

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

***REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS UTILIZANDO RESÍDUOS AGRÍCOLAS
DA PRODUÇÃO DE MILHO***

Oriana Maria Ribeiro Neves Duarte Geda

Licenciada em Engenharia Química pelo
Instituto Superior de Engenharia do Porto

**Dissertação apresentada para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia do Ambiente**

Realizada sob a orientação de:

Doutor Rui Alfredo da Rocha Boaventura

da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

e

Doutora Sónia Adriana Ribeiro da Cunha Figueiredo

do Instituto Superior de Engenharia do Porto

Fevereiro de 2006

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar a apresentação deste trabalho formulando os meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que, pelo seu contributo, me ajudaram a alcançar este objectivo.

Aos meus orientadores, Doutor Rui Boaventura e Doutora Sónia Figueiredo, o meu profundo reconhecimento pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio, disponibilidade e ensinamentos preciosos.

À Engenheira Paula Capeto e à Engenheira Magda Marques do Laboratório de Tecnologia Química Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pela sua disponibilidade e valiosa colaboração.

À Sílvia Faia, à D. Maria do Céu, ao Sr. Sousa Vale e ao Luís Carlos Matos do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, pela colaboração nos ensaios.

Ao Engenheiro Vicente Campo e à Engenheira Maria Goretti Quinaz da Dystar, pelo fornecimento dos corantes e auxílio técnico prestado.

À Sílvia Santos, um agradecimento sincero pelo seu interesse e conselhos úteis.

À amiga Sandra Silva Teixeira, pela amizade de muitos anos e colaboração nas traduções.

Às amigas Carolina Amaral e Sofia Santos, pela amizade de muitos anos e incentivo.

À Paula Paixão Fernandes pela colaboração nas traduções.

Aos meus pais, irmã e padrinhos, pela sua dedicação e incentivo e, em especial, ao José pela compreensão e apoio constantes.

RESUMO

O principal propósito deste trabalho de investigação é avaliar a capacidade de remoção de corantes têxteis, em solução aquosa, utilizando produtos residuais agrícolas como adsorventes. O trabalho dividiu-se em cinco etapas distintas em que, numa primeira fase, se realizaram ensaios preliminares com diferentes materiais adsorventes e corantes, com o objectivo de seleccionar dois corantes e três adsorventes. Os produtos testados incluíram resíduos da produção de Milho (Caroço, Moinha e Caule) e do Amendoim (Casca e Miolo do qual foi extraído o óleo). Estes materiais foram colocados em contacto com soluções de corantes de diferentes classes (reactivos, directos, metalíferos, ácidos e básicos). Os resultados obtidos revelaram-se promissores para o tratamento de soluções de corantes básicos ou catiónicos. Foram seleccionados os corantes Azul-Escuro Astrazon 2RN e Vermelho Astrazon FBL 200%, da DyStar, largamente utilizados no tingimento de fibras acrílicas, lã e seda. Os adsorventes que revelaram maior afinidade para os corantes seleccionados foram o Caroço e o Caule de Milho e, ainda, a Casca de Amendoim, devido às elevadas eficiências de remoção obtidas.

Numa segunda etapa, foram realizados estudos de equilíbrio para cada sistema corante/adsorvente. Considerou-se que o equilíbrio foi atingido quando a concentração de corante na fase líquida se manteve constante, o que se verificou ao fim de 44 horas de tempo de contacto. Na determinação das isotérmicas de equilíbrio foi usado um valor por excesso de 48 horas, de forma a garantir que o equilíbrio foi atingido. Os resultados experimentais foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich sendo, de um modo geral, melhor ajustados pelo de Langmuir. Nos ensaios a pH 6,0, o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho foi o que conduziu a uma maior capacidade máxima de adsorção (q_s) segundo o modelo de Langmuir ($0,09 \pm 0,03$ g de corante/g de adsorvente). O parâmetro k_L , relacionado com a afinidade do corante para o adsorvente, tem o valor de 59 ± 35 L g⁻¹. Nos ensaios a pH 9,0, o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho foi, também, o que conduziu a melhores resultados, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente de 0,226 g de corante/g de adsorvente.

Numa terceira etapa, realizaram-se ensaios de lixiviação para avaliar a influência de certos materiais lixiviados no processo de adsorção. Verificou-se que a contribuição dos produtos resultantes da lixiviação dos adsorventes era desprezável para a adsorção, face aos resultados obtidos.

Na quarta etapa do trabalho estudou-se a cinética de adsorção para os adsorventes Caroço e Caule de Milho com soluções dos corantes em estudo. Utilizou-se um adsorvedor de cestos perfeitamente agitado e os ensaios foram realizados ao pH mais favorável (9,0) e

a 20°C. Os modelos de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren e de pseudo-segunda ordem foram os que proporcionaram o melhor ajuste dos resultados, tendo-se determinado os respectivos parâmetros cinéticos. O tempo necessário para se atingir o equilíbrio variou com o tipo de sistema corante/adsorvente. No sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, o equilíbrio foi atingido ao fim de cerca de uma hora de tempo de contacto, tendo sido o sistema em que se obteve maior velocidade de adsorção. Em ambos os modelos obteve-se uma maior quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e) com o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho: $0,0144 \pm 0,0002 \text{ g g}^{-1}$ e constante cinética de $0,13 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$, no modelo de pseudo-primeira ordem; $0,01536 \pm 0,00008 \text{ g g}^{-1}$ e constante cinética de $15,2 \pm 0,7 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, no modelo de pseudo-segunda ordem. Neste sistema, o equilíbrio só foi atingido ao fim de cerca de três horas de adsorção. Os valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 , respectivamente dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, foram maiores para o adsorvente Caule de Milho.

Por fim, na etapa final, realizou-se um ensaio de equilíbrio com um efluente real, usando o adsorvente Caule de Milho. Uma amostra de fio 100% poliacrílico foi tingida com o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN, sendo a relação de banho 1:10. O ajuste dos resultados experimentais pelos modelos de Langmuir e de Freundlich foi prejudicado pela presença dos produtos auxiliares de tingimento.

ABSTRACT

The main purpose of this investigation work is to evaluate the capacity of removal of textile dyes, in an aqueous solution, using agricultural residual products as adsorbents. The investigation was divided into five separate stages, the first of which consisted of preliminary experiments with different adsorbent materials and dyes, in order to select two dyes and three adsorbents. The tested products included residues of the production of Maize (Cob, Chaff and Stem) and of Peanut (Hull and Pulp from which the oil had been extracted). These materials were placed into contact with solutions of different dye classes (reactive, direct, metalliferous, acidic and basic). The results obtained proved to be promising for the treatment of basic or cationic dye solutions. The selected dyes were the Astrazon Dark Blue 2RN and the Astrazon Red FBL 200%, by DyStar, which are widely used in the dyeing of acrylic fibres, wool and silk. The adsorbents which revealed a greater affinity for the selected dyes were the Maize Cob and Maize Stem, as well as the Peanut Hull, due to the highly efficient removal capacity obtained.

In the second stage, equilibrium studies were performed for each dye/adsorbent system. It was considered that equilibrium was reached when the concentration of dye in its liquid phase remained constant, which occurred after 44 hours of contact. For the determination of the equilibrium isotherms, a value in excess of 48 hours was used in order to guarantee that equilibrium has been reached. The adsorption equilibrium data was analysed using the Langmuir and Freundlich models. In general, the Langmuir model provided the best fit for the adsorption data. In the experiments at pH 6,0, the greater maximum adsorption capacity was reached with the Astrazon Dark Blue 2RN/Maize Stem system, using the Langmuir model ($0,09 \pm 0,03$ g of dye/g of adsorbent). The parameter k_L , related to the affinity of the dye to the adsorbent, has the value of 59 ± 35 L g⁻¹. In the experiments at pH 9,0, the Astrazon Dark Blue 2RN/Maize Stem system was, once again, the one that led to better results, being the maximum adsorption capacity obtained experimentally 0,226 g of dye/g of adsorbent.

In the third stage, leaching experiments took place to evaluate the influence of certain leached components on the adsorption process. It was noted that the contribution of these components was disdainful for the adsorption, taking into account the results obtained.

In the fourth stage, kinetic studies were performed using the adsorbents Maize Cob and Maize Stem and solutions of the above mentioned dyes. A stirred adsorber was used and the experiments took place at the most favourable pH (9,0), at 20°C. The pseudo-first order or Lagergren and the pseudo-second order kinetic models provided a best-fit description of the results, having determined the kinetic parameters. The time need to reach the equilibrium status depended on dye/adsorbent system. The Astrazon Dark Blue 2RN/Maize Stem

system reached the equilibrium after about one hour contact, so it obtained the greater adsorption rate. In both models, the greater amount of dye adsorbed per unit of mass of adsorbent at the equilibrium (q_e) was obtained with the Astrazon Dark Blue 2RN/Maize Cob system: $0,0144 \pm 0,0002 \text{ g g}^{-1}$ and kinetic constant of $0,13 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$, in the pseudo-first order model; $0,01536 \pm 0,00008 \text{ g g}^{-1}$ and kinetic constant of $15,2 \pm 0,7 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, in the pseudo-second order model. This system reached the equilibrium status after about three hours of adsorption. The kinetic constants k_1 and k_2 , respectively of the pseudo-first order and the pseudo-second order kinetic models, were greater with the Maize Stem adsorbent.

Finally, in the last stage, equilibrium studies were performed with a real effluent, using the adsorbent Maize Stem. A 100% polyacrylic fibre sample was dyed using the Astrazon Dark Blue 2RN, being the bath ratio 1:10. The adjustment of the results by Langmuir and Freundlich models was prejudiced by the influence of the auxiliary dyeing products.

RÉSUMÉ

Ce travail d'investigation a eu par objectif principal évaluer la capacité d'enlèvement de colorants textiles, en solution aqueuse, en utilisant des produits résiduaux agricoles comme adsorbants. On a divisé ce travail en cinq étapes distinctes. Dans une première phase, on a réalisé les essais préliminaires avec de différents matériaux adsorbants et des colorants, dont l'objectif c'est de sélectionner deux colorants et trois adsorbants. Les produits testés avaient inclus des résidus de la production de Maïs (Noyau, Résidus de paille et Tige) et de la Cacahuète (Écorce et Mie duquel on a extrait l'huile). Ces matériaux ont été mis en contact avec des solutions de colorants de différentes classes (réactifs, directs, métallifères, acides et basiques). Les résultats obtenus se sont révélés prometteurs pour le traitement de solutions de colorants basiques ou cationiques. On a sélectionné les colorants Bleu Foncé Astrazon 2RN et Rouge Astrazon FBL 200%, de la DyStar, largement utilisés dans le teindrement de fibres acryliques, laine et soie. Les adsorbants qui ont révélé une majeure affinité pour les colorants sélectionnés ont été le Noyau et le Tige du Maïs, et encore, l'Écorce de la Cacahuète, grâce aux élevées efficacités de d'enlèvement obtenues.

Dans une seconde étape, on a réalisé des études d'équilibre pour chaque système colorant/adsorbant. On a considéré que l'équilibre a été atteint quand la concentration de colorant à la phase liquide s'est soutenue constante, ce qui s'est vérifié à la fin de 44 heures de contact. À la détermination des isothermiques d'équilibre on a utilisé une valeur par excès de 48 heures, de façon à garantir que l'équilibre a été atteint. Les résultats expérimentaux ont été ajustés par les modèles de Langmuir et de Freundlich en étant, en général, mieux ajustés par le modèle de Langmuir. Dans les essais à pH 6,0, le système Bleu Foncé Astrazon 2RN/Tige de Maïs, a été celui qui a conduit à une majeure capacité maximale d'adsorption (q_s), selon le modèle de Langmuir ($0,09 \pm 0,03$ g de colorant/g d'adsorbant). Le paramètre k_L , rapporté avec l'affinité du colorant pour l'adsorbant, a la valeur de 59 ± 35 Lg⁻¹. Dans les essais à pH 9,0, le système Bleu Foncé Astrazon 2 RN/Tige de Maïs, a été, aussi, celui qui a conduit aux mieux résultats, en étant la capacité maximale d'adsorption obtenue expérimentalement de 0,226 g de colorant/g d'adsorbant.

Dans une troisième étape, on a réalisé des essais de lixiviation pour évaluer l'influence de certains matériaux lessivés dans le processus d'adsorption. On a constaté que la contribution des produits résultants de la lixiviation des adsorbants était méprisable pour l'adsorption, face aux résultats obtenus.

À la quatrième étape du travail on a étudié la cinétique d'adsorption pour les adsorbants Noyau et Tige de Maïs, avec des solutions des colorants en étude. On a employé un réacteur parfaitement agité et les essais ont été réalisés au pH plus favorable

(9,0) et à 20°C. Les modèles de pseudo première ordre, ou de Lagergren, et de pseudo seconde ordre ont été ceux qui ont proportionné le mieux règlement des résultats, en déterminant les respectifs paramètres cinétiques. Le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre a varié avec le type de système colorant/adsorbant. Dans le système Bleu Foncé Astrazon 2RN/Tige de Maïs, l'équilibre a été atteint à la fin de presque une heure de temps de contact, en étant le système qui a obtenu une majeure vélocité d'adsorption. À tous deux modèles, on a obtenu une majeure capacité d'adsorption avec le système Bleu Foncé Astrazon 2RN/Noyau de Maïs: $0,0144 \pm 0,0002 \text{ g g}^{-1}$ et constante cinétique de $0,13 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$, dans le modèle de pseudo première ordre; $0,01536 \pm 0,00008 \text{ g g}^{-1}$ et constante cinétique de $15,2 \pm 0,7 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, dans le modèle de pseudo seconde ordre. Dans ce système, l'équilibre a été atteint, seulement, à la fin de presque trois heures d'adsorption. Les valeurs des constantes cinétiques k_1 et k_2 , respectivement des modèles de pseudo première ordre et de pseudo seconde ordre, on été majeurs pour l'adsorbant Tige de Maïs.

À la fin des fins, à la dernière étape, on a réalisé un essai d'équilibre avec un effluent réel, employant l'adsorbant Tige de Maïs. Un échantillon de fil 100% polyacrylique a été teint avec le colorant Bleu Foncé Astrazon 2RN, étant la raison de bain de 1:10. Le règlement des résultats expérimentaux par les modèles de Langmuir et de Freundlich a été nuit par la présence des produits auxiliaires de teindrement.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	XII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
NOMENCLATURA	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O SECTOR TÊXTIL EM PORTUGAL	1
1.2. CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	3
1.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	4
1.3.1. COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO	5
1.3.2. TECNOLOGIAS DE MEMBRANA.....	6
1.3.3. ADSORÇÃO.....	8
1.3.4. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	9
1.3.5. PROCESSOS BIOLÓGICOS.....	11
1.4. A QUÍMICA TÊXTIL E A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	12
2. CORANTES	13
2.1. ORIGEM E APLICAÇÃO DOS CORANTES.....	13
2.2. FIBRAS TÊXTEIS.....	14
2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES	16
2.4. IMPACTO AMBIENTAL	21
2.5. RISCOS PARA A SAÚDE.....	23
3. ADSORVENTES	25
3.1. GENERALIDADES.....	25
3.2. CARVÃO ACTIVADO	25
3.3. ADSORVENTES ALTERNATIVOS DE BAIXO CUSTO	27
3.4. MILHO.....	32
3.5. AMENDOIM	33
4. ADSORÇÃO	35
4.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO	35
4.2. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO	36
4.3. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO.....	36
4.3.1. ISOTÉRMICA DE LANGMUIR.....	37
4.3.2. ISOTÉRMICA DE FREUNDLICH.....	38

4.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	38
4.4.1. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	39
4.4.2. MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	40
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
5.1. MATERIAIS.....	42
5.1.1. CORANTES.....	42
5.1.2. ADSORVENTES.....	43
5.1.3. EFLUENTE REAL.....	44
5.2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	45
5.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS CORANTES.....	45
5.2.2. MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTE.....	46
5.2.3. ESPECTROS DE ABSORÇÃO.....	46
5.2.4. CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	47
5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	47
5.3.1. ENSAIOS PRELIMINARES.....	47
5.3.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	48
5.3.3. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO.....	48
5.3.4. ENSAIO COM EFLUENTE REAL.....	49
5.3.5. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	49
5.3.6. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	50
5.3.7. ESTUDO CINÉTICO EM ADSORVEDOR PERFEITAMENTE AGITADO.....	50
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
6.1. ENSAIOS PRELIMINARES.....	52
6.2. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO.....	53
6.2.1. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	53
6.2.2. ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO.....	55
6.2.3. EFLUENTE REAL.....	65
6.3. ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO.....	67
6.3.1. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO.....	67
6.3.2. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	68
6.4. ESTUDO CINÉTICO EM ADSORVEDOR PERFEITAMENTE AGITADO.....	69
6.4.1. MODELO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	69
6.4.2. MODELO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM.....	72
7. CONCLUSÕES FINAIS.....	77
7.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

ANEXOS	89
ANEXO A: CORANTES	90
A.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO	90
A.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	92
A.3. FÓRMULAS DE ESTRUTURA.....	96
A.4. FICHAS TÉCNICAS.....	97
ANEXO B: RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES	113
ANEXO C: RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO	116
ANEXO D: RESULTADOS DAS ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO	118
ANEXO E: RESULTADOS DOS ENSAIOS EM ADSORVEDOR PERFEITAMENTO AGITADO	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Despesas dos Municípios por domínios do ambiente	2
Figura 1.2: Esquema de uma estação de tratamento de efluentes têxteis usando lamas activadas	5
Figura 2.1: Classificação das fibras têxteis	14
Figura 2.2: Exemplo da ligação iónica entre o corante (D) e os grupos amina da lã	15
Figura 2.3: Exemplo da ligação de hidrogénio entre um corante sulfuroso e os grupos carboxílicos da fibra de lã	15
Figura 2.4: Exemplo da ligação covalente entre um corante contendo grupos reactivos e os grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão	15
Figura 2.5: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um corante azo	18
Figura 2.6: Distribuição do consumo de corantes a nível nacional.....	20
Figura 3.1: Carvão activado.....	26
Figura 3.2: Carvão activado.....	26
Figura 3.3: Espiga de milho	32
Figura 3.4: Grãos de milho	32
Figura 3.5: Sementes de amendoim	33
Figura 3.6: Sementes de amendoim	33
Figura 5.1: Carço de Milho.....	44
Figura 5.2: Caule de Milho.....	44
Figura 5.3: Casca de Amendoim.....	44
Figura 5.4: Adsorvedor de cestos com agitador.....	51
Figura 5.5: Adsorvedor de cestos com agitador.....	51
Figura 6.1: Eficiência de remoção dos sistemas corante/adsorvente	52

Figura 6.2: Massa de corante removido por grama de adsorvente dos sistemas corante/adsorvente.....	53
Figura 6.3: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho e Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho.....	54
Figura 6.4: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho e Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho.....	54
Figura 6.5: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim e Vermelho Astrazon FBL 200%/Casca de Amendoim.....	55
Figura 6.6: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço de Milho a pH = 6,0.....	56
Figura 6.7: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule de Milho a pH = 6,0.....	57
Figura 6.8: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Casca de Amendoim a pH = 6,0.....	57
Figura 6.9: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço de Milho a pH = 6,0.....	58
Figura 6.10: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule de Milho a pH = 6,0.....	58
Figura 6.11: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Casca de Amendoim a pH = 6,0.....	59
Figura 6.12: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço de Milho a pH = 9,0.....	60
Figura 6.13: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule de Milho a pH = 9,0.....	60

Figura 6.14: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Casca de Amendoim a pH = 9,0.....	61
Figura 6.15: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço de Milho a pH = 9,0	61
Figura 6.16: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule de Milho a pH = 9,0	62
Figura 6.17: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Casca de Amendoim a pH = 9,0	62
Figura 6.18: Comparação entre as isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim e o ajuste linear a pH = 9,0	65
Figura 6.19: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de Milho a pH = 6,0.....	66
Figura 6.20: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço de Milho	70
Figura 6.21: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule de Milho.....	70
Figura 6.22: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço de Milho	71
Figura 6.23: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule de Milho.....	71
Figura 6.24: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço de Milho	73
Figura 6.25: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule de Milho.....	73
Figura 6.26: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço de Milho	74
Figura 6.27: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule de Milho.....	74

Figura A.1.1: Espectro de absorção do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN	90
Figura A.1.2: Espectro de absorção corante Vermelho Astrazon FBL 200%	91
Figura A.2.1: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH = 6,0.....	92
Figura A.2.2: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH = 6,0 ...	93
Figura A.2.3: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH = 6,0.....	93
Figura A.2.4: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH = 6,0 ...	94
Figura A.2.5: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH = 9,0.....	94
Figura A.2.6: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH = 9,0 ...	95
Figura A.3.1: Fórmula de estrutura do corante básico C.I. Basic Green 4.....	96
Figura A.3.2: Fórmula de estrutura do corante básico C.I. Basic Red 14	96
Figura A.3.3: Fórmula de estrutura do corante básico Vermelho Astrazon FBL 200% C.I. Basic Red 46.....	96

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	10
Tabela 2.1: Possibilidades de combinação corante/fibra	17
Tabela 2.2: Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do <i>Colour Index</i>	18
Tabela 2.3: Estimativa do grau de fixação para diferentes combinações corante/fibra	22
Tabela 3.1: Capacidades máximas de adsorção de adsorventes alternativos de baixo custo apresentadas na bibliografia	28
Tabela 5.1: Características gerais dos corantes seleccionados.....	42
Tabela 5.2: Caracterização física dos materiais adsorventes utilizados nos ensaios.....	43
Tabela 5.3: Produtos auxiliares de tingimento	45
Tabela 5.4: Comprimentos de onda correspondentes à absorvância máxima das soluções dos corantes	46
Tabela 6.1: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 6,0.....	59
Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 9,0.....	63
Tabela 6.3: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 6,0.....	66
Tabela 6.4: Resultados dos ensaios de lixiviação a pH inicial 6,0.....	67
Tabela 6.5: Resultados dos ensaios de lixiviação a pH inicial 9,0.....	67
Tabela 6.6: Determinação do COT em 50 mL de água destilada a pH inicial 6,0.....	68
Tabela 6.7: Determinação do COT em 50 mL de água destilada a pH inicial 9,0.....	69
Tabela 6.8: Parâmetros de ajuste ao modelo de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem e respectivos intervalos de confiança a 95%	72

Tabela 6.9: Parâmetros de ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e respectivos intervalos de confiança a 95%	75
Tabela B.1: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Directo Azul Sirius K-CFN	113
Tabela B.2: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Reactivo Verde Brilhante Remazol 6B	113
Tabela B.3: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Ácido Azul-Escuro Isolan 2S-GL01	114
Tabela B.4: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Metalífero Azul Lanaset 2R	114
Tabela B.5: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Básico Vermelho Astrazon FBL 200%.....	115
Tabela B.6: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes Corante Básico Azul-Escuro Astrazon 2RN	115
Tabela C.1: Corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C.....	116
Tabela C.2: Corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C	117
Tabela D.1: Isotérmicas de equilíbrio do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C	118
Tabela D.2: Isotérmicas de equilíbrio do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C..	119
Tabela D.3: Isotérmicas de equilíbrio do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C	120
Tabela D.4: Isotérmicas de equilíbrio do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C..	121
Tabela D.5: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de milho a 20°C.....	122
Tabela E.1: Sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho.....	123,124
Tabela E.2: Sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho	125
Tabela E.3: Sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho	126,127
Tabela E.4: Sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho	128

NOMENCLATURA

Abs → absorvância

C → concentração de corante no seio da fase líquida (g L^{-1})

C_0 → concentração inicial da solução de corante (g L^{-1})

C_e → concentração de equilíbrio de soluto na solução (g L^{-1})

h_0 → velocidade inicial de adsorção ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_1 → constante de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren (min^{-1})

k_2 → constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

k_F → constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente ($(\text{g g}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$)

k_L → constante de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção (L g^{-1})

n → constante do equilíbrio de adsorção

$(P)_0$ e $(HP)_0$ → número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio

$(P)_t$ e $(HP)_t$ → número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t

q → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (g g^{-1})

q_e → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1})

q_s → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente, formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção) (g g^{-1})

q_t → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t
(g g^{-1})

r → coeficiente de correlação entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo

s^2 → desvio quadrático médio ou variância (g g^{-1})²

t → tempo (min)

US → ultra-sons

UV → radiação ultravioleta

λ → comprimento de onda (nm)

1. INTRODUÇÃO

1.1. O SECTOR TÊXTIL EM PORTUGAL

O sector têxtil e do vestuário continua a ter um peso decisivo na economia portuguesa. Segundo o projecto de resolução da Assembleia da República de 16 de Março de 2005, em relação a dados de 2003, representa 16,3% das exportações portuguesas, 7,3% das importações, 26,7% do emprego e 12% do volume de negócios da indústria transformadora.

Entre os vários sectores industriais responsáveis pela poluição do meio hídrico natural, o sector de acabamentos da indústria têxtil merece um destaque especial, pois utiliza grandes quantidades de água e de produtos químicos, produzindo enormes volumes de efluentes corados. Os processos de tinturaria e lavagem são as principais fontes de poluição da água, sendo produzidos cerca de 45 a 65 litros de água por quilograma de tecido processado (Cardoso e Ramalho, 2004). Estas águas caracterizam-se por possuírem uma cor bastante acentuada, uma vez que parte do corante inicial não é fixado à fibra durante o processo de tingimento sendo, por isso, libertado para o efluente. Os efluentes corados, quando lançados nos rios, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental diminuindo a transparência da água e, conseqüentemente, impedindo a penetração da radiação solar com diminuição da actividade fotossintética (Cardoso e Ramalho, 2004).

Em Portugal, continua a assistir-se à descarga de águas poluídas para os meios receptores e à degradação permanente da sua qualidade. É certo que há um número crescente de empresas a assumir os custos do tratamento dos efluentes e que muito se tem feito para solucionar os problemas existentes, nomeadamente através da criação de infra-estruturas colectivas de gestão e tratamento de águas residuais. De acordo com dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Estatística, em 2002, os gastos dos Municípios em actividades relacionadas com a gestão e protecção do ambiente totalizaram 572 milhões de Euros, correspondendo a um acréscimo de 5% face a 2001. Cerca de 91% da população portuguesa tinha abastecimento público de água domiciliário e 73% era servida por sistemas de drenagem de águas residuais (figura 1.1).

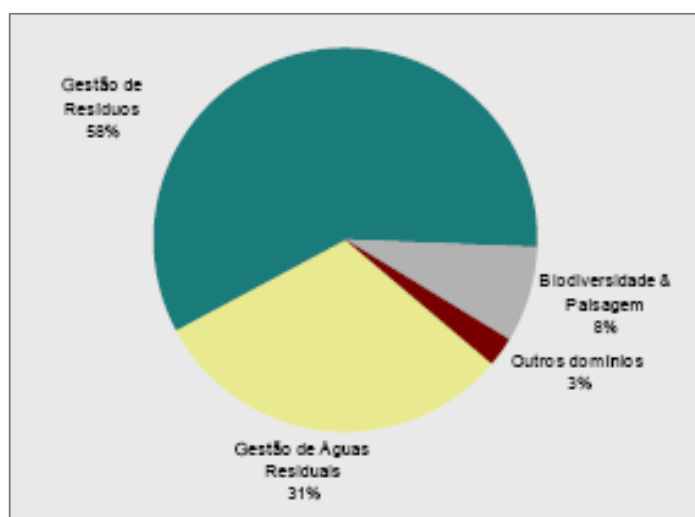


Figura 1.1: Despesas dos Municípios por domínios do ambiente
(Instituto Nacional de Estatística, 2004)

Por outro lado, é de lamentar, em muitos casos, as ineficientes estratégias de gestão das águas residuais, as faltas e/ou atrasos no cumprimento da legislação ambiental, a impunidade de que continuam a beneficiar muitos infractores e a falta de infra-estruturas adequadas à drenagem e tratamento de esgotos em certos Municípios. Um exemplo disto é a situação descrita num artigo da revista *Visão*, de 9 de Junho de 2005: em 1990 foi criado o Sistema Integrado de Despoluição do Vale do Ave (SIDVA), coordenado pela Associação de Municípios do Ave, tendo sido instaladas três ETARs para tratar os efluentes das empresas que aderissem ao sistema. Porém, a falta de verbas para ampliar a rede de estações de tratamento levou as empresas aderentes a utilizar esquemas ilegais para libertar as águas residuais. Actualmente, o SIDVA já não existe e o rio Ave é da responsabilidade da empresa Águas do Ave, que está a implementar um sistema multimunicipal, no qual está previsto o alargamento da rede a toda a bacia do Ave e o aumento da fiscalização até 2008. O custo do tratamento de cada metro cúbico de águas residuais é de 0,42 Euros. Ao longo dos 94 quilómetros do rio Ave existem centenas de empresas têxteis, metalomecânicas e de tinturaria. Cerca de 350 já estão ligadas ao sistema de tratamento de águas residuais, mas nem todas cumprem a lei. Há esquemas recorrentes de poluição, alguns deles visíveis a olho nu. Existem, contudo, cerca de 30 fábricas que ainda não aderiram ao sistema de tratamento e que libertam para o meio hídrico cerca de 19 968 m³ de efluentes diariamente. Na maioria dos casos, as águas residuais são libertadas a meio do rio, onde a corrente é mais forte, permitindo uma dispersão rápida dos resíduos. As maiores descargas acontecem nos dias de chuva e ao anoitecer, o que dificulta a fiscalização.

A estratégia passa pela gestão correcta dos processos industriais e por uma acção preventiva ao nível dos consumos e descargas dos poluentes. Cada empresa deverá identificar as operações em que produz efluentes e avaliar as suas características,

quantitativa e qualitativamente, de modo a poder definir as medidas preventivas a implementar para reduzir os caudais de efluente e a carga poluente na origem. Em muitas situações, conseguem-se resultados significativos com medidas simples, como combater as perdas de água e de produtos, reutilizar águas para usos menos exigentes e fechar circuitos de utilização de água. Por último e tendo sempre presentes as características e os caudais dos efluentes produzidos, instalar um sistema adequado de tratamento que permita minimizar o impacto ambiental das descargas no meio receptor. A abordagem preventiva pode proporcionar diversas vantagens:

- menores consumos materiais e energéticos;
- menores riscos de emissão relacionados com acidentes e avarias;
- maior facilidade no cumprimento da legislação;
- menores custos de tratamento;
- possibilidade de recuperação de materiais;
- menor dependência de fontes de água doce.

1.2. CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

As águas residuais da indústria têxtil, nomeadamente do sector do algodão e das fibras sintéticas, apresentam normalmente:

- caudais e cargas poluentes muito variáveis, não só com a natureza do produto laborado, mas com o tipo de fases finais de acabamento, como sejam o branqueamento e a tinturaria;
- contaminação, sobretudo na forma solúvel, com baixos teores de sólidos em suspensão;
- coloração, carga orgânica elevada e pH na gama alcalina;
- baixos teores de nutrientes, em particular azoto, o que leva a fazer uma adição suplementar de compostos de azoto se se optar por um tratamento biológico;
- ausência ou baixos teores de produtos tóxicos (cobre, crómio, compostos fenólicos, sulfuretos, etc.).

Ao nível das tinturarias, os efluentes produzidos são complexos, contendo uma grande mistura de corantes (que se traduzem em níveis elevados de cor) e outros produtos auxiliares de tingimento, nomeadamente dispersantes, transportadores, sais, ácidos, bases e, ocasionalmente, metais pesados. Para reduzir a poluição deve optar-se por corantes com esgotamento mais elevado e utilizar menores relações de banho.

1.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A escolha do método a utilizar no tratamento de efluentes têxteis depende de vários factores: o tipo de corante a remover, a composição química do efluente e respectivas concentrações, o destino dos subprodutos formados, o caudal a tratar, entre outros. Cada método possui limitações, pelo que a combinação de vários processos é mais adequada devido à presença nos efluentes de corantes que, normalmente, são resistentes à degradação e fotoestáveis.

Os métodos para remoção de cor podem ser classificados em duas categorias: os que destroem os compostos corados, como os processos de oxidação química, biológica e de redução, e os que removem o corante, como a coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção (Figueiredo, 2002).

As tecnologias disponíveis para tratamento de efluentes têxteis são (Cooper, 1995):

- coagulação/floculação, associada a um processo de filtração ou espessamento de lamas;
- tecnologias de membrana, como osmose inversa, nanofiltração ou diálise;
- uso de adsorventes como carvão activado, sílica, argilas, cinzas voláteis, bioadsorventes naturais (por exemplo: a quitina) e bioadsorventes sintéticos;
- tecnologias de oxidação química, como oxidação com reagente de Fenton, fotocatalise com radiação UV e processos oxidativos avançados;
- oxidação bioquímica e bio-redução.

Na indústria têxtil, os processos de tratamento incluem, normalmente, sistemas físico-químicos de precipitação/coagulação, seguidos de tratamento biológico através de lamas activadas e desinfecção (figura 1.2). Este sistema apresenta uma eficiência bastante alta, permitindo a remoção de cerca de 80% da carga de corantes. Infelizmente existe o problema do tratamento e destino das lamas, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, inviabilizando qualquer hipótese de valorização das mesmas (Kunz *et al.*, 2002).

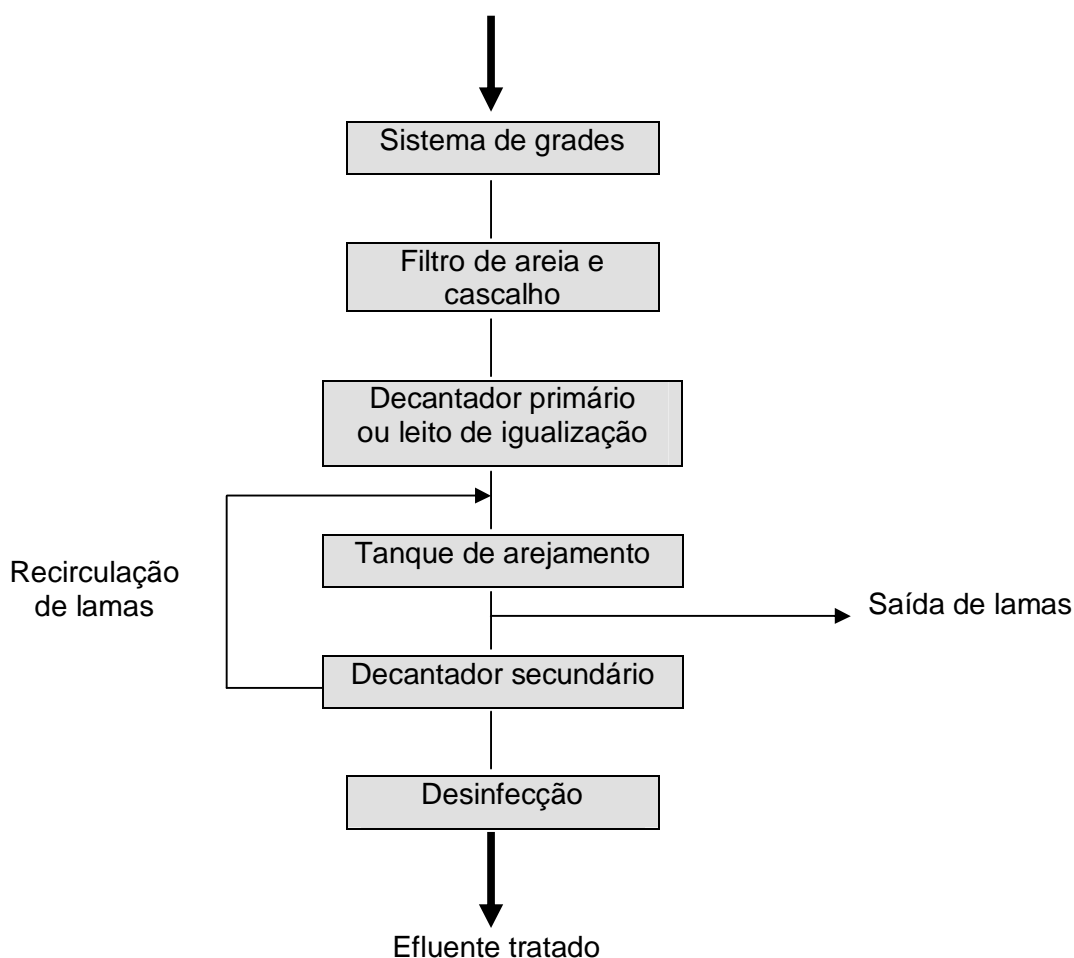


Figura 1.2: Esquema de uma estação de tratamento de efluentes têxteis usando lamas activadas (Kunz *et al.*, 2002)

1.3.1. Coagulação/Floculação

A coagulação consiste na desestabilização das partículas coloidais presentes na água, por adição de um reagente (o coagulante), que é constituído por catiões polivalentes livres ou ligados a uma macromolécula orgânica. Podem formar-se partículas de um precipitado que se aglomeram em flocos (floculação), que são depois removidos por flutuação ou sedimentação. A lama obtida é posteriormente espessada e desidratada para reduzir o seu conteúdo em água.

Coagulantes inorgânicos, como a cal, sais de magnésio e de ferro foram usados durante muitos anos. Porém, com o aparecimento de novos corantes e a entrada em vigor de legislação mais restritiva, este método tornou-se insuficiente. Assim, foram desenvolvidos novos coagulantes, os polímeros orgânicos, mais vantajosos no processo de remoção de cor e com uma menor produção de lama. No entanto, os polímeros catiónicos são tóxicos

para os peixes, mesmo em baixas concentrações, pelo que se devem tomar precauções na determinação das condições de floculação, de modo a garantir baixas concentrações residuais destes polímeros. Por outro lado, certos polímeros inibem o processo de nitrificação, podendo originar elevados níveis de amónia no efluente tratado e, logo, no meio hídrico de descarga (Cooper, 1995).

As principais vantagens deste método são (Cooper, 1995):

- envolver equipamento relativamente simples e, portanto, custos de investimento moderados;
- remoção de cor relativamente rápida e eficiente para a maioria das classes de corantes, incluindo os reactivos;
- redução significativa da CQO;

Este método também apresenta desvantagens:

- dependendo dos produtos químicos usados, podem gerar-se volumes consideráveis de lama que pode, ainda, conter substâncias perigosas que condicionem a sua deposição em aterro;
- necessidade de adicionar os produtos químicos em contínuo;
- custos de operação relativamente elevados;
- a adição de polímeros orgânicos pode ter efeitos tóxicos para os peixes e provocar inibição da nitrificação no meio hídrico natural.

1.3.2. Tecnologias de Membrana

A utilização de tecnologias de membrana como a osmose inversa, a ultrafiltração, a microfiltração, a nanofiltração e a diálise, têm-se tornado muito atractivas por possibilitarem a reutilização da água no processo industrial. Isto é especialmente interessante se analisarmos as perspectivas futuras pouco animadoras de escassez de água, elevação dos custos para captação e legislação cada vez mais restritiva para emissão de efluentes (Kunz *et al.*, 2002).

Na osmose inversa o efluente, a pressão moderada, é forçado a atravessar uma membrana semipermeável, originando um permeado purificado e um concentrado. Este processo pode remover 98% das impurezas da água com uma massa molecular relativa superior a 100. As membranas devem ser limpas regularmente evitando, assim, o ataque por corantes e outros constituintes do efluente responsáveis pela diminuição da qualidade do efluente tratado ou mesmo ruptura da membrana. Outras desvantagens deste método são (Cooper, 1995):

- elevados custos de operação;
- pelo menos 20% do efluente não é tratado (concentrado);
- o concentrado contém, teoricamente, todas as impurezas do efluente inicial, pelo que deve ser tratado por um método alternativo;
- o permeado pode conter um nível de impurezas demasiado elevado para ser reutilizado no processo industrial.

A nanofiltração é um processo em que a membrana funciona como um filtro molecular que retém partículas com massa molecular relativa superior a 200. As maiores desvantagens deste método são semelhantes às da osmose inversa:

- elevados custos de operação;
- formação de um concentrado que representa mais de 10% do volume total tratado;
- o concentrado contém, teoricamente, todas as impurezas orgânicas do efluente inicial e parte dos sais inorgânicos, pelo que deve ser tratado por um método alternativo;
- o permeado pode conter elevadas concentrações de sais inorgânicos, pelo que pode necessitar de um tratamento adicional por osmose inversa antes de ser reciclado.

A ultrafiltração e a microfiltração são usadas no tratamento de efluentes contendo sólidos suspensos e materiais orgânicos de elevada massa molecular relativa, constituídos por partículas de dimensões da ordem dos 0,02 mm ou superiores. Estas tecnologias não exercem efeitos significativos na concentração de sais inorgânicos nem na redução de cor. São mais eficientes se incorporadas numa unidade de tratamento de efluentes multi-operacional, uma vez que, isoladamente, apenas contribuem para a redução da CQO e de sólidos suspensos (Cooper, 1995).

A diálise é uma tecnologia de membrana alternativa que utiliza um campo eléctrico através de uma unidade de diálise, cuja célula interior está separada de duas células exteriores por membranas de permuta iónica. O processo origina duas correntes concentradas, uma contendo apenas os aniões e outra os catiões. Teoricamente, todos os catiões seriam de sódio, pelo que esta corrente poderia ser usada para gerar uma solução salina para ser reciclada no processo. As vantagens desta abordagem são:

- obtenção de uma corrente purificada adequada para reciclagem;
- a corrente catiónica poderia ser reutilizada na diminuição da dureza da água ou como produto auxiliar no processo de tingimento.

As desvantagens deste método são similares às da osmose inversa e da nanofiltração, nomeadamente:

- uma fracção do efluente total não é efectivamente tratada;
- o concentrado contém, teoricamente, todas as impurezas do efluente inicial;

- pelo menos um dos concentrados deve ser tratado por um método alternativo;
- a corrente purificada poderá conter níveis demasiado elevados de impurezas para permitir a sua reciclagem;
- materiais orgânicos presentes poderão romper a membrana;
- espécies não-iónicas não são removidas do efluente;
- os custos de investimento e operação são elevados.

1.3.3. Adsorção

Entre os processos físicos existentes para a remoção de corantes de efluentes têxteis, a adsorção é, seguramente, o que tem suscitado maior interesse por associar baixos custos a elevadas taxas de remoção. Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química (Dallago *et al.*, 2005). A retenção dos corantes pelos materiais adsorventes envolve várias forças atractivas, como interacção iónica, forças de van der Waals, ligações de hidrogénio e ligações covalentes. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais forças vão actuar no processo de fixação (Dallago *et al.*, 2005).

Os adsorventes descritos na literatura incluem o carvão activado, materiais inorgânicos de elevada área superficial específica, resinas sintéticas de permuta iónica, adsorventes derivados da celulose e celulose sintética e bioadsorventes derivados de outras fibras (Cooper, 1995).

Actualmente, o material que apresenta maior capacidade de adsorção é o carvão activado, sendo amplamente usado no tratamento de efluentes têxteis. Porém a sua utilização é onerosa por diversas razões:

- o elevado custo do material;
- quando saturado necessita de uma regeneração térmica ou mesmo substituição por carvão virgem, o que se torna muito dispendioso;
- perdas durante o processo de recuperação do adsorvente;
- não remove compostos inorgânicos do efluente, pelo que não permite a reutilização da água no processo.

Por outro lado, em função da sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção de corantes básicos é limitada. Assim, têm sido testados diversos materiais adsorventes alternativos, alguns de origem agrícola, tais como bagaço de cana-de-açúcar, madeira e resíduos celulósicos, turfa, fetos, casca de laranja, algodão, casca de amendoim, casca de arroz, cortiça e ramos de palmeira. A vantagem económica deste método de tratamento

conduziu à necessidade de uma maior procura de adsorventes mais baratos e eficazes (Ho e McKay, 1998; Ho *et al.*, 2005^b).

A sílica é razoavelmente eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes básicos, mas ineficiente no tratamento de corantes carregados negativamente, como os ácidos e os reactivos (Cooper, 1995).

Uma vez que, genericamente, os corantes são quimicamente aniónicos (reactivos, ácidos, directos, etc.) ou catiónicos (básicos), poderão, teoricamente, ser removidos por resinas de permuta iónica. A elevada carga orgânica dos efluentes praticamente exclui o uso de resinas convencionais, que são mais selectivas para iões pequenos, exigindo a aplicação de resinas macroporosas, que removem preferencialmente iões orgânicos de grandes dimensões.

Os bioadsorventes podem ser polímeros naturais (ou seus derivados sintéticos) biodegradáveis, que contêm estruturas capazes de adsorver espécies ou actuar como permutadores de iões. Muitos dos trabalhos publicados referem o uso de quitina purificada ou quitina contendo uma pequena fracção de quitosana, assim como materiais residuais da indústria pesqueira, de onde são extraídas a quitina e a quitosana (Cooper, 1995).

O uso de bioadsorventes à base de celulose no tratamento de efluentes têxteis também foi estudado. Devido à sua natureza sintética, podem ser adaptados para adquirir elevada resistência química. As propriedades destes materiais podem resumir-se da seguinte forma:

- são menos susceptíveis a ataques químicos do que os materiais à base de quitina;
- podem existir na forma aniónica e catiónica;
- possuem uma elevada capacidade de adsorção;
- podem ser regenerados um número significativo de vezes;
- num estudo piloto, já foram utilizados com sucesso no tratamento de efluentes contendo corantes reactivos e básicos em simultâneo;
- são versáteis, podendo ser adaptados para uma determinada aplicação.

1.3.4. Processos Oxidativos Avançados

Entre os novos processos de descontaminação ambiental, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm atraído grande interesse por serem mais sustentáveis a longo prazo, serem consideradas tecnologias limpas e não selectivas, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa como em fase gasosa, ou adsorvidos numa matriz sólida (tabela 1.1).

Tabela 1.1: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

	Sistemas Homogéneos	Sistemas Heterogéneos
Com radiação	O_3 / UV H_2O_2 / UV Feixe de electrões US H_2O_2 / US UV / US	$TiO_2 / O_2 / UV$ $TiO_2 / H_2O_2 / UV$
Sem radiação	O_3 / H_2O_2 O_3 / OH^- H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton)	Electro-Fenton

Os POAs apresentam numerosas vantagens, entre as quais:

- mineralizam o poluente e não apenas o transferem de fase;
- são muito usados para compostos refractários a outros tratamentos;
- transformam produtos refractários em compostos biodegradáveis;
- podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- têm forte poder oxidante, com elevada cinética de reacção;
- geralmente, não necessitam de um pós-tratamento;
- mineralizam o contaminante sem formar subprodutos;
- em regra, melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- em muitos casos, consomem menos energia acarretando menores custos;
- possibilitam o tratamento *in situ*.

A dificuldade na penetração da radiação em meios contendo partículas finas em suspensão, a dificuldade de remoção dos fotocatalisadores após terminado o processo e a possibilidade de originarem compostos mais tóxicos do que os iniciais, constituem as principais desvantagens destes processos.

1.3.5. Processos Biológicos

O grande objectivo dos estudos de biodegradação é a busca de microrganismos versáteis, capazes de degradar de maneira eficiente um grande número de poluentes, a um baixo custo operacional. Na prática, este objectivo é muito difícil de alcançar devido à diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes em cada efluente. Por isso, a combinação de processos biológicos (anaeróbios e aeróbios) tem surgido, pois permite a efectiva descoloração do efluente, principalmente quando este contém corantes azo.

A biodegradação aeróbia é a base da maior parte dos sistemas de tratamento de águas residuais. O processo de lamas activadas é o mais utilizado, no qual os microrganismos convertem a matéria orgânica biodegradável em biomassa, dióxido de carbono, água e outros produtos de oxidação, obtendo-se uma lama biológica, geralmente tratada por digestão anaeróbia (Figueiredo, 2002). O processo consiste na agitação do efluente na presença de microrganismos e ar durante o tempo necessário para metabolizar e flocular uma grande parte da matéria orgânica. O grande inconveniente deste processo é ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir grandes quantidades de lamas (Kunz *et al.*, 2002).

O tratamento biológico é, sem dúvida, o mais utilizado e está comprovado ser economicamente viável, possibilitando o tratamento de grandes volumes. No entanto, este processo requer um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos, ainda que apresente um avanço em relação a outros processos físicos utilizados, como a adsorção com carvão activado e a permuta iónica. Por outro lado, a capacidade de certos microrganismos para degradar alguns compostos orgânicos é limitada, uma vez que variações do pH ou da concentração dos poluentes podem inibir ou paralisar o seu metabolismo. Pequenas diferenças na estrutura de um composto poluente ou na composição do meio podem também modificar o funcionamento de um sistema biológico estabelecido. Por estes motivos, um consórcio de microrganismos pode não reconhecer certas substâncias e não as degradar, ou transformá-las em produtos mais tóxicos. A coloração dos efluentes têxteis é outra forte limitação para os tratamentos biológicos, já que estes são pouco eficientes na remoção da cor, devido à estabilidade química e solidez que caracterizam os corantes. Alguns corantes são bastante resistentes à degradação pelas lamas biológicas, como é o caso dos corantes reactivos, com taxas de remoção máxima de 30% (em média, cerca de 10%), e alguns corantes ácidos. Outra desvantagem é a produção de uma quantidade de lama considerável, contendo os corantes (ou outras espécies químicas) adsorvidos e que, se for tratada por digestão anaeróbia, pode dar origem a um efluente líquido corado, requerendo um tratamento de afinação (Cooper, 1995).

1.4. A QUÍMICA TÊXTIL E A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No passado, a inovação ditada pela maior parte dos produtores de corantes europeus era a principal força motriz do desenvolvimento da indústria têxtil, elevando os têxteis tingidos e estampados para novos níveis de solidez da cor à lavagem, luz e fricção. Ao longo da última década, assistiu-se à implantação de algumas das mais importantes fábricas de corantes em território chinês e, por consequência, ao aumento do comércio internacional de novos corantes e produtos intermédios. Os produtores da Europa Ocidental continuam a produzir formulações de corantes de alta qualidade com desempenho técnico superior, mas a legislação ambiental e as novas directivas estão a afectar negativamente os produtores de químicos dentro da União Europeia (UE).

Em Fevereiro de 2001, a UE editou o sistema *REACH* (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals), segundo o qual as substâncias químicas produzidas ou comercializadas dentro do espaço da UE devem ser registadas após a aplicação de um regime de testes estrito e dispendioso. O sistema *REACH* exige:

- o registo de todas as substâncias (>1 tonelada/ano);
- a avaliação das substâncias (>100 toneladas/ano e outras substâncias específicas);
- autorização para substâncias químicas especiais.

A *ETAD* (Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers), organismo internacional criado em 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos dos corantes no Homem e no meio ambiente, sublinhou que o impacto nos produtores europeus de corantes orgânicos e, especialmente, na indústria têxtil a jusante seria enorme. Cerca de 5 mil corantes e produtos auxiliares poderão ser afectados pelo *REACH* e os custos adicionais para os produtos vendidos poderão ascender a muitos milhões de Euros. Deste modo, a fabricação de muitas especialidades químicas de corantes e produtos intermédios deixa de ser viável na UE. Isto terá um grande impacto em toda a cadeia de fornecimento, principalmente agora, com a abolição das quotas de importação. Os custos médios para testes e distribuição de um novo corante na UE ascendem, hoje, a valores compreendidos entre os 150 e os 200 mil Euros. Deste modo, a nova regulamentação ambiental compromete seriamente a inovação em matéria de corantes.

Actualmente, os fabricantes de corantes usufruem de um vasto conhecimento e experiência das necessidades do mercado. *Softwares* específicos para construir modelos de moléculas orgânicas e novos métodos de síntese de corantes possibilitaram melhores previsões do desempenho e da solidez à cor de novos potenciais corantes. No entanto, a investigação de novos cromóforos requer bastante tempo e investimentos avultados, pelo que a produção futura de quantidades relativamente pequenas de corantes especiais será economicamente inviável (Cenestap, 2004).

2. CORANTES

2.1. ORIGEM E APLICAÇÃO DOS CORANTES

A utilização pelo Homem de corantes de origem animal, vegetal e mineral é muito antiga, havendo indicações do seu uso para adorno pessoal, decoração de objectos, armas e utensílios, pinturas e, principalmente, tingimento de têxteis com os quais cobriam o corpo e embelezavam as habitações. É de 2600 a.C. o primeiro registo escrito conhecido sobre corantes naturais e relata a sua utilização na China. Muitas substâncias corantes foram obtidas de flores, sementes, bagas, frutos, cascas, madeiras e raízes de plantas. No entanto, a maior parte destes materiais tinha cores pouco persistentes que desapareciam facilmente com a lavagem ou quando expostas à luz (Araújo, 2005).

Até metade do século XIX, todos os corantes usados eram de origem natural, isto é provenientes de vegetais, insectos, moluscos e minerais cujas formas de extracção e aplicação eram secretamente guardadas. A grande revolução na história destes compostos ocorreu quando o químico inglês, William H. Perkin (1838-1907) descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético - a malva - derivado do coque. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (Zanoni e Carneiro, 2001).

O *Colour Index* (Catálogo da Society of Dyers and Colourists) regista, actualmente, mais de 8 mil corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Para dar resposta a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes mais económicos, com propriedades específicas para obter boa fixação da cor e que ofereçam elevada resistência aos agentes que desencadeiam a descoloração dos tecidos (Zanoni e Carneiro, 2001).

Actualmente, há mais de 100 mil corantes disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética. São utilizados nos mais diversos tipos de aplicações, entre os quais se destacam a coloração e tingimento de materiais têxteis, couro, plástico, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos. Estes corantes, devido à finalidade a que se destinam, são resistentes a ataques biológicos, à luz, calor e oxidação. Associados à indústria têxtil são, hoje, conhecidas milhares de estruturas químicas de corantes orgânicos sintéticos (Crini, 2005; Manu e Chaudhari, 2002; Neamtu *et al.*, 2002).

2.2. FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos (figura 2.1): as fibras naturais e as fibras químicas. As fibras naturais mais utilizadas são constituídas por celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteínas (polímeros complexos compostos de diferentes aminoácidos) e estão presentes na lã, seda, algodão e linho. Das fibras químicas, as mais comercializadas são a viscose (xantato de celulose obtido da madeira), o acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), a poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), o poliéster (polímero do ácido tereftálico e etilenoglicol) e o acrílico (polimerização da acrilonitrila) (Andrade *et al.*, 2001).

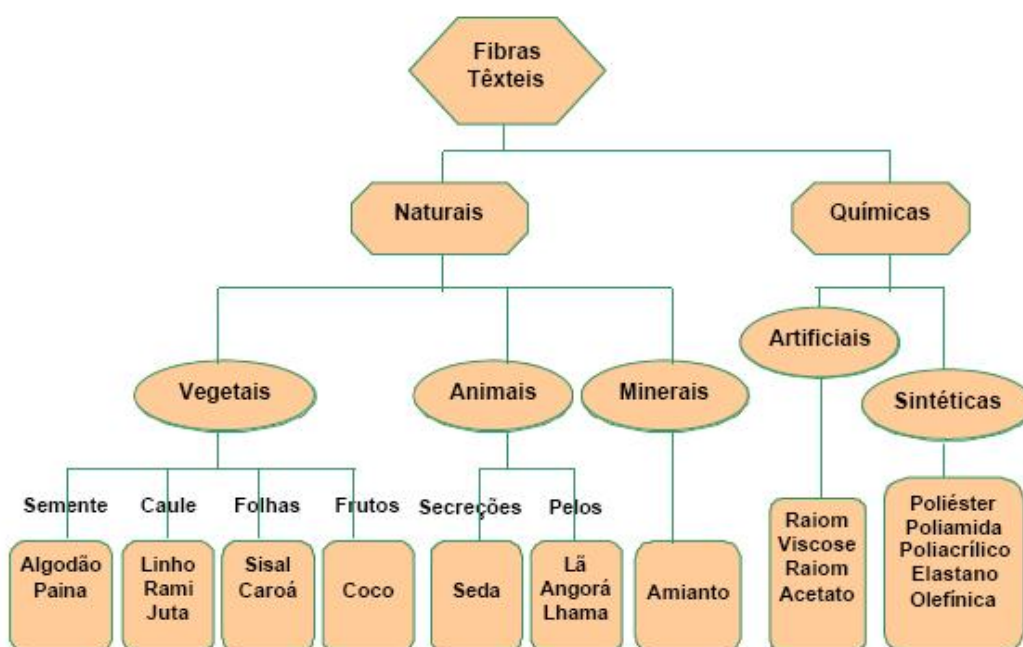


Figura 2.1: Classificação das fibras têxteis (Andrade *et al.*, 2001)

A forma de fixação da molécula do corante à fibra é feita em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: ligações iónicas, ligações de hidrogénio, ligações de van der Waals e ligações covalentes (Guaratini e Zanoni, 2000).

As ligações iónicas baseiam-se em interações entre o centro positivo dos grupos amina e carboxilato da fibra e a carga iónica da molécula do corante, ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados no tingimento de lã, seda e poliamida (figura 2.2).

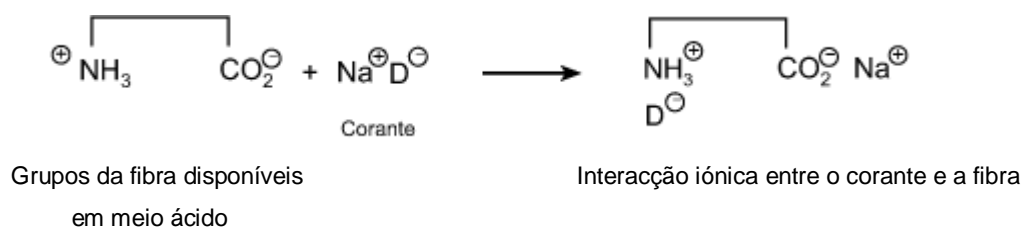


Figura 2.2: Exemplo da ligação iónica entre o corante (D) e os grupos amina da lã

As interações de van der Waals baseiam-se na aproximação máxima entre orbitais p 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 efectiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada podendo, assim, aproximar-se o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interacção são encontrados no tingimento de lã e poliéster com corantes de alta afinidade para a celulose.

As 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. Exemplos característicos deste tipo de interacção são encontrados no tingimento de lã, seda e fibras sintéticas, como acetato de celulose (figura 2.3).

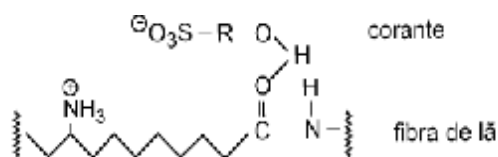


Figura 2.3: Exemplo da ligação de hidrogénio entre um corante sulfuroso e os grupos carboxílicos da fibra de lã

As ligações covalentes são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reactivo (electrofílico) e os resíduos nucleofílicos da fibra. Um exemplo característico deste tipo de interacção é o tingimento da fibra de algodão (figura 2.4).

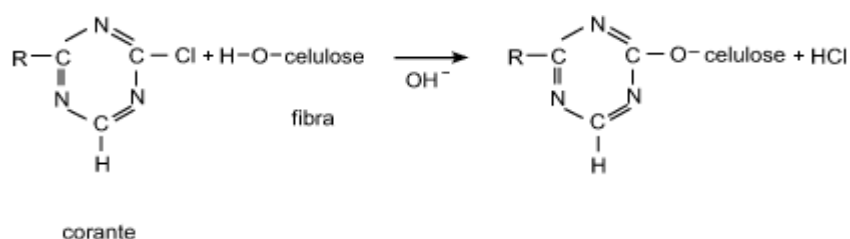


Figura 2.4: Exemplo da ligação covalente entre um corante contendo grupos reactivos e os grupos hidroxilo presentes na celulose da fibra de algodão

2.3. CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Um corante natural é uma substância corada produzida através de processos físico-químicos (dissolução, precipitação e outros) ou bioquímicos (fermentação), a partir de uma matéria-prima animal ou vegetal. A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Actualmente, existem mais de 100 mil corantes disponíveis no mercado. A indústria produz, anualmente, mais de 700 mil toneladas de corantes e utiliza mais de 10 mil tipos de corantes e pigmentos diferentes, a nível mundial (Crini, 2005; Kunz *et al.*, 2002).

Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reacções intermediárias (Zanoni e Carneiro, 2001). São compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível selectivamente devido à presença de grupos cromóforos, tais como nitro, nitroso, azo e carbonilo. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos, tais como etilo, nitro, amino, sulfónico, hidroxilo, metóxi, etóxi, cloro e bromo (Kimura *et al.*, 1999). Assim, a molécula de corante é constituída por duas partes principais: o grupo cromóforo, que dá a cor ao composto, e grupos auxiliares (auxocromos), que facilitam a sua afinidade para o substrato e que são responsáveis pela fixação do corante à fibra, tecido, couro, cabelo, papel, entre outros, conferindo uma coloração resistente à luz e à lavagem. Os grupos auxiliares do cromóforo determinam as propriedades físico-químicas dos corantes, nomeadamente a sua solubilidade. A fixação do corante ao substrato é feita através de reacções químicas ou por adsorção do corante ao substrato (Cardoso e Ramalho, 2004). Como já foi referido, a retenção das moléculas do corante pela fibra envolve várias forças atractivas, incluindo interacções intermoleculares e iónicas, forças de van der Waals e ligações de hidrogénio. Interacções iónicas ocorrem, por exemplo, no caso dos corantes ácidos (aniónicos) e dos corantes básicos (catiónicos). Estes grupos interagem com os grupos de polaridade oposta presentes na fibra. Por vezes é necessária a adição de sais metálicos (mordente) para aumentar a intensidade da interacção corante/fibra. Os metais complexam com os grupos polares da fibra, originando sítios mais polarizados e aptos a uma interacção mais forte com as moléculas do corante.

A estabilidade da molécula do corante está directamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade ou capacidade de permanência sem alteração da cor, a chamada resistência ou solidez à luz. Além disso, os grupos auxocromos sulfónicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a sua afinidade pelas fibras no processo de tingimento. Na tabela 2.1 apresentam-se as combinações mais adequadas de diferentes classes de corantes a cada tipo de fibra.

Tabela 2.1: Possibilidades de combinação corante/fibra (Araújo e Castro, 1986)

Corante	Tipo de fibra					
	Proteica (lã, seda)	Celulósica (algodão, viscose)	Acetato e triacetato	Poliamida	Poliéster	Acrílica
Ácido	**			**		
Azóico		**	*	*	*	*
Básico						**
Cuba	*	**				
Directo	*	**		*		
Disperso			**	**	**	**
Metalizado	**			**		
Mordente	**				*	
Reactivo	**	**		*		
Sulfuroso		**				

* adequado

** muito adequado

Existem vários grupos cromóforos utilizados actualmente na síntese de corantes. O grupo mais representativo e largamente utilizado pertence à família dos corantes azo, que se caracterizam por apresentarem um ou mais radicais $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos (figura 2.5). Os corantes azo são uma numerosa família de corantes sintéticos e representam cerca de 70% dos corantes actualmente utilizados na indústria têxtil, alimentar, cosmética e do papel, sendo extensivamente usados no tingimento de fibras têxteis (Kunz *et al.*, 2002). Estima-se que 60 a 70% dos corantes utilizados na indústria têxtil são do tipo azo, devido à sua facilidade de produção, grande variedade e resistência à degradação. Esta resistência prende-se com o modo como são concebidos para não descolorarem facilmente sob a acção da luz, do calor ou por oxidação (Manu e Chaudhari, 2002).

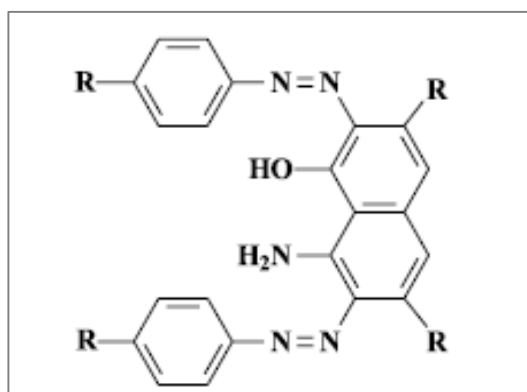


Figura 2.5: Exemplo de uma estrutura química característica de um grupo cromóforo de um corante azo (Kunz *et al.*, 2002)

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química (tabela 2.2) ou de acordo com o método pelo qual se fixam à fibra têxtil.

Tabela 2.2: Classificação de acordo com a constituição química dos corantes do *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	Triazina	52000 – 52999
Pliazo	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
Triazol	49000 - 49399		

Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação à fibra são (Soares, 1998):

- Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiónicos, são solúveis em água. São, essencialmente, hidrocloreto ou sais de bases orgânicas usados no tingimento de fibras acrílicas.
- Corantes ácidos: são também chamados corantes aniônicos. São sais de sódio, normalmente de ácidos sulfônicos mas, em alguns casos, de ácidos carboxílicos. São usados no tingimento de fibras proteicas e poliamídicas.
- Corantes directos: também são chamados corantes substantivos. São corantes aniônicos, solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade para as fibras celulósicas. A maioria são corantes azo que apresentam uma constituição semelhante à dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes. São aplicados em fibras celulósicas e viscose.
- Corantes a mordente: incluem 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, sob a forma de óxido; o mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamídicas.
- Corantes sulfurosos: a característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolvem-se numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio, que actua como agente redutor. São usados no tingimento de fibras celulósicas.
- Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água, mas podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por acção de hidróxido de sódio e de um agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Têm afinidade para a celulose e são absorvidos pela fibra, sendo depois oxidados, na presença de ar, a um pigmento insolúvel no interior da fibra.
- Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras no momento da reacção de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida.
- Corantes dispersos: são denominados corantes não-iónicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos e insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas.
- Corantes reactivos: são assim chamados devido à sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra. Contêm um ou mais grupos reactivos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigénio, azoto ou enxofre do substrato. Podem

ser usados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamídicas, com boas características de tingimento, solidez e estabilidade química.

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

Na figura 2.6 apresenta-se a distribuição do consumo de corantes em Portugal, destacando-se o elevado consumo de corantes reactivos no tingimento de fibras celulósicas e proteicas.

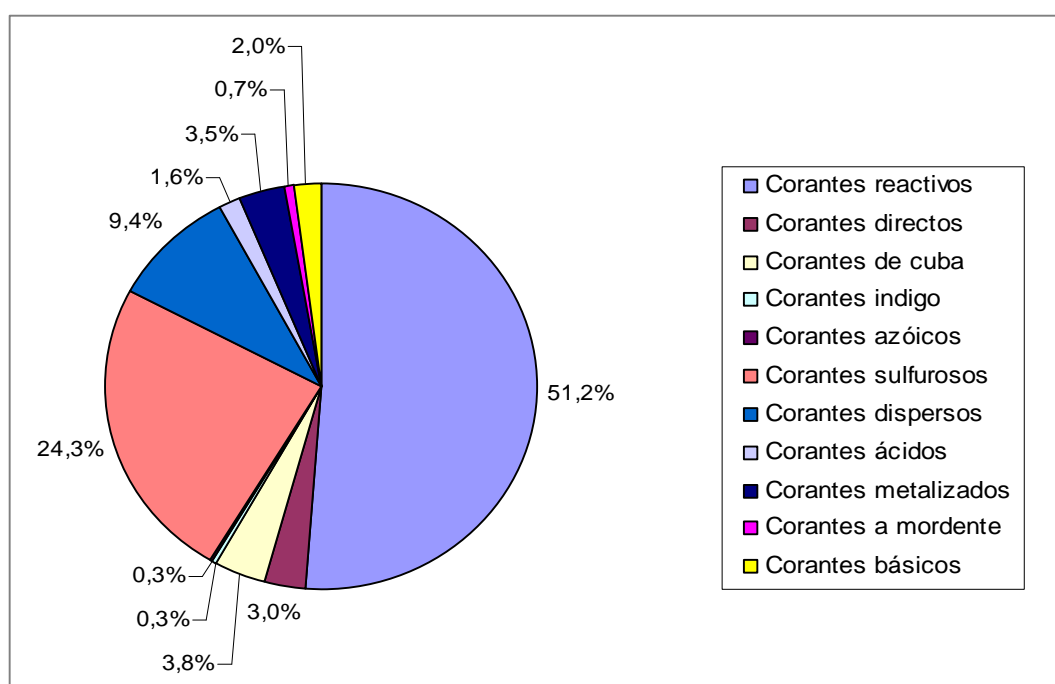


Figura 2.6: Distribuição do consumo de corantes a nível nacional (Figueiredo, 2002)

As fibras acrílicas possuem, normalmente, grupos com características aniónicas e, portanto, com afinidades para com os corantes básicos ou catiónicos. Estes corantes conduzem a óptimos níveis de solidez, mas a sua aplicação exige cuidados especiais para a obtenção de tintos igualados. Os corantes básicos também são usados no tingimento de fibras de lã ou de seda, já que estas possuem tanto grupos catiónicos como aniónicos. (Araújo e Castro, 1986).

O polímero que constitui as fibras acrílicas é obtido por via catalítica, contendo um grupo com características ácidas no extremo das macromoléculas. Por isso, as fibras acrílicas podem facilmente ser tingidas com corantes básicos. Estes corantes, desenvolvidos anteriormente para a lã, tinham sido quase abandonados devido à fraca solidez sobre esta fibra; porém, a solidez dos tintos sobre fibras acrílicas é bastante boa.

No tingimento de fibras acrílicas com corantes básicos é necessário ter em conta alguns factores. É essencial que haja agitação mecânica, que a temperatura seja suficiente e que o banho contenha produtos auxiliares adequados ao sistema corante/fibra. O tingimento não deve ser nem muito rápido, para não provocar faltas de uniformidade na fibra (problemas de igualação), nem muito lento, porque seria anti-económico e conduziria à degradação da fibra. É necessário ter em conta o índice de saturação da fibra, o qual depende muito do tipo de fibra. Os corantes básicos são, em geral, muito substantivos. Um corante que seja muito substantivo para a fibra é atraído muito depressa e, portanto, migra pior para o seu interior, conduzindo a uma má igualação. É, pois, essencial que se dê a migração das partes mais tingidas para as menos tingidas. Além disso, abaixo da temperatura de transição vítrea, a fixação é quase nula, mas acima deste valor dá-se uma rápida fixação, o que também causa problemas de igualação. Para reduzir este fenómeno, utilizam-se normalmente agentes retardadores, que podem ser de dois tipos:

- catiónicos, indo competir com o corante igualmente catiónico na fixação na fibra.
- aniónicos, formando um complexo de adição com o corante, mantendo este em solução coloidal.

O tingimento de fibras acrílicas com corantes básicos inicia-se, normalmente, a 60°C, aumentando lentamente a temperatura, sobretudo na zona dos 80-90°C, até atingir cerca de 100°C. O pH do banho deve estar entre 4,0 e 5,0. A solidez dos corantes básicos sobre as fibras acrílicas é boa, quer aos tratamentos a molhado, quer à luz.

2.4. IMPACTO AMBIENTAL

Do ponto de vista ambiental, a remoção de cor dos efluentes é um dos principais problemas do sector têxtil. Os corantes possuem estruturas moleculares complexas e, conseqüentemente, elevada estabilidade biológica, o que dificulta a sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (Ho *et al.*, 2005^a). Dependendo da classe, uma fracção da massa de corantes é perdida no efluente, sendo a sua principal causa a fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Souza e Zamora, 2005). Na tabela 2.3 apresenta-se uma estimativa do grau de fixação das várias classes de corantes durante o tingimento de diferentes fibras e respectivas perdas para o efluente.

Tabela 2.3: Estimativa do grau de fixação para diferentes combinações corante/fibra (Cooper, 1995)

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

A contaminação do meio hídrico natural com estes compostos origina, além da inestética poluição visual, sérios danos na fauna e na flora aquáticas. Quando não tratados adequadamente, os efluentes provenientes do processo de tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, prejudicando a actividade fotossintética. Estudos realizados revelaram que muitos dos corantes possuem propriedades carcinogénicas, mutagénicas e prejudiciais para o ambiente. Uma vez que os limites de toxicidade são cada vez mais restritos, tornou-se necessário desenvolver novas tecnologias para minimizar a concentração de corantes e seus derivados em águas residuais (Souza e Zamora, 2005; Ghoreishi e Haghghi, 2003). Devido à sua natureza, os corantes são detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos, mesmo em concentrações inferiores às de outros compostos presentes em águas residuais (da ordem de 1 mg L^{-1}) (Kimura *et al.*, 1999). O efluente resultante de um processo de tingimento contém uma grande variedade de produtos, como agentes dispersantes, transportadores, sais, emulsionantes, agentes de igualização e compostos organometálicos contendo metais pesados. A presença destes compostos tem efeitos pronunciados em vários parâmetros de qualidade da água como pH, carência bioquímica de oxigénio (CBO), carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico total (COT), sólidos dissolvidos totais (SDT) e cor. Um efluente têxtil apresenta, geralmente, baixa CBO, elevada CQO, pH alcalino e forte coloração (Ghoreishi e Haghghi, 2003).

Os tratamentos convencionais de efluentes corados incluem a coagulação/floculação, oxidação, separação por membranas e adsorção em carvão activado. Porém, estes métodos nem sempre revelam uma eficiência significativa e vantagens económicas. Por este motivo, têm sido desenvolvidas e testadas novas tecnologias alternativas usando materiais alternativos de baixo custo para resolver o problema dos efluentes corados (Gong *et al.*, 2005^a).

2.5. RISCOS PARA A SAÚDE

Apenas um pequeno número de corantes apresenta toxicidade aguda, conduzindo à morte imediata. Os riscos para a saúde humana variam de acordo com a forma e o tempo de exposição ao corante, se ele foi ingerido ou se houve sensibilização da pele e das vias respiratórias. Alguns compostos não incorporados totalmente na fibra, podem causar dermatites, sobretudo em áreas do corpo sujeitas à transpiração. Os problemas respiratórios mais relatados são a asma e a rinite alérgica. Estes riscos são, apesar de tudo, pequenos se comparados com os danos provocados pela ingestão dos mesmos.

É importante salientar que os riscos crónicos dos corantes estão relacionados com as etapas de biotransformação (rotas do metabolismo dos corantes no organismo). Catalisados por enzimas específicas, podem gerar substâncias com propriedades carcinogénicas e mutagénicas, como aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais livres, entre outras.

Estudos recentes têm associado alguns corantes ao cancro da bexiga e do fígado em seres humanos e a anomalias celulares e aberrações cromossómicas em animais. A literatura especializada aponta, pelo menos, 3 mil corantes comerciais que actualmente já não se fabricam e que possuíam efeitos cancerígenos (Zanoni e Carneiro, 2001).

Alguns corantes de elevado poder de fixação, usados para tingir algodão ou seda, também podem ser nocivos para os seres vivos. Durante a etapa de tingimento, certos corantes, como os pré-metálicos, chegam a libertar substâncias tóxicas – elevadas concentrações de metais pesados. Outros, podem ser acumulados por plantas expostas a efluentes da indústria têxtil e, posteriormente, passar para a cadeia alimentar, contaminando outros seres vivos.

A ETAD tem tentado fiscalizar o fabrico e uso de corantes sintéticos. A proposta desta entidade é divulgar artigos periódicos e realizar acções de sensibilização apontando os riscos potenciais dos corantes e ainda das substâncias envolvidas na sua produção e dos produtos resultantes da sua degradação. Porém, nos países em vias de desenvolvimento, esse controlo ainda é limitado.

Algumas indústrias têm procurado tratar os seus efluentes no final do processo de tingimento e, assim, cumprir os limites estabelecidos por lei. Mas a contínua degradação do ambiente é prova de que essa abordagem contém erros graves, sobretudo ao supor que o ambiente pode tolerar uma determinada quantidade de poluição. Infelizmente, esta atitude resulta do não reconhecimento de que, muitas vezes, a poluição não pode ser controlada e que a ênfase deve ser dada à prevenção.

3. ADSORVENTES

3.1. GENERALIDADES

Os adsorventes são geralmente usados na forma granular, devendo possuir certas propriedades que dependem do seu campo de aplicação. Devem ser materiais resistentes, possuir alta capacidade de adsorção, grande especificidade e elevada área específica.

Em geral, os adsorventes são muito específicos na sua capacidade em adsorver certas substâncias em grandes quantidades, pelo que a natureza química do sólido tem influência nas características de adsorção.

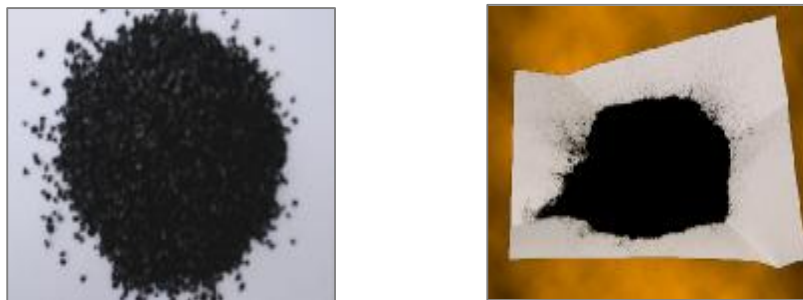
Outra propriedade importante dos adsorventes é a área superficial por unidade de massa ou volume (área superficial específica). A área mais significativa não é a superfície externa das partículas granulares, mas sim a superfície do interior dos poros das partículas.

Alguns exemplos de adsorventes com diversas aplicações industriais são o carvão activado, a alumina activada, o gel de sílica, os peneiros moleculares e certas argilas activadas térmica e quimicamente.

3.2. CARVÃO ACTIVADO

O carvão activado é uma forma microporosa de carvão, formado a partir de uma origem animal, vegetal ou mineral. Não tem odor e/ou sabor e é praticamente insolúvel em todos os solventes. Pode ser usado em granulado ou em pó (figuras 3.1 e 3.2). O elevado número de poros forma uma área superficial interna considerável, conferindo-lhe elevada capacidade de adsorção de substâncias orgânicas e de algumas substâncias inorgânicas. Não tem grande capacidade de adsorção de ácidos fortes, bases fortes e de outros agentes corrosivos e a sua actividade é limitada na presença de alguns sais inorgânicos, entre os quais, sais de ferro e de lítio e de alguns solventes orgânicos, como o etanol e o metanol.

A grande desvantagem deste adsorvente está associada aos elevados custos do próprio material e da sua utilização, já que uma vez saturado tem de ser regenerado ou eliminado, o que nem sempre é economicamente vantajoso. Em alguns casos, a regeneração é pouco eficiente e, nos casos em que é efectuada, existe um limite para o número de regenerações sucessivas (geralmente, três).



Figuras 3.1 e 3.2: Carvão activado

O carvão activado possui elevada porosidade e uma extensa área superficial específica, sendo largamente utilizado no tratamento de águas e de efluentes industriais como adsorvente de compostos orgânicos presentes na água. A sua capacidade de adsorção é determinada, não só pelas suas propriedades físicas, mas também pela natureza química da sua superfície, ou seja, a quantidade e natureza de grupos funcionais contendo oxigénio. A natureza da superfície de um carvão activado pode ser modificada através de diferentes tratamentos, os quais incluem oxidação em fase líquida com HNO_3 e H_2O_2 , oxidação em fase gasosa com O_2 ou N_2O e, ainda, tratamentos térmicos a alta temperatura. Um conhecimento profundo das características químicas da superfície de um carvão activado vai permitir a preparação de adsorventes com características apropriadas para aplicações específicas (Faria *et al.*, 2004).

Recentemente, alguns autores estudaram o efeito da superfície química do carvão activado na remoção de corantes de efluentes têxteis. Al-Degs *et al.* (2000) estudaram a adsorção de três corantes reactivos num carvão activado Filtrasorb 400 e atribuíram a sua elevada capacidade de adsorção à carga positiva superficial durante o processo de adsorção. Outros autores estudaram o desempenho de carvões activados com diferentes propriedades químicas de superfície na remoção de diversos corantes; concluíram que os carvões activados básicos eram os mais eficientes na remoção de corantes catiónicos e aniónicos. Faria *et al.* (2004) provaram que as propriedades químicas da superfície de um carvão activado têm um papel preponderante no desempenho da adsorção de corantes aniónicos e catiónicos. Nos corantes reactivos e ácidos existe uma relação próxima entre a basicidade da superfície do adsorvente e o mecanismo de adsorção. São referidos como principais mecanismos de adsorção: a interacção entre o oxigénio livre dos sítios básicos da superfície do carvão e os electrões livres da molécula do corante; e as interacções electrostáticas entre os aniões e os sítios protonados do carvão. Relativamente aos corantes básicos, os grupos ácidos de superfície contendo oxigénio, têm um efeito positivo na adsorção, principalmente se o adsorvente for submetido a tratamento térmico.

3.3. ADSORVENTES ALTERNATIVOS DE BAIXO CUSTO

Recentemente, novas abordagens têm sido postas em prática no sentido de encontrar adsorventes económicos e eficazes para a remoção da cor de efluentes têxteis. Neste sentido, têm sido propostos vários materiais alternativos, como produtos naturais, bioadsorventes, derivados e resíduos industriais e agrícolas. Alguns dos materiais divulgados foram: argilas (bentonite e caulinite), zeólitos, materiais à base de silício (sílica, alunite e perlite), resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, espiga de milho, casca de arroz, casca de coco), resíduos industriais (desperdícios de carvão, cinzas volantes, lamas, escórias), bioadsorventes (quitina, quitosana, turfa), entre outros (amido, ciclodextrina, algodão). Segundo Bailey *et al.* (1999) um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se for pouco processado, for abundante na natureza e for um derivado ou resíduo industrial. Em geral, um adsorvente não-convencional e de baixo custo adequado para a remoção de cor deve obedecer aos seguintes requisitos (Crini, 2005):

- eficiência na remoção de uma vasta gama de corantes;
- elevada capacidade de adsorção;
- adsorção rápida;
- alta selectividade para diferentes concentrações de corante;
- tolerância a uma vasta gama de parâmetros de águas residuais.

De todos os adsorventes testados e propostos para a remoção de cor não é possível seleccionar um que seja considerado o melhor. Cada adsorvente apresenta características físicas e químicas específicas, como porosidade, área superficial, tensão física, bem como inerentes vantagens e desvantagens para o tratamento de águas residuais. Por outro lado, a capacidade de adsorção varia dependendo das condições experimentais. No entanto, não existem dúvidas relativamente ao forte potencial de remoção de cor revelado por este tipo de materiais alternativos, para além de outras vantagens como a elevada capacidade e velocidade de adsorção, alta selectividade para diferentes concentrações e uma boa cinética. A tabela 3.1 mostra um resumo das melhores capacidades de adsorção obtidas com materiais adsorventes de baixo custo, encontradas na bibliografia. De todos, a quitosana foi o material que conduziu a melhores resultados, tendo revelado uma extraordinária capacidade de remoção de certos corantes em comparação com o carvão activado. Outro adsorvente importante e que tem recebido muita atenção por parte dos investigadores é a turfa. Nos últimos 30 anos, este material tem sido utilizado em sistemas de tratamento de água residuais e, actualmente, filtros e biofiltros com enchimento de turfa são considerados métodos atractivos e eficazes no tratamento de efluentes.

Tabela 3.1: Capacidades máximas de adsorção de adsorventes alternativos de baixo custo apresentadas na bibliografia (Crini, 2005)

Adsorvente	Corante (Colour Index)	q _m (mg g ⁻¹)	Fonte
Quitosana	Azul Reactivo 2	2498	Chiou <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Vermelho Reactivo 2	2422	Chiou <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Vermelho Directo 81	2383	Chiou <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Amarelo Reactivo 86	1911	Chiou <i>et al.</i> , 2004
Madeira de pinho	Azul Ácido 264	1176	Tseng <i>et al.</i> , 2003
Madeira de pinho	Azul Básico 69	1119	Tseng <i>et al.</i> , 2003
Cortiça	Vermelho Básico 2	1119	Mckay <i>et al.</i> , 1999
Espiga de milho	Azul Ácido 25	1060	Juang <i>et al.</i> , 2002
Dolomite	Vermelho Reactivo	950	Walker <i>et al.</i> , 2003
Desperdícios de algodão	Vermelho Básico 2	875	Mckay <i>et al.</i> , 1999
Espiga de milho	Vermelho Básico 22	790	Juang <i>et al.</i> , 2002
Bentonite activada	Azul Ácido 193	740,5	Özcan <i>et al.</i> , 2004
Algodão tratado	Azul Ácido 25	589	Bouzaida e Rammah, 2002
Biomassa	Preto Reactivo 5	588,2	Aksu e Tezer, 2000
Biomassa	Vermelho Reactivo 5	555,6	Aksu e Tezer, 2000
Algodão tratado	Amarelo Ácido 99	448	Bouzaida e Rammah, 2002
Feto	Vermelho Básico 13	408	Ho <i>et al.</i> , 2005 ^a
Turfa	Violeta Básico	400	Sun e Yang, 2003
Serradura de pinho	Amarelo Ácido 132	398,8	Özacar e Sengil, 2005
Desperdícios de jornais	Azul Básico 9	390	Okada <i>et al.</i> , 2003
Lamas activadas	Amarelo Reactivo 2	333,3	Aksu, 2001
Algodão tratado	Amarelo Reactivo 23	302	Bouzaida e Rammah, 2002
Lamas activadas	Vermelho Básico 18	285,71	Gulnaz <i>et al.</i> , 2004
Serradura de pinho	Azul Ácido 256	280,3	Özacar e Sengil, 2005
Lamas activadas	Azul Básico 9	256,41	Gulnaz <i>et al.</i> , 2004
Lamas activadas	Azul Reactivo 2	250	Aksu, 2001
Argilas	Azul Básico 9	300	Bagane e Guiza, 2000
Alunite	Azul Ácido 40	212,8	Özacar e Sengil, 2005
Diatomite	Azul Básico 9	198	Al-Ghouti <i>et al.</i> , 2003
Biomassa	Laranja Reactivo 16	190	O'Mahony <i>et al.</i> , 2002
Leveduras	Azul Remazol	173,1	Aksu e Dönmez, 2003
Sepiolite	Amarelo Reactivo 176	169,1	Ozdemir <i>et al.</i> , 2004
Bagaço de cana	Azul Básico 69	168	Ho e McKay, 2003
Biomassa	Azul Básico 9	144,93	Waranusantigul <i>et al.</i> , 2003
Zéólito	Vermelho Reactivo 239	111,1	Ozdemir <i>et al.</i> , 2004

Apesar do elevado número de estudos e artigos publicados, estes materiais alternativos não têm sido aplicados à escala industrial. As principais razões deste facto têm sido:

- A inconstância de características e de disponibilidade destes materiais e as exigências de procura a nível comercial desencorajam o seu uso a nível industrial (Guibal, 2004).
- A aplicabilidade de certos adsorventes alternativos no tratamento de águas residuais, como quitosana, turfa, zeolite, biomassa, cinzas volantes e lamas, depende fortemente da sua origem, ou seja, do seu processo natural de formação (Wang *et al.*, 2005; Kargi e Ozmihci, 2004; Varma *et al.*, 2004; Guibal, 2004; Ravi Kumar, 2000; Calzaferri *et al.*, 2000; Altin *et al.*, 1998). As características das partículas destes materiais podem introduzir limitações hidrodinâmicas e incrustações que dificultam a sua aplicação em colunas de grande escala.
- A adsorção é uma tecnologia viável se o adsorvente estiver pronto a ser usado. Porém, na maior parte dos casos, o material tem de ser submetido a um pré-tratamento que, muitas vezes, não é economicamente viável à escala industrial.
- O desempenho da adsorção depende do tipo de material usado, ou seja, cada adsorvente possui uma especificidade para uma determinada classe de corantes, o que dificulta a sua aplicação industrial, visto os efluentes serem muito heterogêneos e imprevisíveis.
- A eficácia do tratamento depende, não só, das propriedades do adsorvente ou da substância adsorvida, mas também das condições do processo de adsorção: pH, força iónica, temperatura, presença de ligandos orgânicos e inorgânicos em solução, tempo de contacto e concentração do adsorvente e do adsorvato. Apesar de os efluentes industriais conterem vários poluentes em simultâneo, tem sido dada pouca atenção ao estudo da adsorção de poluentes em misturas (Aksu, 2005). O desenvolvimento das tecnologias de adsorção requer uma investigação mais aprofundada da aplicabilidade de adsorventes alternativos no tratamento de efluentes industriais reais.
- Há, ainda, poucos estudos comparativos entre adsorventes. A comparação do desempenho da adsorção depende não só das condições experimentais e do efluente, mas também dos métodos analíticos usados nos testes de descontaminação (adsorção em coluna, em reactor, etc.). Assim, torna-se difícil uma comparação directa dos dados obtidos para diferentes adsorventes devido às inconsistências na apresentação dos resultados (Babel e Kurniawan, 2003; Bailey *et al.*, 1999).

- Existe pouca informação acerca da reprodutibilidade das condições de adsorção e dos dados de equilíbrio de adsorção. O conhecimento da estabilidade físico-química dos materiais e a reprodutibilidade das condições de adsorção são fundamentais para a sua aplicação a nível industrial. O estudo dos dados de equilíbrio de adsorção, bem como dos modelos cinéticos e de transferência de massa é essencial para prever o modelo de sistema de adsorção mais adequado para um tratamento específico (Allen *et al.*, 2004).

A seguir, apresentam-se alguns estudos recentes realizados com adsorventes alternativos pouco convencionais cujos resultados foram bastante positivos.

Ravikumar *et al.* (2005) investigaram a adsorção de um corante ácido e de um básico usando um adsorvente híbrido. Este foi preparado através da pirólise de uma mistura de carbono e cinzas, na razão 1:1, num reactor isotérmico aquecido por um forno eléctrico, à temperatura de 650°C. O adsorvente resultante apresentava uma estrutura irregular e porosa, bem como elevada área superficial específica. A análise química revelou ser o carbono o principal constituinte do adsorvente e, ainda, pequenas quantidades de sílica, cal e alumina. Nos ensaios realizados com o adsorvente híbrido obteve-se uma completa remoção de ambos os corantes (100% de remoção).

Resíduos orgânicos, resultantes do fabrico de fertilizantes e escórias, resultantes da produção de aço, foram tratados e convertidos em adsorventes para a remoção de corantes básicos de efluentes têxteis. O objectivo foi aproveitar estes resíduos industriais, cuja eliminação e/ou deposição são onerosas, para produzir carvões activados de baixo custo, após tratamento adequado. A capacidade de remoção do carvão activado desenvolvido a partir dos resíduos de fertilizantes foi comparada com a da escória activada resultante da produção de aço, tendo-se concluído que ambos são excelentes adsorventes para a remoção de cor (Gupta *et al.*, 2003).

Poots *et al.* (1978) investigaram a remoção de um corante básico usando madeira como adsorvente. Os resultados indicaram que este material é um excelente adsorvente do corante em estudo. Para a concentração das soluções em estudo, os tempos de contacto necessários para atingir o equilíbrio foram relativamente curtos (Yener *et al.*, 2005).

Materiais adsorventes à base de ciclodextrina, contendo grupos carboxílicos, foram usados na remoção de um corante básico de soluções aquosas. As ciclodextrinas ou cicloamilases são uma importante classe de derivados do amido. As suas moléculas são polímeros macrocíclicos resultantes da reacção entre uma enzima e o amido. Estudos anteriores, que usaram estes derivados do amido, revelaram que as ciclodextrinas possuíam baixa afinidade para corantes básicos. Porém, no sentido de ampliar as suas propriedades adsorventes, introduziram-se grupos carboxílicos nas ciclodextrinas. No final do estudo, este

material revelou possuir elevada capacidade de adsorção de um corante básico. A presença de grupos carboxílicos originou um aumento significativo das propriedades de adsorção do material. Estes grupos contribuíram para o mecanismo de adsorção através das interacções electrostáticas entre os grupos COO^- e os grupos catiónicos do corante básico (Crini e Peindy, 2005).

Ho *et al.* (2005^b) estudaram a adsorção de corantes básicos em solução aquosa usando resíduos de cana-de-açúcar como adsorvente. Os resultados revelaram o potencial da cana-de-açúcar como adsorvente alternativo de baixo custo, tendo-se obtido excelentes ajustes para os três corantes básicos em estudo.

A casca de laranja foi referenciada por Arami *et al.* (2005) como um adsorvente “barato e amigo do ambiente” que pode ser utilizado na remoção de corantes de efluentes têxteis, sendo uma alternativa ideal aos dispendiosos métodos actuais de remoção de cor. A casca de laranja foi tratada e convertida num bioadsorvente para a remoção de corantes directos. A adsorção foi favorável a pH ácido e as eficiências de adsorção atingidas para ambos os corantes foram superiores a 90%. Realizaram-se, ainda, estudos de dessorção para explicar o mecanismo de recuperação do adsorvente e do adsorbato. Concluiu-se que, a pH alcalino, existe uma forte repulsão electrostática entre as cargas negativas da superfície do adsorvente e o corante aniónico, o que favorece a dessorção.

Dhodapkar *et al.* (2005) estudaram a adsorção selectiva na remoção de corantes básicos usando um polímero biodegradável comercialmente disponível como adsorvente. Análises por espectroscopia de infravermelho revelaram que os corantes básicos foram selectivamente removidos por um mecanismo de adsorção-permuta iónica envolvendo grupos carboxílicos ácidos ($-\text{COOH}$) e iões K^+ . Com este método conseguiram-se eficiências de remoção na ordem dos 84% a 98%, dependendo do corante utilizado. Também Gong *et al.* (2005^b) concluíram que grupos carboxílicos quimicamente modificados presentes na casca de amendoim inibiam a adsorção de corantes ácidos, mas constituíam grupos funcionais importantes na adsorção de corantes básicos.

3.4. MILHO

O milho (do latim *miliu*) é uma planta da família das gramíneas, de caule grosso, com um a três metros de altura, dependendo das espécies. Possui folhas largas, planas e pontiagudas; flores masculinas que terminam numa panícula; e folhas femininas em espigas axilares resguardadas por uma camisa. As espigas são envoltas em capas concêntricas de palha que resguardam os grãos de milho, protegendo-os contra as intempéries. Cada caule possui até três espigas de milho (figura 3.3) e, cada uma, contém centenas de grãos grossos, amarelos e muito nutritivos com uma elevada proporção de carboidratos, gorduras e proteínas (figura 3.4). Os grãos encontram-se enterrados num eixo cilíndrico feito de um tecido poroso chamado caroço. O caroço do milho, também designado por carolo, é a maçaroca do milho depois de debulhada, que pode ser aproveitada na produção de celulose para o fabrico de papel. Os pequenos fragmentos de palha que ficam na eira após o milho ser malhado ou debulhado designam-se por moinha.



Figura 3.3: Espiga de milho



Figura 3.4: Grãos de milho

O milho é originário das regiões tropicais da América do Sul. Com o descobrimento da América, foi introduzido nos países mediterrânicos, onde se difundiu rapidamente. Em escavações geológicas e arqueológicas encontraram-se espigas de milho que, através do método de datação do Carbono-14, indicaram que um tipo de milho primitivo era consumido no México há 7000 anos atrás. Os processos de mutação e selecção natural transformaram, progressivamente, certas variedades selvagens de milho em plantas cultivadas. A partir da década de 30, o desenvolvimento do processo de hibridação do milho deu origem a um forte incremento na produção deste cereal.

A composição química do grão de milho é muito complexa. Contém cerca de 10% de substâncias azotadas, entre 60 a 70% de amido e açúcares e 4 a 8% de matéria gorda. O resto é água, celulose, substâncias minerais, entre outras.

O caule maduro serve de alimento para o gado, mas seco é um óptimo combustível. Utiliza-se no fabrico de solventes, explosivos, *nylon*, matérias plásticas diversas e borracha sintética, utilizada na produção de fibras artificiais com boa força de tensão e propriedades semelhantes às da seda. O milho é, também, matéria-prima para a produção de plástico biodegradável utilizado em canetas e computadores.

3.5. AMENDOIM

O amendoim (cientificamente, *Arachis hypogaea* L.) é uma planta anual herbácea da família das leguminosas. Originária da América do Sul, está adaptada ao clima trópico-equatorial, tendo sido introduzida na Europa só no século XVIII. É cultivada em vários países do continente Americano, na África e na Ásia, sendo a quarta maior cultura oleaginosa mundial. Actualmente, o maior produtor de amendoim é a China, com 43,9 % da produção mundial. Em Portugal, cultiva-se em pequena escala no Algarve.

A planta do amendoim é uma erva com um caule pequeno e folhas tri-folioladas. Possui um abundante indumento, raiz aprumada e mede entre 30 a 50 cm de altura. As flores são pequenas, amareladas e, depois de fecundadas, inclinam-se para o solo e o fruto desenvolve-se subterraneamente.

A semente do amendoim (figuras 3.5 e 3.6) é considerada como um dos alimentos mais completos em nutrientes, pois é rico em proteínas, vitaminas (B1, B3, E, ácido fólico), lípidos, carboidratos e sais minerais (fósforo, potássio e zinco). Apesar do seu elevado valor energético (2800 cal/kg), não possui colesterol e apresenta boa digestibilidade, pelo que é muito utilizada na alimentação humana sob formas diversas. As sementes encerram um óleo alimentício muito utilizado no fabrico de margarinas e como óleo de cozinha. Também pode ser usado no fabrico de conservas, de sabão, como lubrificante, para fins medicinais e como matéria-prima para a produção de biodiesel.



Figuras 3.5 e 3.6: Sementes de amendoim

Como todas as matérias gordas de origem vegetal, o óleo de amendoim é constituído, principalmente, por triglicerídeos (ésteres de glicerol com ácidos gordos) e diversos componentes em menores quantidades. Após a extracção do óleo obtém-se a chamada farinha de amendoim, matéria pulverulenta obtida a partir da prensagem do amendoim após a extracção do óleo. A farinha de amendoim contém água, proteínas, matéria gorda, substâncias não azotadas, celulose e sais minerais. Normalmente, é usada como alimento para o gado ou como fertilizante.

4. ADSORÇÃO

4.1. MECANISMOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação onde uma fase fluída (gasosa ou líquida) é colocada em contacto com uma fase particulada porosa sólida, que tem a propriedade de, selectivamente, fixar uma ou mais espécies que originalmente estavam contidas na fase fluída. A adsorção envolve a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. A parte da fase fluída adsorvida designa-se por adsorvato, enquanto que a fase sólida na qual se dá a adsorção é o adsorvente.

Este é, frequentemente, o método mais económico de separação, se as espécies a remover estiverem presentes em concentrações relativamente pequenas. A adsorção possui inúmeras aplicações a nível industrial, como sejam (Vasconcelos, 1993):

- desumidificação de ar e outros gases;
- remoção de odores e impurezas de gases industriais;
- recuperação de vapores de solventes a partir de misturas diluídas com ar e outros gases;
- fraccionamento de misturas gasosas de hidrocarbonetos;
- remoção da humidade dissolvida em gasolina;
- descoloração de produtos petrolíferos;
- descoloração de soluções aquosas de açúcar;
- remoção de corantes de óleos e xaropes;
- purificação de óleos vegetais e animais.

Consoante o tipo de forças de atracção predominantes na fixação do adsorvato, podem considerar-se dois tipos de adsorção: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física ocorre como resultado de forças de van der Waals. As moléculas adsorvidas não ficam fixas em locais específicos da superfície, mas sim sujeitas a um movimento de translação dentro da interface. É caracterizada por uma energia de adsorção relativamente baixa e é favorecida por baixas temperaturas.

No caso da adsorção química (adsorção activada ou quimissorção), as partículas adsorvidas não são livres de se moverem na superfície ou dentro da interface, visto que se estabelecem ligações químicas com o adsorvente, localizadas nos centros activos deste. É caracterizada por altas energias de adsorção e favorecida, geralmente, por elevadas temperaturas.

4.2. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO

A seguir são referidos os factores que mais significativamente afectam a extensão do processo de adsorção (Morais, 1996):

- natureza do adsorvente: área superficial específica, porosidade, tamanho e distribuição dos poros, grupos de superfície;
- natureza do adsorvato: quanto menor for a sua solubilidade no solvente maior será a sua adsorção (regra de Lundelius); a adsorção de substâncias orgânicas a partir de soluções aquosas aumenta com o comprimento da cadeia daquelas (regra de Traube);
- pH: ao afectar a ionização das substâncias em solução influencia-se a sua adsorção; o pH pode ter influência sobre o adsorvente se este possuir cargas de superfície, já que o ião H^+ é fortemente adsorvido;
- presença de outras substâncias adsorvíveis: a sua presença baixa a adsorção;
- concentração de soluto na solução: a adsorção aumenta com a concentração, geralmente segundo as isotérmicas de Langmuir e Freundlich;
- interações específicas entre o soluto e o adsorvente ou entre aquele e outras substâncias adsorvidas;
- interações específicas derivadas de ter ocorrido adsorção química;
- temperatura: no caso da adsorção física, que é exotérmica, a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura; no que se refere à adsorção em fase líquida, pequenas variações de temperatura não são muito significativas;

4.3. ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO

Uma isotérmica de adsorção representa a relação existente, no equilíbrio, entre a quantidade de poluente adsorvido e a quantidade de poluente na solução. No equilíbrio, a concentração de poluente em solução permanece constante. A relação entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida é descrita pela isotérmica de equilíbrio de adsorção (Crini e Peindy, 2005).

Como as isotérmicas de adsorção descrevem a forma como o poluente interage com um material adsorvente, são determinantes na selecção do material. Com o objectivo de otimizar um dado sistema de adsorção para a remoção de corantes de soluções, é importante estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio.

As isotérmicas de Langmuir e de Freundlich são as relações mais utilizadas para descrever a adsorção de gases em sólidos e na descrição do equilíbrio de adsorção de poluentes presentes na água ou em águas residuais.

4.3.1. Isotérmica de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir assume a formação de uma monocamada de adsorvato que cobre toda a superfície homogénea do adsorvente (Langmuir, 1918). Baseia-se nos seguintes pressupostos (Ho e McKay, 2000; Martin *et al.*, 2003; Allen *et al.*, 2003):

- a adsorção ocorre em sítios específicos do interior do adsorvente e aplica-se apenas a superfícies homogéneas;
- a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente, ou seja, quando uma molécula de corante ocupa um determinado sítio, não poderá ocorrer mais adsorção, atingindo-se a saturação da monocamada;
- a energia de adsorção é constante e independente do grau de cobertura da superfície;
- não ocorre transmigração do adsorvato no plano da superfície;
- a adsorção é reversível.

No equilíbrio, a isotérmica de Langmuir pode ser traduzida pela expressão 4.1 (Ho *et al.*, 2002):

$$q_e = \frac{q_s k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (4.1)$$

em que:

C_e → concentração de equilíbrio de soluto na solução (g L^{-1});

k_L → constante de Langmuir relacionada com a energia livre de adsorção (L g^{-1});

q_e → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1});

q_s → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente formando uma monocamada completa na superfície (capacidade máxima de adsorção) (g g^{-1}).

4.3.2. Isotérmica de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e foi desenvolvido para superfícies heterogêneas. Trata-se de uma equação exponencial e, por isso, assume que à medida que a concentração de adsorvato na solução aumenta o mesmo acontece com a concentração de adsorvato na superfície do adsorvente (Freundlich, 1906). É aplicável nas situações em que o termo de energia k_L na equação de Langmuir varia com a fração (θ) de superfície coberta, estritamente devido a variações no calor de adsorção (ΔH). A isotérmica de Freundlich tem a forma da equação 4.2 (Weber, 1972; Ho *et al.*, 2002; Allen *et al.*, 2003):

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (4.2)$$

em que:

q_e → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1});

k_F → constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente ($(\text{g g}^{-1})(\text{L g}^{-1})^{1/n}$);

C_e → concentração de equilíbrio de soluto na solução (g L^{-1});

n → constante do equilíbrio de adsorção indicadora da afinidade e capacidade de um sistema adsorvente/adsorvato.

Se a adsorção for favorável, $1/n < 1$ ou $n > 1$. McKay *et al.* (1980); Treybal (1980) e Ranganathan (2000), indicam que valores de n compreendidos entre 2 e 10 representam boa adsorção. Esta constante representa as interações recíprocas das espécies. Os valores experimentais de n são, normalmente, maiores que a unidade, o que significa que as forças entre as moléculas adsorvidas são repulsivas (Smith, 1981).

4.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética de adsorção no tratamento de águas residuais é importante, visto fornecer informações acerca do mecanismo da reacção de adsorção, permitindo avaliar a eficiência do processo. Para caracterizar o comportamento cinético de uma reacção é necessário determinar como varia a velocidade da reacção à medida que esta progride. Isto é importante porque para definir um mecanismo de adsorção apropriado, é necessário prever a velocidade com que um dado poluente é removido da solução. (Ho e McKay, 1999;

Ho *et al.*, 2001^a). Diversos factores afectam a cinética de adsorção, tais como o tamanho das partículas do adsorvente, a temperatura da reacção, o pH e a concentração inicial de corante.

Para sólidos porosos, este processo pode ser dividido em quatro etapas fundamentais (Basibuyuk e Forster, 2003):

- movimento do soluto do seio da solução até ao filme de líquido superficial que envolve a partícula de adsorvente;
- difusão do soluto através do filme até ao exterior da superfície da partícula de adsorvente, também chamada transferência de massa no filme ou difusão através da camada limite;
- difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do adsorvente para os locais de sorção (difusão intraparticular);
- ligação do soluto à estrutura interna do adsorvente.

Estas etapas podem ser vistas como um conjunto de resistências em série à transferência de massa, exceptuando o primeiro e último passos que são extremamente rápidos e, como tal, essas resistências são desprezáveis no estudo da cinética de adsorção.

4.4.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

A equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren tem sido largamente utilizada desde 1898. A primeira aplicação desta equação de velocidade ocorreu na adsorção do triacetato de celulose do clorofórmio usando como adsorvente silicato de cálcio. Numerosos estudos referem a aplicação da cinética de pseudo-primeira ordem de Lagergren a vários sistemas corante/adsorvente (Ho *et al.*, 2001^a). Este foi o primeiro modelo desenvolvido para adsorção em sistemas líquido/sólido, baseado na capacidade do sólido. A equação de Lagergren pode ser descrita pela expressão (Ho e Chiang, 2001; Ho e McKay, 1999, 2002):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4.3)$$

em que,

q_e → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1});

q_t → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (g g^{-1});

k_1 → constante de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren (min^{-1}).

Integrando a equação anterior entre as condições inicial e final:

$$t = 0; q_t = 0$$

$$t = t; q_t = q_t$$

a equação toma a forma:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4.4)$$

4.4.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Em 1995, Ho desenvolveu uma expressão cinética de pseudo-segunda ordem para um sistema de adsorção de íons metálicos divalentes utilizando turfa como adsorvente. Esta equação foi, também, aplicada com sucesso na adsorção de íons chumbo, bem como em sistemas de adsorção de corantes ácidos e básicos usando turfa, madeira e seiva (Ho *et al.*, 2001). A velocidade de uma reacção química pode ser definida como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos por unidade de tempo. A concentração dos produtos não aparece na lei da velocidade por se considerar que a reacção reversível não contribui para a velocidade global da reacção. A ordem da reacção e a constante de velocidade podem ser determinadas experimentalmente. Segundo este modelo, a velocidade da reacção depende da capacidade de adsorção no equilíbrio e não da concentração de adsorvato. Por sua vez, a capacidade de adsorção depende do tempo de reacção. Se a capacidade de adsorção no equilíbrio e a constante de velocidade forem conhecidas, é possível calcular a capacidade de adsorção em qualquer instante (Ho, 2004; Ho e Wang, 2004). A expressão da velocidade pode ser expressa por (Ho e McKay, 1999, 2000, 2003; Ho *et al.*, 2001^b):

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_2 [(P)_0 - (P)_t]^2 \quad (4.5)$$

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k_2 [(HP)_0 - (HP)_t]^2 \quad (4.6)$$

em que:

$(P)_t$ e $(HP)_t \rightarrow$ número de sítios activos ocupados no adsorvente no instante t ;

$(P)_0$ e $(HP)_0 \rightarrow$ número de sítios activos disponíveis no adsorvente no equilíbrio.

Este modelo assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios activos disponíveis no adsorvente, pelo que a expressão da velocidade de adsorção pode ser reescrita como se segue (Ho, 2003; Ho e Chiang, 2001; Ho e McKay, 2002, 2003, 2004; Ho e Wang, 2004; Ho *et al.*, 2001^{a,b}, 2004):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4.7)$$

em que,

q_e → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1});

q_t → quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t (g g^{-1});

k_2 → constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Integrando a equação anterior entre as condições inicial e final:

$$t = 0; q_t = 0$$

$$t = t; q_t = q_t$$

obtêm-se as expressões:

$$\frac{1}{q_e - q_t} - \frac{1}{q_e} = k_2 t \quad (4.8)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4.9)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.10)$$

onde $h_0 = k_2 q_e^2$ representa a velocidade inicial de adsorção ($\text{g g}^{-1} \text{min}^{-1}$).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

5.1.1. Corantes

Para a realização dos ensaios preliminares, seleccionaram-se os seguintes corantes:

- Verde Brilhante Remazol 6B (reactivo);
- Azul Sirius K-CFN (directo);
- Azul Lanaset 2R (metalizado);
- Azul-Escuro Isolan 2S-GL01 (ácido);
- Azul-Escuro Astrazon 2RN (básico);
- Vermelho Astrazon FBL 200% (básico).

Os corantes directo, ácido e básicos foram fornecidos pela Dystar, o reactivo pela Hoechst e o corante metalizado pela Ciba. Os corantes seleccionados para a realização dos ensaios de equilíbrio e de cinética foram o Azul-Escuro Astrazon 2RN e o Vermelho Astrazon FBL 200%. As respectivas fórmulas de estrutura podem ser consultadas no Anexo A.3. O corante Azul-Escuro Astrazon 2RN comercializado resulta da mistura de dois corantes cujas características se apresentam na tabela 5.1. As Fichas de Dados de Segurança destes corantes encontram-se no Anexo A.4.

Tabela 5.1: Características gerais dos corantes seleccionados

Corante	Classe	Nome genérico	Nome comercial	Número de constituição	Classe química	Conteúdo
Azul-Escuro Astrazon 2RN	Básico	C.I. Basic Red 14	Vermelho Brilhante Astrazon 4G	48016	Metina	35 – 40%
		C.I. Basic Green 4 Oxalato	Verde Astrazon M	42000	Triarilmetano	45 – 55%
Vermelho Astrazon FBL 200%	Básico	C.I. Basic Red 46	Vermelho Astrazon FBL 200%	Desconhecido	Azóico	80 – 90%

5.1.2. Adsorventes

Foram testados cinco adsorventes de baixo custo, tendo-se realizado ensaios preliminares com vista à selecção daqueles que apresentassem maior eficiência de remoção de cor. Os adsorventes testados incluíram resíduos da produção de Milho, como o Caroço, o Caule e a Moinha do Milho e, ainda, Casca e Miolo de Amendoim, do qual foi removido o óleo com um solvente adequado. Os materiais residuais derivados da produção de Milho foram previamente moídos num moinho de lâminas Fritsch e realizada a separação granulométrica por peneiração, usando um vibrador de peneiros VSI Automation.

Nos ensaios preliminares usaram-se fracções granulométricas de 0,355 – 0,500 mm e, nos restantes ensaios, de 0,500 – 0,710 mm. No caso dos adsorventes naturais, quanto menor for a granulometria, maior é a área superficial específica do adsorvente. Assim, a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente será maior. Por este motivo foram usadas fracções granulométricas mais baixas nos ensaios preliminares. Com base nestes resultados, seleccionaram-se três adsorventes a utilizar nos ensaios subsequentes, cujas características se apresentam na tabela 5.2. A massa específica aparente e a porosidade intraparticular foram determinadas por porosimetria de mercúrio. A massa específica real e a porosidade teórica foram determinadas por picnometria de hélio.

Tabela 5.2: Caracterização física dos materiais adsorventes utilizados nos ensaios

	Caroço	Caule	Casca
Massa específica aparente (g cm⁻³)	0,8723	0,7002	0,6830
Massa específica real (g cm⁻³)	1,5150	1,0800	1,3800
Porosidade intraparticular (%)	34,3	35,7	36,5
Porosidade teórica (%)	42,4	35,2	50,5



Figura 5.1: Caroço de Milho



Figura 5.2: Caule de Milho



Figura 5.3: Casca de Amendoim

5.1.3. Efluente Real

Foi utilizado um efluente real têxtil, com vista ao estudo do efeito dos produtos auxiliares de tingimento nas isotérmicas de adsorção, a 20°C.

O banho residual de tingimento utilizado nos ensaios foi fornecido pela Dystar. O banho foi obtido a partir do tingimento de uma meada de fio poliacrílico (100% PAC), usando o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN, com concentração inicial de 1,8% e uma relação de banho de 1:10, durante 30 minutos, a uma temperatura de 104°C. O pH do banho de tingimento foi ajustado para o valor 4,5 – 5,0 com ácido acético glacial. No efluente final registou-se um pH de 5,72.

Determinou-se a isotérmica de adsorção para o sistema Efluente real/Caule de Milho, à temperatura de 20°C. Foi seleccionado o adsorvente Caule de Milho por ter sido o que revelou maior capacidade de adsorção nos ensaios de equilíbrio. Tal como nos ensaios anteriores, considerou-se um tempo de equilíbrio de 48 horas. Na tabela 5.3 apresenta-se uma descrição geral dos produtos auxiliares utilizados pela Dystar no tingimento da meada de fio com o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN e as respectivas concentrações utilizadas no banho de tingimento. As Fichas Técnicas destes produtos podem ser consultadas no Anexo A.4.

Tabela 5.3: Produtos auxiliares de tingimento

Nome comercial	Função	Propriedades químicas	Natureza iónica	Concentração no banho
Sera Sperse M-IW	Agente dispersante	Alquilpoliglicoléter	Não-iónico	0,5%
Sera Tard A-AS	Agente de igualização e retardador	Cloreto de alquildimetilbenzil amónio	Catiónico	0,12%
Fosfato Trissódico	Electrólito (tampão)	Sal	Iónico	0,5 g L ⁻¹

5.2. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

5.2.1. Preparação das Soluções dos Corantes

As soluções dos corantes foram preparadas com água destilada e fervidas durante 30 minutos de forma a garantir a completa dissolução dos corantes. Após arrefecimento, o pH das soluções foi ajustado para valores compreendidos entre 6,0 e 7,0, usando uma solução de hidróxido de sódio, com um eléctrodo de pH e um medidor Metro HM – 632. Relativamente ao corante reactivo Verde Brilhante Remazol 6B, após cerca de 15 minutos de fervura, adicionou-se hidróxido de sódio sólido, na proporção de 2 g por litro de solução, tendo-se completado o período de fervura de 30 minutos. Este procedimento teve por objectivo garantir a hidrólise do corante, que ocorre a pH elevado e alta temperatura. Nesta solução o pH foi corrigido com uma solução de ácido sulfúrico por se revelar bastante alcalina, devido à adição de hidróxido de sódio durante o aquecimento. A concentração final das soluções de corante foi de 50 mg L⁻¹.

A adsorção é favorecida a valores baixos de pH, porém tendo em conta o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, o valor máximo recomendado do pH de descarga após tratamento dos efluentes deve estar compreendido entre 5,5 e 9,0, pelo que optou-se por trabalhar a valores de pH próximos da neutralidade.

5.2.2. Medição da Concentração de Corante

A concentração de corante foi determinada através da medição da absorvância das soluções coradas ao comprimento de onda de absorvância máxima de cada um dos corantes. Este método permite uma avaliação rápida e rigorosa da concentração de corante na solução. As curvas de calibração foram determinadas para os valores de pH utilizados nos ensaios, ou seja, 6,0 e 9,0, uma vez que este tem influência no valor da absorvância.

A turvação é outro factor que influencia as medições da absorvância. Para eliminar o seu efeito, devido à presença de partículas de adsorvente em suspensão, centrifugaram-se as amostras numa centrífugadora Eppendorf Mini Spin, a 13400 r.p.m., durante 10 minutos.

5.2.3. Espectros de Absorção

Para cada corante, determinaram-se os respectivos espectros de absorção, num espectrofotómetro de feixe duplo SHIMADZU 160-A, na gama de comprimentos de onda entre 400,0 e 800,0 nm (Anexo A.1). Os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorvância constam da tabela 5.4.

Tabela 5.4: Comprimentos de onda correspondentes à absorvância máxima das soluções dos corantes

Corante	Comprimento de onda (nm)
Verde Brilhante Remazol 6B	615,5
Azul Sirius K-CFN	587,0
Azul Lanaset 2R	588,5
Azul-Escuro Isolan 2S-GL01	576,5
Azul-Escuro Astrazon 2RN	617,0
Vermelho Astrazon FBL 200%	530,0

5.2.4. Curvas de Calibração

Após a realização dos ensaios preliminares determinaram-se as curvas de calibração dos corantes Azul-Escuro Astrazon 2RN e Vermelho Astrazon FBL 200%, que constam do Anexo A.2. Foram usados dois espectrofotômetros distintos: um SHIMADZU UV, modelo 160-A e um PYE UNICAM UV/VIS, modelo PU 8600. Prepararam-se várias soluções padrão, com diferentes concentrações conhecidas, a partir de uma solução-mãe do corante, de concentração 50 mg L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado para os valores 6,0 e 9,0.

As absorvâncias das soluções padrão foram lidas ao comprimento de onda correspondente ao valor máximo da absorvância de cada corante: 617,0 nm para o Azul-Escuro Astrazon 2RN e 530,0 nm para o Vermelho Astrazon FBL 200%.

5.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1. Ensaio Preliminares

Através de um conjunto de ensaios preliminares pretendeu-se avaliar a eficiência de remoção de cor de diferentes sistemas corante/adsorvente. O objectivo foi seleccionar dois corantes que apresentassem boas eficiências de remoção usando três dos adsorventes testados.

Em matrizes de 100 mL introduziram-se 50 mL de solução de corante e uma determinada massa de adsorvente. Foram usadas fracções granulométricas de 0,355 – 0,500 mm em todos os materiais adsorventes. As amostras foram colocadas num agitador orbital termostaticado Certomat S, a 100 r.p.m., à temperatura de 20°C, durante um tempo de contacto de 30 minutos. Retiraram-se amostras de 4 mL de solução e centrifugaram-se a 13400 r.p.m., numa centrifugadora Eppendorf Mini Spin, durante 10 minutos. No final do ensaio foi lida a absorvância de cada solução ao comprimento de onda correspondente à absorvância máxima, num espectrofotómetro Shimadzu UV-160A, e calculadas as respectivas concentrações. Para cada sistema corante/adsorvente mediu-se o pH inicial e final da solução de corante, de forma a avaliar o efeito do adsorvente sobre o pH, utilizando um eléctrodo de pH e um medidor Metro HM – 632. Os resultados dos ensaios preliminares constam do Anexo B.

5.3.2. Determinação do Tempo de Equilíbrio

Num conjunto de matrizes de 500 mL introduziram-se 2,0 g de adsorvente e 500 mL de solução de corante, de concentração 50 mg L^{-1} . A fracção granulométrica usada foi de 0,500 – 0,710 mm. Foi feito um desarejamento das amostras por vácuo, usando uma bomba Neuberger D-7800 Freiburg, de forma a garantir o contacto de toda a superfície do adsorvente com a solução. O ar ocupa os poros do adsorvente e dificulta a adsorção das moléculas de corante. O pH das soluções foi ajustado para o valor 6,0. As amostras foram colocadas num agitador orbital termostatizado Certomat S, a 100 r.p.m. e à temperatura de 20°C , retirando-se alíquotas de 4 mL de solução para determinação da concentração de corante ao longo do tempo, após centrifugação (centrifugadora Eppendorf Mini Spin) a 13400 r.p.m., durante 10 minutos. Foram lidas as respectivas absorvâncias a 617,0 e 530,0 nm e convertidos os valores em concentrações, utilizando as curvas de calibração de cada corante, tal como se pode verificar no Anexo C. Considerou-se que o equilíbrio foi atingido quando a concentração de corante na fase líquida se manteve constante.

5.3.3. Isotérmicas de Equilíbrio

As isotérmicas de adsorção para os sistemas corante/adsorvente foram determinadas a 20°C e aos valores de pH 6,0 e 9,0, uma vez que de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, o valor máximo recomendado para o pH de descarga após tratamento dos efluentes deve estar compreendido entre 5,5 e 9,0; o valor máximo recomendado para a temperatura de descarga é de 22°C .

Os ensaios realizaram-se colocando em contacto diferentes massas de adsorvente com 50 mL de solução de corante em matrizes de vidro de 100 mL, com tampa. Para que o ar contido nos poros do adsorvente não impeça o contacto do corante com a totalidade da superfície do adsorvente procedeu-se à sua eliminação com uma bomba de vácuo Neuberger D-7800 Freiburg.

Executou-se um ensaio em branco constituído apenas por solução de corante, cuja concentração serviu de base de cálculo, de forma a compensar qualquer alteração que pudesse ocorrer, como adsorção do corante à parede dos matrizes. As amostras foram colocadas num agitador orbital termostatizado Certomat S, a 100 r.p.m. e à temperatura de 20°C . No final, as amostras foram centrifugadas a 13400 r.p.m. (centrifugadora Eppendorf Mini Spin), durante 10 minutos e lida a absorvância e o pH dos sobrenadantes. Os resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio estão tabelados no Anexo D.

5.3.4. Ensaio com Efluente Real

O efluente proveniente da Dystar teve como base um banho de tingimento com 1,8 g de corante Azul-Escuro Astrazon 2RN por litro de banho. A rama de fio 100% poliacrílico foi tingida durante 30 minutos, à temperatura de 104°C, sendo a relação de banho de 1:10 (1 kg de material têxtil/10 L de banho de tingimento). A gama de pH do banho de tingimento esteve compreendida entre 4,5 e 5,0. No final obteve-se um efluente com uma concentração de corante de 2,15 mg L⁻¹ e um pH de 5,72.

O material seleccionado para este ensaio foi o Caule de Milho, por ter sido o adsorvente que, de um modo geral, apresentou maior capacidade de adsorção do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN. A determinação das isotérmicas processou-se nas mesmas condições dos ensaios anteriores, tal como se descreve na secção 5.3.3. No Anexo D constam os resultados experimentais relativos a este ensaio.

5.3.5. Ensaios de Lixiviação

Admitindo que alguns constituintes dos adsorventes poderiam ser lixiviados e dificultar a interacção corante/adsorvente, realizaram-se ensaios de lixiviação de forma a avaliar se esses constituintes interferem ou não no processo de adsorção.

Assim, pesaram-se três massas diferentes dos adsorventes Carvão de Milho, Caule de Milho e Casca de Amendoim em matrizes de 100 mL. Adicionaram-se 50 mL de água destilada. Os ensaios realizaram-se para dois valores de pH distintos: 6,0 e 9,0. As amostras foram colocadas num banho termostaticado, a 20°C e 100 r.p.m. durante 48 horas, ou seja, um período igual ao tempo de equilíbrio de adsorção. Executaram-se dois ensaios em branco, nas mesmas condições de pH, mas sem adsorvente. A absorvância obtida nestes ensaios permite a compensação de qualquer fenómeno que possa ter ocorrido durante o tempo de equilíbrio. No final do ensaio leram-se as absorvâncias, usando os comprimentos de onda correspondentes ao máximo de absorção dos corantes em estudo, ou seja, 617,0 e 530,0 nm. Depois filtraram-se as amostras através de filtros de microfibras de vidro Whatman GF/C e determinaram-se os valores do carbono orgânico total num medidor Shimadzu TOC – 5000A.

5.3.6. Determinação do Carbono Orgânico Total

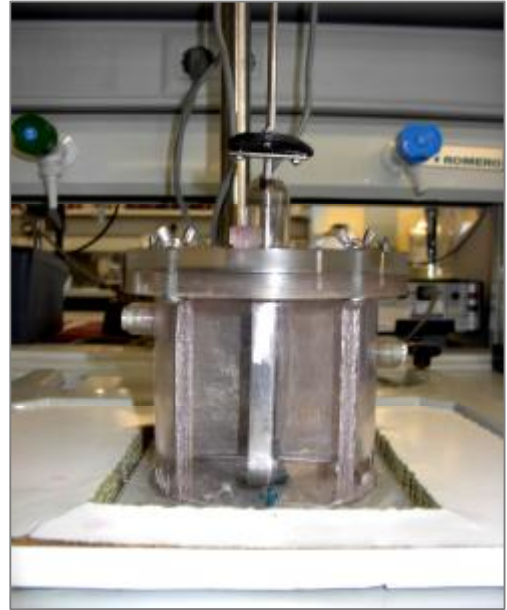
Por existir a possibilidade de ocorrer lixiviação de compostos orgânicos a partir dos adsorventes em estudo, procedeu-se à determinação do carbono orgânico total (COT) e do carbono inorgânico total (CIT). Partindo dos ensaios de lixiviação, nos quais os adsorventes estiveram em contacto com água destilada durante 48 horas, filtraram-se as amostras sob vácuo através de filtros de microfibras de vidro Whatman GF/C e determinaram-se os valores do carbono orgânico total e do carbono inorgânico total num medidor Shimadzu TOC – 5000A.

5.3.7. Estudo Cinético em Adsorvedor Perfeitamente Agitado

O reactor utilizado nestes ensaios foi um adsorvedor tipo “Carberry” ou adsorvedor de cestos (figuras 5.4 e 5.5). É constituído por um vaso em acrílico no qual se introduziram quatro cestos de rede em aço inox, com aberturas inferiores a 150 μm . A agitação foi assegurada por um agitador Heidolph acoplado a um eixo principal contendo os cestos metálicos. Em cada cesto foi introduzido cerca de 1,0 g de adsorvente, num total de 4,0 g. Encheu-se o reactor com 1 L de água destilada do ensaio e introduziu-se o eixo de suporte contendo os cestos com o adsorvente. Tapou-se o reactor de forma a ficar hermeticamente fechado. O ar foi removido dos poros do adsorvente ligando uma bomba de vácuo ao reactor.

Injectou-se no reactor 25 mL de solução de corante e ligou-se a agitação, programada para 400 r.p.m. A concentração final da solução de corante no reactor foi de 50 mg L^{-1} . Retiraram-se amostras de solução de 3 em 3 minutos, com uma seringa de 3,0 mL. Leu-se a absorvância de cada amostra para avaliar a evolução da concentração de corante ao longo do tempo. A reacção termina quando a absorvância se mantém constante ao longo do tempo. A solução do reactor foi previamente ajustada para pH 9,0, uma vez que nos ensaios de equilíbrio se obtiveram melhores resultados a este valor de pH.

Foram realizados ensaios com quatro sistemas corante/adsorvente: Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho, Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho e Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho. A fracção granulométrica utilizada foi de 0,500 – 0,710 mm. Não foi possível utilizar a Casca de Amendoim nestes ensaios, pelo facto de uma porção significativa deste material se escoar através dos poros dos cestos metálicos, apesar da sua granulometria. No final de cada ensaio leu-se o pH da solução remanescente. Os resultados experimentais obtidos nestes ensaios podem ser consultados no Anexo E.



Figuras 5.4 e 5.5: Adsorvedor de cestos com agitador

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ENSAIOS PRELIMINARES

Com base na análise das figuras 6.1 e 6.2 verifica-se que existem certos corantes que dificilmente são adsorvidos por estes materiais, nomeadamente os corantes Azul Sirius K-CFN, Verde Brilhante Remazol 6B, Azul-Escuro Isolan 2S-GL01 e Azul Lanaset 2R. Os valores dos resultados dos ensaios preliminares encontram-se no Anexo B.

Os corantes seleccionados para a realização dos estudos de equilíbrio foram o Azul-Escuro Astrazon 2RN e o Vermelho Astrazon FBL 200%, por serem os que apresentaram eficiências de remoção de cor mais elevadas.

Os materiais adsorventes escolhidos foram o Carvão e o Caule de Milho e a Casca de Amendoim, por apresentarem eficiências de remoção de cor elevadas, por serem mais fáceis de manusear e por estarem disponíveis em maior quantidade na natureza.

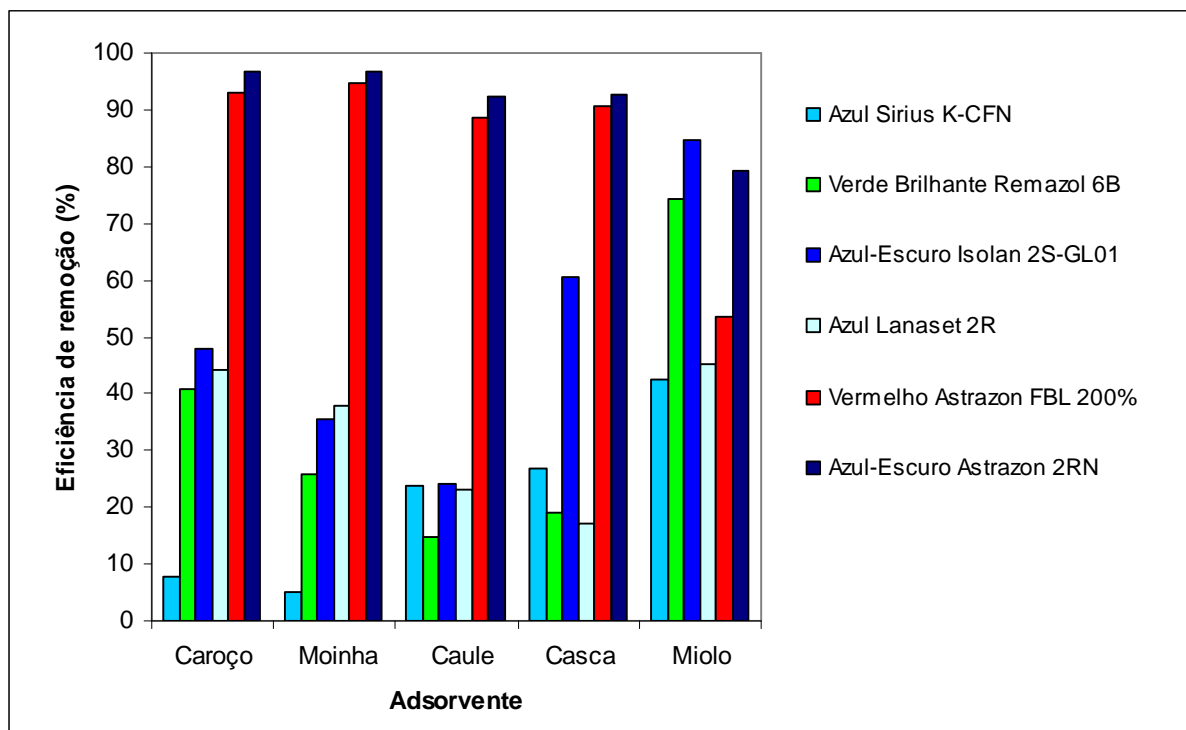


Figura 6.1: Eficiência de remoção dos sistemas corante/adsorvente

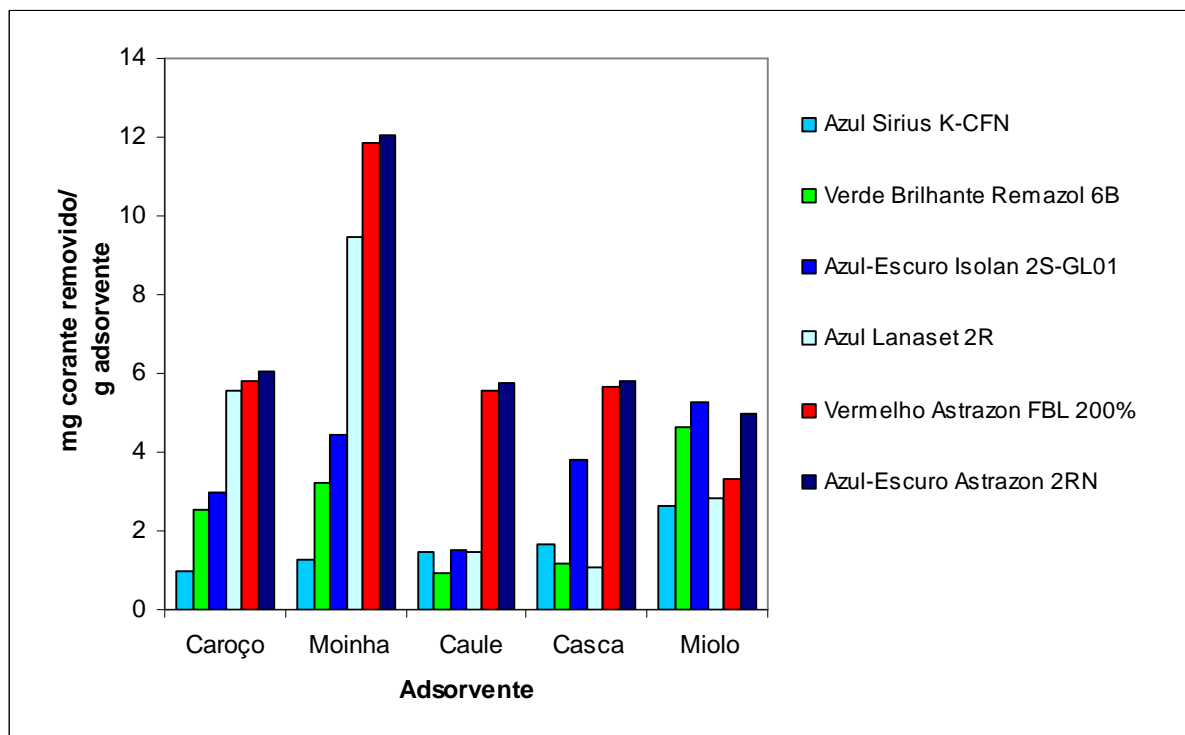


Figura 6.2: Massa de corante removido por grama de adsorbente dos sistemas corante/adsorbente

6.2. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

6.2.1. Determinação do Tempo de Equilíbrio

A evolução, ao longo do tempo, da concentração de corante no seio da fase líquida está ilustrada nas figuras 6.3 a 6.5. A sua análise permite concluir que o equilíbrio foi atingido ao fim de 44 horas de contacto para todos os sistemas corante/adsorbente em estudo. Os resultados obtidos nestes ensaios estão apresentados no Anexo C.

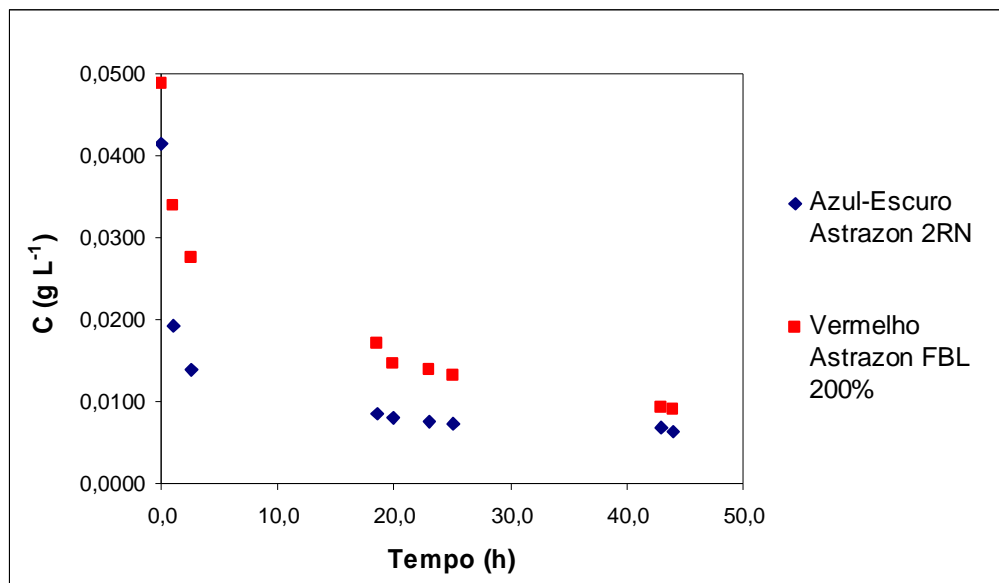


Figura 6.3: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho e Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho

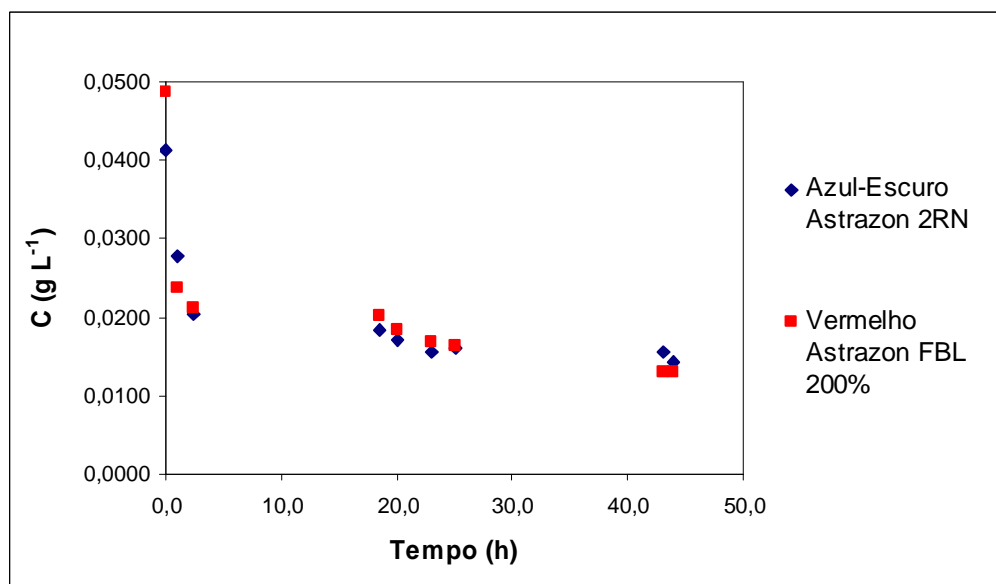


Figura 6.4: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho e Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho

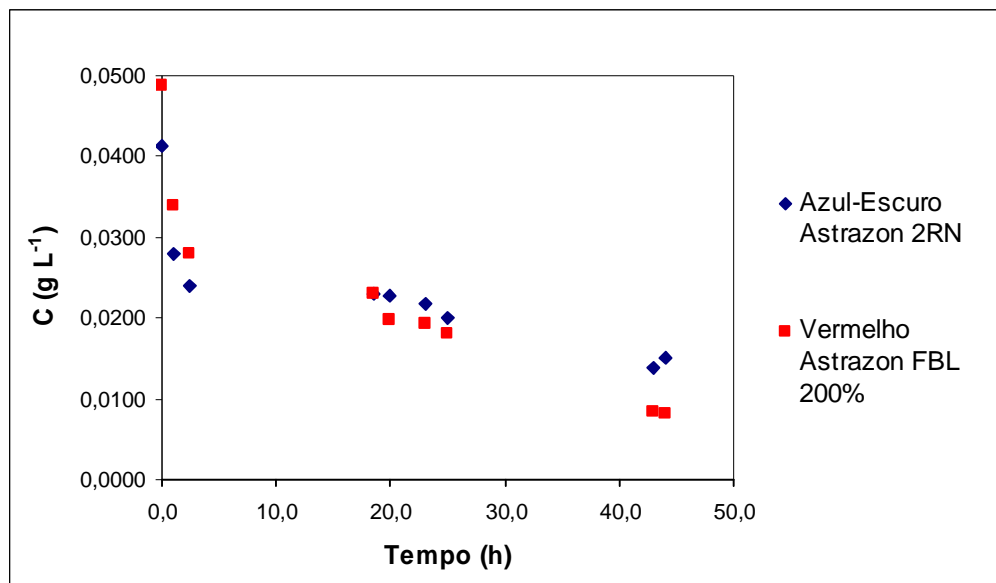


Figura 6.5: Evolução ao longo do tempo da concentração de corante nos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim e Vermelho Astrazon FBL 200%/Casca de Amendoim

6.2.2. Isotérmicas de Equilíbrio

Uma isotérmica de equilíbrio de adsorção relaciona a concentração de equilíbrio de adsorvato na superfície do adsorvente com a concentração de adsorvato no seio da solução, a uma dada temperatura. No equilíbrio, a concentração de adsorvato na solução permanece constante. A forma em L da isotérmica significa que não há forte competição entre o solvente (água) e o soluto (adsorvato) para ocupar os sítios activos da superfície do adsorvente (Allen *et al.*, 2003).

O mecanismo de adsorção é explicado com base nas forças electrostáticas de atracção entre o adsorvente e o adsorvato. Durante o processo de adsorção dos corantes básicos, ocorrem interacções iónicas entre os grupos catiónicos do corante e os sítios de polaridade oposta do adsorvente. Quanto maior for o número de sítios polarizados disponíveis no adsorvente e mais aptos a uma interacção forte com as moléculas do corante, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente (Ho *et al.* 2001).

Os modelos de Langmuir (equação 4.1) e de Freundlich (equação 4.2) permitiram o ajuste dos resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio de adsorção a 20°C. Foi usado um tempo de contacto, por excesso, de 48 horas de forma a garantir que o equilíbrio foi realmente atingido. Nas figuras 6.6 a 6.11 apresentam-se as isotérmicas de equilíbrio

para cada sistema corante/adsorvente em estudo a pH 6,0. A tabela 6.1 inclui os parâmetros dos modelos de Langmuir e de Freundlich obtidos no ajuste aos resultados experimentais e respectivos intervalos de confiança a 95%, bem como o coeficiente de correlação (r) e o desvio quadrático médio (s^2): capacidade máxima de adsorção (q_s), constante de Langmuir (k_L), constante de Freundlich (k_F) e constante do equilíbrio de adsorção (n). Do mesmo modo, nas figuras 6.12 a 6.17 estão representadas as correspondentes isotérmicas a pH 9,0. Os parâmetros de ajuste aos modelos considerados podem ser consultados na tabela 6.2.

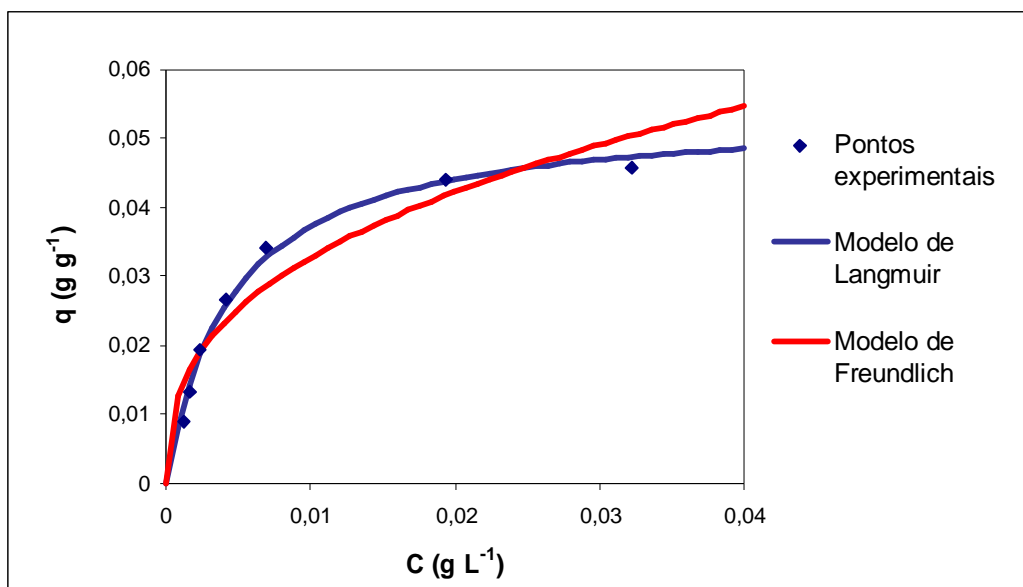


Figura 6.6: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho a pH 6,0

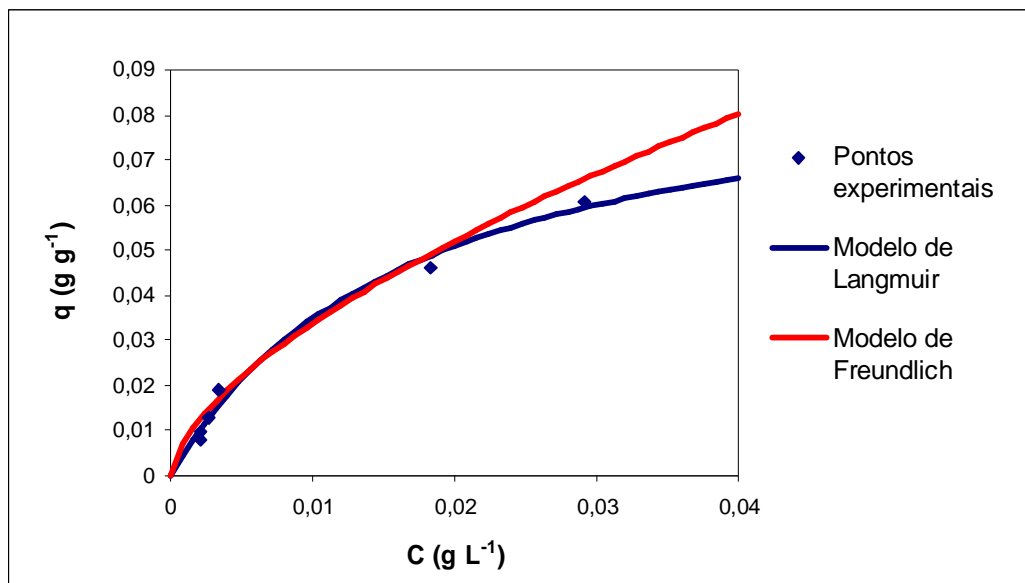


Figura 6.7: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho a pH 6,0

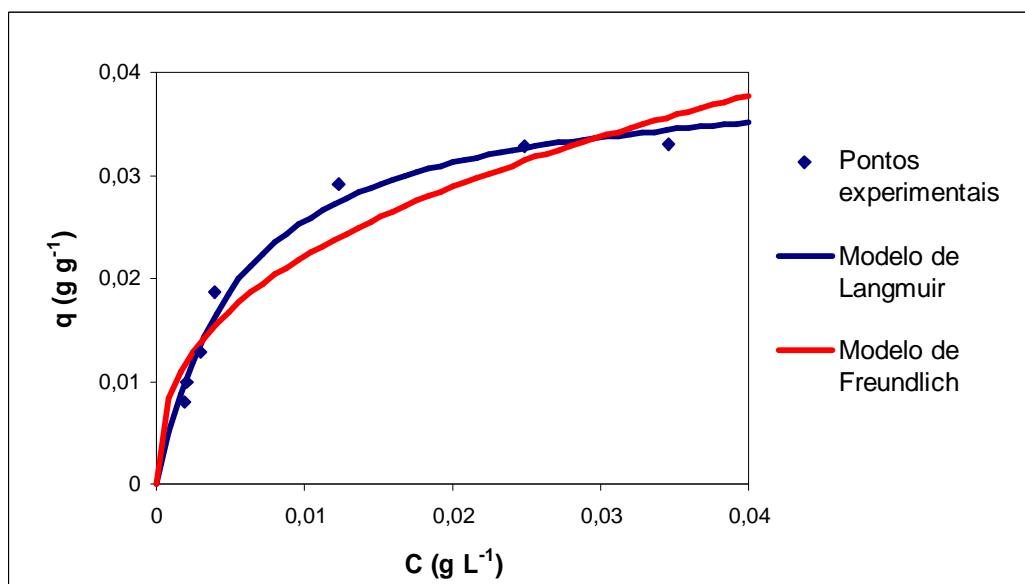


Figura 6.8: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim a pH 6,0

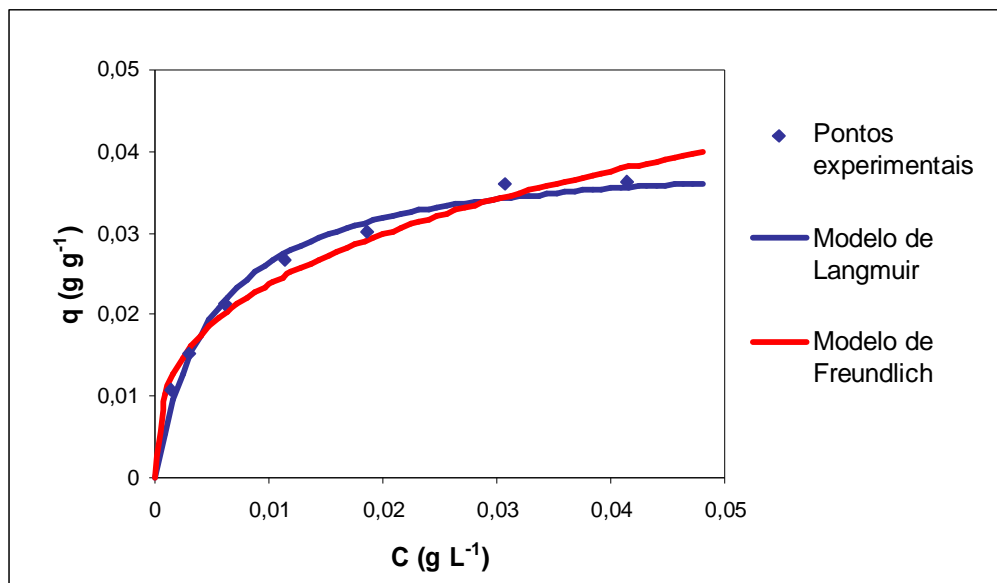


Figura 6.9: Isotérmicas de equilíbrio do sistema
Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho a pH 6,0

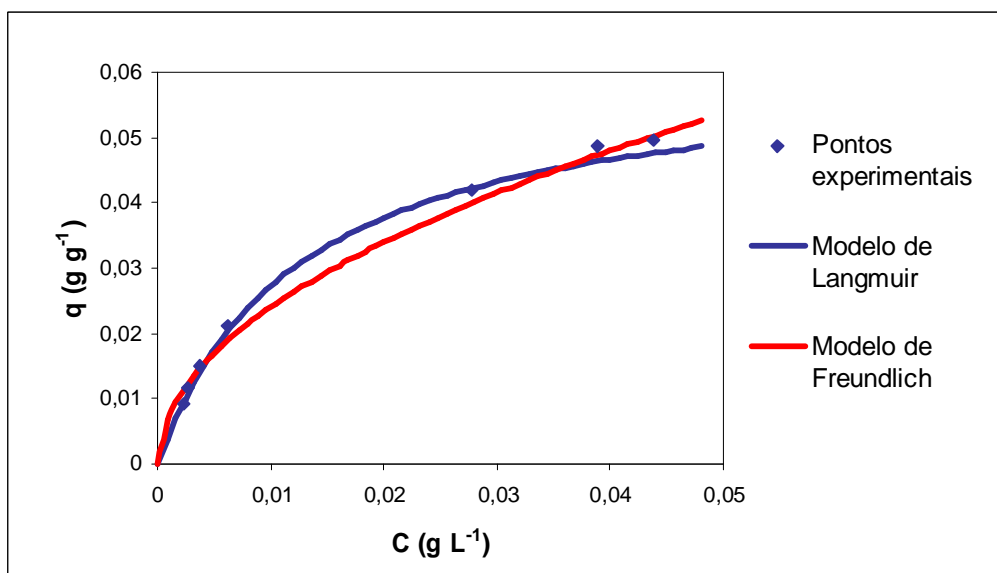


Figura 6.10: Isotérmicas de equilíbrio do sistema
Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho a pH 6,0

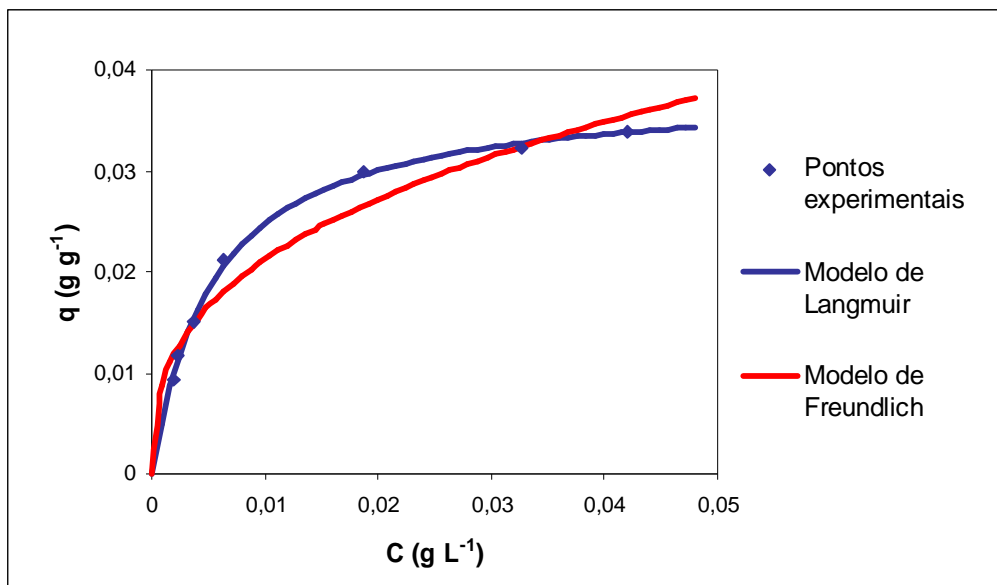


Figura 6.11: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Casca de Amendoim a pH 6,0

Tabela 6.1: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 6,0

Sistema	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
	q_s (g g ⁻¹)	k_L (L g ⁻¹)	r	s^2 (g g ⁻¹) ²	k_F (g g ⁻¹)(L g ⁻¹) ^{1/n}	n	r	s^2 (g g ⁻¹) ²
Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço Milho	0,054±0,002	223±25	0,995	3,0x10 ⁻⁶	0,18±0,05	2,7±0,4	0,954	2,3x10 ⁻⁵
Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule Milho	0,09±0,03	59±35	0,995	6,1x10 ⁻⁶	0,6±0,3	1,6±0,3	0,995	6,4x10 ⁻⁶
Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca Amendoim	0,040±0,002	177±27	0,990	3,0x10 ⁻⁶	0,13±0,04	2,6±0,4	0,955	1,3x10 ⁻⁵
Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço Milho	0,040±0,001	194±24	0,993	1,8x10 ⁻⁶	0,11±0,01	3,0±0,2	0,988	2,9x10 ⁻⁶
Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule Milho	0,061±0,004	81±14	0,993	5,1x10 ⁻⁶	0,24±0,03	2,0±0,1	0,995	3,3x10 ⁻⁶
Vermelho Astrazon FBL 200%/Casca Amendoim	0,0382±0,0005	184±8	0,999	2,3x10 ⁻⁷	0,11±0,05	2,8±0,8	0,977	5,8x10 ⁻⁶

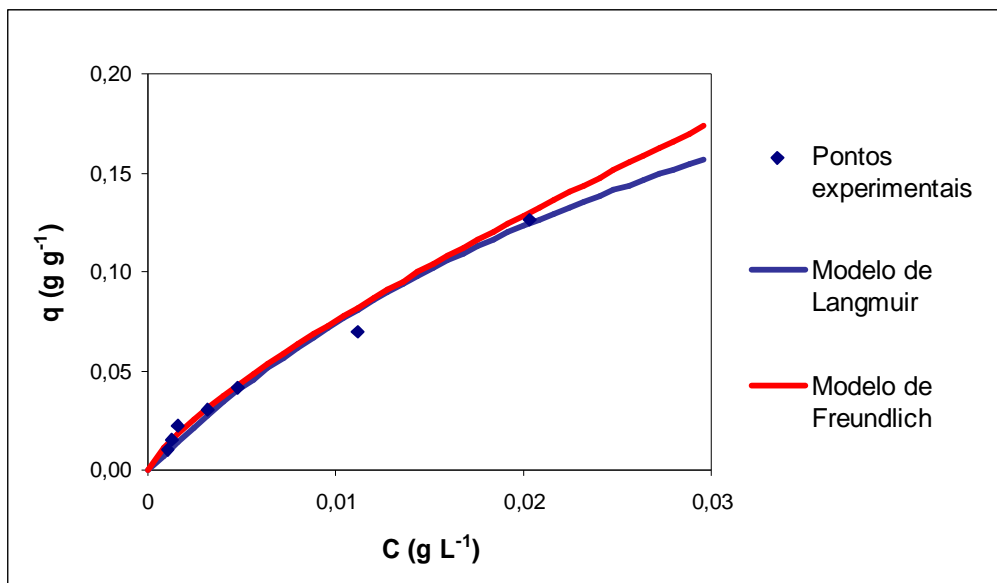


Figura 6.12: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho a pH 9,0

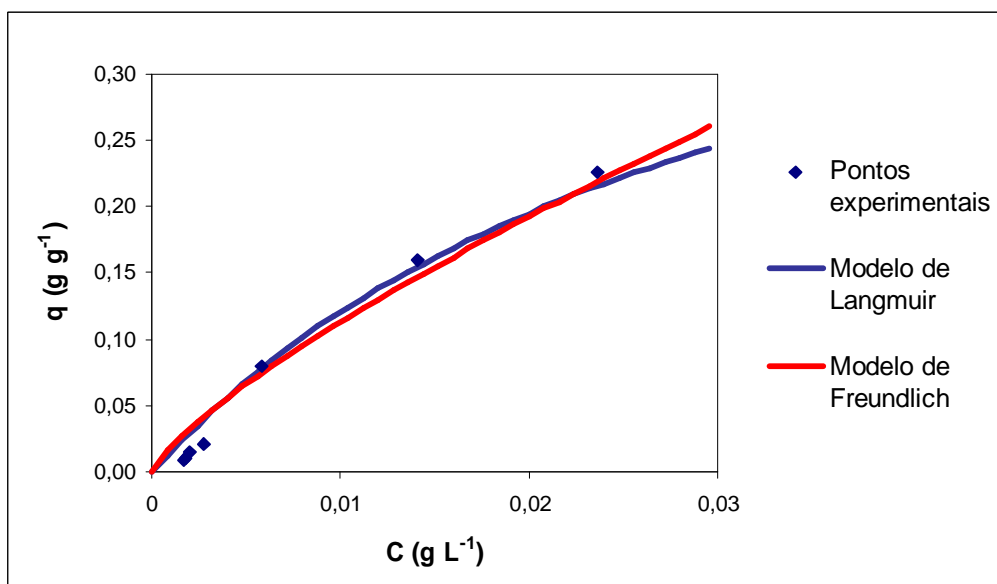


Figura 6.13: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho a pH 9,0

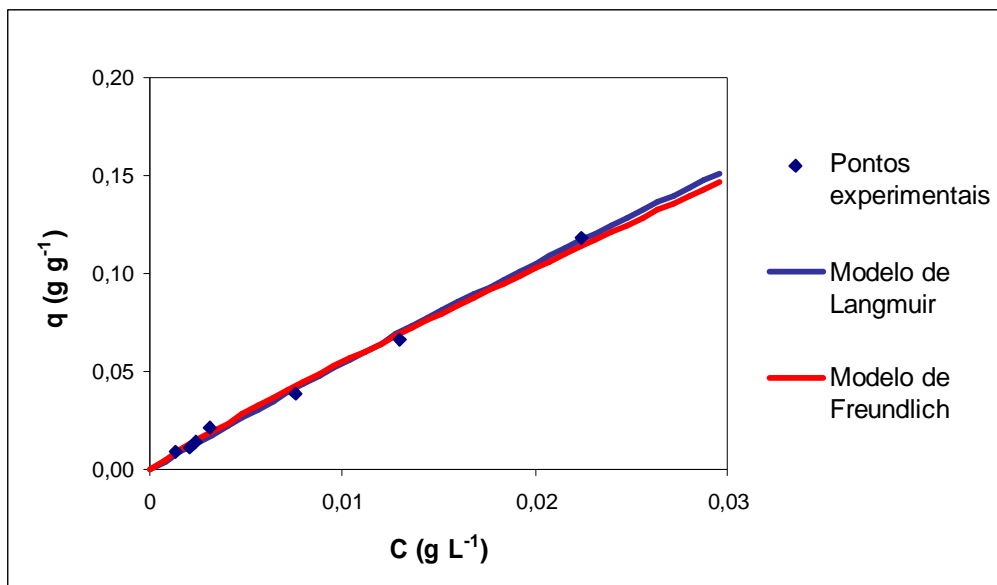


Figura 6.14: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim a pH 9,0

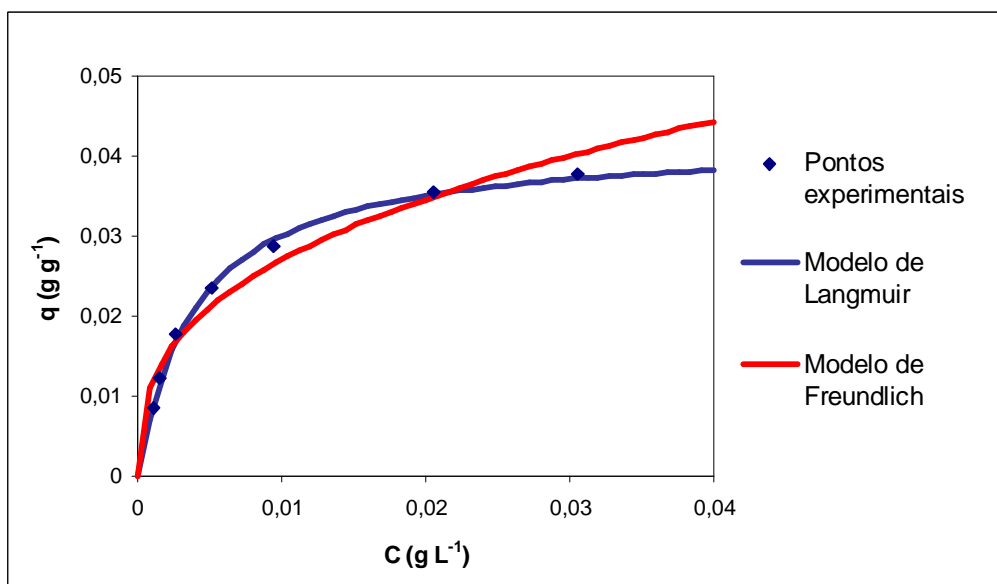


Figura 6.15: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho a pH 9,0

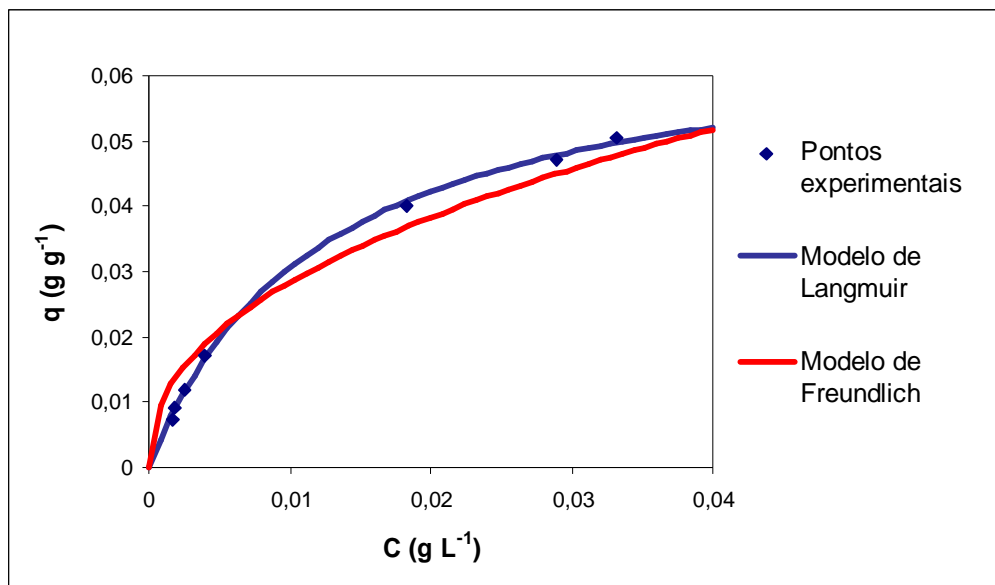


Figura 6.16: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho a pH 9,0

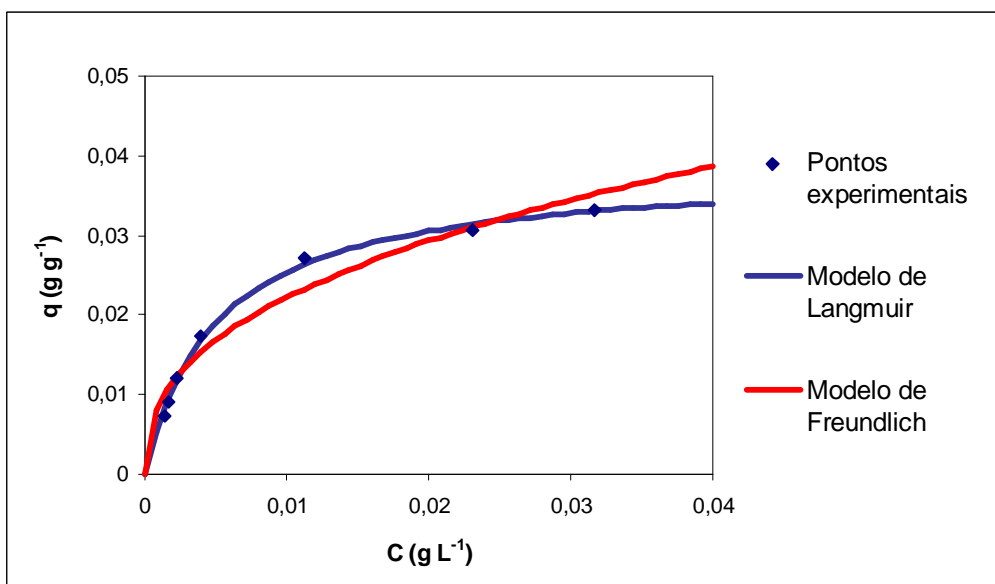


Figura 6.17: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Casca de Amendoim a pH 9,0

Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 9,0

Sistema	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
	q_s ($g\ g^{-1}$)	k_L ($L\ g^{-1}$)	r	s^2 ($g\ g^{-1}$) ²	k_F ($g\ g^{-1}$)($L\ g^{-1}$) ^{1/n}	n	r	s^2 ($g\ g^{-1}$) ²
Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço Milho	0,127*	26±13	0,991	2,2x10 ⁻⁴	2,6±0,5	1,28±0,08	0,995	1,1x10 ⁻⁴
Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule Milho	0,226*	31±17	0,999	1,3x10 ⁻³	3,9±2,0	1,3±0,2	0,995	2,0x10 ⁻³
Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Casca Amendoim	0,119*	3,3±4,4	0,998	5,6x10 ⁻⁵	3,6±0,8	1,09±0,06	0,998	7,1x10 ⁻⁵
Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço Milho	0,042±0,001	251±18	0,998	3,8x10 ⁻⁶	0,14±0,02	2,8±0,3	0,977	3,6x10 ⁻⁵
Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule Milho	0,068±0,001	82±5	0,999	2,4x10 ⁻⁶	0,21±0,05	2,3±0,3	0,998	9,0x10 ⁻⁵
Vermelho Astrazon FBL 200%/ Casca Amendoim	0,0384±0,0008	194±12	0,998	2,3x10 ⁻⁶	0,14±0,03	2,5±0,3	0,976	3,3x10 ⁻⁵

* → valor máximo obtido experimentalmente

Pode concluir-se que o pH influi na forma das isotérmicas de equilíbrio. Numa fase inicial, para valores baixos de C_e e q_e , as isotérmicas a pH 6,0 sobem acentuadamente comprovando a existência de muitos sítios activos acessíveis no adsorvente. Quando a curva tende para um patamar significa que o adsorvente começa a ficar saturado. Esta diminuição na curvatura das isotérmicas, em que há um aumento significativo dos valores de C_e para um pequeno aumento de q_e , deve-se ao menor número de sítios activos disponíveis no final do processo de adsorção. O mesmo já não acontece nas isotérmicas a pH 9,0, principalmente para o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN. Estas revelam uma configuração mais linear, ou seja, a curva permanece com uma configuração ascendente no final do processo de adsorção, o que evidencia que o adsorvente não está saturado, existindo ainda sítios activos disponíveis na sua superfície. Provavelmente, o pH alcalino favorece o carácter aniónico dos sítios activos dos adsorventes e, logo, as interacções electrostáticas entre estes e os grupos de carácter catiónico do corante.

De um modo geral, os resultados experimentais foram melhor ajustados pelo modelo de Langmuir, para o qual a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente.

Os parâmetros indicados na tabela 6.1, relativos aos ensaios de equilíbrio a pH 6,0, revelam que os melhores resultados foram obtidos para o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho. Para este sistema, a capacidade máxima de adsorção (q_s) determinada

pelo modelo de Langmuir foi de $0,09 \pm 0,03$ g de corante/g de adsorvente. O parâmetro k_L , relacionado com a afinidade do corante para o adsorvente, tem o valor de 59 ± 35 L g⁻¹. Porém, no traçado das isotérmicas deste sistema foi desprezado um ponto experimental, por se afastar da tendência dos restantes resultados. Nos ensaios a pH 6,0 não ocorreu alteração significativa do pH das soluções no final do tempo de contacto.

Relativamente aos parâmetros dos ensaios a pH 9,0 (tabela 6.2) e dada a forma praticamente linear das isotérmicas de equilíbrio dos sistemas Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho, Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho e Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim, os valores da capacidade máxima de adsorção (q_s) obtidos pelo Modelo de Langmuir não têm significado físico. Estes valores são muito elevados em relação às capacidades máximas de adsorção obtidas experimentalmente, pelo que foram substituídos pelos valores da capacidade máxima experimental. Assim, o sistema que conduziu a melhores resultados foi o Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, sendo a capacidade máxima de adsorção obtida experimentalmente de 0,226 g de corante/g de adsorvente. Nos ensaios a pH 9,0 ocorreu uma diminuição do pH das soluções no final do tempo de contacto para valores compreendidos entre 6,0 e 7,0.

Em conclusão, verifica-se que tanto para o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN, como para o Vermelho Astrazon FBL 200%, o adsorvente que conduziu a maiores capacidades máximas de adsorção foi o Caule de Milho, para os dois valores de pH em estudo e na gama de concentrações estudada, seguido do Caroço de Milho e, finalmente, da Casca de Amendoim.

Avaliando os resultados dos estudos de equilíbrio, pode concluir-se que os ensaios realizados a pH 9,0 foram mais favoráveis do que os realizados a pH 6,0, na gama de concentrações estudada, no que se refere ao corante Azul-Escuro Astrazon 2RN.

No caso particular do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim, as isotérmicas de equilíbrio seguem um ajuste praticamente linear, como se pode observar na figura 6.18.

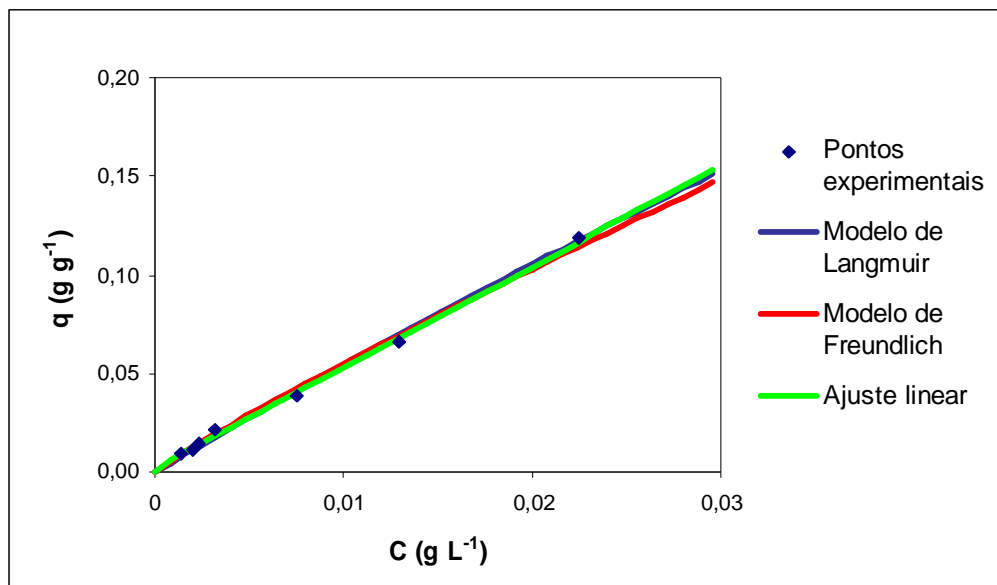


Figura 6.18: Comparação entre as isotérmicas de equilíbrio do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim e o ajuste linear a pH 9,0

Os valores do coeficiente de correlação (r) e do desvio quadrático médio (s^2) foram 0,999 e $5,1 \times 10^{-6}$, respectivamente. Estes valores são muito próximos dos mesmos parâmetros encontrados no ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich, o que leva a concluir que, neste sistema, a relação entre a concentração de corante na fase sólida e na fase líquida é praticamente constante.

6.2.3. Efluente Real

Os resultados experimentais foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich para determinar a isotérmica de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de Milho (figura 6.19) e os respectivos parâmetros de equilíbrio (tabela 6.3). Alguns pontos experimentais foram desprezados, pois afastavam-se da tendência dos restantes valores. Contudo, os parâmetros de ajuste não têm qualquer significado físico, pelo que não foram considerados.

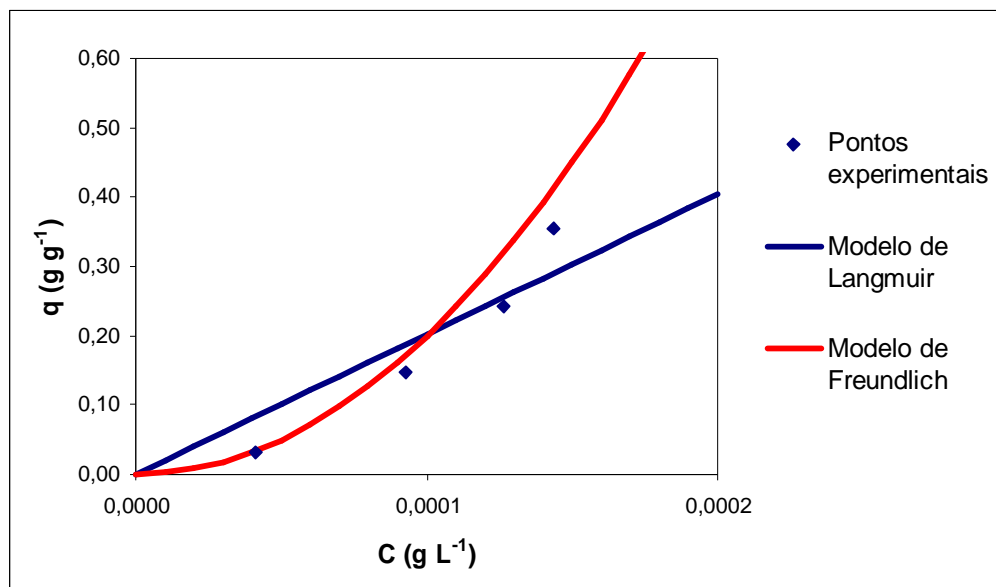


Figura 6.19: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de Milho a pH 6,0

Tabela 6.3: Parâmetros de ajuste aos modelos de Langmuir e de Freundlich e respectivos intervalos de confiança a 95% a pH 6,0

Sistema	Modelo de Langmuir				Modelo de Freundlich			
	q_s (g g ⁻¹)	k_L (L g ⁻¹)	r	s^2 (g g ⁻¹) ²	k_F (g g ⁻¹)(L g ⁻¹) ^{1/n}	n	r	s^2 (g g ⁻¹) ²
Efluente real/ Caule Milho	721±6,4x10 ⁶	2,8±2,5x10 ⁴	0,976	4,2x10 ⁻³	2x10 ⁷ ±2,6x10 ⁸	0,5±0,3	0,993	4,1x10 ⁻⁴

A capacidade máxima de adsorção experimental foi de 0,354 g g⁻¹. Normalmente, quando ocorre adsorção de uma mistura de substâncias, diminui a capacidade de remoção de cada uma isoladamente devido a fenómenos de competição pelos centros activos do adsorvente por parte das moléculas dessas substâncias. A presença dos produtos auxiliares de tingimento influi nas isotérmicas de equilíbrio, isto é, a sua presença desfavorece a adsorção. Este facto pode dever-se à ocupação dos sítios activos da superfície do adsorvente pelas moléculas de elevada dimensão destes produtos, obstruindo os locais de adsorção e dificultando o acesso das moléculas do corante a esses sítios.

6.3. ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO

6.3.1. Ensaios de Lixiviação

Nas tabelas 6.4 e 6.5 apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de lixiviação dos três adsorventes em estudo, para os valores de pH 6,0 e 9,0.

Tabela 6.4: Resultados dos ensaios de lixiviação a pH inicial 6,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (617,0 nm)	Abs (530,0 nm)	pH final
Caroço de Milho	0,2203	0,010	0,016	6,01
	0,0702	0,008	0,010	6,22
	0,0101	0,007	0,008	6,36
Caule de Milho	0,2503	0,029	0,049	6,12
	0,1003	0,017	0,025	6,32
	0,0051	0,008	0,010	6,63
Casca de Amendoim	0,2503	0,012	0,027	6,30
	0,1002	0,005	0,008	6,40
	0,0104	0,001	0,001	6,65
Branco	----	0,002	0,001	6,00

Tabela 6.5: Resultados dos ensaios de lixiviação a pH inicial 9,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (617,0 nm)	Abs (530,0 nm)	pH final
Caroço de Milho	0,2204	0,009	0,014	6,41
	0,0705	0,004	0,009	6,66
	0,0101	0,002	0,005	7,04
Caule de Milho	0,2500	0,024	0,054	6,24
	0,1005	0,012	0,028	6,45
	0,0050	0,009	0,008	7,07
Casca de Amendoim	0,2500	0,018	0,033	6,42
	0,1002	0,010	0,017	6,62
	0,0104	0,006	0,010	7,09
Branco	----	0,002	0,001	9,00

Estes resultados permitem concluir que, para quantidades muito pequenas de adsorvente, as absorvâncias devidas às substâncias lixiviadas não introduzem um erro significativo e, como tal, são desprezáveis no cálculo das concentrações de corante. Para massas de adsorvente mais elevadas, o erro introduzido pela presença dos lixiviados apenas afectaria os pontos das isotérmicas de equilíbrio de mais baixa concentração de corante. Na verdade, o erro absoluto associado a esses valores não é significativo, pelo que os parâmetros dos modelos não foram afectados por materiais lixiviáveis provenientes dos adsorventes em estudo. A lixiviação de materiais para a solução é maior no Caule de Milho do que nos restantes adsorventes, tanto a pH 6,0 como a pH 9,0.

6.3.2. Determinação do Carbono Orgânico Total

Relativamente à determinação do carbono orgânico total (COT) e do carbono inorgânico total (CIT), pela análise das tabelas 6.6 e 6.7 verifica-se que há lixiviação de carbono na forma orgânica e inorgânica para a água destilada, sendo maior para o Caule de Milho, seguido da Casca de Amendoim e do Caroço de Milho, mas em quantidades desprezáveis.

Tabela 6.6: Determinação do COT em 50 mL de água destilada a pH inicial 6,0

Adsorvente	Massa (g)	COT (g L ⁻¹)	CIT (g L ⁻¹)	g COT libertado/ 100 g adsorvente
Caroço de Milho	0,2203	3,41E-02	3,71E-03	7,73E-05
	0,0702	1,32E-02	1,93E-03	9,41E-05
	0,0101	3,65E-03	1,29E-03	1,81E-04
Caule de Milho	0,2503	7,89E-02	9,28E-03	1,58E-04
	0,1003	3,47E-02	5,23E-03	1,73E-04
	0,0051	4,33E-03	1,27E-03	4,24E-04
Casca de Amendoim	0,2503	3,55E-02	5,75E-03	7,08E-05
	0,1002	1,72E-02	3,58E-03	8,58E-05
	0,0104	3,86E-03	1,39E-03	1,86E-04
Branco	0,000	2,25E-03	9,48E-04	----

Tabela 6.7: Determinação do COT em 50 mL de água destilada a pH inicial 9,0

Adsorvente	Massa (g)	COT (g L ⁻¹)	CIT (g L ⁻¹)	g COT libertado/ 100 g adsorvente
Caroço de Milho	0,2204	3,52E-02	5,55E-03	7,98E-05
	0,0705	1,36E-02	4,04E-03	9,67E-05
	0,0101	3,14E-03	3,47E-03	1,55E-04
Caulo de Milho	0,2500	7,81E-02	1,22E-02	1,56E-04
	0,1005	3,43E-02	7,17E-03	1,71E-04
	0,0050	4,77E-03	3,18E-03	4,77E-04
Casca de Amendoim	0,2500	3,03E-02	7,26E-03	6,06E-05
	0,1002	1,52E-02	5,16E-03	7,58E-05
	0,0104	3,89E-03	3,45E-03	1,87E-04
Branco	0,000	3,01E-03	2,59E-03	----

6.4. ESTUDO CINÉTICO EM ADSORVEDOR PERFEITAMENTE AGITADO

Dois modelos cinéticos proporcionaram um bom ajuste dos resultados: o modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren (equação 4.4) e o modelo de pseudo-segunda ordem (equação 4.9). Os resultados experimentais dos ensaios de cinética estão apresentados no Anexo E.

6.4.1. Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

Da aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem resultaram as curvas representadas nas figuras 6.20 a 6.23, que traduzem a variação da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo de adsorção, para cada sistema corante/adsorvente em estudo (q_t). Na tabela 6.8 constam os parâmetros cinéticos de ajuste ao modelo referido e respectivos intervalos de confiança a 95%: quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), constante de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren (k_1) e o respectivo coeficiente de correlação (r) e desvio quadrático médio (s^2).

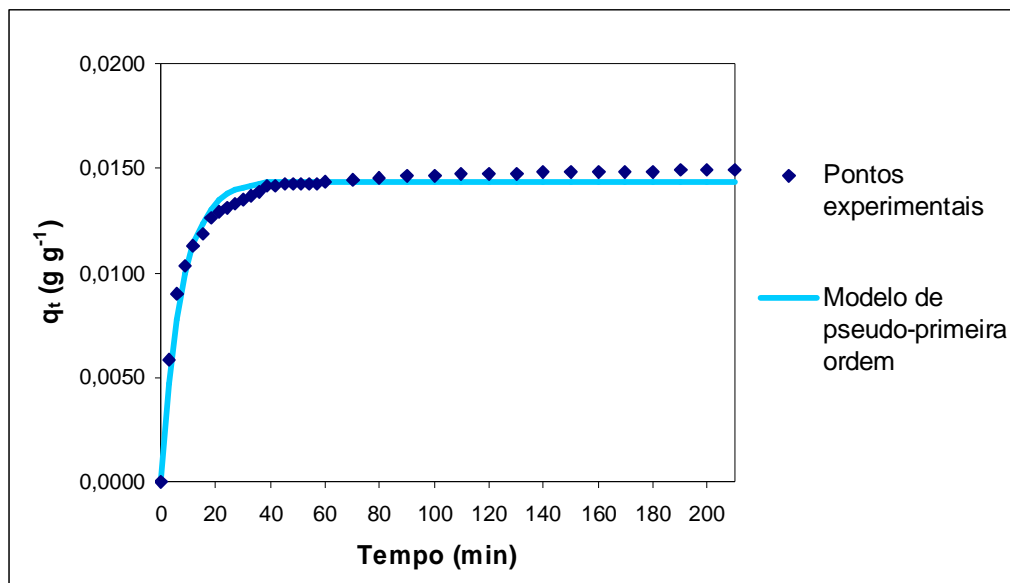


Figura 6.20: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho

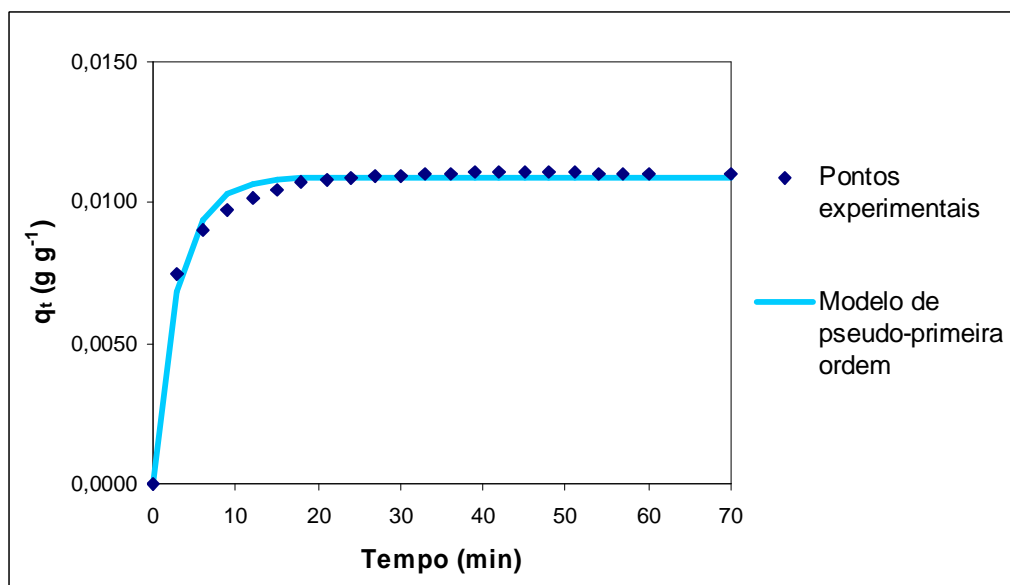


Figura 6.21: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho

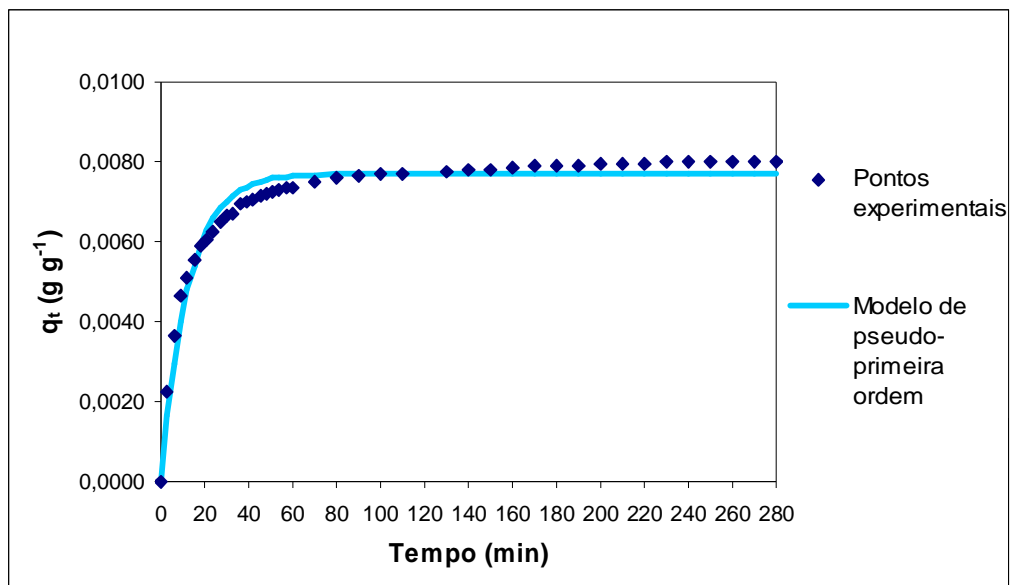


Figura 6.22: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho

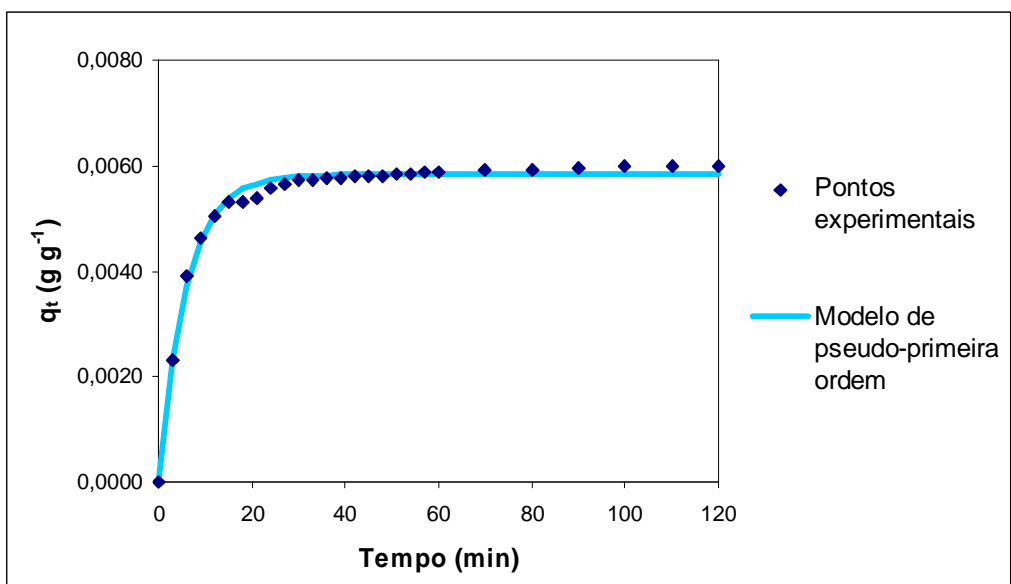


Figura 6.23: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho

Tabela 6.8: Parâmetros de ajuste ao modelo de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem e respectivos intervalos de confiança a 95%

Sistema	Modelo de pseudo-primeira ordem			
	q_e (g g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r	s^2 (g g ⁻¹) ²
Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caroço Milho	0,0144±0,0002	0,13±0,01	0,988	2,2x10 ⁻⁷
Azul-Escuro Astrazon 2RN/ Caule Milho	0,0109±0,0001	0,33±0,04	0,993	8,7x10 ⁻⁸
Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caroço Milho	0,0077±0,0001	0,081±0,008	0,985	9,8x10 ⁻⁸
Vermelho Astrazon FBL 200%/ Caule Milho	0,00583±0,00006	0,17±0,01	0,996	1,4x10 ⁻⁸

6.4.2. Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

Com o modelo de pseudo-segunda ordem obtiveram-se as curvas representadas nas figuras 6.24 a 6.27 que, tal como as anteriores, traduzem a variação da quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo de adsorção (q_t) para cada sistema corante/adsorvente em estudo. Na tabela 6.9 constam os parâmetros cinéticos de ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e respectivos intervalos de confiança a 95%, tal como no modelo anterior, apenas com um novo parâmetro: a velocidade inicial de adsorção (h_0).

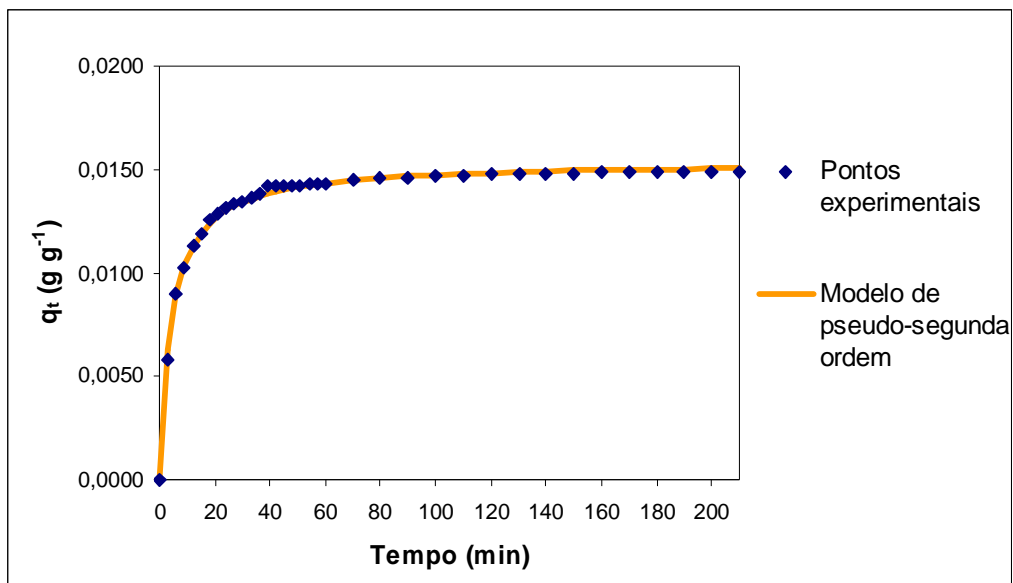


Figura 6.24: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho

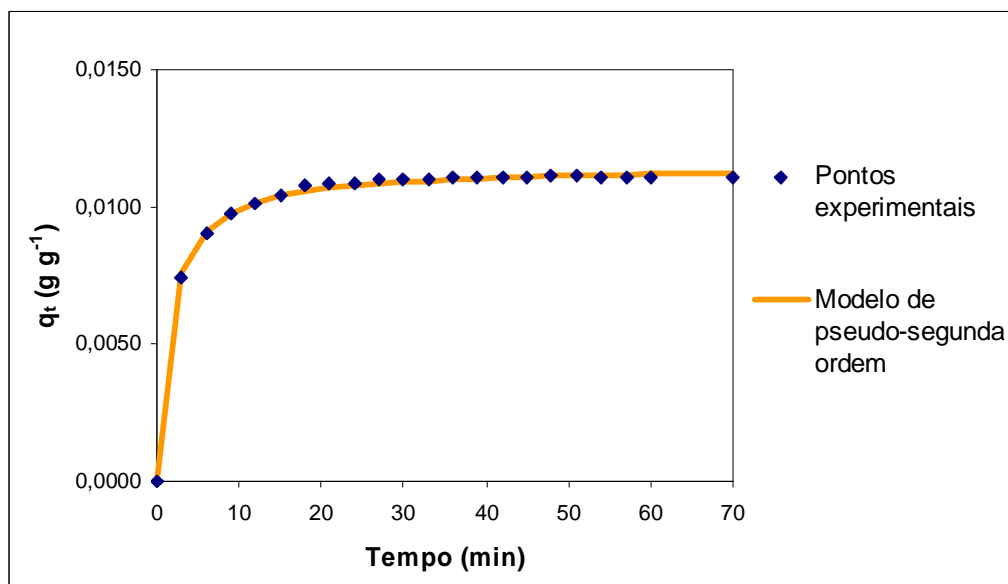


Figura 6.25: Cinética de adsorção do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho

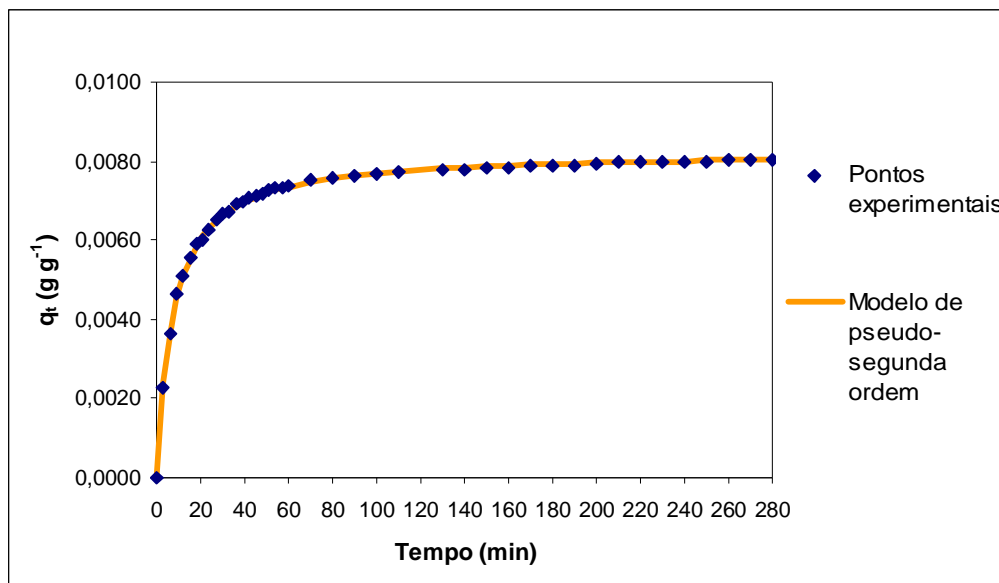


Figura 6.26: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho

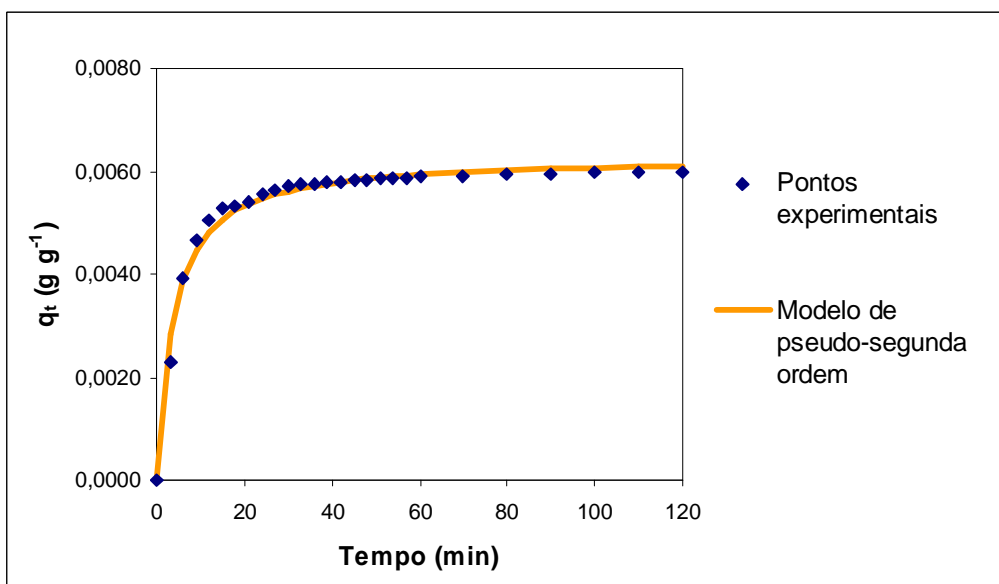


Figura 6.27: Cinética de adsorção do sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho

Tabela 6.9: Parâmetros de ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem e respectivos intervalos de confiança a 95%

Sistema	Modelo de pseudo-segunda ordem				
	q_e (g g ⁻¹)	k_2 (g g ⁻¹ min ⁻¹)	h_0 (g g ⁻¹ min ⁻¹)	r	s^2 (g g ⁻¹) ²
Azul-Escuro Astrazon 2RN / Caroço Milho	0,01536±0,00008	15,2±0,7	0,0036	0,999	2,3x10 ⁻⁸
Azul-Escuro Astrazon 2RN / Caule Milho	0,01147±0,00008	56±5	0,0074	0,999	1,3x10 ⁻⁸
Vermelho Astrazon FBL 200% / Caroço Milho	0,00825±0,00003	16,4±0,4	0,0011	0,999	2,5x10 ⁻⁹
Vermelho Astrazon FBL 200% / Caule Milho	0,0063±0,0001	43±6	0,0017	0,994	2,1x10 ⁻⁹

Os resultados experimentais foram ajustados pelos modelos de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren e de pseudo-segunda ordem. Traçaram-se as respectivas curvas de q_t em função do tempo de contacto para avaliar o comportamento cinético da adsorção. Segundo Lagergren, a forma característica das curvas pode ser devida à diferente extensão da adsorção ao longo do tempo. Lagergren atribuiu a porção inicial da curva ao efeito de difusão na camada limite. A porção linear posterior à região de saturação foi atribuída ao efeito de difusão intraparticular por Mckay *et al.*, 1980 (Dhodapkar, 2005).

Nos diagramas cinéticos, a capacidade de adsorção aumentou com o tempo até atingir um valor constante a determinada altura, o que indica que não há mais remoção de corante da solução. Neste ponto, a quantidade de corante adsorvido está em equilíbrio com a quantidade de corante dessorvido. O tempo necessário para atingir o equilíbrio variou com o tipo de sistema corante/adsorvente. A maior velocidade de adsorção foi obtida com o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, tendo o equilíbrio sido atingido ao fim de cerca de uma hora de tempo de contacto. Em contrapartida, no sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho, só ao fim de cerca de cinco horas foi alcançado o estado de equilíbrio.

Nos diagramas 6.25 e 6.27, referentes ao Caule de Milho, as curvas cinéticas subiram rapidamente nos primeiros vinte minutos de adsorção estabilizando lentamente até se atingir o equilíbrio. No caso do Caroço de Milho (figuras 6.24 e 6.26), esta subida não foi tão acentuada, começando a estabilizar após cerca de quarenta minutos de adsorção, o que significa que, inicialmente, a adsorção foi mais rápida com o adsorvente Caule de Milho.

Pela análise dos parâmetros de ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, comprova-se que a velocidade inicial de adsorção (h_0) é mais elevada para o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho ($0,0074 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

Conseguiu-se um bom ajuste dos dados experimentais pelos modelos referidos, como se pode verificar pelos elevados coeficientes de correlação, os quais variaram entre 0,985 e 0,996 no modelo de pseudo-primeira ordem, e 0,994 e 0,999 no modelo de pseudo-segunda ordem. Em ambos os modelos obteve-se uma maior quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e), com o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho: $0,0144 \pm 0,0002 \text{ g g}^{-1}$ e constante cinética de $0,13 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$, no modelo de pseudo-primeira ordem; $0,01536 \pm 0,00008 \text{ g g}^{-1}$ e constante cinética de $15,2 \pm 0,7 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, no modelo de pseudo-segunda ordem. No entanto, o equilíbrio só foi atingido ao fim de cerca de três horas de contacto, ou seja, um tempo de equilíbrio três vezes superior ao do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho.

Pode concluir-se que a adsorção dos corantes em estudo pelos adsorventes Caroço e Caule de Milho é melhor representada por uma cinética de pseudo-segunda ordem, tendo-se obtido menores desvios quadráticos médios (s^2) com este modelo.

Relativamente aos valores das constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k_1) e de pseudo-segunda ordem (k_2), estes foram maiores para o adsorvente Caule de Milho, o que pode indiciar uma elevada afinidade deste adsorvente para os corantes básicos em estudo.

7. CONCLUSÕES FINAIS

Do ponto de vista ambiental, a remoção de cor dos efluentes têxteis é um dos grandes problemas enfrentados pelo sector. A elevada estabilidade dos corantes e a diversidade de poluentes presentes nos efluentes dificultam a sua remoção através dos sistemas de tratamento convencionais. A adsorção com recurso a adsorventes naturais tem sido uma alternativa aplicada com bastante sucesso no tratamento e remoção de diversos corantes presentes em efluentes têxteis, contribuindo para minimizar o impacto ambiental provocado por este tipo de poluentes.

Os materiais naturais utilizados neste trabalho revelaram-se bons adsorventes na remoção de cor de soluções aquosas dos corantes básicos Azul-Escuro Astrazon 2RN e Vermelho Astrazon FBL 200%. As principais conclusões deste estudo apresentam-se a seguir:

- Dos cinco adsorventes naturais testados nos ensaios preliminares, o Caroço de Milho, o Caule de Milho e a Casca de Amendoim foram os que se revelaram mais eficientes na remoção de cor das soluções dos corantes básicos referidos, e mais fáceis de manusear, além de se dispor, na natureza, de maior quantidade destes materiais. Com os restantes corantes testados não se obtiveram eficiências de remoção satisfatórias.
- O tempo necessário para cada sistema corante/adsorvente atingir o equilíbrio foi de 44 horas para os dois corantes básicos em estudo. Como garantia que o equilíbrio seria, de facto, atingido, optou-se por utilizar um valor por excesso de 48 horas na determinação das isotérmicas de equilíbrio.
- Os resultados experimentais das isotérmicas de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir e de Freundlich sendo, de uma maneira geral, melhor representados pelo de Langmuir, para o qual a adsorção máxima corresponde à saturação da monocamada de moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente.
- Existe uma clara diferença na forma das isotérmicas de equilíbrio para os dois valores de pH usados nos ensaios. Enquanto que a pH 6,0 as isotérmicas apresentam um acentuada subida inicial, tendendo depois para um patamar, o que significa que o adsorvente está saturado, as isotérmicas a pH 9,0 possuem uma configuração ascendente no final do processo de adsorção, revelando que o

- adsorvente não está saturado e que existem ainda sítios activos disponíveis na sua superfície. Isto pode ser explicado pelo facto de o pH alcalino favorecer o carácter aniónico dos sítios activos dos adsorventes e, logo, as interacções electrostáticas entre estes e os grupos de carácter catiónico do corante.
- No caso particular do sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Casca de Amendoim, as isotérmicas de equilíbrio seguem um ajuste praticamente linear, obtendo-se valores do coeficiente de correlação (r) e do desvio quadrático médio (s^2) de: 0,999 e $5,1 \times 10^{-6}$, respectivamente.
 - O sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho foi o que conduziu a uma maior capacidade máxima de adsorção (q_s), a pH 6,0, segundo o modelo de Langmuir: $0,09 \pm 0,03$ g de corante/g de adsorvente. O parâmetro k_L , relacionado com a afinidade do corante para o adsorvente, foi de 59 ± 35 L g⁻¹. Nos ensaios a pH 6,0 não ocorreu alteração significativa do pH das soluções no final da adsorção.
 - Nos ensaios de equilíbrio a pH 9,0 os valores da capacidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir (q_s) não são fisicamente aceitáveis pelo que se adoptaram os valores da capacidade máxima obtida experimentalmente. Assim, o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, foi o que revelou melhores resultados, com uma capacidade máxima experimental de 0,226 g de corante/g de adsorvente. Nos ensaios a pH 9,0, ocorreu uma diminuição do pH das soluções no final do tempo de contacto para valores compreendidos entre 6,0 e 7,0.
 - Nos ensaios de equilíbrio, tanto para o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN como para o Vermelho Astrazon FBL 200%, o adsorvente que conduziu a uma maior capacidade máxima de adsorção foi o Caule de Milho, para os dois valores de pH em estudo, seguido do Carço de Milho e, finalmente, da Casca de Amendoim.
 - O ajuste dos resultados experimentais dos ensaios de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de Milho, pelos modelos de Langmuir e de Freundlich foi prejudicado pela presença dos produtos auxiliares de tingimento. As suas moléculas, de grande dimensão, vão competir com as do corante pela ocupação dos sítios activos do adsorvente e obstruir os locais de adsorção, dificultando o acesso das moléculas do corante ao interior das partículas do adsorvente.

-
- Na gama de concentrações estudada, o equilíbrio a pH 9,0 foi mais favorável do que a pH 6,0 para o corante Azul-Escuro Astrazon 2RN.
 - Os ensaios de equilíbrio não foram significativamente afectados por materiais lixiviáveis provenientes dos adsorventes em estudo. Por este motivo, consideraram-se desprezáveis os valores das absorvâncias obtidos nos ensaios de lixiviação face aos das isotérmicas de equilíbrio e, logo, das respectivas concentrações. A lixiviação de materiais para a solução é maior no Caule de Milho do que nos restantes adsorventes, tanto a pH 6,0 como a pH 9,0.
 - Verifica-se que há lixiviação de carbono na forma orgânica e inorgânica para a água destilada, sendo maior para o Caule de Milho, seguido da Casca de Amendoim e do Caroço de Milho, mas em quantidades desprezáveis.
 - O modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem proporcionaram um bom ajuste dos resultados experimentais da cinética de adsorção em adsorvedor perfeitamente agitado, como comprovam os elevados coeficientes de correlação obtidos.
 - Comparando os valores do desvio quadrático médio (s^2) nos dois modelos em análise, considerou-se que a adsorção dos corantes básicos pelos adsorventes Caroço e Caule de Milho é melhor representada por uma cinética de pseudo-segunda ordem.
 - A velocidade inicial de adsorção (h_0), obtida através do modelo de pseudo-segunda ordem, é mais elevada para o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho ($0,0074 \text{ g g}^{-1} \text{ min}^{-1}$).
 - O tempo necessário para atingir o equilíbrio variou com o tipo de sistema corante/adsorvente. A maior velocidade de adsorção foi obtida com o sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho, tendo o equilíbrio sido atingido ao fim de cerca de uma hora de tempo de contacto. Em contrapartida, no sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho, só ao fim de cerca de cinco horas foi alcançado o estado de equilíbrio.

- O sistema que conduziu a uma maior quantidade de corante adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (q_e) foi o Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho; no entanto o equilíbrio só foi atingido ao fim de cerca de três horas de adsorção.
- Os valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 , respectivamente dos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, foram maiores para o adsorvente Caule de Milho, o que pode indiciar uma elevada afinidade deste adsorvente para os corantes básicos em estudo.

7.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

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

- Caracterização física e química exaustiva dos adsorventes, com o objectivo de conhecer a sua estabilidade e comportamento em termos de cinética de adsorção.
- Realização de ensaios de dessorção e regeneração dos adsorventes.
- Realização de estudos comparativos dos materiais naturais utilizados neste trabalho com outros adsorventes, nomeadamente com o carvão activado.
- Diversificação das condições experimentais de modo a analisar o seu efeito no processo de adsorção, como a temperatura, concentração inicial de solução de corante, pH e fracção granulométrica.
- Análise aprofundada do efeito dos produtos auxiliares de tingimento referidos neste trabalho e de outros nas isotérmicas de equilíbrio e na cinética de adsorção, no sentido da minimização dos seus efeitos.
- Estudo da adsorção de misturas de corantes com os adsorventes utilizados neste trabalho.
- Determinação das entalpias de adsorção, de forma a concluir sobre o tipo de adsorção, física ou química, dos sistemas em estudo.
- Investigar a aplicabilidade destes adsorventes naturais no tratamento de efluentes industriais.
- Realização de ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, com o objectivo de avaliar o comportamento dinâmico dos vários sistemas corante/adsorvente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aksu Z. (2001). *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling*. Biochemical Engineering Journal, 7, 79-84.
- [2] Aksu Z. (2005). *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry, 40, 997-1026.
- [3] Aksu Z., Dönmez G. (2003). *A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for remazol blue reactive dye*. Chemosphere, 50, 1075-1083.
- [4] Aksu Z., Tezer S. (2000). *Equilibrium and kinetic modeling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature*. Process Biochemistry, 36, 431-439.
- [5] Al-Degs Y., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N. (2000). *Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent*. Water Research, 34, 3, 927-935.
- [6] Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N. (2003). *The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth*. Journal of Environmental Management, 69, 229-238.
- [7] Allen S.J., Gan Q., Matthews R., Johnson P.A. (2003). *Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu*. Bioresource Technology, 88, 143-152.
- [8] Allen S.J., McKay, G., Porter J.F. (2004). *Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 280, 322-333.
- [9] Altin O., Ozbelge H.O., Dogu T. (1998). *Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions*. Journal of Colloid and Interface Science, 198, 130-140.

- [10] Andrade J.E., Correa A.R., Silva C.V. (2001). *Polo de tecelagem plana de fibras artificiais e sintéticas da região de Americana*. Relatório, São Paulo.
- [11] Arami M., Limaee N.Y., Mahmoodi N.M. (2005). *Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies*. Journal of Colloid and Interface Science, 288, 371-376.
- [12] Araújo M.E. (2005). *Corantes naturais para têxteis – da antiguidade aos tempos modernos*. Texto de apoio ao Curso de Mestrado em Química Aplicada ao Património Cultural, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- [13] Araújo M., Castro E.M.M. (1986). *Manual de Engenharia Têxtil*. Fundação Calouste Gulbenkian, Vols. I e II.
- [14] Babel S., Kurniawan T.A. (2003). *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of Hazardous Materials, B97, 219-243.
- [15] Bagane M., Guiza S. (2000). *Removal of a dye from textile effluents by adsorption*. Ann. Chim. Science Mater, 25, 615-626.
- [16] Bailey S.E., Olin T.J., Bricka M., Adrian D.D. (1999). *A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals*. Water Research, 33, 11, 2469-2479.
- [17] Basibuyuk M., Forster C.F. (2003). *An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system*. Process Biochemistry, 38, 1311-1316.
- [18] Bouzaida I., Rammah M.B. (2002). *Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system*. Materials Science and Engineering, C21, 151-155.
- [19] Calzaferri G., Brühwiler D., Megelski S., Pfenniger M., Pauchard M., Hennessy B., Maas H., Devaux A., Graf A. (2000). *Playing with dye molecules at the inner and outer surface of zeolite L*. Solid State Sciences, 2, 421-447.
- [20] Cardoso M.H., Ramalho P. (2004). *Biodegradação de corantes de efluentes têxteis por leveduras*. Universidade do Minho, FW-Science.

- [21] Cenestap (2004). *O preço do progresso*. Revista Portugal Têxtil.
- [22] Chiou M.S., Ho P.Y., Li H.Y. (2004). *Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads*. *Dyes and Pigments*, 60, 69-84.
- [23] Cooper P. (1995). *Colour in Dyehouse Effluent*. Society of Dyers and Colourists, The Alden Press, Oxford.
- [24] Crini G. (2005). *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Article in press, Bioresource Technology.
- [25] Crini G., Peindy H.N. (2005). *Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups*. *Dyes and Pigments*, 70, 204-211.
- [26] Dallago R.M., Smaniotto A., Oliveira L.C. (2005). *Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso*. *Química Nova*, 28, 3, 433-437.
- [27] Dhodapkar R., Rao N.N., Pande S.P., Kaul S.N. (2005). *Removal of basic dyes from aqueous medium using a novel polymer: Jalshakti*. Article in press, Bioresource Technology.
- [28] Faria P.C.C., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. (2004). *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries*. *Water Research*, 38, 2043-2052.
- [29] Figueiredo S.A. (2002). *Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina*. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [30] Fonseca R. (2005). *O rio mártir*. *Poluição de águas, Visão*, 9 de Junho, 96-97.
- [31] Freundlich H. (1906). *Adsorption in solution*. *Phys. Chemie*, 57, 384-410.
- [32] Ghoreishi S.M., Haghghi R. (2003). *Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent*. *Chemical Engineering Journal*, 95, 163-169.

- [33] Gong R., Li M., Yang C., Sun Y., Chen J. (2005^a). *Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull*. Journal of Hazardous Materials, B121, 247-250.
- [34] Gong R., Sun Y., Chen J., Liu H., Yang C. (2005^b). *Effect of chemical modification on dye adsorption capacity peanut hull*. Dyes and Pigments, 67, 175-181.
- [35] Guaratini C.C.I., Zanoni M.V.B. (2000). *Corantes têxteis*. Química Nova, 23, 1, 71-78.
- [36] Guibal E. (2004). *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*. Separation and Purification Technology, 38, 1, 43-74.
- [37] Gulnaz O., Kaya A., Matyar F., Arikan B. (2004). *Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge*. Journal of Hazardous Materials, B108, 183-188.
- [38] Gupta V.K., Ali I., Suhas, Mohan D. (2003). *Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents*. Journal of Colloid and Interface Science, 265, 257-264.
- [39] Ho Y.S. (2003). *Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern*. Water Research, 37, 2323-2330.
- [40] Ho Y.S. (2004). *Pseudo-isotherms using a second order kinetic expression constant*. Adsorption, 10, 151-158.
- [41] Ho Y.S., Chiang C.C. (2001). *Sorption studies of acid dye by mixed sorbents*. Adsorption, 7, 139-147.
- [42] Ho Y.S., Chiang C.C., Hsu Y.C. (2001^a). *Sorption kinetics for dye removal from aqueous solution using activated clay*. Separation Science and Technology, 36, 11, 2473-2488.
- [43] Ho Y.S., Chiu W.T., Hsu C.S., Huang C.T. (2004). *Sorption of lead ions from aqueous solution using tree fern as a sorbent*. Hydrometallurgy, 73, 55-61.
- [44] Ho Y.S., Chiang T.H., Hsueh Y.M. (2005^a). *Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent*. Process Biochemistry, 40, 119-124.

- [45] Ho Y.S., Chiu W.T., Wang C.C. (2005^b). *Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust*. *Bioresource Technology*, 96, 1285-1291.
- [46] Ho Y.S., Huang C.T., Huang H.W. (2002). *Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern*. *Process Biochemistry*, 37, 1421-1430.
- [47] Ho Y.S., McKay G. (1998). *The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 76, 822-827.
- [48] Ho Y.S., McKay G. (1999). *Pseudo-second order model for sorption processes*. *Process Biochemistry*, 34, 451-465.
- [49] Ho Y.S., McKay, G. (2002). *Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat*. *Adsorption Science and Technology*, 20, 8, 797-815.
- [50] Ho Y.S., McKay, G. (2003). *Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents*. *Process Biochemistry*, 38, 1047-1061.
- [51] Ho Y.S., McKay, G. (2004). *Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat*. *Water, Air and Soil Pollution*, 158, 77-97.
- [52] Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. (2001^b). *Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics*. *Separation Science and Technology*, 36, 2, 241-261.
- [53] Ho Y.S., Wang C.C. (2004). *Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern*. *Process Biochemistry*, 39, 759-763.
- [54] Instituto Nacional de Estatística (2004). *Estatísticas do Ambiente 2002*. Portugal.
- [55] Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L. (2002). *Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 201, 191-199.
- [56] Kargi F., Ozmihci S. (2004). *Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs*. *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 2, 267-271.

- [57] Kimura I.Y., Gonçalves Jr. A.C., Stolberg J., Laranjeira M.C.M, Fávere V.T. (1999). *Efeito do pH e do tempo de contacto na adsorção de corantes reactivos por microesferas de quitosana*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 51-57.
- [58] Kunz A., Zamora P.P., Moraes S.G., Durán N. (2002). *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. *Química Nova*, 25, 1, 78-82.
- [59] Langmuir I. (1918). *Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- [60] Manu B., Chaudhari S. (2002). *Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes*. *Bioresource Technology*, 82, 225-231.
- [61] Martin M.J., Artola A., Balaguer M.D., Rigola M. (2003). *Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions*. *Chemical Engineering Journal*, 94, 231-239.
- [62] McKay G., Otterburn M.S., Sweeney A.G. (1980). *The removal of colour from effluent using various adsorbents - III. Silica: Rate processes*. *Water Research*, 14, 1, 15-20.
- [63] McKay G., Porter J.F., Prasad G.R. (1999). *The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials*. *Water, Air and Soil Pollution*, 114, 423-438.
- [64] Morais L.C. (1996). *Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção*. Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [65] Neamtu M., Siminiceau I., Yediles A., Kettrup A. (2002). *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H₂O₂*. *Dyes and Pigments*, 53, 93-99.
- [66] Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A. (2003). *Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 194-199.
- [67] O'Mahony T., Guibal E., Tobin J.M. (2002). *Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass*. *Enzyme and Microbial Technology*, 31, 456-463.

- [68] Özacar M., Sengil A.I. (2005). *Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust*. *Bioresource Technology*, 96, 791-795.
- [69] Özcan A.S., Erdem B., Özcan, A. (2004). *Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 44-54.
- [70] Ozdemir O., Armagan B., Turan M., Celik M.S. (2004). *Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals*. *Dyes and Pigments*, 62, 49-60.
- [71] Poots V.J.P., Mckay G., Healy J.J. (1978). *Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent*. *Journal Water Pollution Control Federation*, 926-935.
- [72] Projecto de Resolução da Assembleia da República de 16 Março de 2005.
- [73] Ranganathan K. (2000). *Chromium removal by activated carbons prepared from Casurina equisetifolia leaves*. *Bioresource Technology*, 73, 2, 99-103.
- [74] Ravi Kumar M.N.V. (2000). *A review of chitin and chitosan applications*. *Reactive and Functional Polymers*, 46, 1-27.
- [75] Ravikumar K., Deebika B., Balu K. (2005). *Decolourization of aqueous dye solutions by a novel adsorbent: application of statistical designs and surface plots for the optimization and regression analysis*. *Journal of Hazardous Materials*, B122, 75-83.
- [76] Smith J.M. (1981). *Chemical Engineering Kinetics*. Third edition, McGraw-Hill, New-York.
- [77] Soares J.L. (1998). *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral activado com alto teor de cinzas*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.
- [78] Souza C.R.L., Zamora P.P. (2005). *Degradação de corantes reactivos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogénio*. *Química Nova*, 28, 2, 226-228.

- [79] Sun Q., Yang L. (2003). *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*. Water Research, 37, 1535-1544.
- [80] Teixeira C.P., Jardim W.F. (2004). *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos*. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [81] Treybal R.E. (1980). *Mass Transfer Operations*. Third edition, McGraw-Hill, New York.
- [82] Tseng R.L., Wu F.C., Juang R.S. (2003). Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. Carbon, 41, 487-495.
- [83] Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. (2004). *Metal complexation by chitosan and its derivative: a review*. Carbohydrate Polymers, 55, 1, 77-93.
- [84] Vasconcelos L.A. (1993). *Processos de Separação*. Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [85] Walker G.M., Hansen L., Hanna J.A., Allen S.J. (2003). *Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents*. Water Research, 37, 2081-2089.
- [86] Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu Z.H. (2005). *Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud*. Water Research, 39, 129-138.
- [87] Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E.S. (2003). *Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza)*. Environmental Pollution, 125, 385-392.
- [88] Weber W.J. (1972). *Physicochemical processes for water quality control*. Wiley, New York.
- [89] Yener J., Kopac T., Dogu G., Dogu T. (2005). *Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite*. Journal of Colloid and Interface Science, 294, 2, 255-264.
- [90] Zanoni M.V., Carneiro P.A. (2001). *O descarte dos corantes têxteis*. Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, Ciência Hoje, 29, 174, 61-64.

ANEXOS

ANEXO A: CORANTES

A.1. ESPECTROS DE ABSORÇÃO

Nas figuras A.1.1 e A.1.2 estão representados os Espectros de Absorção dos corantes básicos utilizados nos ensaios, com o objectivo de determinar os comprimentos de onda correspondentes ao valor máximo da absorvância. Foi utilizado um espectrofotómetro de feixe duplo Shimadzu UV - 160 A e uma gama de comprimentos de onda situada entre 400 e 800 nm.

A.1.1. Corante Azul-Escuro Astrazon 2RN

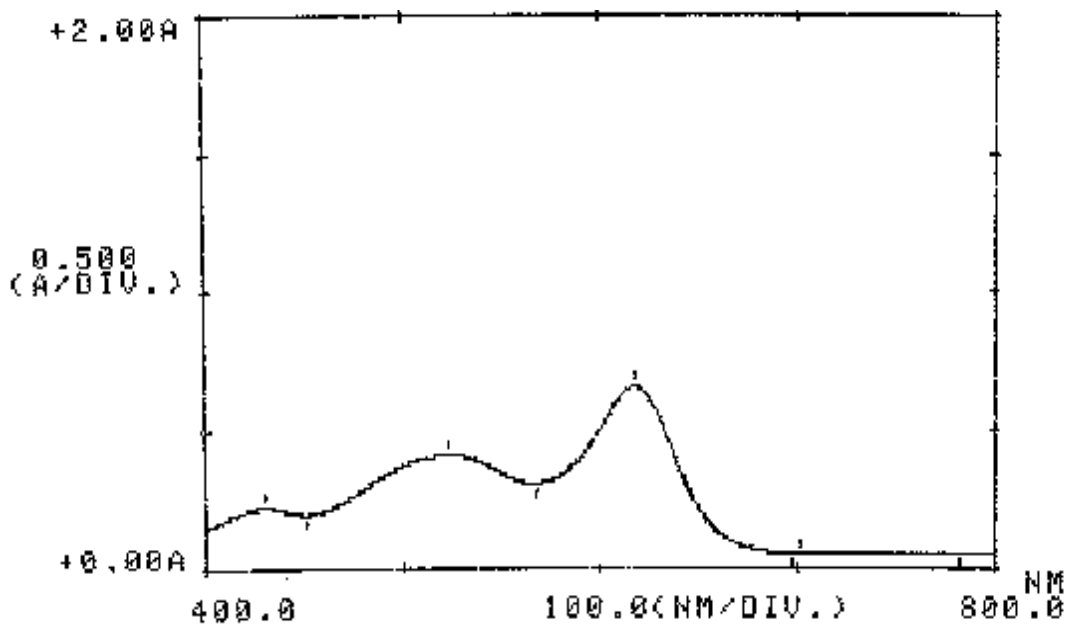


Figura A.1.1: Espectro de absorção do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 2,495$$

$$\lambda = 617,0 \text{ nm}$$

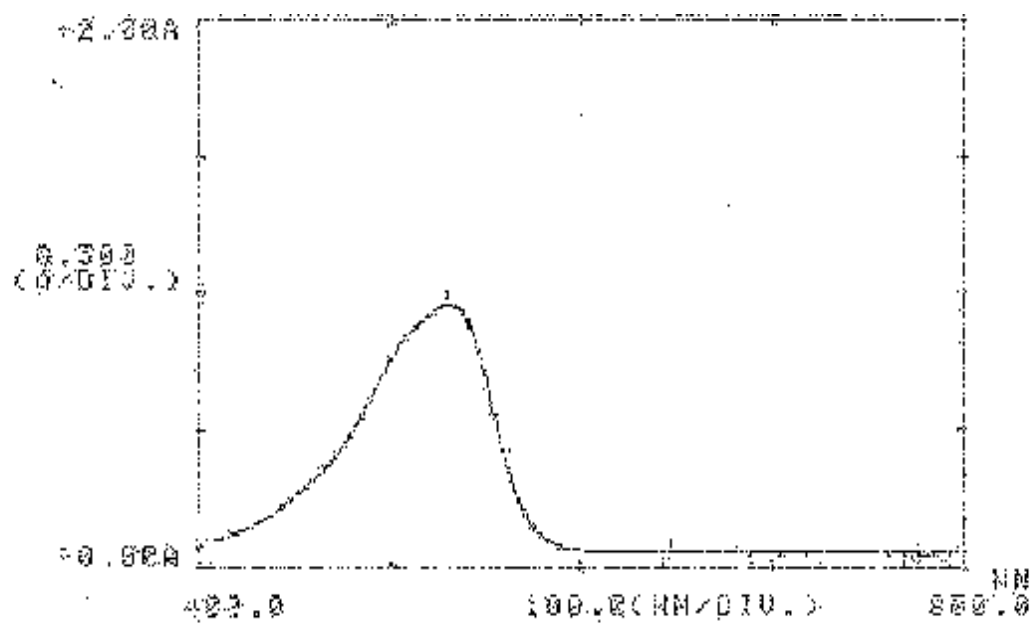
A.1.2. Corante Vermelho Astrazon FBL 200%

Figura A.1.2: Espectro de absorção corante Vermelho Astrazon FBL 200%

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 2,493$$

$$\lambda = 530,0 \text{ nm}$$

A.2. CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As curvas de calibração dos corantes em estudo foram traçadas em dois espectrofotômetros distintos: um SHIMADZU UV, modelo 160-A (figuras A.2.1 e A.2.2) e um PYE UNICAM UV/VIS, modelo PU 8600 (figuras A.2.3 a A.2.6).

A.2.1. Espectrofotômetro SHIMADZU UV 160-A

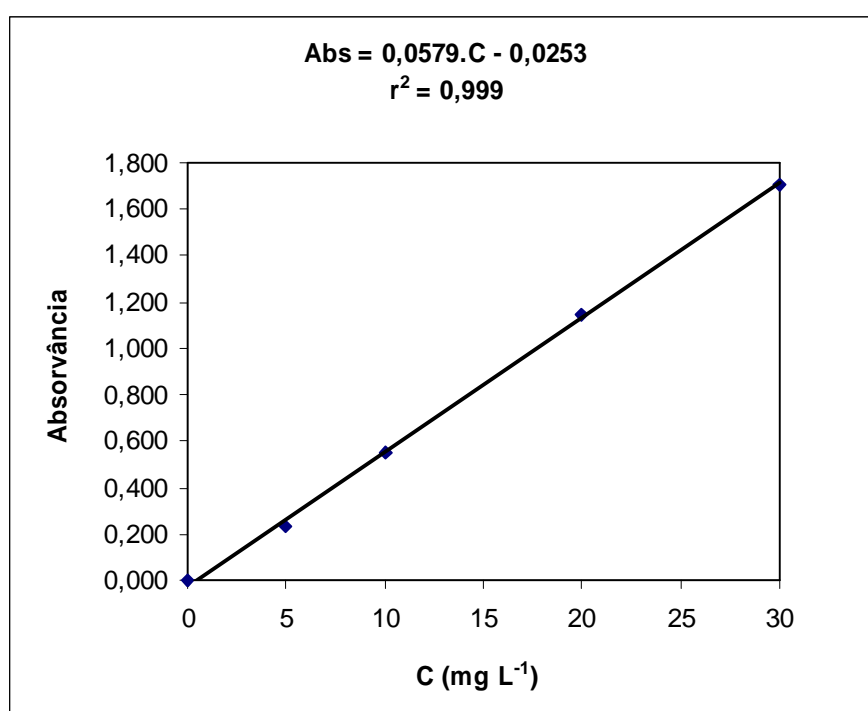


Figura A.2.1: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH 6,0

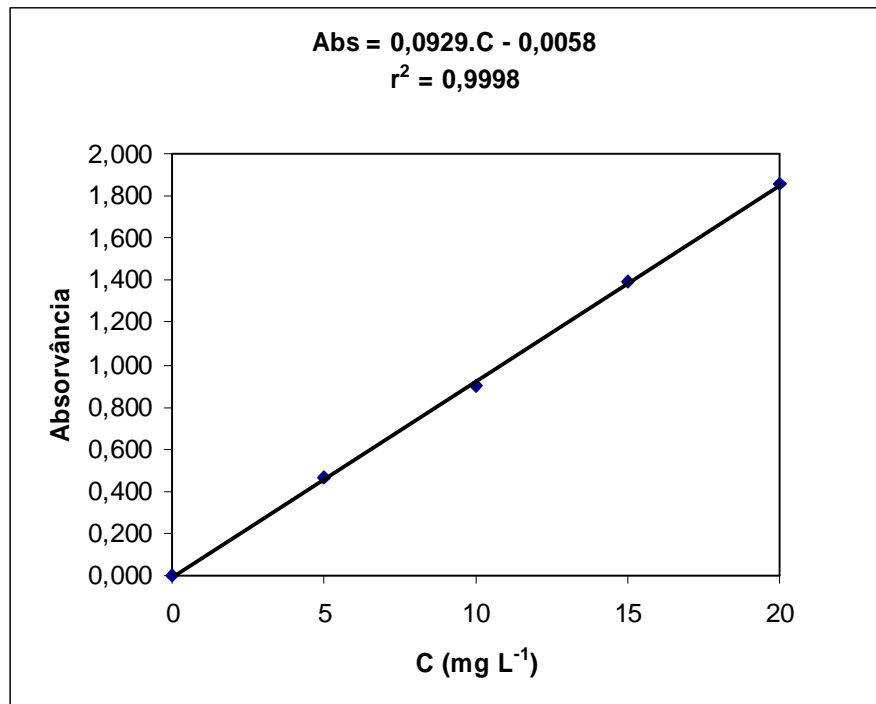


Figura A.2.2: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH 6,0

A.2.2. Espectrofotômetro PYE UNICAM UV/VIS PU 8600

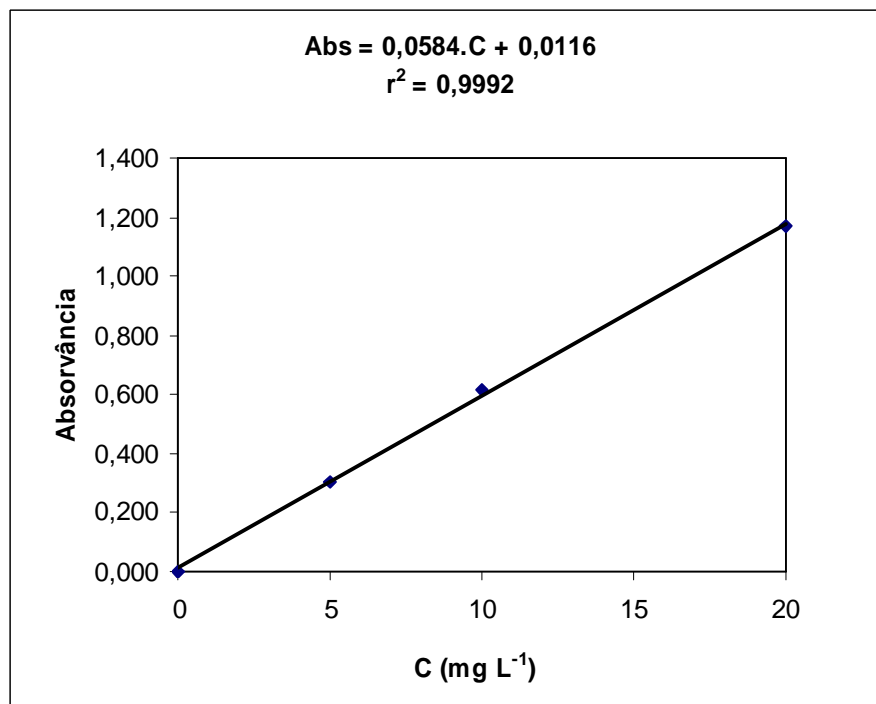


Figura A.2.3: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH 6,0

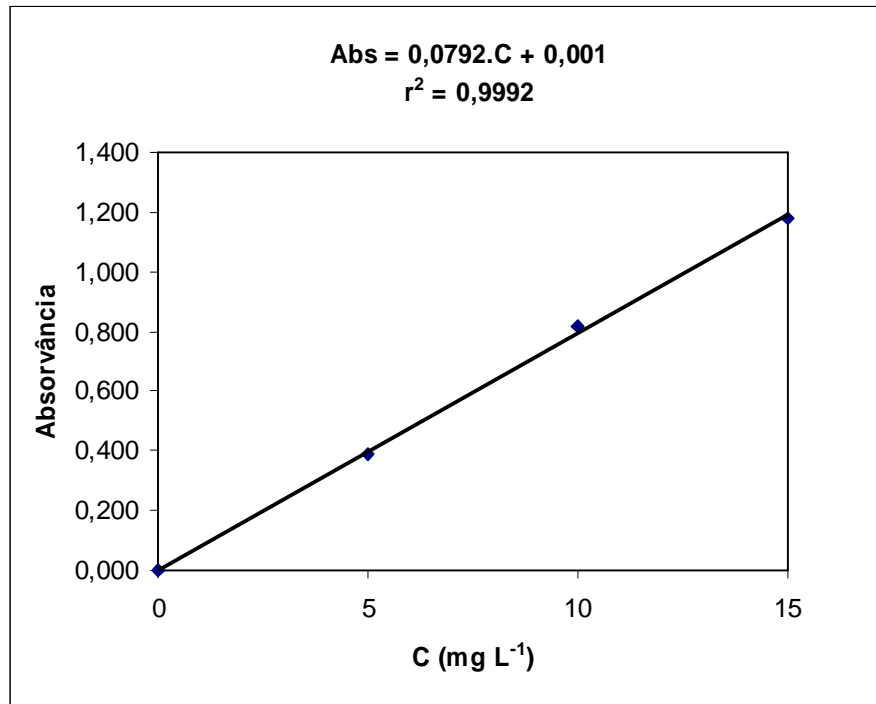


Figura A.2.4: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH 6,0

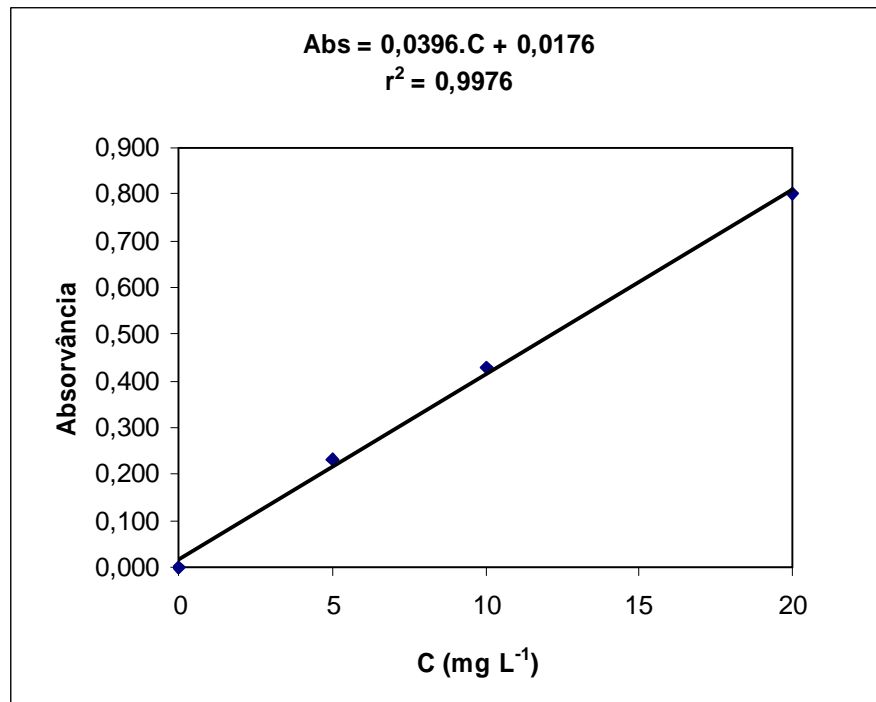


Figura A.2.5: Curva de calibração do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a pH 9,0

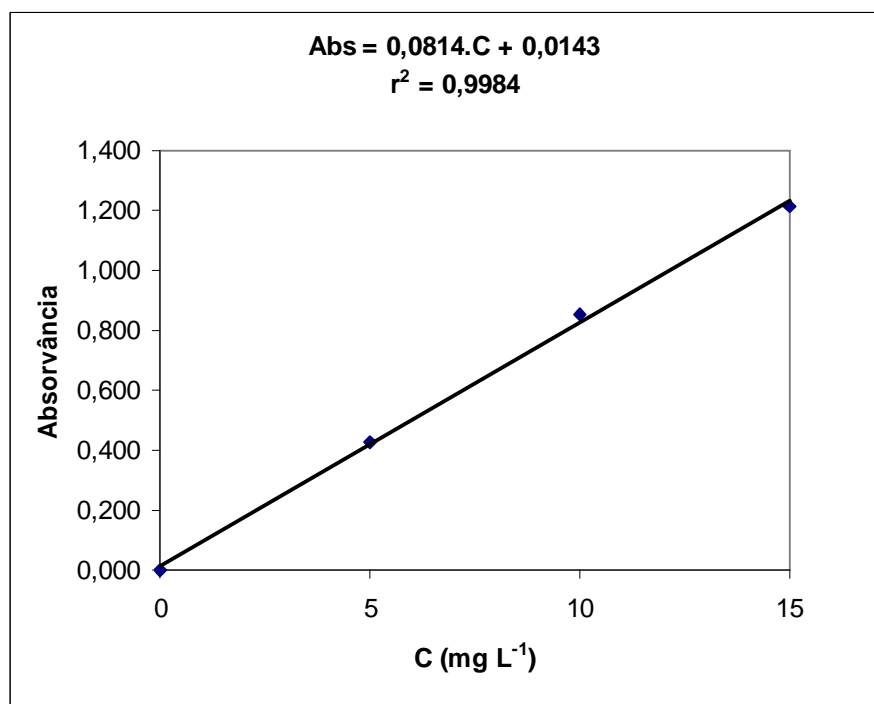


Figura A.2.6: Curva de calibração do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a pH 9,0

A.3. FÓRMULAS DE ESTRUTURA

O corante Azul-Escuro Astrazon 2RN é uma mistura de dois corantes básicos referidos no Colour Índex por Basic Green 4, com conteúdo 45 – 55% e Basic Red 14, com conteúdo 35 – 40%. Nas figuras A.4.1 a A.4.3 representam-se as fórmulas de estrutura de cada corante.

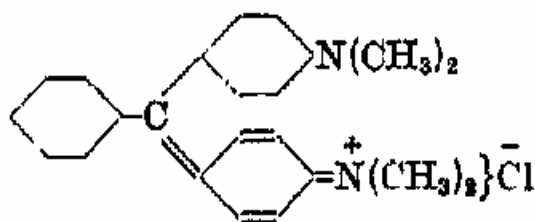


Figura A.3.1.: Fórmula de estrutura do corante básico C.I. Basic Green 4

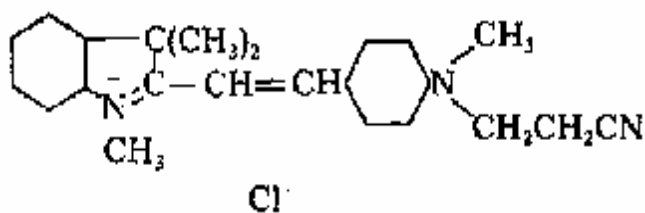


Figura A.3.2.: Fórmula de estrutura do corante básico C.I. Basic Red 14

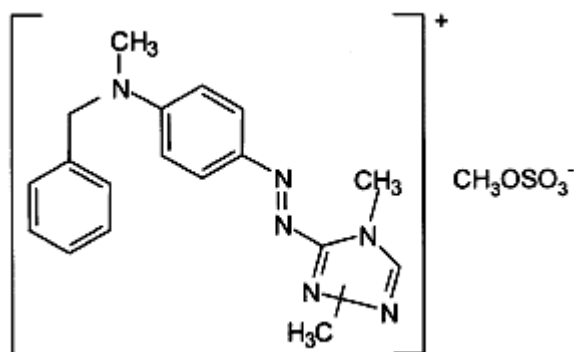


Figura A.3.3.: Fórmula de estrutura do corante básico Vermelho Astrazon FBL 200%
C.I. Basic Red 46 (Martin et al, 2002)

A.4. FICHAS TÉCNICAS

Apresentam-se, a seguir, as Fichas de Dados de Segurança dos corantes Azul-Escuro Astrazon 2RN e Vermelho Astrazon FBL 200%, bem como as Fichas Técnicas dos Produtos Auxiliares de Tingimento, gentilmente cedidas pela Dystar.

Product Information Auxiliaries

Sera™ Sperse M-IW

Dispersing agent for dyeings synthetic fibres and blends with wool and cotton

Function	Low foaming dispersing agent for cationic dyestuffs and levelling agent for dyeing polyacrylic yarn and fabrics in blends with wool or cellulose	
Properties	<ul style="list-style-type: none">- very good dispersing action with cationic dyestuffs- stabilises dispersions of mixtures of cationic dyestuffs with 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	
Chemical Characteristics	Preparation of alkyl polyglycol ethers	
Technical Data	Appearance:	clear brown liquid
	pH value:	6 - 7
	Density:	1.1 g/cm ³
	Ionic nature:	nonionic
	Dilution procedure:	easily soluble in water
	Shelf life:	24 month in closed original containers



Application

Sera Sperse M-IW shows exceptionally good dispersing action and acts also as a levelling agent. Its extremely good dispersing properties solve dyeing problems caused by poor stability of dispersions when dyeing

- normal/modified polyamide
- normal/modified polyester
- acrylic/polyester blends
- acrylic/wool blends
- acrylic/cellulosic blends
- modified PES/wool blends

Sera Sperse M-IW is particularly recommended for

- one bath dyeing processes of blends e.g. acrylic/wool
- polyamide differential-dyeing
- e.g. continuous dyeing processes

Amount required

Dye deposition during dyeing of polyacrylic or blends with wool and cellulose can be prevented by adding

1% Sera Sperse M-IW for PAN

2% Sera Sperse M-IW for PAN/WO, PAN/Co and PAN/PES

The amount depends on the depth of shade and the liquor ratio.

DyStar Auxiliaries GmbH
Industriepark Höchst, Building B 598
65926 Frankfurt am Main, Germany

Phone: ++49 (0) 69 - 21 09 - 26 86
Fax Marketing: ++49 (0) 69 - 21 09 - 76 86
Fax Sales: ++49 (0) 6 21 - 60 - 9 56 20

DyStar.Auxiliaries@DyStar.com
www.Rotta-group.com

This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with our General Conditions of Sale and Delivery.

Product Information Auxiliaries

Sera™ Tard A-AS

(Rottacryl® 1420)

Retarder for dyeing polyacrylics

Function	Retarder for dyeing of acrylic fibres with cationic dyestuffs and blends	
Properties	<ul style="list-style-type: none">- retards the speed of exhaustion of cationic dyestuffs onto acrylic fibres- provides levelling- levelling of faulty dyeings- fibre saturation factor (f) 0.6- combination index (K) 2.0	
Chemical Characteristics	Alkyldimethyl benzy lammonium chloride	
Technical Data	Appearance:	clear, light yellowish liquid
	pH value:	6 - 7
	Ionic nature:	cationic
	Dilution procedure:	dilute with cold water
	Shelf life:	1 year in closed original container



Application

Sera Tard A-AS is used in dyeing of acrylic fibres in loose stock, tops, yarn and fabric with cationic dyestuffs. Sera Tard A-AS has fibre affinity and therefore exhausts during dyeing onto the fibres slowing down dye absorption.

To prevent blocking, the Sera Tard A-AS-concentration needs to be calculated with regard to depth of shade and the f-value of the dyes used. The amount used also depends on the type of acrylic fibre.

Dye (%) (K3 dyes)	Fibres with medium strike rate	Fibres with high strike rate
	Sera Tard A-AS %	
up to 0.1	1.5 - 2.0	2.0 - 3.0
0.5	1.0 - 1.5	1.5 - 2.5
1.0	0.5 - 1.0	1.0 - 2.0
1.5	0.0 - 0.5	0.5 - 1.5
2.0	0.0	0.0 - 1.0
2.5	0.0	0.0 - 0.5

Further details are contained in the Astrazon® pattern-card.

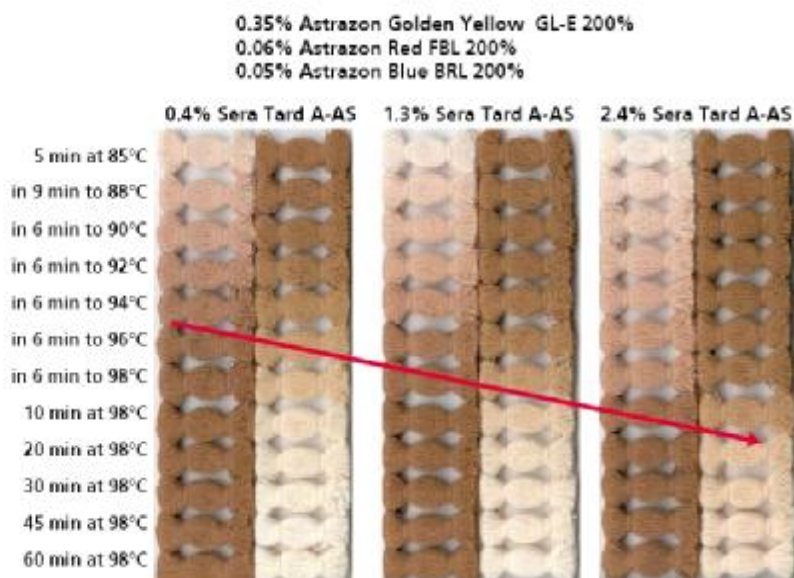
Typical dyeing process

- Set dyebath with
 - 1 - 2% acetic acid 60%
 - 1% sodium acetate
 - 0.5 - 2.5% Sera Tard A-AS
 - 1% Sera Sperser M-IW
 - x% dyestuff
- Heat rapidly to 60 °C or start dyeing at this temperature for wet spun fibres, 70 °C for dry spun acrylic.
- Raise temperature to the boil at 0.3 - 0.8 °C/min.
- Run 60 - 90 min at the boil.
- Coolness rate with 1 °C/min and rinse.
- Apply softener.

If levelness is a problem, it may be beneficial to use Sera Tard A-AS in combination with Sera Gal A-ME. In this case, 2 - 4% Sera Gal A-ME should be added with the required amount of Sera Tard A-AS.

Test on the effectiveness of the retarder

T_{50} Time of half dyeing



Levelling faulty dyeings

Unlevel dyeings can be corrected by subsequent treatment with Sera Tard A-AS.

Treat with

- 1.0 - 1.5 % Sera Tard A-AS
- 3.0 - 5.0 % sodium sulphate
- x ml/l acetic acid 60% pH 4.5
- 0 - 10 % dye as stated in original recipe 60 - 90 min at 98 - 106 °C

The lower the affinity of the dyes, the higher the dyeing rate of the acrylic fibre and the higher the treatment temperature, the better the levelling effect.

ANEXO B: RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES**B1 – Corante Directo Azul Sirius K-CFN**

Tabela B.1: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 1,612 \quad \lambda = 587,0 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,2	1,486	46,09	7,8	0,98
Moinha	0,1	1,530	47,46	5,1	1,27
Caule	0,4	1,230	38,15	23,7	1,48
Casca	0,4	1,182	36,66	26,7	1,67
Miolo	0,4	0,928	28,78	42,4	2,65

B2 – Corante Reactivo Verde Brilhante Remazol 6B

Tabela B.2: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 0,544 \quad \lambda = 615,5 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,4	0,322	29,60	40,8	2,55
Moinha	0,2	0,404	37,13	25,7	3,22
Caule	0,4	0,464	42,65	14,7	0,92
Casca	0,4	0,440	40,44	19,1	1,19
Miolo	0,4	0,140	12,87	74,3	4,64

B3 – Corante Ácido Azul-Escuro Isolan 2S-GL01

Tabela B.3: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 0,883 \quad \lambda = 576,5 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,4	0,460	26,05	47,9	2,99
Moinha	0,2	0,570	32,28	35,4	4,43
Caule	0,4	0,670	37,94	24,1	1,51
Casca	0,4	0,348	19,71	60,6	3,79
Miolo	0,4	0,137	7,76	84,5	5,28

B4 – Corante Metalífero Azul Lanaset 2R

Tabela B.4: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 0,494 \quad \lambda = 588,5 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,2	0,275	27,83	44,3	5,54
Moinha	0,1	0,307	31,07	37,9	9,46
Caule	0,4	0,380	38,46	23,1	1,44
Casca	0,4	0,410	41,50	17,0	1,06
Miolo	0,4	0,271	27,43	45,1	2,82

B5 – Corante Básico Vermelho Astrazon FBL 200%

Tabela B.5: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 2,493 \quad \lambda = 530,0 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,4	0,174	3,49	93,0	5,81
Moinha	0,2	0,130	2,61	94,8	11,85
Caule	0,4	0,283	5,68	88,6	5,54
Casca	0,4	0,238	4,77	90,5	5,65
Miolo	0,4	1,161	23,29	53,4	3,34

B6 – Corante Básico Azul-Escuro Astrazon 2RN

Tabela B.6: Eficiência de remoção de cor para vários materiais adsorventes

$$C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$$

$$\text{Abs}_{\text{max.}} = 2,495 \quad \lambda = 617,0 \text{ nm}$$

Adsorvente	Massa (g)	Abs	C (mg L ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	mg corante/g adsorvente
Caroço	0,4	0,083	1,66	96,7	6,04
Moinha	0,2	0,086	1,72	96,6	12,07
Caule	0,4	0,190	3,81	92,4	5,77
Casca	0,4	0,184	3,69	92,6	5,79
Miolo	0,4	0,513	10,28	79,4	4,96

ANEXO C: RESULTADOS DA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Tabela C.1: Corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C

Massa adsorvente = 2,0001 g

 $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$

Adsorvente	Tempo (h)	Abs (617,0 nm)	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)
Caroço de Milho	0,0	0,454	5	0,0414
	1,0	0,198	5	0,0193
	2,5	0,137	5	0,0140
	18,5	0,073	5	0,0085
	20,0	0,067	5	0,0080
	23,0	0,063	5	0,0076
	25,0	0,059	5	0,0073
	43,0	0,054	5	0,0068
	44,0	0,048	5	0,0063
Caule de Milho	0,0	0,454	5	0,0414
	1,0	0,297	5	0,0278
	2,5	0,212	5	0,0205
	18,5	0,187	5	0,0183
	20,0	0,172	5	0,0170
	23,0	0,154	5	0,0155
	25,0	0,161	5	0,0161
	43,0	0,154	5	0,0155
	44,0	0,140	5	0,0143
Casca de Amendoim	0,0	0,454	5	0,0414
	1,0	0,299	5	0,0280
	2,5	0,254	5	0,0241
	18,5	0,241	5	0,0230
	20,0	0,237	5	0,0227
	23,0	0,228	5	0,0219
	25,0	0,208	5	0,0201
	43,0	0,135	5	0,0138
	44,0	0,149	5	0,0151

Tabela C.2: Corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C

Massa adsorvente = 2,0002 g

 $C_0 = 50 \text{ mg L}^{-1}$

Adsorvente	Tempo (h)	Abs (530,0 nm)	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)
Caroço de Milho	0,0	0,901	5	0,0488
	1,0	0,622	5	0,0338
	2,5	0,506	5	0,0275
	18,5	0,310	5	0,0170
	20,0	0,266	5	0,0146
	23,0	0,254	5	0,0140
	25,0	0,240	5	0,0132
	43,0	0,167	5	0,0093
	44,0	0,163	5	0,0091
Caule de Milho	0,0	0,901	5	0,0488
	1,0	0,437	5	0,0238
	2,5	0,387	5	0,0211
	18,5	0,371	5	0,0203
	20,0	0,334	5	0,0183
	23,0	0,307	5	0,0168
	25,0	0,296	5	0,0162
	43,0	0,236	5	0,0130
	44,0	0,236	5	0,0130
Casca de Amendoim	0,0	0,901	5	0,0488
	1,0	0,622	5	0,0338
	2,5	0,515	5	0,0280
	18,5	0,422	5	0,0230
	20,0	0,362	5	0,0198
	23,0	0,351	5	0,0192
	25,0	0,330	5	0,0181
	43,0	0,149	5	0,0083
	44,0	0,147	5	0,0082

ANEXO D: RESULTADOS DAS ISOTÉRMICAS DE EQUILÍBRIO

Tabela D.1: Isotérmicas de equilíbrio do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C

Massa de corante inicial = 0,1003 g

pH inicial = 6,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (617,0 nm)	pH final	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)	q (g g ⁻¹)
Caroço de Milho	0,2204	0,046	6,23	1	1,23E-03	9,11E-03
	0,1502	0,074	6,47	1	1,72E-03	1,32E-02
	0,1002	0,110	5,92	1	2,34E-03	1,95E-02
	0,0701	0,216	5,96	1	4,17E-03	2,66E-02
	0,0503	0,377	6,07	1	6,95E-03	3,42E-02
	0,0250	1,094	6,20	1	1,93E-02	4,41E-02
	0,0100	0,348	6,12	5	3,22E-02	4,58E-02
Caule de Milho	0,2502	0,093	5,88	1	2,04E-03	7,87E-03
	0,2001	0,093	6,23	1	2,04E-03	9,83E-03
	0,1503	0,127	6,28	1	2,63E-03	1,29E-02
	0,1001	0,172	6,33	1	3,41E-03	1,90E-02
	0,0250	1,033	6,29	1	1,83E-02	4,62E-02
	0,0100	1,666	6,32	1	2,92E-02	6,09E-02
	0,0050	1,702	6,25	1	2,98E-02	1,16E-01
Casca de Amendoim	0,2501	0,083	6,16	1	1,87E-03	7,90E-03
	0,2003	0,091	6,19	1	2,01E-03	9,83E-03
	0,1500	0,148	6,18	1	2,99E-03	1,28E-02
	0,1000	0,204	6,18	1	3,96E-03	1,87E-02
	0,0500	0,684	6,26	1	1,23E-02	2,91E-02
	0,0252	1,414	6,20	1	2,49E-02	3,28E-02
	0,0102	0,376	6,19	5	3,47E-02	3,31E-02
Branco	0,0000	0,454	6,16	5	4,14E-02	

NOTA: Os resultados a sombreado não foram considerados nas isotérmicas de equilíbrio por se afastarem da tendência dos restantes pontos experimentais.

Tabela D.2: Isotérmicas de equilíbrio do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C

Massa de corante inicial = 0,1002 g

pH inicial = 6,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (530,0 nm)	pH final	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)	q (g g ⁻¹)
Caroço de Milho	0,2202	0,132	6,08	1	1,48E-03	1,07E-02
	0,1503	0,266	6,07	1	2,93E-03	1,53E-02
	0,1001	0,566	6,08	1	6,16E-03	2,13E-02
	0,0703	1,047	6,16	1	1,13E-02	2,66E-02
	0,0500	1,717	6,06	1	1,85E-02	3,03E-02
	0,0251	0,564	6,17	5	3,07E-02	3,61E-02
	0,0102	0,763	6,19	5	4,14E-02	3,64E-02
Caule de Milho	0,2501	0,200	6,26	1	2,22E-03	9,31E-03
	0,2001	0,245	6,33	1	2,70E-03	1,15E-02
	0,1503	0,345	6,36	1	3,78E-03	1,50E-02
	0,1001	0,574	6,40	1	6,24E-03	2,13E-02
	0,0250	0,510	6,44	5	2,78E-02	4,21E-02
	0,0103	0,715	6,39	5	3,88E-02	4,86E-02
	0,0051	0,807	6,40	5	4,37E-02	4,95E-02
Casca de Amendoim	0,2503	0,172	6,39	1	1,91E-03	9,37E-03
	0,2000	0,211	6,42	1	2,33E-03	1,16E-02
	0,1500	0,334	6,40	1	3,66E-03	1,50E-02
	0,1003	0,583	6,42	1	6,34E-03	2,12E-02
	0,0501	1,742	6,46	1	1,88E-02	2,99E-02
	0,0251	0,600	6,38	5	3,26E-02	3,23E-02
	0,0100	0,775	6,34	5	4,20E-02	3,39E-02
Branco	0,0000	0,901	6,74	5	4,88E-02	

Tabela D.3: Isotérmicas de equilíbrio do corante Azul-Escuro Astrazon 2RN a 20°C

Massa de corante inicial = 0,1004 g

pH inicial = 9,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (617,0 nm)	pH final	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)	q (g g ⁻¹)
Caroço de Milho	0,2203	0,039	6,14	1	1,11E-03	1,02E-02
	0,1501	0,047	6,19	1	1,25E-03	1,50E-02
	0,1002	0,068	6,29	1	1,61E-03	2,22E-02
	0,0700	0,157	6,53	1	3,15E-03	3,08E-02
	0,0500	0,251	6,68	1	4,77E-03	4,14E-02
	0,0251	0,623	6,72	1	1,12E-02	6,97E-02
	0,0102	1,153	6,77	1	2,04E-02	1,27E-01
Caule de Milho	0,2504	0,072	6,50	1	1,68E-03	8,89E-03
	0,2000	0,080	6,53	1	1,82E-03	1,11E-02
	0,1500	0,093	6,57	1	2,04E-03	1,47E-02
	0,1000	0,132	6,63	1	2,72E-03	2,17E-02
	0,0250	0,315	6,85	1	5,88E-03	8,06E-02
	0,0100	0,792	7,04	1	1,41E-02	1,60E-01
	0,0050	1,341	7,08	1	2,36E-02	2,26E-01
Casca de Amendoim	0,2500	0,053	6,42	1	1,35E-03	8,97E-03
	0,2000	0,092	6,43	1	2,03E-03	1,10E-02
	0,1500	0,110	6,59	1	2,34E-03	1,46E-02
	0,1000	0,158	6,70	1	3,17E-03	2,15E-02
	0,0500	0,413	6,76	1	7,57E-03	3,86E-02
	0,0250	0,726	6,83	1	1,30E-02	6,64E-02
	0,0100	1,275	6,86	1	2,25E-02	1,19E-01
Branco	0,0000	0,510	6,50	5	4,62E-02	

Tabela D.4: Isotérmicas de equilíbrio do corante Vermelho Astrazon FBL 200% a 20°C

Massa de corante inicial = 0,1001 g

pH inicial = 9,0

Adsorvente	Massa (g)	Abs (530,0 nm)	pH final	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)	q (g g ⁻¹)
Caroço de Milho	0,2201	0,100	7,49	1	1,14E-03	8,46E-03
	0,1504	0,137	7,51	1	1,54E-03	1,23E-02
	0,1002	0,237	7,50	1	2,61E-03	1,79E-02
	0,0703	0,478	7,47	1	5,21E-03	2,36E-02
	0,0501	0,878	7,33	1	9,51E-03	2,88E-02
	0,0252	0,376	7,37	5	2,05E-02	3,54E-02
	0,0103	0,563	7,27	5	3,06E-02	3,78E-02
Caule de Milho	0,2502	0,146	6,30	1	1,63E-03	7,35E-03
	0,2001	0,171	6,35	1	1,90E-03	9,12E-03
	0,1500	0,225	6,34	1	2,48E-03	1,20E-02
	0,1003	0,366	6,35	1	4,00E-03	1,71E-02
	0,0250	1,696	6,48	1	1,83E-02	4,02E-02
	0,0100	0,533	6,63	5	2,90E-02	4,70E-02
	0,0051	0,612	6,57	5	3,33E-02	5,05E-02
Casca de Amendoim	0,2502	0,121	6,48	1	1,36E-03	7,40E-03
	0,2003	0,155	6,40	1	1,73E-03	9,15E-03
	0,1500	0,209	6,33	1	2,31E-03	1,20E-02
	0,1000	0,361	6,44	1	3,95E-03	1,72E-02
	0,0501	1,035	6,54	1	1,12E-02	2,71E-02
	0,0250	0,423	6,63	5	2,31E-02	3,06E-02
	0,0100	0,584	6,64	5	3,17E-02	3,33E-02
Branco	0,0000	0,708	7,65	5	3,84E-02	

Tabela D.5: Isotérmicas de equilíbrio do sistema Efluente real/Caule de milho a 20°C

pH inicial = 5,72

Adsorvente	Massa (g)	Abs (617,0 nm)	pH final	Factor de diluição	C (g L ⁻¹)	q (g g ⁻¹)
Caule de Milho	0,1201	0,014	6,15	1	4,11E-05	3,16E-02
	0,1001	0,021	6,07	1	1,61E-04	3,58E-02
	0,0500	0,025	5,60	1	2,29E-04	6,91E-02
	0,0251	0,017	5,33	1	9,25E-05	1,48E-01
	0,0151	0,019	5,26	1	1,27E-04	2,41E-01
	0,0102	0,020	5,22	1	1,44E-04	3,54E-01
	0,0051	0,020	5,21	1	1,44E-04	7,08E-01
Branco	0,0000	0,137	5,17	1	2,15E-03	

NOTA: Os resultados a sombreado não foram considerados nas isotérmicas de equilíbrio por se afastarem da tendência dos restantes pontos experimentais.

ANEXO E: RESULTADOS DOS ENSAIOS EM ADSORVEDOR PERFEITAMENTE AGITADO

Tabela E.1: Sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caroço de Milho

Massa total de adsorvente = 4,0010 g

pH inicial = 9,04

Volume solução = 1,025 L

pH final = 5,71

Tempo (min)	Abs (617,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L ⁻¹)	q _t (g g ⁻¹)	Modelo de pseudo - 1 ^a ordem	Modelo de pseudo - 2 ^a ordem
0	0,509	5	62,05	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,329	5	39,32	0,0058	0,0047	0,0063
6	0,232	5	27,07	0,0090	0,0078	0,0089
9	0,191	5	21,89	0,0103	0,0099	0,0104
12	0,729	1	17,96	0,0113	0,0114	0,0113
15	0,637	1	15,64	0,0119	0,0124	0,0119
18	0,527	1	12,86	0,0126	0,0130	0,0124
21	0,481	1	11,70	0,0129	0,0135	0,0127
24	0,451	1	10,94	0,0131	0,0138	0,0130
27	0,421	1	10,19	0,0133	0,0140	0,0132
30	0,392	1	9,45	0,0135	0,0141	0,0134
33	0,362	1	8,70	0,0137	0,0142	0,0136
36	0,334	1	7,99	0,0138	0,0143	0,0137
39	0,284	1	6,73	0,0142	0,0143	0,0138
42	0,281	1	6,65	0,0142	0,0143	0,0139
45	0,278	1	6,58	0,0142	0,0144	0,0140
48	0,276	1	6,53	0,0142	0,0144	0,0141
51	0,276	1	6,53	0,0142	0,0144	0,0142
54	0,265	1	6,25	0,0143	0,0144	0,0142
57	0,265	1	6,25	0,0143	0,0144	0,0143
60	0,263	1	6,20	0,0143	0,0144	0,0143
70	0,239	1	5,59	0,0145	0,0144	0,0145

(Continua)

(Continuação da Tabela E.1)

Tempo (min)	Abs (617,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L⁻¹)	q_t (g g⁻¹)	Modelo de pseudo - 1^a ordem	Modelo de pseudo - 2^a ordem
80	0,225	1	5,24	0,0146	0,0144	0,0146
90	0,215	1	4,98	0,0146	0,0144	0,0147
100	0,209	1	4,83	0,0147	0,0144	0,0147
110	0,201	1	4,63	0,0147	0,0144	0,0148
120	0,196	1	4,51	0,0147	0,0144	0,0148
130	0,190	1	4,35	0,0148	0,0144	0,0149
140	0,189	1	4,33	0,0148	0,0144	0,0149
150	0,185	1	4,23	0,0148	0,0144	0,0149
160	0,180	1	4,10	0,0148	0,0144	0,0150
170	0,176	1	4,00	0,0149	0,0144	0,0150
180	0,176	1	4,00	0,0149	0,0144	0,0150
190	0,170	1	3,85	0,0149	0,0144	0,0150
200	0,170	1	3,85	0,0149	0,0144	0,0150
210	0,170	1	3,85	0,0149	0,0144	0,0150

Tabela E.2: Sistema Azul-Escuro Astrazon 2RN/Caule de Milho

Massa total de adsorvente = 4,0009 g

pH inicial = 9,04

Volume solução = 1,025 L

pH final = 7,58

Tempo (min)	Abs (617,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L ⁻¹)	q _t (g g ⁻¹)	Modelo de pseudo - 1ª ordem	Modelo de pseudo - 2ª ordem
0	0,387	5	46,64	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,712	1	17,54	0,0075	0,0068	0,0076
6	0,470	1	11,42	0,0090	0,0094	0,0091
9	0,355	1	8,52	0,0098	0,0103	0,0098
12	0,298	1	7,08	0,0101	0,0107	0,0102
15	0,252	1	5,92	0,0104	0,0108	0,0104
18	0,204	1	4,71	0,0107	0,0109	0,0106
21	0,190	1	4,35	0,0108	0,0109	0,0107
24	0,184	1	4,20	0,0109	0,0109	0,0108
27	0,170	1	3,85	0,0110	0,0109	0,0108
30	0,168	1	3,80	0,0110	0,0109	0,0109
33	0,163	1	3,67	0,0110	0,0109	0,0110
36	0,156	1	3,49	0,0111	0,0109	0,0110
39	0,154	1	3,44	0,0111	0,0109	0,0110
42	0,153	1	3,42	0,0111	0,0109	0,0111
45	0,150	1	3,34	0,0111	0,0109	0,0111
48	0,147	1	3,27	0,0111	0,0109	0,0111
51	0,147	1	3,27	0,0111	0,0109	0,0111
54	0,158	1	3,55	0,0110	0,0109	0,0111
57	0,158	1	3,55	0,0110	0,0109	0,0112
60	0,158	1	3,55	0,0110	0,0109	0,0112
70	0,158	1	3,55	0,0110	0,0109	0,0112

Tabela E.3: Sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caroço de Milho

Massa total de adsorvente = 4,0016 g

pH inicial = 9,04

Volume solução = 1,025 L

pH final = 6,18

Tempo (min)	Abs (530,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L ⁻¹)	q _t (g g ⁻¹)	Modelo de pseudo - 1 ^a ordem	Modelo de pseudo - 2 ^a ordem
0	0,573	5	34,32	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,429	5	25,47	0,0023	0,0017	0,0024
6	0,342	5	20,13	0,0036	0,0030	0,0037
9	0,279	5	16,26	0,0046	0,0040	0,0045
12	1,192	1	14,47	0,0051	0,0048	0,0051
15	1,046	1	12,67	0,0055	0,0054	0,0055
18	0,937	1	11,34	0,0059	0,0059	0,0058
21	0,892	1	10,78	0,0060	0,0063	0,0061
24	0,816	1	9,85	0,0063	0,0066	0,0063
27	0,735	1	8,85	0,0065	0,0068	0,0065
30	0,694	1	8,35	0,0067	0,0070	0,0066
33	0,674	1	8,10	0,0067	0,0072	0,0067
36	0,605	1	7,26	0,0069	0,0073	0,0068
39	0,586	1	7,02	0,0070	0,0074	0,0069
42	0,563	1	6,74	0,0071	0,0074	0,0070
45	0,542	1	6,48	0,0071	0,0075	0,0071
48	0,522	1	6,24	0,0072	0,0075	0,0071
51	0,497	1	5,93	0,0073	0,0076	0,0072
54	0,482	1	5,75	0,0073	0,0076	0,0073
57	0,480	1	5,72	0,0073	0,0076	0,0073
60	0,468	1	5,57	0,0074	0,0076	0,0073
70	0,424	1	5,03	0,0075	0,0077	0,0075
80	0,400	1	4,74	0,0076	0,0077	0,0076
90	0,383	1	4,53	0,0076	0,0077	0,0076
100	0,362	1	4,27	0,0077	0,0077	0,0077

(Continua)

(Continuação da Tabela E.3)

Tempo (min)	Abs (530,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L⁻¹)	q_t (g g⁻¹)	Modelo de pseudo - 1^a ordem	Modelo de pseudo - 2^a ordem
110	0,354	1	4,17	0,0077	0,0077	0,0077
130	0,341	1	4,01	0,0078	0,0077	0,0078
140	0,331	1	3,89	0,0078	0,0077	0,0078
150	0,325	1	3,82	0,0078	0,0077	0,0079
160	0,314	1	3,68	0,0078	0,0077	0,0079
170	0,304	1	3,56	0,0079	0,0077	0,0079
180	0,299	1	3,50	0,0079	0,0077	0,0079
190	0,297	1	3,47	0,0079	0,0077	0,0079
200	0,281	1	3,28	0,0080	0,0077	0,0080
210	0,276	1	3,21	0,0080	0,0077	0,0080
220	0,276	1	3,21	0,0080	0,0077	0,0080
230	0,273	1	3,18	0,0080	0,0077	0,0080
240	0,272	1	3,17	0,0080	0,0077	0,0080
250	0,266	1	3,09	0,0080	0,0077	0,0080
260	0,258	1	2,99	0,0080	0,0077	0,0080
270	0,258	1	2,99	0,0080	0,0077	0,0080
280	0,258	1	2,99	0,0080	0,0077	0,0080

Tabela E.4: Sistema Vermelho Astrazon FBL 200%/Caule de Milho

Massa total de adsorvente = 4,0010 g

pH inicial = 9,01

Volume solução = 1,025 L

pH final = 8,75

Tempo (min)	Abs (530,0 nm)	Factor de diluição	C (mg L ⁻¹)	q _t (g g ⁻¹)	Modelo de pseudo - 1ª ordem	Modelo de pseudo - 2ª ordem
0	0,430	5	25,53	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,282	5	16,52	0,0023	0,0023	0,0028
6	0,852	1	10,29	0,0039	0,0037	0,0039
9	0,617	1	7,40	0,0046	0,0046	0,0045
12	0,488	1	5,82	0,0050	0,0051	0,0048
15	0,410	1	4,86	0,0053	0,0054	0,0051
18	0,400	1	4,74	0,0053	0,0056	0,0052
21	0,378	1	4,47	0,0054	0,0057	0,0054
24	0,327	1	3,84	0,0056	0,0057	0,0055
27	0,302	1	3,53	0,0056	0,0058	0,0055
30	0,277	1	3,23	0,0057	0,0058	0,0056
33	0,268	1	3,12	0,0057	0,0058	0,0057
36	0,265	1	3,08	0,0058	0,0058	0,0057
39	0,260	1	3,02	0,0058	0,0058	0,0058
42	0,250	1	2,90	0,0058	0,0058	0,0058
45	0,247	1	2,86	0,0058	0,0058	0,0058
48	0,245	1	2,83	0,0058	0,0058	0,0059
51	0,235	1	2,71	0,0058	0,0058	0,0059
54	0,233	1	2,69	0,0059	0,0058	0,0059
57	0,224	1	2,58	0,0059	0,0058	0,0059
60	0,221	1	2,54	0,0059	0,0058	0,0059
70	0,217	1	2,49	0,0059	0,0058	0,0060
80	0,208	1	2,38	0,0059	0,0058	0,0060
90	0,205	1	2,34	0,0059	0,0058	0,0061
100	0,192	1	2,18	0,0060	0,0058	0,0061
110	0,192	1	2,18	0,0060	0,0058	0,0061
120	0,192	1	2,18	0,0060	0,0058	0,0061