corante Acid Blue 193 de soluções aquosas apresentando as seguintes respectivas capacidades de adsorção: 67,1 mg g⁻¹ (20 °C, C₀ = 250 mg L⁻¹, pH = 1,5), 740,5 mg g⁻¹ (20 °C, C₀ = 250 mg L⁻¹, pH = 1,5), 518,9 mg g⁻¹ (20 °C, C₀ = 250 mg L⁻¹, pH = 1,5), $3,35 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ (20 °C, C₀ = $5 \times 10^4 \text{ M}$, pH = 1,5)
- Sepiolite natural foi utilizada por Özcan *et al.* (2006^b) para remoção de Acid Blue 193 de soluções aquosas ($q_m = 1,90 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, 20 °C, pH = 1,5). Os autores concluíram que o processo envolvia adsorção física.
- *Alkaline white mud*, um resíduo sólido da produção de bases alcalinas, foi testado por Zhu *et al.* (2007) para remoção do corante Acid Blue 80 tendo atingido uma eficiência de remoção máxima de 95 % para concentrações de corante superiores a 300 mg L⁻¹.
- Weng *et al.* (2007) testaram argila activada saturada, um resíduo produzido numa fábrica de óleo alimentar, para remoção do corante básico Azul de Metileno, obtendo uma capacidade de adsorção máxima de monocamada de $3,41 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ a 45 °C.
- Eren *et al.* (2007) utilizaram sepiolite não processada, activada por base e saturada com Al, para remoção de Violeta de Cristal (corante básico), concluindo que a activada por base originava melhores resultados ($q_m = 1,8 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$).
- CTAB-bentonite (bentonite modificada com cetiltrimetilamonía) foi utilizada por Zohra *et al.* (2007) para remoção de Direct Red 2, tendo-se concluído que este adsorvente é eficaz na remoção do corante estudado.

- Bulut *et al.* (2008) aplicaram bentonite na remoção do corante básico Verde Malaquite, tendo concluído que esse adsorvente tinha um potencial considerável para a sua remoção de soluções aquosas, numa ampla gama de concentrações.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

6.1. MATERIAIS

6.1.1. CORANTES

Os corantes utilizados, fornecidos pela *Dystar*, foram os seguintes:

- Alaranjado Brilhante Remazol 3R Especial Gran (Reactivo)
- Amarelo Isolan S-GL (Ácido)
- Azul Astrazon FGGL 300 % 03 (Básico)
- Azul Sirius K-CFN (Directo)
- Escarlate Sirius K-CF (Directo)

Na sequência dos resultados obtidos nos ensaios preliminares (Secção 7.2), dos cinco corantes iniciais foram seleccionados apenas dois para a realização de ensaios de equilíbrio e cinéticos: Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlate Sirius K-CF. Na Tabela 6.1 apresentam-se as suas características gerais e no Anexo B as respectivas Fichas de Dados de Segurança. Na Figura 6.1 está representada a fórmula de estrutura do Azul Astrazon FGGL 300 % 03. Algumas das características do Escarlate Sirius K-CF não são apresentadas, incluindo a sua fórmula de estrutura, porque não estão disponíveis.

O corante azul (C. I. Basic Blue 41) é particularmente adequado para o tingimento de fibras acrílicas mas também pode ser aplicado em algumas poliamidas e em certos tipos de poliéster, viscose, algodão e lã, enquanto que o corante vermelho (C. I. Direct Red 89) pode ser utilizado para fibras proteicas, poliamídicas e, principalmente celulósicas (Tabela 3.4).

Tabela 6.1 Características gerais dos corantes seleccionados

Nome comercial	Azul Astrazon FGGL 300 % 03	Escarlate Sirius K-CF
Classe	Básico	Directo
Nome genérico	C. I. Basic Blue 41	C. I. Direct Red 89
Número de constituição	11105	-
Classe química	Monoazo	Diazo
Natureza iónica	Catiónico	Aniónico
Conteúdo	45 – 55 %	-
Massa molecular, g mol ⁻¹	483	-

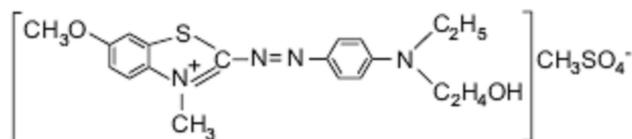


Figura 6.1 Fórmula de estrutura do corante C. I. Basic Blue 41 (Jiang *et al.*, 2008)

6.1.2. PRODUTOS AUXILIARES DE TINGIMENTO

Para simular efluentes reais da indústria têxtil, às soluções dos corantes estudados foram adicionados alguns dos produtos habitualmente utilizados como auxiliares no banho de tingimento, de acordo com as indicações disponibilizadas pela Dystar (Anexo B).

Para o tingimento de poliacrílicos com Azul Astrazon FGGL 300 % 03, a Dystar recomenda a adição de Sera Sperse M-IW, Sera Tard A-AS e Sera Gal A-ME. No entanto, dos três, apenas se utilizou o primeiro.

Na utilização do Escarlate Sirius K-CF para o tingimento de celulose e misturas, é aconselhada a aplicação de Sera Wet C-NR, Sera Lube M-CF ou Sera Lube M-AC, Sera Quest C-PX, Sera Gal C-ED e Sera Fast C-TE. O primeiro e o terceiro foram substituídos, de acordo com indicações da Dystar, por Sera Wet C-AS e Sera Quest M-PP, respectivamente. O Sera Gal C-ED e o Sera Fast C-TE não foram utilizados.

As características dos auxiliares de tingimento utilizados são apresentadas na Tabela 6.2 e as respectivas fichas técnicas no Anexo B.

Tabela 6.2 Auxiliares de tingimento utilizados

Nome comercial	Função / Propriedades químicas	Natureza iónica	Concentração no banho
Azul Astrazon FGGL 300 % 03			
Sera Sperse M-IW	Dispersante de espuma	não-iónico	1,0 – 2,0 g/l
Escarlate Sirius K-CF			
Sera Wet C-AS	Remoção de ar, rápida molha com fraca formação de espuma	aniónico	1,0 – 4,0 g/l
Sera Lube M-AC	Inibição de rugas e lubrificação	não-iónico	1,0 – 2,0 g/l
Sera Quest M-PP	Sequestrante com capacidade tampão e de suspensão de detritos, dispersante	aniónico	0,5 – 1,0 g/l

De acordo com as instruções apresentadas no Anexo B também deve ser adicionado ao corante Escarlate Sirius K-CF um sal. Neste caso utilizou-se cloreto de sódio (NaCl).

6.1.3. ADSORVENTES

Para a realização dos ensaios preliminares utilizaram-se três materiais inorgânicos naturais (Figura 6.2):

- Esmegel – um aditivo em pó, à base de stevensite, com alta capacidade de floculação, especialmente recomendado para tratamento de águas industriais, da marca TOLSA;
- Filtralite® – partículas cerâmicas, com 1,5 a 3 mm de diâmetro, de argila expandida, utilizadas no tratamento de água e como elementos filtrantes, da marca MAXIT;
- Talco – filossilicato de magnésio hidratado proveniente das minas de Macedo de Cavaleiros, disponibilizado pela empresa MITALCO – Minas de Talco de Portugal, Lda..

Atendendo aos resultados obtidos nos ensaios preliminares (Secção 7.2), apenas a argila Esmegel justificava a realização de ensaios de equilíbrio e cinéticos. No Anexo C está incluída a ficha técnica deste material.



Figura 6.2 Materiais inorgânicos naturais testados

6.1.4. REAGENTES

Os reagentes químicos utilizados na preparação das soluções aplicadas na parte experimental deste trabalho são apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 Reagentes químicos utilizados no trabalho experimental

Nome	Fórmula química	Pureza	Outras informações	Marca	Utilização
Ácido clorídrico	HCl	p.a.	37%, d=1,19	Merck	pH, TP
Cloreto de Sódio	NaCl	p.a.	-	Merck	PCPZ
Hidróxido de sódio	NaHO	-	99%	Merck	pH
Tetraborato de sódio deca-hidratado	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	p.a.	-	Aldrich	TP

PCPZ – determinação do ponto de carga protônica zero, pH – acerto de pH, TP – titulação potenciométrica

6.1.5. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos necessários para a realização do trabalho são apresentados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4 Equipamentos utilizados no trabalho experimental

Designação	Marca	Modelo
Agitador orbital	Ika	KS130
Analizador de COT	Shimadzu	TOC 5000-A
Balança analítica	Mettler	AE 260
Centrífuga	Eppendorf	Mini spin
Espectrofotómetro UV-VIS	Unicam	Heλios
Estufa	Binder	WT
Estufa refrigerada	Selecta	Hotcold-M
Estufa refrigerada	Lovibond	ET 618-4/180 litros
Medidor de pH e eléctrodo	Hanna	HI8424, HI1230B
Medidor de pH e eléctrodo	WTW	pH530
Placa de agitação e aquecimento	Heidolph	MR300
Placa de agitação	Velp	Multi 15 Stirrer
Placa de agitação	Ika	RO 5 power
Sistema de titulação automático	Metrohm	702 SM Tritino
Agitador	Metrohm	728 Stirrer
Eléctrodo de pH	Metrohm	6.0255.100

6.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

6.2.1. PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES

Os adsorventes testados não sofreram qualquer tratamento, para além de secagem a 105 °C durante 2 horas, com posterior arrefecimento num exsiccador até à temperatura ambiente.

6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

6.2.2.1. Distribuição Granulométrica

A distribuição de tamanhos das partículas foi realizada por difractometria a laser, utilizando o equipamento Coulter Counter, modelo LS 230, no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

6.2.2.2. Área Superficial Específica, Densidade Aparente, Densidade Real e Porosidade

A área superficial específica e a densidade aparente foram determinadas por porosimetria de mercúrio, utilizando o equipamento Quantachrome, modelo Poremaster 60 no DEQ da FEUP. A massa volúmica real e a porosidade teórica foram determinadas por picnometria de hélio.

6.2.2.3. Análise Química

A análise química foi realizada, por FRX, na Secção de Fluorescência de Raios-X do Laboratório do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P. (INETI).

6.2.2.4. Análise Mineralógica

A análise mineralógica semi-quantitativa foi realizada, por DRX, na Secção de caracterização de Minerais Não-Metálicos do Laboratório do INETI.

6.2.2.5. PCPZ: “*batch equilibrium*”

O PCPZ foi determinado pelo método “*batch equilibrium*” da seguinte forma: para matrizes de vidro de 100 ml pesaram-se 0,30 g de Esmegel, a que se adicionou 100 ml de soluções de NaCl 0,01 M com valores de pH entre 1,5 e 11,5 (ajustados através da adição de soluções diluídas de HCl e NaHO). Apesar de os matrizes terem sido cuidadosamente tapados com *parafilm*, realizaram-se ensaios em branco, sem argila, para descontar o efeito do dióxido de carbono do ar (Figura 6.3).



Figura 6.3 Ensaio para determinação do PCPZ pelo método “*batch equilibrium*”

Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Os matrizes ficaram em agitação (agitador magnético Velp, Multi 15 Stirrer) durante 48 h, a 25 °C. No fim do tempo referido, o pH foi novamente lido e representado graficamente em função do pH inicial. O PCPZ corresponde ao valor de pH onde a curva pH final vs pH inicial cruza a linha pH final = pH inicial (Brás, 2005).

6.2.2.6. Titulação Potenciométrica

A titulação foi realizada com um sistema de titulação automático (Metrohm, 702 SM Titrino), acoplado a um agitador (Metrohm, 728 stirrer), num vaso com camisa, a temperatura constante (25 °C) (Figura 6.4). O eléctrodo de pH (Metrohm, 6.0255.100) foi calibrado com soluções padrão de pH 4,00, 7,00 e 9,00.

No vaso de titulação colocou-se, rigorosamente pesada, uma quantidade de cerca de 0,1 g de argila seca e adicionou-se 50,00 ml de solução de NaCl 0,01 M, para ajuste da força iónica. Acertou-se o pH para valores superiores a 10 com soluções de NaHO. Antes de iniciar a titulação, a suspensão foi deixada em agitação durante 12 horas para estabilizar o pH (Shen *et al.*, 1999). A titulação foi efectuada com adições de 0,020 mL de solução de HCl 0,1 M até um pH aproximadamente igual a 2. Foi estipulado um intervalo de 10 min entre cada uma das adições (Chen *et al.*, 2005). Durante toda a experiência a suspensão foi agitada e purgada continuamente com azoto para eliminar a interferência do dióxido de carbono.

O controlo da experiência e a aquisição de dados foram feitos por computador através do *software* Tiamo.

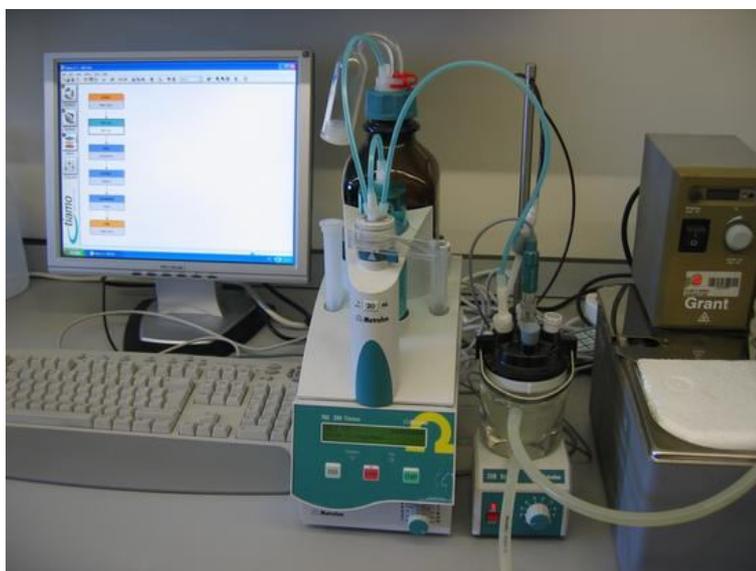


Figura 6.4 Sistema de titulação automático modelo 702 SM Titrino da Metrohm

A concentração exacta da solução de titulante, HCl 0,1 M, foi aferida, também por titulação, e utilizando o mesmo sistema automático, com tetraborato de sódio (Ohlweiler, 1986).

6.2.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE CORANTES

As soluções de corantes foram preparadas com água destilada, previamente aquecida a 50 – 60 °C, à qual se adicionou uma determinada massa do corante desejado. As soluções foram fervidas durante cerca de 30 minutos de forma a garantir a completa dissolução dos corantes (Geda, 2006).

No caso do corante reactivo Alaranjado Brillhante Remazol 3R Especial Gran foi necessário proceder à sua hidrólise: dissolveu-se o corante em água destilada, aqueceu-se à fervura durante 20 minutos, adicionou-se 2 g L⁻¹ de NaHO sólido e manteve-se a fervura por mais 20 minutos. Após arrefecimento neutralizou-se com HCl (Rebelo, 2000).

Apesar de muito elevada em relação ao aplicado na indústria, optou-se por utilizar uma concentração de 100 mg L⁻¹ para ambos os corantes para facilitar a realização dos ensaios. Dada a elevada eficiência de remoção detectada, particularmente para o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03, concentrações iniciais mais baixas não permitiriam a determinação das concentrações finais com rigor. Foram também preparadas soluções de 120, 150 e 180 mg L⁻¹ para testar a influência da concentração inicial na adsorção.

Para testar a influência individual dos vários produtos auxiliares na adsorção dos corantes, prepararam-se soluções de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlata Sirius K-CF, de 100 mg L⁻¹, com cada um dos respectivos produtos auxiliares em concentrações iguais às aplicadas nos banhos de tingimento (Secção 6.2.4).

6.2.4. PREPARAÇÃO DE EFLUENTES DE TINGIMENTO

Na preparação dos efluentes de tingimento seguiram-se as instruções fornecidas pelo fabricante (Anexo B) para preparação dos banhos de tingimento com o objectivo de fazer uma simulação tão próxima quanto possível das águas residuais descarregadas pela indústria têxtil.

6.2.4.1. Azul Astrazon FGGL 300 % 03

Assumiu-se que:

- no banho de tingimento deve existir 1,0 % de Sera Sperse M-IW , ou seja, 10 g de auxiliar de tingimento por kg de fibra (Anexo B);
- a razão de banho é igual a 10 (10 L de banho de tingimento por kg de fibra) (Rebelo, 2000);
- o auxiliar de tingimento não é fixado pela fibra;
- existe apenas um banho de enxaguamento, cujo volume é igual ao volume do banho de tingimento, ou seja existe um factor de diluição de 2 relativamente aos produtos não fixados pela fibra (Rebelo, 2000);
- a concentração de corante no efluente deve ser de 100 mg L⁻¹.

Para preparar o respectivo efluente procedeu-se como se descreve a seguir (Anexo B):

- aquecimento da água destilada até 60 °C,
- adição de corante na proporção de 200 mg por litro de solução,
- adição de Sera Sperse M-IW na proporção de 1 g por litro de solução,
- ajuste do pH a 4,5 – 5 com HCl,
- aquecimento progressivo (0,3 – 0,5 °C min⁻¹) até 98 °C,
- manutenção do aquecimento a 98 °C durante 60 a 120 min,
- arrefecimento progressivo (1 °C min⁻¹) até à temperatura ambiente,
- diluição na proporção de 1:2.

6.2.4.2. Escarlate Sirius K-CF

Assumiu-se que:

- o banho de tingimento deve ter 1,0 g L⁻¹ de Sera Wet C-AS, Sera Lube M-AC e Sera Quest M-PP e 10 g L⁻¹ de NaCl (Anexo B);
- os auxiliares de tingimento não são fixados pela fibra;
- existem dois banhos de enxaguamento e um banho de amaciamento e fixação, cujos volumes são iguais ao volume do banho de tingimento, ou seja existe um factor de diluição de 4 relativamente aos produtos não absorvidos pela fibra;
- a concentração de corante no efluente deve ser de 100 mg L⁻¹.

Para preparar o respectivo efluente procedeu-se como se descreve a seguir (Anexo B):

- aquecimento da água destilada até 40 – 50 °C,

- adição de Sera Wet C-AS, Sera Lube M-AC e Sera Quest M-PP na proporção de 1,0 g por litro de solução
- manutenção do aquecimento a 40 – 50 °C durante 10 min,
- adição de corante na proporção de 400 mg por litro de solução,
- aquecimento progressivo durante 15 min até 100 °C,
- adição de sal na proporção de 10 g por litro de solução,
- manutenção do aquecimento a 100 °C durante 45 min,
- arrefecimento progressivo até à temperatura ambiente,
- diluição na proporção de 1:4.

6.2.5. MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES

A concentração dos corantes foi determinada através da medição da absorvância das respectivas soluções coradas ao comprimento de onda da absorvância máxima para cada um dos corantes. Este método permite uma avaliação rápida e rigorosa da concentração de corante numa solução (Geda, 2000). As leituras obtidas foram corrigidas de modo a anular a interferência de substâncias lixiviadas do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C)

6.2.5.1. Espectros de Absorção

O espectro de absorção óptica de uma dada solução corada permite identificar o comprimento de onda para o qual a absorvância apresenta um valor máximo. Para esse comprimento de onda, uma pequena variação na concentração, de uma dada solução implica uma variação acentuada na absorvância, aumentando assim a sensibilidade do método e, conseqüentemente, diminuindo o erro que lhe está associado (Freitas, 2000).

Os espectros de adsorção dos corantes Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlata Sirius K-CF foram obtidos num espectrofotómetro de feixe duplo, Unicam Heλios, na gama de comprimentos de onda entre 400 e 800 nm (Anexo B).

Os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância dos restantes corantes estão registados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 Comprimentos de onda à absorvância máxima

Corante	Comprimento de onda (nm)
Alaranjado Brillhante Remazol 3R Especial Gran	487
Amarelo Isolan S-GL	441
Azul Astrazon FGGL 300 % 03	610
Azul Sirius K-CFN	590
Escarlate Sirius K-CF	496

6.2.5.2. Influência do pH na Absorvância

Para determinar a influência do pH na absorvância das soluções dos corantes Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlate Sirius K-CF determinaram-se os respectivos espectros de absorção (soluções de 100 mg L⁻¹, diluídas, respectivamente, 10 e 5 vezes) a diferentes valores de pH, determinado com um medidor Hanna, modelo HI8424.

A gama de pH estudada para o Azul Astrazon FGGL 300 % 03 foi entre 4,8 (sem correcção) e 9,0 e para o Escarlate Sirius K-CF entre 5,9 (sem correcção) e 9,0. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo B.

6.2.5.3. Curvas de Calibração

Para relacionar as concentrações das soluções de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e Escarlate Sirius K-CF com as respectivas absorvâncias prepararam-se, para cada corante, várias soluções padrão, com diferentes concentrações conhecidas.

Atendendo aos resultados obtidos no estudo da influência do pH sobre a absorvância, não foi feita qualquer correcção do pH das soluções. Além disso, o pH dos ensaios realizados com o corante azul nunca ultrapassou o valor 8.

As absorvâncias das soluções padrão foram determinadas, num espectrofotómetro Unicam Heλios, ao comprimento de onda seleccionado a partir dos espectros de absorção, e a relação pretendida foi determinada por ajuste linear (Anexo B).

6.2.6. MEDIÇÃO DO COT

Uma vez que os produtos auxiliares adicionados são todos praticamente incolores, a sua quantificação não pode ser feita por medição da absorvância. Para verificar se também são removidos pelo adsorvente competindo com o corante, e atendendo ao facto da maior parte ser de origem orgânica,

determinou-se o teor de carbono orgânico total (COT) presente nas soluções de corante com e sem auxiliares de tingimento. A determinação foi efectuada com um analisador Shimadzu modelo TOC 5000-A. As leituras obtidas foram corrigidas de modo a anular a interferência de substâncias lixiviadas do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C).

6.2.7. ENSAIOS PRELIMINARES

Foram realizados vários ensaios preliminares com o objectivo de avaliar a eficiência de remoção de cor em diferentes sistemas corante/adsorvente, de modo a seleccionar o adsorvente mais eficaz para alguns dos corantes em estudo.

Pesaram-se, em matrizes de 50 ml, determinadas massas de cada um dos adsorventes e adicionaram-se 50 ml de solução de corante. Os matrizes, devidamente fechados, foram colocados num agitador orbital Ika KS130 a 450 rpm, à temperatura ambiente (22 – 24 °C), durante 2 h. Ao fim desse tempo retiraram-se amostras de 3 ml que foram sujeitas a centrifugação, numa centrífuga Eppendorf Minispin, durante 90 seg a 13 200 rpm. Posteriormente foi lida a absorvância de cada amostra, ao respectivo comprimento de onda, num espectrofotómetro Unicam Helios. Quando necessário, foram efectuadas diluições.

Para cada sistema corante/adsorvente fez-se a leitura do pH inicial e final, com o medidor pH530 da WTW, para conhecer o efeito do adsorvente no pH.

Os resultados dos ensaios preliminares estão apresentados no Anexo D. As eficiências de remoção foram calculadas com base nas absorvâncias medidas, tendo em conta os factores de diluição.

6.2.8. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Num gobelé de 800 ml, colocado sobre uma placa de agitação magnética Heidolph MR300 a 400 rpm, colocaram-se 500 ml de solução de corante e determinada massa de Esmegel. Ao longo do tempo foram recolhidas, com uma pipeta de *Pasteur*, amostras de 1,5 a 9 ml, conforme a diluição necessária, que, de imediato, foram sujeitas a centrifugação, numa centrífuga Eppendorf Minispin, durante 3 min a 13 200 rpm. De seguida leu-se a absorvância do sobrenadante, ao respectivo comprimento de onda, num espectrofotómetro Unicam Helios, e fez-se a conversão para valores de concentração utilizando a curva de calibração correspondente, tendo em conta a correcção devida à interferência do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C). Considerou-se que o equilíbrio foi atingido quando a concentração de corante na fase líquida se manteve constante.

Os ensaios foram realizados a 20 °C, dentro duma estufa refrigerada Hotcold-M da Selecta. O pH foi medido, inicialmente e no momento de recolha de cada amostra, com um medidor Hanna, modelo HI8424.

Os ensaios foram repetidos para as soluções com concentração de 100 mg L⁻¹, até que a massa de Esmegel adicionada permitisse uma concentração de equilíbrio mensurável ao fim de um tempo adequado. Os resultados experimentais estão tabelados no Anexo D.

6.2.9. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO

As isotérmicas de adsorção foram determinadas a 20 e a 30 °C e a pH 6,0, 6,5 e 7,5 de acordo com a Tabela 6.6. Utilizaram-se soluções dos corantes com 100 mg L⁻¹, com e sem os respectivos auxiliares de tingimento, tendo o pH sido corrigido para os valores desejados com soluções diluídas de NaHO e HCl. A escolha das gamas de temperatura e pH teve por base o facto do Decreto-Lei n.º 236/98 de 1 de Agosto recomendar como valor máximo para a temperatura de descarga 22 °C e um pH de descarga entre 5,5 e 9,0.

Tabela 6.6 Condições dos ensaios de equilíbrio realizados

Temperatura (°C)	pH		
	6,0	6,5	7,5
20	A	V	A, V
30	A	A, V, A+, V+	-

A - Azul Astrazon FGGL 300 % 03
 V - Escarlata Sirius K-CF
 A+ - Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com auxiliares de tingimento
 V+ - Escarlata Sirius K-CF com auxiliares de tingimento

Os ensaios foram realizados em matrizes de vidro de 100 ml, contendo diferentes massas de Esmegel às quais se adicionou 100 ml, medidos rigorosamente, de solução de corante com o pH pretendido. Os matrizes, devidamente tapados, foram colocados à temperatura desejada, dentro de uma estufa refrigerada Hotcold-M da Selecta, sobre uma placa de agitação Velp Multi 15 Stirrer, durante o tempo de equilíbrio estipulado previamente (Figura 6.5). Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio constam do Anexo D.

No final, fez-se a leitura do pH com um medidor Hanna, modelo HI8424, e recolheu-se de cada matraz uma amostra de 1,5 a 7,5 ml, conforme a diluição necessária, que, de imediato, foi sujeita a centrifugação, numa centrífuga Eppendorf Minispin, durante 3 min a 13 200 rpm. De seguida leu-se a absorvância do sobrenadante, ao respectivo comprimento de onda, num espectrofotómetro Unicam Heλios, e fez-se a conversão para valores de concentração utilizando a curva de calibração

correspondente, tendo em conta a correcção devida à interferência do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C).



Figura 6.5 Ensaio experimental para determinação das isotérmicas de equilíbrio

Nos ensaios com e sem auxiliares de tingimento realizados a 30 °C e pH 6,5, retiraram-se também amostras, de 4,5 a 9 ml, para determinação do COT num analisador Shimadzu modelo TOC 5000-A. Foi corrigida a interferência do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C). A separação da argila foi feita nas mesmas condições de centrifugação (Figura 6.6).

Executou-se um ensaio em branco com o objectivo de compensar qualquer alteração, alheia ao processo de adsorção em estudo, que pudesse ocorrer, nomeadamente a adsorção do corante à parede dos matrizes. A realização deste ensaio foi sujeita ao procedimento descrito, apenas não contou com a presença do adsorvente.



Figura 6.6 Amostras preparadas para leitura de COT

6.2.10. INFLUÊNCIA DO ADSORVENTE NA ABSORVÂNCIA E NO COT

Paralelamente aos ensaios anteriores e de modo a determinar a influência das diferentes concentrações de adsorvente na leitura da absorvância e do COT, foram preparados vários matrazes com diferentes massas de Esmegel, às quais se adicionou, em vez da solução de corante, 100 ml de água destilada (Figura 6.7).



Figura 6.7 Ensaios para determinação da influência do adsorvente na absorvância e no COT

O procedimento e as condições de temperatura, pH e tempo aplicados foram iguais aos dos ensaios de equilíbrio. As concentrações de Esmegel foram escolhidas de modo a cobrir a gama utilizada nesses ensaios.

O pH da água destilada foi corrigido para os valores desejados com soluções diluídas de NaHO e HCl.

Tal como nos ensaios de equilíbrio, foram recolhidas amostras para determinação da absorvância e do COT. A absorvância foi lida ao comprimento de onda determinado para cada um dos corantes em estudo e de acordo com a gama de concentrações do adsorvente correspondente. Todos os ensaios foram realizados em duplicado. Os resultados obtidos constam do Anexo C.

6.2.11. ENSAIOS CINÉTICOS

Os ensaios cinéticos foram levados a cabo num reactor perfeitamente agitado constituído por um gobelé de vidro, de 800 ml. O gobelé foi fechado com *parafilm* para evitar perdas por evaporação. A agitação foi conseguida com um agitador magnético Heidolph MR300, programado para 400 rpm. O conjunto, incluindo um medidor de pH Hanna HI8424 cujo eléctrodo esteve permanentemente dentro do gobelé, foi colocado dentro de uma estufa refrigerada Selecta, modelo Hotcold-M (Figura 6.8).

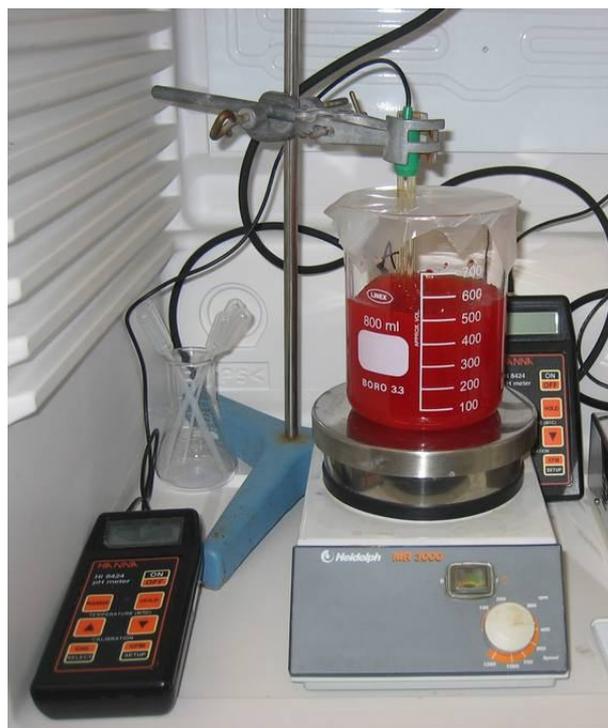


Figura 6.8 Instalação experimental para os ensaios cinéticos

Os ensaios foram realizados a várias temperaturas, com diferentes concentrações iniciais das soluções de corantes e a diversos valores de pH, como descrito na Tabela 6.7.

Optou-se por interromper os ensaios antes de se atingir plenamente o equilíbrio, mas num momento do processo de adsorção a partir do qual a alteração da concentração de adsorvato na solução já não era muito significativa.

Tabela 6.7 Condições dos ensaios cinéticos realizados

C_0 (mg L ⁻¹)	T (°C)	pH		
		s/ correcção	6,5	8,0
100	20	A, V	A, V	A, V
100	30	A	A, V, A+, V+	A
100	50	-	A, V	-
120	20	-	A, V	-
150	20	-	A, V	-
180	20	-	A, V	-

A - Azul Astrazon FGGL 300 % 03
V - Escarlata Sirius K-CF

A+ - Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com auxiliares de tingimento
V+ - Escarlata Sirius K-CF com auxiliares de tingimento

No gobelé colocaram-se 500 ml da solução de corante em estudo, que previamente se deixou atingir a temperatura do ensaio. Quando necessário, acertou-se o pH para o valor desejado com soluções

diluídas de NaHO e HCl. Sob agitação, fez-se a leitura do pH inicial e recolheu-se uma amostra de 1,5 ml da solução. Adicionaram-se 0,1 g de Esmegel, no caso do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03, e 1,0 g, no caso do Escarlata Sirius K-CF. Ao longo do tempo foram recolhidas, com uma pipeta de *Pasteur*, amostras de 1,5 a 6 ml, conforme a diluição necessária, até atingir 2 h para o corante azul e 15 h para o vermelho. As amostras foram de imediato sujeitas a centrifugação, numa centrífuga Eppendorf Minispin, durante 3 min a 13 200 rpm. De seguida leu-se a absorvância do sobrenadante, ao respectivo comprimento de onda, num espectrofotómetro Unicam Helios, e fez-se a conversão para valores de concentração utilizando a curva de calibração correspondente, tendo em conta a correcção devida à interferência do adsorvente. No momento da recolha de cada amostra fez-se a leitura do pH.

Considerou-se como concentração inicial o valor obtido para a primeira amostra recolhida, assumindo que já eram consideradas eventuais alterações alheias ao processo de adsorção em estudo, nomeadamente a adsorção do corante à parede do gobelé.

Os resultados obtidos nos ensaios cinéticos estão compilados no Anexo D.

6.2.12. INFLUÊNCIA DOS AUXILIARES DE TINGIMENTO NA ADSORÇÃO DE CORANTE

Com estes ensaios pretendeu-se estudar individualmente a influência de cada um dos auxiliares de tingimento na adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF. Para o corante azul, como só se utilizou um auxiliar de tingimento, aproveitaram-se os resultados obtidos nos ensaios cinéticos.

Ajustou-se o pH das soluções de corante com cada um dos respectivos auxiliares de tingimento e das soluções de corante com todos os seus auxiliares de tingimento a 6,5, com soluções diluídas de NaHO e HCl. Leu-se a absorvância e o COT de cada uma delas.

Para matrizes de vidro de 100 ml pesaram-se 0,2 g de Esmegel. Adicionaram-se 100 ml das soluções referidas. Os matrizes, devidamente tapados, foram colocados a 30 °C, dentro de uma estufa refrigerada Selecta Hotcold-M, sobre uma placa de agitação Velp Multi 15 Stirrer, durante 15 h.

No final, fez-se a leitura do pH com um medidor Hanna HI8424 e recolheu-se de cada matraz uma amostra de 10,5 a 15 ml, conforme a diluição necessária, que, de imediato, foi sujeita a centrifugação, numa centrífuga Eppendorf Minispin, durante 3 min a 13 200 rpm. De seguida determinou-se o COT do sobrenadante, num analisador Shimadzu modelo TOC 5000-A, e leu-se a absorvância, ao respectivo comprimento de onda, num espectrofotómetro Unicam Helios. A absorvância foi convertida para valores de concentração utilizando a curva de calibração correspondente. Tanto a absorvância como o COT foram corrigidos para anular a interferência do adsorvente (Secção 6.2.10 e Anexo C).

Executou-se um ensaio em branco com o objectivo de compensar qualquer alteração, alheia ao processo de adsorção em estudo, que pudesse ocorrer, nomeadamente a adsorção do corante à parede dos matrizes. A realização deste ensaio foi sujeita ao procedimento descrito, apenas não contou com a presença do adsorvente.

Os resultados obtidos são apresentados no Anexo D.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As propriedades determinadas no âmbito da caracterização do adsorvente Esmegel foram agrupadas em duas categorias: físicas e químicas. A primeira inclui a distribuição granulométrica, a distribuição do tamanho dos poros, a área superficial específica, a densidade e a porosidade. A segunda, a composição química e mineralógica e o PCPZ.

7.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

7.1.1.1. Distribuição Granulométrica

Na Figura 7.1, correspondente à distribuição granulométrica da argila Esmegel, é possível verificar que existem partículas com diâmetros entre 0,3 e 4,5 μm . O diâmetro esférico equivalente médio das partículas (diâmetro do círculo cuja área é igual à área projectada pela partícula) é 1,94 μm , no entanto é possível detectar a existência de dois diâmetros predominantes em termos de volume, 0,66 e 2,42 μm .

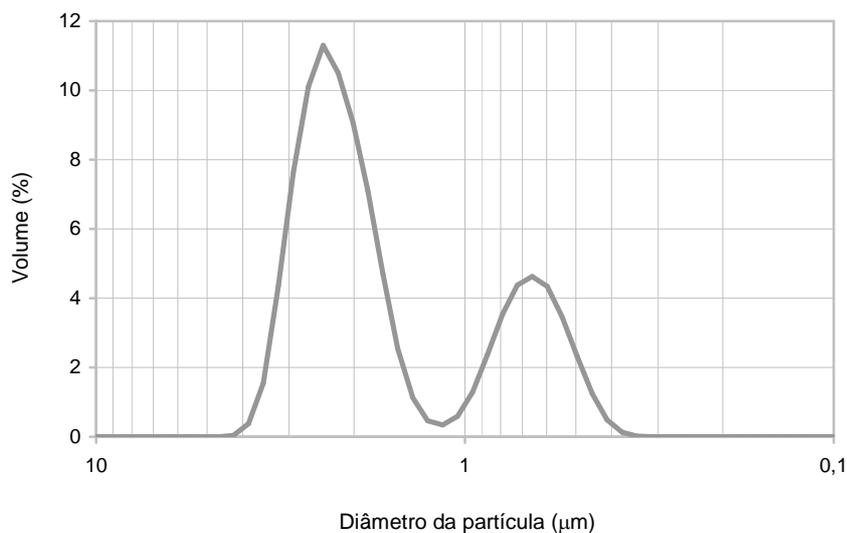


Figura 7.1 Distribuição granulométrica da argila Esmegel

7.1.1.2. Distribuição do Tamanho dos Poros, Área Superficial Específica, Massa Volúmica e Porosidade

A distribuição do tamanho dos poros da argila Esmegel, obtida por porosimetria de mercúrio, está representada na Figura 7.2 (diferencial do volume de mercúrio intrudido em função do diâmetro de poro, normalizado pela massa). Verifica-se que os poros detectados apresentam diâmetros superiores a 50 nm e que não existem mesoporos com diâmetros superiores a 3,5 nm. De salientar que o método utilizado não dá informações quanto à existência de microporos e de mesoporos com diâmetro inferior a 3,5 nm. Detecta-se uma distribuição bimodal de macroporos (98 e 744 nm) ou unimodal larga. A intrusão de mercúrio correspondente a diâmetros superiores a 4,3 µm deve-se à existência de espaços interparticulares.

A mesma análise permitiu conhecer também o diâmetro médio dos poros em volume, a área superficial específica, a massa volúmica aparente e a porosidade ε . A massa volúmica real e a porosidade total, ε_T , foram determinadas por picnometria de hélio. Na Tabela 7.1 estão registados os valores destes parâmetros obtidos experimentalmente no DEQ da FEUP, bem como de alguns disponibilizados pelo fornecedor da argila, TOLSA, (Anexo C).

O diâmetro médio dos poros em volume é calculado pelo *software* do porosímetro mas só tem validade quando a derivada da curva de intrusão é unimodal e simétrica, o que não é o caso. Assumindo que os poros apresentam uma configuração cilíndrica, é possível calcular o diâmetro equivalente de poro através da relação entre o volume específico total de mercúrio intrudido e a área superficial específica. O diâmetro equivalente obtido é igual a 497,5 nm. Mesmo sabendo da existência de uma gama extensa de tamanhos de poros, este resultado, praticamente igual ao diâmetro

médio dos poros em volume, serve como indicativo da existência de uma grande fracção de macroporos (Figueiredo *et al.*, 1989), o que se confirma.

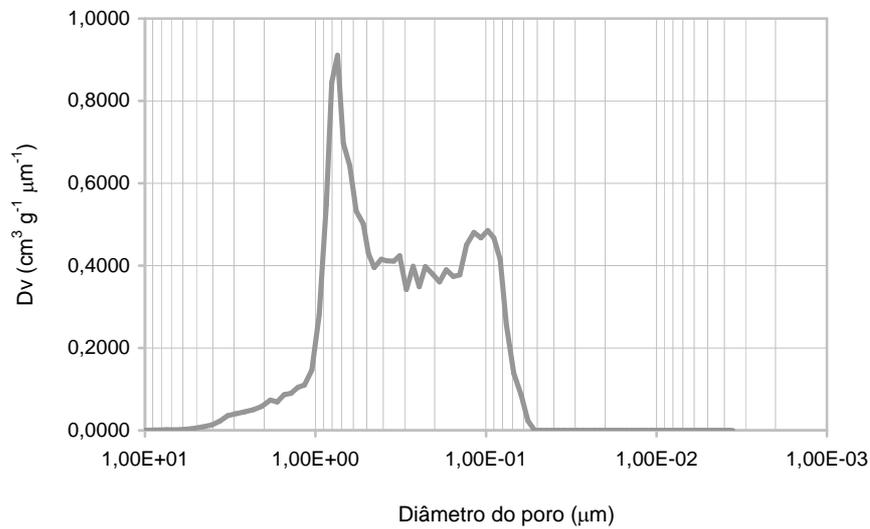


Figura 7.2 Resultados experimentais da porosimetria de mercúrio para a argila Esmegel

Tabela 7.1 Algumas propriedades físicas da argila Esmegel

Propriedades	DEQ - FEUP	TOLSA
Volume específico de mercúrio intrudido (cm ³ g ⁻¹)		
Interparticular	0,014	-
Intraparticular	0,606	-
Diâmetro médio dos poros em volume (nm)	497,2	-
Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	4,985	203*
Massa volúmica aparente (g cm ⁻³)	0,832	0,345
Massa volúmica real (g cm ⁻³)	2,290	-
ε (%)	51,57	-
ε_T (%)	63,68	-

* determinada segundo o método BET

As massas volúmicas aparente e real são numericamente iguais às densidades aparente e real mencionadas na Secção 5.1.1. As porosidades teórica e total foram obtidas por cálculo de acordo com o indicado na mesma Secção.

A massa volúmica aparente é menos de metade da massa volúmica real o que sugere que os espaços (interparticulares + intraparticulares) ocupam mais de 50 % do volume da argila. Na realidade, ocupam 63,68 % como é indicado pela porosidade total, ε_T .

O valor de ε é inferior ao de ε_T o que indicia a existência de poros com diâmetros inferiores aos detectados pelo equipamento utilizado. Subtraindo a $V_{Hg\ des}$ (volume total de sólido mais espaços vazios) V_{He} (volume de sólido) e $V_{Hg\ int}$ (inter e intraparticular), todos normalizados pela massa, obtém-se o volume específico de poros com diâmetro inferior a 3,5 nm por unidade de massa de adsorvente: $0,146\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. O volume específico de poros com diâmetro inferior a 3,5 nm corresponde a 19,4 % do volume específico total de poros ($0,752\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) ou a 19,0 % do volume específico total de espaços inter e intraparticulares ($0,766\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). A diferença não é significativa porque o volume específico de mercúrio intrudido interparticularmente é muito baixo, em relação aos restantes volumes envolvidos.

Na realidade, dada a estrutura da sepiolite (Figura 5.2), a existência de poros com diâmetro inferior a 3,5 nm era previsível uma vez que, de acordo com Lazarević *et al.* (2007), os canais zeolíticos têm dimensões de $0,37 \times 1,06\text{ nm}$, ou seja são microporos.

Considerando apenas o volume total de poros, com diâmetro inferior e superior a 3,5 nm, sem contabilizar os espaços vazios interparticulares, é ainda possível calcular uma terceira porosidade com o valor de 62,55 %. É muito semelhante à porosidade total, devido, mais uma vez, à insignificância do volume interparticular.

A área superficial disponibilizada pela TOLSA na ficha técnica (Anexo C) da argila Esmegel é muito superior à experimental, como seria de esperar, porque a sua determinação seguiu o método BET.

7.1.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

7.1.2.1. Composição Química e Mineralógica

A composição química da argila Esmegel, obtida por FRX no Laboratório do INETI, (Tabela 7.2), indica a presença de silício e de magnésio, como constituintes principais, juntamente com traços de alumínio, cálcio, ferro, potássio, sódio, titânio, fósforo e manganês, como impurezas. Na mesma tabela é apresentada a caracterização disponibilizada pelo fornecedor (Anexo C), sendo de salientar que, apesar de ser ligeiramente diferente, permite conclusões semelhantes. As discrepâncias encontradas entre os resultados do INETI e da TOLSA, aceitáveis atendendo à ordem de grandeza, podem ser atribuídas à análise de amostras diferentes.

Os resultados da análise por DRX combinados com os da análise por FRX, mostram que a maior parte do silício e do magnésio estão sob a forma de sepiolite, que o cálcio e algum magnésio estão na forma de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e que existe quartzo (SiO_2) livre. Assim, espera-se que a remoção de

adsorvato seja levada a cabo principalmente em sítios activos relacionados com o silício e o magnésio (Özcan *et al.*, 2006^a).

Apesar de a respectiva ficha técnica (Anexo C) informar que a argila Esmegel é baseada em stevensite, pertencente ao grupo das esmectites (também conhecidas por bentonites), as análises deixaram claro que o principal mineral constituinte é a sepiolite.

Tabela 7.2 Análise química da argila Esmegel (% em peso)

Óxidos	INETI	TOLSA
SiO ₂	51,33	55,20
MgO	22,97	24,2
Al ₂ O ₃	3,83	4,84
CaO	2,36	2,71
Fe ₂ O ₃	1,30	1,53
K ₂ O	0,74	0,90
Na ₂ O	0,26	0,05
TiO ₂	0,15	0,19
P ₂ O ₅	0,09	-
MnO	0,03	-
Mn ₂ O ₃	-	0,04
Perda ao rubro	16,76	10,34

Tabela 7.3 Análise mineralógica semi-quantitativa da argila Esmegel (INETI)

Mineral	% em peso
Sepiolite	77
Calcite	9
Dolomite	8
Quartzo	6

7.1.2.2. PCPZ

O ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH para o qual a carga superficial é nula. Se a carga superficial for estabelecida somente por troca de H⁺ (ligação e dissociação de H⁺), este valor de pH pode ser designado por ponto de carga protónica zero (PCPZ) (Stumm *et al.*, 1996).

Esta distinção é particularmente importante no caso das argilas porque as suas partículas apresentam dois tipos de carga relevantes: a carga variável (dependente do pH) resultante das reacções de

adsorção/dessorção de prótons nos grupos hidroxilo superficiais e a carga estrutural negativa (permanente) resultante das substituições isomórficas no seu interior (Avena *et al.*, 1998).

A superfície de um dado mineral argiloso apresentará carga positiva para valores de pH da solução inferiores ao PCPZ, exibindo apetência para adsorver aniões. Inversamente, a mesma superfície apresentará carga negativa para valores de pH da solução superiores ao PCPZ, exibindo apetência para adsorver catiões.

Neste trabalho o PCPZ foi determinado por dois métodos diferentes: “*batch equilibrium*” (Secção 6.2.2.5) e titulação potenciométrica (Secção 6.2.2.6)

Da análise da Figura 7.3, onde se apresentam graficamente os resultados experimentais obtidos nos ensaios realizados para determinar o PCPZ pelo método “*batch equilibrium*”, estima-se que o valor para a argila Esmegel esteja entre 8 e 9.

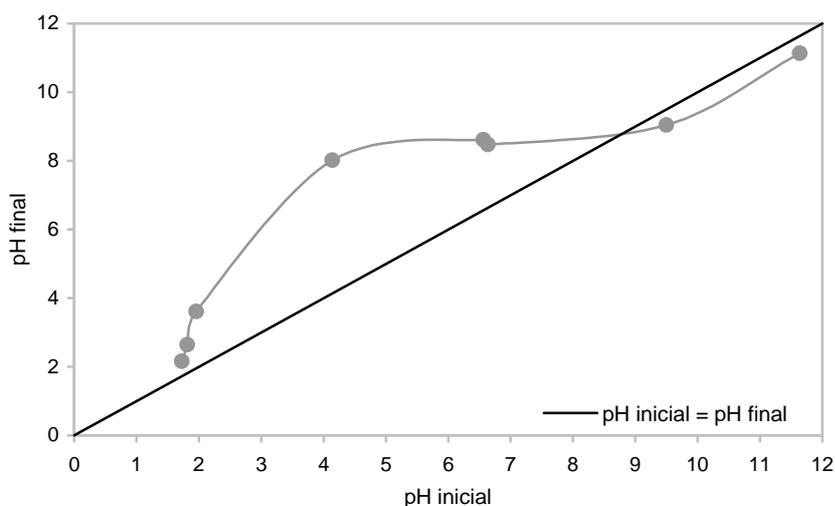


Figura 7.3 Resultado da determinação experimental do PCPZ pelo método “*batch equilibrium*”

Lazarević *et al.* (2007) determinaram para uma sepiolite natural um PCZ de 7,4. Como o método aplicado se assemelha ao descrito na Secção 6.2.2.5, considera-se que o PCZ corresponde ao PCPZ.

De acordo com Smiciklas *et al.* (2000), a determinação do PCZ da hidroxiapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{HO})_2$, um mineral presente em rochas, sedimentos e no solo, através do método utilizado neste trabalho (pelo que se considera que PCZ corresponde ao PCPZ), depende da proporção sólido/líquido utilizada. Passando de 1:100 para 1:500 o PCZ reduz de 6,1 para 4,1, utilizando uma solução de KNO_3 (0,1 M) para manter a força iónica constante. Neste trabalho são ainda referidos outros ensaios em que, recorrendo a diferentes soluções e razões sólido/líquido, se obtiveram valores de PCZ distintos. Os

autores relacionam estas discrepâncias com a variação da solubilidade da hidroxiapatite. No presente estudo foi utilizada uma razão Esmegel/solução de NaCl (0,01 M) de 1:333.

Assim sendo, a discrepância entre o valor obtido neste trabalho e o obtido por Lazarević *et al.* (2007) pode ser devida, não só às diferenças entre as sepiolites, como também ao facto do método aplicado não ser muito consistente e não permitir a generalização dos resultados.

A titulação potenciométrica é aplicada no estudo das propriedades das superfícies de muitos materiais, incluindo as argilas, nomeadamente para caracterizar as cargas que se desenvolvem na interface sólido – líquido devido à dissociação ou adsorção de iões da solução (Ammann, 2003). A partir da curva de titulação é possível determinar, por balanço de massa, tal como descrito no Anexo E, a carga superficial dependente da concentração de H^+ na superfície da argila e, quando esta é zero, o pH que lhe corresponde é o PCPZ (Stumm *et al.*, 1996). Na Figura 7.4 apresenta-se a curva de titulação da argila Esmegel, obtida de acordo com o procedimento descrito na Secção 6.2.2.6, e na Figura 7.5 a variação da carga superficial da argila (Q) com pH. Como indicado nesta última figura, por interpolação da curva obteve-se um PCPZ de 7,49.

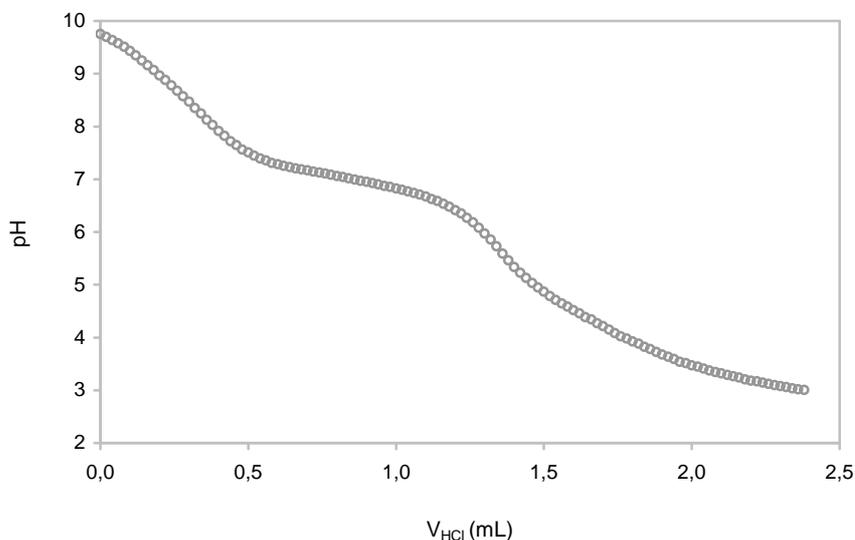


Figura 7.4 Curva de titulação de uma suspensão de argila Esmegel (2 g L^{-1}) a uma força iónica de 0,01 M (NaCl)

Para a mesma sepiolite natural já referida, Lazarević *et al.* (2007) também calcularam o PCZ a partir da carga superficial determinada por titulação potenciométrica. O resultado foi igual ao obtido por “*batch equilibrium*”: 7,4.

Atendendo a que a determinação do PCPZ pelo método “*batch equilibrium*” não foi muito rigorosa, há uma diferença nos valores obtidos pelos dois métodos que, no mínimo, é de 0,5 unidades de pH.

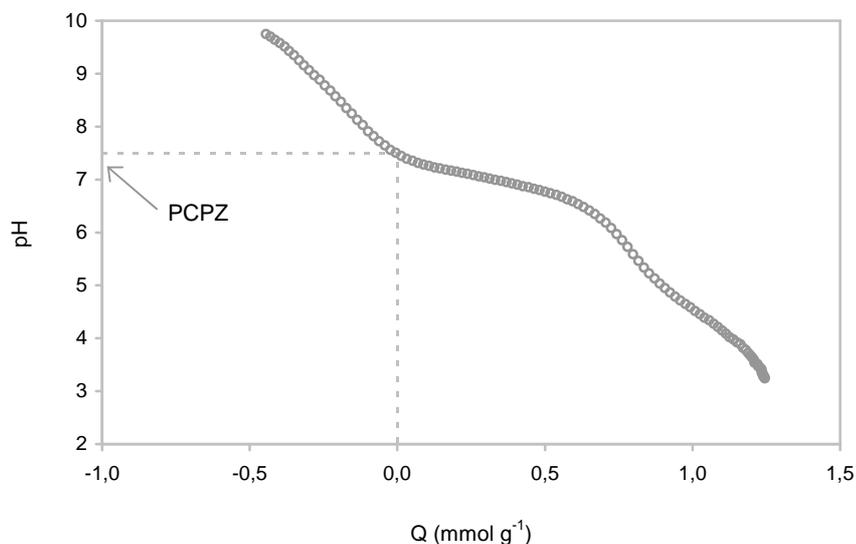


Figura 7.5 Variação da carga superficial da argila, determinada por balanço de massa a partir da curva de titulação, com o pH

7.2. ENSAIOS PRELIMINARES

Mesmo utilizando diferentes métodos de agitação (magnética e orbital), não foi possível obter uma distribuição uniforme do material Filtralite[®] na solução de corante. Devido à presença de ar no seu interior, as suas partículas mantinham-se à superfície da solução. Foram efectuadas várias tentativas de remoção do ar, por vácuo, ultra-sons e aquecimento, sem sucesso. Como tal, este material foi abandonado nesta fase dos trabalhos.

As soluções de corante Azul Sirius K-CFN após adsorção apresentavam uma coloração alterada, levando a concluir que, dependendo da concentração, o comprimento de onda correspondente à absorvância óptica máxima seria diferente, podendo dificultar a sua quantificação. Assim, optou-se por rejeitar este corante.

Na Figura 7.6 estão resumidos os resultados dos ensaios de adsorção de quatro corantes em solução aquosa (100 mg L^{-1}) em Esmegel e talco (5 g L^{-1}) (os resultados experimentais são apresentados no Anexo D). Como facilmente se conclui, a argila Esmegel apresentou eficiências claramente superiores ao talco para todos os corantes. Assim, o adsorvente escolhido para a realização dos restantes ensaios foi a argila Esmegel. Como o Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e o Escarlata Sirius K-CF foram removidos com maior eficiência, denunciando uma maior afinidade com o adsorvente escolhido, foram os corantes seleccionados.

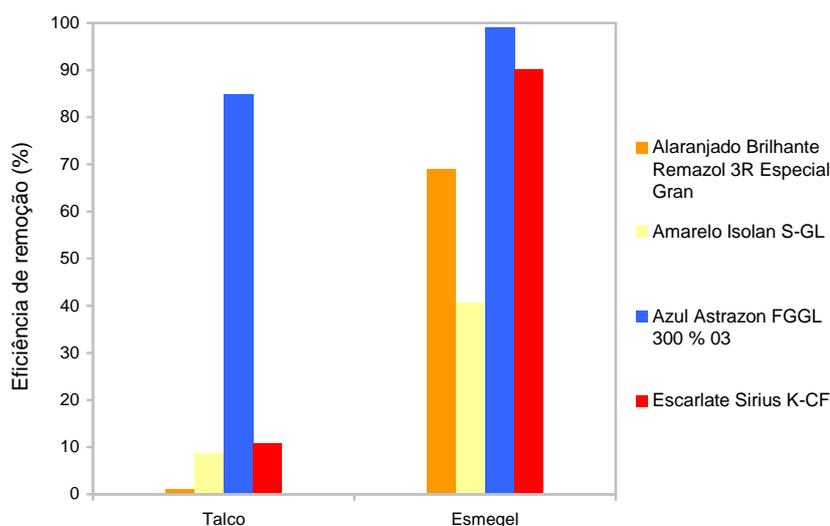


Figura 7.6 Comparação da eficiência de remoção de cor (redução da absorvâncias) para quatro corantes e dois adsorventes

7.3. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

7.3.1. TEMPO DE EQUILÍBRIO

Como foi demonstrado em alguns estudos (Ho *et al.*, 1999^a, Ho *et al.*, 2000 e Ho *et al.*, 2006), e justificado na Secção 4.2.8, quanto menor for a dosagem de adsorvente maior é o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Assim, fixou-se como tempo de equilíbrio dos sistemas corante/adsorvente escolhidos o obtido com as dosagens mais baixas de Esmegel utilizadas nas isotérmicas de equilíbrio.

Os resultados experimentais obtidos para cada um dos ensaios realizados são apresentados no Anexo D.

7.3.1.1. Azul Astrazon FGGL 300 % 03

A concentração mais baixa de Esmegel utilizada nos ensaios com o corante azul foi 0,03 g L⁻¹, pelo que foi também essa a concentração utilizada para determinar o tempo de equilíbrio. No entanto, como se pode verificar na Figura 7.7, os métodos analíticos utilizados revelaram não ter sensibilidade suficiente para detectar as variações de cor ao longo do tempo provocadas por uma concentração de adsorvente tão baixa. Por esse motivo, repetiu-se o ensaio para uma dose de Esmegel superior, 0,15 g L⁻¹, estando os resultados representados na Figura 7.8. Verificou-se que o equilíbrio foi atingido ao fim de 48 h.

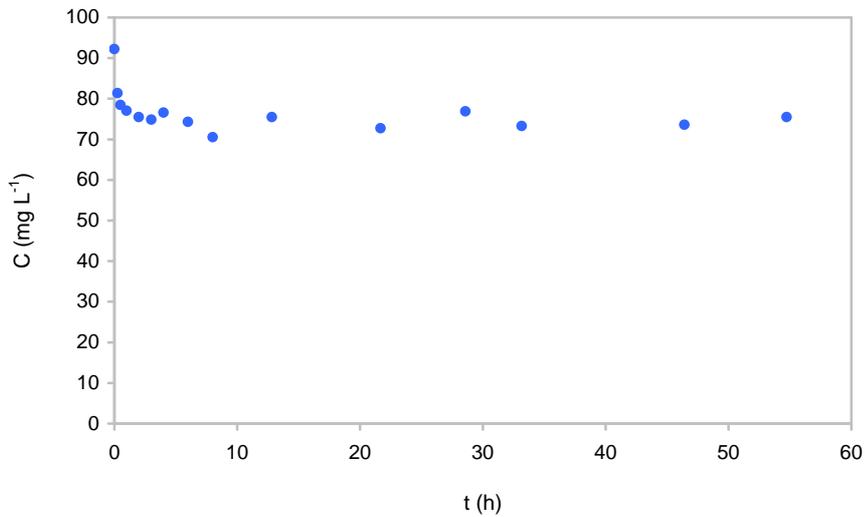


Figura 7.7 Evolução da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de 0,03 g L⁻¹ ($C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, 20 °C, 400 rpm)

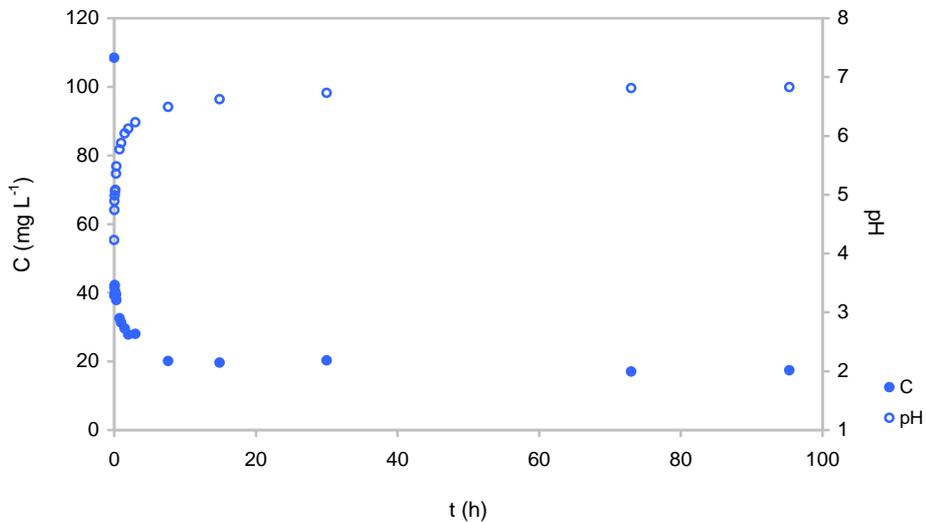


Figura 7.8 Evolução do pH e da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de 0,15 g L⁻¹ ($C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$, 20 °C, 400 rpm)

7.3.1.2. Escarlate Sirius K-CF

Para o corante Escarlate Sirius K-CF, a dosagem mais baixa de Esmegel foi 1,0 g L⁻¹. Com base nos resultados obtidos, e representados na Figura 7.9, considerou-se que o equilíbrio foi atingido ao fim de 72 h.

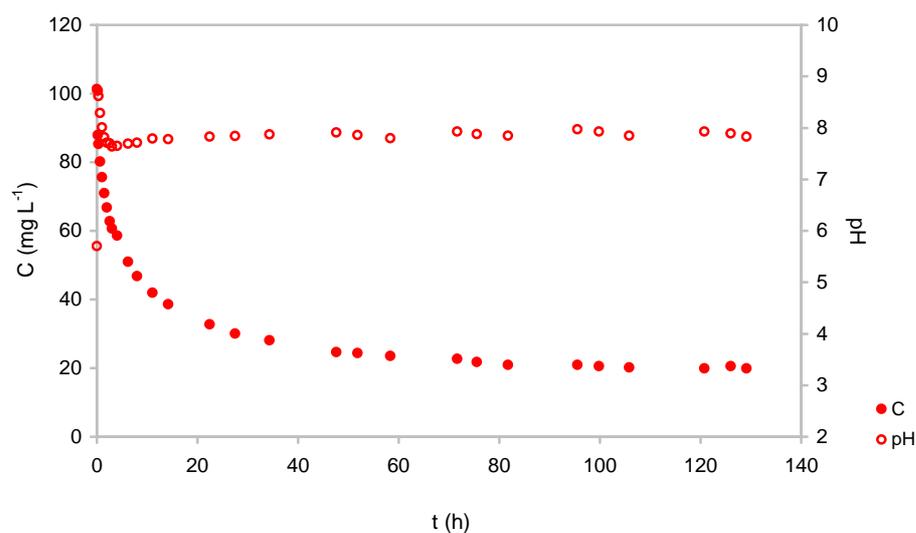


Figura 7.9 Evolução do pH e da concentração de Escarlata Sirius K-CF para uma dose de Esmegel de 1,0 g L⁻¹ ($C_0 \approx 100$ mg L⁻¹, 20 °C, 400 rpm)

7.3.2. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO

O estudo das isotérmicas de equilíbrio da adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e de Escarlata Sirius K-CF na argila Esmegel incluiu a avaliação da influência do pH inicial, da temperatura e da presença de auxiliares de tingimento.

Os resultados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir (Secção 4.3.1) e ao modelo de Freundlich (Secção 4.3.2). Os ajustes foram efectuados por regressão não linear usando o software Fig P 2.98 da Biosoft, obtendo-se os parâmetros e os respectivos erros padrão. A determinação do melhor ajuste teve por base a análise dos coeficientes de determinação, R^2 , e o Teste F, que compara estatisticamente o desempenho de dois modelos (Anexo F).

Os resultados experimentais obtidos para cada um dos ensaios realizados (Tabela 6.6) são apresentados no Anexo D.

7.3.2.1. Azul Astrazon FGGL 300 % 03

Na Tabela 7.4 e na Tabela 7.5 apresentam-se os parâmetros obtidos por ajuste dos dois modelos aos resultados dos vários ensaios, excepto para a isotérmica referente ao corante com auxiliar de tingimento exprimindo as concentrações em COT. Para essa isotérmica os modelos utilizados não se aplicam.

Tabela 7.4 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Langmuir para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

T (°C)	pH	Observações	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
20	6,0	Abs	618 \pm 18	2 \pm 1	0,9813
20	7,5	Abs	603 \pm 15	7 \pm 2	0,9723
30	6,0	Abs	616 \pm 23	169 \pm 97	0,9311
30	6,5	Abs	656 \pm 27	11 \pm 4	0,9298
30	6,5	Abs (c/ aux. ting.)	620 \pm 24	1,4 \pm 0,4	0,9518
30	6,5	COT	398 \pm 77	0,13 \pm 0,05	0,8927

Tabela 7.5 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Freundlich para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

T (°C)	pH	Observações	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2
20	6,0	Abs	503 \pm 32	18 \pm 6	0,9865
20	7,5	Abs	502 \pm 8	18 \pm 2	0,9962
30	6,0	Abs	549 \pm 9	22 \pm 2	0,9918
30	6,5	Abs	527 \pm 17	14 \pm 2	0,9799
30	6,5	Abs (c/ aux. ting.)	420 \pm 12	9,4 \pm 0,8	0,9934
30	6,5	COT	67 \pm 12	2,0 \pm 0,3	0,9309

Os coeficientes de determinação obtidos sugerem que os melhores ajustes foram conseguidos com o modelo de Freundlich, o que é confirmado pelo Teste F uma vez que, em cinco das seis isotérmicas, os valores de F_{calc} são superiores aos tabelados para um nível de significância de 0,05 (Tabela 7.6).

Tabela 7.6 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich

T (°C)	pH	Observações	$s^2_{Langmuir}$	$s^2_{Freundlich}$	F_{calc}	$F_{\alpha=0,05}$
20	6,0	Abs	1169	842,5	1,388	4,284
20	7,5	Abs	1258	172,9	7,280	3,438
30	6,0	Abs	3520	420,2	8,376	3,438
30	6,5	Abs	3986	1140	3,496	3,438
30	6,5	Abs (c/ aux. ting.)	2268	310,0	7,315	3,438
30	6,5	COT	974,6	619,9	1,572	3,438

Sendo o modelo de Freundlich o que, genericamente, melhor ajusta os resultados experimentais pode concluir-se que a superfície da argila Esmegel é constituída por zonas de adsorção heterogéneas, não específicas e não uniformes (Özcan *et al.*, 2006^a).

Uma vez que n é superior a 1 para todas as isotérmicas construídas, a adsorção é favorável, podendo admitir-se, atendendo ao referido na Secção 4.3.2, que o processo de adsorção é físico. No entanto, esta classificação não é muito rigorosa nem consensual, dado que alguns autores, como por exemplo Oguz *et al.* (2005), utilizam a isotérmica de Freundlich, com $n > 1$, para descrever processos de adsorção identificados como químicos.

A equação de Freundlich tem sido utilizada para descrever isotérmicas de adsorção de vários sistemas corante/argila: Acid Blue 193 e Na-bentonite ou DTMA-bentonite (Özcan *et al.*, 2004^a); Acid Red 57 ou Acid Blue 294 e bentonite activada por ácido (Özcan *et al.*, 2004^b); Acid Blue 193 e DEDMA-sepiolite (Özcan *et al.*, 2006^a); Acid Blue 80 e *alkaline white mud* (Zhu *et al.*, 2007); etc..

Nas três Secções seguintes apresentam-se os ajustes pelo modelo de Freundlich conjuntamente com os dados experimentais para todos os ensaios efectuados. Os resultados dos ajustes pelo modelo de Langmuir estão incluídos no Anexo D.

7.3.2.1.1 Influência do pH Inicial

A influência do pH inicial nas isotérmicas de equilíbrio foi estudada a 20 e a 30 °C. No primeiro caso os valores de pH testados foram 6,0 e 7,5 e, no segundo, 6,0 e 6,5.

A 20 °C, pode concluir-se da Figura 7.10 que o pH não interfere nos resultados obtidos. As isotérmicas representadas estão praticamente sobrepostas, apresentando valores de n e de K_F idênticos (Tabela 7.5), ou seja, a esta temperatura, utilizar um pH inicial de 6,0 ou de 7,5 é indiferente.

A 30 °C (Figura 7.11), é possível detectar um afastamento positivo da isotérmica a pH 6,5 relativamente a pH 6,0. Na realidade, este desfasamento só se verifica para concentrações de equilíbrio superiores a 10 mg L⁻¹ e vai-se agravando à medida que C_e aumenta. No entanto, para uma concentração de equilíbrio elevada, por exemplo 60 mg L⁻¹, a correspondente capacidade de adsorção a pH 6,5 é apenas cerca de 6 % superior à obtida a pH 6,0. Para além disso, considerando os resultados obtidos a 20 °C, e atendendo às possíveis conjugações dos erros dos parâmetros n e K_F , é razoável considerar que as isotérmicas são semelhantes.

Conclui-se, portanto, que para a gama de pH estudada (6,0 a 7,5), este factor não tem influência sobre a capacidade de adsorção.

Na Figura 7.10 e na Figura 7.11 está também representado o pH de equilíbrio (pH_e) correspondente a cada concentração de equilíbrio determinada. Verifica-se que o pH_e tem tendência para diminuir, aproximando-se do pH inicial, à medida que C_e aumenta, ou seja, para uma menor massa de argila utilizada, menor é a variação entre o pH inicial e o pH_e . Considerando que o pH, na gama analisada, não exerce influência significativa na capacidade de adsorção, não houve preocupação em manter o pH_e igual ao pH inicial. Nos ensaios cinéticos, como se irá demonstrar, verificou-se que a gama é ainda mais alargada.

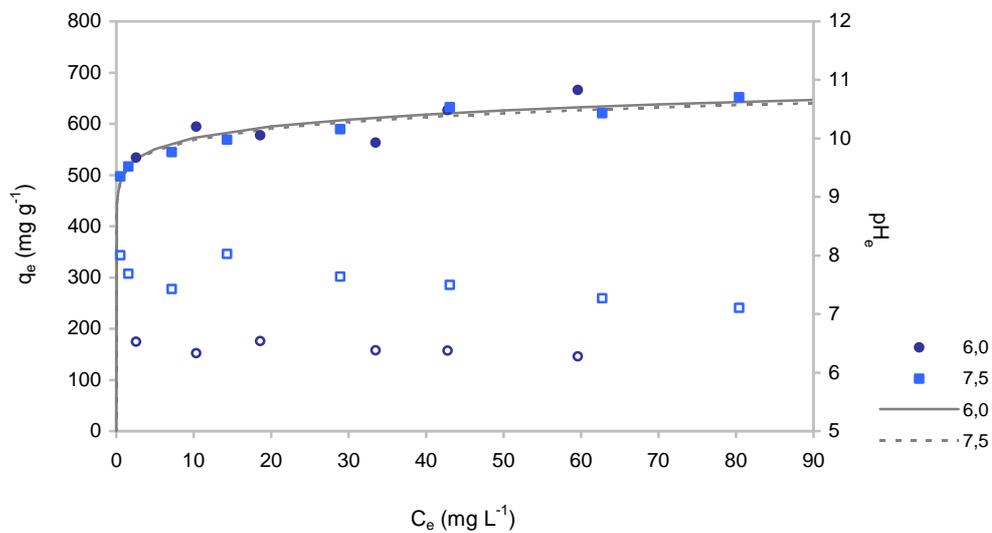


Figura 7.10 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0 e 7,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH_e (● - q_e ; □ - pH_e)

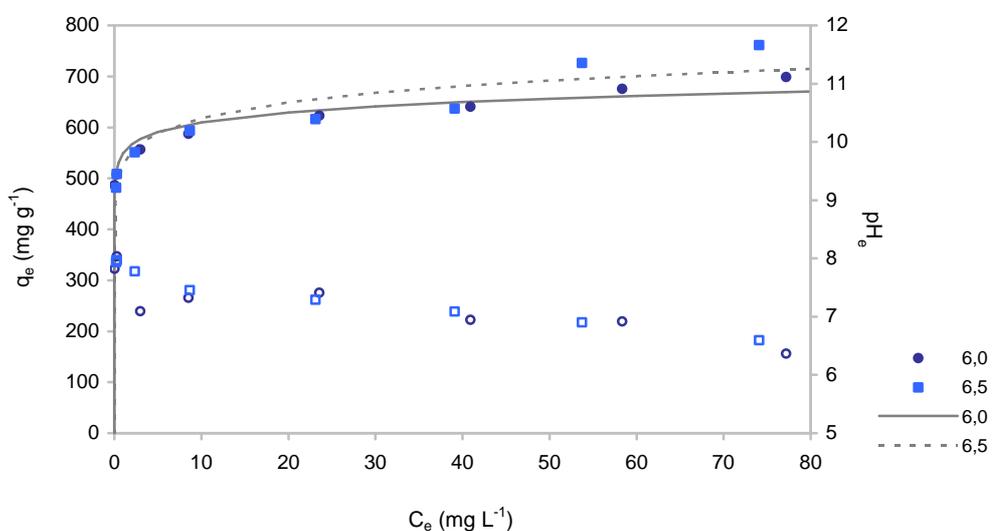


Figura 7.11 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0 e 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH_e (● - q_e ; □ - pH_e)

7.3.2.1.2 Influência da Temperatura

Estudou-se a influência da temperatura, a pH inicial de 6,0, na capacidade de adsorção no equilíbrio construindo isotérmicas a 20 e a 30 °C (Figura 7.12).

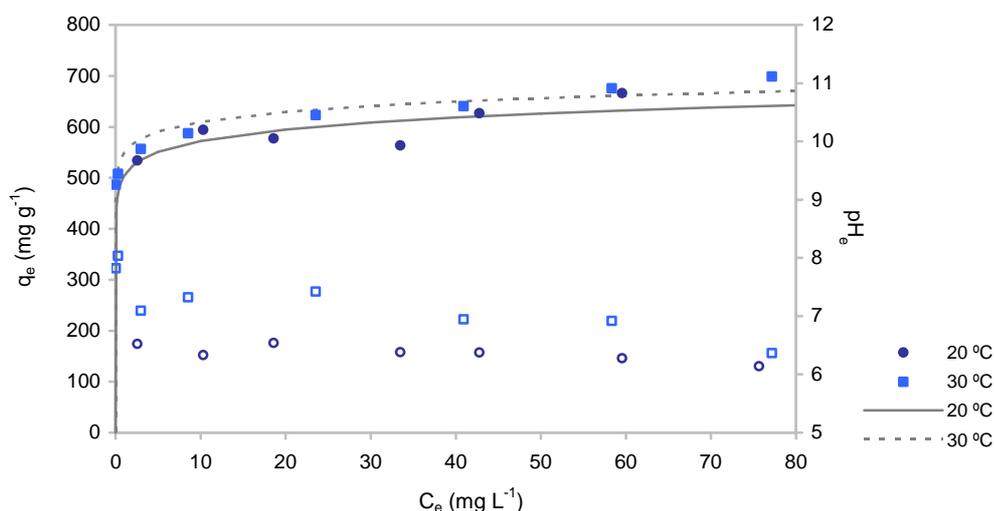


Figura 7.12 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 e a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial de 6,0: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH_e (● - q_e ; □ - pH_e)

A adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 aumenta quando a temperatura passa de 20 para 30 °C. No entanto, a diferença entre as quantidades adsorvidas vai diminuindo à medida que C_e aumenta: ronda 50 mg g⁻¹ para concentrações de equilíbrio < 1 mg L⁻¹, mas para $C_e = 80$ mg L⁻¹ é de apenas 28 mg g⁻¹. Por exemplo, para uma concentração de equilíbrio de 60 mg L⁻¹, a correspondente capacidade de adsorção a 30 °C é apenas cerca de 4,5 % superior à obtida a 20 °C. Tendo em conta os erros dos parâmetros n e K_F , é razoável admitir que a temperatura, na gama 20-30 °C, exerce um efeito desprezável sobre a adsorção. Uma conclusão definitiva fica dependente dos resultados dos ensaios cinéticos realizados a 20, 30 e 50 °C.

7.3.2.1.3 Influência do Auxiliar de Tingimento

Para averiguar a influência de Sera Sperse M-IW foram determinadas duas isotérmicas nas mesmas condições de temperatura e pH inicial (30 °C e 6,5), sendo que numa delas à solução de corante foi adicionado o referido produto de acordo com a Secção 6.2.4.1.

Analisando a Figura 7.13, com a representação das isotérmicas, é possível concluir que a presença do auxiliar de tingimento prejudica a adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 na argila

Esmegel. Esse efeito tem mais significado para baixas concentrações de equilíbrio ($\Delta q_e \approx 18\%$ para $C_e = 2 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que $\Delta q_e \approx 7\%$ para $C_e = 60 \text{ mg L}^{-1}$).

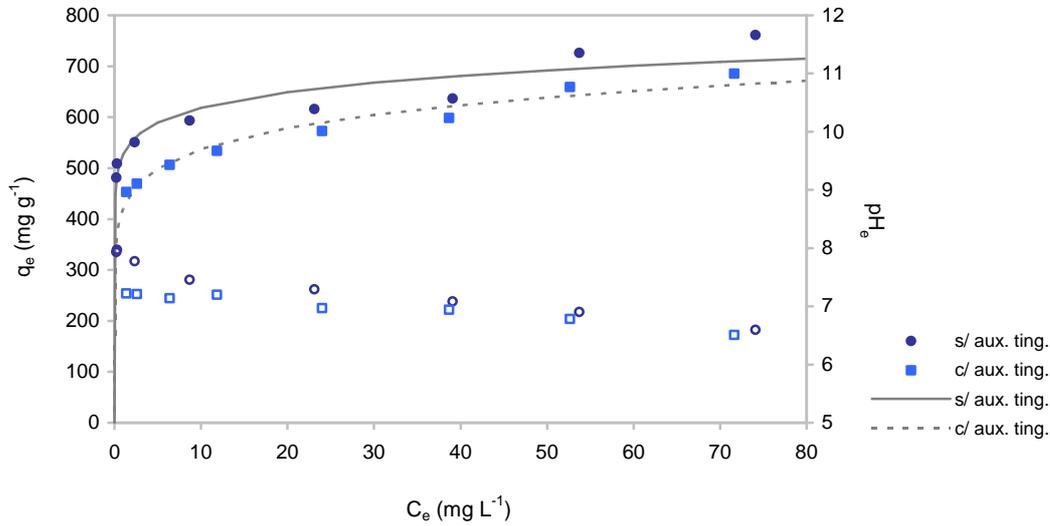


Figura 7.13 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul FGGL 300 % 03 com e sem Sera Sperse M-IW pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH_e (●■ - q_e ; ○□ - pH_e)

Uma vez que o auxiliar de tingimento é um produto orgânico, determinaram-se também isotérmicas, nas mesmas condições de pH e temperatura, exprimindo as concentrações de equilíbrio em carbono orgânico total (Figura 7.14).

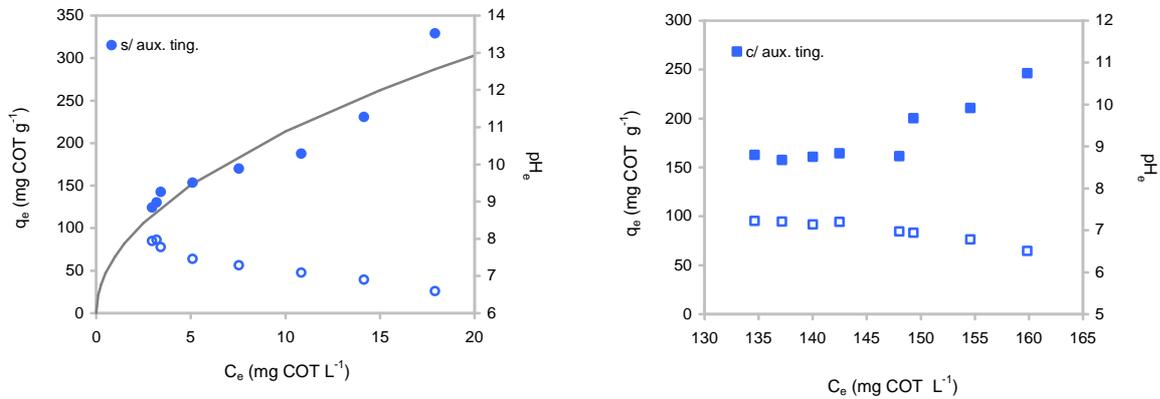


Figura 7.14 Isotérmicas de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com e sem Sera Sperse M-IW pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Freundlich e pH_e (●■ - q_e ; ○□ - pH_e)

Não foi possível ajustar um modelo aos resultados experimentais obtidos com o auxiliar de tingimento e, mesmo na ausência deste produto, o ajuste pelo modelo de Freundlich não é tão bom ($R^2 = 0,9309$) como para as restantes isotérmicas, se bem que melhor do que o obtido com o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,8927$).

Este ensaio serviu para confirmar que o produto auxiliar de tingimento Sera Spense M-IW contribui de forma muito significativa para aumentar o teor de carbono orgânico na solução.

7.3.2.2. Escarlate Sirius K-CF

Na Tabela 7.7 e na Tabela 7.8 estão compilados os parâmetros obtidos por ajuste dos dois modelos aos resultados dos vários ensaios, com exceção daqueles em que a solução continha auxiliares de tingimento. Para esses, os modelos utilizados não se aplicam.

Os coeficientes de determinação obtidos sugerem que os melhores ajustes foram obtidos com o modelo de Langmuir. Relativamente aos resultados do Teste F (Tabela 7.9), para três das quatro isotérmicas não há distinção entre os dois modelos. No entanto, como para uma das isotérmicas o modelo de Langmuir é estatisticamente melhor para um nível de significância de 0,05, adoptou-se este modelo para todas as isotérmicas de adsorção do corante vermelho pela argila Esmegel.

Tabela 7.7 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Langmuir para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel

T (°C)	pH	Observações	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
20	6,5	Abs	60 \pm 2	0,10 \pm 0,01	0,9850
20	7,5	Abs	54 \pm 2	0,12 \pm 0,02	0,9714
30	6,5	Abs	58 \pm 2	0,10 \pm 0,01	0,9820
30	6,5	COT	11,5 \pm 0,9	0,34 \pm 0,06	0,9637

Tabela 7.8 Parâmetros (\pm erro padrão) e coeficiente de determinação da isotérmica de Freundlich para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel

T (°C)	pH	Observações	K_F ((mg g ⁻¹)(L mg ⁻¹) ^{1/n})	n	R^2
20	6,5	Abs	14 \pm 2	3,0 \pm 0,3	0,9595
20	7,5	Abs	15 \pm 2	3,5 \pm 0,4	0,9381
30	6,5	Abs	13 \pm 1	2,9 \pm 0,3	0,9516
30	6,5	COT	3,4 \pm 0,2	2,2 \pm 0,2	0,9426

Tabela 7.9 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich

T (°C)	pH	Observações	s^2_{Langmuir}	$s^2_{\text{Freundlich}}$	F_{calc}	$F_{\alpha=0,05}$
20	6,5	Abs	3,126	8,426	2,696	2,687
20	7,5	Abs	4,794	10,35	2,160	2,577
30	6,5	Abs	3,741	10,03	2,682	2,687
30	6,5	COT	0,2116	0,3352	1,584	2,687

O facto da isotérmica de Langmuir proporcionar a melhor correlação com os dados experimentais sugere que a adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF está limitada a uma monocamada e que a superfície é relativamente homogénea em termos de sítios activos (Bulut *et al.*, 2008). Uma vez que os tipos de sítios activos para adsorção do corante vermelho, devido à sua natureza aniónica, são mais reduzidos que os para adsorção do corante azul (catiónico) esta observação não contradiz necessariamente a afirmação de que a superfície das partículas é constituída por zonas de adsorção heterogéneas, não específicas e não uniformes (Secção 7.3.2.1). Além disso, como referido na Secção 4.3.1, o pressuposto da adsorção homogénea nem sempre é verificado na prática.

Alguns exemplos da aplicação da equação de Langmuir para descrição de isotérmicas de adsorção de sistemas corante/argila: Acid Red 57 e sepiolite (Alkan *et al.*, 2004); Verde Malaquite (corante catiónico) e bentonite (Bulut *et al.*, 2008); Direct Red 2 e bentonite modificada por brometo de cetiltrimetilamonio (Zohra *et al.*, 2007).

Nas Secções que se seguem apresentam-se, para todos os ensaios realizados, os ajustes pelo modelo de Langmuir conjuntamente com os respectivos dados experimentais. Os ajustes pelo modelo de Freundlich estão incluídos no Anexo D.

7.3.2.2.1 Influência do pH Inicial

Para estudar a influência do pH inicial na adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel foram determinadas duas isotérmicas a 20 °C com pH inicial de 6,5 e 7,5.

Observando a Figura 7.15, verifica-se que, para baixas concentrações de equilíbrio ($< 10 \text{ mg L}^{-1}$), as duas isotérmicas estão sobrepostas e que, à medida que C_e aumenta, o desfasamento entre elas também aumenta. No entanto, atendendo aos respectivos erros, os valores de K_L não são estatisticamente diferentes e os de q_m são muito próximos (Tabela 7.7). De facto, para este último parâmetro, a redução, correspondente ao aumento de pH, poderá ser apenas de cerca de 3 %.

Assim sendo, considera-se que, para a gama estudada, o pH inicial não tem influência sobre a capacidade de adsorção.

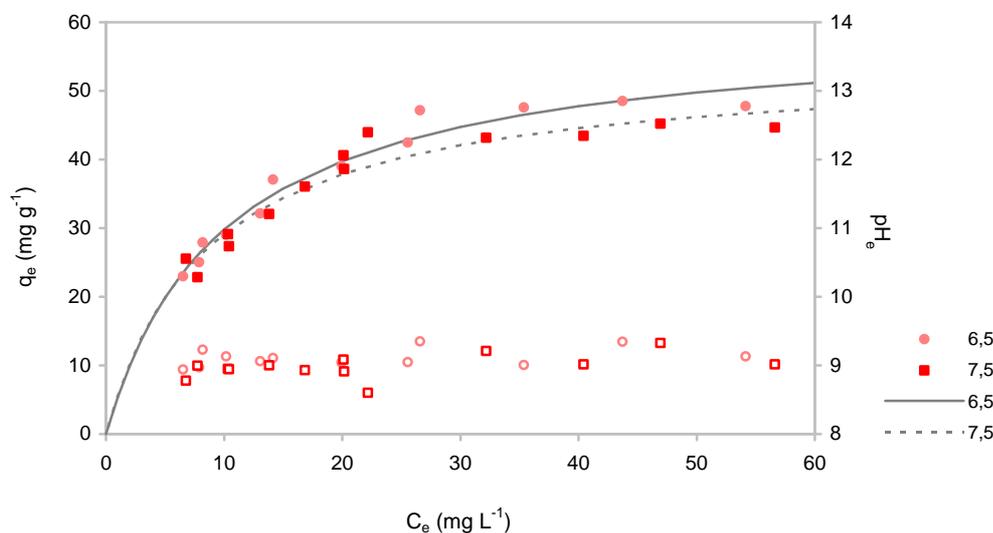


Figura 7.15 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5 e 7,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH_e (● - q_e ; ○ - pH_e)

À semelhança da representação gráfica efectuada para o corante azul, também se incluiu na Figura 7.15 o pH_e correspondente a cada concentração de equilíbrio determinada. No entanto, neste caso não é possível detectar qualquer tendência, concluindo-se apenas que o pH_e é independente da C_e .

Atendendo à ausência de efeito do pH inicial na capacidade de adsorção no equilíbrio, na gama estudada, para este corante também não se considerou relevante manter o pH_e igual ao pH inicial.

7.3.2.2 Influência da Temperatura

A influência da temperatura foi estudada a pH inicial 6,5, tendo-se construído isotérmicas a 20 e a 30 °C (Figura 7.16).

Quer pela representação gráfica das isotérmicas, quer pela comparação dos valores dos parâmetros de Langmuir (Tabela 7.7), facilmente se conclui que para temperaturas entre 20 e 30 °C a capacidade de adsorção no equilíbrio se mantém constante.

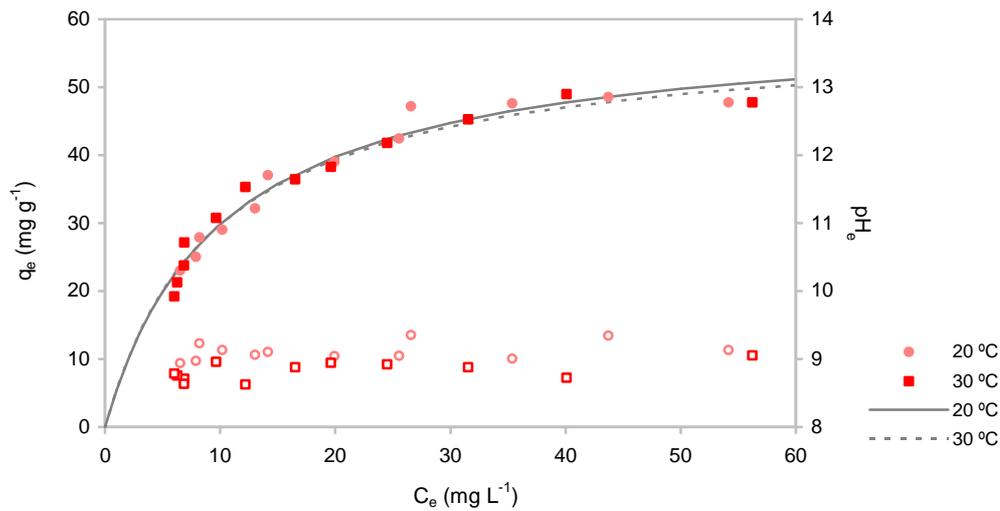


Figura 7.16 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 20 e a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH_e (●■ - q_e ; ○□ - pH_e)

7.3.2.2.3 Influência dos Produtos Auxiliares de Tingimento

Para investigar a influência dos produtos auxiliares de tingimento realizaram-se duas isotérmicas nas mesmas condições de temperatura (30 °C) e pH inicial (6,5), sendo adicionados a uma das soluções de corante quatro produtos auxiliares, de acordo com o indicado na Secção 6.2.4.2.

Na Figura 7.17 estão representadas as duas isotérmicas referidas, mas apenas está apresentado o ajuste dos dados experimentais relativos à solução de corante sem os auxiliares de tingimento. Como se pode ver na referida representação gráfica, a capacidade de adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel é drasticamente prejudicada pela presença desses produtos (cerca de 90 % para $C_e = 96 \text{ mg L}^{-1}$). Pelo menos um dos quatro produtos adicionados deve apresentar maior compatibilidade com a argila, fazendo com que o corante seja preterido no processo de adsorção.

Tal como para o corante azul, as mesmas isotérmicas foram também construídas exprimindo as concentrações de equilíbrio em COT (Figura 7.18). Mais uma vez, não foi possível ajustar um modelo aos resultados experimentais obtidos com os auxiliares de tingimento.

Os auxiliares de tingimento contribuem significativamente para o aumento do teor de carbono orgânico na solução de corante.

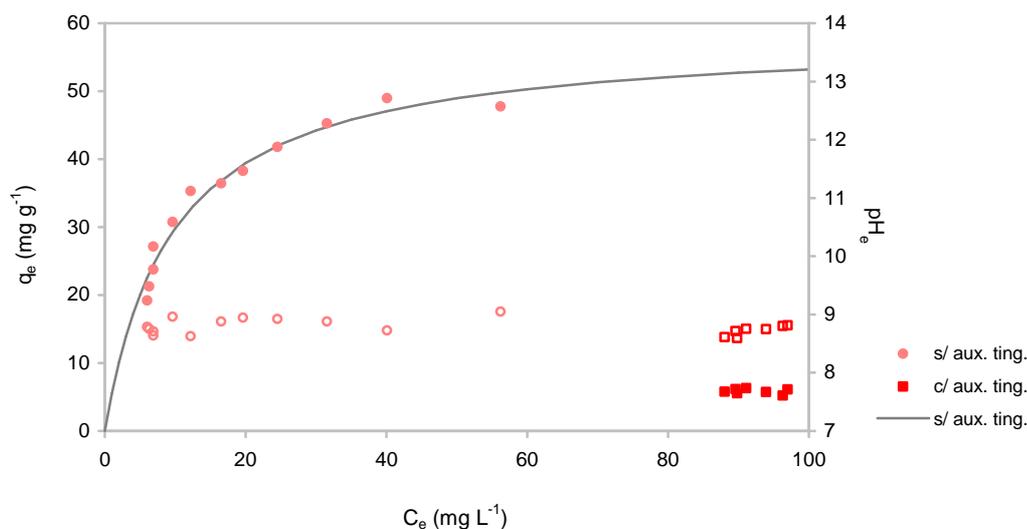


Figura 7.17 Isotérmicas de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com e sem auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH_e (●■ - q_e ; ○□ - pH_e)

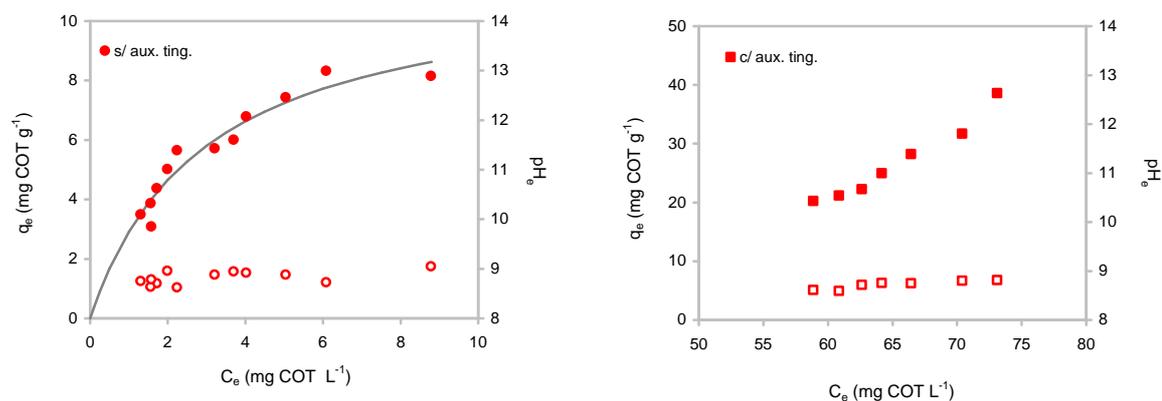


Figura 7.18 Isotérmicas de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com e sem auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Langmuir e pH_e (●■ - q_e ; ○□ - pH_e)

7.4. CINÉTICA

O estudo da cinética de adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel inclui a avaliação da influência do pH inicial, da concentração inicial de adsorvente, da temperatura e da presença de auxiliares de tingimento.

Consideraram-se diferentes modelos cinéticos para ajustar os resultados experimentais, de modo a extrair conclusões sobre o mecanismo de adsorção: modelo de pseudo-primeira ordem (Secção 4.4.1), modelo de pseudo-segunda ordem (Secção 4.4.2), modelo de Elovich (Secção 4.4.3) e modelo de

difusão intraparticular (Secção 4.4.4). O ajuste dos modelos foi efectuado por regressão não linear usando o software Fig P 2.98 da Biosoft, obtendo-se os parâmetros e os respectivos erros padrão.

A determinação do melhor ajuste foi baseada em várias funções erro (coeficiente de determinação, R^2 , variância, s^2 , *Chi*-quadrado, χ^2 , e percentagem do desvio padrão de Marquardt, PDPM), que permitem avaliar a adequação de cada modelo aos resultados experimentais, e no Teste F, que compara estatisticamente o desempenho de dois modelos (Anexo F).

Os resultados experimentais de cada um dos vários ensaios realizados (Tabela 6.7) são apresentados no Anexo D.

7.4.1. AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Os ensaios realizados para determinar o tempo de equilíbrio mostram que a maior parte do corante azul é adsorvida rapidamente, nos primeiros minutos de contacto com o adsorvente, apesar de o equilíbrio ser atingido após algumas dezenas de horas. Considerando que, por ser extremamente rápida, a fase inicial da adsorção é a mais importante, os estudos cinéticos foram realizados apenas para 2 h de contacto.

Nas Tabela 7.10 à Tabela 7.13 são apresentados os parâmetros dos vários modelos utilizados. Para o ajuste ao modelo de difusão intraparticular só se utilizaram os dados obtidos entre os 4 e os 20 min.

Tabela 7.10 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
s/ correcção	20	100	1,1 \pm 0,3	398 \pm 12
6,5	20	100	1,0 \pm 0,2	397 \pm 11
8,0	20	100	1,1 \pm 0,3	397 \pm 11
s/ correcção	30	100	1,1 \pm 0,3	403 \pm 12
6,5	30	100	1,1 \pm 0,3	412 \pm 12
8,0	30	100	1,2 \pm 0,3	411 \pm 11
6,5	50	100	1,3 \pm 0,2	447 \pm 8
6,5	20	120	1,0 \pm 0,2	413 \pm 12
6,5	20	150	1,2 \pm 0,3	449 \pm 12
6,5	20	180	1,3 \pm 0,3	465 \pm 11
6,5	30	100 c/ aux. ting.	1,0 \pm 0,3	398 \pm 12

* concentração aproximada

Tabela 7.11 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
s/ correcção	20	100	3,3 \pm 0,8	418 \pm 9	579 \pm 142
6,5	20	100	2,9 \pm 0,6	419 \pm 8	517 \pm 110
8,0	20	100	3,4 \pm 0,8	416 \pm 8	586 \pm 137
s/ correcção	30	100	3,1 \pm 0,7	424 \pm 9	565 \pm 128
6,5	30	100	3,2 \pm 0,7	432 \pm 9	594 \pm 137
8,0	30	100	3,8 \pm 0,9	429 \pm 9	700 \pm 170
6,5	50	100	4,6 \pm 0,6	462 \pm 5	990 \pm 137
6,5	20	120	3,0 \pm 0,7	434 \pm 9	556 \pm 132
6,5	20	150	3,6 \pm 0,8	468 \pm 9	791 \pm 187
6,5	20	180	3,9 \pm 0,8	482 \pm 8	915 \pm 199
6,5	30	100 c/ aux. ting.	2,7 \pm 0,6	421 \pm 9	485 \pm 114

* concentração aproximada

Tabela 7.12 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de Elovich para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	$\alpha \times 10^{-3}$ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$\beta \times 10^2$ (g mg ⁻¹)
s/ correcção	20	100	72 \pm 26	2,7 \pm 0,1
6,5	20	100	47 \pm 19	2,6 \pm 0,1
8,0	20	100	118 \pm 46	2,9 \pm 0,1
s/ correcção	30	100	70 \pm 28	2,7 \pm 0,1
6,5	30	100	77 \pm 28	2,6 \pm 0,1
8,0	30	100	193 \pm 80	2,9 \pm 0,1
6,5	50	100	4582 \pm 5251	3,4 \pm 0,3
6,5	20	120	45 \pm 13	2,50 \pm 0,08
6,5	20	150	246 \pm 60	2,68 \pm 0,06
6,5	20	180	714 \pm 409	2,8 \pm 0,1
6,5	30	100 c/ aux. ting.	33 \pm 11	2,5 \pm 0,1

* concentração aproximada

Tabela 7.13 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de difusão intraparticular para adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	I (mg g ⁻¹)
s/ correcção	20	100	28 \pm 4	272 \pm 14
6,5	20	100	27,8 \pm 0,9	273 \pm 3
8,0	20	100	27 \pm 4	275 \pm 13
s/ correcção	30	100	30 \pm 4	272 \pm 12
6,5	30	100	28 \pm 4	285 \pm 10
8,0	30	100	29 \pm 3	285 \pm 9
6,5	50	100	21 \pm 3	358 \pm 9
6,5	20	120	26 \pm 3	290 \pm 11
6,5	20	150	23 \pm 1	340 \pm 4
6,5	20	180	24 \pm 3	355 \pm 9
6,5	30	100 c/ aux. ting.	31 \pm 3	260 \pm 9

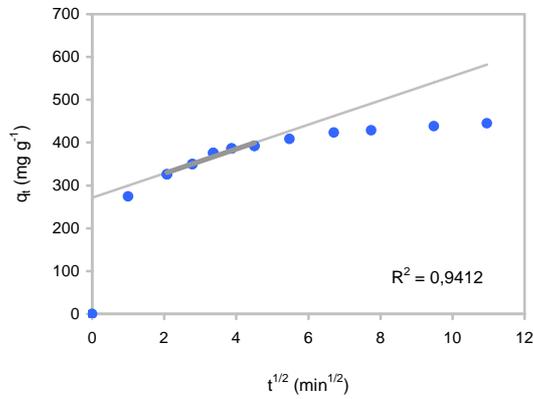
* concentração aproximada

De acordo com Ferraz (2007), quando o tempo necessário para atingir o equilíbrio é superior a 24 h, o processo de adsorção é controlado por difusão. No entanto, analisando a Tabela 7.13 facilmente se conclui que a difusão intraparticular, apesar de estar envolvida no processo de adsorção (porque existe uma relação linear entre $t^{1/2}$ e q_t , como se confirma na Figura 7.19) não é o passo controlante, pois I é muito maior que 0. Esta conclusão é consistente com a predominância de macroporos na superfície da argila, que facilitam a mobilidade das moléculas de corante.

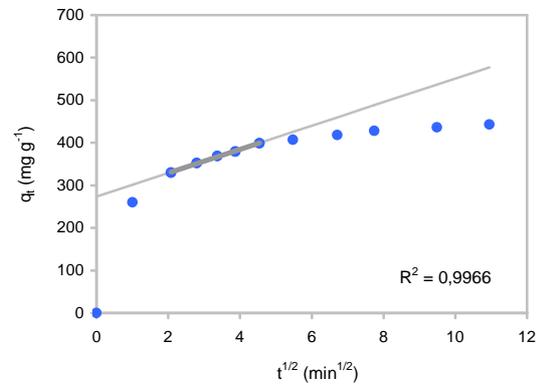
Na Figura 7.19 apresenta-se, para todos os ensaios realizados, a quantidade de corante azul adsorvida por unidade de massa de adsorvente em função de $t^{1/2}$ para o transporte intraparticular na argila. Facilmente se distinguem três zonas lineares distintas consecutivas: a primeira, correspondente à etapa de difusão do adsorvato até à superfície externa do adsorvente e à adsorção superficial, é a mais rápida terminando antes dos 4 min de tempo de contacto; a segunda, corresponde à etapa de difusão intraparticular, termina após cerca de 20 min; e a terceira, que equivale à fase de equilíbrio.

Uma vez que a ordenada na origem (I) do ajuste linear da segunda zona se afasta bastante de 0, variando entre 260 e 358 mg g⁻¹, é de considerar como significativa a espessura da camada laminar e, conseqüentemente, a resistência à difusão do adsorvato desde a solução até à superfície externa do adsorvente. No entanto, dada a velocidade de rotação de mistura escolhida para a realização dos ensaios (400 rpm), que promove um bom contacto entre a solução e a superfície das partículas, não se espera que a resistência da camada laminar seja um factor controlante da velocidade de adsorção (Cheung *et al.*, 2001).

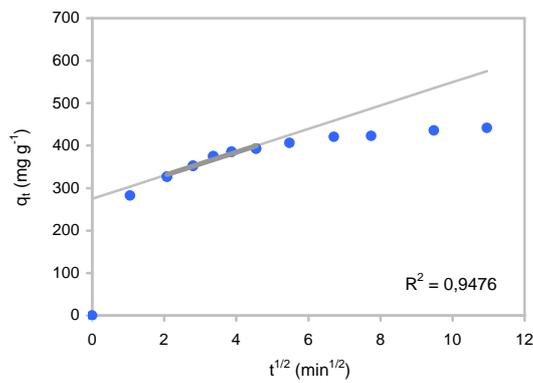
pH s/correção, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



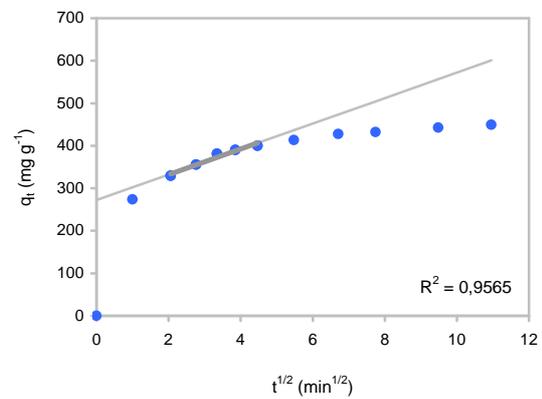
pH = 6,5, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



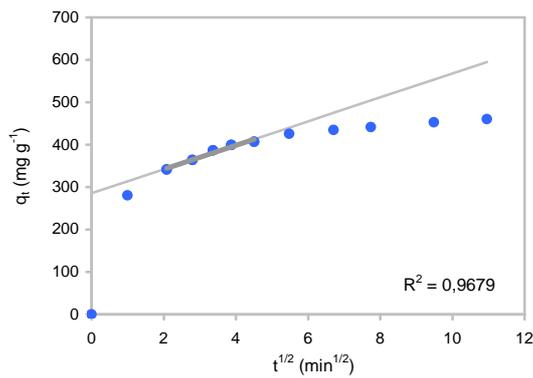
pH = 8,0, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH s/correção, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH = 8,0, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$

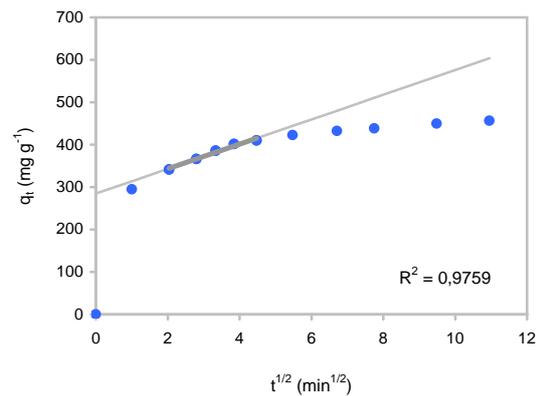
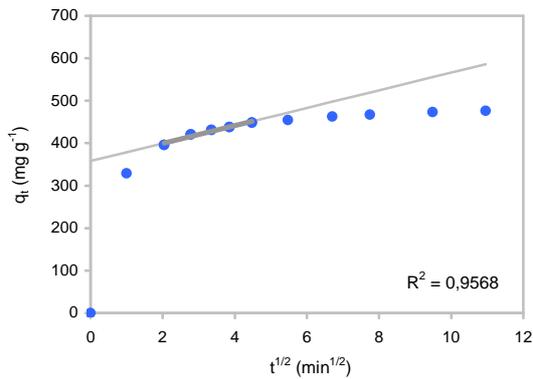
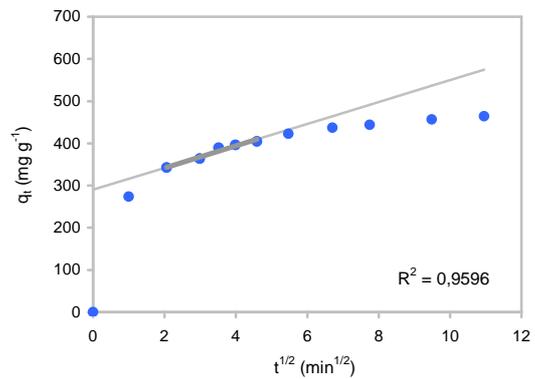


Figura 7.19 Cinética de difusão intraparticular do Azul Astrazon FGGL 300 % 03 na argila Esmegel

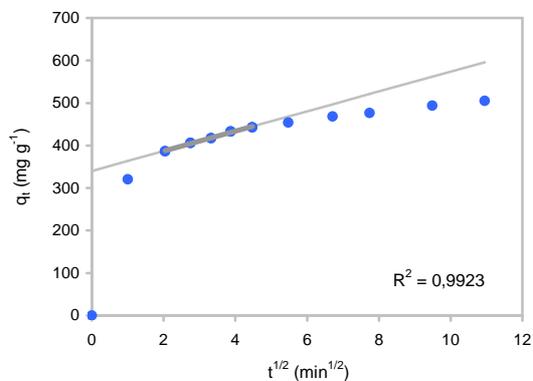
pH = 6,5, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



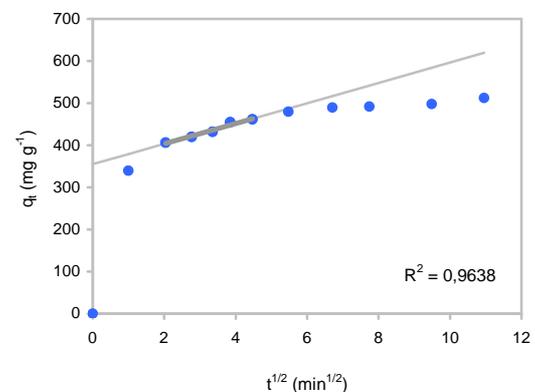
pH = 6,5, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 120\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 150\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 180\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$, c/ auxiliar de tingimento

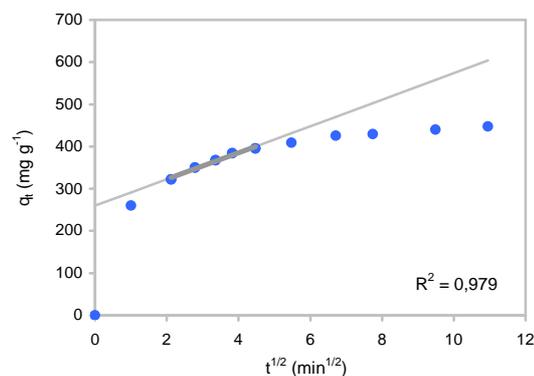


Figura 7.19 (cont.) Cinética de difusão intraparticular do Azul Astrazon FGGL 300 % 03 na argila Esmegel

Atendendo ao referido nos parágrafos anteriores e considerando as características da superfície da argila, nomeadamente a sua capacidade de troca catiónica (Anexo C), e o facto do corante básico ionizar em solução formando iões positivos, é de esperar que as reacções químicas assumam um papel determinante na velocidade global do processo de adsorção justificando-se assim a tentativa de ajuste dos resultados experimentais a modelos cinéticos que assumem a reacção química como sendo a etapa limitante do processo.

Na Tabela 7.14 estão compilados os parâmetros estatísticos determinados com objectivo de identificar o modelo cinético, entre os três estudados, que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos. Para cada ensaio, assinalaram-se a negrito os parâmetros estatísticos correspondentes ao melhor modelo.

Tabela 7.14 Parâmetros estatísticos dos ajustes realizados para cada ensaio experimental com o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e a argila Esmegel

	Modelo	R^2	s^2	χ^2	PDPM
pH s/correção $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9187	1334	33,68	9,924
	Pseudo-segunda ordem	0,9663	555,5	15,81	6,763
	Elovich	0,9977	38,00	0,9810	1,604
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9259	1221	31,03	9,516
	Pseudo-segunda ordem	0,9736	436,6	12,58	6,034
	Elovich	0,9967	53,63	1,482	2,108
pH = 8,0 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9260	1186	30,07	9,370
	Pseudo-segunda ordem	0,9706	472,4	13,37	6,193
	Elovich	0,9978	35,00	0,9130	1,555
pH s/correção $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9225	1305	32,63	9,744
	Pseudo-segunda ordem	0,9707	495,7	14,13	6,382
	Elovich	0,9970	51,30	1,339	1,896
pH = 6,5 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9245	1323	32,29	9,471
	Pseudo-segunda ordem	0,9702	524,2	14,35	6,310
	Elovich	0,9977	40,48	1,026	1,638
pH = 8,0 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9289	1217	29,71	9,133
	Pseudo-segunda ordem	0,9696	521,8	14,02	6,225
	Elovich	0,9979	36,29	0,9078	1,511
pH = 6,5 $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9704	571,1	12,81	5,610
	Pseudo-segunda ordem	0,9916	162,0	3,860	3,062
	Elovich	0,9939	116,8	2,890	2,782
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 120\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9223	1384	33,80	9,590
	Pseudo-segunda ordem	0,9679	573,4	15,45	6,488
	Elovich	0,9983	30,35	0,7994	1,489
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 150\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9358	1304	29,11	8,268
	Pseudo-segunda ordem	0,9714	580,9	13,74	5,671
	Elovich	0,9993	14,32	0,3787	1,018
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 180\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9470	1133	24,43	7,546
	Pseudo-segunda ordem	0,9774	483,8	11,03	5,088
	Elovich	0,9973	57,99	1,314	1,7498
pH = 6,5 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$ c/ aux. ting.	Pseudo-primeira ordem	0,9126	1467	31,17	10,45
	Pseudo-segunda ordem	0,9672	554,1	16,47	6,970
	Elovich	0,9971	48,40	1,262	1,853

Facilmente se conclui que o modelo de Elovich é o que melhor descreve todos os ensaios. A interpretação bem sucedida da adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 na argila Esmegel por este modelo implica a existência de um mecanismo de adsorção heterogéneo na base da remoção do corante. Como já referido, a equação de Elovich não prevê nenhum mecanismo específico mas aplica-se à adsorção que ocorre em adsorventes heterogéneos, como é o caso da argila Esmegel que, sendo uma sepiolite, possui sítios activos diversos na sua superfície (Secção 5.4.2).

Cheung *et al.* (2001) consideraram que a explicação geral para este modelo cinético envolve a variação da energia de adsorção química com a extensão da cobertura superficial, o que se relaciona com o facto da heterogeneidade da natureza dos sítios activos os levar a exibir diferentes energias de activação para a adsorção química.

A equação de Elovich tem sido utilizada em vários estudos para descrever cinéticas de adsorção: na eliminação de cobalto, cobre, ferro, níquel e zinco de soluções de sulfato utilizando resinas impregnadas com solventes (Juang *et al.*, 1997); na remoção de cádmio, cobre e zinco de efluentes utilizando osso carbonizado (Cheung *et al.*, 2000 e 2001); na adsorção de Azul de Metileno, Basic Brown 1 e Acid Blue 74 em carvão de madeira de abeto activado por NaHO (Wu *et al.*, 2007).

A avaliação do efeito do pH inicial, da temperatura, da concentração inicial de adsorvato e de um auxiliar de tingimento, que se apresenta adiante, foi feita com base no ajuste dos resultados experimentais pelo modelo de Elovich. A concordância entre os valores experimentais e o modelo reflecte-se nos elevados coeficientes de determinação obtidos: de 0,9939 a 0,9993 (Tabela 7.14). Juntamente com as curvas de cinética estão também representadas as respectivas evoluções do pH ao longo do tempo. As representações dos ajustes pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão incluídas no Anexo D.

7.4.1.1. Influência do pH Inicial

O efeito do pH inicial foi verificado através da realização de seis ensaios, três a 20 °C e três a 30 °C, utilizando uma concentração de corante inicial aproximadamente igual a 100 mg L⁻¹ e uma dose de Esmegel de 0,2 g L⁻¹. O pH inicial foi fixado em 4,8 - 4,9 (sem correcção), 6,5 e 8,0. Os resultados dos ensaios estão representados na Figura 7.20 e na Figura 7.21.

Tal como detectado nos estudos de equilíbrio, confirmou-se que o pH inicial, para valores entre e 4,8 e 8,0, não afecta a capacidade de adsorção, sendo de salientar que, independentemente do pH inicial, no fim das duas horas de ensaio, as soluções apresentam todas um pH aproximadamente igual a 7.

A ausência de relação entre o pH inicial e a capacidade de adsorção foi também detectada por Zhu *et al.* (2007) para o sistema corante Acid Blue 80/*alkaline white mud*, para valores de pH entre 2,8 e 11,5. O autor atribui esta ocorrência à natureza fortemente alcalina e à grande capacidade tampão da suspensão de *alkaline white mud*.

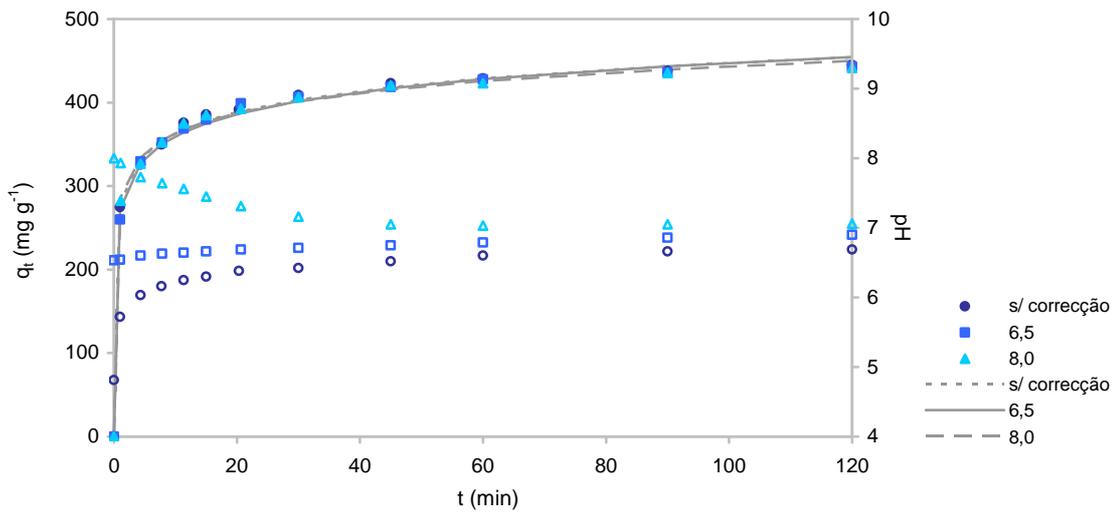


Figura 7.20 Efeito do pH inicial na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 20 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH)

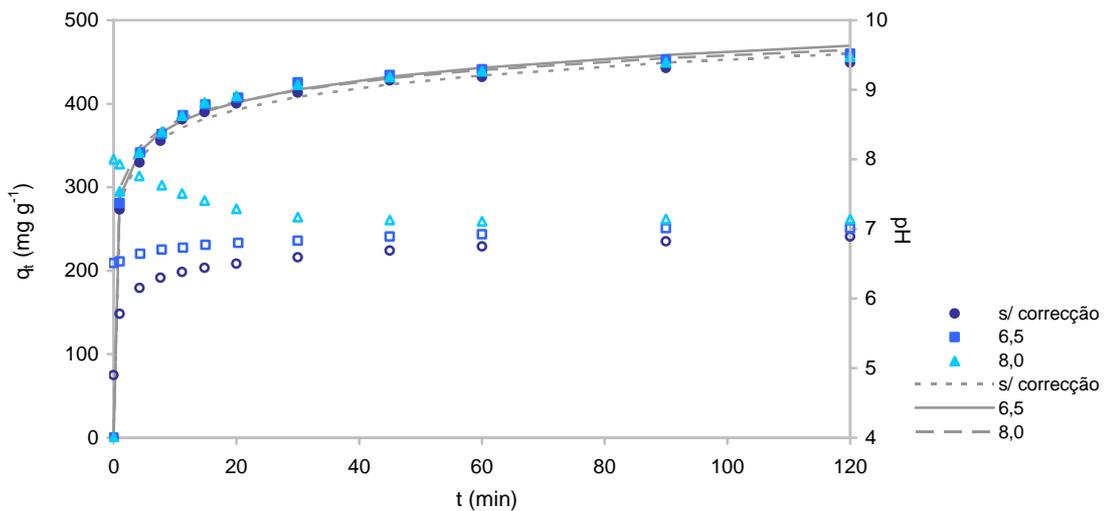


Figura 7.21 Efeito do pH inicial na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 30 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH)

O pH da solução desempenha um papel importante no processo de adsorção, particularmente, na capacidade de adsorção, influenciando a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização do adsorvato e a dissociação dos grupos funcionais dos sítios activos do adsorvente. Os iões H^+ e HO^- são fortemente adsorvidos e, por isso, a adsorção de outros iões é afectada pelo pH da solução (Bulut *et al.*, 2008).

De acordo com os ensaios realizados o PCPZ da argila Esmegel estará entre 7,5 e 9, pelo que para valores de pH inferiores a superfície estará carregada positivamente. Uma vez que os valores de pH iniciais das soluções de corante estudadas poderão ser todos inferiores ao PCPZ e que o pH final tende sempre para aproximadamente o mesmo valor (≈ 7 para $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de Esmegel), seria de esperar que a variação de pH na gama estudada não afectasse a adsorção. Efectivamente, é possível verificar na Figura 7.3, onde se ilustra a determinação experimental do PCPZ pelo método “*batch equilibrium*”, que os valores iniciais de pH entre 4,5 e 8 tenderam todos aproximadamente para o mesmo valor de pH final, ou seja, há um comportamento análogo, em termos de carga superficial, para esta gama de valores de pH inicial.

Quando o pH não varia, os grupos silanol presentes nas superfícies externas da sepiolite, normalmente acessíveis a espécies orgânicas, actuam como um sítio de adsorção neutro. Para valores de pH superiores ao PCPZ desenvolve-se uma carga negativa nos locais neutros da superfície da argila, de acordo com a seguinte equação:



Os locais neutros da sepiolite ficam carregados negativamente o que favorece as atracções electrostáticas dos catiões de corante e conseqüentemente, a sua adsorção.

Na situação inversa, $\text{pH} < \text{PCPZ}$, a superfície da sepiolite associa-se com iões H^+ ficando os locais neutros carregados positivamente:



Neste caso, diminui a adsorção dos catiões de corante nestes locais: os catiões de corante não conseguem adsorver devido ao excesso de iões H^+ que competem directamente com eles (Özcan *et al.*, 2006^a; Özcan *et al.*, 2006^b; Bulut *et al.*, 2008; Weng *et al.*, 2007).

Conclui-se então que será de esperar que, para valores de pH da solução superiores ao PCPZ, a capacidade de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel seja superior

às obtidas, o que na prática poderá ser muito interessante, uma vez que os efluentes da indústria têxtil podem atingir valores de pH iguais a 12 (Tabela 2.2).

De acordo com a sua ficha técnica (Anexo C), a argila Esmegel tem uma capacidade de permuta catiónica de $0,87 \text{ meq g}^{-1}$. Examinando a Figura 7.10 conclui-se que a capacidade máxima de adsorção nas condições de operação testadas será da ordem dos 640 mg g^{-1} . Atendendo a que o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 só possui 50 % de Basic Blue 41 (Anexo B), cuja massa molecular é conhecida (Tabela 6.1), verifica-se que a capacidade adsorção obtida corresponderá a 76 % da capacidade de permuta catiónica da argila.

Sabendo que parte da capacidade de troca catiónica está relacionada com os sítios carregados negativamente devido às substituições isomórficas e que a carga desses sítios é independente do pH, pode-se deduzir que a sorção ocorre principalmente nos sítios dos catiões de permuta, devendo-se à carga permanente das partículas. A capacidade de sorção poderá aumentar acentuadamente operando a um pH superior ao PCPZ.

7.4.1.2. Influência da Temperatura

A influência da temperatura na adsorção foi estudada para uma concentração de corante inicial aproximadamente igual a 100 mg L^{-1} , uma dose de Esmegel de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e um pH inicial de 6,5. As respectivas curvas cinéticas são representadas na Figura 7.22.

Aumentando a temperatura de 20 para $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a capacidade de adsorção ao fim de 2 h de contacto aumenta de 454 para 490 mg g^{-1} . Não se verifica apenas um aumento da capacidade de adsorção, mas também da velocidade inicial, representada pelo parâmetro α da equação de Elovich (Tabela 7.12).

A mesma relação entre a temperatura e a capacidade de adsorção também foi detectada para a adsorção do corante Basic Blue 69 em madeira e em turfa, para temperaturas entre 18 e $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ho *et al.*, 1998^b e 1998^c), de Amarelo Astrazon 7GL (corante básico) em carvão activado preparado a partir de caroço de damasco, para temperaturas entre 25 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Demirbas *et al.*, 2008) e de Azul de Metileno (corante básico) em argila activada saturada para temperaturas entre 15 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$ (Weng *et al.*, 2007).

As características endotérmicas do processo evidenciam que a adsorção ocorre quimicamente uma vez que a quimissorção envolve a captação de energia pelas moléculas de adsorvato para conseguirem interagir com os sítios activos da superfície do adsorvente e estabelecer ligações químicas relativamente fortes. Como a adsorção química é frequentemente irreversível a quantidade de corante adsorvida aumenta com o aumento da temperatura devido à diminuição da etapa de dessorção (Zohra

et al., 2007). Por outro lado, como referido na Secção 4.2.5, o aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade da solução e à dilatação dos poros do adsorvente provocando o aumento da velocidade de difusão e uma maior penetração das moléculas de corante.

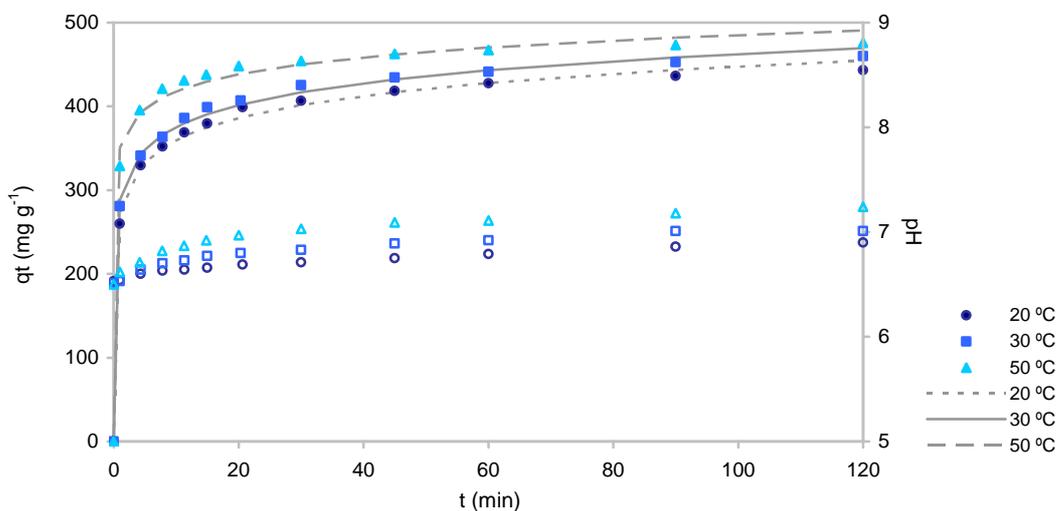


Figura 7.22 Efeito da temperatura na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH)

De acordo com Juang *et al.* (1997), que seguiram o trabalho de Boyd e Soldano (1953), o valor da energia de activação, E_a , determinada a partir do parâmetro α da equação de Elovich, pode ser um indicador do mecanismo num processo de permuta iónica. A classificação apresentada na Tabela 7.15 tem sido utilizada para relacionar E_a com o passo limitante da velocidade de adsorção.

Tabela 7.15 Correspondência entre a E_a e o passo limitante da velocidade num processo de adsorção (Juang *et al.*, 1996)

Passo limitante da velocidade de adsorção	E_a (kcal mol ⁻¹)
difusão interparticular	< 4
difusão intraparticular	5 – 9
reação química	> 12

A energia de activação aparente pode ser calculada recorrendo à equação de Arrhenius que relaciona a constante de velocidade de uma reacção ou, neste caso, de adsorção com a temperatura:

$$k_{ads} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [7.3]$$

onde k_{ads} é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}), A é o factor pré-exponencial independente da temperatura (min^{-1}), E_a é a energia de activação aparente (cal mol^{-1}), R é a constante dos gases perfeitos ($\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K).

Linearizando a equação 7.3 vem:

$$\ln k_{ads} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad [7.4]$$

Representando graficamente $\ln k_{ads}$ em função de $1/T$ é possível determinar a energia de activação que caracteriza um dado sistema de adsorção.

Aplicando a Equação 7.4, fazendo $k_{ads} = \alpha$ (Juang *et al.*, 1996), aos resultados dos ensaios cinéticos representados na Figura 7.22 (Tabela 7.12), obtém-se uma energia de activação aparente de 30 kcal mol^{-1} (Anexo D). Nestas condições, o passo limitante na velocidade de adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel parece ser a reacção química. Dado que se seleccionaram apenas três temperaturas, o resultado obtido deve ser considerado como indicativo.

7.4.1.3. Efeito da Concentração Inicial de Adsorvato

Os resultados experimentais da adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para várias concentrações iniciais de corante estão representados na Figura 7.23. A capacidade de adsorção, no fim das 2 h de contacto, aumentou de 454 para 518 mg g^{-1} com o aumento da concentração inicial de corante de 100 para 180 mg L^{-1} .

Comportamentos semelhantes foram detectados por Ho *et al.* (1998^b e 1998^c) para a adsorção do corante Basic Blue 69 em madeira e em turfa, por Kannan *et al.* (2001) para a adsorção de Azul de Metileno (corante básico) em vários tipos de carvão activado e por Demirbas *et al.* (2008) para a adsorção de Amarelo Astrazon 7GL (corante básico) em carvão activado preparado a partir de caroço de damasco.

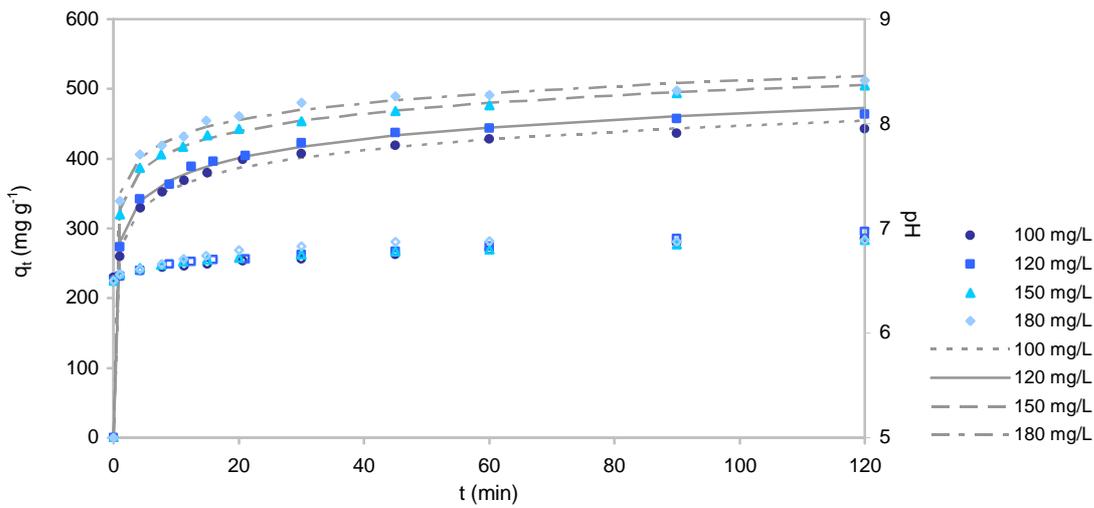


Figura 7.23 Efeito de C_0 na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 20 °C e com pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲◆ - q_t ; ○□△◇ - pH)

7.4.1.4. Influência do Auxiliar de Tingimento

O produto Sera Sperse M-IW foi adicionado a uma solução de aproximadamente 100 mg L⁻¹ de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para verificar o efeito da sua presença na adsorção do corante pela argila Esmegel. Como se conclui a partir das curvas representadas na Figura 7.24, a presença deste produto afecta negativamente a adsorção do corante, o que já tinha sido verificado nos estudos de equilíbrio.

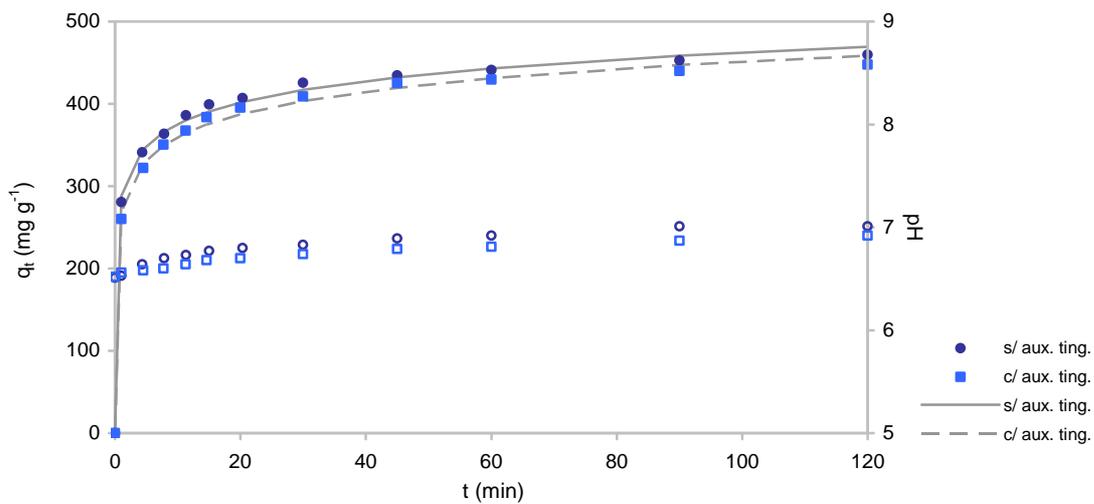


Figura 7.24 Efeito de Sera Sperse M-IW na adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel a 30 °C com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■ - q_t ; ○□ - pH)

No entanto, a influência é pouco significativa dado que, ao fim das 2 h, reduz em apenas 2,3 % a quantidade de corante adsorvida na ausência do produto.

Geada (2006), que estudou o efeito do Sera Sperse M-IW, juntamente com outros produtos auxiliares na adsorção de Azul-Escuro Astrazon 2RN, em caule de milho, detectou o mesmo tipo de influência. De acordo com a autora, a adsorção é desfavorecida porque os sítios activos da superfície do adsorvente são ocupados pelas moléculas de elevada dimensão dos referidos produtos que, além disso, também obstruem os locais de adsorção disponíveis, dificultando o acesso às moléculas de corante.

7.4.2. ESCARLATE SIRIUS K-CF

Tal como para o corante azul, optou-se por interromper os ensaios cinéticos antes de se atingir o equilíbrio. Neste caso, os ensaios foram realizados até às 15 h de contacto com a argila.

Nas tabelas que se seguem (Tabela 7.16 à Tabela 7.19) são apresentados os parâmetros dos vários modelos utilizados para cada um dos ensaios realizados, excepto para aquele em que à solução de corante foram adicionados os auxiliares de tingimento. Para o ajuste ao modelo de difusão intraparticular só se utilizaram os resultados obtidos entre os 2 e os 240 min.

Na Figura 7.25, onde são apresentados os ajustes ao modelo de difusão intraparticular, é possível detectar duas zonas lineares. A primeira zona, relativa à difusão do adsorvato através da camada laminar e à sua adsorção superficial, não está visível, pelo que se conclui que é muito rápida e que termina antes dos 2 minutos. A fase de equilíbrio inicia-se após os 240 min.

Tabela 7.16 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-primeira ordem para adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	$k_1 \times 10^2$ (min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
s/ correcção	20	100	1,3 \pm 0,1	46 \pm 1
6,5	20	100	1,1 \pm 0,1	45 \pm 1
8,0	20	100	1,0 \pm 0,1	44 \pm 1
6,5	30	100	1,9 \pm 0,2	44 \pm 1
6,5	50	100	5 \pm 1	34 \pm 1
6,5	20	120	0,9 \pm 0,1	54 \pm 2
6,5	20	150	0,77 \pm 0,09	59 \pm 2
6,5	20	180	0,68 \pm 0,07	65 \pm 3

* concentração aproximada

Tabela 7.17 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de pseudo-segunda ordem para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	$k_2 \times 10^4$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
s/ correcção	20	100	3,3 \pm 0,3	51 \pm 1	0,9 \pm 0,1
6,5	20	100	2,7 \pm 0,3	52 \pm 1	0,72 \pm 0,09
8,0	20	100	2,6 \pm 0,3	51 \pm 2	0,7 \pm 0,1
6,5	30	100	5,5 \pm 0,6	49 \pm 1	1,3 \pm 0,2
6,5	50	100	20 \pm 4	36 \pm 1	2,7 \pm 0,6
6,5	20	120	1,8 \pm 0,2	62 \pm 2	0,7 \pm 0,1
6,5	20	150	1,3 \pm 0,2	69 \pm 3	0,6 \pm 0,1
6,5	20	180	1,0 \pm 0,1	78 \pm 3	0,6 \pm 0,1

* concentração aproximada

Tabela 7.18 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de Elovich para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$\beta \times 10^2$ (g mg ⁻¹)
s/ correcção	20	100	2,0 \pm 0,4	10,0 \pm 0,7
6,5	20	100	1,5 \pm 0,2	9,5 \pm 0,6
8,0	20	100	1,4 \pm 0,2	9,6 \pm 0,6
6,5	30	100	4 \pm 1	12,0 \pm 0,8
6,5	50	100	22 \pm 3	20,7 \pm 0,5
6,5	20	120	1,4 \pm 0,2	7,6 \pm 0,4
6,5	20	150	1,1 \pm 0,1	6,5 \pm 0,4
6,5	20	180	0,98 \pm 0,09	5,4 \pm 0,3

* concentração aproximada

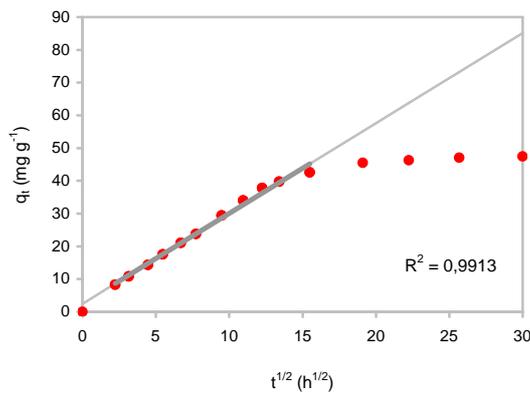
Tabela 7.19 Parâmetros (\pm erro padrão) do modelo de difusão intraparticular para adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	k_i (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	I (mg g ⁻¹)
s/ correcção	20	100	2,76 \pm 0,09	2,5 \pm 0,8
6,5	20	100	2,65 \pm 0,06	1,5 \pm 0,5
8,0	20	100	2,49 \pm 0,05	2,0 \pm 0,5
6,5	30	100	2,6 \pm 0,1	6 \pm 1
6,5	50	100	1,5 \pm 0,1	14 \pm 1
6,5	20	120	2,80 \pm 0,05	2,4 \pm 0,5
6,5	20	150	2,78 \pm 0,06	3,2 \pm 0,6
6,5	20	180	3,12 \pm 0,06	1,1 \pm 0,6

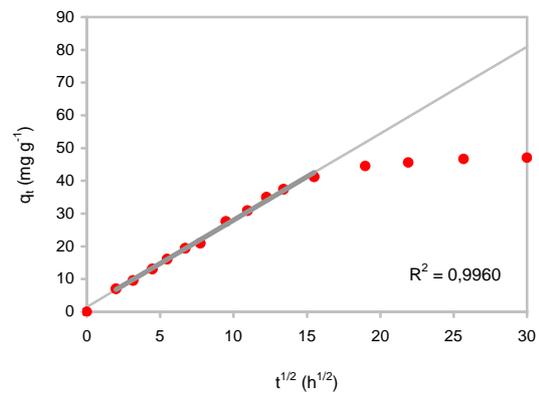
* concentração aproximada

Para os ensaios a temperaturas mais elevadas (30 e 50 °C), o intervalo escolhido para o ajuste não é o que origina o maior coeficiente de determinação. Na realidade, a temperatura influencia a resistência à difusão do adsorvato tanto na camada laminar como no interior da partícula, pelo que os tempos das etapas de difusão do adsorvato até à superfície do adsorvente e adsorção nesta superfície e da difusão intraparticular, para estes ensaios, são diferentes. Considerando que nestes casos a terceira etapa, equivalente à fase de equilíbrio, se inicia mais cedo, o declive da recta de ajuste é maior e a ordenada na origem menor (I), o que equivale a uma camada laminar com menor espessura.

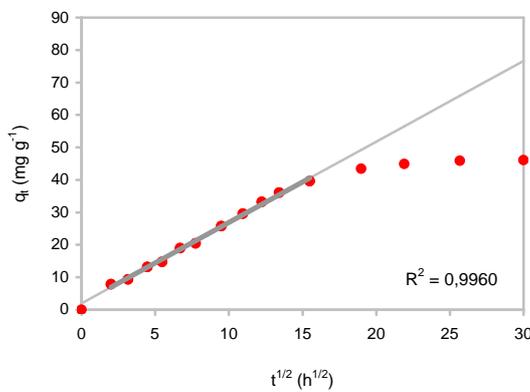
pH s/correção, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



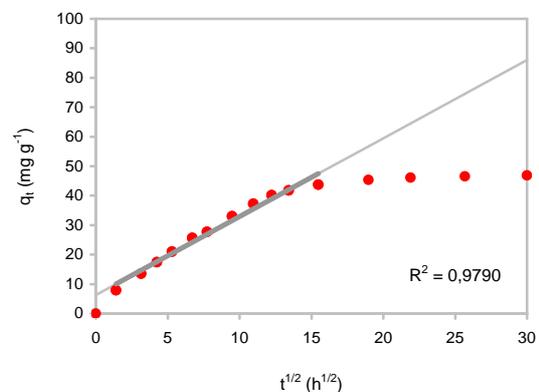
pH = 6,5, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



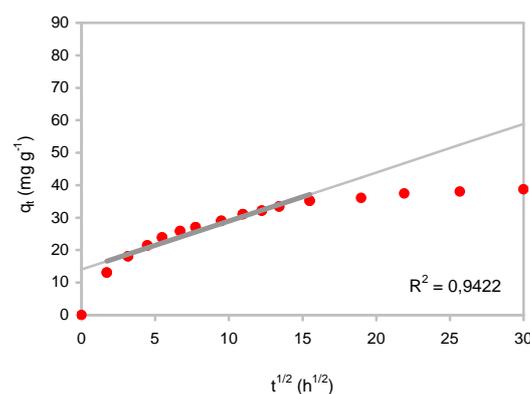
pH = 8,0, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 30\text{ °C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 50\text{ °C}$, $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 120\text{ mg L}^{-1}$

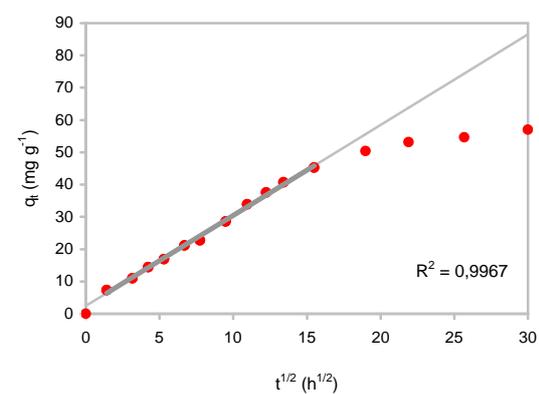
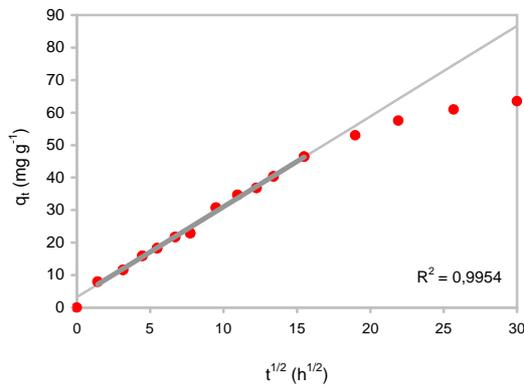


Figura 7.25 Cinética de difusão intraparticular de Escarlata Sirius K-CF na argila Esmegel

pH = 6,5, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 150\text{ mg L}^{-1}$



pH = 6,5, $T = 20\text{ °C}$, $C_0 \approx 180\text{ mg L}^{-1}$

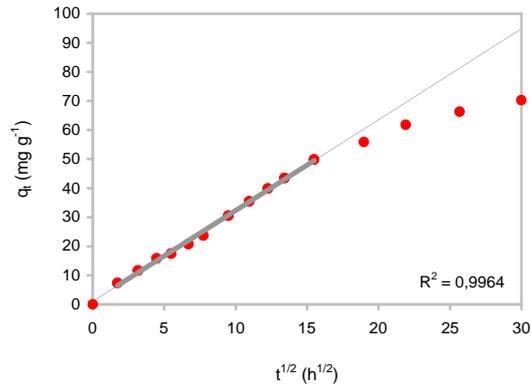


Figura 7.25 (cont.) Cinética de difusão intraparticular de Escarlate Sirius K-CF na argila Esmegel

Tal como para o corante azul, a difusão intraparticular está claramente envolvida no processo de adsorção mas não é o passo controlante ($I \neq 0$, Tabela 7.19).

Também neste caso, e apesar do corante directo ionizar em solução aquosa formando iões negativos dada a sua natureza aniónica (Tabela 6.1), considera-se que a reacção química pode estar envolvida no processo de adsorção. Assim, procurou determinar-se qual dos modelos cinéticos estudados que assumem a reacção química como etapa limitante, melhor se ajusta aos dados experimentais, a partir dos resultados das funções erro apresentados na Tabela 7.20.

Verifica-se que:

- O modelo de pseudo-primeira ordem nunca origina o melhor ajuste, seja qual for o parâmetro estatístico considerado;
- Para quatro ensaios, R^2 e s^2 dão melhores resultados para o modelo de pseudo-segunda ordem enquanto que χ^2 e PDPM dão melhores resultados para o modelo de Elovich;
- Para um ensaio, R^2 dá melhor resultado para o modelo de pseudo-segunda ordem enquanto que s^2 , χ^2 e PDPM dão melhores resultados para o modelo de Elovich;
- Para três ensaios todos os parâmetros apresentam melhores resultados para o modelo de Elovich.

A situação descrita no segundo dos quatro pontos anteriores deve-se ao facto do modelo de Elovich ajustar melhor os pontos experimentais do que o modelo de pseudo-segunda ordem na zona inicial da curva, pois os primeiros pontos têm um maior peso na determinação dos parâmetros χ^2 e PDPM (Anexo F).

Tabela 7.20 Parâmetros estatísticos dos ajustes realizados para cada ensaio experimental com o corante Escarlata Sirius K-CF e a argila Esmegel

	Modelo	R^2	s^2	χ^2	PDPM
pH s/correção $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9841	7,108	17,33	23,46
	Pseudo-segunda ordem	0,9898	3,235	6,330	16,38
	Elovich	0,9762	6,269	2,713	8,968
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9848	7,027	21,48	25,92
	Pseudo-segunda ordem	0,9895	3,486	9,201	19,46
	Elovich	0,9797	5,316	3,092	11,29
pH = 8,0 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9814	8,361	29,92	27,59
	Pseudo-segunda ordem	0,9865	4,411	14,18	21,49
	Elovich	0,9801	4,944	4,343	13,57
pH = 6,5 $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9737	10,27	31,07	25,74
	Pseudo-segunda ordem	0,9874	4,020	12,96	19,59
	Elovich	0,9735	6,531	3,076	10,19
pH = 6,5 $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 100\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,8820	16,75	22,52	21,61
	Pseudo-segunda ordem	0,9500	6,604	7,987	14,82
	Elovich	0,9958	0,4934	0,2060	2,165
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 120\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9798	13,62	59,11	31,66
	Pseudo-segunda ordem	0,9870	6,950	32,71	26,32
	Elovich	0,9864	5,151	11,31	19,14
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 150\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9733	20,54	78,38	33,59
	Pseudo-segunda ordem	0,9833	10,70	45,81	28,41
	Elovich	0,9892	5,216	17,65	21,44
pH = 6,5 $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ $C_0 \approx 180\text{ mg L}^{-1}$	Pseudo-primeira ordem	0,9807	18,27	51,30	32,16
	Pseudo-segunda ordem	0,9886	9,185	28,96	27,03
	Elovich	0,9923	4,595	10,84	19,88

Descartando o modelo de pseudo-primeira ordem, optou-se por aplicar o Teste F aos restantes dois modelos. Na Tabela 7.21 estão registados os valores de F_{calc} obtidos a partir das variâncias indicadas na Tabela 7.20.

De acordo com o Teste F, em sete dos oito ensaios, os dois modelos não diferem para um nível de significância de 0,05. No entanto, num dos ensaios, o modelo de Elovich é estatisticamente melhor, razão pela qual foi o modelo escolhido para representar a cinética de adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel.

Tabela 7.21 Aplicação do Teste F (nível de confiança de 95%) para comparação dos modelos pseudo-segunda ordem e Elovich na adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel

pH	T (°C)	C_0^* (mg L ⁻¹)	F_{calc}	$F_{\alpha=0,05}$
s/ correcção	20	100	1,938	2,403
6,5	20	100	1,525	2,403
8,0	20	100	1,121	2,403
6,5	30	100	1,625	2,403
6,5	50	100	13,38	2,403
6,5	20	120	1,349	2,403
6,5	20	150	2,052	2,403
6,5	20	180	1,999	2,403

* concentração aproximada

A avaliação do efeito do pH inicial, da temperatura, da concentração inicial de adsorbato e dos auxiliares de tingimento, apresentada a seguir, foi baseada nos ajustes dos resultados pelo modelo de Elovich. Juntamente com as curvas de cinética está também representada a evolução temporal do pH. As representações dos ajustes pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem estão incluídas no Anexo D.

7.4.2.1. Influência do pH Inicial

Foram realizados três ensaios a 20 °C, utilizando uma concentração inicial de corante de aproximadamente 100 mg L⁻¹ e uma dose de Esmegel de 2 g L⁻¹, para determinar o efeito do pH inicial, fixado em 5,8 (sem correcção), 6,5 e 8,0. Os resultados são apresentados graficamente na Figura 7.26.

Como já se tinha apurado nos estudos de equilíbrio, o pH inicial não exerce influência na capacidade de adsorção, pelo menos na gama estudada (5,8 – 8,0). Considerando os erros inerentes, verifica-se pelos valores dos parâmetros do modelo de Elovich (Tabela 7.18), que as curvas cinéticas podem considerar-se iguais. Chama-se a atenção para o facto de, neste caso, em que a dosagem de Esmegel é 2 g L⁻¹, o pH ao fim das 15 h de contacto tender sempre para um valor próximo de 8, independentemente do pH inicial da solução de corante.

Atendendo à análise realizada na Secção 7.4.1.1, considerando a gama de pH estudada, era de esperar que a variação de pH não afectasse a adsorção. A grande diferença relativamente ao processo de adsorção descrito para o sistema Azul Astrazon FGGL 300 % 03/Esmegel, relacionada com a natureza aniónica do corante Escarlata Sirius K-CF em solução aquosa, é que a adsorção é favorecida por valores de pH < PCPZ.

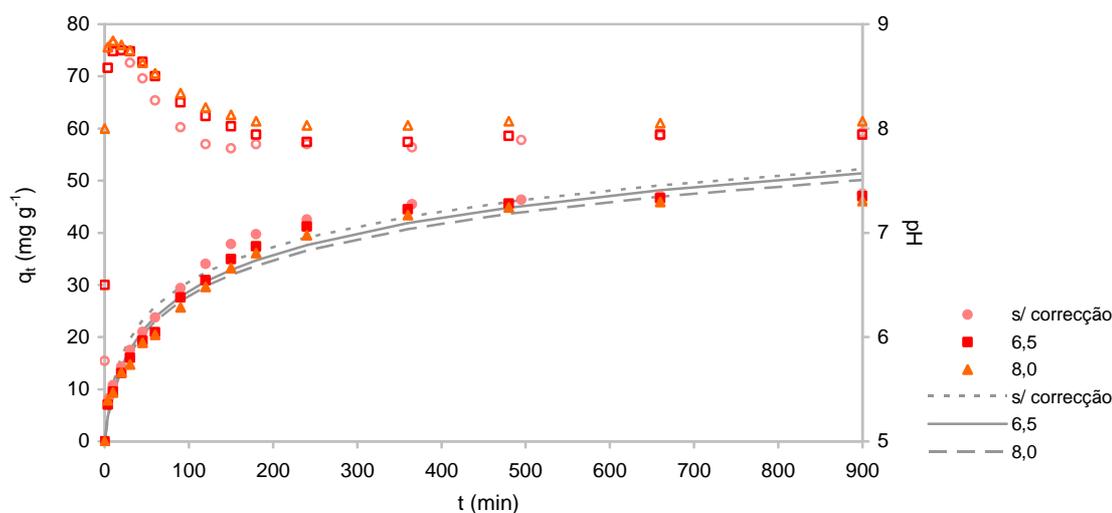


Figura 7.26 Efeito do pH inicial na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 20 °C e com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH)

7.4.2.2. Influência da Temperatura

O efeito da temperatura foi verificado através da realização de três ensaios a pH 6,5, para uma concentração inicial de corante de aproximadamente 100 mg L^{-1} e uma dose de Esmegel de 2 g L^{-1} . A temperatura foi fixada em 20, 30 e 50 °C. Os resultados estão representados na Figura 7.27, mostrando que a capacidade de adsorção é claramente dependente da temperatura, na gama analisada.

Analisando apenas as curvas cinéticas referentes a 20 e a 30 °C, pode dizer-se que, durante grande parte do ensaio, a capacidade de adsorção é maior para a temperatura mais elevada. O mesmo acontece com a velocidade inicial, representada por α (Tabela 7.18). No entanto, na aproximação ao equilíbrio, as duas curvas sobrepõem-se. Para estas temperaturas, como já se concluiu na Secção 7.3.2.2.2, este factor não influencia na capacidade de adsorção no equilíbrio.

Aumentando a temperatura para 50 °C, a capacidade de adsorção ao fim de 15 h de contacto diminuiu significativamente (cerca de 22 %). No entanto, α é maior (Tabela 7.18), ou seja, para pequenos tempos de contacto, a adsorção é favorecida pela temperatura mais elevada.

Este efeito pode ser explicado, por um lado, pela redução da viscosidade da solução, aumentando a velocidade de difusão das moléculas de corante através da camada laminar e dentro dos poros e, por outro, pelo aumento da tendência de escape das moléculas de corante da superfície da argila, sugerindo que o mecanismo de adsorção associado à remoção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel pode envolver um processo físico.

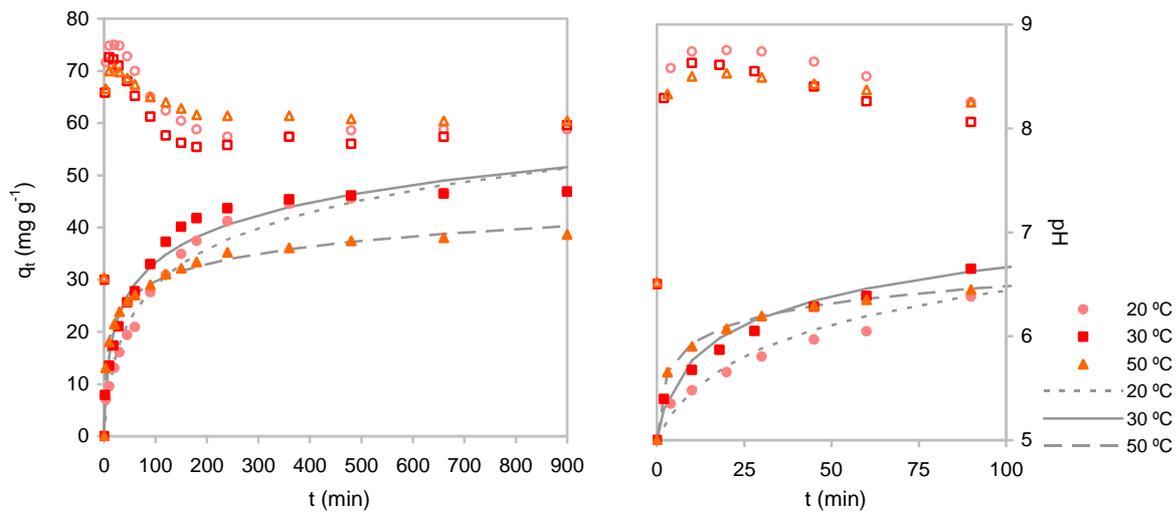


Figura 7.27 Efeito da temperatura na adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel com $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲ - q_t ; ○□△ - pH)

O mesmo tipo de comportamento perante o aumento da temperatura foi detectado para a adsorção do corante Acid Blue 25 em madeira e em turfa para temperaturas entre 18 e 80 °C (Ho *et al.*, 1998^b e 1998^c).

Aplicando a Equação 7.4, fazendo $k_{ads} = \alpha$ (Juang *et al.*, 1996), aos resultados dos ensaios cinéticos representados na Figura 7.27 (Tabela 7.18), obtém-se uma energia de activação aparente de 17 kcal mol⁻¹ (Anexo D), o que poderá sugerir que a reacção química é o passo limitante na velocidade de adsorção. No entanto, como se seleccionaram apenas três temperaturas, o resultado obtido deve ser considerado apenas como indicativo.

Atendendo ao referido, provavelmente, ocorrem os dois fenómenos: físico e químico.

7.4.2.3. Efeito da Concentração Inicial de Adsorvato

Os resultados experimentais da adsorção de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel para várias concentrações iniciais de corante estão representados na Figura 7.28. Com o aumento da concentração inicial de corante de 100 para 180 mg L⁻¹, a capacidade de adsorção, no fim das 15 h de contacto, aumentou de 51 para 71 mg g⁻¹. Contrariamente ao que aconteceu com o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03, a velocidade inicial não é significativamente afectada pela concentração.

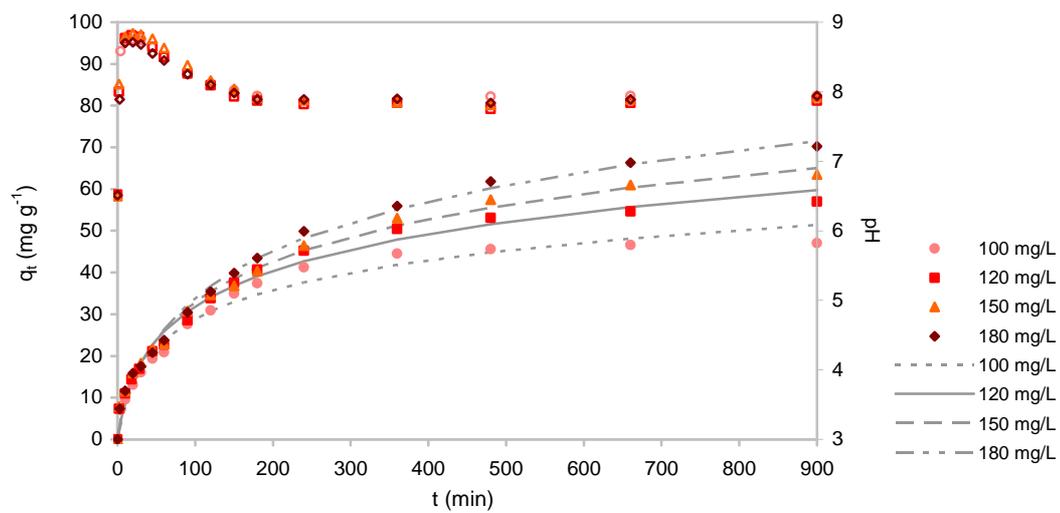


Figura 7.28 Efeito de C_0 na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 20 °C e com pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■▲◆ - q_t ; ○□△◇ - pH)

7.4.2.4. Influência dos Auxiliares de Tingimento

Foram adicionados quatro produtos (Secção 6.2.4.2) como auxiliares de tingimento a uma solução de aproximadamente 100 mg L⁻¹ de Escarlata Sirius K-CF para determinar a sua influência na adsorção do corante pela argila Esmegel.

Tal como já se tinha apurado nos estudos de equilíbrio e se pode verificar na Figura 7.29, a adsorção do corante vermelho é muito prejudicada pela presença dos auxiliares de tingimento.

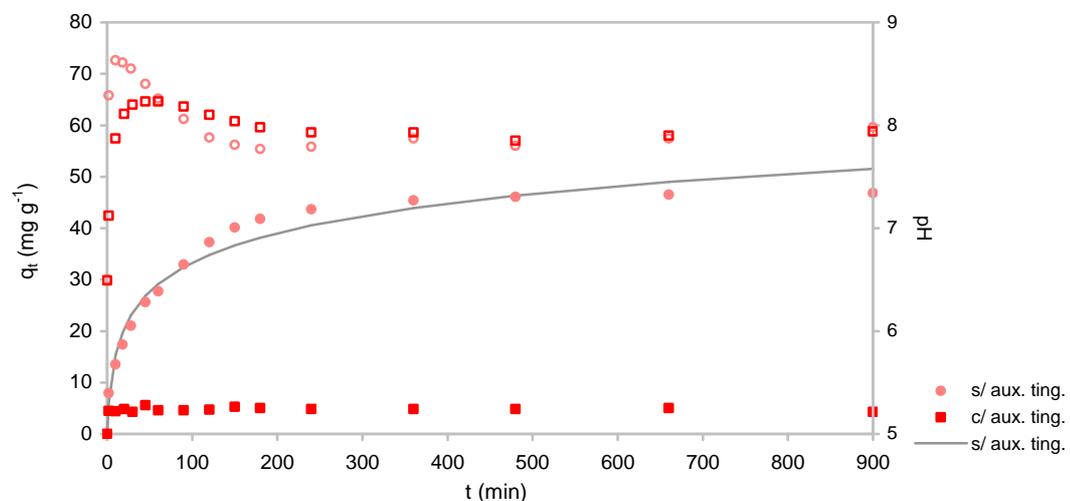


Figura 7.29 Efeito dos auxiliares de tingimento na adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel a 30 °C com $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹ e pH inicial de 6,5: dados experimentais, ajuste pelo modelo de Elovich e evolução do pH da solução (●■ - q_t ; ○□ - pH)

Ao fim das 15 h de tempo de contacto a quantidade de corante adsorvida é apenas cerca de 9 % da adsorvida na ausência dos produtos. Como a reduzida quantidade de corante é removida antes de 2 min de tempo de contacto, não foi possível ajustar um modelo cinético aos resultados.

7.5. INFLUÊNCIA DOS AUXILIARES DE TINGIMENTO NA ADSORÇÃO DOS CORANTES

7.5.1. AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Quando o corante é o único soluto, ao fim de 2 h de contacto com a argila Esmegel, ele está praticamente todo adsorvido, restando apenas cerca de 5 % em solução. Quando existe também Sera Sperse M-IW, ao fim do mesmo tempo permanecem em solução cerca de 7 % do corante inicial e cerca de 97 % do auxiliar de tingimento inicial.

Como já se tinha concluído, o auxiliar de tingimento Sera Sperse M-IW, cuja natureza é não iónica, não tem praticamente influência na adsorção do corante azul.

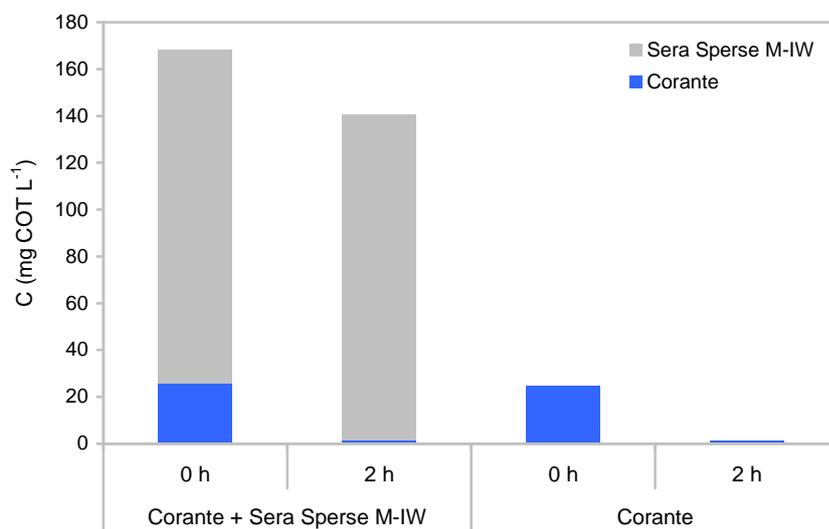


Figura 7.30 Comparação entre as concentrações de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e do respectivo auxiliar de tingimento (expressas em COT) antes de adicionar Esmegel e após 2 horas de contacto ($T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial = 6,5, C_0 de corante $\approx 100\text{ mg L}^{-1}$)

7.5.2. ESCARLATE SIRIUS K-CF

Ao fim de 15 h em contacto com a argila Esmegel, sendo o corante o único soluto, a solução continha cerca de 30 % da sua concentração inicial de Escarlata Sirius K-CF (70 % de remoção). Na presença dos quatro produtos, a redução da concentração de corante ficou apenas pelos 3 %, mas a concentração dos auxiliares diminuiu cerca de 53 %.

Analisando o efeito de cada produto individualmente, verifica-se uma remoção de cerca de 63 % de Sera Wet C-AS e 18 % de corante, cerca de 25 % de Sera Lube M-AC e 70 % de corante e cerca de 19 % de Sera Quest M-PP e 37 % de corante

Dada a sua natureza inorgânica, não foi possível quantificar a adsorção do cloreto de sódio através da análise do carbono orgânico total, no entanto, a remoção de corante foi de cerca de 53%, ou seja, o cloreto de sódio prejudica a adsorção.

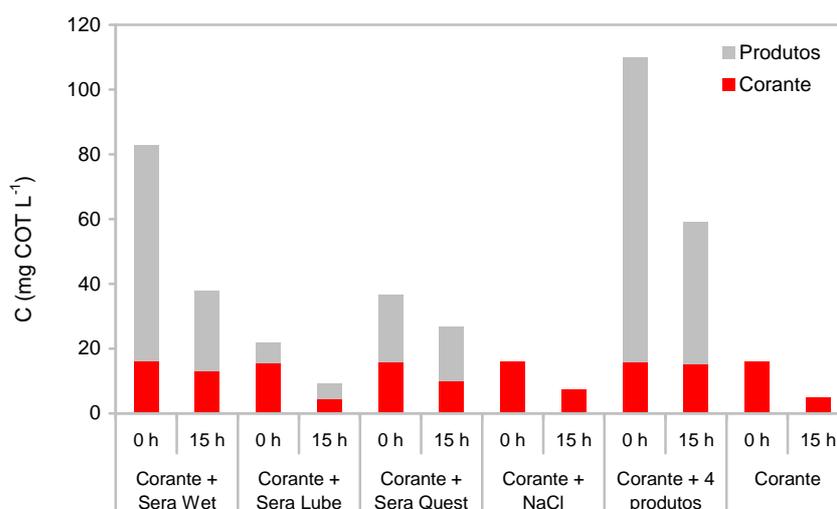


Figura 7.31 Comparação entre as concentrações de Escarlata Sirius K-CF e dos respectivos auxiliares de tingimento (expressas em COT), em conjunto e individualmente, antes de adicionar Esmegel e após 15 horas de contacto ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial = 6,5, C_0 de corante $\approx 100\text{ mg L}^{-1}$)

Os auxiliares de tingimento que interferem de forma mais negativa na adsorção do corante são o Sera Wet C-AS e o Sera Quest M-PP, sendo que o efeito do primeiro é mais significativo. Este comportamento pode estar relacionado com o facto de ambos os produtos serem aniónicos (Anexo B), tal como o corante em estudo, e competirem pelos mesmos sítios activos da superfície da argila. O Sera Lube M-AC, apesar de também ser removido, não interfere na adsorção do corante vermelho.

Comparando os resultados obtidos nos ensaios realizados especificamente para determinar a influência dos auxiliares de tingimento na adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF (só corante e corante com

todos os produtos) com os ensaios cinéticos realizadas nas mesmas condições de temperatura, pH e concentração inicial (Anexo D), verifica-se que a eficiência de remoção é menor para os primeiros. No entanto, atendendo à isotérmicas de equilíbrio, é a esperada. O desfasamento encontrado pode dever-se ao facto de não se ter conseguido estabelecer as mesmas condições de agitação nos goblés de 800 ml (ensaios cinéticos) e nos matrizes de 100 ml.

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

8.1. CONCLUSÕES

Este trabalho pretende ser um contributo para a remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando adsorventes inorgânicos de origem natural, em particular uma argila designada comercialmente por Esmegel. A partir da caracterização dos materiais e da realização de ensaios de equilíbrio e cinéticos, concluiu-se fundamentalmente o seguinte:

- Dos três materiais inorgânicos naturais testados (Esmegel, Filtralite[®] e talco) apenas a argila Esmegel foi considerada como possível adsorvente.
- A argila Esmegel é constituída por partículas com um diâmetro esférico equivalente médio de 1,94 μm (gama 0,35 – 4,5 μm), contendo uma grande fracção de macroporos e uma porosidade total de 63,7 %, sendo constituída essencialmente por silício e magnésio organizados sob a forma de sepiolite.
- Pelo método “*batch equilibrium*” determinou-se o PCPZ da argila Esmegel como estando entre 8 e 9. No entanto, por titulação potenciométrica obteve-se PCPZ = 7,5.
- Entre os vários corantes testados, os que apresentaram maior afinidade para a argila Esmegel foram o Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e o Escarlata Sirius K-CF.

- O tempo necessário para os sistemas corante/adsorvente atingirem o equilíbrio foi de 48 h para o Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e de 72 h para o Escarlate Sirius K-CF.
- As isotérmicas de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Freundlich e Langmuir sendo que, para o corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 o melhor ajuste foi conseguido com o primeiro modelo enquanto que para o corante Escarlate Sirius K-CF o segundo proporcionou melhores resultados.
- A capacidade máxima de adsorção (q_m), segundo o modelo de Langmuir, do corante Escarlate Sirius K-CF, a 20 °C e pH 6,5, é 60 mg g⁻¹.
- O pH inicial, nas gamas 6,0 – 7,5 e 6,0 – 6,5, não tem influência nas isotérmicas de equilíbrio do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 e 30 °C, respectivamente.
- O pH inicial, na gama 6,5 – 7,5, não tem influência nas isotérmicas de equilíbrio do corante Escarlate Sirius K-CF a 20 °C.
- A capacidade de adsorção no equilíbrio aumenta com a temperatura para o sistema Azul Astrazon FGGL 300 % 03/Esmegel, entre 20 e 30 °C.
- Temperaturas entre 20 e 30 °C não interferem na capacidade de adsorção no equilíbrio do corante Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel.
- A adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 é ligeiramente prejudicada pela presença do auxiliar de tingimento Sera Spense M-IW.
- A presença combinada dos auxiliares de tingimento Sera Wet C-AS, Sera Lube M-AC, Sera Quest M-PP e NaCl interfere negativamente, de forma acentuada, na adsorção de Escarlate Sirius K-CF.
- Os resultados experimentais dos ensaios cinéticos foram ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intraparticular.
- A difusão intraparticular está envolvida nos processos de adsorção dos dois corantes, no entanto não é o passo controlante para nenhum deles.
- Com base nos parâmetros estatísticos utilizados, concluiu-se que a adsorção de cada um dos corantes pela argila Esmegel é melhor representada por uma cinética de Elovich.
- O pH inicial, entre 4,8 e 8,0, não afecta a velocidade de adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 e, entre 5,8 e 8,0, a de Escarlate Sirius K-CF.

- Caso o pH dos ensaios se tivesse mantido constante, considerando os grupos silanol como um dos sítios activos da superfície da argila Esmegel, a adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 seria favorecida por valores de pH da solução superiores ao PCPZ enquanto que a adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF seria favorecida por valores de pH da solução inferiores ao PCPZ. Prevê-se, assim, que trabalhando a valores de pH superiores aos utilizados, a capacidade de adsorção de corante azul pela argila Esmegel iria aumentar e a de corante vermelho iria diminuir.
- A capacidade de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel é cerca de 10 vezes superior à do corante vermelho porque, para o primeiro, a adsorção também ocorre nos sítios dos catiões de permuta, carregados negativamente devido às substituições isomórficas.
- O aumento da temperatura, na gama 20 – 50 °C, influencia positivamente a velocidade inicial de adsorção dos dois corantes estudados.
- Para o corante Escarlate Sirius K-CF, a 50 °C, a capacidade de adsorção, ao fim de 15 h de tempo de contacto, é menor do que a 20 e a 30 °C.
- A energia de activação, E_a , estimada a partir da velocidade inicial dos ensaios cinéticos realizados a 20, 30 e 50 °C, indicia que o passo limitante na velocidade de adsorção dos dois corantes é a reacção química.
- O aumento da concentração inicial de ambos os corantes conduz a um aumento da capacidade de adsorção no fim dos respectivos tempos de contacto. Para o corante azul regista-se também um aumento da velocidade inicial.

8.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes tópicos para desenvolvimento do trabalho realizado:

- Avaliação do efeito do pH na adsorção para valores superiores a 8.
- Repetição da determinação de PCPZ, uma vez que se obtiveram valores diferentes usando metodologias distintas.
- Realização de ensaios de dessorção e regeneração da argila Esmegel.

- Realização de estudos comparativos da capacidade de adsorção da argila Esmegel com adsorventes convencionais, nomeadamente carvão ativado.
- Análise do comportamento da argila Esmegel, enquanto adsorvente, perante corantes de outras classes.
- Estudo da adsorção de misturas de corantes.
- Verificar a aplicabilidade da argila Esmegel no tratamento terciário de efluentes industriais reais.
- Estudo económico da aplicabilidade da Argila Esmegel como adsorvente de corantes têxteis.
- Realização de ensaios de tratabilidade à escala laboratorial para determinar o melhor processo de aplicação/separação da argila Esmegel numa estação de tratamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM – Corantes e pigmentos. Página da Associação Brasileira da Indústria Química [on-line]. 2008. [citado em 2008-01-20]. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br>

ALKAN, M.; DERMIBAS, O.; ÇELIKÇAPA, S.; DOĞAN, M. – Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 116:1-2 (2004) 135-145

ALVAREZ, A.; SANTAREN, J. – Sepiolita: propiedades y aplicaciones. Folheto da Tolsa, S.A.

AMMANN, L. – *Cation exchange and adsorption on clays and clay minerals*. Tese de doutoramento em Ciências da Natureza. Faculdade de Matemática e Ciências Naturais Christian-Albrechts-Universität. Kiel (2003)

ARAÚJO M.; CASTRO E.M.M. – *Manual de Engenharia Têxtil*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1986)

ATP – Sector: caracterização. Página da Associação Têxtil e Vestuário de Portugal [on-line]. [citado em 2007-10-04]. Disponível em: <http://www.atp.pt/>

AVENA, M. J.; DE PAULI, C. P. – Proton adsorption and electrokinetics of an argentinean montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202:1 (1998) 195-204

BRÁS, I. P. L. – *Utilização de casca de pinheiro como adsorvente para remoção de pentaclorofenol de águas contaminadas*. Tese de doutoramento em Ciências de Engenharia. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2005)

BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. – Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115:3 (2008) 234-246

CHEN, W.; CANNON, F. S.; MENDEZ J. R. R. – Ammonia-tailoring of GAC to enhance perchlorate removal. I: Characterization of NH₃ thermally tailored GACs. *Carbon*, 43:3 (2005) 573-580

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY G. – Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35:3 (2001) 605-612

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; MCKAY G. – Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. *Separation and Purification Technology*, 19:1-2 (2000) 55-64

COOPER, P. – *Colour in Dyehouse Effluent*. West Yorkshire: Society of Dyers and Colourists (1995)

COSTA, A. M. A. – Mauveína, a cor que mudou o mundo!... *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 105 (2007) 31-35

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

DEGRÉMONT – *Water Treatment Handbook*. 6th ed. Paris: Lavoisier Publishing (1991)

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M.T. – Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. *Bioresource Technology*, 99:13 (2008) 5368-5373

DOĞAN, M.; ALKAN, M. – Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. *Chemosphere*, 50:4 (2003) 517-528

DOĞAN, M.; ALKAN, M.; TÜRKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. – Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 109:1-3 (2004) 141-148

ECKENFELDER, W. W. – *Industrial Water Pollution Control*. 2^a ed. New York: MacGraw-Hill (1989)

- EPA/310-R-97-009 – *EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of textile industry*. Washington DC: U. S. Environmental Protection Agency, USEPA (1997)
- EREN, E.; AFSIN, B. – Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, 73:2 (2007) 162-167
- FAHL, P.; VITOR, V.; JESUS, G. J.; CORSO, C. R. – Biossorção do Corante Azóico “Acid Yellow 25” por *Aspergillus Oryzae* Paramorfogénico. *Arq. Inst. Biol.*, 71 (2004) 143-145
- FERRAZ, A. I. O. F. – *Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crómio trivalente de soluções aquosas*. Tese de doutoramento em Engenharia Química e Biológica. Escola de Engenharia da Universidade do Minho (2007)
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. – *Catálise heterogénea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1989)
- FORGIARINI, E. – *Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima Horseradish Peroxidase (HRP)*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (2006)
- FREITAS, O. M. M. – *Remoção de corantes reactivos em efluentes têxteis simulados usando um adsorvente biológico*. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2000)
- FREUNDLICH, H. M. F. – Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57 (1906) 385-471
- GALAN, E. – Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, 31 (1996) 443-453
- GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E.; CABOT, P. L. – Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25:1 (2007) 19-41
- GEADA, O. M. R. N. D. – *Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho*. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2006)
- GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN A. – Adsorption kinetics of naphthalene onto organo-sepiolite from aqueous solutions. *Desalination*, 220:1-3 (2008) 96-107

- GOMES, C. S. F. – *Argilas: Aplicações na indústria*. Aveiro: Universidade (2002)
- GOMES, C. S. F. – *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian (1988)
- GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. – Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23:1 (2000) 71-78
- GURNHAM, C. F. – *Industrial Wastewater Control*. Academic Press, Inc. (1965)
- GURNHAM, C. F. – *Principles of Industrial Waste Treatment*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. (1955)
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76:4 (1998^a) 332-340
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – Batch Lead (II) Removal From Aqueous Solution by Peat: Equilibrium and Kinetics. *Process Safety and Environmental Protection*, 77:3 (1999^a) 165-173
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, 76:2 (1998^b) 183-191
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34:5 (1999^b) 451-465
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, 70:2 (1998^c) 115-124
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34:3 (2000) 735-742
- HO, Y. S.; MCKAY, G. – The sorption of lead (II) ions on peat. *Water Research*, 33:2 (1999^c) 578-584
- HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. – Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129:1-3 (2006) 137-142
- IAS – What is adsorption? Página da Internacional Adsorption Society [on-line]. Maio 2004. [citado em 2008-01-20]. Disponível em: <http://ias.vub.ac.be>
- INE – *Estatísticas das Empresas 2004*. Lisboa: Instituto Nacional de Estatística (2006)

INETI – *Guia Técnico: Sector Têxtil*. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (2000)

JIANG, Y.; SUN, Y.; LIU, H.; ZHU, F.; YIN, H. - Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂-ZnO. *Dyes and Pigments*, 78:1 (2008) 77-83

JUANG, R-S.; CHEN, M-L. – Application of the Elovich Equation to the Kinetics of Metal Sorption with Solvent-Impregnated Resins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36:3 (1997) 813-820

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. – Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51:1 (2001) 25-40

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P. – Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, 25:1 (2002) 78 – 82

LANGMUIR, I. – The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403

LAZAREVIĆ, S.; ČASTVAN, I. J.; JOVANOVIĆ, D.; MILONJIĆ, S.; JANAČKOVIĆ, D.; PETROVIĆ, R. – Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺ and Sr²⁺ ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science*, 37:1-2 (2007) 47-57

LIMA, A. L. – *Degradação de Corantes Têxteis por Bactérias*. Monografia do estágio em Ciências Biológicas. Centro Universitário da Fundação de Ensino Octávio Bastos. São João da Boa Vista (2004)

LÓPEZ, J. M. G. – *Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales*. Discurso de ingresso no acto de recepção solene. Academia de Ciências Exactas, Físicas, Químicas e Naturales de Zaragoza (2000)

LOW, M. J. D. – Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews*, 60 (1960) 267-312

MELO, J. S.; MELO, M. J.; CLARO A. – As moléculas da cor na arte e natureza. *Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 101 (2006) 44-55

METCALF & EDDY – *Wastewater Engineering: Treatment, disposal and reuse*. 3ª ed. New York: McGraw Hill (1991)

MORAIS, J. L. – Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese de doutoramento em Química. Universidade Federal do Paraná. Curitiba (2005)

MOURA, J. C. V. P. – Síntese de Corantes e Aplicação a Fibras Têxteis. Química - *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 89 (2003) 75-80

MOURA, M. J.; Figueiredo, M. M. – Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira *E. globulus*. *Silva Lusitana*, 10:2 (2002) 207-216

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. – Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova*, 23:6 (2000) 818-824

OGUZ, E.; KESKINLER, B. – Determination of adsorption capacity and thermodynamic parameters of the PAC used for bomaplex red CR-L dye removal. *Colloids and Surfaces*, 268:1-3 (2005) 124-130

OHLWEILER, O. A. – *Química analítica quantitativa*. 4.^a ed. Vol. 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, Lda. (1986)

OTURAN, M. A.; BRILLAS, E. – Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25 (2007) 1-18

ÖZCAN, A.; ÖNCÜ E. M.; ÖZCAN A. S. – Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, 129:1-3 (2006^a) 244-252

ÖZCAN, A.; ÖNCÜ E. M.; ÖZCAN A. S. – 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 (2006^b) 90-97

ÖZCAN, A. S.; ERDEM B.; ÖZCAN A. – Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids and Surfaces*, 266:1-3 (2005) 73-81

ÖZCAN, A. S.; ERDEM B.; ÖZCAN A. – Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280:1 (2004^a) 44-54

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN A. – Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276:1 (2004^b) 39-46

PINTO, D. – Apontamentos de Química Têxtil - Engenharia Química. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (1997/98)

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. – Arsenic removal from an aqueous solution by modified *A. niger* biomass: Batch kinetic and isotherm studies. *Journal of Hazardous Materials*, 150:3 (2008) 818-825

REBELO, F. M. R. – *Remoção de corantes têxteis usando resíduos industriais adsorventes naturais de baixo custo*. Porto. Tese de mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2000)

RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST J. R. – *Chemical Engineering*. 5^a ed. Oxford: Butterworth Heinemann (2002)

SANTOS, S. C. R.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R. – Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *Journal of Hazardous Materials*, 153:3 (2008) 999-1008

SCHROEDER, E. D. – *Water and Wastewater Treatment*. New York: MacGraw-Hill (1977)

SDC – Colour Museum. Página da Society of Dyers and Colourists [on line]. 2005 [citado em 2007-10-28]. Disponível em: <http://www.colour-experience.org>

SHEN, J.; EBNER A. D.; RITTER, J.A. – Points of Zero Charge and Intrinsic Equilibrium Constants of Silica–Magnetite Composite Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 214:2 (1999) 333-343

SMIČIKLAS, I. D.; MILONJIĆ, S. K.; PFENDT, P.; RAIČEVIĆ, S. – The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite. *Separation and Purification Technology*, 18:3 (2000) 185-194

SOARES, J. L. – *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. Tese de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis (1998)

STUMM, W; MORGAN, J. J. – *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC (1996)

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAM, P.; BASKARALINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S. – Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Red 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. *Journal of Hazardous Materials*, 158:1 (2008) 142-150

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN B. – *Adsorption Technology and Design*. Oxford: Butterworth Heinemann (1998)

TREYBAL, R. E. – *Mass-transfer operations*. 3^a ed. New York: MacGraw-Hill (1980)

VALDERRAMA, C.; CORTINA, J. L.; FARRAN, A.; GAMISANS, X.; HERAS, F. X. - Evaluation of hyper-cross-linked polymeric sorbents (Macronet MN200 and MN300) on dye (Acid red 14) removal process. *Reactive and Functional Polymers*, 68:3 (2008) 679-691

VASCONCELOS, E. – *Análise da indústria têxtil e do vestuário*. Página da Edit Value [on-line]. Outubro 2006 [citado em 4-11-2007]. Disponível em: <http://www.editvalue.com/default.asp?inc=publicacoes>

WEBER, W. J.; ASCE, A. M.; MORRIS, J. C. – Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 3483 (1963) 31-59

WENG, C.-H.; PAN, Y.-F. – Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash. *Colloids and Surfaces*, 274:1-3 (2006) 154-162

WENG, C.-H.; PAN, Y.-F. – Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *Journal of Hazardous Materials*, 144:1-2 (2007) 355-362

WU, F.-C.; TSENG, R.-L. – High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152:3 (2008) 1256-1267

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P.A. – O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, 29:174 (2001) 61-64

ZHU, M.-X.; LEE, L.; WANG, H.-H.; WANG, Z. – Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. *Journal of Hazardous Materials*, 149:3 (2007) 735-741

ZOHRA, B.; AICHA, K.; FATIMA, S.; NOURREDINE, B.; ZOUBIR, D. – Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*, 136:2-3 (2007) 295-305

ANEXO A
EFLUENTES TÊXTEIS

Tabela A.1 Estimativa dos efluentes líquidos gerados no subsector de processamento da lã (INETI, 2000)

Operação		Efluentes gerados	Quantidade	
			%	m ³ ton ⁻¹ *
Lavagem de lã		Água residual com pH básico contaminada com detergentes, solventes orgânicos e detritos orgânicos	15,16	35
Preparação para tingimento	Carbonização	Água residual com ácido	0,04	2
	Fixação	Água residual ácida ou básica	21,74	50
	Branqueamento	Água residual ácida com sulfatos	4,35	10
		Água residual alcalina com peróxido de hidrogénio Água residual alcalina com vestígios de substâncias fluorescentes		
	Lavagem em corda	Água residual neutra ou alcalina com detergente aniónico ou não aniónico e eventualmente produto anti-vinco, carbonato de sódio ou amoníaco	28,26	65
Tingimento	Águas residuais do tingimento com corantes reactivos (temperatura elevada, pH alcalino, elevada condutividade, cor e detergentes) Águas residuais do tingimento com corantes pré-metalizados (temperatura elevada, pH ácido, cor e crómio) Águas residuais do tingimento com corantes a mordente (crómio, temperatura elevada, sulfatos e cor) Águas residuais do tingimento com corantes ácidos (temperatura elevada, pH ácido, sulfatos e cor) Águas residuais do tingimento com corantes básicos (temperatura elevada, pH ácido, taninos e cor)	30,44	70	
Acabamentos químicos	Água residual com produtos químicos de acabamento (amaciadores, produtos de carga, resinas termoplásticas, produtos de impermeabilização, produtos oleófilos, produtos anti-espuma, produtos anti-fogo, produtos anti-feltragem, produtos biocidas)	0,01	0,02	

* de matéria-prima processada

Tabela A.2 Estimativa dos efluentes líquidos gerados no subsector de processamento do algodão (INETI, 2000)

Operação	Efluentes gerados	Quantidade	
		%	m ³ ton ⁻¹ *
Encolagem	Água residual com encolantes	0,11	0,2
Preparação para tingimento	Água residual com enzimas, detergentes e encolantes (geralmente amiláceos)	1,99	6
	Água residual alcalina com detergentes e encolantes		
	Água quente de lavagem com soda cáustica (carbonatada)	15,16	110
	Água residual com hidróxido de sódio, detergente, gorduras, ceras, pectinas e sais minerais	2,76	10
	Água residual básica ou ácida com cascas, hipoclorito de sódio, ácido clorídrico e bissulfito de sódio ou peróxido de hidrogénio	9,93	30
Água residual com cascas, peróxido de hidrogénio, silicato de sódio, estabilizador orgânico e soda cáustica			
Água residual com cascas e branqueador óptico			
Tingimento	Águas residuais do tingimento com corantes directos (temperatura elevada, elevada condutividade e cor) Águas residuais do tingimento com corantes reactivos (temperatura elevada, pH alcalino, elevada condutividade, detergentes e cor) Águas residuais do tingimento com corantes de cuba (temperatura elevada, pH alcalino, sulfatos, peróxido, detergentes e cor) Águas residuais do tingimento com corantes de cuba solubilizados (temperatura elevada, elevada condutividade, pH ácido, nitratos e cor) Águas residuais do tingimento com corantes sulfurosos (temperatura elevada, pH alcalino e ácido, sulfuretos, crómio e cor) Águas residuais do tingimento com corantes azóicos (temperatura elevada, pH alcalino e ácido, elevada condutividade, sulfatos, detergentes e cor) Águas residuais do tingimento com corantes de oxidação (temperatura elevada, pH ácido, condutividade, crómio, detergentes e cor)	66,63	112
Estamparia	Água residual com espessantes, corantes e produtos auxiliares (dispersantes ou produtos hidrotrópicos, por exemplo ureia ou produtos à base de álcoois, glicóis ou sais de ácidos orgânicos) Água residual com produtos diversos para auxílio da fixação do corante (produtos ácidos ou alcalinos, ligantes, produtos de corrosão, molhantes, produtos higroscópicos (por exemplo ureia), agentes anti-espuma, agentes conservadores, etc.) Água residual com formaldeídossulfoxilatos ou cloreto estanhoso e branqueadores ópticos, ou contendo um agente redutor Água residual com colas solúveis Água residual de lavagem de contentores de pasta de estampagem ou de produtos químicos auxiliares	0,94	17

Tabela A.2 (Cont.) Estimativa dos efluentes líquidos gerados no subsector de processamento do algodão (INETI, 2000)

Operação	Efluentes gerados	Quantidade	
		%	m ³ ton ⁻¹ *
Fixação e estampagem	Água residual com detergentes, espessantes, produtos auxiliares e corante não fixado	2,48	50
	Água residual alcalina		
	Água residual com agentes de fixação dos corantes azóicos insolúveis		
Acabamentos químicos	Água residual com produtos químicos de acabamento (amaciadores, produtos de carga, resinas termo-endurecíveis – à base de ureia e formaldeído ou condensados de melamina e formaldeído –, produtos de impermeabilização, produtos oleófilos, produtos anti-espuma, produtos anti-fogo, produtos biocidas)	0,00	0,02

* de matéria-prima processada

Tabela A.3 Estimativa dos efluentes líquidos gerados no subsector de processamento das fibras sintéticas e artificiais (INETI, 2000)

Operação	Efluentes gerados	Quantidade	
		%	m ³ ton ⁻¹ *
Tingimento	Águas residuais do tingimento com corantes dispersos (temperatura elevada, pH ácido, sulfatos, cor e compostos organocolorados)	99,99	60
	Águas residuais do tingimento com corantes pré-metallizados (temperatura elevada, pH ácido, cor e crómio)		
	Águas residuais do tingimento com corantes ácidos (temperatura elevada, pH ácido, sulfatos e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes básicos (temperatura elevada, pH ácido, taninos e cor)		
Acabamentos químicos	Água residual com produtos químicos de acabamento (amaciadores, produtos de carga, resinas termoplásticas, produtos de impermeabilização, produtos oleófilos, produtos anti-espuma, produtos anti-fogo, produtos anti-feltragem, produtos biocidas)	0,01	0,02

* de matéria-prima processada

Tabela A.4 Estimativa dos efluentes líquidos gerados no subsector de confecção (INETI, 2000)

Operação	Efluentes gerados	Quantidade	
		%	m ³ ton ⁻¹ *
Tingimento	Águas residuais do tingimento com corantes reactivos (temperatura elevada, pH alcalino, elevada condutividade, cor e detergentes)	95,18	100
	Águas residuais do tingimento com corantes pré-metalizados (temperatura elevada, pH ácido, cor e crómio)		
	Águas residuais do tingimento com corantes a mordente (crómio, temperatura elevada, sulfatos e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes ácidos (temperatura elevada, pH ácido, sulfatos e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes básicos (temperatura elevada, pH ácido, taninos e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes directos (temperatura elevada, elevada condutividade e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes de cuba (temperatura elevada, pH alcalino, sulfatos, peróxido, detergentes e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes de cuba solubilizados (temperatura elevada, elevada condutividade, pH ácido, nitratos e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes sulfurosos (temperatura elevada, pH alcalino e ácido, sulfuretos, crómio e cor)		
	Águas residuais do tingimento com corantes azóicos (temperatura elevada, pH alcalino e ácido, elevada condutividade, sulfatos, detergentes e cor)		
Águas residuais do tingimento com corantes de oxidação (temperatura elevada, pH ácido, condutividade, crómio, detergentes e cor)			
Águas residuais do tingimento com corantes dispersos (temperatura elevada, pH ácido, sulfatos, cor e compostos organocolorados)			
Estamparia	Água residual de lavagem de contentores de pasta de estampagem ou de produtos químicos auxiliares	4,76	5
Acabamentos químicos	Água residual com produtos químicos de acabamento (amaciadores, produtos de carga, produtos anti-fogo, produtos biocidas, produtos anti-estáticos, etc.)	0,06	0,02

* de matéria-prima processada

BIBLIOGRAFIA

INETI – *Guia Técnico: Sector Têxtil*. Lisboa: Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (2000)

ANEXO B
CORANTES

B.1. FICHAS DE DADOS DE SEGURANÇA

B.1.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE



Azul Astrazon FGGL 300% 03

000005443288

Data da Revisão: 27.11.2002 2. / D / PT

Página 1/5

1) Identificação produto/empresa

Azul Astrazon FGGL 300% 03

Campo de aplicação :
Corante têxtil

DyStar Textilfarben GmbH , Ökologie
Caixa postal 100480 , D - 51304 Leverkusen
Número de telefone 49(0)69/2109 - 3172 Tele-Fax 49(0)69/2109 - 3000
Telefone de emergência: 49(0)214/3099300

2) Composição/Informação dos componentes

preparação de corante azóico

Componente perigoso:
C.I. Basic Blue 41

Conteúdo: 45 - 55 %

Número CE 235-546-0

Símbolos de Perigo: Xn, N
Frases R: 22 - 36 - 51/53

3) Perigos possíveis

Nocivo por ingestão. Irritante para os olhos. Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

4) Primeiros socorros

Recomendações em geral: Retirar imediatamente todo o vestuário contaminado.

Em caso de inalação: Após inalação de aerosol/vapor/poeiras: Levar o sinistrado para o ar livre; é necessário assistência médica no caso de dificuldades de respiração.

Em caso de contato com a pele: lavar com água abundante, sabão ou outros produtos apropriados.

Em caso de contato com os olhos: Em caso de contacto com os olhos, lavá-los com as pálpebras abertas com água abundante. Em seguida, consultar eventualmente um médico (oftalmologista).

Em caso de ingestão: Em caso de ingestão do produto, dar imediatamente e repetidas vezes água a beber, eventualmente com adição de carvão activo. No caso de indisposição, consultar um médico.

5) Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção adequados: névoa de água, espuma, extintor seco

Meios de extinção inadequados por motivos de segurança: CO2

Equipamentos de proteção especiais no combate a incêndio: No combate ao incêndio, usar aparelho respiratório com admissão de ar independente do ambiente.

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE



Azul Astrazon FGGL 300% 03

000005443288

Página 2/5

Data da Revisão: 27.11.2002 2. / D / PT

Informações adicionais:: Resíduos de combustão e água de combate a fogo contaminada devem ser dispostos de acordo com as normas da autoridade responsável local.

6) Medidas em caso de vazamentos acidentais

Medidas de prevenção referidas a pessoas: Evitar a formação e a acumulação de pó.

Medidas de proteção ao meio ambiente: Não deixar penetrar na canalização ou em cursos de água.

Procedimento de limpeza/recolhimento: Recolher o material derramado com produto ligante do pó ou utilizar aspirador adequado. Encher o produto em recipientes etiquetados e que possam ser fechados.

Recomendações adicionais:: Outras medidas de remoção ver capítulo 13.

7) Armazenagem e manipulação

Recomendações para utilização sem perigo: Evitar a formação e a acumulação de pó. Conservar o recipiente bem fechado e ao abrigo da humidade.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão: Observar as medidas de precaução usuais para a manipulação de produtos químicos explosivos em forma de pó. Observar os regulamentos nacionais.

Exigências para área de armazenagem/recipientes: Armazenar no recipiente original num lugar seco e fresco.

Antes da ensacagem do produto, há que adoptar medidas destinadas a evitar a formação de cargas electrostáticas.

Classe de armazenagem (RFA): 11 Substância sólida Combustível.

Estabilidade: Tempo de armazenagem: 60 Meses

8) Limitação de exposição e equipamentos de proteção individual

Medidas de proteção em geral: Não respirar as poeiras.
Evitar o contacto com a pele e os olhos.
Despir imediatamente o vestuário contaminado com o produto.

Medidas de higiene do trabalho: Manter afastado de bebidas e produtos alimentares.
Não comer, beber ou fumar durante o trabalho.
Antes dos intervalos e no fim do trabalho lavar as mãos e utilizar um creme de protecção

Proteção respiratória:	Máscara anti-pó com filtro de partículas
Proteção das mãos:	Usar luvas adequadas p.ex. de PVC ou nitril-borracha. Em caso de contaminação, mudar imediatamente as luvas de protecção.
Proteção dos olhos:	Oculos de protecção com protecção lateral
Proteção do corpo:	vestuário de protecção

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE**Azul Astrazon FGGL 300% 03**

000005443288

Data da Revisão: 27.11.2002 2. / D / PT

Página 3/5

9) Propriedades físico-químicas

Estado físico:	pó
Cor:	azul
Odor:	inodoro
Ponto de inflamação:	não aplicável
Densidade a granel:	500 - 600 kg/m ³
Solubilidade em água:	40 g/l (90 °C)
valor pH:	4,0 - 5,5 (100 g/l água)
Índice de combustibilidade:	BZ3 queima localizada sem propagação

10) Estabilidade e reatividade

Decomposição térmica Não se verifica decomposição térmica no caso de armazenagem e manipulação adequadas.

Reações perigosas: No caso de produtos orgânicos pulverulentos, deve-se contar, por via de regra, com explosão do pó.

11) Informações toxicológicas

Toxicidade oral aguda:	DL50 > 2.000 mg/kg (Ratazana)
Efeito de irritação dérmica:	não irritante (Coelho)
Irritante aos olhos:	irritante (Olho de Coelho)

12) Informações ecológicas

Biodegradabilidade:	< 10 % Método: avaliado a partir dos componentes
Toxicidade em peixes:	CL50 10 - 100 mg/l (96 h, Brachydanio rerio)
Toxicidade em dáfnias:	CE50 1 - 10 mg/l (24 h, Daphnia magna)
Toxicidade em bactérias:	CE0 100 mg/l (Pseudomonas fluorescens) Método de ensaio: Teste de inibição do crescimento modificado segundo G. Bringmann, Gesundheitsingenieur 94, 366-369 (1973)

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE

Azul Astrazon FGGL 300% 03

000005443288

Página 4/5

Data da Revisão: 27.11.2002 2. / D / PT

Observações: O produto não pode contribuir para o valor AOX das águas residuais. (DIN EN 1485)
 O produto não contém metais pesados em concentrações importantes para as águas residuais.
 O produto não contém nitrogénio liberável que possa contribuir para a eutrofização.
 O produto não contém fosfato ou compostos orgânicos fosfóricos.

13) Recomendações para eliminação de resíduos

Produto: Se não for possível reutilizar ou reciclar o produto, eliminá-lo segundo as prescrições e instruções locais aplicáveis, p. ex. mediante incineração numa instalação adequada.

Código de resíduos segundo o Catálogo Europeu de Resíduos (CER): 040216 Corantes e pigmentos, contendo substâncias perigosas

Embalagens não limpas: Os recipientes vazios e por limpar devem ser tratados como o seu conteúdo.

14) Informações para transporte

ADR	UNNR: 3077 Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. Classe: 9 PG:III
RID	UNNR: 3077 Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. Classe: 9 PG:III
ADNR	UNNR: 3077 Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. Classe: 9 PG:III
IMDG	NAO PRODUTO PERIGOSO
IATA_C	UNNR: 3077 Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. Classe: 9 PG:III
IATA_P	UNNR: 3077 Environmentally hazardous substance, solid, n.o.s. Classe: 9 PG:III

ADR	AZO DYESTUFF
RID	AZO DYESTUFF
ADNR	AZO DYESTUFF
IATA_C	AZO DYESTUFF
IATA_P	AZO DYESTUFF

Informações adicionais: Materiais nocivos ao meio ambiente (GGVE/GGVS, RID/ADR), Irrita os olhos, Manter separado de produtos alimentares.

15) Normas

Etiquetagem segundo as directivas da CEE:

Simbolos de Perigo:	Xi	Irritante
	N	Perigoso para o ambiente

R36 :	Irritante para os olhos.
R51/53 :	Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

S22 :	Não respirar as poeiras.
-------	--------------------------

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE



Azul Astrazon FGGL 300% 03

000005443288

Data da Revisão: 27.11.2002 2. / D / PT

Página 5/5

- | | |
|-------|---|
| S26 : | Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista. |
| S39 : | Usar um equipamento protector para a vista/face. |
| S61 : | Evitar a libertação para o ambiente. Obter instruções específicas/fichas de segurança. |

Classe de Perigo para água (RFA): WGK: 3 - fortemente perigoso para a água
WGK = Classificação de acordo com a lei alemã das águas
Anexo 2 da VwVwS (Alemanha) de 17 de Maio de 1999

16) Informações adicionais

Teor de todas as frases R, às quais se faz referência nos capítulos 2 e 3:

- | | |
|-------|--|
| 22 | Nocivo por ingestão. |
| 36 | Irritante para os olhos. |
| 51/53 | Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático. |

As informações baseiam-se nos nossos conhecimentos actuais. Elas devem descrever os nossos produtos com relação a exigências de segurança e não tem o objetivo de assegurar características específicas.

B.1.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE

**Escarlate Sirius K-CF**

000004265270

Data da Revisão: 25.10.2002 1.2 / D / PT

Página 1/4

1) Identificação produto/empresa**Escarlate Sirius K-CF**

Campo de aplicação :
Corante têxtil

DyStar Textilfarben GmbH , Ökologie
Caixa postal 100480 , D - 51304 Leverkusen
Número de telefone 49(0)69/2109 - 3172 Tele-Fax 49(0)69/2109 - 3000
Telefone de emergência: 49(0)214/3099300

2) Composição/Informação dos componentes

preparação de corante azóico
contém
C.I. Direct Red 89

3) Perigos possíveis

Sem indicação de perigo.

4) Primeiros socorros

Recomendações em geral: Retirar imediatamente todo o vestuário contaminado.

Em caso de inalação: Após inalação de aerosol/vapor/poeiras: Levar o sinistrado para o ar livre; é necessário assistência médica no caso de dificuldades de respiração.

Em caso de contato com a pele: lavar com água abundante, sabão ou outros produtos apropriados.

Em caso de contato com os olhos: Em caso de contacto com os olhos, lavá-los com as pálpebras abertas com água abundante. Em seguida, consultar eventualmente um médico (oftalmologista).

Em caso de ingestão: Em caso de ingestão do produto, dar imediatamente e repetidas vezes água a beber, eventualmente com adição de carvão activo. No caso de indisposição, consultar um médico.

5) Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção adequados: névoa de água, espuma, extintor seco

Meios de extinção inadequados por motivos de segurança: CO2

Equipamentos de proteção especiais no combate a incêndio: No combate ao incêndio, usar aparelho respiratório com admissão de ar independente do ambiente.

Informações adicionais: Resíduos de combustão e água de combate a fogo contaminada devem ser dispostos de acordo com as normas da autoridade responsável local.

6) Medidas em caso de vazamentos acidentais

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE**Escarlate Sirius K-CF**

000004265270

Data da Revisão: 25.10.2002 1.2 / D / PT

Página 2/4

Medidas de prevenção referidas a pessoas: Evitar a formação e a acumulação de pó.

Medidas de proteção ao meio ambiente: Não deixar penetrar na canalização ou em cursos de água.

Procedimento de limpeza/recolhimento: Recolher o material derramado com produto ligante do pó ou utilizar aspirador adequado. Encher o produto em recipientes etiquetados e que possam ser fechados.

Recomendações adicionais:: Outras medidas de remoção ver capítulo 13.

7) Armazenagem e manipulação

Recomendações para utilização sem perigo: Evitar a formação e a acumulação de pó. Conservar o recipiente bem fechado e ao abrigo da humidade.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão: Observar as medidas de precaução usuais para a manipulação de produtos químicos explosivos em forma de pó. Observar os regulamentos nacionais.

Exigências para área de armazenagem/recipientes: Armazenar no recipiente original num lugar seco e fresco.

Antes da ensacagem do produto, há que adoptar medidas destinadas a evitar a formação de cargas electrostáticas.

Classe de armazenagem (RFA): 11 Substância sólida Combustível.

Estabilidade: Tempo de armazenagem: 60 Meses

8) Limitação de exposição e equipamentos de proteção individual

Medidas de proteção em geral: Não respirar as poeiras.
Evitar o contacto com a pele e os olhos.
Despir imediatamente o vestuário contaminado com o produto.

Medidas de higiene do trabalho: Manter afastado de bebidas e produtos alimentares.
Não comer, beber ou fumar durante o trabalho.
Antes dos intervalos e no fim do trabalho lavar as mãos e utilizar um creme de protecção

Protecção respiratória:	Máscara anti-pó com filtro de partículas
Protecção das mãos:	Usar luvas adequadas p.ex. de PVC ou nitril-borracha. Em caso de contaminação, mudar imediatamente as luvas de protecção.
Protecção dos olhos:	Oculos de protecção com protecção lateral
Protecção do corpo:	vestuário de protecção

9) Propriedades físico-químicas

Estado físico: pó

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE**Escarlate Sirius K-CF**

000004265270

Data da Revisão: 25.10.2002 1.2 / D / PT

Página 3/4

Cor:	vermelho até castanho
Odor:	cheiro fraco
Ponto de inflamação:	não aplicável
Solubilidade em água:	80 g/l (95 °C)
valor pH:	10,0 - 11,0 (10 g/l) água

10) Estabilidade e reatividade

Decomposição térmica > 100 °C

Reações perigosas: No caso de produtos orgânicos pulverulentos, deve-se contar, por via de regra, com explosão do pó.

11) Informações toxicológicas

Toxicidade oral aguda:	DL50 > 2.000 mg/kg (Ratazana)
Efeito de irritação dérmica:	não irritante (Coelho)
Irritante aos olhos:	não irritante (Olho de Coelho)

12) Informações ecológicas

Biodegradabilidade:	< 10 % Método: avaliado a partir dos componentes
Toxicidade em peixes:	CL50 > 100 mg/l (96 h, Poecilia reticulata)
Toxicidade em bactérias:	> 100 mg/l Método de ensaio: Inibição da respiração dos organismos do lodo activado seg. D. Brown et al., Chemosphere, 10(3), 245-261 (1981), corresponde à OCDE Guideline 209

Observacoes: Resultados de ensaio de um produto análogo

O produto ne pode contribuir para o valor AOX das águas residuais. (DIN EN 1485)
 O produto não contém metais pesados em concentrações importantes para as águas residuais.
 O produto não contém nitrogénio liberável que possa contribuir para a eutrofização.
 O produto não contém fosfato ou compostos orgânicos fosfóricos.

13) Recomendações para eliminação de resíduos

Produto: Se não for possível reutilizar ou reciclar o produto, eliminá-lo segundo as prescrições e instruções locais aplicáveis, p. ex. mediante incineração numa instalação adequada.

Ficha de dados de segurança segundo as directivas da UE**Escarlate Sirius K-CF**

000004265270

Data da Revisão: 25.10.2002 1.2 / D / PT

Página 4/4

Código de resíduos segundo o Catálogo Europeu de Resíduos (CER): 040217 corantes e pigmentos, não abrangidos em 040216

Embalagens não limpas: Os recipientes vazios e por limpar devem ser tratados como o seu conteúdo.

14) Informações para transporte

ADR	NAO PRODUTO PERIGOSO
RID	NAO PRODUTO PERIGOSO
ADNR	NAO PRODUTO PERIGOSO
IMDG	NAO PRODUTO PERIGOSO
IATA_C	NAO PRODUTO PERIGOSO
IATA_P	NAO PRODUTO PERIGOSO

Informações adicionais Manter separado de produtos alimentares.

15) Normas

Não é necessário etiquetagem segundo as directivas da CEE.

Classe de Perigo para água (RFA):	WGK 2 - perigoso para a água WGK = Classificação de acordo com a lei alemã das águas Anexo 2 da VwVwS (Alemanha) de 17 de Maio de 1999
-----------------------------------	--

16) Informações adicionais

As informações baseiam-se nos nossos conhecimentos actuais. Elas devem descrever os nossos produtos com relação a exigências de segurança e não tem o objetivo de assegurar características específicas.

B.2. AUXILIARES DE TINGIMENTO

B.2.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Sera Sperse M-IW

Function

Low foaming dispersing agent for cationic dyestuffs and for dyeing polyacrylic yarn and fabrics even in blends

Properties

- very good dispersing power for cationic dyestuffs
- stabilises dispersions of mixtures of cationic and anionic dyestuffs
- prevents deposits of dyestuff in dyeing units
- reduces staining of natural fibres
- suitable for automated dosing systems
- liquid form, easy to handle
- stable to hard water
- low foaming

Amounts required 1.0 - 2.0 g/l for dyeing PAN and blends

120 kg drum

Appearance

clear yellow liquid

Ionic nature

nonionic

B.2.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Sera Wet C-AS	
Function Low-foaming rapid wetting and deaerating agent for pre-treatment and dyeing processes of cotton and synthetic fibres	
Properties <ul style="list-style-type: none"> - provides rapid wetting over a wide temperature range - does not impair the solubility of water soluble dyes - improves dye penetration - does not foam - promotes high liquor pick-up - stable in alkaline solution up to 30 g/l caustic soda - APEO-free 	
Amounts required 1.0 - 4.0 g/l in preparation and dyeing	
950 kg IBC / 110/120 kg drum	
Appearance clear, colourless to slightly yellowish liquid	Ionic nature anionic

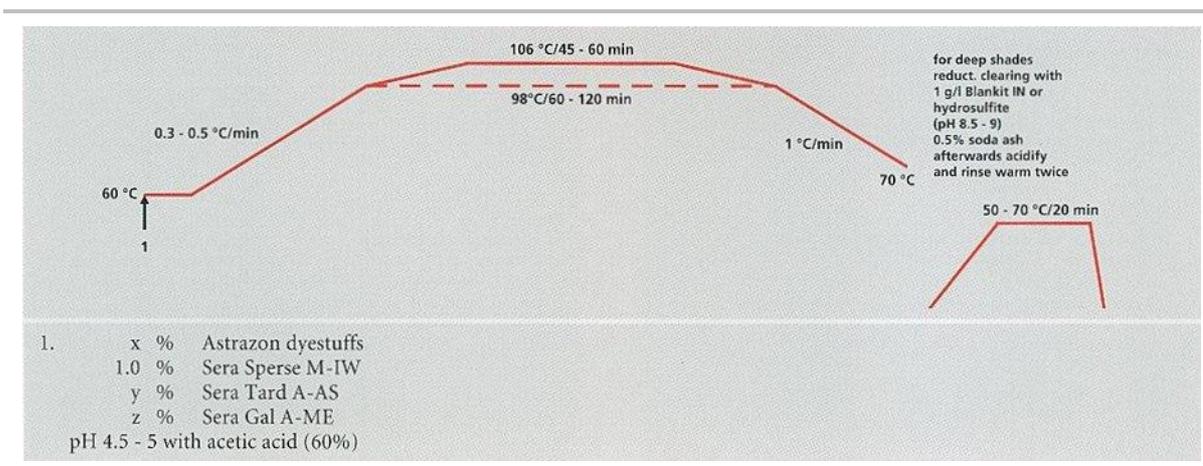
Sera Lube M-AC	
Function Crease inhibitor and lubricant for dyeing and scouring processes	
Properties <ul style="list-style-type: none"> - high fibre-fibre and fibre-metal lubricant properties - prevents crease formation in dyeing of fabrics made of acrylic, wool, wool blends, polyamide, silk and cellulosic knit goods - does not foam and may, therefore, be used on all dyeing machines including jets - shows good compatibility with anionic and cationic dyestuffs - does not retard dyes - avoids moiré in beam dyeing machines - prevents channelling of dye liquor in dyeing of hanks and raw stock 	
Amounts required 0.5 - 2.0 g/l in long liquor for preparation 1.0 - 2.0 g/l in dyeing processes	
—	
Appearance almost colourless, viscous liquid	Ionic nature nonionic

Sera Quest M-PP	
Function Sequestrant with dispersing, soil suspending and buffering ability for scouring, bleaching and dyeing of textile material	
Properties <ul style="list-style-type: none"> - has sequestering ability for calcium, magnesium and heavy metal ions in a wide pH range - improves the removal of soil, mineral contaminations as well as heavy metal ions, sizes and yarn lubricants in scouring processes; aids in pretreating the fabrics for subsequent bleaching or dyeing - prevents the agglomeration of dispersions and emulsions - stabilises dyebaths when dyeing natural and synthetic fibres - improves the fastness to rubbing when soaping dyeings and prints, also the wet fastness when soaping reactive dyeings and prints 	
Amounts required 0.5 - 2.0 g/l for washing 0.5 - 1.0 g/l for preparation and dyeing	
1,100 kg IBC / 120 kg drum	
Appearance yellowish liquid	Ionic nature anionic

B.3. INSTRUÇÕES DE TINGIMENTO

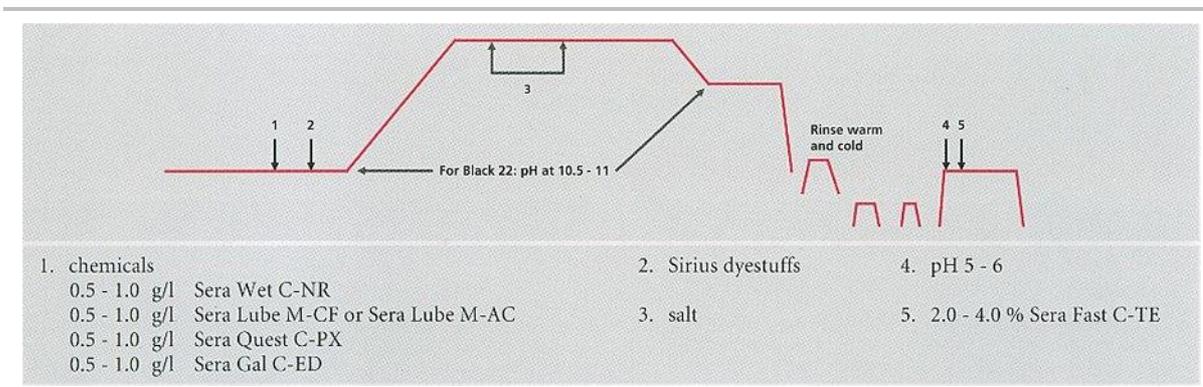
B.3.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Procedimento padrão para tingimento de poliacrílicos (DyStar):



B.3.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Procedimento padrão para tingimento com corantes Sirius (DyStar):



B.4. ESPECTROS DE ABSORÇÃO

B.4.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

O comprimento de onda correspondente à absorvância máxima determinada foi 610 nm. Este valor também foi identificado por Noroozi *et al.* (2007 e 2008) para um corante à base de Basic Blue 41.

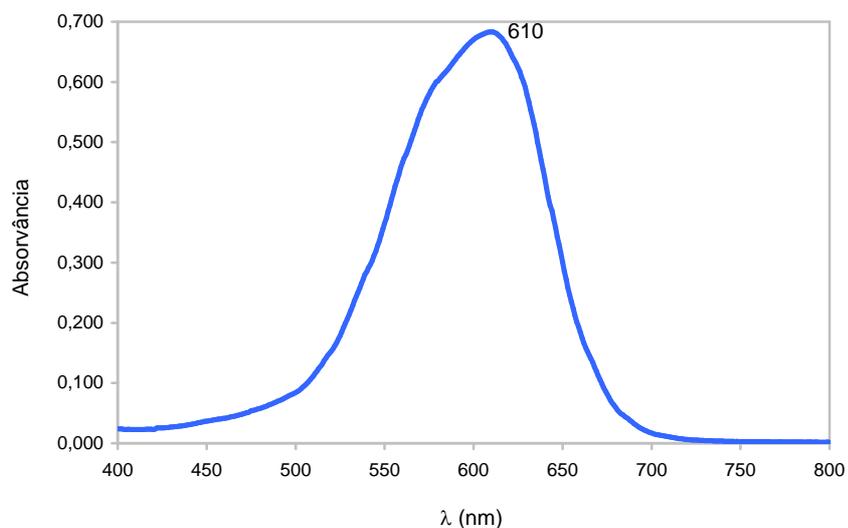


Figura B.1 Espectro de absorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 (100 mg L⁻¹, pH = 4,8, factor de diluição = 10)

B.4.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

O comprimento de onda correspondente à absorvância máxima determinada foi 496 nm. Este valor também foi identificado por Martin *et al.* (2003) para um corante à base de Direct Red 89.

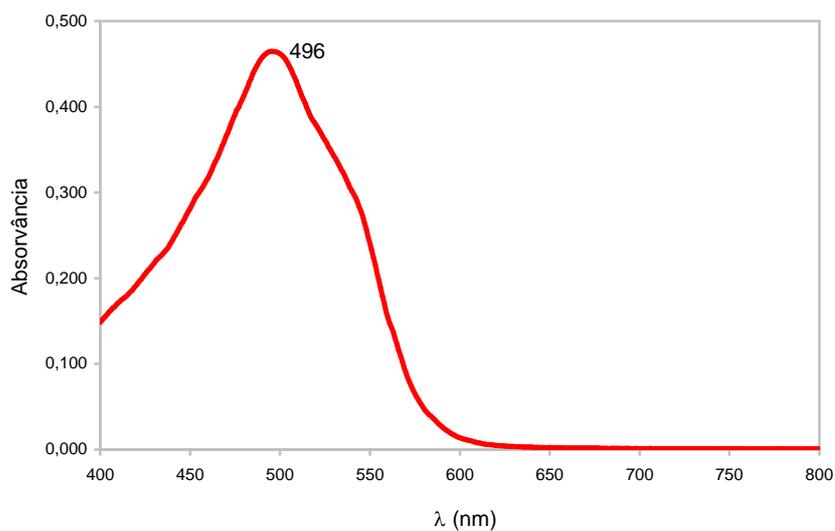


Figura B.2 Espectro de absorção do corante Escarlate Sirius K-CF (100 mg L^{-1} , $\text{pH} = 5,9$, factor de diluição = 5)

B.5. INFLUÊNCIA DO pH NA ABSORVÂNCIA

Para o comprimento de onda correspondente à absorvância máxima, no caso do corante vermelho não se detectou qualquer influência do pH na absorvância para a gama estudada. De acordo com Martim *et al.* (2003) a cor do corante Direct Red 89 é estável para valores de pH entre 3 e 11. Para o corante azul verifica-se uma diminuição da absorvância para valores de pH superiores a 8.

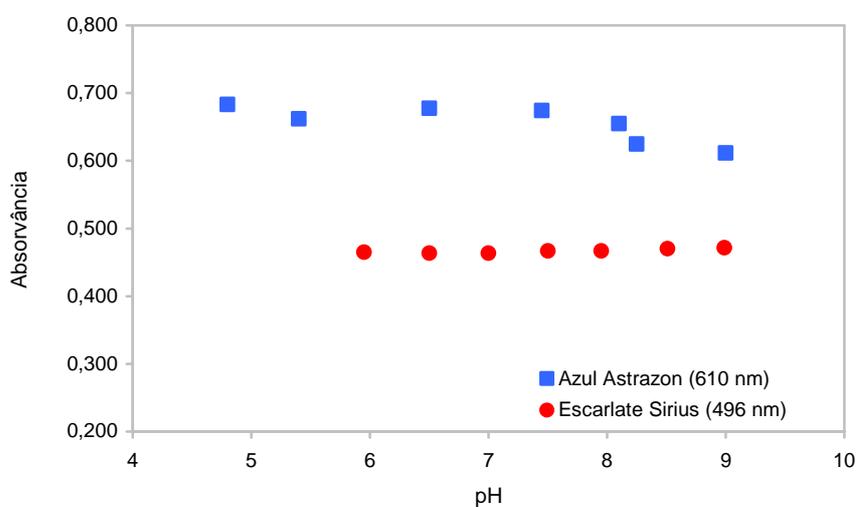


Figura B.3 Variação da absorvância com o pH da solução de corante ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância (100 mg L^{-1} , factor de diluição: 10 para o azul e 5 para o vermelho)

B.6. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

B.6.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

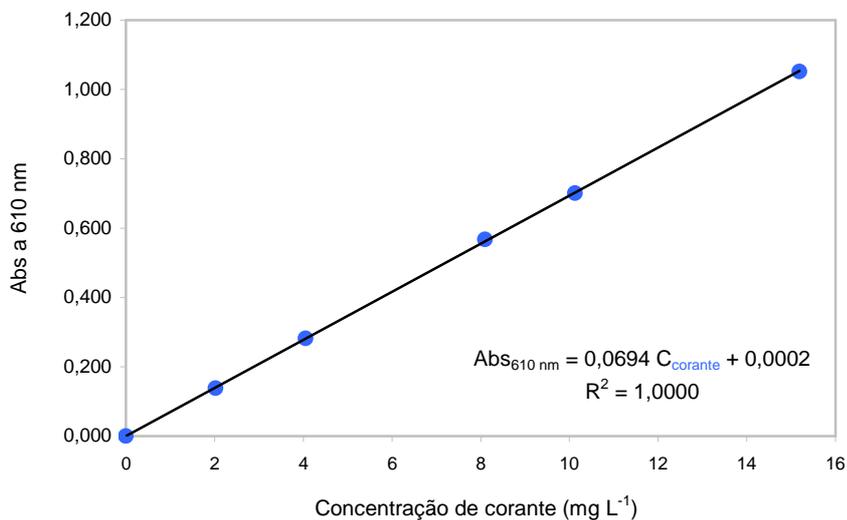


Figura B.4 Curva de calibração do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para valores de pH entre 4,8 e 8,0

B.6.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

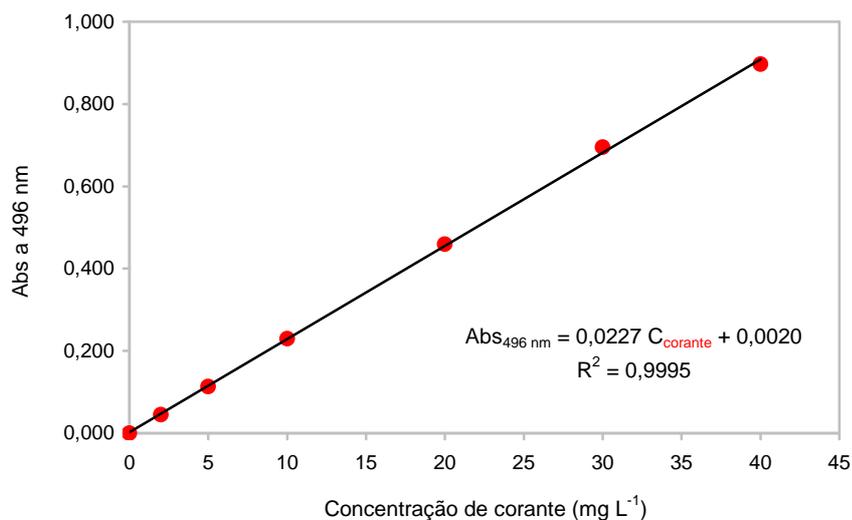


Figura B.5 Curva de calibração do corante Escarlata Sirius K-CF para valores de pH entre 5,9 e 9,0

BIBLIOGRAFIA

MARTIN, M. J. *et al.* – Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 94, n.º 3 (2003), p. 231 - 239

NOROOZI, B. *et al.* – Adsorption of binary mixtures of cationic dyes. *Dyes and Pigments*. ISSN 01437208. Vol. 76, n.º 3 (2008), p. 784 - 791

NOROOZI, B. *et al.* – Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent—Silkworm pupa. *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 03043894. Vol. 139, n.º 1 (2007), p. 167 - 174

ANEXO C

ESMEGEL

C.1. FICHA TÉCNICA



Hoja Técnica

FT-186-06-00
HT-02-00

ESMEGEL

ADITIVO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES

ESMEGEL ES UN ADITIVO EN POLVO, BASADO EN ESTEVENSITA, CON ALTA CAPACIDAD DE FLOCULACIÓN ESPECIALMENTE RECOMENDADO PARA TRATAMIENTOS DE AGUAS INDUSTRIALES.

Datos Técnicos

ASPECTO — Polvo blanco tostado	ANÁLISIS QUÍMICO %	CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO En lugar seco protegido de la humedad.
DENSIDAD APARENTE — 345 g/l	SiO ₂ 55,20	CONSERVACIÓN 1 año desde su fecha de fabricación, en sus envases de origen cerrados y no deteriorados.
pH — 8,5-9,2	Al ₂ O ₃ 4,84	PRESENTACIÓN Sacos de 20 Kg o Big bags 500 Kg
HUMEDAD — 7%	MgO..... 24,2	CADUCIDAD 1 año
SUPERFICIE ESPECÍFICA (BET) — 203 m ² /g	CaO..... 2,71	
CAPACIDAD INTERCAMBIO CATIONICO — 87 meq/g*	Fe ₂ O ₃ 1,53	
	Na ₂ O..... 0,05	
	K ₂ O..... 0,90	
	Mn ₂ O ₃ 0,04	
	TiO ₂ 0,19	
	Pérdidas Calcínación..... 10,34	

PROPIEDADES

ESMEGEL combina dos propiedades fundamentales para el tratamiento eficaz de aguas industriales: elevada superficie específica y alta capacidad de intercambio catiónico.

VENTAJAS

La utilización de **ESMEGEL** frente a otros aditivos convencionales presenta las siguientes ventajas:

- Dispersión inmediata y homogénea del aditivo en todo el volumen de agua limpia.
- Disminución de tiempos de preparación.
- Superior eficacia para eliminar tensoactivos y coloides contaminantes.
- Menor dosificación de aditivos.

La facilidad de dispersión de **ESMEGEL** disminuye los tiempos de proceso y no requiere la instalación de equipos fijos y voluminosos para su activación frente a otros aditivos.

La actividad química y superficial de **ESMEGEL** permite reducir el uso de carbón activo y coagulantes, disminuyendo la producción de fangos y reduciendo costes en las etapas sucesivas del proceso de depuración.

CAMPO DE APLICACIÓN

ESMEGEL está recomendado para tratamiento de aguas de proceso y aguas efluentes contaminadas con:

- Aceites
- Disolventes
- Restos de tensoactivos

* De acordo com a TOLSA, onde se lê 87 meq/g deveria ler-se 87 meq/100 g.

FT-186-06-00
HT-02-00

DOSIFICACIÓN Y USO

El modo de empleo y las dosificaciones recomendadas de **ESMEGEL** son las siguientes:

- Preparar una dispersión de **ESMEGEL** al 2% en agua limpia.
- Añadir una concentración de 250/400 g/m³ de esta dispersión al agua a tratar; 400 g/m³ para aguas con contenidos en aceites superiores a 50 g/m³ y 250 g/m³ para contenidos de tensoactivos de 10 g/m³.
- Redispersar mediante agitación en el tanque de aguas residuales durante 20 minutos.
- Por último trasladar el conjunto a un decantador para que los contaminantes queden retenidos en los lodos.

MECANISMO

La presencia de coloides en suspensión con tamaños entre 0,001 y 1 µm constituyen la contaminación fundamental y visible de las aguas industriales. El tamaño de estos coloides impide que puedan ser filtrados, mientras que sus cargas superficiales hacen que las fuerzas electrostáticas repulsivas entre ellos impidan su agrupación en flóculos y su posterior decantación.

El mecanismo de **ESMEGEL**, en los procesos de tratamientos de aguas, se fundamenta en la combinación de sus propiedades de superficie específica e intercambio catiónico, proporcionando una singular actividad química superficial mediante un mecanismo de quimisorción que:

- Reduce la carga superficial de los coloides y los fija en su superficie.
- Favorece la formación de flóculos y acelera su decantación.
- Regula la DQO (Demanda Química de Oxígeno).

C.2. INFLUÊNCIA NA ABSORVÂNCIA

Como não se detectou um comportamento tendencioso relacionado com os valores de pH iniciais da água destilada ou com a temperatura a que se desenvolveram os ensaios, os resultados foram tratados em conjunto, determinando-se valores médios de absorvância para cada grupo de ensaios com a mesma concentração de Esmegel.

C.2.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Na gama de concentrações estudada para o corante azul, verificou-se que a absorvância é directamente proporcional à concentração de adsorvente, pelo que a relação entre estes dois parâmetros foi obtida por ajuste linear (Figura C.1).

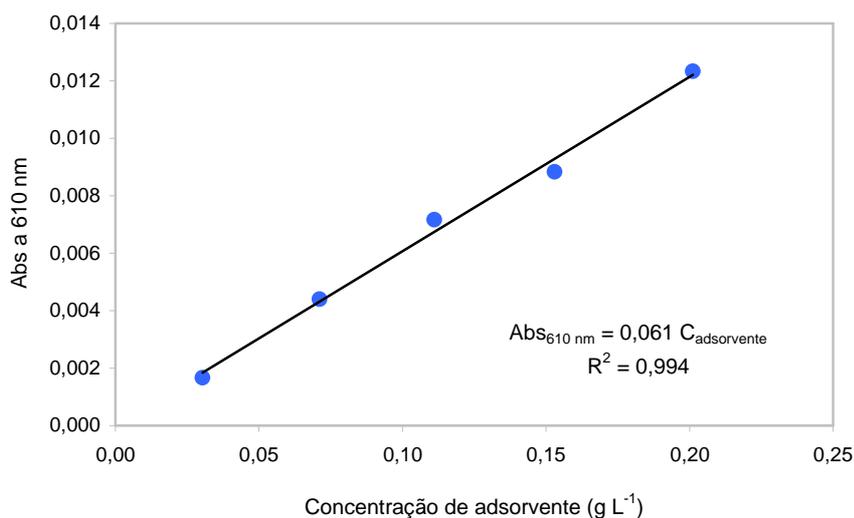


Figura C.1 Variação da absorvância com a concentração de Esmegel ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03

A relação obtida foi confirmada pela representação gráfica da absorvância/massa de adsorvente em função da concentração de adsorvente. Como seria de esperar, obteve-se uma recta de declive zero com uma ordenada na origem próxima de 0,61 (declive obtido na Figura C.1 a multiplicar pela razão entre a concentração e a massa de adsorvente, ou seja pelo volume do ensaio).

C.2.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

No estudo relativo ao corante vermelho detectaram-se dois comportamentos distintos: para concentrações de adsorvente inferiores a 0,4 g L⁻¹ a absorvância é directamente proporcional à

concentração de Esmegel (como para o corante azul) enquanto que, para concentrações superiores, e até 5 g L^{-1} , é constante. Para as concentrações mais baixas a relação absorvância/concentração de adsorvente foi determinada por ajuste linear e para as mais altas definiu-se que a absorvância era constante e igual à média das absorvâncias determinadas (Figura C.2).

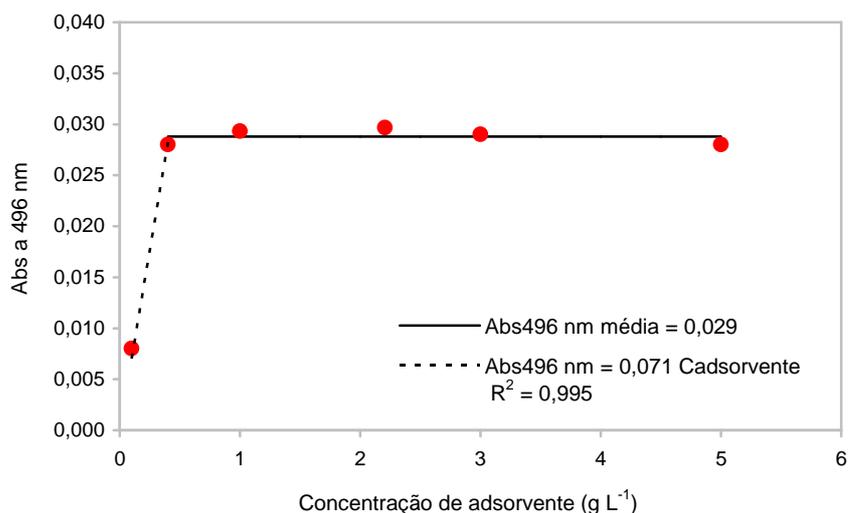


Figura C.2 Variação da absorvância com a concentração de Esmegel ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima do corante Escarlata Sirius K-CF

C.3. INFLUÊNCIA NO COT

Determinou-se a média dos duplicados e representou-se graficamente massa de COT/massa de adsorvente em função da concentração de adsorvente por originar um melhor ajuste. A relação entre estes dois parâmetros está apresentada na Figura C.3. Todos os ensaios foram realizados a pH 6,5 e a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

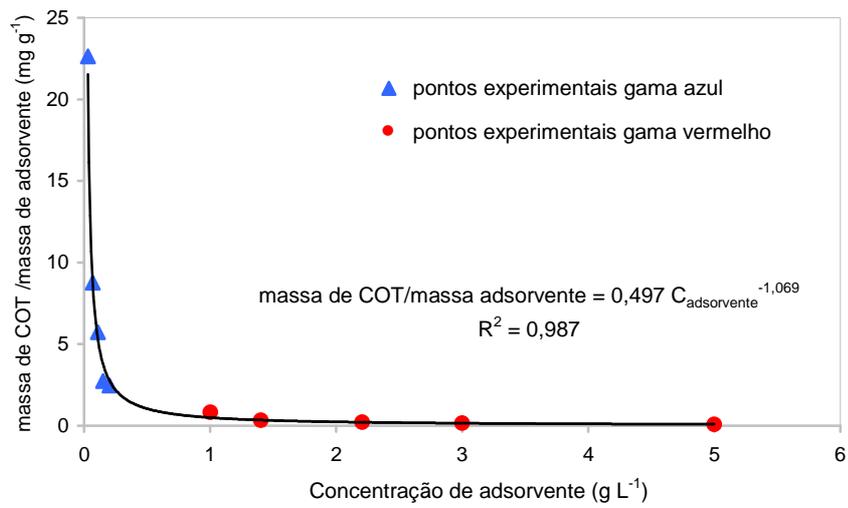


Figura C.3 Variação da massa de COT/massa de Esmegel com a concentração de Esmegel

ANEXO D
RESULTADOS

D.1. ENSAIOS PRELIMINARES

D.1.1 TALCO

Tabela D.1 Eficiência de remoção de cor (redução da Abs) com talco ($V = 50$ ml e $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹)

Corante	Massa de adsorvente (g)	Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs	Eficiência de remoção (%)
Alaranjado Brillhante Remazol 3R Especial Gran	0,25	0	7,33	5	0,497	1,0
		120	7,85	5	0,492	
Amarelo Isolan S-GL	0,05	0	5,55	5	0,396	1,8
		120	9,18	5	0,389	
	0,25	0	5,55	5	0,406	8,6
		120	9,02	5	0,371	
Azul Astrazon FGGL 300 % 03	0,25	0	4,92	10	0,575	84,9
		120	7,13	5	0,174	
Azul Sirius K-CFN	0,05	0	6,53	5	0,650	3,8
		120	7,29	5	0,625	
Escarlate Sirius K-CF	0,25	0	5,73	5	0,469	10,9
		120	8,89	5	0,418	

D.1.2 ESMEGEL

Tabela D.2 Eficiência de remoção de cor (redução da Abs) com Esmegel ($V = 50$ ml e $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹)

Corante	Massa de adsorvente (g)	Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs	Eficiência de remoção (%)
Alaranjado Brillhante Remazol 3R Especial Gran	0,25	0	7,33	5	0,497	68,9
		120	8,46	2	0,386	
Amarelo Isolan S-GL	0,05	0	5,55	5	0,396	12,4
		120	9,18	5	0,347	
	0,25	0	5,55	5	0,406	40,6
		120	9,19	5	0,241	
Azul Astrazon FGGL 300 % 03	0,25	0	4,92	10	0,575	99,0
		120	8,86	1	0,06	
Azul Sirius K-CFN	0,05	0	6,53	5	0,650	27,8
		120	9,16	5	0,469	
Escarlate Sirius K-CF	0,25	0	5,73	5	0,469	90,0
		120	9,11	1	0,234	

D.2. TEMPO DE EQUILÍBRIO

D.2.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Tabela D.3 Evolução da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de 0,03 g L⁻¹ ($C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tempo (min)	Factor de diluição	Absorvância		C (mg L ⁻¹)
		lida	corrigida	
0	10	0,640	0,640	92,2
15	10	0,565	0,565	81,4
30	10	0,545	0,545	78,5
60	10	0,535	0,535	77,0
120	10	0,524	0,524	75,4
180	10	0,520	0,520	74,9
240	10	0,532	0,532	76,6
360	10	0,516	0,516	74,3
480	10	0,490	0,490	70,5
770	10	0,524	0,524	75,4
1300	10	0,505	0,505	72,7
1715	10	0,534	0,534	76,9
1990	10	0,509	0,509	73,3
2785	10	0,511	0,511	73,6
3285	10	0,524	0,524	75,4

Tabela D.4 Evolução do pH e da concentração de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 para uma dose de Esmegel de $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ($C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Absorvância		C (mg L^{-1})
			lida	corrigida	
0	4,23	10	0,753	0,753	109
2	4,74	5	0,545	0,543	39,1
4	4,89	5	0,579	0,577	41,5
6	4,99	5	0,588	0,586	42,2
8	5,06	5	0,561	0,559	40,2
10	5,08	5	0,560	0,558	40,2
15	5,36	5	0,549	0,547	39,4
20	5,48	5	0,528	0,526	37,9
45	5,77	5	0,454	0,452	32,5
60	5,88	5	0,436	0,434	31,2
90	6,04	5	0,413	0,411	29,6
120	6,12	5	0,388	0,386	27,8
180	6,23	5	0,391	0,389	28,0
457	6,49	5	0,281	0,279	20,1
892	6,62	2	0,685	0,679	19,6
1800	6,73	2	0,710	0,704	20,3
4380	6,81	2	0,597	0,591	17,0
5720	6,83	2	0,610	0,604	17,4

D.2.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Tabela D.5 Evolução do pH e da concentração de Escarlata Sirius K-CF para uma dose de Esmegel de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ($C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Absorvância		C (mg L^{-1})
			lida	corrigida	
0	5,70	5	0,462	0,462	101
11	8,72	5	0,430	0,401	87,9
20	8,62	5	0,418	0,389	85,3
40	8,29	5	0,395	0,366	80,2
60	8,01	5	0,374	0,345	75,6
90	7,82	5	0,353	0,324	71,0
120	7,71	5	0,334	0,305	66,8
155	7,70	5	0,316	0,287	62,8
180	7,64	5	0,306	0,277	60,6
240	7,65	2,5	0,563	0,534	58,6
370	7,69	2,5	0,494	0,465	51,0
480	7,71	2,5	0,456	0,427	46,8
665	7,79	2,5	0,412	0,383	42,0
850	7,78	2,5	0,381	0,352	38,6
1345	7,83	5/3	0,477	0,448	32,8
1650	7,84	5/3	0,440	0,411	30,0
2060	7,87	5/3	0,414	0,385	28,1
2858	7,91	1	0,591	0,562	24,7
3110	7,86	1	0,583	0,554	24,3
3501	7,80	1	0,565	0,536	23,5
4297	7,93	1	0,546	0,517	22,7
4532	7,88	1	0,524	0,495	21,7
4905	7,85	1	0,506	0,477	20,9
5730	7,97	1	0,506	0,477	20,9
5988	7,93	1	0,497	0,468	20,5
6350	7,85	1	0,490	0,461	20,2
7245	7,93	1	0,483	0,454	19,9
7561	7,89	1	0,497	0,468	20,5
7748	7,83	1	0,482	0,453	19,9

D.3. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO

D.3.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Tabela D.6 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,0 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
- (Branco 1)	5,89	10	0,696	0,696	100	-
- (Branco 2)	5,95	10	0,681	0,681	98,1	-
- (Branco 3)	5,99	10	0,661	0,661	95,2	-
0,0031	6,1	10	0,525	0,525	75,7	771
0,0030		10	0,526	0,526		
0,0059	6,3	10	0,419	0,419	59,6	666
0,0060		10	0,409	0,409		
0,0091	6,4	5	0,582	0,581	42,8	627
0,0089		5	0,608	0,607		
0,0115	6,4	5	0,479	0,478	33,5	563
0,0113		5	0,454	0,453		
0,0138	6,5	2	0,616	0,612	18,6	577
0,0136		2	0,684	0,680		
0,0150	6,3	2	0,394	0,389	10,3	594
0,0149		1	0,665	0,656		
0,0181	6,5	1	0,142	0,131	2,57	534
0,0181		1	0,237	0,226		

Os resultados a sombreado não foram considerados na isotérmica por se afastarem da tendência dos restantes pontos experimentais.

O Branco 1 corresponde aos ensaios cuja massa não está representada a negrito, o Branco 2 aos que têm a massa a negrito escuro e o Branco 3 aos que têm a massa a negrito claro.

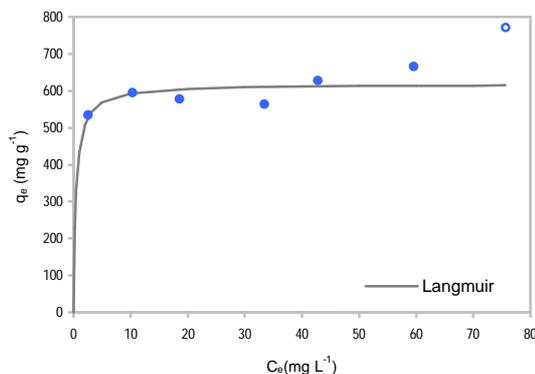


Figura D.1 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,0 (○ - ponto não considerado)

Tabela D.7 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 7,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
-	7,01	10	0,694	0,694	100	-
0,0030	7,1	10	0,555	0,555	80,4	652
0,0030		10	0,562	0,562		
0,0060	7,3	10	0,438	0,438	62,7	620
0,0060		10	0,434	0,434		
0,0090	7,5	5	0,588	0,587	43,1	632
0,0090		5	0,610	0,609		
0,0120	7,6	5	0,400	0,399	28,9	590
0,0121		5	0,406	0,405		
0,0150	8,0	2	0,464	0,459	14,3	569
0,0151		2	0,540	0,535		
0,0171	7,4	1	0,558	0,548	7,17	544
0,0170		1	0,458	0,448		
0,0190	7,7	1	0,140	0,128	1,58	516
0,0191		1	0,103	0,091		
0,0200	8,0	1	0,061	0,049	0,52	497
0,0200		1	0,036	0,024		

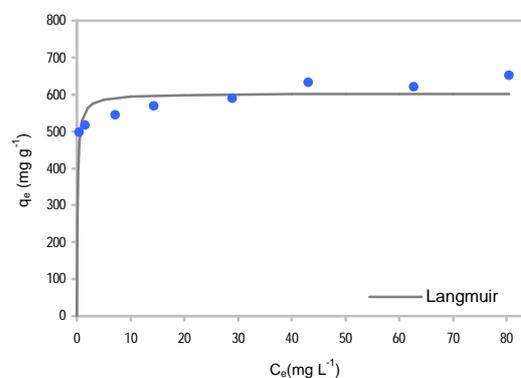


Figura D.2 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 7,5

Tabela D.8 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,0 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
-	6,00	10	0,691	0,691	99,5	-
0,0032	6,4	10	0,537	0,537	77,2	699
0,0032		10	0,535	0,535		
0,0061	6,9	10	0,411	0,411	58,3	675
0,0061		10	0,400	0,400		
0,0091	6,9	5	0,564	0,563	40,9	641
0,0092		5	0,575	0,574		
0,0122	7,4	5	0,355	0,354	23,5	623
0,0122		5	0,302	0,301		
0,0155	7,3	2	0,295	0,290	8,55	587
0,0155		2	0,308	0,303		
0,0173	7,1	1	0,213	0,202	2,99	557
0,0174		1	0,223	0,212		
0,0195	8,0	1	0,034	0,022	0,29	508
0,0196		1	0,031	0,019		
0,0204	7,8	1	0,014	0,002	0,02	487
0,0205		1	0,014	0,002		

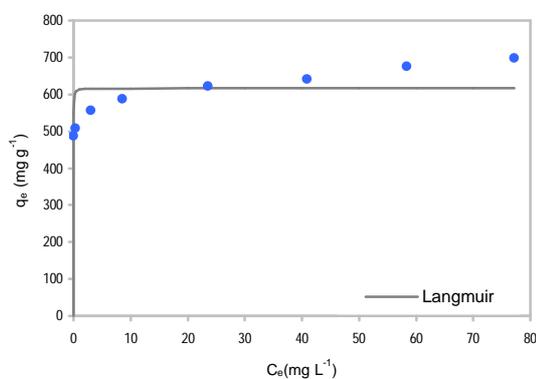


Figura D.3 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,0

Tabela D.9 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
-	6,78	10	0,678	0,678	97,7	-
0,0030	6,6	10	0,518	0,518	74,1	761
0,0032		10	0,511	0,511		
0,0060	6,9	10	0,376	0,376	53,7	726
0,0061		10	0,371	0,371		
0,0092	7,1	5	0,548	0,547	39,1	637
0,0092		5	0,540	0,539		
0,0121	7,3	5	0,327	0,326	23,1	616
0,0121		5	0,318	0,317		
0,0150	7,5	2	0,299	0,294	8,70	593
0,0150		2	0,314	0,309		
0,0173	7,8	1	0,169	0,158	2,35	550
0,0173		1	0,179	0,168		
0,0192	8,0	1	0,039	0,027	0,30	508
0,0191		1	0,026	0,014		
0,0202	7,9	1	0,035	0,023	0,22	481
0,0203		1	0,021	0,009		

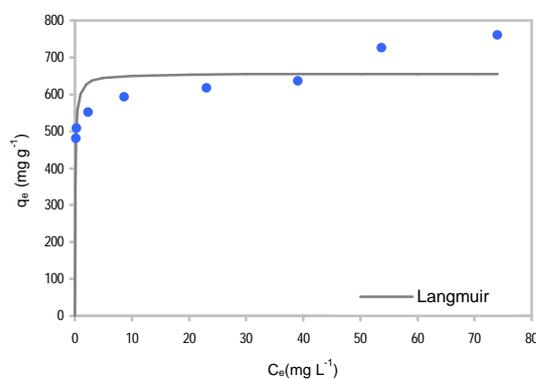


Figura D.4 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5

Tabela D.10 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com Sera Sperse M-IW pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
-	6,65	10	0,640	0,640	92,2	-
0,0030	6,5	10	0,5	0,500	71,6	685
0,0030		10	0,495	0,495		
0,0060	6,8	10	0,393	0,393	53,7	659
0,0060		10	0,339	0,339		
0,0090	6,9	5	0,559	0,558	38,7	598
0,0089		5	0,517	0,516		
0,0119	7,0	5	0,343	0,342	24,0	573
0,0119		5	0,327	0,326		
0,0151	7,2	2,5	0,329	0,325	11,9	533
0,0150		2,5	0,337	0,333		
0,0170	7,1	1	0,482	0,472	6,38	506
0,0169		1	0,425	0,415		
0,0191	7,2	1	0,221	0,209	2,59	469
0,0191		1	0,162	0,150		
0,0201	7,2	1	0,090	0,078	1,37	453
0,0200		1	0,125	0,113		

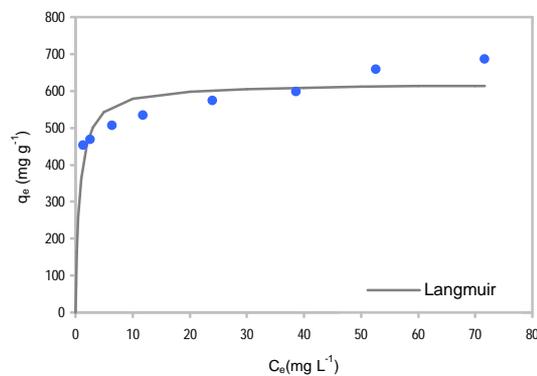


Figura D.5 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com Sera Sperse M-IW pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5

Tabela D.11 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	COT (mg COT L ⁻¹)		C _e (mg COT L ⁻¹)	q _e (mg COT g ⁻¹)
			lido	corrigido		
-	6,78	1	28,10	28,10	28,1	-
0,0030	6,6	1	18,57	17,94	17,9	329
0,0032		1	18,51	17,88		
0,0060	6,9	1	14,40	13,80	14,2	231
0,0061		1	15,11	14,51		
0,0092	7,1	1	11,67	11,08	10,8	188
0,0092		1	11,19	10,60		
0,0121	7,3	1	8,21	7,64	7,54	170
0,0121		1	8,01	7,44		
0,0150	7,5	1	4,69	4,12	5,10	153
0,0150		1	6,64	6,07		
0,0173	7,8	1	4,14	3,57	3,42	143
0,0173		1	3,83	3,27		
0,0192	8,0	1	3,89	3,33	3,20	130
0,0191		1	3,62	3,06		
0,0202	7,9	1	3,74	3,18	2,96	124
0,0203		1	3,30	2,74		

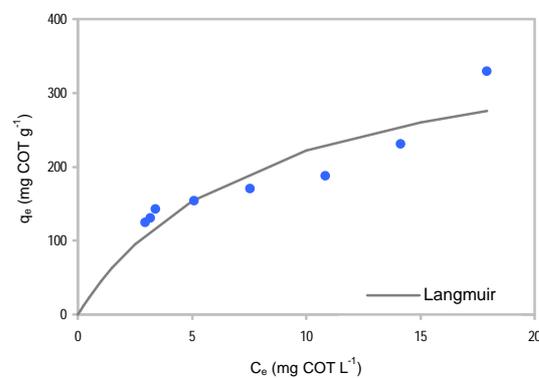


Figura D.6 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5

Tabela D.12 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com Sera Sperse M-IW pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	COT (mg COT L ⁻¹)		C _e (mg COT L ⁻¹)	q _e (mg COT g ⁻¹)
			lido	corrigido		
-	6,65	2	83,62	83,62	167	-
0,0030	6,5	2	80,27	79,95	160	246
0,0030		2	80,22	79,90		
0,0060	6,8	2	77,30	77,00	155	211
0,0060		2	77,90	77,60		
0,0090	6,9	2	76,16	75,87	149	200
0,0089		2	73,76	73,47		
0,0119	7,0	2	74,34	74,05	148	162
0,0119		2	74,25	73,96		
0,0151	7,2	2	71,99	71,71	142	164
0,0150		2	71,07	70,79		
0,0170	7,1	2	70,84	70,56	140	161
0,0169		2	69,73	69,45		
0,0191	7,2	2	69,80	69,52	137	157
0,0191		2	67,92	67,64		
0,0201	7,2	2	68,10	67,82	135	163
0,0200		2	67,10	66,82		

D.3.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Tabela D.13 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
- (Branco 1)	6,47	5	0,465	0,465	102	-
- (Branco 2)	6,50	5	0,470	0,470	103	-
- (Branco 3)	6,51	5	0,470	0,470	103	-
0,1002	9,1	2	0,645	0,616	54,2	47,8
0,1001		2	0,646	0,617		
0,1200	9,3	2	0,521	0,492	43,7	48,5
0,1201		2	0,533	0,504		
0,1400	9,0	1	0,831	0,802	35,4	47,6
0,1399		1	0,837	0,808		
0,1599	9,4	1	0,547	0,518	26,6	47,2
0,1599		1	0,721	0,692		
0,1800	9,0	1	0,607	0,578	25,5	42,5
0,1801		1	0,614	0,585		
0,2002	8,5	1	0,246	0,217	13,4	44,2
0,2004		1	0,426	0,397		
0,2103	9,0	1	0,498	0,469	19,9	39,0
0,2104		1	0,469	0,440		
0,2400	9,1	1	0,355	0,326	14,1	37,0
0,2400		1	0,349	0,320		
0,2799	9,1	1	0,325	0,296	13,0	32,1
0,2802		1	0,329	0,300		
0,3199	9,1	1	0,286	0,257	10,2	29,0
0,3200		1	0,238	0,209		
0,3401	9,2	1	0,231	0,202	8,20	27,9
0,3402		1	0,203	0,174		
0,3801	9,0	1	0,216	0,187	7,89	25,0
0,3801		1	0,204	0,175		
0,4201	8,9	1	0,170	0,141	6,53	23,0
0,4200		1	0,188	0,159		

Os resultados a sombreado não foram considerados na isotérmica por se afastarem da tendência dos restantes pontos experimentais.

O Branco 1 corresponde aos ensaios cuja massa não está representada a negrito, o Branco 2 aos que têm a massa a negrito escuro e o Branco 3 aos que têm a massa a negrito claro.

Tabela D.14 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 7,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
- (Branco 1)	6,95	5	0,462	0,462	101	-
- (Branco 2)	7,11	5	0,472	0,472	104	-
- (Branco 3)	6,87	5	0,473	0,473	104	-
0,1000	9,0	2	0,689	0,660	56,6	44,7
0,1001		2	0,658	0,629		
0,1202	9,3	2	0,586	0,557	46,9	45,2
0,1203		2	0,541	0,512		
0,1400	9,0	1	0,936	0,907	40,4	43,4
0,1403		1	0,961	0,932		
0,1602	9,2	1	0,696	0,667	32,2	43,2
0,1601		1	0,827	0,798		
0,1800	8,6	1	0,473	0,444	22,2	44,0
0,1802		1	0,595	0,566		
0,2000	9,1	1	0,461	0,432	20,1	40,6
0,2001		1	0,513	0,484		
0,2102	8,9	1	0,509	0,480	20,2	38,6
0,2104		1	0,468	0,439		
0,2403	8,9	1	0,405	0,376	16,8	36,1
0,2405		1	0,421	0,392		
0,2800	9,0	1	0,332	0,303	13,8	32,0
0,2800		1	0,357	0,328		
0,3201	9,0	1	0,288	0,259	10,3	29,1
0,3200		1	0,243	0,214		
0,3402	8,9	1	0,274	0,245	10,4	27,4
0,3401		1	0,261	0,232		
0,3801	8,8	1	0,209	0,180	6,77	25,5
0,3800		1	0,160	0,131		
0,4201	9,0	1	0,196	0,167	7,76	22,8
0,4201		1	0,218	0,189		

O Branco 1 corresponde aos ensaios cuja massa não está representada a negrito, o Branco 2 aos que têm a massa a negrito escuro e o Branco 3 aos que têm a massa a negrito claro.

Tabela D.15 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
- (Branco 1)	6,52	5	0,474	0,474	104	-
- (Branco 2)	6,51	5	0,465	0,465	102	-
0,0999	9,1	2	0,673	0,644	56,2	47,7
0,1001		2	0,665	0,636		
0,1304	8,7	2	0,434	0,405	40,1	49,0
0,1304		2	0,538	0,509		
0,1600	8,9	1	0,807	0,778	31,6	45,3
0,1600		1	0,687	0,658		
0,1902	8,9	1	0,624	0,595	24,5	41,8
0,1903		1	0,550	0,521		
0,2202	8,9	1	0,480	0,451	19,6	38,3
0,2204		1	0,473	0,444		
0,2402	8,9	1	0,392	0,363	16,5	36,4
0,2401		1	0,420	0,391		
0,2601	8,6	1	0,227	0,198	12,2	35,3
0,2600		1	0,388	0,359		
0,3000	9,0	1	0,247	0,218	9,66	30,8
0,3002		1	0,253	0,224		
0,3500	8,7	1	0,213	0,184	6,90	27,2
0,3502		1	0,162	0,133		
0,4002	8,6	1	0,187	0,158	6,88	23,8
0,4002		1	0,187	0,158		
0,4501	8,8	1	0,172	0,143	6,29	21,3
0,4500		1	0,175	0,146		
0,5000	8,8	1	0,178	0,149	6,04	19,2
0,4999		1	0,158	0,129		

O Branco 1 corresponde aos ensaios cuja massa não está representada a negrito e o Branco 2 aos que têm a massa a negrito escuro.

Tabela D.16 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C_e (mg L ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
-	6,82	5	0,470	0,470	103	-
0,0999	8,8	5	0,455	0,441	97,0	6,08
0,0999		5	0,458	0,444		
0,1300	8,8	5	0,455	0,437	96,3	5,22
0,1302		5	0,460	0,442		
0,1604	8,8	5	0,450	0,427	93,9	5,72
0,1602		5	0,452	0,429		
0,1903	8,8	5	0,440	0,413	91,1	6,29
0,1902		5	0,445	0,418		
0,2202	8,7	5	0,442	0,413	89,6	6,13
0,2203		5	0,433	0,404		
0,2400	8,6	5	0,440	0,411	89,8	5,54
0,2399		5	0,437	0,408		
0,2608	8,6	5	0,433	0,404	88,0	5,77
0,2606		5	0,428	0,399		

Tabela D.17 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Escarlate Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	COT (mg COT L ⁻¹)		C _e (mg COT L ⁻¹)	q _e (mg COT g ⁻¹)
			lido	corrigido		
- (Branco 1)	6,52	1	16,94	16,94	16,94	-
- (Branco 2)	6,51	1	17,04	17,04	17,04	-
0,0999	9,1	1	9,696	9,199	8,79	8,15
0,1001		1	8,871	8,374		
0,1304	8,7	1	6,238	5,750	6,08	8,33
0,1304		1	6,895	6,407		
0,1600	8,9	1	5,836	5,355	5,04	7,44
0,1600		1	5,207	4,726		
0,1902	8,9	1	5,054	4,578	4,02	6,79
0,1903		1	3,93	3,454		
0,2202	8,9	1	4,239	3,768	3,70	6,01
0,2204		1	4,098	3,627		
0,2402	8,9	1	3,737	3,269	3,21	5,72
0,2401		1	3,617	3,149		
0,2601	8,6	1	1,775	1,310	2,24	5,65
0,2600		1	3,638	3,173		
0,3000	9,0	1	2,468	2,007	1,99	5,02
0,3002		1	2,426	1,965		
0,3500	8,7	1	2,374	1,918	1,72	4,38
0,3502		1	1,969	1,513		
0,4002	8,6	1	2,013	1,561	1,56	3,87
0,4002		1	2,005	1,553		
0,4501	8,8	1	1,606	1,158	1,30	3,50
0,4500		1	1,891	1,443		
0,5000	8,8	1	1,977	1,532	1,58	3,09
0,4999		1	2,067	1,622		

O Branco 1 corresponde aos ensaios cuja massa não está representada a negrito e o Branco 2 aos que têm a massa a negrito escuro.

Tabela D.18 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF com auxiliares de tingimento pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 e $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ ($V = 0,1 \text{ L}$)

Massa de adsorvente (g)	pH _e	Factor de diluição	COT (mg COT L ⁻¹)		C _e (mg COT L ⁻¹)	q _e (mg COT g ⁻¹)
			lido	corrigido		
-	6,82	2	55,83	55,83	112	-
0,0999	8,8	1	72,44	71,94	73,1	38,6
0,0999		1	74,74	74,24		
0,1300	8,8	1	71,95	71,46	70,4	31,7
0,1302		1	69,79	69,30		
0,1604	8,8	1	66,43	65,95	66,4	28,2
0,1602		1	67,41	66,93		
0,1903	8,8	1	64,84	64,36	64,2	25,0
0,1902		1	64,45	63,97		
0,2202	8,7	1	62,28	61,81	62,6	22,3
0,2203		1	63,91	63,44		
0,2400	8,6	1	61,06	60,59	60,8	21,2
0,2399		1	61,57	61,10		
0,2608	8,6	1	59,88	59,41	58,9	20,3
0,2606		1	58,76	58,29		

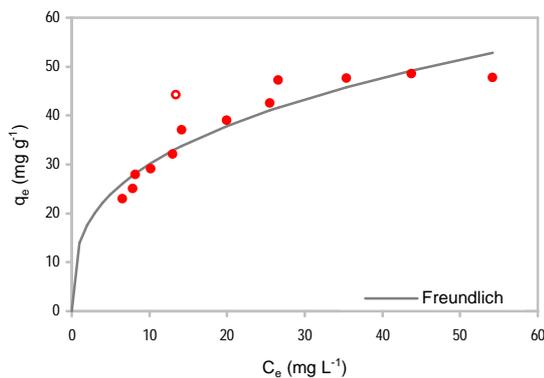


Figura D.7 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5 (○ - ponto não considerado)

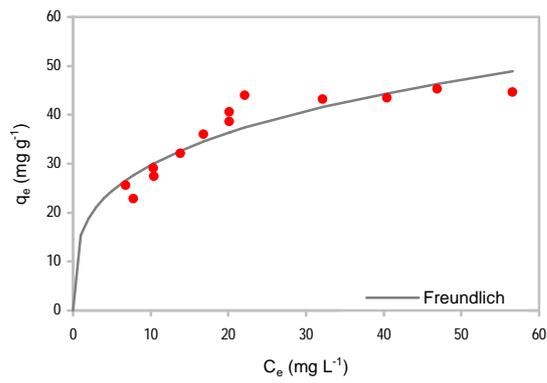


Figura D.8 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 20 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 7,5

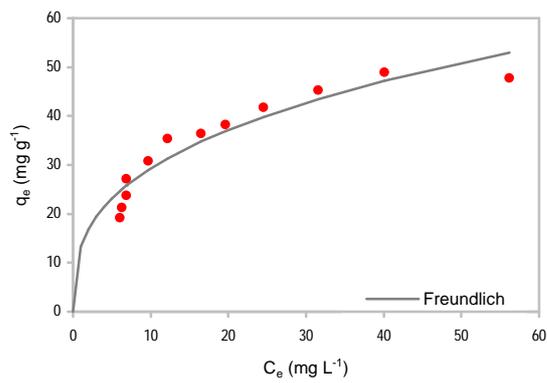


Figura D.9 Isotérmica de equilíbrio da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5

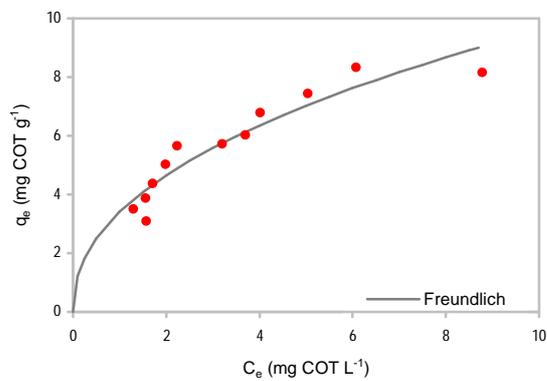


Figura D.10 Isotérmica de equilíbrio (concentrações expressas em COT) da adsorção a 30 °C de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel para pH inicial = 6,5

D.4. ENSAIOS CINÉTICOS

D.4.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Tabela D.19 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correcção inicial de pH ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1001 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	4,81	10	0,665	0,665	95,8	-
1	5,72	5	0,569	0,567	40,8	275
4	6,03	5	0,427	0,425	30,6	326
8	6,16	5	0,360	0,358	25,7	350
11	6,25	2,5	0,576	0,571	20,6	376
15	6,30	2,5	0,520	0,515	18,5	386
20	6,38	2,5	0,487	0,482	17,4	392
30	6,42	2	0,490	0,484	13,9	409
45	6,52	2	0,390	0,384	11,1	423
60	6,60	1	0,700	0,688	9,91	429
90	6,66	1	0,574	0,562	8,09	438
120	6,69	1	0,477	0,465	6,70	445

Tabela D.20 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs (610 nm)		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,53	10	0,666	0,666	95,9	-
1	6,54	5	0,613	0,611	44,0	260
4	6,60	5	0,419	0,417	30,0	330
8	6,63	5	0,357	0,355	25,5	352
11	6,64	2,5	0,620	0,615	22,2	369
15	6,66	2,5	0,561	0,556	20,0	380
21	6,69	2,5	0,453	0,448	16,1	399
30	6,71	2	0,512	0,506	14,6	407
45	6,75	2	0,431	0,425	12,2	418
60	6,79	1	0,733	0,721	10,4	428
90	6,86	1	0,614	0,602	8,67	436
120	6,90	1	0,520	0,508	7,31	443

Tabela D.21 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 8,0 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	8,00	10	0,663	0,663	95,5	-
1	7,93	5	0,544	0,542	39,0	283
4	7,73	5	0,421	0,419	30,1	327
8	7,64	5	0,350	0,348	25,0	352
11	7,56	2,5	0,574	0,569	20,5	375
15	7,45	2,5	0,519	0,514	18,5	385
21	7,31	2,5	0,476	0,471	17,0	393
30	7,16	2	0,500	0,494	14,2	406
45	7,05	2	0,401	0,395	11,4	421
60	7,03	1	0,769	0,757	10,9	423
90	7,05	1	0,597	0,585	8,42	435
120	7,06	1	0,514	0,502	7,23	441

Tabela D.22 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correcção inicial de pH ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	4,90	10	0,655	0,655	94,4	-
1	5,78	5	0,553	0,551	39,7	273
4	6,15	5	0,398	0,396	28,5	329
8	6,30	5	0,325	0,323	23,2	356
11	6,38	2,5	0,508	0,503	18,1	381
15	6,44	2,5	0,459	0,454	16,4	390
20	6,50	2,5	0,403	0,398	14,3	400
30	6,59	2	0,413	0,407	11,7	413
45	6,69	2	0,312	0,306	8,81	428
60	6,75	1	0,565	0,553	7,96	432
90	6,82	1	0,415	0,403	5,80	443
120	6,89	1	0,324	0,312	4,49	449

Tabela D.23 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1001 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})
			lida	corrigida		
0	6,51	10	0,670	0,670	96,5	-
1	6,53	5	0,562	0,560	40,3	281
4	6,64	5	0,394	0,392	28,2	341
8	6,70	5	0,332	0,330	23,7	364
11	6,73	2,5	0,538	0,533	19,2	386
15	6,77	2,5	0,466	0,461	16,6	399
20	6,80	2,5	0,422	0,417	15,0	407
30	6,83	2	0,400	0,394	11,3	425
45	6,89	2	0,338	0,332	9,56	434
60	6,92	1	0,580	0,568	8,18	441
90	7,01	1	0,421	0,409	5,89	453
120	7,01	1	0,321	0,309	4,45	460

Tabela D.24 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 8,0 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})
			lida	corrigida		
0	8,00	10	0,665	0,665	95,8	-
1	7,93	5	0,513	0,511	36,8	295
4	7,76	5	0,385	0,383	27,5	341
8	7,63	5	0,316	0,314	22,6	366
11	7,51	2,5	0,522	0,517	18,6	386
15	7,41	2,5	0,436	0,431	15,5	401
20	7,29	2,5	0,391	0,386	13,9	409
30	7,17	2	0,396	0,390	11,2	423
45	7,13	2	0,332	0,326	9,39	432
60	7,11	1	0,571	0,559	8,05	439
90	7,14	1	0,419	0,407	5,86	450
120	7,14	1	0,330	0,318	4,58	456

Tabela D.25 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 50 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,50	10	0,670	0,670	96,5	-
1	6,62	5	0,429	0,427	30,7	329
4	6,71	5	0,244	0,242	17,4	396
8	6,82	2,5	0,347	0,342	12,3	421
11	6,87	2,5	0,291	0,286	10,3	431
15	6,92	2,5	0,253	0,248	8,93	438
20	6,97	2	0,246	0,240	6,91	448
30	7,03	1	0,406	0,394	5,67	454
45	7,09	1	0,289	0,277	3,99	463
60	7,11	1	0,223	0,211	3,04	467
90	7,18	1	0,143	0,131	1,88	473
120	7,24	1	0,102	0,090	1,29	476

Tabela D.26 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,50	10	0,778	0,778	112	-
1	6,54	5	0,799	0,797	57,4	273
4	6,60	5	0,608	0,606	43,6	342
9	6,66	5	0,549	0,547	39,4	364
12	6,68	2,5	0,956	0,951	34,3	389
16	6,70	2,5	0,915	0,910	32,8	396
21	6,71	2,5	0,871	0,866	31,2	404
30	6,75	2	0,965	0,959	27,6	422
45	6,78	2	0,863	0,857	24,7	437
60	6,83	2	0,814	0,808	23,3	444
90	6,90	2	0,724	0,718	20,7	457
120	6,97	2	0,676	0,670	19,3	464

Tabela D.27 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 150 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1001 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})
			lida	corrigida		
0	6,50	20	0,504	0,504	145	-
1	6,57	10	0,564	0,563	81,1	320
4	6,62	10	0,472	0,471	67,8	387
8	6,65	10	0,445	0,444	63,9	406
11	6,68	5	0,858	0,856	61,6	417
15	6,70	5	0,814	0,812	58,5	433
20	6,72	5	0,788	0,786	56,6	443
30	6,75	5	0,757	0,755	54,3	454
45	6,78	5	0,716	0,714	51,4	468
60	6,80	5	0,693	0,691	49,7	477
90	6,85	5	0,645	0,643	46,3	494
120	6,89	5	0,615	0,613	44,1	505

Tabela D.28 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 180 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L^{-1})	q_t (mg g^{-1})
			lida	corrigida		
0	6,50	20	0,605	0,605	174	-
1	6,56	20	0,370	0,369	106	339
4	6,61	10	0,647	0,646	93,0	406
8	6,66	10	0,629	0,628	90,4	419
11	6,71	10	0,612	0,611	88,0	432
15	6,74	10	0,580	0,579	83,4	455
20	6,79	10	0,571	0,570	82,1	461
30	6,83	10	0,545	0,544	78,3	480
45	6,87	10	0,532	0,531	76,5	489
60	6,88	10	0,529	0,528	76,0	491
90	6,87	10	0,520	0,519	74,7	498
120	6,89	10	0,500	0,499	71,8	512

Tabela D.29 Evolução do pH e da quantidade de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com Sera Sperse M-IW adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 0,1000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,52	10	0,668	0,668	96,2	-
1	6,56	5	0,616	0,614	44,2	260
5	6,58	5	0,444	0,442	31,8	322
8	6,60	5	0,366	0,364	26,2	350
11	6,64	5	0,318	0,316	22,7	368
15	6,68	2,5	0,546	0,541	19,5	384
20	6,70	2,5	0,481	0,476	17,1	395
30	6,74	2,5	0,406	0,401	14,4	409
45	6,79	2,5	0,315	0,310	11,2	425
60	6,81	1	0,728	0,716	10,3	430
90	6,87	1	0,586	0,574	8,27	440
120	6,92	1	0,474	0,462	6,65	448

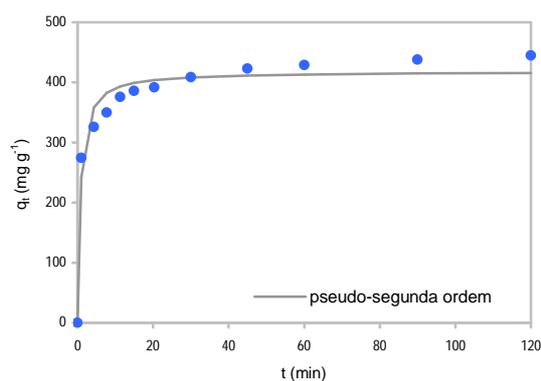
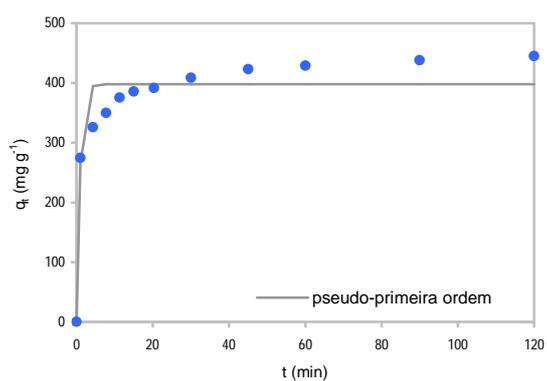


Figura D.11 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correção inicial de pH

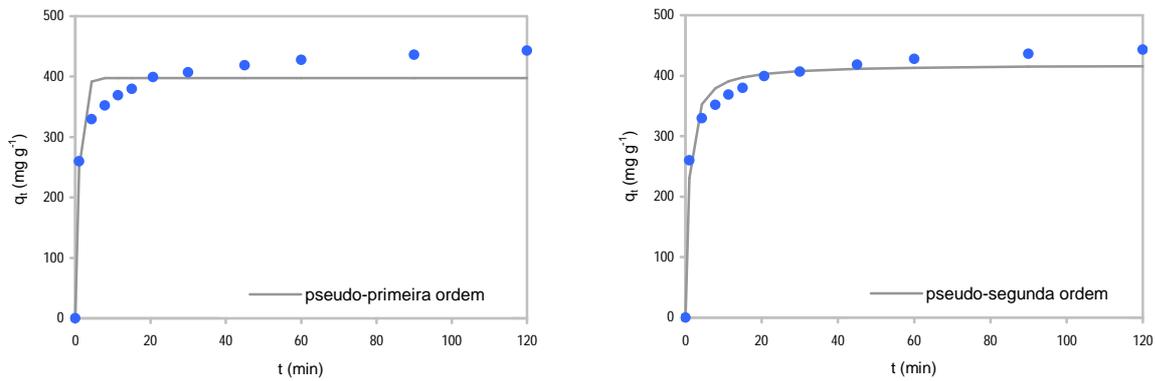


Figura D.12 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

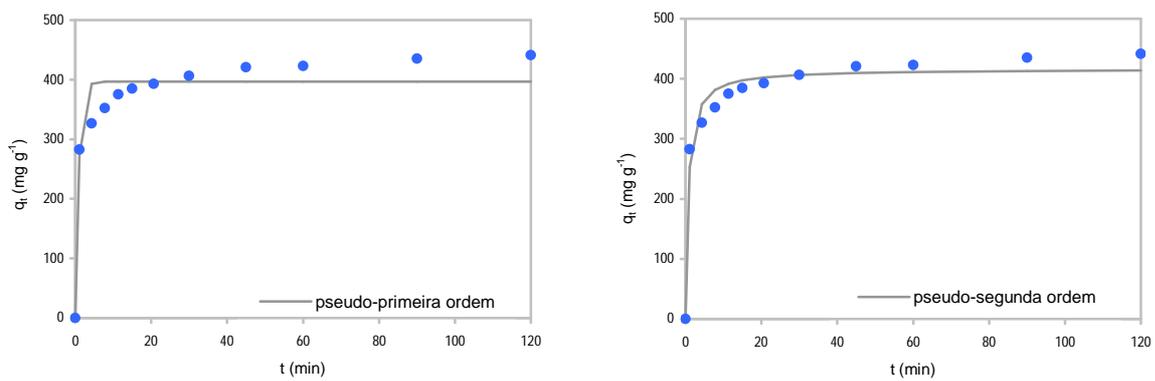


Figura D.13 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 8,0

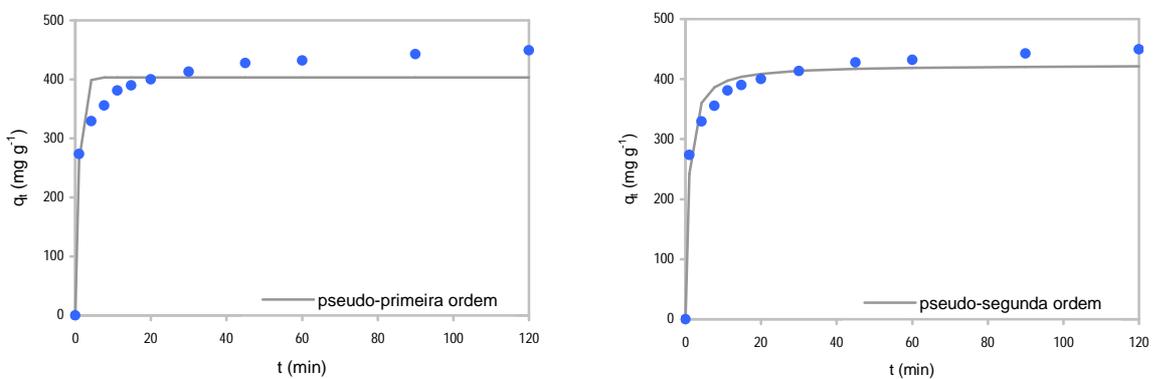


Figura D.14 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correcção inicial de pH

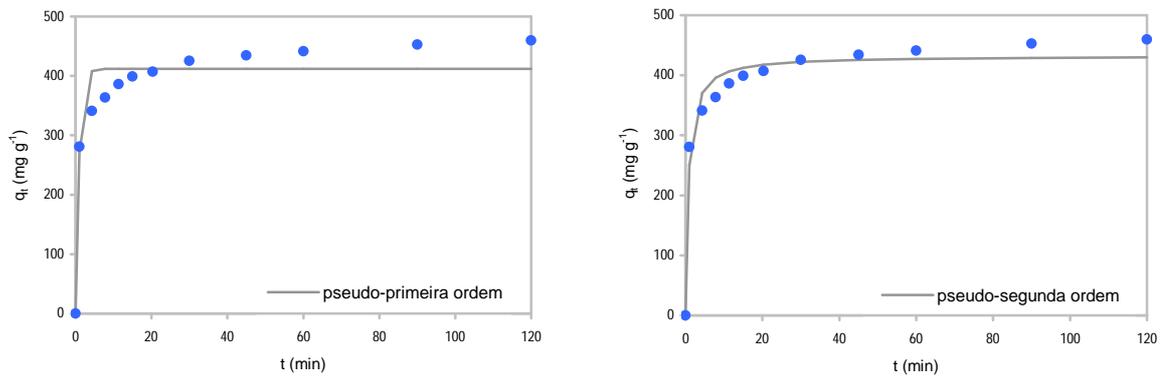


Figura D.15 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

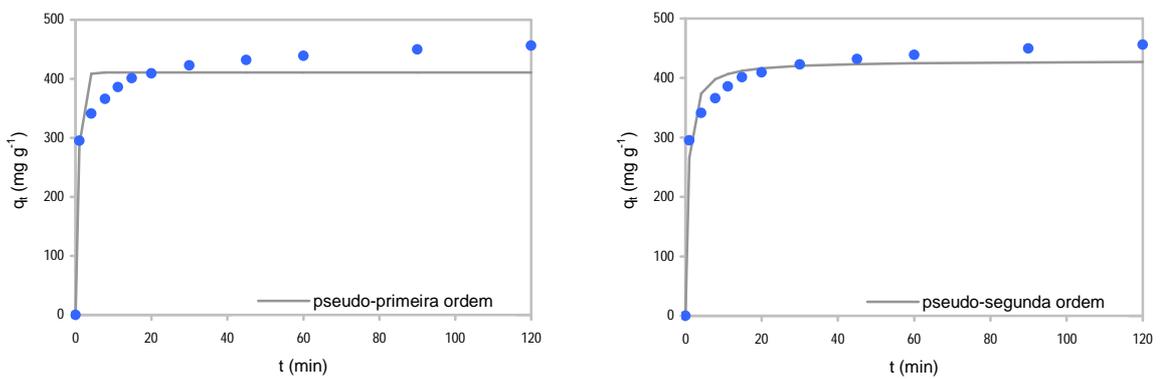


Figura D.16 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 8,0

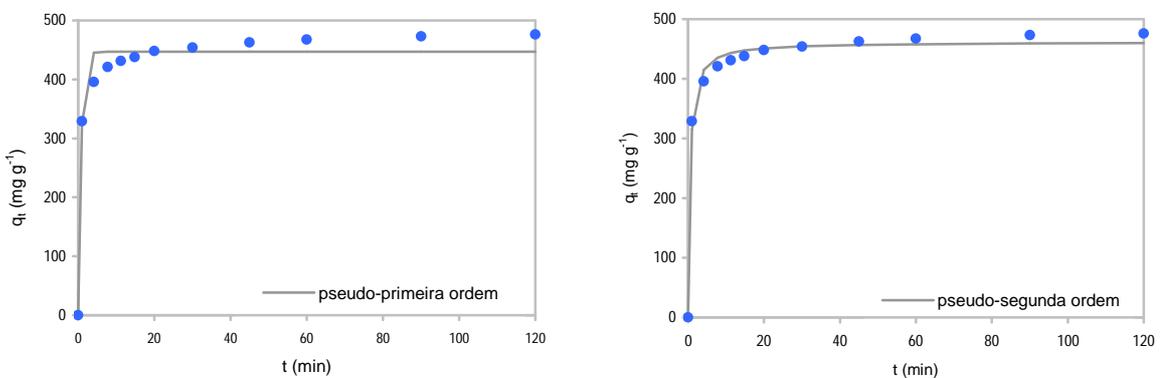


Figura D. 17 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 50 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

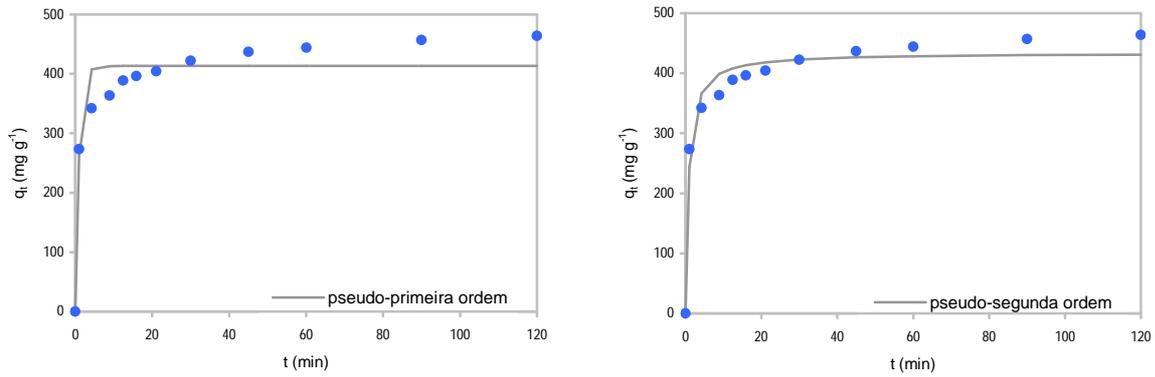


Figura D.18 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

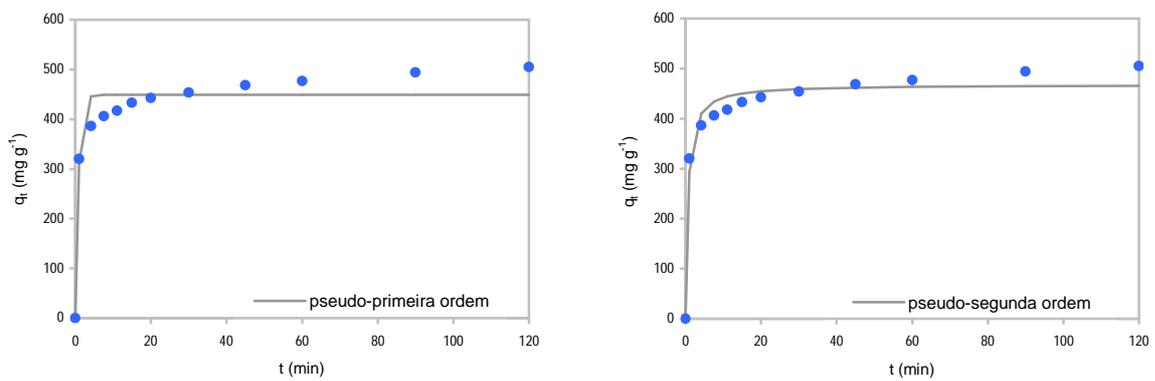


Figura D.19 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 150 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

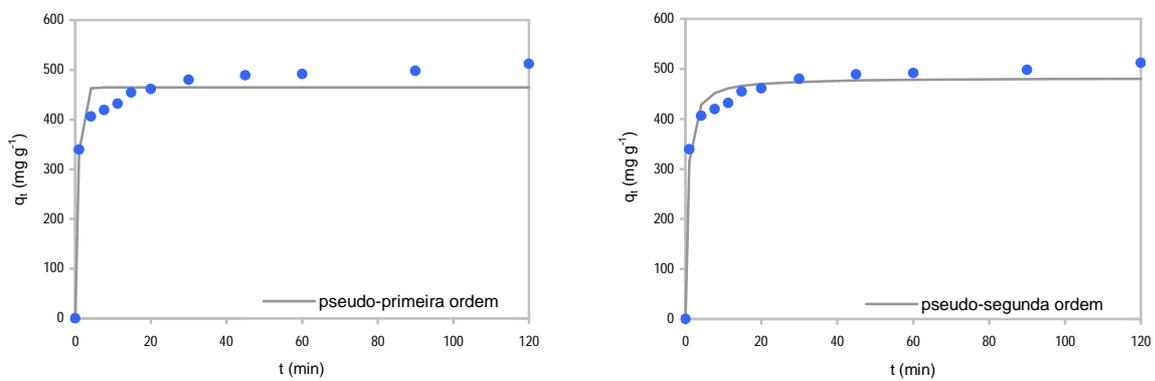


Figura D.20 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 a 20 °C para $C_0 \approx 180 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

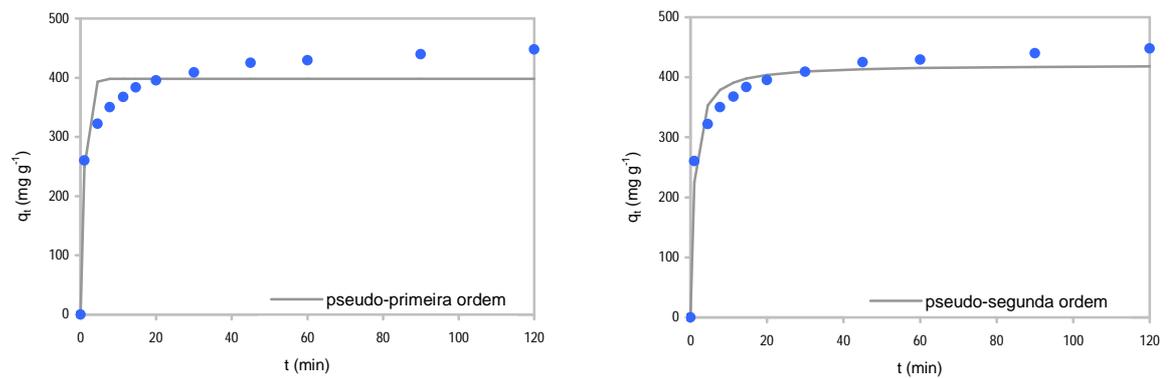


Figura D. 21 Cinética de adsorção do corante Azul Astrazon FGGL 300 % 03 com Sera Spurse M-IW a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

D.4.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Tabela D.30 Evolução do pH e da quantidade de Escarlata Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correcção inicial de pH ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0001 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	5,77	5	0,463	0,463	102	-
5	8,77	5	0,417	0,388	85,1	8,24
10	8,81	5	0,394	0,365	80,0	10,8
20	8,75	5	0,362	0,333	73,0	14,3
30	8,63	5	0,333	0,304	66,6	17,5
45	8,48	5	0,301	0,272	59,5	21,0
60	8,27	5/2	0,522	0,493	54,1	23,7
90	8,01	5/3	0,613	0,584	42,7	29,4
120	7,85	5/3	0,487	0,458	33,5	34,0
150	7,81	1	0,618	0,589	25,9	37,8
180	7,85	1	0,532	0,503	22,1	39,7
240	7,85	1	0,405	0,376	16,5	42,5
365	7,82	1	0,270	0,241	10,5	45,5
495	7,89	1	0,233	0,204	8,91	46,3
660	7,93	1	0,200	0,171	7,45	47,0
900	7,96	1	0,180	0,151	6,57	47,5

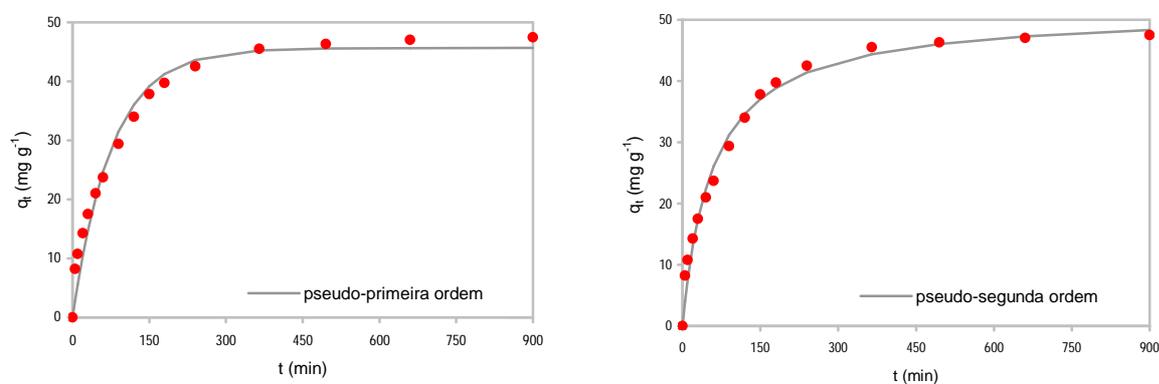


Figura D.22 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e sem correção inicial de pH

Tabela D.31 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,50	5	0,460	0,460	101	-
4	8,58	5	0,425	0,396	86,8	7,03
10	8,74	5	0,402	0,373	81,8	9,56
20	8,75	5	0,370	0,341	74,7	13,1
30	8,74	5	0,343	0,314	68,8	16,1
45	8,64	5	0,313	0,284	62,2	19,4
60	8,50	5/2	0,567	0,538	59,1	20,9
90	8,25	5/3	0,653	0,624	45,7	27,6
120	8,12	5/3	0,563	0,534	39,1	30,9
150	8,02	1	0,735	0,706	31,0	34,9
180	7,94	1	0,622	0,593	26,0	37,4
240	7,87	1	0,450	0,421	18,5	41,2
360	7,87	1	0,300	0,271	11,9	44,5
480	7,93	1	0,251	0,222	9,70	45,6
660	7,94	1	0,204	0,175	7,63	46,6
900	7,94	1	0,186	0,157	6,84	47,0

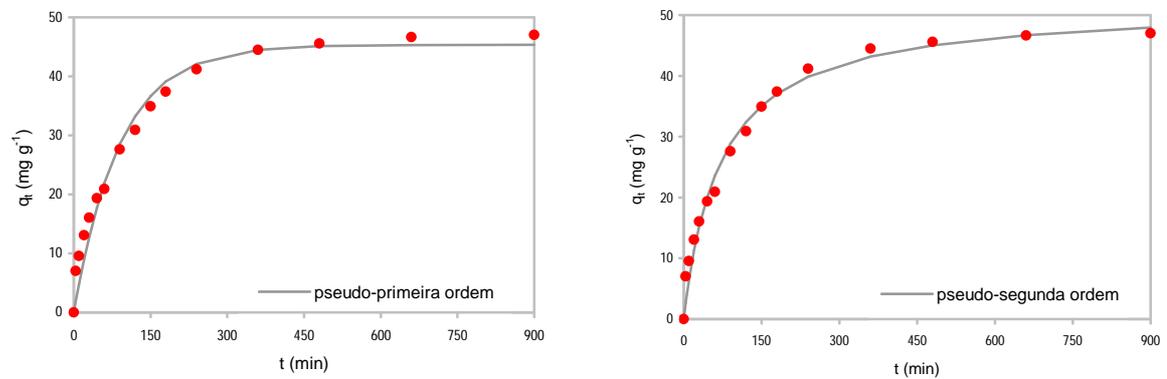


Figura D.23 Cinética de adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹ e pH inicial = 6,5

Tabela D.32 Evolução do pH e da quantidade de Escarlata Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹ e pH inicial = 8,0 ($V = 0,5$ L; $m_{ads} = 1,0001$ g)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	8,00	5	0,459	0,459	101	-
4	8,78	5	0,416	0,387	84,8	7,91
10	8,84	5	0,403	0,374	82,0	9,34
20	8,80	5	0,368	0,339	74,3	13,2
30	8,75	5	0,354	0,325	71,2	14,7
45	8,63	5	0,316	0,287	62,8	18,9
60	8,53	5/2	0,573	0,544	59,7	20,5
90	8,34	5/3	0,701	0,672	49,2	25,7
120	8,20	5/3	0,595	0,566	41,4	29,6
150	8,13	1	0,807	0,778	34,2	33,2
180	8,07	1	0,677	0,648	28,5	36,1
240	8,03	1	0,520	0,491	21,6	39,6
360	8,03	1	0,345	0,316	13,8	43,4
480	8,07	1	0,279	0,250	10,9	44,9
660	8,05	1	0,232	0,203	8,86	45,9
900	8,07	1	0,223	0,194	8,47	46,1

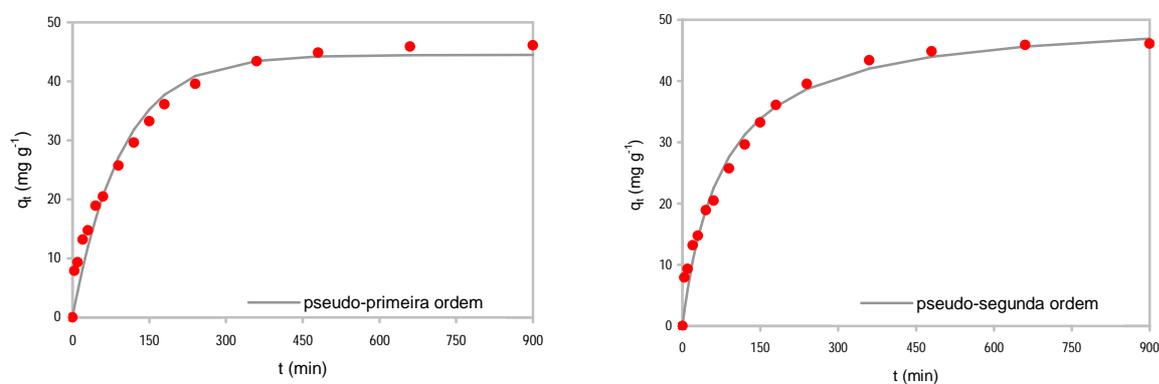


Figura D.24 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 8,0

Tabela D.33 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,50	5	0,464	0,464	102	-
2	8,29	5	0,421	0,392	85,9	7,91
10	8,63	5	0,370	0,341	74,7	13,5
18	8,61	5	0,335	0,306	67,0	17,4
28	8,55	5	0,302	0,273	59,7	21,0
45	8,40	5	0,260	0,231	50,5	25,6
60	8,26	5/2	0,451	0,422	46,3	27,7
90	8,06	5/3	0,519	0,490	35,8	33,0
120	7,88	5/3	0,402	0,373	27,3	37,3
150	7,81	1	0,520	0,491	21,6	40,1
180	7,77	1	0,443	0,414	18,2	41,8
240	7,79	1	0,358	0,329	14,4	43,7
360	7,87	1	0,281	0,252	11,0	45,4
480	7,80	1	0,248	0,219	9,57	46,1
660	7,87	1	0,230	0,201	8,78	46,5
900	7,98	1	0,215	0,186	8,11	46,8

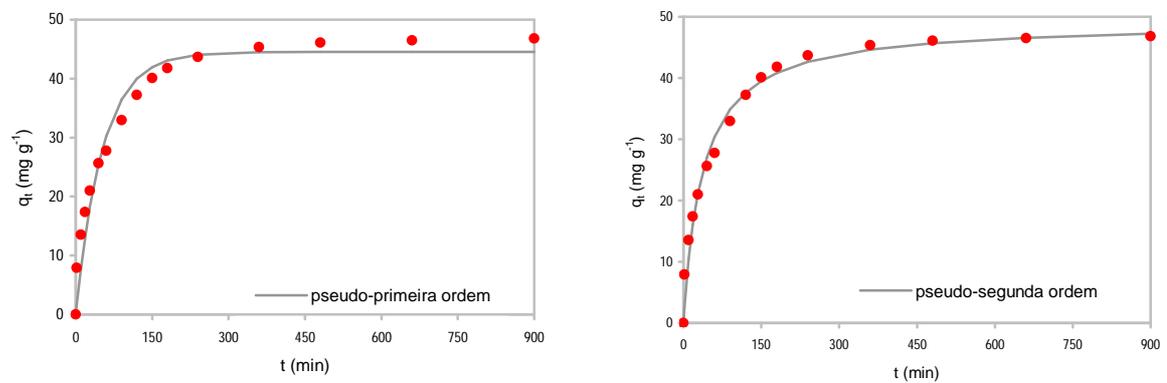


Figura D.25 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

Tabela D.34 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 50 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0002 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,52	5	0,462	0,462	101	-
3	8,33	5	0,372	0,343	75,2	13,1
10	8,50	5	0,327	0,298	65,2	18,0
20	8,53	5	0,296	0,267	58,4	21,4
30	8,49	5	0,274	0,245	53,6	23,9
45	8,43	5	0,256	0,227	49,6	25,9
60	8,37	5/2	0,460	0,431	47,3	27,0
90	8,25	5/3	0,621	0,592	43,3	29,0
120	8,20	5/3	0,565	0,536	39,2	31,0
150	8,14	1	0,870	0,841	37,0	32,2
180	8,08	1	0,815	0,786	34,5	33,4
240	8,07	1	0,732	0,703	30,9	35,2
360	8,07	1	0,693	0,664	29,2	36,1
480	8,04	1	0,631	0,602	26,4	37,4
660	8,02	1	0,603	0,574	25,2	38,0
900	8,02	1	0,575	0,546	24,0	38,7

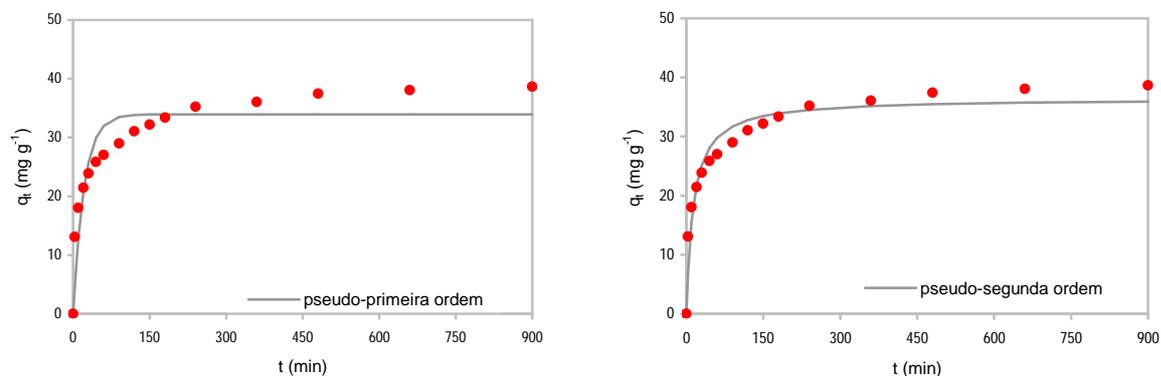


Figura D.26 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 50 °C para $C_0 \approx 100$ mg L⁻¹ e pH inicial = 6,5

Tabela D.35 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 120$ mg L⁻¹ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5$ L; $m_{ads} = 1,0001$ g)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,52	5	0,559	0,559	123	-
2	8,00	5	0,521	0,492	108	7,36
10	8,77	5	0,488	0,459	101	11,0
18	8,81	5	0,457	0,428	93,9	14,4
28	8,79	5	0,434	0,405	88,8	16,9
45	8,64	5	0,396	0,367	80,4	21,1
60	8,50	5/2	0,732	0,703	77,2	22,7
90	8,26	5/3	0,924	0,895	65,6	28,6
120	8,09	5/3	0,780	0,751	55,0	33,8
150	7,93	5/3	0,679	0,650	47,6	37,5
180	7,87	5/3	0,593	0,564	41,3	40,7
240	7,82	5/3	0,469	0,440	32,2	45,3
360	7,84	5/3	0,329	0,300	21,9	50,4
480	7,75	5/2	0,180	0,151	16,4	53,1
660	7,84	1	0,337	0,308	13,5	54,6
900	7,87	1	0,228	0,199	8,69	57,0

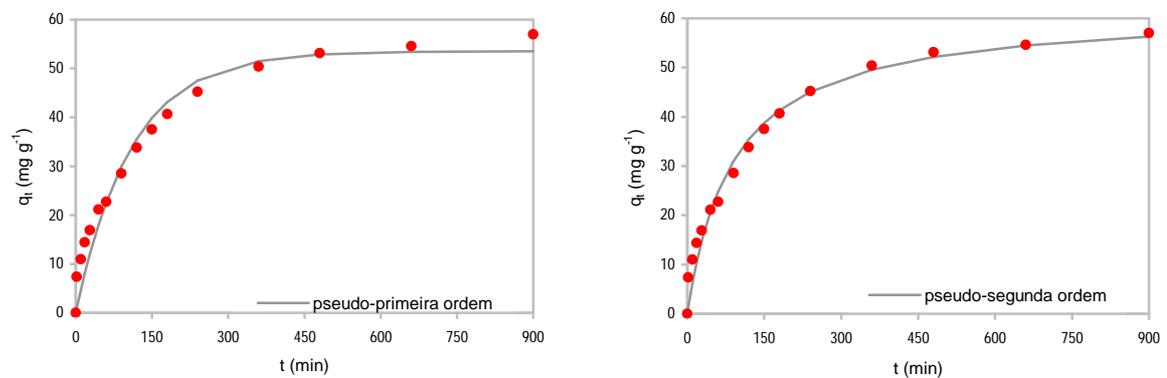


Figura D.27 Cinética de adsorção do corante Escarlata Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 120 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

Tabela D.36 Evolução do pH e da quantidade de Escarlata Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 150 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0000 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,50	5	0,675	0,675	148	-
2	8,11	5	0,632	0,603	132	7,91
10	8,79	5	0,599	0,570	125	11,5
20	8,84	5	0,559	0,530	116	15,9
30	8,82	5	0,538	0,509	112	18,3
45	8,76	5	0,507	0,478	105	21,7
60	8,63	5/2	0,962	0,933	103	22,8
90	8,38	25/3	0,267	0,238	86,7	30,8
120	8,16	5	0,389	0,360	78,9	34,7
150	8,04	5/2	0,708	0,679	74,6	36,8
180	7,91	5/2	0,644	0,615	67,5	40,4
240	7,88	5/2	0,534	0,505	55,4	46,4
360	7,85	5/2	0,414	0,385	42,2	53,0
480	7,81	5/2	0,333	0,304	33,3	57,5
660	7,89	1	0,627	0,598	26,3	61,0
900	7,92	1	0,511	0,482	21,2	63,5

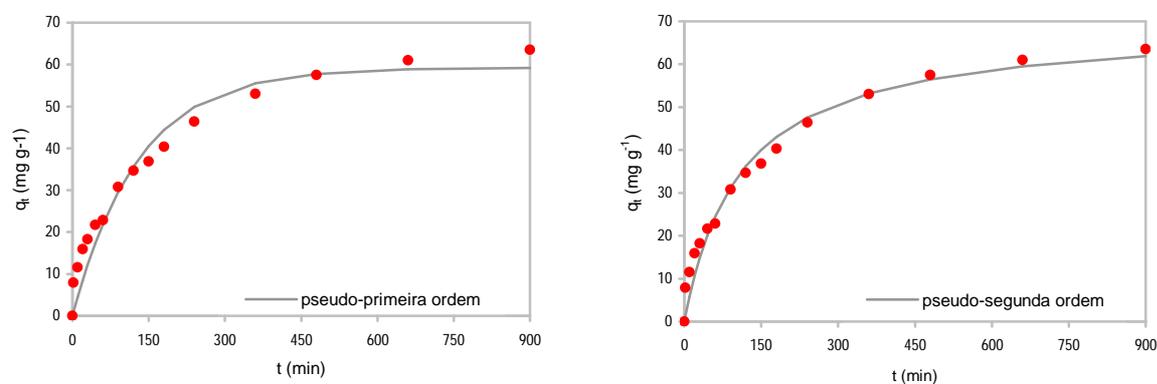


Figura D.28 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 150$ mg L⁻¹ e pH inicial = 6,5

Tabela D.37 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 20 °C para $C_0 \approx 180$ mg L⁻¹ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5$ L; $m_{ads} = 1,0002$ g)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q_t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,51	5	0,848	0,848	186	-
3	7,89	5	0,810	0,781	172	7,36
10	8,70	5	0,771	0,742	163	11,6
20	8,71	5	0,733	0,704	155	15,8
30	8,68	5	0,718	0,689	151	17,5
45	8,55	5	0,688	0,659	145	20,8
60	8,45	5	0,661	0,632	139	23,8
90	8,25	5	0,600	0,571	125	30,5
120	8,10	5	0,555	0,526	115	35,4
150	7,98	5	0,515	0,486	107	39,8
180	7,89	5	0,482	0,453	99,4	43,5
240	7,89	5	0,424	0,395	86,6	49,9
360	7,90	5/2	0,707	0,678	74,5	55,9
480	7,84	5/3	0,885	0,856	62,7	61,8
660	7,89	5/3	0,762	0,733	53,7	66,3
900	7,94	5/3	0,655	0,626	45,8	70,2

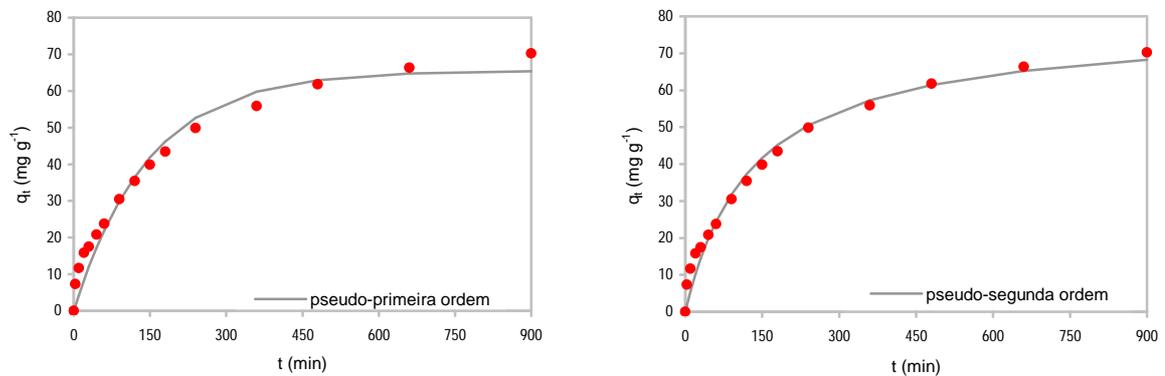


Figura D.29 Cinética de adsorção do corante Escarlate Sirius K-CF a 20 °C para $C_0 \approx 180 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5

Tabela D.38 Evolução do pH e da quantidade de Escarlate Sirius K-CF com auxiliares de tingimento adsorvida por unidade de massa de Esmegel a 30 °C para $C_0 \approx 100 \text{ mg L}^{-1}$ e pH inicial = 6,5 ($V = 0,5 \text{ L}$; $m_{ads} = 1,0002 \text{ g}$)

Tempo (min)	pH	Factor de diluição	Abs		C (mg L ⁻¹)	q _t (mg g ⁻¹)
			lida	corrigida		
0	6,49	5	0,459	0,459	101	-
2	7,12	5	0,447	0,418	91,7	4,49
10	7,87	5	0,448	0,419	91,9	4,38
20	8,11	5	0,444	0,415	91,0	4,82
30	8,20	5	0,449	0,420	92,1	4,27
45	8,23	5	0,437	0,408	89,5	5,59
60	8,23	5	0,446	0,417	91,5	4,60
90	8,18	5	0,446	0,417	91,5	4,60
120	8,10	5	0,445	0,416	91,2	4,71
150	8,04	5	0,440	0,411	90,1	5,26
180	7,98	5	0,442	0,413	90,6	5,04
240	7,93	5	0,444	0,415	91,0	4,82
360	7,93	5	0,444	0,415	91,0	4,82
480	7,85	5	0,444	0,415	91,0	4,82
660	7,90	5	0,442	0,413	90,6	5,04
900	7,94	5	0,449	0,420	92,1	4,27

D.5. DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ACTIVAÇÃO

D.5.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

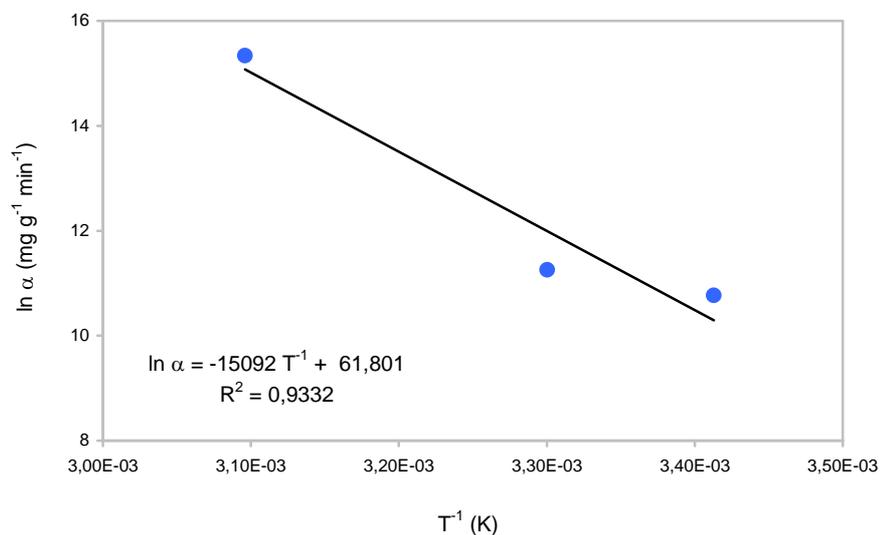


Figura D.30 Ajuste linear para determinação da energia de activação aparente da adsorção de Azul Astrazon FGGL 300 % 03 pela argila Esmegel

D.5.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

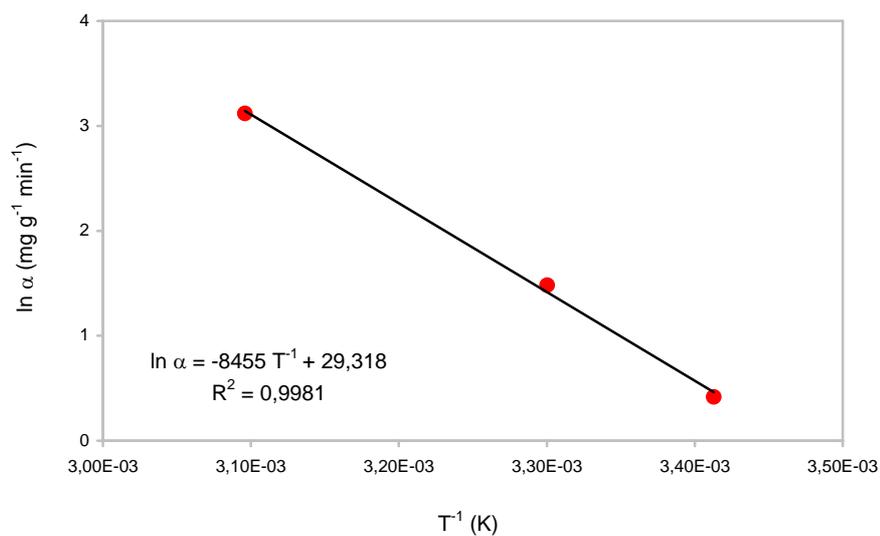


Figura D.31 Ajuste linear para determinação da energia de activação aparente da adsorção de Escarlata Sirius K-CF pela argila Esmegel

D.6. INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS

D.6.1 AZUL ASTRAZON FGGL 300 % 03

Tabela D.39 Concentrações de Azul Astrazon FGGL300 % 03 e do respectivo auxiliar de tingimento (expressas em COT) antes de adicionar Esmegel e após 2 horas de contacto ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 0,5\text{ L}$; $m_{ads} \approx 0,100\text{ g}$)

Amostra	pH	C^* (mg L^{-1})	Concentração total (mg COT L^{-1})	Concentração de corante** (mg COT L^{-1})	Concentração de produto (mg COT L^{-1})
$t = 0\text{ min}$					
Corante + Sera Sperse	6,52	96,5	168	25,9	143
Corante	6,50	92,2	24,8	24,8	0,00
H ₂ O	6,48	0,00	0,00	0,00	0,000
$t = 120\text{ min}$					
Corante + Sera Sperse	6,92	6,63	141	1,78	139
Corante	-	4,42	1,19	1,19	0,00
H ₂ O	8,23	0,00	0,00	0,00	0,00

* determinado a partir da absorvância

** calculado com base na relação entre C e a concentração de COT na solução de corante

D.6.2 ESCARLATE SIRIUS K-CF

Tabela D.40 Concentrações de Escarlata Sirius K-CF e dos respectivos auxiliares de tingimento (expressas em COT), em conjunto e individualmente, antes de adicionar Esmegel e após 15 horas de contacto ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V = 0,1\text{ L}$; $m_{ads} \approx 0,200\text{ g}$)

Amostra	pH	C^* (mg L^{-1})	Concentração total (mg COT L^{-1})	Concentração de corante** (mg COT L^{-1})	Concentração de produtos (mg COT L^{-1})
$t = 0\text{ min}$					
Corante + Sera Wet	6,50	103	82,9	16,1	66,8
Corante + Sera Lube	6,53	99,3	21,8	15,6	6,28
Corante + Sera Quest	6,49	101	36,5	15,8	20,7
Corante + NaCl	6,48	102	15,9	15,9	0,00
Corante + 4 produtos	6,55	101	110	15,8	94,1
Corante	6,52	101	15,8	15,8	0,00
H ₂ O	6,48	0,00	0,00	0,00	0,00
$t = 900\text{ min}$					
Corante + Sera Wet	9,02	83,5	37,9	13,1	24,8
Corante + Sera Lube	9,09	29,5	9,30	4,62	4,68
Corante + Sera Quest	8,89	63,4	26,8	9,94	16,8
Corante + NaCl	9,11	47,6	7,27	7,45	0,00
Corante + 4 produtos	8,75	98,0	59,3	15,4	43,9
Corante	8,98	31,0	5,44	4,85	0,59
H ₂ O	9,10	0,00	0,0	0,00	0,00

* determinado a partir da absorvância

** calculado com base na relação entre C e a concentração de COT na solução de corante

ANEXO E
TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Na presença de água, as superfícies das argilas, constituídas por óxidos ou hidróxidos, estão geralmente cobertas por grupos hidroxilo superficiais (S-OH), sendo possível escrever as seguintes reacções de equilíbrio ácido-base:



Na titulação de uma suspensão de argila num electrólito inerte (cujo pH foi previamente corrigido com uma base B) com um ácido A, é possível escrever para cada ponto da curva de titulação:

$$C_A - C_B + [\text{HO}^-] - [\text{H}^+] = [\text{S-OH}_2^+] - [\text{S-O}^-] \quad [\text{E.3}]$$

onde

C_A – número de moles de ácido A adicionado por volume de titulado (M)

C_B – número de moles de base B adicionado por volume de titulado (M)

$[\text{HO}^-]$ – concentração de hidroxilo no titulado (M)

$[\text{H}^+]$ – concentração de protão no titulado (M)

O volume de titulado é igual ao volume inicial de solução de electrólito mais o volume de base e de ácido adicionado.

O lado direito da equação E.3, onde [] indica a concentração das espécies superficiais em M, representa o número líquido de moles por litro de iões H^+ ligados à superfície da argila.

A porção de carga superficial devida a HO^- e H^+ pode ser calculada como função do pH a partir das concentrações de ácido e base adicionados e das concentrações de equilíbrio de HO^- e H^+ para a quantidade m de argila utilizada por volume de titulante (g L^{-1}) aplicando:

$$\frac{C_A - C_B + [\text{HO}^-] - [\text{H}^+]}{m} = \{\text{S-OH}_2^+\} - \{\text{S-O}^-\} = Q \quad [\text{E.4}]$$

onde { } representa a concentração das espécies superficiais em mol g^{-1} e Q é a carga superficial em mol g^{-1} .

No ponto da titulação em que

$$\{S-OH_2^+\} - \{S-O^-\} = 0 \quad [E.5]$$

quando se atinge a condição protónica nula na superfície da argila, então

$$Q = 0 \quad [E.6]$$

e o pH que lhe corresponde é o PCPZ.

A titulação potenciométrica só é válida para valores de pH entre 3 e 11, pois fora dessa gama os cálculos efectuados vêm afectados de muito erro (Sawyer *et al.*, 2003).

BIBLIOGRAFIA

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L., PARKIN, G. F. – *Chemistry for environmental engineering and science*. 5^a ed. Boston: MacGraw-Hill (2003)

STUMM, W; MORGAN, J. J. – *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 3^a ed. New York: John Wiley & Sons, INC (1996)

ANEXO F
ANÁLISE ESTATÍSTICA

F.1. ANÁLISE DE INCERTEZA

Considerando o caso geral em que um resultado experimental, r , é função de n variáveis determinadas X_i :

$$r = r(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad [\text{F.1}]$$

A Equação F.1 é utilizada para conhecer r a partir dos valores das variáveis X_i determinadas. A incerteza do resultado é dada por

$$s_r^2 = \left(\frac{\partial r}{\partial X_1} s_{X_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial X_2} s_{X_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial r}{\partial X_n} s_{X_n} \right)^2 \quad [\text{F.2}]$$

onde s_{X_i} são as incertezas das variáveis X_i determinadas.

F.2. FUNÇÕES ERRO

As funções erro são utilizadas para avaliar a compatibilidade de um modelo, obtido a partir de um processo de otimização aplicado a dados experimentais, com esses mesmos dados experimentais.

F.2.1 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO

O coeficiente de determinação, R^2 , representa a percentagem de variabilidade na variável dependente descrita pela linha de regressão. O valor do coeficiente de determinação, calculado pela Equação F.3, pode variar entre 0 e 1, sendo que quanto mais próximo de 1 melhor será a correlação.

$$R^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} S_{yy}} \quad [\text{F.3}]$$

Onde

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n} \quad [\text{F.4}]$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad [\text{F.5}]$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)}{n} \quad [\text{F.6}]$$

F.2.2 VARIÂNCIA

A variância é calculada pela expressão

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{exp,i} - y_{cal,i})^2}{n - p} \quad [\text{F.7}]$$

Onde *exp* se refere aos dados obtidos experimentalmente, *cal* aos dados obtidos por cálculo a partir do modelo, *n* é o número de pontos experimentais e *p* é o número de parâmetros do modelo.

F.2.3 CHI-QUADRADO

O teste estatístico do *Chi*-quadrado é a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os obtidos por cálculo a partir do modelo, com cada quadrado da diferença dividido pelo respectivo valor obtido por cálculo a partir do modelo, ou seja:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{exp,i} - y_{cal,i})^2}{y_{cal,i}} \quad [\text{F. 8}]$$

onde *exp* se refere aos dados experimentais, *cal* aos obtidos por cálculo a partir do modelo e *n* é o número de pontos experimentais.

χ^2 será tanto menor, quanto mais próximos estiverem os valores calculados a partir do modelo dos obtidos experimentalmente.

F.2.4 PERCENTAGEM DO DESVIO PADRÃO DE MARQUARDT

A percentagem do desvio padrão de Marquardt (PDPM) é similar, em alguns aspectos, à distribuição da média geométrica do erro modificada conforme o número de graus de liberdade do sistema:

$$PDPM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{exp,i} - y_{cal,i}}{y_{exp,i}} \right)^2}{n - p}} \times 100 \quad [F. 9]$$

onde *exp* se refere aos dados experimentais, *cal* aos obtidos por cálculo a partir do modelo, *n* é o número de pontos experimentais e *p* o número de parâmetros do modelo.

Quanto menor for esta função erro, maior a compatibilidade entre o modelo e os dados experimentais.

F.3. TESTE F

O Teste F é um teste de hipóteses utilizado para determinar, entre dois modelos (A e B), aquele que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

São formuladas duas hipóteses relativamente à relação entre as variâncias de cada um dos modelos:

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad [F.10]$$

$$H_1: s_A^2 > s_B^2 \quad [F.11]$$

A partir das variâncias de cada um dos modelos é determinado o F_{calc} :

$$F_{calc} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad [F.12]$$

Para que F_{calc} seja sempre maior que 1, a menor variância deverá ser colocada no denominador, ou seja, o índice B corresponderá ao modelo com menor variância. Deste modo será apenas utilizada a cauda superior da distribuição F.

O F_{calc} é comparado com o F_{α} tabelado para um nível de significância α e para os graus de liberdade de cada um dos modelos. Os graus de liberdade são determinados subtraindo uma unidade ao respectivo número de pontos experimentais.

Se

$$F_{calc} > F_{\alpha} \quad [F.13]$$

a hipótese nula, H_0 , é rejeitada e o modelo B é estatisticamente melhor para o nível de significância escolhido.

Se

$$F_{calc} < F_{\alpha} \quad [F.14]$$

então a hipótese nula, H_0 , é aceita e, estatisticamente, não existe diferença entre os modelos.

Neste estudo utilizou-se um nível de significância igual a 0,05.

BIBLIOGRAFIA

CESET – Testes de hipóteses com duas amostras. Página do Grupo de Pesquisa Conforto, Eficiência e Segurança no Trabalho da Universidade Federal da Paraíba [on-line]. 2005. [citado em 2008-07-10]. Disponível em: <http://www.ct.ufpb.br/ceset>

COLEMAN, H. W.; STEELE, W. G. – *Experimentation and uncertainty analysis for engineers*. 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, inc. (1999)

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E. – Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 129:1-3 (2006) 137-142

NCIBI, M. C. – Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 153:1-2 (2008) 207-212