

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ – UFC
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ
TRABALHO DE FINAL DE CURSO

JEFFERSON MENDES DA CUNHA

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO EM ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO – UMA REVISÃO

FORTALEZA

2009

JEFFERSON MENDES DA CUNHA

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO EM ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO – UMA REVISÃO

Trabalho de Final de Curso submetido à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial
para obtenção da graduação em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira
Vieira.

FORTALEZA

2009

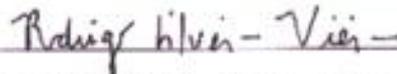
JEFFERSON MENDES DA CUNHA

TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS ATRAVÉS DO PROCESSO DE
ADSORÇÃO EM ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO – UMA REVISÃO

Trabalho Final de Curso submetido à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção da graduação em Engenharia Química.

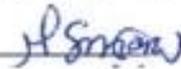
Aprovada em 30/11/2009.

BANCA EXAMINADORA



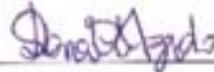
Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)

Universidade Federal do Ceará – UFC



Dr. Aparecida Simone Martins Miranda

Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Diana Cristina Silva de Azevedo

Universidade Federal do Ceará – UFC

À minha mãe Maria de Fátima Mendes

À minha tia Maria Veralúcia Mendes

Aos meus tios João Bosco Mendes e Solange Maria Nogueira Mendes

Aos meus primos Rarison e Rerison Nogueira Mendes

À minha noiva, Cíntia Borges Martins.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo de bom que Ele tem feito por mim e pela minha família.

Ao Professor Rodrigo Silveira Vieira pela cooperação, compreensão e apoio.

Aos meus colegas e amigos que me apoiaram sempre que precisei de ajuda.

“O tempo é muito lento para os que esperam.
Muito rápido para os que têm medo.
Muito longo para os que lamentam.
Muito curto para os que festejam.
Mas, para os que amam, o tempo é eterno.”
William Shakespeare

RESUMO

A indústria têxtil é uma das atividades mais antigas no mundo. Desde sua origem, caracteriza-se por apresentar um grande consumo de água e conseqüentemente, uma grande geração de resíduos líquidos chamados de efluentes. Estes efluentes geram um grande impacto ao meio ambiente, visto que, possuem uma grande quantidade e variedade de substâncias e produtos que são necessários para o tratamento e a coloração do tecido. Estes efluentes, em contato com o homem e o meio ambiente, trazem danos podendo ser tóxicos. O tema do presente trabalho é demonstrar o tratamento de efluentes têxteis através da adsorção que consiste na interação intermolecular entre uma fase sólida (adsorvente) e uma substância na fase móvel (adsorvato), o processo de adsorção ocorre devido às interações onde o adsorvato fica retido no adsorvente, sendo retirado do meio. O objetivo deste trabalho é apresentar adsorventes de baixo custo, que viabilizam o tratamento dos efluentes sem onerar pesados gastos a indústria em adsorventes. O método utilizado consiste em uma pesquisa bibliográfica que inclui alguns métodos de tratamento de efluentes se aprofundando na adsorção. Os resultados obtidos enfatizam a problemática da poluição de resíduos líquidos e a eficiência do método de adsorção.

Palavras Chave: indústria, efluentes, poluição, adsorção, corantes.

ABSTRACT

The textile industry is one of the oldest activities in the world. Since its origin, characterized by having a large consumption of water and therefore, a great generation of liquid wastes called effluent. These effluents have a significant impact on the environment since they possess a large number and variety of substances and products that are needed for the treatment and coloring of tissue. These effluent in contact with the man and the environment, bring damage can be toxic. The theme of this paper is to demonstrate the treatment of textile effluents by adsorption which is the intermolecular interaction between a solid phase (adsorbent) and a substance in the mobile phase (adsorbato), the process occurs due to interactions where the adsorbato is retained the adsorbent, being removed from the middle. The objective of this work is to present low cost adsorbents, which enable the treatment of waste without burdening the industry's heavy spending on adsorbents. The method consists of a bibliography that includes some methods of effluent treatment to deepen the adsorption. The results emphasize the problem of pollution from liquid waste and efficiency of the method of adsorption.

Keywords: industry, waste, pollution, adsorption, dyes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Exemplo de interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).	28
Figura 2 – Interação através de Pontes de Hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxila da fibra da lã (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).	29
Figura 3 – Interação através de Ligações Covalentes entre o corante contendo grupos reativos (triazina) e os grupos hidroxila da celulose da fibra de algodão (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).	29
Figura 4 – Terminologia da adsorção (Adaptado de VIEIRA, 2008).	32
Figura 5 – Adsorções mono e multicomponente (Adaptado de VIEIRA, 2008).	32
Figura 6 – Esquema de unidade de bancada de adsorção em leito fixo, com detalhe da coluna mostrando isolamento térmico e resistência de aquecimento (Adaptado de NEVES, 1995).	38
Figura 7 – Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo. (Adaptado do PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, http://labvirtual.eq.uc.pt/ . Acessado em 20.11.2009).	39
Figura 8 – Estrutura da argila esmectita (Adaptado de CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2005).	49
Figura 9 – Modelo de bancada de laboratório (Adaptado de CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2005).	50
Figura 10 – Representação gráfica da eficiência do leito fixo (Adaptado de CUSTÓDIO <i>et al.</i> , 2005).	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grau de fixação para diversas combinações corante/fibra	15
Tabela 2 – Poluentes encontrados nos efluentes, Origens e Impactos Ambientais	18
Tabela 3 – Produtos mais comuns à base de óxidos	20
Tabela 4 – Algumas características de fibras químicas artificiais e sintéticas	27
Tabela 5 – Caracterização dos tipos de adsorção	34
Tabela 6 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários corantes ácidos	43
Tabela 7 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários corantes básicos	44
Tabela 8 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários tipos de corantes (exceto os ácidos e os básicos).	44
Tabela 9 – Resultados finais divulgados.	48
Tabela 10 – Faixa de distribuição da argila.	49
Tabela 11 – Características da argila in-natura e calcinada.	49
Tabela 12 – Resultados de pH e concentração da solução para 28 g de argila no leito fixo.	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETAD – Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry.

LD₅₀ – dose letal para matar 50 % da população.

pH – potencial de Hidrogênio.

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio.

DQO – Demanda Química de Oxigênio.

ΔG°_{ads} – variação da energia livre de Gibbs na adsorção.

ΔH°_{ads} – variação da entalpia na adsorção.

ΔS°_{ads} – variação da entropia na adsorção.

q_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida [mg/g].

q_{max} – capacidade máxima do adsorvente [mg/g].

K – constante do equilíbrio de adsorção (constante de Langmuir) [L/g].

C_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase aquosa [mg/L].

K_F – constante do equilíbrio de adsorção (constante de Freundlich) [L/g].

$1/n$ – fator de heterogeneidade.

C_s – concentração de saturação de um soluto [mg/L].

Kb – constante relacionada à energia de ativação com a superfície.

Q – capacidade máxima de adsorção do soluto na formação da monocamada [mg/g].

AC – Activated Carbon (Carbono Ativado).

C_a – concentração de alimentação.

C_d – concentração de saída.

T_U – tempo de utilização da capacidade útil do leito.

t_{Bp} – tempo de ruptura.

t_E – tempo de exaustão.

t_{St} – tempo estequiométrico.

H_t – altura total do leito.

H_b – altura do leito usada até o ponto de ruptura.

H_{UNB} – altura não utilizada do leito.

η – eficiência do leito.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Problema Ecológico – Coloração dos efluentes	13
1.2 Principal Fonte de Poluição	14
1.3 Técnicas de Tratamento	16
1.4 Objetivos da Pesquisa	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Caracterização Físico-Química dos Efluentes Têxteis	17
2.2 Corantes e Pigmentos	19
2.2.1 Pigmentos	19
2.2.2 Corantes	21
2.2.2.1 Classificação	21
2.2.2.1.1 Corantes Ácidos	21
2.2.2.1.2 Corantes Básicos	22
2.2.2.1.3 Corantes Diretos	22
2.2.2.1.4 Corantes Dispersivos	22
2.2.2.1.5 Corantes Reativos	23
2.2.2.1.6 Corantes Pré-Metalizados	23
2.2.2.1.7 Corantes Sulfúricos	23
2.2.2.1.8 Corantes à Cuba	24
2.2.2.1.9 Corantes Azóicos	24
2.3 Fibras Têxteis	26
2.3.1 Fixação do Corante	28
2.3.1.1 Ligações Iônicas	28
2.3.1.2 Forças de Van der Waals	28
2.3.1.3 Pontes de Hidrogênio	28
2.3.1.4 Ligações Covalentes	29
3. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	30
3.1 Sedimentação	30
3.2 Filtração	30
3.3 Biodegradação	30
3.4 Coagulação / Flocculação	30
3.5 Ozonização	31
3.6 Fotocatálise Heterogênea	31

3.7 Adsorção	31
4. ADSORÇÃO	32
4.1 Considerações Gerais	32
4.2 Conceitos Fundamentais	33
4.3 Adsorção Física e Adsorção Química	33
4.4 Isoterma de Adsorção	35
4.5 Processo de Adsorção	37
4.5.1 Perda de Carga no Leito	37
4.5.2 Entupimento do Leito	37
4.5.3 Caminhos Preferenciais	37
5. ANÁLISE DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO	39
5.1 Conceito	39
5.2 Adsorventes de Baixo Custo	42
5.3 Reflexão entre Adsorventes de Baixo Custo e a Relação Custo / Benefício	45
6. ESTUDO DE CASO	46
6.1 Estudo de Caso 1	46
6.1.1 Metodologia do experimento	46
6.1.2 Resultados e Conclusões	47
6.2 Estudo de Caso 2	48
6.2.1 Metodologia do experimento	48
6.2.2 Resultados e Conclusões	50
7. CONCLUSÃO	52
8. REFERÊNCIAS	53

1. INTRODUÇÃO

1.1. Problema Ecológico – Coloração dos efluentes.

O desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorridos nas últimas décadas vêm aumentando significativamente a quantidade e diversidade de resíduos. A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas desses compostos. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo. Segundo dados da Associação Brasileira de Química (Abiquim), de 2008, o volume de importações chegou a 196 mil toneladas, aumento de 14% em relação a 2007. Essas importações somaram US\$ 657,8 milhões, 22% acima do ano anterior. As exportações recuaram 4%, somando 78,4 mil toneladas. Em valor, as exportações aumentaram 5%, atingindo US\$ 170,4 milhões. O déficit na balança comercial do segmento chegou a US\$ 487,4 milhões.

Do ponto de vista ambiental, as atividades da indústria têxtil têm sido considerada de grande impacto, tendo em vista a descarga de grandes volumes de rejeitos. Estima-se que pelo menos 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras (VAZOLLER, 2002).

Assim, caso não sejam tratados adequadamente antes de serem lançados no meio ambiente, alguns estudos mostram que os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil podem modificar o ecossistema ou atingir a saúde da população devido à intensa coloração.

Uma associação internacional ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry) foi criada desde 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio-ambiente. A ETAD tem realizado grande esforço para fiscalizar a fabricação mundial de corantes sintéticos. Os riscos toxicológicos e ecológicos dos corantes são baseados principalmente na avaliação que envolve o grau de estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício. Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias.

O efeito tóxico de corantes tem sido estudado e em geral, os corantes não apresentaram toxicidade aguda na maioria dos testes. Os grupos mais tóxicos foram os

básicos e diazo diretos. De 4.461 corantes testado somente 44 (~1%) tiveram LD₅₀ (dose letal para matar 50 % da população) menor que 250 mg/Kg, enquanto 314 (~7%) tiveram LD₅₀ entre 250 e 2.000 mg/Kg e 434 (~9,7%) tiveram LD₅₀ entre 2.000 e 5.000 mg/Kg. Cerca de 3.669 tiveram LD₅₀ maiores que 5.000 mg/Kg. Porém não se sabe o efeito destas substâncias a longo prazo e estudo indica que muitas são carcinogênicas ou mutagênicas (FILHO *et al.*, 2007).

A descoloração de efluentes têxteis tem sido alvo de grandes atenções nos últimos tempos, não só pela toxicidade que estes efluentes poderão possuir, mas principalmente por serem bastante visíveis. Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, esses rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno (VAZOLLER, 2002). E também se sabe que os produtos gerados pela degradação de grande parte dos corantes nesses ambientes podem ser ainda mais nocivos que os próprios corantes.

A informação disponível sobre a toxicidade e o risco dos corantes sintéticos e o impacto dos rejeitos na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos é muito pouco difundida, apesar da grande quantidade de resíduos gerada pela indústria em todo o mundo.

1.2. Principal Fonte de Poluição.

Atualmente os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido ao grande crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Estes fatores podem ser observados através de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes desafios à sociedade moderna. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem, através de princípios como *consumidor pagador* e *poluidor pagador* recentemente incorporados em nossa legislação.

As indústrias têxteis são responsáveis pela geração de grande quantidade de resíduos com baixos níveis de degradação, devido a seu grande parque industrial instalado gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Com respeito à produção e ao número de

trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo, e todas as indústrias se caracterizam por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (SANIN, 1997).

A importância dos corantes para a civilização humana é evidente e bem documentada. Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados nas indústrias têxtil, gráfica e fotográfica e também como aditivos em derivados de petróleo. Aproximadamente 10.000 diferentes corantes e pigmentos são usados industrialmente, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 toneladas no mundo e 26.500 toneladas somente no Brasil (GUARATINI E ZANONI, 2000).

A coloração forte é a característica mais notória do efluente têxtil. O problema da cor está associado aos corantes, especialmente aos corantes solúveis em água.

A presença de corantes nos efluentes deve-se a perdas na fixação durante o tingimento e lavagem da fibra de tecido (poliamida, acrílico, etc.). A seguir, apresenta-se uma tabela comparativa entre tipos de corantes, fibras e graus de fixação.

Tabela 1 – Grau de fixação para diversas combinações corante/fibra.

Classe de corantes	Tipo de fibra	Grau de fixação (%)	Descarte no efluente (%)
Ácidos	Poliamida, lã e seda	89 – 95	5 – 20
Básicos	Acrílico	95 – 100	0 – 5
Diretos	Celulose	70 – 95	5 – 30
Dispersivos	Poliéster	90 – 100	0 – 10
Reativos	Celulose	50 – 90	10 – 50
Pré-Metalizados	Lã	90 – 98	2 – 10
Sulfúricos	Celulose	60 – 90	10 – 40
À cuba	Celulose	80 – 95	5 – 20

Fonte: O'NEIL, C. et al. Colour in Textile Effluents – Sources, Measurement, Discharge Courents and Simulation: A Review. *Journal of Chemical Tecnology and Biotechnology*, v.70, p. 1009-1018, 1999.

A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil. Sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, mas englobam diversas substâncias com grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade, estabilidade *etc.* que, por sua vez, requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação.

1.3. Técnicas de Tratamento.

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficiente. (KUNZ *et al.*, 2002).

Mesmo existindo diversas tecnologias eficientes para a remoção da coloração do efluente, algumas vezes os custos iniciais e de operação são tão altos que tornam o processo de tratamento inviável economicamente. No entanto, algumas outras tecnologias de baixo custo podem ser empregadas mesmo não obtendo uma eficácia equivalente ao processo mais oneroso e, normalmente, sendo necessário integrá-las a processos mais completos e complexos. Assim, o foco da pesquisa foi à utilização viável de métodos e componentes mais econômicos.

Esta é um dos processos físicos mais eficazes para a descoloração e tratamentos dos efluentes têxteis. O material convencionalmente utilizado na adsorção é o carvão ativado. Todavia, mesmo sendo eficaz, este apresenta um custo muito elevado e, por tal motivo, muitas pesquisas são realizadas no intuito de consolidar o uso de materiais alternativos. Embora estes sejam menos eficientes, o seu baixo custo justifica a utilização.

Entre os materiais alternativos encontrados estão os subprodutos agrícolas e florestais e de origem animal como: turfa, maçaroca de milho, bagaço de cana de açúcar, farelo de trigo, germe de arroz, casca de amendoim, casca de arvores, biomassa, quitina (quitosana), pêlo de porco hidrolisado, *etc* (MICHELSEN *et al.*, 1992).

1.4. Objetivo da pesquisa

Este trabalho teve como principal objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre os diversos métodos não convencionais de adsorção e descoloração dos efluentes têxteis através de adsorventes de baixo custo, destacando mais capacidades máximas de adsorção e seus parâmetros de adsorção. Pretendendo assim, aprimorar a tecnologia de tratamento de efluentes têxteis que necessita de um processo eficaz, grande e economicamente viável para a implantação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Caracterização Físico-Química dos Efluentes Têxteis

Uma das características mais prejudiciais da indústria têxtil é o elevado consumo de água, fazendo com que esse segmento ocupe o 4º lugar mundial de indústrias com alto potencial poluidor. O maior consumo de água e, conseqüentemente, maior geração de efluentes está nas etapas de lavagem, alvejamento, tingimento e acabamento. A carga de poluente presente nesse efluente está diretamente relacionada com a fibra do tecido cru. Além dos corantes, pigmentos e produtos auxiliares, o efluente têxtil apresenta grande quantidade de outros compostos, fazendo com que este tipo de efluente apresente toxicidade à vida aquática, pois diminuem o oxigênio dissolvido e modificam as propriedades e características físicas dos cursos da água (GUERREIRO, 2006).

O pH, que varia entre o ácido e o alcalino, a turbidez e a coloração do efluente dependem do tipo de corante utilizado. Os efluentes apresentam altos valores de sólidos totais e temperaturas acima de 30 °C. O volume de água usado é grande e varia dependendo do tecido utilizado (BRAILE e CAVALCANTY, 1993). A industrialização tem acarretado um aumento considerável na produção de contaminantes, em geral tóxicos e persistentes no meio ambiente. Estima-se que 90 % dos poluentes destas fábricas sejam de produtos químicos (BALAN, 1999).

A caracterização dos efluentes é extremamente complexa devido à grande variabilidade das substâncias presentes. Assim, para cada tipo de efluente de um processo, necessita-se de um tratamento ou mais tratamentos específicos para ajustar sua composição às especificações exigidas.

Assim, um dos problemas da sociedade tem sido a contaminação de recursos naturais por efluentes do setor têxtil devido às grandes instalações e, conseqüentemente, ao grande volume de resíduo gerado. A tabela 2 traz uma série de alterações que geram danos encontrados nos efluentes incluindo suas origens e os impactos ambientais que estes geram.

Tabela 2 – Poluentes encontrados nos efluentes, Origens e Impactos Ambientais.

POLUENTE	CAUSAS DA POLUIÇÃO	ORIGENS DOS POLUENTES	IMPACTOS AMBIENTAIS
Cor	Cor natural das matérias brutas.	Tingimento, lavagem de peles.	Cenário ruim, obstrução do metabolismo de vidas aquáticas.
pH	Álcalis (NaOH, NH ₄ OH).	Mercerização.	pH alto, espumas, morte de microorganismos.
DBO	Amido, acetato, <i>etc.</i>	Desengomagem, tingimento.	Diminui abastecimento público, morte de microorganismo, menor utilização da água.
DQO Inorgânico	Compostos de zinco, Na ₂ S ₂ O ₄ .	Redução do índigo, desengomagem, impressão.	Consumo rápido de oxigênio dissolvido, apodrecimento rápido.
DQO Orgânico	Ácidos orgânicos, óleos e graxas, solventes, amido, corante, agente ativo interfacial, resina, aldeído, tanino.	Tingimento, amaciamento, solubilização de corante, desengomagem, tanino, processos ácidos, acabamento, <i>etc.</i>	Consumo de oxigênio dissolvido, criação de odores, aceleração da eutrofização.
Nitrogênio/Fosfato	Amônia, aminas, ácido fosfórico, auxiliar de tingimento.	Descoloração, neutralização, amaciamento.	Eutrofização de áreas aquáticas, excesso de nitrogênio.
Substâncias Nocivas Inorgânicas	Dicromato, cobre, estanho disponível.	Tingimento oxidativo, fixador de corante, acabamento.	Tóxico (ação nociva direta, obstrução de tratamento do efluente).
Substâncias Nocivas Orgânicas	Formol, fenol, aminoácido, corante, agente ativo interfacial.	Processos formais, processando resinas, tingimento, acabamento.	Espumas tóxicas.
Odor ofensivo (Enxofre)	H ₂ S, mercaptano.	Corantes sulfúricos	Corrosão de metais, acidente de trabalho, desmaios.
Outros odores ofensivos	Aminoácido, cloro, ácido orgânico, amônia.	Tingimento, descoloração, branqueamento.	
Resíduos	Amido, todos os sólidos suspensos.	Engomagem, desengomagem, tratamento de efluente.	Odor ofensivo, emissão, ocupação da terra.

Fonte: SANTOS, E.O.; **Caracterização, Biodegradabilidade e Tratabilidade do Efluente de uma Lavanderia Industrial**. 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

2.2. Corantes e Pigmentos

É importante fazer a distinção entre corantes e pigmentos. Devido às características visuais parecidas entre os mesmos há sempre muita confusão entre o que é corante e o que é pigmento.

Mais estritamente, se define *pigmento* um particulado sólido, orgânico ou inorgânico, branco, preto, colorido ou fluorescente, que seja insolúvel no substrato no qual venha a ser incorporado e que não reaja quimicamente ou fisicamente com este (LEWIS, 1988). Ao contrário do que acontece com os corantes, as quais são solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas, o pigmento fornece a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido (BONDIOLI *et al*, 1998).

A abordagem deste trabalho será realizada para os corantes que são, na grande maioria, os principais compostos nos efluentes das indústrias têxteis. A seguir, segue uma caracterização rápida sobre pigmentos.

2.2.1. Pigmentos

A classificação dos pigmentos pode ser separada de acordo com:

- A origem;
- A cor;
- A constituição química;
- O método de preparação;
- A aplicação;

Todavia, a classificação basicamente é aquela que divide os pigmentos em dois grupos bastante gerais:

- Pigmentos orgânicos;
- Pigmentos inorgânicos;

Cada grupo pode por sua vez ser subdividido em pigmentos *naturais*, encontrados na natureza, e *sintéticos*, produzidos através de processos físico-químicos. Ambos os grupos são de grande e crescente importância econômica. Qualquer que seja o emprego tais pigmentos são concorrentes de mercado consumidor. Entretanto, as propriedades gerais, que são muito diferentes entre os grupos, sugerem o emprego de um ou de outro em situações bem definidas.

Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de tons muito brilhantes e pelo elevado poder de coloração. Por outro lado, os pigmentos inorgânicos apresentam sobre tudo uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o ambiente.

Os pigmentos utilizados em aplicações cerâmicas são de natureza predominantemente inorgânica. Entre os possíveis métodos de classificação dos pigmentos inorgânicos, historicamente utilizados, mas não completamente satisfatórios, é a subdivisão dos pigmentos inorgânicos em naturais e sintéticos.

Os pigmentos naturais são aqueles encontrados na natureza e por um período muito longo estes foram os únicos pigmentos conhecidos e utilizados. Estes são por vezes denominados pigmentos minerais, já que muitos minerais podem ser usados como fonte de matéria-prima na produção de pigmentos ou usados diretamente como tais (DANA, 1978).

Dentre as matérias primas minerais que podem ser empregadas como pigmentos, destacam-se os óxidos de ferro, manganita, cromita, o quartzo, o feldspato, monazita, zirconita, titânia e micas (moscovita e biotita), entre outras (NINA, 1999). A tabela 3, a seguir, mostra a composição química e cores apresentadas por alguns dos óxidos naturais mais utilizados como pigmentos.

Tabela 3 – Produtos mais comuns à base de óxidos.

Cor	Componente	Fórmula	Variações de Cor
Vermelho	Óxido de Ferro III	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Amarelo – Azul
Amarelo	Hidróxido de Ferro	$\alpha - \text{FeOOH}$	Verde – Vermelho
Preto	Óxido de Ferro II e III	Fe_3O_4	Azul – Vermelho
Marrom	Óxido de Ferro	Misturas	-----
Verde	Óxido de Cromo	Cr_2O_3	Azul – Amarelo
Azul	Óxido de Cobalto	$\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$	Vermelho – Verde

Fonte: CASQUEIRAS, R.G.; SANTOS, S.F.; **Série Rochas e Minerais Industriais – Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. 2008. Pag. 19. Projeto desenvolvido no CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.

Os pigmentos sintéticos se diferenciam dos naturais já que são preparados pelo homem mediante procedimentos químicos. O método mais utilizado industrialmente prevê a calcinação dos precursores que contêm elementos de transição. Neste caso, a reação, que ocorre no estado sólido, prevê a utilização de diferentes tipos e quantidades de mineralizadores (até 10% em peso) com o objetivo de diminuir as temperaturas de síntese, que variam dos 500 aos 1400 °C conforme o sistema considerado.

Os pigmentos inorgânicos sintéticos apresentam as seguintes características:

- Elevado grau de pureza química e uniformidade;
- Formulações que originam colorações dificilmente obteníveis com pigmentos inorgânicos naturais;
- Maior estabilidade térmica e química o que permite a coloração de materiais obtidos a elevadas temperaturas;
- Maior custo que os pigmentos naturais.

2.2.2. Corantes

Como já mencionado, corantes são substâncias coloridas que formam soluções em um solvente (Adaptado de BONDIOLI *et al*, 1998). Mas, além disso, os corantes são formados por duas partes ou constituintes, o *cromógeno* (grupo aromático que contém um cromóforo portador da cor) e o *auxocromo* (grupos auxiliares formadores de sais e radicais solubilizantes).

Em 1876, OTTO WITT propôs que os corantes continham dois tipos de grupos responsáveis por sua cor, os grupos *cromóforos* e *auxocromos*.

- Os cromóforos seriam os grupos de átomos responsáveis por conferir a cor;
- Os auxocromos seriam substituintes polares que constituiriam grupos formadores de sais que aumentariam ou melhorariam essa cor;

Mais tarde, a teoria de WITT foi refinada, quando se descobriu que os cromóforos são normalmente grupos aceitadores de elétrons e os auxocromos, doadores de elétrons. Descobriu-se, também, que auxocromos e cromóforos são ligados entre si por um sistema conjugado.

2.2.2.1. Classificação

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Assim, descreve-se a seguir uma classificação dos principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação.

2.2.2.1.1. Corantes Ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$). Estes grupos substituintes ionizáveis

tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (por exemplo, lã, seda) e em fibras de poliamida sintética.

No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, *etc.*) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

2.2.2.1.2. Corantes Básicos

São solúveis em soluções aquosas aciduladas e a cor é produzida pela presença do grupo amino (-NH₂). São capazes de colorir a lã, o acrílico, a seda, o algodão, entre outros. Apenas o corante *barbeína* (C. I. natural yellow 18) é conhecido como corante básico natural, porém os primeiros corantes a serem sintetizados tais como a *malveína* eram básicos.

2.2.2.1.3. Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir algodão, papel, couro e nylon. São corantes aniônicos solúveis em água e quando são usados em solução com eletrólitos, apresentam uma alta afinidade por fibras celulósicas. A afinidade aumenta também pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e *etc.*) ou pré-transformados em complexos metálicos.

Nas últimas décadas as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corantes. A grande vantagem desta classe é o alto grau de exaustão durante a aplicação e consequente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeito.

2.2.2.1.4. Corantes Dispersivos

Constituem uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de

solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido e influencia diretamente o processo e a qualidade da tintura.

Usualmente o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

2.2.2.1.5. Corantes Reativos

São corantes contendo um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente. São geralmente usados em algodão ou em outras fibras celulósicas, porém também é usado em menor extensão na lã e no nylon.

Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.

Este grupo de corantes apresenta como característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade.

2.2.2.1.6. Corantes Pré- Metalizados

Estes corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila a posição *orto* em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos e são úteis principalmente para tintura de fibras protéicas e poliamida.

Neste tipo de tintura, explora-se a capacidade de interações entre o metal e os agrupamentos funcionais portadores de pares de elétrons livres, como aqueles presentes nas fibras protéicas. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo: corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.

2.2.2.1.7. Corantes Sulfúricos

É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditionito de sódio ($Na_2S_2O_4$) que lhes confere a forma solúvel, são re-oxidados subseqüentemente sobre a fibra pelo contato com ar.

Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores: preta, verde oliva, azul marinho, marrom, apresentando boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.

2.2.2.1.8. Corantes à Cuba

É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. Eles são aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, *etc.*, regenera a forma original do corante sobre a fibra.

Neste tipo de corante, o grupo carbonila pode estar situado no grupo etilênico ou em subunidades alicíclicas, onde:

- $n = 1$ – índigo;
- $n = 2$ – antraquinona;
- $n = 4$ – pirantrona;
- entre outros.

A maior aplicação deste tipo de corante tem sido a tintura de algodão, embora devido às suas excelentes propriedades de fixação, outros materiais também têm sido utilizados. No entanto, como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo desta classe de corantes tem sido bastante alto.

2.2.2.1.9. Corantes Azóicos

São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (por exemplo, naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio ($+N_2R$) provoca uma

reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.

O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

2.3. Fibras Têxteis

As fibras podem ser encontradas na natureza (o algodão, o linho, a seda e a lã) ou produzidas industrialmente. Estas são constituídas por dois grandes grupos, o das fibras artificiais e o das fibras sintéticas.

A matéria-prima para a fabricação das fibras artificiais resulta da indústria de celulose (papel), que dá origem às fibras de origem celulósica, como por exemplo, a viscose, acetato, *etc.* Para as fibras sintéticas, a matéria-prima vem da indústria petroquímica, que a partir da nafta extraída do petróleo e do gás natural, gera diversos produtos, por exemplo, o etilenoglicol, o ácido tereftálico, o dimetiltereftalato, o acrilonitrilo, a adiponitrila, a caprolactama, *etc.*, que vão dar origem às fibras sintéticas, como por exemplo, o poliéster, a poliamida, as acrílicas, o elastano, *etc.*

O surgimento das fibras químicas e o desenvolvimento tecnológico a elas relacionado têm influenciado toda a cadeia produtiva têxtil de forma cada vez mais marcante. A pesquisa científica e o desenvolvimento tecnológico foram fundamentais para o surgimento das fibras químicas que proporcionaram vantagem competitiva no mercado. Como exemplo, pode-se citar entre as patentes obtidas a do *nylon* (1939) e a do *poliéster* (1953).

A indústria têxtil, objetivando a competitividade no mercado, investiu muito no desenvolvimento de fibras químicas, favorecendo assim a expansão mundial de empresas que processem esse material.

A tabela 4 a seguir mostra os principais motivos para as fibras químicas serem fortes concorrentes das fibras naturais.

Tabela 4 – Algumas características de fibras químicas artificiais e sintéticas.

FIBRAS ARTIFICIAIS	
<i>Rayom Acetato</i>	Consumo reduzido em aplicações têxteis. Apresenta problemas para o tingimento. Sua utilidade mais importante é em filtros de cigarros, cetins e material de estofamento.
<i>Rayom Viscose</i>	Possui características de absorção de umidade, resistência à tração, toque suave e macio, e caimento semelhante ao algodão. Pode ser utilizada pura ou em combinação com outras fibras, nas mais diferentes proporções e tipos de mistura, fazendo parte de tecidos planos, malhas, cama, mesa, banho, bordados e linhas. No entanto, sua produção tem alto custo ambiental, o que constitui um problema para seu futuro.
FIBRAS SINTÉTICAS	
<i>Poliéster</i>	É a fibra sintética de maior consumo no setor têxtil. É utilizada pura ou em mistura com algodão, <i>viscose</i> , <i>nylon</i> , linho ou lã, sempre em proporções variadas. Possui características impermeabilizantes e de isolamento térmico, sendo não alergênica e resistente à tração. É a mais barata das fibras têxteis, químicas ou naturais.
<i>Polipropileno</i>	Sua resistência à umidade, elevada inércia química, leveza, resistência à abrasão e a ação de mofos e bactérias, torna-o ideal para a produção de sacarias, forrações de interiores e exteriores, e na fabricação de feltros. Não é uma fibra importante para a indústria têxtil de vestuário e uso doméstico.
<i>Nylon (ou Poliamida)</i>	A mais nobre das fibras sintéticas, apresenta elevada resistência mecânica (que a torna adequada para fabricação de dispositivos de segurança como pára-quedas, cintos de segurança para veículos, etc.), baixa absorção de umidade e boa aceitação de acabamentos têxteis.
<i>Acrílico</i>	Embora seja a menos consumida das fibras químicas têxteis, o acrílico é o melhor substituto da lã por ser um bom isolante térmico. É leve, muito resistente à ação dos raios solares e aos agentes químicos, não amassa e seca rapidamente.
<i>Elastanos</i>	Sua função específica é conferir elasticidade aos tecidos convencionais, o que permite confeccionar peças de vestuário que aderem ao corpo, acompanhando as formas sem atrapalhar os movimentos.

FONTE: (Adaptado de FREIRE, *et al.*, 1997).

As fibras químicas começaram a ser produzidas no Brasil logo após sua invenção no exterior. Isto ocorreu em 1931, quando a Companhia Brasileira Rhodiaceta, que posteriormente viria tornar-se a Rhodia, iniciou a produção comercial do *acetato*, produção esta que foi favorecida pela abundância e baixo preço da matéria prima (linter de algodão), da mão-de-obra e baixo custo de energia elétrica. Por sua vez, as fibras sintéticas começaram a ser produzidas de forma irregular no Brasil, havendo um aumento de sua produção somente a partir da década de 60. No entanto, somente no final da década de 60 a produção de fibras sintéticas superou a de fibras artificiais (FREIRE, *et al.*, 1997).

2.3.1. Fixação do corante.

A forma de fixação das moléculas do corante nas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente quatro tipos de interações: *Ligações Iônicas*; *Pontes de Hidrogênio*; *Forças de Van der Waals* e *Ligações covalentes*.

2.3.1.1. Ligações Iônicas

São tingimentos baseados em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida. Método pelo qual o corante é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir.

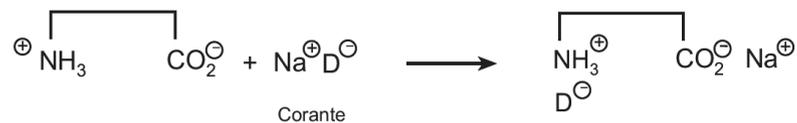


Figura 1 – Exemplo de interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).

2.3.1.2. Forças de Van der Waals

São tingimentos baseados na interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.

2.3.1.3. Pontes de Hidrogênio

São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.

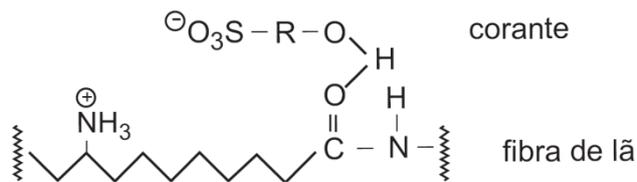


Figura 2 – Interação através de Pontes de Hidrogênio entre o corante sulfonado e os grupos carboxila da fibra da lã (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).

2.3.1.4. Ligações Covalentes

São provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo um grupo reativo (eletrofílico) com resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

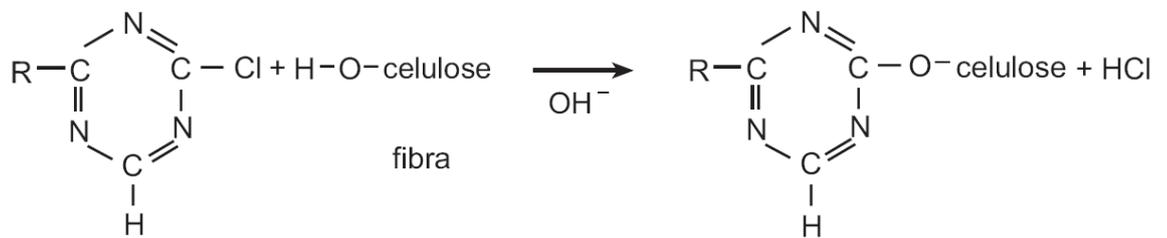


Figura 3 – Interação através de Ligações Covalentes entre o corante contendo grupos reativos (triazina) e os grupos hidroxila da celulose da fibra de algodão (Adaptado de GUARATINI E ZANONI, 2000).

3. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Devido a sua grande diversidade em quantidades e variedades de compostos, os efluentes têxteis são de difícil tratamento. Sendo necessário, muitas vezes, mais de um tipo de tratamento para o efluente.

Entre os tipos de tratamento de efluentes pode-se citar:

3.1. Sedimentação

É a forma básica de tratamento primário, utilizado na maioria das indústrias e instalações de tratamento de água. Existem várias opções disponíveis para melhorar o processo de sedimentação de partículas em suspensão, incluindo floculantes químicos, bacias de sedimentação e clarificadores (GUPTA, 2009).

3.2. Filtração

As tecnologias de ultrafiltração e nanofiltração são técnicas eficazes para remoção da coloração dos efluentes têxteis. Contudo, as moléculas dos corantes causam entupimento dos poros da membrana e, por isso, esses métodos têm uso limitado na indústria. As principais desvantagens são as altas pressões de trabalho, o alto consumo de energia, o custo na manutenção ou reposição das membranas de separação.

3.3. Biodegradação

Utilização de microrganismos que degradem poluentes através do seu metabolismo. O processo pode ser aeróbio (na presença de oxigênio), anaeróbio (sem oxigênio) ou uma combinação dos dois processos. Na prática, sabe-se que a seleção de microrganismo, capazes de degradar efluentes têxteis, é muito difícil principalmente em função da diversidade, concentração e composição de espécies químicas presentes.

3.4. Coagulação / Floculação

O tratamento físico-químico através de coagulação / floculação é uma das formas eficazes para remover a cor. O processo envolve a adição de agentes, como os íons de alumínio (Al^{3+}), de cálcio (Ca^{2+}) ou de ferro (Fe^{3+}), para o corante do efluente flocular. Às vezes uma combinação de dois ou mais tipos de tratamento ocorre para melhorar o processo. Geralmente, o processo é economicamente viável, mas às vezes torna-se caro devido ao custo

dos produtos químicos e a principal desvantagem do processo é que ao final sobra uma grande quantidade de lama concentrada.

3.5. Ozonização

O processo de ozonização tem sido muito usado ultimamente para tratamento dos efluentes pelo seu potencial de oxidação. O ozônio (O_3) reage facilmente com um grande número de corantes (HASSEMER & SEMS, 2002). No entanto, um inconveniente muitas vezes encontrado nos estudos de degradação com ozônio refere-se ao aumento da toxicidade de alguns intermediários de reação o que torna necessário o acompanhamento do processo através de testes de toxicidade

3.6. Fotocatálise Heterogênea

O processo consiste em promover a exposição dos corantes nos efluentes à luz ultravioleta na presença de um semicondutor, como TiO_2 . Essa situação cria uma excitação de um elétron da banda de valência do catalisador e, por meio de uma série de reações, resulta na formação de radicais hidroxila (OH^\cdot). Estes têm alto potencial oxidativo e, portanto, podem atacar estruturas mais orgânicas, provocando a oxidação (KUNZ *et al.*, 2002). Mesmo que a fotocatálise heterogênea apresenta uma elevada eficiência em degradar várias substâncias mineralizando-as, existem vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado bastante a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala. Dentre as mais importantes limitações contam-se:

- a) Necessidade de fontes artificiais de radiação.
- b) Dificuldades na penetração da radiação no meio de reação.
- c) Dificuldades na separação dos fotocatalisadores.
- d) Dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala.

3.7. Adsorção

A adsorção caracteriza-se por ser um fenômeno no qual uma substância é extraída de uma fase e concentrada na superfície de uma segunda fase, sendo apropriadamente denominada como um fenômeno de superfície, envolvendo a acumulação ou concentração de substâncias na superfície interfacial ou fronteira de fases. O processo pode ocorrer na interface de duas fases, sejam elas líquido-líquido, gás-líquido ou líquido-sólido (MORAIS, 1996).

4. ADSORÇÃO

4.1. Considerações Gerais

Na adsorção de uma solução por um sólido há a ação de forças intermoleculares de atração entre as moléculas do sólido adsorvente e a substância adsorvida. Entre a superfície do sólido e o soluto estabelece-se uma combinação seletiva.

Denomina-se que o *adsorvente* é a fase sólida onde ocorre o fenômeno da adsorção, o *adsorvivo* é a substância ou mistura na fase fluida em contato com o adsorvente capaz de ser adsorvida e o *adsorvato* (ou *adsorbato*) é o material retido pelo adsorvente na fase adsorvida. Ilustrando, tem-se a figura 5 a seguir.

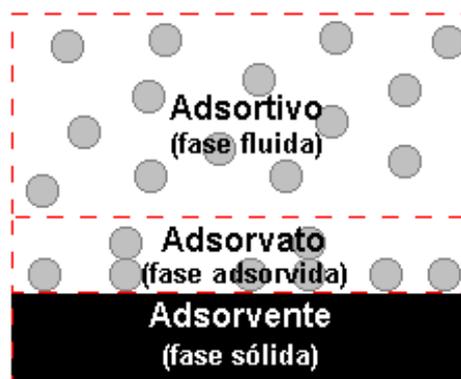


Figura 4 – Terminologia da adsorção (Adaptado de VIEIRA, 2008).

Em muitas situações, a adsorção ocorre em sistemas que contenham mais de um tipo de componente (mais de um tipo de adsorvato). Nessas situações, diz-se que é uma adsorção multicomponente. Nos casos em que apenas exista um tipo de componente, denomina-se de adsorção monocomponente. A figura 6 a seguir ilustra as duas situações.

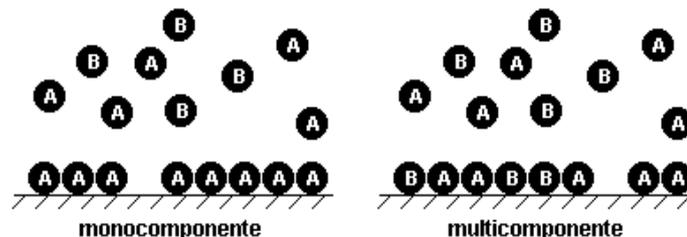


Figura 5 – Adsorções mono e multicomponente (Adaptado de VIEIRA, 2008).

A partir de técnicas analíticas, é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido através da concentração do adsorvato que permanece na solução após a adsorção.

Estes estudos são feitos à temperatura constante, e os resultados, mostram a quantidade de material adsorvido em mol ou miligramas de adsorvato por grama de adsorvente, em função

da sua concentração de equilíbrio. Essa relação é conhecida como isoterma de adsorção e são ferramentas bastante úteis para descrever a capacidade de adsorção e também na construção de modelos para a análise e descrição dos sistemas envolvidos, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretação termodinâmica como o calor de adsorção (MACEDO, 1988).

4.2. Conceitos Fundamentais

O processo da adsorção de átomos e ou moléculas em interfaces sólidas é de relevada importância em sistemas coloidais. Na colisão de uma molécula com uma superfície podem ocorrer vários fenômenos, porém, se há perda de energia no processo, a molécula pode se ligar à superfície com forças de intensidade e natureza variáveis, o que depende do tipo de átomos ou espécies envolvidas (COULSON e RICHARDSON, 1996).

Considerando o sistema solvente/sólido/soluto, a adsorção pelo sólido do soluto contido na fase fluida resulta de uma de duas propriedades características desse sistema ou da combinação das duas. As forças atuantes são: *repulsão entre o soluto e o solvente* e a *afinidade específica entre o soluto e sólido*. Para a maioria dos sistemas, a combinação destas duas forças será responsável pelos resultados da adsorção.

4.3. Adsorção Física e Adsorção Química

A medida da entalpia de adsorção é o principal ensaio para distinguir se um processo é de adsorção física ou química, e podemos ainda dizer que as adsorções química e física podem ocorrer simultaneamente, na qual as camadas adsorvidas fisicamente são facilmente removíveis, enquanto que a quimissorção forma uma única camada de difícil remoção (CASTELLAN, 1986; BATTISTI, 2006).

Na adsorção química, também chamada de quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações covalentes e tendem a se acomodar em sítios que propiciem a máxima quantidade de soluto adsorvido. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser decomposta em virtude de força de valência dos átomos da superfície.

Devido à existência de fragmentos moleculares adsorvidos, isto corresponde, em parte, pela ação catalítica das superfícies sólidas. Essa adsorção química, exceto em casos especiais, é um processo exotérmico.

Um processo espontâneo, à temperatura e pressão constantes, possui $\Delta G < 0$. Uma vez que a liberdade de translação do adsorvato é reduzida na adsorção, a variação de entropia ($\Delta S^\circ_{\text{ads}}$) é negativa. Assim, para que $\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{ads}}$ seja negativo, é necessário que $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ seja espontâneo e exotérmico. Podem ocorrer exceções quando o adsorvato se dissocia e tem elevada mobilidade de translação na superfície. A quimissorção é caracterizada por formar uma adsorção de substâncias em monocamada.

Para a adsorção física, também chamada de fisissorção, há uma interação das forças de Van der Waals (interação de dispersão ou interação dipolo-dipolo) entre o adsorvato e o adsorvente. Tais interações são de curto alcance e fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação.

A medição da entalpia é feita pela determinação da elevação da temperatura de uma amostra cuja capacidade calorífica seja conhecida. Uma variação de entalpia nesta pequena faixa é insuficiente para romper as ligações químicas, e por isso uma molécula fisicamente adsorvida retém a sua identidade ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} \rightarrow 0$). A adsorção deste tipo é caracterizada como adsorção em multicamada.

A grande maioria dos fenômenos de adsorção são combinações entre estes tipos, ou seja, as várias forças que influenciam os diferentes tipos de adsorção muitas vezes interagem, concentrando um soluto em particular na interface. Assim, não é fácil a distinção entre a adsorção física e a adsorção química. A tabela 5 mostra resumidamente as características de cada tipo de adsorção.

Tabela 5 – Caracterização dos tipos de adsorção.

PARÂMETRO	ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
<i>Natureza da ligação</i>	Forças de Van der Waals	Interação eletrônica
<i>Superfície disponível</i>	Toda (não há especificação)	Centro Ativo (alta especificidade)
<i>Número de Camadas</i>	Múltiplas	Monocamada
<i>Zona de Temperatura</i>	Baixa	Geralmente Alta
<i>Calor de Adsorção</i>	Baixo	Alto
<i>Reversibilidade</i>	Reversível	Freqüentemente Irreversível
<i>Estequiometria</i>	Não	Não

Fonte: MORAIS, L.C.de P; **Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando Técnicas de Adsorção**. 1996. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ambiente) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1996.

4.4. Isotermas de Adsorção

São formadas pelo gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração de equilíbrio a uma temperatura constante. Através das isotermas de adsorção é possível comparar e determinar como diversos fatores influenciam o processo.

Entre estes tipos encontra-se a isoterma de Langmuir que se baseia no princípio de que o corante é adsorvido pela fibra em lugares específicos e que quando este lugar for ocupado por uma molécula de corante, este estará saturado e não é possível a adsorção de outra molécula no mesmo lugar. As isotermas de Langmuir são empregadas para uma superfície contendo um número finito de sítios idênticos, formando uma monocamada de adsorção.

A teoria de Langmuir (1916) fundamenta-se, originalmente, em estudos de adsorção na interface sólido/gás baseado em três hipóteses:

- a) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada;
- b) Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme;
- c) A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, pressupõe que não existem interações entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Langmuir assume que as moléculas de solvente e de soluto ocupam a mesma área quando adsorvidos na superfície do adsorvente, ocorrendo o equilíbrio dinâmico da adsorção entre as espécies adsorvidas. Implicando em uma estequiometria 1:1.

Admite-se, no entanto, que os centros de adsorção são todos iguais e que, portanto, a superfície do adsorvente tem características de homogeneidade em relação às energias envolvidas em cada adsorção e estas devem ser em torno de um valor médio, que será significativo quando a homogeneidade prevalecer.

A equação 1 representa a isoterma de Langmuir, conforme descrito abaixo.

$$q_e = \frac{q_{maxL} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

Onde:

- q_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida [mg/g].
- q_{max} – capacidade máxima do adsorvente [mg/g].

- K – constante do equilíbrio de adsorção (constante de Langmuir) [L/g].
- C_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase aquosa [mg/L].

Quando o sistema é uma solução em contato com uma superfície sólida, o estudo da adsorção na interface sólido/líquido também pode ser feito empregando a teoria de Langmuir. A isoterma de Langmuir é útil para descrever a adsorção em monocamada (adsorção química), mas falha para altas pressões quando uma segunda camada começa a se formar (adsorção física).

Existem outras isotermas de adsorção na literatura. A isoterma de Freundlich, ou de van Bemmelem, uma equação exponencial e foi obtida com análise de dados empíricos. Nela, admite-se uma adsorção infinita de um soluto sobre uma superfície e procura-se levar em conta a influência das interações soluto-soluto existentes na superfície.

A isoterma é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção. Ela corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (VEIT, 2008).

Nesse modelo de isoterma, pode-se prever a afinidade entre adsorvente e adsorvato, sendo empregadas para processos onde a adsorção do soluto alcança sua saturação em concentrações altas e o adsorvente possua mais de um sítio ativo.

A equação 2 representa a isoterma de Freundlich (PETERS E PAULA, 2004).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Onde:

- q_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase sólida [mg/g].
- C_e – concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida [mg/L].
- K_F – constante do equilíbrio de adsorção (constante de Freundlich) [L/g].
- $1/n$ – fator de heterogeneidade.

As grandezas das constantes n e K fornecem uma indicação da afinidade e capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorvato, respectivamente. Para $n > 1$ isoterma favorável e $n < 1$ isoterma desfavorável.

Outro tipo é a teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.). Esta é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior para a formação de duas ou mais camadas na superfície do adsorvente. Essa teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares aquelas envolvidas na liquefação, ou seja, forças de Van der Waals e que a adsorção física não está limitada a formação de uma monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas.

A equação 3 representa a teoria de B.E.T..

$$\frac{C}{(C_s - C) \cdot q} = \frac{1}{Kb \cdot Q} + \left(\frac{Kb - 1}{Kb \cdot Q} \right) \cdot \left(\frac{C}{C_s} \right)$$

Onde:

- C_s – concentração de saturação de um soluto [mg/L].
- Kb – constante relacionada à energia de ativação com a superfície.
- Q – capacidade máxima de adsorção do soluto na formação da monocamada [mg/g].

4.5. Processo de Adsorção

O processo de adsorção em escala industrial, e em especial colunas de leito fixo, surgiu na indústria petroquímica. É a mais natural de aplicação industrial para adsorção como processo de separação, e consiste em uma coluna (leito) recheada de partículas de adsorvente, a ser percolada pela mistura da qual se deseja extrair ou remover um ou mais componentes. A vantagem do leito fixo é sua simplicidade e o baixo custo de construção, contudo, a operação em leito fixo pode acarretar alguns empecilhos, como:

4.5.1. Perda de Carga no Leito

O fluxo do efluente é forçado devido a uma variação de pressão (ΔP) a fluir através de uma fase estacionária sólida (o adsorvente) para que ocorra a adsorção. Nesta etapa, a uma perda de carga é devida ao atrito do fluxo de fluido e o sólido.

4.5.2. Entupimento do Leito

Pode ocorrer a obstrução do leito e, assim, interrupção do tratamento para a manutenção. Além da parada para manutenção, pode ser necessária a troca do adsorvente no recheio do leito.

4.5.3. Caminhos Preferenciais

Ao contrario do entupimento, a formação de caminho preferências através do recheio do leito fixo diminui a capacidade de adsorção do adsorvente.

Os equipamentos utilizados para os experimentos de adsorção em leito lixo são basicamente uma coluna de leito fixo de adsorvente montada em um sistema contendo facilidades como bombas e vasos de alimentação para carga e dessorvente e controle de temperatura para a coluna. Um desenho esquemático deste sistema é apresentado na figura 6 (Adaptado de NEVES, 1995).

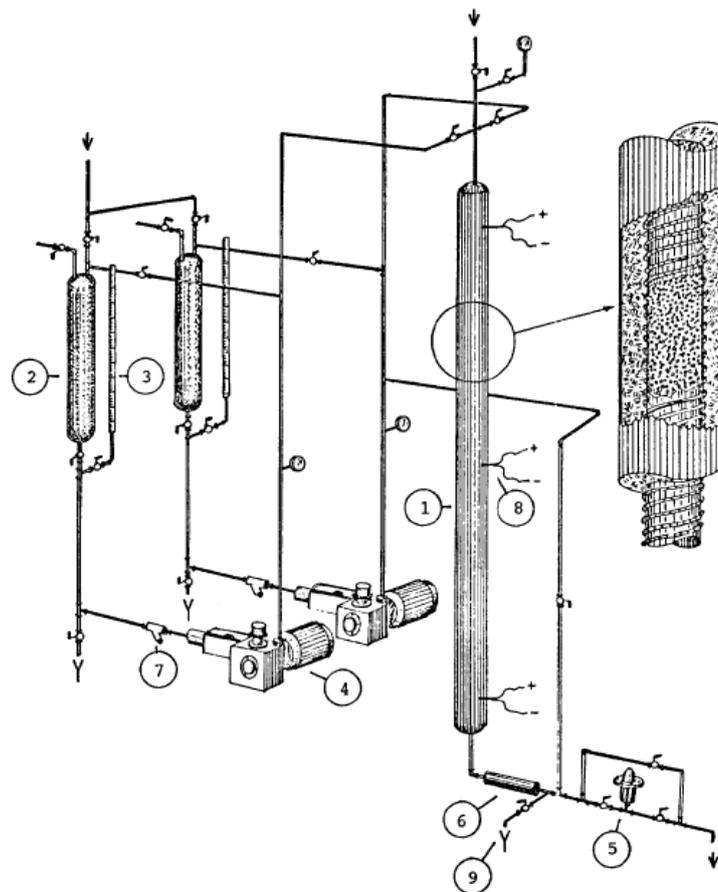


Figura 6 – Esquema de unidade de bancada de adsorção em leito fixo, com detalhe da coluna mostrando isolamento térmico e resistência de aquecimento (Adaptado de NEVES, 1995).

Legenda.

Número	Descrição	Número	Descrição
01	Coluna de Adsorção	06	Resfriador
02	Reservatório	07	Filtro
03	Medidor de Nível e de Vazão	08	Termopares
04	Bomba de Pistão	09	Válvula de Amostragem
05	Válvula Reguladora de Pressão		

5. ANÁLISE DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO

5.1. Conceito

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário. A representação gráfica desse modo de operação é a curva de ruptura, na qual se indica a concentração de adsorvato no efluente em função do tempo de processo (NEVES, 1995).

A metodologia experimental para determinar estas curvas consiste em colocar em fluir uma solução de concentração conhecida através de um leito com massa de adsorvente conhecido e monitorar a concentração do efluente após a saída da coluna.. A representação gráfica da capacidade de adsorção *versus* tempo tem-se a seguir na figura 7.

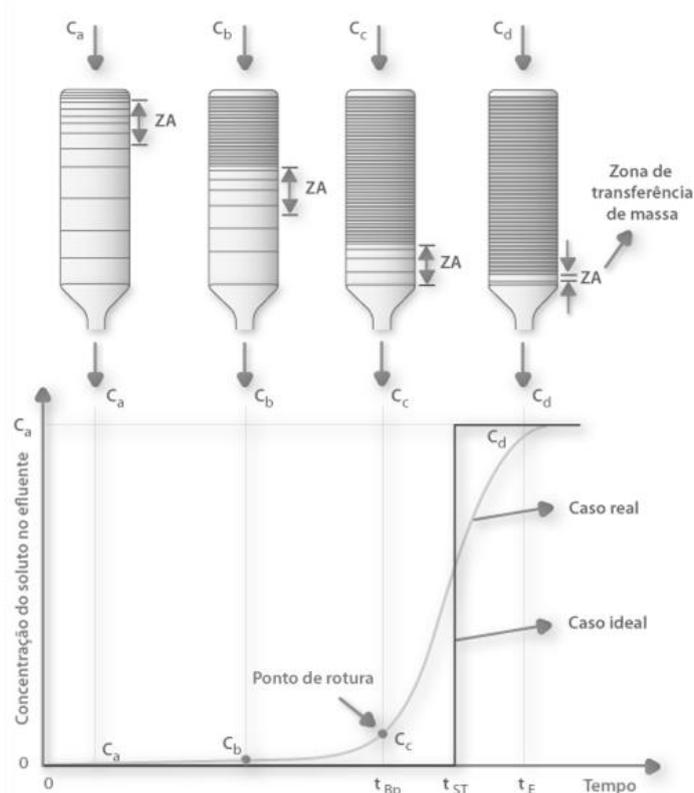


Figura 7 – Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo. (Adaptado do PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, <http://labvirtual.eq.uc.pt/>. Acessado em 20.11.2009).

Estas curvas são chamadas de *curvas de ruptura* e determinam qual a capacidade máxima de adsorção de um adsorvato por um adsorvente. Estas curvas são comuns ao estudo das propriedades de novos adsorventes, já que elas são que determinam a capacidade máxima de adsorção em função do tempo. Dependendo dessa relação, e do tipo de processo de adsorção a ser realizado, pode classificar o adsorvente em estudo como viável para o processo ou não.

Como visto na figura 7, a adsorção acontece na zona de transferência de massa que é relativamente estreita. Conforme a solução continua fluindo, esta zona de transferência de massa com forma de um “S” se move até o final da coluna. A concentração na saída continua sendo próxima de zero até que a zona de transferência de massa se aproxime da saída da coluna. Então, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar, atingindo-se a chamada concentração de ruptura (C_c). Depois de alcançar o tempo de ruptura, a concentração se eleva com grande rapidez até que a concentração C_d , na qual o leito não apresenta mais efetividade. A concentração no ponto de ruptura representa o máximo que se pode admitir de soluto na fase fluida efluente e em geral se aceita o valor de 5 % da concentração inicial (Adaptado de GEANKOPLIS, 1995).

Pelo o outro lado da coluna, tem-se também o ponto de saturação ou exaustão do leito onde a concentração C_d chega a atingir 95 % da concentração inicial do efluente bruto. Na situação ideal, isto é, na ausência de resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t = t_{st}$ (tempo estequiométrico) (Adaptado do PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS, Acessado em 20.11.2009).

A capacidade estequiométrica do leito, se este estiver em equilíbrio com a alimentação, é proporcional à área entre a curva e a linha em C_d é igual a concentração de alimentação C_a . Matematicamente, a área total obtida pela equação 4, representa a capacidade estequiométrica do leito.

$$t_E = \int_0^{\infty} \left(\frac{1 - C}{C_a} \right) dt$$

Onde:

- t_E – tempo correspondente à utilização da capacidade estequiométrica total do leito.

Todavia, para a capacidade útil do leito deve-se ter a área sobre a curva até o ponto de ruptura e é expressa pela equação 5.

$$t_U = \int_0^{t_{Bp}} \left(\frac{1 - C}{C_a} \right) dt$$

Onde:

- t_U – tempo correspondente à utilização da capacidade útil do leito, que é, normalmente, praticamente igual ao tempo de ruptura (t_{Bp}), em que a concentração do efluente chega ao máximo permitido.

A razão entre t_U/t_E é a fração da altura do leito utilizada até o ponto de ruptura. Denominando-se a altura total do leito de H_t e a altura de leito usada até o ponto de ruptura de H_b , pode-se escrever a seguinte relação, equação 6 (Adaptado de GEANKOPLIS, 1995).

$$H_b = \frac{t_U}{t_E} \cdot H_t$$

Observa-se, assim, que esta relação é válida quando há formação de perfil de padrão constante. A altura de leito não utilizada é denominada de H_{UNB} e é expressa pela equação 7. Ela representa a altura da zona de transferência de massa e depende da velocidade do fluido e independe da altura total da coluna, uma vez que tiver atingido o padrão constante.

$$H_{UNB} = \left(\frac{1 - t_U}{t_E} \right) \cdot H_t$$

Assim, pode-se estimar o valor de H_{UNB} em escala laboratorial ou piloto com o adsorvente desejado a um fluxo selecionado e, com este valor, calcular a altura de um leito industrial para atingir a capacidade útil requerida, H_b . Dessa forma, a altura do leito industrial é a soma da altura da zona de transferência de massa com a altura útil do leito, equação 8.

$$H_t = H_{UNB} + H_b$$

O raciocínio acima é válido se as condições da coluna laboratorial ou piloto foram semelhantes às condições que serão utilizadas na escala industrial. A coluna em pequena escala deve estar isolada para que seja similar a uma torre de grande diâmetro, que opera de forma adiabática. A velocidade mássica em ambas as unidades deverá ser a mesma. A altura do leito deve ser suficiente para que se atinja o perfil padrão constante, ao qual corresponde uma altura da zona de transferência de massa constante (Adaptado de GEANKOPLIS, 1995).

5.2. Adsorventes de Baixo Custo

Os sólidos adsorventes são geralmente usados na forma granular e variando o tamanho dos grânulos entre diâmetros de 12 nm e 50 μm . Conforme a aplicação a que se destinam, assim como as propriedades que deverão possuir (TREYBALL, 1980).

Este material deve possuir uma elevada seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada e de maneira econômica. Embora a maioria dos sólidos possa apresentar características adsorvedoras, apenas alguns exibem suficiente especificidade para que se tenha algum interesse no uso em processos industriais. Uma propriedade importante do adsorvente é a área específica (área por unidade de peso).

Os sólidos adsorventes são materiais que se usam na sua forma natural ou após tratamento físico-químico, com o intuito de aumentar a superfície específica através da criação de novos poros ou à formação de pontos ativos susceptíveis de fixação de certas substâncias.

Materiais naturais, produtos secundários da indústria ou materiais preparados sinteticamente de baixo custo podem ser usados como adsorventes em tratamentos de efluentes por adsorção. Estes materiais são chamados de adsorventes de baixo custo (GUPTA, 2009). Muitos dos materiais utilizados como adsorventes são aplicados no lugar do carvão ativado por causa da similaridade de uso e pela grande aplicabilidade como substitutos de adsorventes caros.

Diversas pesquisas são feitas com o intuito de aprimorar o uso dos adsorventes de baixo custo para a escala industrial. O principal motivo que leva a toda essa pesquisa é reduzir o grande volume de custo que o tratamento de efluentes têxteis devido a quantidade gerada e a grande variedade de substâncias presentes nos mesmos.

Seguindo este raciocínio, mostram-se agora algumas tabelas constituídas por dados de experimentos de adsorção de vários corantes feitos por vários autores. O foco é dado nos adsorventes naturais e, muitas vezes, de baixo custo.

Tabela 6 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários corantes ácidos.

Adsorvente	Adsorvato	Área Superficial	Capacidade de adsorção	Tempo	Fonte
Casca de arroz	Acid Blue (CI 73015)	352 m ² /g	50 mg/g	10 h	MOHAMED, 2004
Ads. Carbonáceos	Acid Blue 25 (CI 62055)	380 m ² /g	219 mg/g	180 min	JAIN <i>et al.</i> , 2003
Cinza de fornalha	Acid Blue 25 (CI 62055)	28 m ² /g	2,1 mg/g	180 min	JAIN <i>et al.</i> , 2003
Castanha de Avelã	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	60,2 mg/g	60-180 min	FERRERO, 2007
Nogueira (pó)	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	36,98 mg/g	60-180 min	FERRERO, 2007
Cereja (pó)	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	31,98 mg/g	60-180 min	FERRERO, 2007
Carvalho (pó)	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	27,85 mg/g	60-180 min	FERRERO, 2007
Pinha do Campo (pó)	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	26,19 mg/g	60-180 min	FERRERO, 2007
AC-Espiga de Milho	Acid Blue 25 (CI 62055)	943 m ² /g	1060 mg/g	-----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
AC-Bagaço	Acid Blue 25 (CI 62055)	607 m ² /g	674 mg/g	-----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
AC-Caroço de Ameixa	Acid Blue 25 (CI 62055)	1162 m ² /g	904 mg/g	-----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
AC-Bagaço de Cana	Acid Blue 25 (CI 62055)	606,8 m ² /g	673,6 mg/g	5 dias	JUANG <i>et al.</i> , 2002
Bagaço (fresco)	Acid Blue 25 (CI 62055)	-----	17,5 mg/g	5 dias	CHEN <i>et al.</i> , 2001
Quitosana	Acid Green 25	-----	645,1 mg/g	24 h	WONG <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Acid Orange 10 (CI 16230)	-----	922,9 mg/g	24 h	WONG <i>et al.</i> , 2004
Quitosana	Acid Orange 12	-----	973,3 mg/g	24 h	WONG <i>et al.</i> , 2004
AC de casca da semente de gengibre	Acid Red 114	229,65 m ² /g	102,04 mg/g	8 h	THINAKARAN <i>et al.</i> , 2008
AC de casca da semente de algodão	Acid Red 114	124,35 m ² /g	153,85 mg/g	8 h	THINAKARAN <i>et al.</i> , 2008
AC de casca da semente de pongam	Acid Red 114	324,79 m ² /g	204,08 mg/g	8 h	THINAKARAN <i>et al.</i> , 2008
Charfines (fresco)	Acid Red 88 (CI 15620)	-----	33,3 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999
Lignite Coal (fresco)	Acid Red 88 (CI 15620)	-----	30,9 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999
Carvão Betuminoso (fresco)	Acid Red 88 (CI 15620)	-----	26,1 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999

AC – Activated Carbon (Carbono Ativado)

Tabela 7 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários corantes básicos.

Adsorvente	Adsorvato	Área Superficial	Capacidade de adsorção	Tempo	Fonte
Carvão	Basic Blue 9	----	250 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Casca	Basic Blue 9	----	914 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Casca de Arroz	Basic Blue 9	----	312 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Resíduo de Algodão	Basic Blue 9	----	277 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Cabelo Humano	Basic Blue 9	----	158 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Castanha de Avelã	Basic Blue 9	----	76,9 mg/g	1–1,5 h	FERRERO, 2007
Nogueira (pó)	Basic Blue 9	----	59,17 mg/g	1–1,5 h	FERRERO, 2007
Cereja (pó)	Basic Blue 9	----	39,84 mg/g	1–1,5 h	FERRERO, 2007
Carvalho (pó)	Basic Blue 9	----	29,94 mg/g	1–1,5 h	FERRERO, 2007
Pinha do Campo (pó)	Basic Blue 9	----	27,78 mg/g	1–1,5 h	FERRERO, 2007
Carvão	Basic Red 2 (CI 50240)	----	120 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Casca	Basic Red 2 (CI 50240)	----	1119 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Casca de Arroz	Basic Red 2 (CI 50240)	----	839 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Resíduo de Algodão	Basic Red 2 (CI 50240)	----	875 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
Cabelo Humano	Basic Red 2 (CI 50240)	----	190 mg/g	6 h	McKAY <i>et al.</i> , 1999
AC – Carvão de Ameixa	Basic Red 22 (CI 11055)	1162 m ² /g	710 mg/g	----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
AC-Bagaço	Basic Red 22 (CI 11055)	607 m ² /g	942 mg/g	----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
AC-Espiga de Milho	Basic Red 22 (CI 11055)	943 m ² /g	790 mg/g	----	JUANG <i>et al.</i> , 2002
Bagaço (fresco)	Basic Red 22 (CI 11055)	----	75 mg/g	5 dias	CHEN <i>et al.</i> , 2001

AC – Activated Carbon (Carbono Ativado)

Tabela 8 – Quadro comparativo entre diversos adsorventes com relação a capacidade de adsorção e o tempo de contato para vários tipos de corantes (exceto os ácidos e os básicos).

Adsorvente	Adsorvato	Área Superficial	Capacidade de adsorção	Tempo	Fonte
Charfines (fresco)	Direct Brown (CI 30110)	----	6,4 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999
Lignite Coal (fresco)	Direct Brown (CI 30110)	----	4,1 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999
Carvão Betuminoso (fresco)	Direct Brown (CI 30110)	----	2,04 mg/g	1 h	VENKATA MOHAN <i>et al.</i> , 1999
Sepiolita Modificada	Reactive Black 5	50,5 m ² /g	120,5 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Zeólita Modificada	Reactive Black 5	11,8 m ² /g	60,5 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Sepiolita Modificada	Reactive Red 239	50,5 m ² /g	108,8 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Zeólita Modificada	Reactive Red 239	11,8 m ² /g	111,1 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Sepiolita Modificada	Reactive Yellow 176	50,5 m ² /g	169,1 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Zeólita Modificada	Reactive Yellow 176	11,8 m ² /g	88,5 mg/g	----	OZDEMIR <i>et al.</i> , 2004
Casca de Eucalipto	Remazol BB	----	90,0 mg/g	----	MORAIS, 1996

AC – Activated Carbon (Carbono Ativado)

5.3. Reflexão entre Adsorventes de Baixo Custo e a Relação Custo / Benefício.

Quitina e Quitosana, bem como outros compostos formados por polissacarídeos com estrutura química similar a celulose são estudados com adsorventes. Quitina é um biopolímero natural razoavelmente abundante e é geralmente encontrado em exoesqueletos de crustáceos, alguns artrópodes e também na parede celular de alguns fungos. A Quitosana ou glucosamina é um desacetilado derivado da quitina. Ambas estão inicialmente sendo usadas como adsorventes, especialmente para íons metálicos, contudo, são materiais muito versáteis e podem ser usados para remoção de corantes.

Estes materiais podem ser usados em diferentes formas, desde flocos a géis, grãos ou fibras. A eficiência da quitosana como um adsorvente para remover corantes ácidos foi estudada por Wong *et al.*, 2004, que encontrou capacidades máximas de adsorção para acid green 25, acid orange 10 e acid orange 12 na ordem de 645,1, 922,9 e 973,2 mg/g, respectivamente.

Casca de arroz obtida do local da plantação de arroz, peneirada, lavada e então seca a 80 °C foi usada por McKAY, 1999 para a remoção de dois corantes básicos, safranine e methylene blue. As seguintes capacidades de adsorção foram encontradas, 838 e 312 mg/g, respectivamente. Desde então a manutenção e a regeneração de adsorventes desgastados é um dos fatores econômicos que questionam a possibilidade de um sistema de adsorção. Alguns autores sugerem que devido a custo, a degradação destes resíduos é negligenciável, pois são principalmente carbonáceos e celulósicos. Outros autores já preferem métodos de secagem e incineração. Também há a sugestão de que o calor da combustão possa ser recuperado para secagem do adsorvente ou ainda a geração de vapor.

A casca de eucalipto foi usada por MORAIS, 1996 sem nenhum pré-tratamento para a remoção de corantes reativos. A utilização da casca de eucalipto foi sugerida porque há a presença de grupos de polihidroxipolifenol que podem ser espécies ativas durante o processo de adsorção. O processo foi constatado que era exotérmico e a capacidade de adsorção variava de 4 a 90 mg/g dependendo das condições experimentais. O valor de 90 mg/g foi obtido a um pH 2,5 e com uma concentração de 50 g/L de cloreto de sódio.

6. ESTUDO DE CASO

Ilustrando o objetivo do trabalho, têm-se a demonstração de dois estudos de caso para a utilização de adsorventes de baixo custo na remoção de certos corantes têxteis utilizados.

O caso 1 é um experimento através de banhos finitos com a utilização de dois adsorventes naturais e objetivando demonstrar se são promissores para o tratamento de efluentes têxteis contendo o referido corante. O caso 2 é utilização de um leito fixo em escala de laboratório com o objetivo de avaliar o potencial de utilização das argilas esmectitas como adsorventes viáveis para remoção de cor de efluentes de indústria têxtil, através de ensaios experimentais em sistema de leito fixo.

6.1. Estudo de Caso 1

O estudo foi realizado tendo como base um artigo científico:

- Avaliação de Adsorventes Naturais no Tratamento de Efluentes contendo o Corante Vermelho Congo (C.I. 22120) (ZANAROTTO et al., 2008).

Os materiais utilizados foram vidrarias comuns de laboratório e reagentes de grau analítico. Após cada experimento as misturas foram filtradas e os sobrenadantes analisados. Todas as análises foram realizadas em espectrofotômetro UV/Vis e em triplicata. E preparo dos adsorventes: o bagaço de cana (fornecido pela DISA – Destilaria Itaúnas) foi secado naturalmente e triturado em liquidificador industrial. A casca de banana (obtida pelos próprios autores) foi secada em estufa durante 24 horas (50°C) e triturada em gal.

6.1.1. Metodologia do experimento

A metodologia seguiu a seguintes etapas experimentais.

- a) Determinação do valor pH ótimo.

Foram preparadas soluções do corante na concentração 10 µM em valores de pH 3, 4, 6, 8 e 10. Em béqueres foram transferidos 5 g de cada adsorvente separadamente, e adicionados 50 mL de cada uma das soluções do corante nos diferentes valores de pH. As misturas foram agitadas magneticamente e o tempo de contato foi avaliado para os seguintes valores: 5, 20, 35 e 60 minutos.

- b) Determinação da massa de adsorventes ótima.

Foram preparados dois conjuntos com béqueres contendo massas de adsorvente de 2 a 14 gramas. Um conjunto para cada adsorvente. Adicionou-se 50 mL as solução do corante no pH ótimo e tempo ótimo determinados anteriormente e em seguida foram agitados.

c) Determinação da concentração do corante ótima.

Foram preparadas soluções do corante nas concentrações de 5 a 400 μM . Em béqueres foram transferidas as massas dos adsorventes otimizadas anteriormente e adicionados 50 mL solução do corante no pH e tempo de contato definidos anteriormente.

6.1.2. Resultados e Conclusões

Seguindo a metodologia, alguns resultados preliminares obtidos foram:

- Otimização do pH e tempo de contato:

Nesta etapa verificou-se que o bagaço de cana em pH 10 e tempo de contato de 5 minutos teve a maior adsorção de cerca de 82 %. Já a casca de banana, apresentou cerca de 70 % de adsorção em pH 8 e tempo de contato de 20 minutos. Segundo PERUZZO, 2003, a adsorção em pH básico é mais eficiente para a remoção de corantes básicos devido à maior concentração de cátions H^+ ou H_3O^+ em pH neutro, os quais competem junto com o corante protonado pelos sítios carboxílicos e carbonílicos disponíveis no adsorvente.

- Otimização da massa dos adsorventes:

Notou-se que o bagaço de cana apresentou as maiores adsorções do corante Vermelho Congo. A partir de 10 g do adsorvente a porcentagem de adsorção foi satisfatória, cerca de 88 %. Já, na avaliação da casca de banana, observou-se que 2 g do adsorvente foram suficientes para remover uma boa quantidade do corante, cerca de 65 %.

- Otimização da concentração do corante:

Fixando os valores de pH e tempo de contato, foram variadas diferentes concentrações do corante a fim de se obter a concentração de saturação onde ocorre a maior adsorção do corante. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que a concentração de 100 μM representou o ponto saturação do bagaço de cana, com uma adsorção de cerca de 88 %. Já a casca de banana, apresentou o ponto de saturação na concentração de 60 μM , com uma adsorção de cerca de 98%.

Através da análise dos diversos valores obtidos nos experimentos, pode-se chegar a tabela 9 a seguir.

Tabela 9 – Resultados finais divulgados.

Adsorvente	pH	Tempo (min)	Massa de Adsorvente (g)	Concentração do Corante (μM)	Porcentagem de Adsorção (%)
Bagaço de Cana-de-Açúcar	10	5	10	100	88
Casca de Banana	8	20	2	40	98

Fonte: ZANAROTTO, R.; RAYMUNDO, A.S.; DEL PIERO, P.B.; BELISÁRIO, M; RIBEIRO, J.N. RIBEIRO, A.V.F.N.; Avaliação de Adsorventes Naturais no Tratamento de Efluentes contendo o Corante Vermelho Congo. In: **Congresso Brasileiro de Química – CBQ**, Rio de Janeiro, 2008.

Assim, ZANAROTTO *et al.*, 2008 ressaltam que por meio dos resultados obtidos, é possível verificar a adsorção significativa do corante Vermelho Congo nos dois adsorventes naturais testados. Eles também ressaltam que os adsorventes podem ser usados, pois são viáveis economicamente e são encontrados em grande abundância.

6.2. Estudo de Caso 2

O estudo foi realizado tendo como base um artigo científico:

- Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de Lavanderias Industriais de Jeans, utilizando o Processo de Adsorção em Argilas Esmectitas em Leito Fixo (CUSTÓDIO *et al.*, 2005).

Os materiais utilizados foram, basicamente, vidrarias comuns de laboratório, coluna de leito fixo recheado com o adsorvente e bomba peristáltica.

6.2.1. Metodologia do experimento

A metodologia seguiu a seguintes etapas experimentais.

a) Preparação do efluente:

O efluente utilizado foi preparado sinteticamente em laboratório uma solução do corante Solophenyl azul marinho, simulando a dose utilizada pelas lavanderias industriais em Toritama – PE (base de estudo do artigo), a partir de 0,75 g do corante e 11,25 g de cloreto de sódio diluídos em 1000 mL de água.

b) Preparação do adsorvente:

O adsorvente utilizado foi argila do tipo esmectita. Considerada um filossilicato constituído por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns à essas folhas, que são compostas por tetraedros contendo um átomo de silício circundado por quatro átomos de oxigênio; as folhas octaédricas são

compostas de octaedros contendo um átomo de alumínio, e/ou magnésio e/ou ferro, circundado por seis grupos de hidroxilas, como mostra a figura 8 a seguir (CUSTÓDIO *et al.*, 2005).

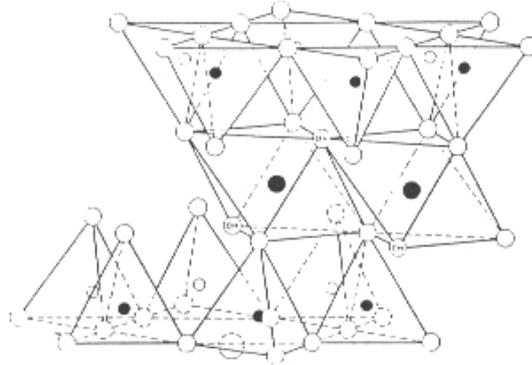


Figura 8 – Estrutura da argila esmectita (Adaptado de CUSTÓDIO *et al.*, 2005).

Visando atender as condições adequadas à fluidodinâmica do leito fixo, a argila foi preparada através das etapas de moagem e classificação por peneiras, conforme tabela 10, sendo selecionado o diâmetro da partícula de 3,38 mm. As propriedades físicas da argila foram determinadas por SANTOS, 2005, em trabalho realizado anteriormente no laboratório deste grupo de pesquisa, conforme dados da tabela 11.

Tabela 10 – Faixa de distribuição da argila.

Numeração - Tyler	Diâmetro (mm)
Nº 4	4,76 < d < 5,66
Nº 9	2,00 < d < 4,76
Nº 14	1,19 < d < 2,00
Nº 20	1,19 < d < 0,85
Nº 24	0,85 < d < 0,71
Fundo	d < 0,71

Fonte: CUSTÓDIO, L.; VIEIRA, C.; SILVA, G.L.; SILVA, M.G.C.; SILVA, V.L.; **Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de lavanderias Industriais de Jeans, utilizando o Processo de Adsorção em Argilas Esmectitas em Leito Fixo.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQ, 2005.

Tabela 11 – Características da argila in-natura e calcinada.

Argila	Porosidade	Área Superficial (m ² /g)	Massa Específica (g/cm ³)
Argila In-Natura	24,03	52,14	2,27
Argila Calcinada	27,22	53,42	2,64

Fonte: SANTOS, R. M., Relatório Final CNPq/PIBIC: **Processo de adsorção de Cádmio e Chumbo em Argila**, UNICAMP-FEQ-DTFLEA, 2005.

c) Preparação dos ensaios experimentais:

Em uma coluna de leito fixo de bancada preenchida com argila, foi escoada solução do corante nas condições pré-estabelecidas, de forma ascendente, figura 9 a seguir. Os ensaios foram realizados com vazão de efluente constante em 1,0 mL/min, devido a testes preliminares que garantem a operação na faixa de Região Darcyana. A amostragem se deu em intervalos de 1 a 181 minutos.



Figura 9 – Modelo de bancada de laboratório (Adaptado de CUSTÓDIO *et al.*, 2005).

6.2.2. Resultados e Conclusões

As amostras coletadas foram submetidas a leituras de pH e absorvância, cujos os resultados estão na tabela 12 a seguir. Comparando os resultados de pH da solução de corante com a concentração inicial alimentada e a da primeira amostra que sai do leito, verifica-se, no processo de adsorção pela argila, que ocorre uma pequena oscilação de pH nas duas primeiras amostras, mantendo-se praticamente constante e na faixa adequada para remoção ao longo do processo e para a estabilidade do adsorvente, que deverá situar-se entre pH 8 e 9.

Os valores negativos indicam que a concentração de corante na amostra se aproxima de zero, portanto, numa faixa de imprecisão do equipamento.

A partir dos dados experimentais foram obtidos os valores da eficiência de remoção ao longo do ensaio cinético. A eficiência (η) da argila na remoção da cor do efluente pode ser calculada a partir da equação 9.

$$\eta = \frac{[C]_{inicial} - [C]_{final}}{[C]_{inicial}} \cdot 100$$

Tabela 12 – Resultados de pH e concentração da solução para 28 g de argila no leito fixo.

Tempo (min)	Amostra	pH	Absorbância	[C] (mg/L)	η (%)
-----	solução	9,27	11*1,402	0,2953	-----
0,0	1º sair	7,46	0,157	-0,0023	100
1,5	2	7,58	0,270	-0,0001	99,99
22	3	8,05	6*0,351	0,0357	87,91
34	4	8,34	6*0,566	0,0608	79,41
46	5	8,39	6*0,593	0,0640	78,33
61	6	8,38	6*0,661	0,0719	75,65
81	7	8,71	11*0,574	0,1177	60,14
101	8	8,70	11*0,614	0,1263	57,23
141	9	8,74	11*0,678	0,1400	52,29
181	10	8,80	11*0,740	0,1533	48,09

Fonte: CUSTÓDIO, L.; VIEIRA, C.; SILVA, G.L.; SILVA, M.G.C.; SILVA, V.L.; **Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de lavanderias Industriais de Jeans, utilizando o Processo de Adsorção em Argilas Esmectitas em Leito Fixo.** In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQ, 2005.

Graficamente, plotando-se um gráfico de eficiência (η) versus tempo tem-se a figura 10:

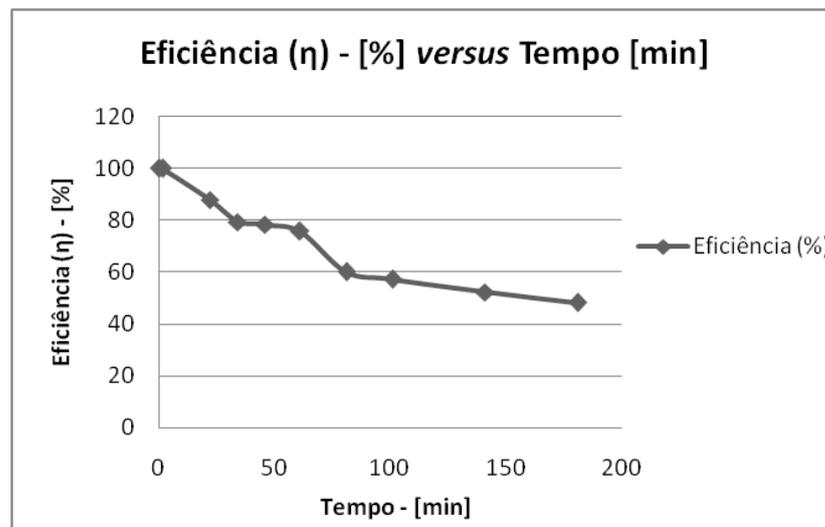


Figura 10 – Representação gráfica da eficiência do leito fixo (Adaptado de CUSTÓDIO *et al.*, 2005).

Verifica-se que, nesta condição de operação, o esgotamento do leito não foi ainda atingido, demonstrando a viabilidade do uso do adsorvente para remoção de cor. E CUSTÓDIO *et al.*, 2005 concluem que a utilização da argila esmectita é uma alternativa viável e de baixo custo para a adsorção de corantes em leito fixo.

7. CONCLUSÃO

O tratamento dos efluentes têxteis mostra-se necessário devido a grande quantidade gerada e a variedade de substâncias encontradas ocasionadas pelo aumento populacional e industrial ocorridos nos últimos anos. Tais efluentes, caso não sejam adequadamente tratados podem ocasionar problemas ambientais graves, como poluição de solos, águas e degradação da fauna e flora. Outro aspecto é o desgaste dos recursos naturais, entre eles a água, que são de grande importância para a indústria e para população.

Através do processo de adsorção é possível realizar o tratamento sendo uma alternativa viável e de larga aplicação na indústria têxtil. Sua aplicação é, muitas vezes, a principal maneira de tratamento dos efluentes têxteis ou uma etapa complementar.

A cinética do processo de adsorção normalmente apresenta modelos já determinados. Entre eles, o modelo de Langmuir é o mais comum e mais simples. Outro modelo, um pouco mais complexo, é o modelo de Freundlich. Para a operação, normalmente a adsorção é realizada em colunas de adsorção recheadas com o adsorvente. A estas se dá o nome de leito fixo.

As características de operação das colunas não variando muito de um processo de adsorção para outro. Alguns aspectos que merecem destaque são: a queda de pressão no leito, o entupimento do leito e formação de caminhos preferenciais o recheio do leito.

O principal ponto de estudo das colunas de adsorção é quanto ao tipo de adsorvente utilizado. A interação entre a adsorvato e o adsorvente é que determinará se a cinética de adsorção é possível ou não. Devem ser conhecidos aspectos como: granulometria, área superficial, porosidade, capacidade de adsorção, tempo de ruptura.

Os dados obtidos experimentalmente são relacionados em curvas de ruptura e assim, pode-se concluir sobre a sua aplicação ou não. Para ser possível a aplicação do adsorvente, deve ele apresenta uma relação capacidade de adsorção/tempo de ruptura viável. Por exemplo, McKay *et al.*, 1999, determinaram uma capacidade de adsorção de 1.119 mg/g em um período de 6 horas para o Basic Red 2 (adsorvato) em Casca (adsorvente). Já Ferrero, 2007, determinou uma capacidade de adsorção de 76,9 mg/g em um período de 1-1,5 horas para o Basic Blue 9 (adsorvato) em Casca de Avelã (adsorvente).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Associação Brasileira de Química (Abiquim). **A Indústria Química Brasileira: Relatório Anual**, 2008.

BALAN, D.D.L.; **Biodegradabilidade e Toxicidade de Efluentes Têxteis**. Revista Brasileira de Química Têxtil, n. 56, p.05–14. 1999.

BATTISTI, A.M.; **Estudo da Adsorção de Corantes Ácidos em Blendas de Náilon-6.6/Quitosana e Reutilização das Soluções em Tingimentos de Poliamida**. 2006. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Laboratório de Pesquisa e Análises Têxteis – Campus I, Blumenau, 2006.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI, T.; de OLIVEIRA, A.P.N.; **Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial**. Cerâmica Industrial, 3 (4-6) jul./dez., 1998.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTY, J.E.W.A.; **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**, São Paulo, 1993. 764p.

CASQUEIRAS, R.G.; SANTOS, S.F.; **Série Rochas e Minerais Industriais – Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações**. 2008. p. 19. Projeto desenvolvido no CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2008.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1986. LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1986. Tradução de: Cristina Maria Pereira dos Santos & Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro, 1986.

CHEN, B.N.; HUI, C.W.; McKAY, G.; Film-pore diffusion modeling and contact time optimization for the adsorption of dyestuffs on pith. 2001. **Chemical Engineering of Journal**. n. 84, p.77-94.

COOPER, P.; **Colour in Dyehouse Effluents, Society of Dyes and Colourist**.1995. Bradford, United. Kingdom., 1995.

COULSON, J. M.; RICHARDSON; J. F. **Chemical Engineering**. 4. ed., Butterworth Heinemann, 1996.

CUSTÓDIO, L.; VIEIRA, C.; SILVA, G.L.; SILVA, M.G.C.; SILVA, V.L.; **Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de lavanderias Industriais de Jeans, utilizando o Processo de Adsorção em Argilas Esmectitas em Leito Fixo**. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica – COBEQ, 2005.

DANA; J.D.; **Manual de Mineralogia**, 1. ed., Editora LTC, Rio de Janeiro, 1978.

Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers – (ETAD).

FERRERO, F.; Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. 2007. **J. Hazard. Mater**. n. 142, p.144-152.

FILHO, A.S.; SANTOS, E.V.M.; SAMPAIO, G.M.S.; RODRIGUES, K.A; ARTHAUD, I.; Ensaio de Toxicidade e Remoção de Corantes Têxteis por Processo Biológico. 2007. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, João Pessoa – PB, 2007.

FREIRE, F.S.; MELO, M.C.P.; ALCOUFFE, A.; O Confronto Fibras Químicas x Algodão na Indústria Têxtil Brasileira. 1997. **Revista de Ciência e Tecnologia Política e Gestão para a Periferia**. Recife, n. 1, v. 1, p. 103-132, jan./dez. 1997.

GEANKOPLIS, C. J.; **Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias**. Compañía Editorial Continental, 2 ed., 830 p., México, 1995.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**. São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71 – 78 jan./feb. 2000.

GUERREIRO, L., Resposta Técnica produzida pelo Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas/SBRT. REDETEC - Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro.

<http://sbrt.ibict.br/upload/sbrt2971.pdf?PHPSESSID=77b58485fd068d47be675ba088604e64> (acessado em 08/Jun/2006).

GUPTA, V. K.; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, n. 90, p. 2313-2342, mar. 2009.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L.; Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 7, n. 1, p. 30-36, jan./mar. 2002.

JAIN, A.K.; GUPTA, V.K.; BHATNAGAR, A.; SUHAS; Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. 2003. **J. Hazard. Mater.** n. 101, p.31-42.

JUANG, R.S.; WU, F.C.; TSENG, R.L.; Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. 2002. **Colloids Surfactants.**, A 201, p.191-199.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DÚRAN, N.; Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. 2002. **Química Nova**, n. 1, vol. 25, p. 78-82, 2002.

LEWIS, A., P., **Pigment Handbook: Properties and Economics**, 1. ed., New York, 1988.

LIN, S. H. e LIU, W. Y. Treatment of Textile Wastewater by Ozonation in a Packed – Ed Reactor. **Environmental Technology**. v.15, p.299-311, 1994.

LINCKE, G. Molecular stacks as a common characteristic in the crystal lattice of organic pigment dyes. A contribution to the “soluble–insoluble” dichotomy of dyes and pigments from the technological point of view. **Dyes and Pigments**, n. 59, p.1–24, 2003.

MACEDO, H.; **Um estudo Dirigido sobre Eletroquímica, Cinética, Átomos, Moléculas e Núcleo, Fenômenos de Transporte e de Superfície**. 1988, Rio de Janeiro, Guanabara, 1988.

McKAY, G.; PORTER, J.F.; PRASAD, G.R.; The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. 1999. **Water, Air, Soil, Pollut.** n. 114, p.423-438.

MICHELSSEN, D.L.; FULK, L.L.; WOODBY, R.M.; BOARDMAN, G.D.; Adsorptive and Chemical Pretreatment of Reactive Dye Discharges. In: **ACS SYMPOSIUM SERIES 518, EMEREGUNG TECHNOLOGIES IN HARARDOUS WASTE MANAGEMENT III**, 1992, p. 119 – 136, Washington DC.

MOHAMED, M.M.; Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. 2004. **Journal Colloid Interface Science.** n. 272, p.28-34.

MORAIS, L. C. de P; **Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados usando Técnicas de Adsorção.** 1996. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Ambiente) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1996.

NEVES, S. B.; **Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo.** 1995. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade da Bahia, Salvador, 1995.

NINA, K. Raw Materials for Pigments, Fillers & Extenders, 3. ed. Published by **Industrial Minerals Information Limited**, United Kingdom, 1999.

O'NEIL, C. et al. Colour in Textile Effluents – Sources, Measurement, Discharge Courents and Simulation: A Review. **Journal of Chemical Tecnology and Biotechnology**, v.70, p. 1009-1018, 1999.

OZDEMIR, O.; ARMAGAN, B.; TURAN, M.; CELIK, M.S.; Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. 2004, **Dyes Pigments**, n. 62, p.49-60.

PERUZZO, L. C., **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo.** 2003. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PETERS, A., PAULA, J. **Físico-Química**, 7. ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2004.

PORTAL LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS: <http://labvirtual.eq.uc.pt/>; Acessado em 20.11.2009.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. Tecnologia e Meio Ambiente. **Trabalho apresentado no XIV Congresso da FLAQT**, Caracas, p.13-34, 1997.

SANTOS, E.O.; **Caracterização, Biodegradabilidade e Tratabilidade do Efluente de uma Lavanderia Industrial.** 2006. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos), Universidade Federal de Pernanbuco, Recife, 2006.

SANTOS, R. M., Relatório Final CNPq/PIBIC: **Processo de adsorção de Cádmio e Chumbo em Argila**, UNICAMP-FEQ-DTFLEA, 2005.

SARASA, J., ROCHE, M. P., ORMAD, M. P., GIMENO, E., PUIG, A. e VELLEIRO, J. L. Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and chemical Coagulation. **Water Research**. v. 32, n. 9, p.2721-2727, 1998.

THINAKARAN, N.; PANNEERSELVAN, P.; BASKALARINGAM, P.; ELANGO, D.; SIVANESAN, S.; Equilibrium and kinetic studies on the removal of Acid Blue 114 from aqueous solutions using activated carbons prepared from seed shells. 2008. **J. Hazard. Mater.** n. 158, p.142-150.

TREYBALL, E.R., **Mass-Transfer Operations**, McGraw-Hill, 3ª edição, 1980.

VAZOLLER, R.F.; Manual Técnico sobre Microbiologia de Lodos Ativados. São Paulo: CETESB, 2002.

VIEIRA, R.S.; **Adsorção Competitiva de Íons de Cobre e Mercúrio em Membranas de Quitosana Natural e Reticulada**. 2008. Tese de Doutorado, UNICAMP, São Paulo, 2008.

VEIT, M.T.; SILVA, E.A.; FAGUNDES-KLEN, M.R.; TAVARES, C.R.G.; GONÇALVES, G.C.; Bioadsorção de Cromo III pela alga pré-tratada *Sargassum filipendula* em coluna de leito fixo. 2008. **Estudos Tecnológicos**, n. 2, vol. 4, p. 88-104, mai/ago, 2008.

VENKATA MOHAN, S.; SAILAJA, P.; SRIMURALI, M.; KARTHIKEYAN, J.; Adsorptive removal of monoazo acid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation. 1999. **Environmental Engineering Policy**. n. 1, p.149-154.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; McKAY, G.; Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. 2004. **Process Biochemistry**. n. 39, p.695-704.

ZANAROTTO, R.; RAYMUNDO, A.S.; DEL PIERO, P.B.; BELISÁRIO, M; RIBEIRO, J.N. RIBEIRO, A.V.F.N.; Avaliação de Adsorventes Naturais no Tratamento de Efluentes contendo o Corante Vermelho Congo. In: **Congresso Brasileiro de Química – CBQ**, Rio de Janeiro, 2008.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.; **Revista Ciência Hoje**, v. 29, n. 174.