



Universidade da Beira Interior
Departamento de Química

Dissertação de Mestrado

**Utilização de bagaço de uva na remoção da cor
em soluções aquosas**

Laura Isabel Nave Canelo

Covilhã, 2009



Universidade da Beira Interior
Departamento de Química

**Utilização de bagaço de uva na remoção da cor
em soluções aquosas**

**Dissertação para a obtenção de Grau de
Mestre em Química Industrial.**

Orientadora: Professora Doutora Isolina Maria
da Silva Cabral Gonçalves.

Co-orientadora: Professora Doutora Albertina
Maria Mendes Marques Bento Amaro.

Laura Isabel Nave Canelo

Covilhã, 2009

*Aos meus pais, pelo apoio e incentivo em
todos os momentos da minha vida.*

Agradecimentos

Terminado este trabalho, quero expressar os mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que me apoiaram durante a sua elaboração:

À minha orientadora, Professora Doutora Isolina Maria da Silva Cabral Gonçalves, por toda a disponibilidade demonstrada e todo o incansável apoio prestado, por todos os conhecimentos que me transmitiu e infinitas dúvidas que esclareceu, pelos conselhos e incentivos que me deu, pela preciosa ajuda na revisão deste trabalho e por aquilo que fez para que tudo decorresse da melhor forma possível.

À minha co-orientadora, Professora Doutora Albertina Maria Mendes Marques Bento Amaro, com quem mantive os primeiros contactos para a realização deste trabalho, pelo incentivo, apoio e disponibilidade evidenciados.

À D. Ana Maria da Costa Ferreira Brás e ao Dr. Luis António Ferreira Matias pela ajuda, apoio e colaboração na realização do trabalho experimental.

À D. Isabel Correia Lopes Aibéo, pela disponibilidade sempre presente em fornecer o material necessário.

A todo o pessoal docente e não docente do Departamento de Química, agradeço a amabilidade sempre revelada.

Ao Departamento de Ciências e Tecnologias do Papel pela disponibilidade na utilização de material indispensável.

Ao Centro de Óptica pela cedência da sala para a realização dos ensaios à temperatura de 20°C.

À minha colega Mestre Sara Macedo, que me encaminhou para esta aventura.

Ao meu colega Mestre João Diogo devo várias explicações sobre a utilização do *software* Tablecurve, muito úteis para a fase de apresentação dos resultados.

Aos meus colegas de laboratório, Andreia, Michel, Carina e Teresa, pelo companheirismo, troca de ideias e ajuda na execução dos ensaios.

Aos meus pais pelo incentivo que me deram durante a realização deste trabalho.

A todos, MUITO OBRIGADA.

Índice

1. Introdução	1
2. Corantes	3
2.1. Classificação dos corantes	4
2.1.1. Corantes Ácidos	4
2.1.2. Corantes Reactivos	5
2.1.2.1. Estrutura dos corantes reactivos	5
2.1.2.1.1. Grupos cromóforos	6
2.1.2.1.2. Grupos solubilizantes	7
2.1.2.1.3. Grupos reactivos	7
2.1.3. Corantes Directos	7
2.1.4. Corantes Básicos	8
2.1.5. Corantes ao Crómio	9
2.1.6. Corantes Dispersos	9
2.1.7. Corantes Azóicos	10
2.1.8. Corantes de cuba	10
2.1.9. Corantes Sulfurosos	11
2.1.10. Corantes Pré – Metalizados	12
2.1.11. Corantes Branqueadores	12
2.2. Problemas ambientais causados pelos corantes	14
2.3. Toxicidade provocada pelos corantes	15
2.4. Remoção da cor	17
2.4.1. Tratamento primário	18
2.4.2. Tratamento secundário	19
2.4.3. Tratamento terciário	19
3. Adsorção	21
3.1. Tipos de adsorção	22
3.1.1. Adsorção física	22
3.1.2. Adsorção química	23
3.2. Isotérmicas de adsorção	23
3.2.1. Isotérmica de Langmuir	23
3.2.2. Isotérmica de Freundlich	25

3.2.3. Isotérmica de Langmuir-Freundlich	25
3.3. Cinética da adsorção	26
3.3.1. Cinética de Pseudo 1ª ordem e 1ª ordem reversível	26
3.3.2. Cinética de Pseudo 2ª Ordem	28
3.3.3. Modelos cinéticos baseados na difusão	29
3.3.3.1. Difusão externa ou modelo do filme	29
3.3.3.2. Difusão interna ou controlo difusivo no interior do poro	30
3.4. Termodinâmica da adsorção	31
3.5. Bioadsorventes	32
3.6. Bagaço de uva como bioadsorvente	34
4. Materiais e Métodos	36
4.1. Bagaço de uva	36
4.2. Solução Tampão	36
4.3. Corantes utilizados	37
4.4. Procedimento experimental	38
4.4.1. Variação da massa de bagaço de uva	38
4.4.2. Variação da concentração de corante e da temperatura	41
4.4.3. Adsorção em cinzas de bagaço de uva	42
4.4.4. Quantificação da concentração de corante	42
4.4.5. Ajuste dos valores experimentais às isotérmicas	42
5. Resultados experimentais e discussão	44
5.1. Remoção de corantes azo por bagaço de uva	44
5.1.1. Breve caracterização físico-química do adsorvente	44
5.1.2. Ensaio de adsorção com corantes	44
5.1.2.1. Influência da massa de adsorvente	44
5.1.2.2. Influência da concentração de corante	52
5.1.2.2.1. Cinética de adsorção – Modelo de 1ª ordem reversível	53
5.1.2.2.2. Cinética de adsorção – Modelo de pseudo 1ª ordem	55
5.1.2.2.3. Cinética de adsorção – Modelo de pseudo 2ª ordem	59
5.1.2.2.4. Cinética de adsorção – Modelo de difusão interna	61
5.1.2.3. Influência da temperatura	63
5.1.2.4. Isotérmicas de adsorção do corante AO7	70

5.1.3 Ensaio do AO7 com cinzas de bagaço de uva	75
5.1.4 Estudos de adsorção do corante DR80	77
6. Conclusões e considerações finais	83
7. Bibliografia	85

Índice de figuras

Figura 2.1: Cromóforos mais importantes	4
Figura 2.2: Estrutura molecular do Corante Ácido Violeta	5
Figura 2.3: Principais modelos de estruturas cromóforas utilizadas em corantes reactivos	6
Figura 2.4: Exemplos de grupos reactivos	7
Figura 2.5: Exemplo de um corante Directo que contem grupos diazo como grupos cromóforos	8
Figura 2.6: Corante catiónico com carga não-localizada	9
Figura 2.7: Corante catiónico com carga localizada	9
Figura 2.8: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reacção de hidrólise (V-Corante Vermelho de Lonamina KA)	10
Figura 2.9: Processo de redução do Corante á Cuba com ditionito de sódio	11
Figura 2.10: Reacção de corantes contendo o grupo tiosulfato com ião sulfureto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfureto	11
Figura 2.11: Exemplo de tingimento da Lã com o Corante Pré-Metalizado cromo/corante 1:1 através do grupo amina como ligante e o centro metálico do corante	12
Figura 2.12: Exemplo de Corante Branqueador (Corante Fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueamento de algodão, poliamida, lã e papel celulose	13
Figura 2.13: Exemplo da estrutura química de um azo corante, em destaque o grupo azo (-N=N-)	15
Figura 2.14: Formação de aminas aromáticas após clivagem redutiva química ou enzimática	16
Figura 2.15: Exemplo da redução do azo corante ácido preto 077 numa amina cancerígena (benzidina)	17
Figura 2.16: Adsorção mono e multicomponente	21
Figura 4.1: Esquema de preparação do bagaço	36
Figura 4.2: Estrutura química do Acid Orange 7	37
Figura 4.3: Exemplo de um espectro do Acid Orange 7	37
Figura 4.4: Estrutura química do DR80	38

Figura 4.5: Exemplo de um espectro do Direct Red 80	38
Figura 4.6: Procedimento experimental relativo à variação da massa de adsorvente	38
Figura 4.7: Procedimento experimental relativo à variação da concentração de AO7 e variação da temperatura	41
Figura 5.1: Espectros de ultravioleta-visível de soluções de AO7 (100 mg/l) obtidos a diferentes tempos de amostragem, para 0,1g (a), 0,5g (b) e 1,25 (c) g de adsorvente	46
Figura 5.2: Espectros de ultravioleta e do visível de soluções de AO7 (100 mg/l) obtidos a diferentes tempos de amostragem, para 2,5g (a), 7,5g (b) de adsorvente.AO7	47
Figura 5.3: Espectros dos testes em branco relativamente à água destilada utilizando 2,5g (a), 5g (b) e 7,5g (c) de adsorvente, em função do tempo de contacto	49
Figura 5.4: Variação de q com o tempo de contacto e diferentes massas de adsorvente para testes efectuados com o corante AO7 (100 mg/l)	50
Figura 5.5: Evolução da eficiência de descoloração calculada para diferentes massas de adsorvente considerando a concentração inicial da solução (a) e a concentração na amostra recolhida após 1 minuto de contacto com o adsorvente (b)	51
Figura 5.6: Variação de q_e com a massa de adsorvente para testes efectuados com o corante AO7 (100 mg/l)	51
Figura 5.7: Exemplos de espectros do corante AO7 (40 e 100 mg/l) obtidos para 0 e 6h a temperaturas de 20 (a), 37 (b) e 50°C (c)	53
Figura 5.8: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 20°C	55
Figura 5.9: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 37°C	55
Figura 5.10: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 50°C	55
Figura 5.11: Concentrações de AO7 adsorvidas a 20, 37 e 50°C	56
Figura 5.12: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo	

1ª ordem para 20°C	58
Figura 5.13: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 1ª ordem para 37°C	58
Figura 5.14: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 1ª ordem para 50°C	58
Figura 5.15: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 20°C	60
Figura 5.16: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 37°C	61
Figura 5.17: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 50°C	61
Figura 5.18: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 20°C	62
Figura 5.19: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 37°C	63
Figura 5.20: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 50°C	63
Figura 5.21: Variação da temperatura para diferentes concentrações de corante	66
Figura 5.22: Eficiência de adsorção para as diferentes temperaturas	67
Figura 5.23: Cinética de pseudo 2ª ordem às temperaturas de 20, 37 e 50°C	68
Figura 5.24: Cinética de difusão intrapartícula às temperaturas de 20, 37 e 50°C	70
Figura 5.25: Ajuste dos valores experimentais às isotérmicas de adsorção para a variação da massa de adsorvente	73
Figura 5.26: Isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante às temperaturas de 20, 37 e 50°C	75
Figura 5.27: Espectros obtidos para a variação da concentração de corante nos ensaios com cinzas de bagaço de uva a 37°C	77
Figura 5.28: Espectros dos brancos para a variação da concentração de corante nos ensaios com cinzas de bagaço de uva a 37°C	77
Figura 5.29: Espectro para 1,25 g de adsorvente utilizando o corante DR80	78
Figura 5.30: Espectro para 2,5 g de adsorvente utilizando o corante DR80	78

Figura 5.31: Espectro para 5 g de adsorvente utilizando o corante DR80	79
Figura 5.32: Espectro do branco para 2,5 g de adsorvente	80
Figura 5.33: Espectro do branco para 5 g de adsorvente	80
Figura 5.34: Concentrações de DR80 adsorvidas	80
Figura 5.35: Eficiência de adsorção para as diferentes massas de adsorvente	81
Figura 5.36: Concentrações de equilíbrio adsorvidas do DR80	81
Figura 5.37: Variação da concentração de DR80	81

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Exemplos de tecnologias de tratamento de efluentes convencionais	18
Tabela 2.2: Normas de descarga das águas residuais para o sector dos têxteis, excluindo o subsector dos lanifícios	20
Tabela 3.1: Factor de separação e tipo de isotérmica	25
Tabela 4.1: Massas de bagaço usadas para cada corante	39
Tabela 4.2: Equações das rectas de calibração de cada um dos corantes	42
Tabela 5.1: Caracterização química do bagaço de uva	44
Tabela 5.2: Constantes da cinética de adsorção de 1ª ordem reversível para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante	54
Tabela 5.3: Constantes da cinética de adsorção de pseudo 1ª ordem para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante	57
Tabela 5.4: Constantes da cinética de adsorção de pseudo 2ª ordem para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante	60
Tabela 5.5: Constantes da cinética de adsorção de difusão interna para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante	62
Tabela 5.6: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da massa de adsorvente com o AO7	72
Tabela 5.7: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 20°C	73
Tabela 5.8: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 37°C	73
Tabela 5.9: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 50°C	74

Lista de abreviaturas

- A** – absorvância
- A** – parâmetro de ajuste associado ao teor de soluto na fase líquida
- AC** – antes de Cristo
- AO7** – Acid Orange 7
- c.d.o.** – comprimento de onda
- C.I.** – color index
- CE** – comunidade europeia
- C_e** - concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida
- C_0** – concentração inicial de soluto
- C_L** – concentração de soluto na fase líquida
- C_{Leq}** – concentração de soluto na fase líquida e no equilíbrio
- cm** – centímetro
- cm/s** – centímetro por segundo
- CQO** – carência química de oxigênio
- C_{ref}** - concentração de equilíbrio da fase líquida.
- d_p** - diâmetro da partícula
- DR80** – Direct Red 80
- g** – gramas
- g/cm^3** – grama por centímetro cúbico
- g/l** – grama por litro
- h** – horas
- ISO** - International Organization for Standardization
- k'** – constante cinética global de 1ª ordem
- k_1** – constante cinética de pseudo 1ª ordem
- k_2** – constante cinética de pseudo 2ª ordem
- k_F** – Constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Freundlich
- k_{in}** – constante da velocidade para difusão dentro da partícula
- k_L** - constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir
- mg/g** – miligrama por grama
- mg/g.h** – miligrama por grama por hora
- mg/l** – miligrama por litro

min – minutos

ml – mililitro

n – constante de Freundlich que representa o tipo de extensão das interações soluto adsorvente

nm – nanómetros

°C – graus célsius

q_e – concentração do soluto na fase sólida e no equilíbrio

q_e – quantidade de soluto adsorvido na fase sólida

q_m – quantidade máxima de soluto adsorvido relacionada com a cobertura de uma monocamada

q_t – concentração de soluto na fase sólida

rpm – rotações por minuto

Sol. Corante – solução de corante

Sol. Tampão – solução de tampão

S_s - área superficial da partícula para a transferência de massa

ST – sólidos totais

SV – sólidos voláteis

t – tempo de adsorção

X_s - concentração de adsorvente na fase líquida

ε_p - porosidade das partículas de adsorvente

Λ_{máx} – comprimento de onda máximo

ρ_p - massa específica do adsorvente

% - percentagem

µm – micrómetros

Resumo

Neste trabalho, foi utilizado o bagaço de uva, subproduto da indústria vitivinícola, como adsorvente dos corantes AO7 e DR80, que são actualmente utilizados nas indústrias do papel e têxtil.

Os estudos da cinética de adsorção com o corante AO7, foram realizados a várias concentrações de adsorvente, a diferentes concentrações de corante (20, 40, 60, 80 e 100 mg/l) e a diferentes temperaturas (20, 37 e 50°C).

No ensaio da variação da massa de adsorvente, verificou-se que a variação da eficiência de adsorção após se atingir o equilíbrio, aponta para um aumento da percentagem de remoção de corante até aos 2,5g, tendo-se obtido uma eficiência máxima de 89%.

Verificou-se ocorrer quimisorção nos ensaios realizados a 50°C, sendo o modelo de cinética de pseudo 2ª ordem o que traduz mais adequadamente a evolução dos pontos experimentais. O processo difusivo parece ser determinante à temperatura de 37°C, sendo o modelo de difusão interna adequado à descrição da cinética envolvida. À temperatura de 20°C ambos os processos parecem ser determinantes.

Os modelos das isotérmicas de adsorção de Langmuir e Langmuir-Freundlich adequam-se melhor aos resultados experimentais, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 2,7 a 3,5 mg de AO7/g de bagaço de uva.

A menor eficiência de adsorção do corante DR80 (cerca de 43%) observada em relação ao AO7 em ensaios efectuados em idênticas condições, poderá ser devida ao tipo de interacção entre as moléculas do bagaço e do corante.

Os resultados obtidos são bastante promissores uma vez que este bioadsorvente é eficaz na remoção de cor (menos de 1,5 h de contacto), e é um produto encontrado em abundância na indústria vitivinícola, não necessitando de tratamento específicos para a sua utilização.

Palavras chave: bagaço de uva, AO7, DR80, adsorção, cinética, isotérmicas.

Abstract

Grape bagasse generated in wine production can be used as a potential biosorbent for colour removal. Batch experiments were carried out for kinetic studies of textile dyes Acid Orange 7 (AO7) and Direct Red 80 (DR80) onto dried grape bagasse, at pH of 7-7.5. For dye AO7 the influence of initial dye concentration (from 20 to 100 mg/l), temperature (20, 37 and 50°C) and contact time was evaluated. A maximum efficiency rate (ca. 89%) was found for 2.5g of biosorbent in tests with a 20 ml solution /g biosorbent. Kinetic studies show that, at 50°C, experimental data are well described by a pseudo second order model. However, the rate-limiting step of the process at 37°C appears to be the internal diffusion. At 20°C both processes are determinant. The equilibrium data were fitted to the Langmuir, Freundlich and Langmuir-Freundlich isotherms. Langmuir and Langmuir-Freundlich were considered as those that better describe the equilibrium results. The adsorption capacities ranged from 2,7 a 3,5 mg de AO7/g biosorbent. Dye DR80 displayed a lower efficient colour removal rate (ca. 43%) than AO7 in similar test conditions, which could be due to the type of solute-sorbent interactions, since DR80 is a linear molecule with a higher hydrophilic character. Results show that grape bagasse could be employed as a low-cost adsorbent on colour removal.

Keywords: grape bagasse, AO7, DR80, adsorption, kinetic, isotherms.

1. Introdução

Com a globalização da economia, as indústrias têm sido praticamente obrigadas a adequarem-se a novos e rigorosos padrões de qualidade, inclusive os relacionados com o desempenho ambiental, e às restrições de mercado relativas às exportações dos seus produtos através da certificação (ISO 9000/ ISO 14000). Na procura desta certificação, as empresas têm de cumprir exigências associadas ao desenvolvimento, implementação e manutenção de sistemas de gestão ambiental, assegurando a concordância com as políticas e os objectivos ambientais estabelecidos [1].

Um dos problemas de poluição considerado de difícil resolução é a contaminação das águas com corantes. Estes poluentes, presentes nas águas residuais de várias actividades industriais, podem causar problemas ambientais frequentes. Assim, a remoção eficaz da cor de águas residuais e dos ambientes aquáticos está entre os assuntos considerados de maior importância nos países industrializados.

A cor no efluente, além do aspecto estético, impede a fotossíntese prejudicando tanto a flora como a fauna aquática. Dentro dos parâmetros de qualidade das águas, este é o mais facilmente detectado. No sentido de se eliminarem os compostos corados do meio hídrico, têm sido desenvolvidas diferentes tecnologias de tratamento físico-químico e biológico [2].

No âmbito dos processos biotecnológicos, a valorização de um sub-produto ou resíduo, tornando-o num produto de valor acrescentado, insere-se nos objectivos propostos no sistema de prevenção e controlo da poluição, que têm sido implementados nos países da União Europeia.

A utilização destes materiais residuais ou sub-produtos de uma actividade industrial no tratamento de águas residuais, não só pode contribuir para reduzir os custos de aquisição, tornando o processo mais competitivo, como também pode desempenhar um papel importante como potenciador da utilização de recursos endógenos em aplicações de biorremediação ambiental [3].

Entre as tecnologias orientadas para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente do grupo azo, destaca-se o processo de adsorção utilizando como adsorvente o bagaço de uva que é um subproduto originado nas indústrias vitivinícolas.

Assim, o presente trabalho tem como objectivo primeiro a aplicação deste material de baixo custo na remoção de corantes em efluentes industriais.

O estudo da biosorção de dois tipos de corantes azo, um ácido, Acid Orange 7 (AO7) e outro directo (Direct Red 80 (DR 80) pelo bagaço de uva na forma desidratada, constitui o objectivo mais específico. A avaliação da influência da massa de biosorvente, do teor de soluto da temperatura e do tipo de corante foi efectuada com o intuito de se compreender a cinética e as condições de equilíbrio subjacentes ao processo de adsorção.

2. Corantes

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, como por exemplo, as têxteis, de tintas, agro-alimentares, plásticas, cosméticas, entre outras, levando a que certas quantidades de corantes sejam perdidas durante o processo de fabrico e causem problemas ambientais frequentes [4,5].

Segundo a *Society of Dyers and Colourists*, pode definir-se corante como “substância, geralmente orgânica, desenvolvida para ser absorvida ou adsorvida, ou reagir com, ou ainda ser depositada num substrato de forma a imprimir cor ao mesmo, com algum grau de permanência” [6].

As características principais desejáveis nos corantes são o facto de serem estáveis à luz, apresentarem uma distribuição uniforme, possuírem um elevado grau de fixação e resistirem ao processo de lavagem. Estas características essenciais, apenas foram conseguidas com o aparecimento dos corantes sintéticos [7,8].

Para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index (CI)*, publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists*, que contêm uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes. Os números do *Colour Index* são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida [8].

Como todas as moléculas absorvem radiação electromagnética, mas diferem entre si no comprimento de onda, específico para cada uma delas e algumas têm capacidade de absorver luz na zona visível do espectro electromagnético (400 - 800 nm), possuindo cor, pode dizer-se que os corantes são moléculas com sistemas de electrões deslocalizados conjugados com ligações duplas, contendo dois grupos: cromóforo e auxocromo [9,10].

Os cromóforos são grupos de átomos responsáveis pela cor do corante, possuindo grupos aceitadores de electrões. Os cromóforos mais importantes são os grupos (-C=C-), (-C=N-), (-N=N-), (-NO₂) e (-NO). Os auxocromos são substituintes com grupos dadores de electrões, que intensificam a cor do cromóforo e conferem a solubilidade e fixação do corante à fibra. Os auxocromos mais importantes são os grupos NH₂, -NR₂, -NHR, -COOH, -SO₃H, -OH e -OCH₃ [9,10].

Baseados na estrutura química dos cromóforos (azo, ftalocianina e os triarilmetano) é possível a identificação de 20 a 30 diferentes grupos de corantes [10]. Na figura 2.1 é possível observar a estrutura química dos cromóforos mais importantes.

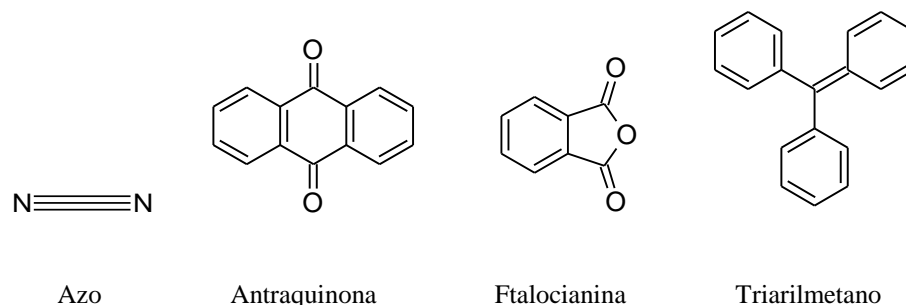


Figura 2.1: Cromóforos mais importantes [10].

2.1. Classificação dos corantes

Os corantes comerciais estão classificados pela sua cor, estrutura e método de aplicação do *Colour Index* (C.I.). Cada corante possui um nome C.I., determinado pela sua aplicação e cor [9,10]. Algumas das classes de aplicação referenciadas no *Colour Index* são as que a seguir se indicam:

2.1.1. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos, substituintes ionizáveis, tornam o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã e seda) e em fibras de poliamida sintética [11]. Este tipo de corantes, formam ligações iônicas entre os grupos funcionais protonados das fibras (-NH_3^+) e os grupos negativos dos corantes [10].

Caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, triarilmetano, azina, xanteno, imina, grupos nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação [12].

Na figura 2.2 é apresentado um exemplo da estrutura de um corante ácido.

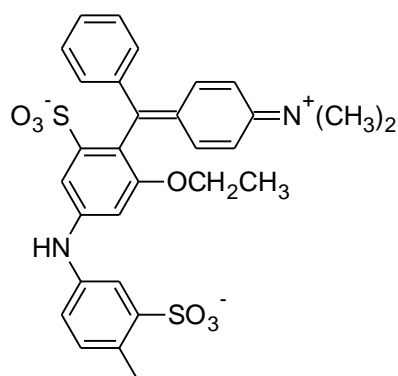


Figura 2.2: Estrutura molecular do Corante Ácido Violeta [11].

Os efluentes gerados pelas descargas dos banhos de tingimento residuais que contêm corantes ácidos apresentam valores de pH relativamente ácidos (valores entre 3,5 e 6) devido às condições de aplicação [8].

2.1.2. Corantes Reactivos

Os corantes reactivos são assim chamados devido à sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra têxtil. Desde o seu aparecimento no mercado, que apresentam uma aplicação crescente, actualmente dominam 20-30% do consumo total de corantes [8].

São corantes que contêm um grupo eletrofílico (reactivo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos -OH, -NH ou -SH nas fibras celulósicas. Existem numerosos tipos de corantes reactivos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinilo e sulfatoetilsulfonilo como grupos reactivos [10].

Este grupo de corantes apresenta como característica principal uma solubilidade elevada em água e estabelecem ligações covalentes com o corante e a fibra a tingir. Neste tipo de corantes o processo de coloração processa-se através de ligações de maior intensidade.

2.1.2.1. Estrutura dos corantes reactivos

A estrutura de um corante reactivo é composta por 3 partes [2, 14, 15]:

- grupo cromóforo – responsável pela cor;

- grupo solubilizante – responsável pela solubilidade, grau de migração, substantividade e lavagem;
- grupo reactivo – é característico dos corantes reactivos e são responsáveis pela ligação à fibra.

2.1.2.1.1. Grupos cromóforos

Teoricamente, o grupo cromóforo pode ser qualquer espécie colorida. Contudo, alguns aspectos como solidez, valor tintorial, ecologia e economia devem ser atendidos. Entre todas as estruturas de cromóforos, o grupo azo é o mais importante, característicos de mais de 60% de todos os corantes comerciais. Esta classe cobre todas as tonalidades desde o amarelo ao azul marinho [2,16,17], apresenta coeficientes de extinção molar (ϵ) relativamente altos, o que significa elevada afinidade tintorial, permitindo utilizar menores quantidades de corante para obter a mesma intensidade [2,17]. Estas estruturas possuem pelo menos um grupo azo, ligado a dois radicais, dos quais pelo menos um destes é aromático. Um exemplo é o apresentado na figura 2.3.

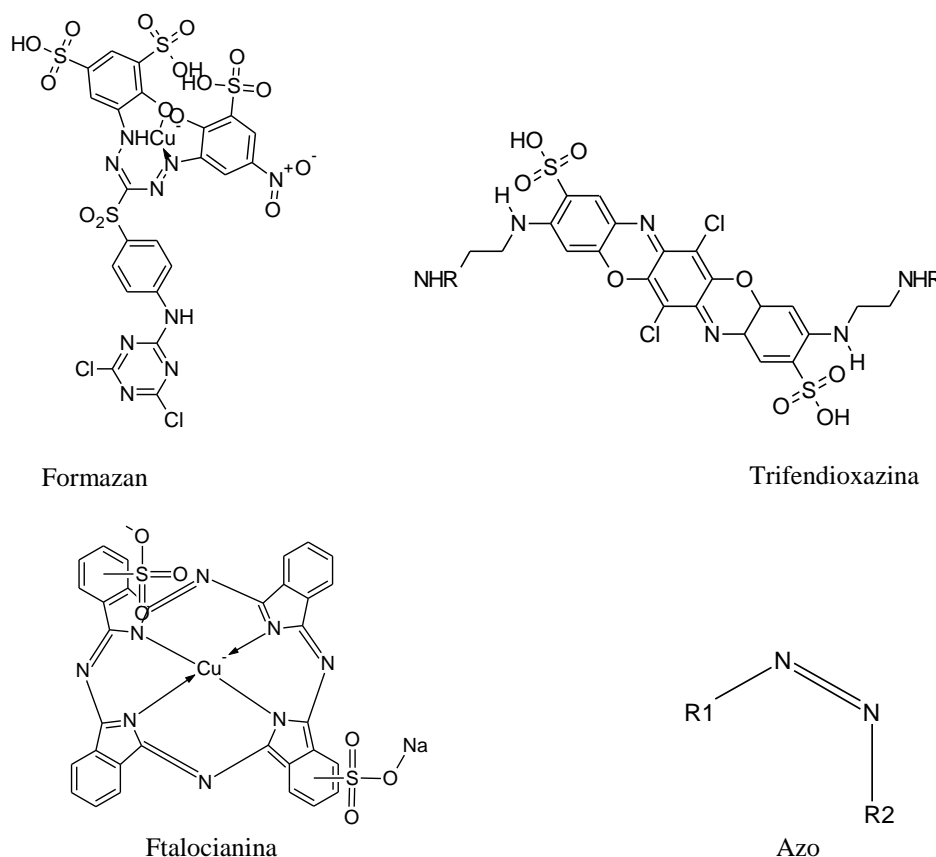


Figura 2.3: Principais modelos de estruturas cromóforas utilizadas em corantes reactivos [2].

2.1.2.1.2. Grupos solubilizantes

Estes grupos são responsáveis pela elevada solubilidade. Em solução aquosa originam aniões corante-sulfonato, carregados negativamente e iões sódio [2,18,19,20].

2.1.2.1.3. Grupos reactivos

Por serem eletrofílicos, os grupos reactivos são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxilo das fibras celulósicas, permitindo um elevado grau de solidez. Apresentam dois tipos de estruturas principais: estruturas anelares heterocíclicas carbono-azoto e vinilo sulfónicos [2,18]. Alguns dos principais grupos estão apresentados na figura 2.4 [2].

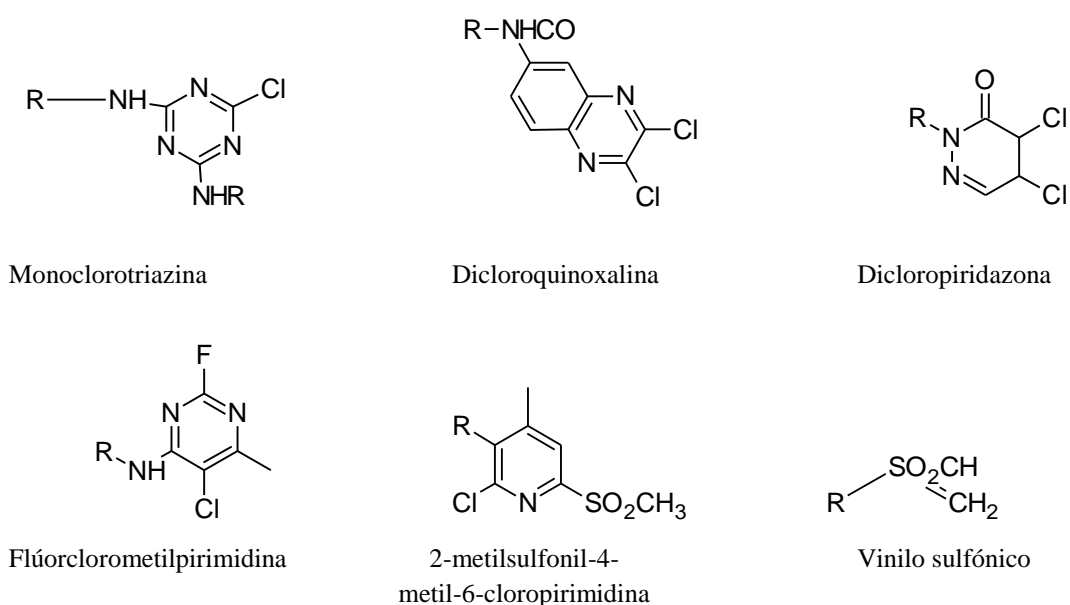


Figura 2.4: Exemplos de grupos reactivos (adaptado de [2]).

2.1.3. Corantes Directos

Este grupo de corantes caracteriza-se por incluir compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose, através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, 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 contém geralmente mais de um grupo azo (diazó, triazo) ou pré-transformados em complexos metálicos [11]. A grande vantagem destes corantes é o elevado grau de exaustão durante a aplicação e a consequente diminuição do conteúdo residual do corante nos efluentes [12].

De 1600 estruturas sintetizadas apenas 30% continuam a ser comercializadas, devido à sua baixa solidez à lavagem [10].

Na figura 2.5, é apresentado um exemplo da estrutura de um corante directo, contendo grupos diazo como grupos cromóforos.

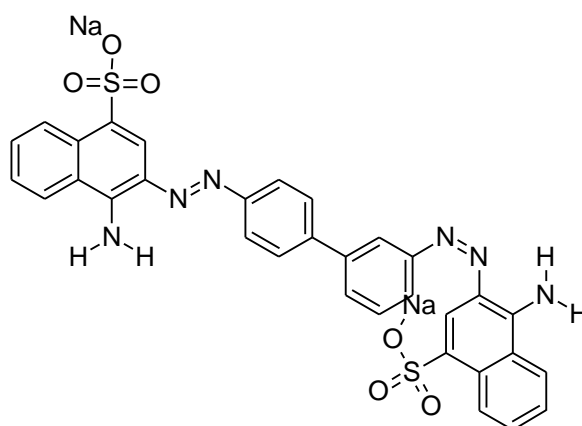


Figura 2.5: Exemplo de um corante Directo que contém grupos diazo como grupos cromóforos [11,13].

2.1.4. Corantes Básicos

Os corantes básicos são aplicados na fibra acrílica devido à forte interacção iónica entre o grupo funcional do corante ($-NR_3^+$) ou ($=NR_2^+$) e as cargas negativas do copolímero, sendo as estruturas mais comuns a azo, diarilmetano, triarilmetano, e antraquinona [10]. São corantes solúveis em água que produzem soluções catiónicas devido à presença de grupos amino, apresentam uma certa toxicidade pela presença de matérias-primas como a benzidina, considerada cancerígena. Estes corantes são utilizados em fibras sintéticas e, em menor quantidade, em fibras naturais como algodão, seda e lã. Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes [24,25].

Segundo Lucas, os corantes catiónicos podem ser divididos em dois grupos importantes [26]:

- *Corantes com a carga positiva não-localizada ou mesomérica:* a carga positiva está no cromóforo, não estando exclusivamente num átomo de N, mas distribuída como uma carga não-localizada (ressonância). A figura 2.6 mostra um corante catiónico com a carga não-localizada.

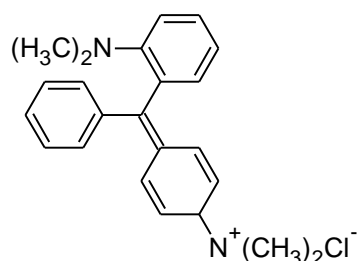


Figura 2.6: Corante catiónico com carga não-localizada [26].

- *Corantes com carga positiva localizada:* a carga positiva está localizada nas extremidades da molécula e está separada do grupo cromóforo por uma cadeia alifática. A figura 2.7 representa um corante catiónico com a carga localizada.

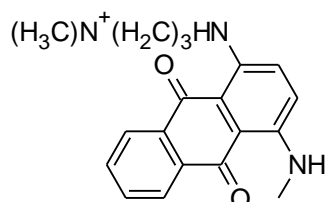


Figura 2.7: Corante catiónico com carga localizada [26].

2.1.5. Corantes ao Crómio

Os corantes mordentes ou ao crómio são normalmente sais metálicos, como o dicromato de sódio ou de potássio. Eles actuam como “agentes fixadores” para aumentar a solidez da cor. São usados na lã, no couro, na seda e nas fibras de celulose modificada. As estruturas mais comuns são azo ou triarilmetano [10].

No grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente liga-se à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica [5]. O mordente inorgânico mais utilizado é o crómio, na forma de óxido e o mordente orgânico mais utilizado é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, proteicas e poliamida [27].

2.1.6. Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são não-iónicos com grupos funcionais polares como (-NO₂) e (-CN) que conferem alguma solubilidade em água. Estes grupos cromóforos forçam de Van der Waals e forças dipolo-dipolo de ligações às fibras. As estruturas mais

comuns são a azo, nitro e antraquinona [10]. Utilizam-se no tingimento de fibras hidrofóbicas na forma de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tingimento o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o substrato têxtil. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido, influenciando directamente o processo e a qualidade do tingimento, conforme é apresentado na figura 2.8. Usualmente, o processo de tingimento ocorre na presença de agentes dispersantes que normalmente estabilizam a suspensão do corante facilitando o contacto entre o corante, e a fibra hidrofóbica [11].

Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente na coloração de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliácrlonotrila [11].

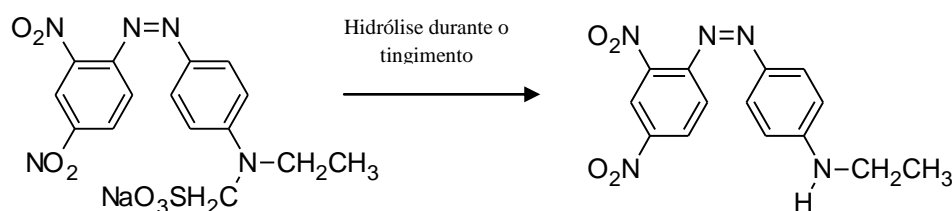


Figura 2.8: Exemplo de corante solubilizado temporariamente através de reacção de hidrólise (V-Corante Vermelho de Lonamina KA) [11,13].

2.1.7. Corantes Azóicos

Também conhecidos como corantes “Ingrain”, os corantes azóicos são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um precursor, composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento, (por ex: naftol) que apresenta uma elevada afinidade por fibras celulósicas. A adição de um sal de diazónio (RN_2^+) provoca uma reacção com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água [10,13].

2.1.8. Corantes de cuba

Os corantes de cuba são insolúveis em água, mas tornam-se solúveis no processo de tingimento, sendo reduzidos com ditionito, em solução alcalina (forma leuco), conforme indicado na figura 2.9. A forma leuco produzida é adsorvida pela fibra através de forças de Van der Waals, sendo posteriormente oxidada pelo ar ou com o peróxido de hidrogénio, convertendo-se numa forma insolúvel. A estrutura mais comum é a

antraquinónica. Estes corantes incluem as estruturas índigos, tioindigóides e antraquinóides [8,10].

A maior aplicação deste tipo de corante tem sido no tingimento de algodão. Entretanto, devido à poluição associada à produção química do hidrossulfito de sódio a sua utilização tem-se tornado onerosa [8,10].

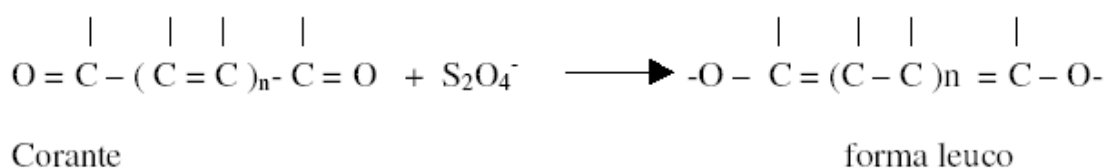


Figura 2.9: Processo de redução do Corante à Cuba com ditionito de sódio [13].

2.1.9. Corantes Sulfurosos

Uma das características principais destes corantes é a presença de enxofre na molécula. São muito resistentes aos agentes oxidantes, resistentes à lavagem e apresentam média a boa solidez à luz [25,27]. Caracterizam-se por serem compostos macromoleculares com pontes de polissulfuretos (-Sn-), os quais são muito insolúveis em água. São aplicados após pré-redução com ditionito de sódio, sulfato de sódio ou hidrossulfito de sódio o que lhes confere a forma solúvel. São reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contacto com o ar [11]. São sujeitos, de modo idêntico aos corantes de cuba a reacções de redução e oxidação (figura 2.10).

São utilizados geralmente no tingimento da cor preta em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável no efluente e originam resíduos muito tóxicos, sendo a sua aplicação cada vez mais restringida [25].

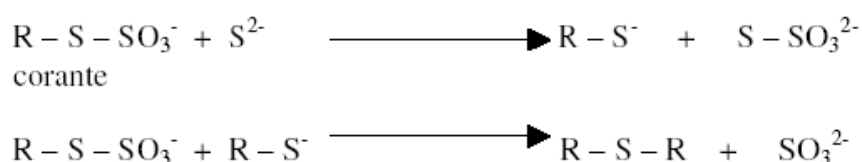


Figura 2.10: Reacção de corantes contendo o grupo tiosulfato com ião sulfureto e subsequente formação dos corantes com pontes de dissulfureto [13].

2.1.10. Corantes Pré - Metalizados

Esses corantes são caracterizados pela presença de um grupo hidroxilo ou carboxilo na posição “orto” em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. São úteis principalmente para o tingimento de fibras proteicas e poliamida. A sua fixação ao substrato têxtil ocorre por interação entre o metal e os grupos funcionais portadores de pares de electrões livres presentes nas fibras proteicas [8]. Os exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de crómio, corante pré-metalizado (1:1) ou (1:2), conforme figura 2.11 [13].

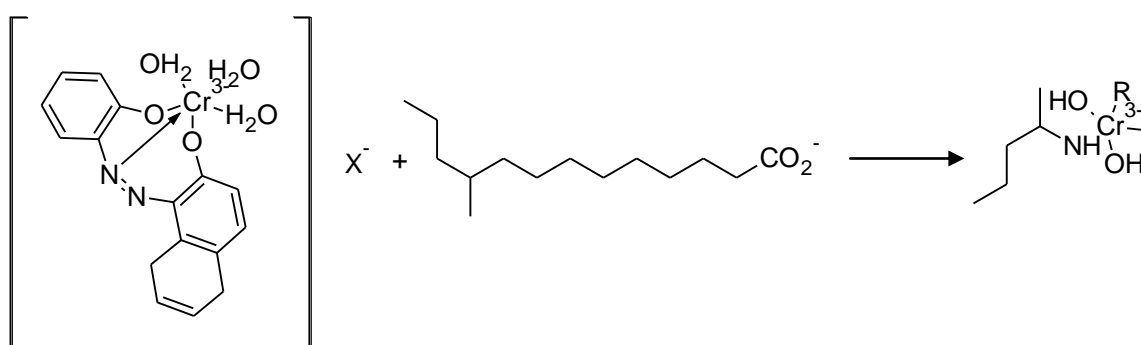


Figura 2.11: Exemplo de tingimento da lã com o corante pré-metalizado cromo/corante 1:1 através do grupo amina como ligante e o centro metálico do corante [13].

2.1.11. Corantes Branqueadores

As fibras têxteis no estado bruto e por serem compostas principalmente por materiais orgânicos, apresentam como característica uma aparência amarelada por absorverem luz, particularmente na faixa de baixos comprimentos de onda. A diminuição dessa tonalidade tem sido conseguida pela oxidação da fibra com adjuvantes químicos ou utilizando os corantes brancos também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilénicos (-CH=CH-) aliados a sistemas benzénicos, naftalénicos, pirénicos e anéis aromáticos que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta [13].

Na figura 2.12 é apresentado um exemplo da estrutura de um corante branqueador.

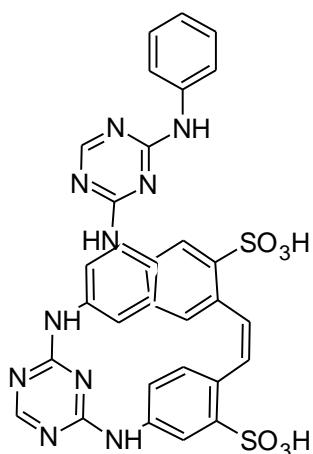


Figura 2.12: Exemplo de corante branqueador (corante fluorescente 32) contendo o grupo triazina usado no branqueamento de algodão, poliamida, lã e papel celulose [13].

2.2. Problemas ambientais causados pelos corantes

Os efluentes de muitas instalações industriais contém uma elevada diversidade de corantes e, por esta razão, são facilmente visíveis ao entrarem nos corpos de água. A libertação destes compostos, normalmente tóxicos, representa um dos maiores problemas ambientais, pois apresentam um elevado grau de persistência, associada à sua composição química, que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azo, aminas e grupos sulfónicos [12].

A entrada dos corantes no meio ambiente ocorre basicamente por quatro vias: através de emissões ou descargas de efluentes, dos resíduos do seu processamento, de embalagens e da sua eliminação accidental. Ao contaminarem o ecossistema, os corantes que são xenobióticos, podem causar toxicidade aos organismos aquáticos. A sua remoção dos respectivos efluentes é difícil, pois são compostos estáveis à luz, calor e agentes de oxidação e biologicamente são de difícil degradação [6,28,29].

Os produtos intermediários e subprodutos gerados pela degradação de muitos corantes podem ser potencialmente tóxicos, cancerígenos e mutagénicos. Esses compostos são difíceis de serem removidos da água devido à sua elevada solubilidade e podem ser transportados pelo efluente e permanecerem nos corpos receptores [12].

Os corantes azo são os corantes sintéticos mais libertados no meio ambiente por indústrias têxteis, químicas e farmacêuticas [6], representando cerca de 70% dos corantes actualmente utilizados no mundo [29], pelo que a necessidade de desenvolvimento das tecnologias de tratamento são essenciais para diminuir os impactos ambientais provocados por este tipo de corantes (figura 2.13).

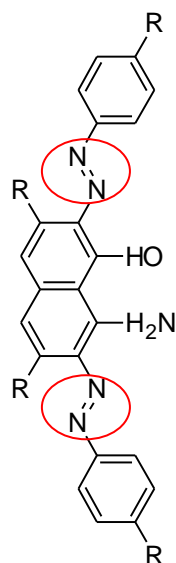


Figura 2.13: Exemplo da estrutura química de um azo corante, em destaque o grupo azo (-N=N-) [6,16].

2.3. Toxicidade provocada pelos corantes

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos para a saúde humana estão intrinsecamente relacionados com o modo e tempo de exposição, por ingestão oral, sensibilização da pele e das vias respiratórias. A análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através da dose que origina a morte de 50% da população teste (DL_{50}), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda ($DL_{50} < 5\text{g/Kg}$) e são encontrados particularmente nos corantes diazo e catiónicos [1].

Estudos biocinéticos têm indicado que os corantes azo solúveis em água, que são administrados oralmente, são metabolizados na microflora intestinal e excretados mais rapidamente do que os compostos menos solúveis. Por outro lado, os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, formando compostos solúveis em água que seriam então transportados para o intestino e sujeitos a redução por bactérias da flora normal. Assim, existe uma grande possibilidade de que nem o corante nem os seus metabolitos sejam bioacumulados [1].

Nesta classe de corantes, o grupo que tem merecido maior atenção têm sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros

intermediários com potencialidade cancerígena. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos, sendo proibida a sua produção [1].

De um modo geral, o nível de risco para a população parece ser pequeno, quando comparado com a ingestão oral destes compostos. A manifestação clínica do estado de alergia respiratória ao corante aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas [13].

A toxicidade de produtos da degradação de corantes cuja estrutura química é do tipo azo é atribuída à formação de amins aromáticas, durante a quebra do corante por redução química ou enzimática, (figura 2.14). Na sua estrutura as amins aromáticas apresentam um ou mais anéis aromáticos com um ou mais grupos amino que, além de terem sido consideradas como potencialmente cancerígenas e genotóxicas, causam toxicidade para a vida aquática e para humanos [6].

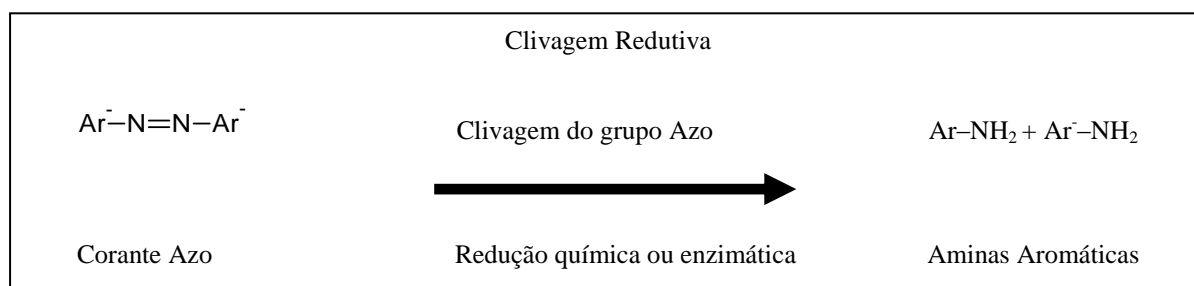


Figura 2.14: Formação de amins aromáticas após clivagem redutiva química ou enzimática [6,30].

Na figura 2.15 é apresentado um exemplo de uma amina aromática (benzidina) proveniente da degradação, em condições anaeróbias, de um corante azo proibido pela Comissão Europeia. Os corantes azo e os seus derivados podem estar presentes em brinquedos, roupas e até na água. A benzidina foi considerada cancerígena para os seres humanos no relatório da *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, assim como alguns metais e outros compostos derivados de corantes azo [6].

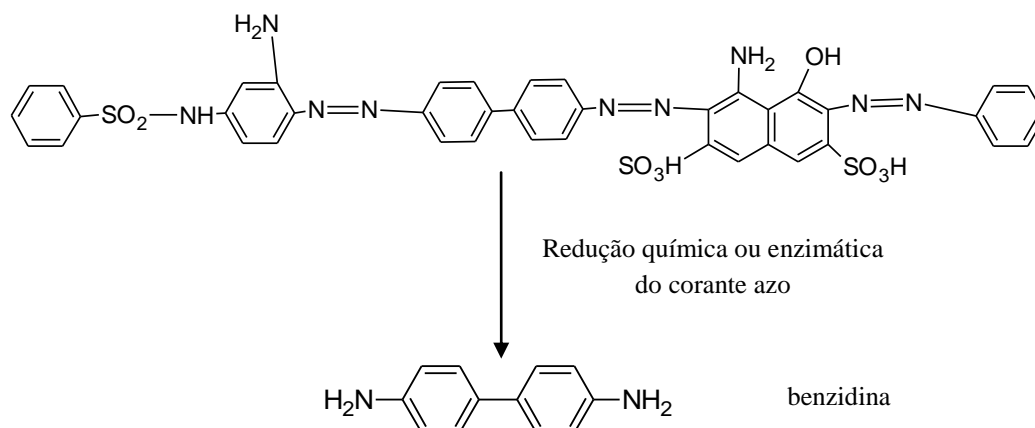


Figura 2.15: Exemplo da redução do azo corante ácido preto 077 numa amina cancerígena (benzidina) [6].

2.4. Remoção da cor

A remoção da cor dos efluentes industriais tem sido um assunto de grande interesse nos últimos anos, não só pela sua visibilidade nos corpos receptores, como também pela toxicidade de certos corantes utilizados durante o processamento [8].

Uma boa solução para resolver o problema das águas residuais tem que, em teoria, pressupor reciclar o máximo possível, tratar o menos possível e da maneira mais eficaz. Isto implica a implementação dos processos produtivos menos poluentes e de processos de tratamento disponíveis ecologicamente mais eficazes [27]. No caso dos corantes reactivos, a reutilização não é viável devido à hidrólise sofrida por estes corantes durante o processo de tingimento. O principal objectivo do tratamento é o da reutilização da água, embora poucos tratamentos consigam atingi-lo [2].

Muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis e estes podem ser divididos em tecnologias químicas, físicas e biológicas. As químicas são baseadas na reacção do corante com alguma substância que o converta numa substância menos prejudicial ambientalmente. As físicas procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, as biológicas fazem a degradação do corante através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias [31].

De uma maneira geral, a sequência de processos de tratamento mais utilizada para os efluentes têxteis compreende o tratamento primário (mecânico), secundário

(biológico) e terciário (físico-químico). A tabela 2.1 resume algumas das opções existentes para cada tipo de tratamento [25].

Tabela 2.1: Exemplos de tecnologias de tratamento de efluentes convencionais [25].

Tratamento	Tipo de Processo	Operação Unitária
<u>Primário</u>	Físico	Equalização/Igualização Gradação Clarificação Sedimentação Flotação/Flutuação
	Químico	Neutralização Coagulação/Floculação Precipitação
<u>Secundário</u>	Biológico	<u>Aeróbios:</u> Lamas Activadas Lagoas de Estabilização Filtros Biológicos <u>Anaeróbios:</u> Reactor descontínuo Reactor leito lamas e fluxo ascendente Filtro anaeróbio
<u>Terciário, de polimento ou afinação</u>	Físico	Adsorção <u>Tecnologias de membrana:</u> Ultrafiltração, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa Evaporação Filtração
	Químico	Oxidação electroquímica Cloração Ozonólise Oxidação Avançada: fotocatálise
<u>Avançado</u>	Físico-Químico	Osmose Electrodiólise

2.4.1. Tratamento primário

Os processos físicos têm a finalidade de remover os sólidos em suspensão, óleos e gorduras e areia, neste caso, são utilizados grades, peneiros, caixas de areia e

decantadores. No caso dos processos químicos, são geralmente usados para neutralização do efluente.

2.4.2. Tratamento secundário

O tratamento biológico consiste na utilização de microrganismos para a degradação da matéria orgânica (substrato) presente no efluente e apresenta-se como um dos mais utilizados e difundidos actualmente. Permite o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e CH_4 , com custos relativamente baixos [32]. Dependendo da natureza do aceitador de electrões, os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios e anaeróbios. A geração de lamas e a sensibilidade a variações no efluente a ser tratado são algumas das desvantagens apresentadas pelo processo de tratamento biológico.

2.4.3. Tratamento terciário

Devido às severas restrições impostas pela legislação ambiental, a qualidade de descarga dos efluentes tratados deve atender a padrões cada vez mais rígidos. Os problemas encontrados, mesmo após o esgotamento das possibilidades de tratamento convencional, são principalmente relacionados com a CQO, toxicidade e cor residuais [25,32].

Visto que o tratamento biológico convencional é ineficiente na remoção de cor, embora remova mais de 90% de CQO, as características da água tratada ainda não permite a sua descarga directa em meios receptores. Assim, o tratamento terciário de efluentes deve ser aplicado, para remover material coloidal, cor e turbidez, odor, óleos e metais pesados [25].

Técnicas de tratamento por adsorção em carvão activado, filtração com membranas, coagulação/floculação e processos de oxidação avançada, são algumas das possibilidades para a redução da cor dos efluentes. A utilização destas técnicas, quando bem aplicadas, pode produzir efluentes dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, e, além disso, podem viabilizar a sua reutilização dentro do próprio processo, reduzindo os custos [25].

Em Portugal, nos últimos anos, tem-se assistido a um processo de transformação do tecido industrial, com melhoria significativa de todo o aparelho produtivo. As

empresas tomaram consciência dos seus pontos fortes e fracos e de que a sua competitividade passava obrigatoriamente por uma gestão integrada, dinamizando os factores de competitividade em todas as áreas funcionais, nomeadamente na área ambiental. A legislação portuguesa aplicável às águas residuais no sector têxtil em Portugal é a Portaria nº 432/97 de 25 de Junho, que estabelece os valores limite de emissão (tabela 2.2) e o Decreto-Lei nº 306/2007, de 27 de Agosto [27].

Tabela 2.2: Normas de descarga das águas residuais para o sector dos têxteis, excluindo o subsector dos lanifícios [27].

Parâmetro	Expressão de resultados	Valor máximo admissível
pH	Escala Sorensen	5,5-9,0
CBO ₅	mg/l O ₂	100
CQO	mg/l O ₂	250
Cor	-	Não visível na diluição 1:40

De entre as várias tecnologias que tem sido utilizadas na remoção da cor, nomeadamente por via biológica, oxidação, redução química, electrooxidação, fotocatalise, coagulação/floculação e filtração por membranas, entre outros, a bioadsorção constitui uma alternativa que tem vindo a ser cada vez mais implementada, devido aos baixos custos associados a esta tecnologia.

3. Adsorção

O fenómeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contacto entre um sólido e um fluido, originando a transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Nesse processo, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atractivas não compensadas na superfície do adsorvente [12].

Quando um único componente está a ser adsorvido na superfície do sólido, diz-se que ocorre adsorção monocomponente. No entanto, na prática, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comum casos onde espécies diferentes competem pela superfície do sólido, denotando-se adsorção multicomponente. Na figura 2.16 estão ilustrados os dois tipos de adsorção que ocorrem na superfície de um sólido [34].

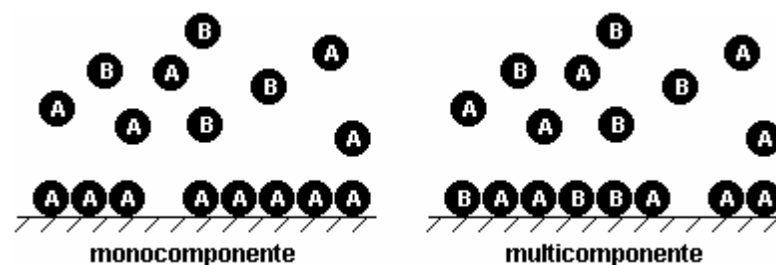


Figura 2.16: Adsorção mono e multicomponente [34].

O fenómeno de adsorção envolve tipicamente a transferência de massa de um ou mais componentes contidos numa massa líquida externa para o interior do sólido adsorvente. Este mecanismo ocorre em três etapas principais [31,34]:

- difusão do adsorvato do seio da solução até ao filme de líquido na vizinhança do adsorvente;
- difusão do adsorvato do filme do líquido para a superfície externa do adsorvente;
- difusão interna ou intrapartícula, ou seja, a transferência do adsorvato da superfície do adsorvente para os sítios activos no interior do mesmo (no líquido contido nos poros e ao longo da parede dos poros);
- interação química ou física sobre os sítios activos, através de diferentes mecanismos como quelatação, troca iónica ou complexação, entre outros.

Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção.

Diversos factores afectam a adsorção, tais como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio a temperatura, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, tempo de contacto, tamanho do poro e agitação. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no tipo de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afectam a sua adsorvidade. Além desses factores, o diâmetro molecular do adsorvato também afecta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior [31].

A solubilidade do soluto impede a atracção para a superfície do adsorvente. Os grupos polares têm uma elevada afinidade para a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Valores baixos de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que elevados valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor óptimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afecta mais a extensão da adsorção. Num processo exotérmico o aumento da temperaturas diminui a quantidade de soluto adsorvido. Temperaturas baixas são favoráveis à adsorção, embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afectadas por outros factores [29].

3.1. Tipos de adsorção

A adsorção pode ser química (quimisorção) ou física (fisissorção), dependendo das forças de interacção envolvidas no fenómeno [12].

3.1.1. Adsorção física

Na adsorção física, as moléculas são adsorvidas através das forças de Van der Waals. É um fenómeno reversível, com baixo valor de adsorção. Para este tipo de adsorção podem ter-se várias camadas de moléculas adsorvidas [34].

A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atracção relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. A substância adsorvida não

penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície. Um exemplo é a adsorção de gases por carvão activado, onde apenas actuam forças de Van der Waals [34].

3.1.2. Adsorção química

Na adsorção química, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente originando formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e envolve o rearranjo dos electrões do fluido que interagem com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma alteração química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente [31].

Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente [12].

3.2. Isotérmicas de adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer o conhecimento do equilíbrio de adsorção. O equilíbrio que se estabelece é obtido das isotérmicas de adsorção, que são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula [12].

As isotérmicas são, a maneira mais adequada para se quantificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotérmicas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interacção entre o adsorvato e o adsorvente [12].

3.2.1. Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de Langmuir é uma isotérmica de equilíbrio teórica que relaciona a quantidade de soluto adsorvido numa superfície com a concentração do soluto na solução. Este modelo é baseado na hipótese de que as forças de interacção entre as moléculas adsorvidas são desprezáveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios [29].

É o primeiro modelo de isotérmica que assume a formação de uma monocamada na superfície do adsorvente. Segundo Peruzzo, este modelo contém várias considerações importantes [31]:

- Todas as moléculas são adsorvidas em lugares definidos na superfície do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- Quando as moléculas adsorvidas ocupam lugares vizinhos, estas não interagem entre si.

A relação da concentração entre a fase fluida e a fase sólida é descrita segundo a equação (3.1) [12]:

$$q_e = \frac{q_m \times k_L \times C_e}{1 + k_L \times C_e} \quad (3.1)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

q_m = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada com a cobertura de uma monocamada (mg/g);

k_L = constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir;

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/l).

As constantes k_L e q_m podem ser obtidas através da linearização da equação de Langmuir, de acordo com a equação (3.2) [12].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k_L \times C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3.2)$$

Os parâmetros k_L e q_m servem para avaliar a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente respectivamente [12].

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional R_L , definido como mostra a equação (3.3) [12]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \times C_{ref}} \quad (3.3)$$

Onde:

C_{ref} = concentração de equilíbrio da fase líquida.

O valor R_L indica a forma da isotérmica, de acordo com a tabela 3.1:

Tabela 3.1: Factor de separação e tipo de isotérmica [12].

Factor de Separação, R_L	Tipo de Isotérmica
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

3.2.2. Isotérmica de Freundlich

A isotérmica de Freundlich é uma isotérmica de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogéneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela equação (3.4) [12,29]:

$$q_e = k_F \times C_e^n \quad (3.4)$$

Onde:

q_e = quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg/g);

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/l);

k_F e n são constantes relacionadas com a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema.

3.2.3. Isotérmica de Langmuir-Freundlich

Com o objectivo de se considerar simultaneamente a possibilidade da existência de locais de adsorção energeticamente heterogéneos durante durante a fase inicial do processo de adsorção e homogéneos numa fase posterior, procurou relacionar-se o modelo de Freundlich com o de Langmuir surgindo um novo tipo de isotérmica dada pela equação [60]:

$$q_e = \frac{q_m \times C_e^n}{k + C_e^n} \quad (3.5)$$

Onde,

C_e = concentração de equilíbrio do soluto em solução (mg/g);

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg/g);

n = coeficiente de Langmuir-Freundlich e representa o tipo e extensão das interações soluto-adsorvente.

k = é a constante aparente que inclui as contribuições do soluto-adsorvente e é indicativo da afinidade do soluto-adsorvente.

Para baixas concentrações verifica-se que:

$$q_e = \frac{q_m}{k} C^n \quad (3.6)$$

em que q_m/k é constante. Assim, obtém-se o modelo de Freundlich [60].

Se eventualmente a superfície for homogénea, então $n=1$ e obtém-se a equação de Langmuir. Quando o n é maior que 1, geralmente existem interações laterais soluto-soluto (caso das proteínas) e o adsorvente é de natureza heterogénea [60].

3.3. Cinética da adsorção

É importante determinar como as taxas de adsorção dependem da concentração dos adsorvatos em solução e como essas taxas são afectadas pela capacidade de adsorção ou pelas características do adsorvente em termos de cinética [31,34].

Podem ser utilizados vários modelos para a análise da cinética de adsorção e esta depende não só do tipo de interacção soluto-solvente como também das condições do sistema.

3.3.1. Cinética de Pseudo 1ª ordem e de 1ª ordem reversível

A cinética de adsorção pode ser de pseudo 1ª ordem, de acordo com a equação (3.7) [28].

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.7)$$

Onde:

q_t – concentração de soluto na fase sólida (mg/g);

q_e – concentração do soluto na fase sólida e no equilíbrio (mg/g);

k_1 – constante cinética de pseudo 1ª ordem (h^{-1});

t – tempo de adsorção (h)

No desenvolvimento desta equação admite-se que a reacção directa é preponderante.

Após a integração e aplicação das condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_e$, $t = t$ obtém-se a equação 3.8a.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.8a)$$

Aplicando logaritmos e linearizando a equação 3.8a obtém-se:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.8b)$$

A equação (3.8) foi a primeira equação de velocidade de adsorção e foi proposta por Lagerdreen. Correspondente à velocidade de adsorção de um sistema sólido/líquido, baseado na capacidade do sólido [29].

Considerando a variação do teor de soluto na fase líquida, a cinética de 1ª ordem de uma reacção reversível pode ser escrita de acordo com a seguinte equação [66]:

$$C_L = C_{Leq} + Ae^{-k' t} \quad (3.9)$$

Em que,

C_L – concentração de soluto na fase líquida (mg/l);

C_{Leq} – concentração de soluto na fase líquida e no equilíbrio (mg/l);

k' – constante cinética global de 1ª ordem (h^{-1});

A – parâmetro de ajuste associado ao teor de soluto na fase líquida (mg/l);

t – tempo de adsorção (h^{-1}).

3.3.2. Cinética de Pseudo 2ª Ordem

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação de pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da equação (3.10) [29].

$$\frac{\partial q_t}{\partial t} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (3.10)$$

Integrando, nos mesmos limites da equação (8), a equação pode ser apresentada na forma da equação (3.11).

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (3.11)$$

A equação (3.11) pode ser linearizada, obtendo-se a equação (3.12).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (3.12)$$

Onde k_2 e q_2 podem ser obtidos a partir do gráfico de (t/q_t) versus t . A velocidade de adsorção inicial (h) pode ser calculada pela equação (3.13).

$$h = k_2 q_2^2 \quad (3.13)$$

Resolvendo a equação (3.12), esta pode ser representado por [67]:

$$q_t = \frac{tk_2 q_e^2}{1 + tk_2 q_e} \quad (3.14)$$

Onde:

q_t – concentração de soluto na fase sólida (mg/g);

q_e – concentração do soluto na fase sólida e no equilíbrio (mg/g);

k_2 – constante cinética de pseudo 2ª ordem (h^{-1});

t – tempo de adsorção (h)

3.3.3. Modelos cinéticos baseados na difusão

Se a etapa de adsorção propriamente dita for muito rápida, como é o caso da adsorção de compostos orgânicos em adsorventes porosos, a adsorção poderá ser o passo determinante da cinética de adsorção. Neste caso, devem considerar-se os mecanismos de transferência de massa do soluto do seio da solução para a superfície do adsorvente (difusão externa). A resistência à transferência de massa está no filme adjacente à superfície líquido-sólido, devendo utilizar-se o modelo filme. Se eventualmente a difusão do soluto no interior dos poros for a etapa limitante, devem aplicar-se modelos relacionados com a 2ª lei de Fick.

3.3.3.1. Difusão externa ou modelo do filme

Considerando-se a resistência à difusão controlada pelo filme líquido adjacente à superfície do adsorvente, pode considerar-se a seguinte equação [3,35,36]:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{R}{2,303} \right) t \quad (3.15)$$

Esta equação é idêntica à equação (3.8) apresentada para o modelo de pseudo-primeira ordem, o que significa que é difícil distinguir entre um controle da cinética ditado pela difusão externa ou de uma cinética de pseudo-primeira ordem. No entanto, processos controlados por difusão externa têm uma maior dependência da agitação, podendo-se realizar ensaios a diferentes velocidades de agitação para a determinação da etapa limitante [3].

De acordo com a literatura outra equação que tem sido utilizada para prever a difusão externa como passo limitante do processo é a proposta por McKay e Allen [3,35,36]:

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + X_s k} \right) = \ln \left(\frac{X_s K}{1 + X_s K} \right) - \frac{1 + X_s K}{X_s K} \beta_1 S_s t \quad (3.16)$$

Aqui C_t é a concentração de soluto no instante t (mg/l), C_0 é a concentração inicial de soluto (mg/l), K é a constante do modelo de Langmuir, X_s é a concentração de

adsorvente na fase líquida (g/l), β_l é o coeficiente de transferência de massa (cm/s) e S_s é a área superficial da partícula para a transferência de massa ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$), que por sua vez é calculada por:

$$S_s = \frac{\partial X_s}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon_p)} \quad (3.17)$$

onde d_p é o diâmetro da partícula (cm), ρ_p é a massa específica do adsorvente (g/cm^3), e ε_p é a porosidade das partículas de adsorvente. A partir desta equação (3.17) é possível calcular o valor do coeficiente de transferência de massa a do soluto na fase líquida [3,37].

3.3.3.2. Difusão interna ou controlo difusivo no interior do poro

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo. Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação (3.18) simplificada [29].

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (3.18)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva $q_t = f(t^{1/2})$. Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é a de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução. A equação (3.16) considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (k_{in}) [29].

Além destes, outros modelos de controlo difusivo, considerando diversos factores envolvidos no mecanismo de adsorção, têm sido propostos na literatura,

devendo em cada caso proceder-se à verificação de cada modelo ao conjunto de dados experimentais, a fim de se definir qual a etapa limitante.

3.4. Termodinâmica da adsorção

A energia livre de adsorção (ΔG^0_{ads}) pode estar relacionada com constante de equilíbrio K (l/mol) correspondente ao inverso da constante Langmuir, k_L , dada pela seguinte equação [38]:

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln K \quad (3.19)$$

em que R é a constante universal do gás ($8,314 \text{ J.mol.K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta.

Além disso, as mudanças de entalpia (ΔH^0) e de entropia (ΔS^0) podem ser obtidas pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\Delta H^0 = -R \left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (3.20)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (3.21)$$

onde, K_1 e K_2 são os valores das constantes de equilíbrio às temperaturas T_1 e T_2 , respectivamente

3.5. Bioadsorventes

A bioadsorção é um processo alternativo aos métodos convencionais e tem como principal vantagem a utilização de um material de baixo custo para tratamento de soluções aquosas com baixas concentrações. No entanto, a natureza das diferentes interações no fenómeno de bioadsorção é ainda pouco conhecida. Diferentes mecanismos físicos, químicos e biológicos podem estar associados, como a adsorção, a precipitação, a complexação e os fenómenos de transporte. Pode ser influenciada por diferentes factores experimentais como pH, força iónica, concentração do bioadsorvente, temperatura e diferentes iões metálicos na solução. Os bioadsorventes apresentam composições químicas diversas, que dependem tanto de sua origem como do modo de preparação [34].

Não sendo necessariamente uma reacção exotérmica, como as outras reacções de adsorção física, a faixa de temperatura para a bioadsorção é relativamente estreita, normalmente situa-se entre 10 e 70°C, dependendo do tipo de bioadsorvente utilizado. Estudos realizados têm demonstrado que na faixa de 5 a 35°C a temperatura exerce pouco efeito sobre a bioadsorção. No entanto, é possível trabalhar a temperaturas ambientes, não havendo necessidade de fornecer energia para aumentar a remoção, reforçando a vantagem de ser um processo de baixo custo [61]. Entre os bioadsorventes presentes na natureza pode citar-se alguns como o bagaço de uva, de azeitona e de cana de açúcar, drêche, carvão activado, entre outros.

Tanto a biomassa viva como a biomassa morta (sobreaquecida, seca, tratada com ácido ou outra substância química), podem ser utilizadas na remoção de compostos orgânicos nocivos, e é efectiva quando as condições não são favoráveis para o crescimento e manutenção da população microbiana. Bactérias, fungos, leveduras e algas têm sido descritos como bons adsorventes, com bioadsorção na ordem dos 640 mg de corante / g de biomassa. No entanto, como os corantes têxteis apresentam diversas características químicas, a sua interacção com os microrganismos irá depender da estrutura química dos corantes, das características químicas da biomassa microbiana e das características da solução de corante ou efluente corado [47].

Em suma, pode dizer-se que a bioadsorção não é a solução para todos os problemas, mas ela pode ser utilizada como um passo adicional, um tratamento secundário ou de limpeza final dos resíduos. Pode também ser empregada como um pré-

tratamento, quando elementos interferentes e em baixas concentrações tiverem que ser selectivamente removidos [61].

3.6. Bagaço de uva como bioadsorvente

Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, tem-se utilizado sistemas de tratamento de águas que visam a remoção de contaminantes e posterior descarga de efluentes no ambiente; porém, por causa de regulamentações mais rigorosas e vantagens económicas, a tendência do tratamento da água tem mudado para uma perspectiva de reutilização, recuperação e reciclagem do efluente tratado.

Dentro deste contexto, o sector têxtil apresenta um especial destaque, devido ao grande volume de efluentes que produz, que quando não são correctamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Estes efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento e, assim, são descarregados nas águas.

Devido a estes factores, as investigações para o tratamento de efluentes através do uso de subprodutos de baixo custo e em abundância presentes na agricultura e na indústria alimentar têm sido testados de forma a avaliar a sua eficiência na remoção de corantes.

Perante isto, neste trabalho foi utilizado, como bioadsorvente, bagaço obtido de uvas de castas Rufete e Marouco, características da região da Beira Interior.

A uva pertence ao género *Vitis*, que tem aproximadamente 20 espécies. A espécie mais frequentemente cultivada é a *Vitis vinifera*, a qual é destinada à produção de vinho. A uva tem a sua origem na Ásia e é uma das frutas mais antigas utilizadas na alimentação humana, datada de 4000 AC. É utilizada frequentemente para produzir sumos, doces, vinho e passas, podendo também ser consumida crua. Dentro das suas principais utilizações, destaca-se a produção de vinho [62].

O bagaço é o principal subproduto da vinificação, não só pela sua riqueza alcoólica e tartárica, mas também pelo interesse económico de alguns dos seus componentes físicos, sendo produzidas cerca de 200.000 toneladas/ano na indústria vitivinícola portuguesa, representando 12 a 15% da matéria-prima inicial [63].

Como se sabe, o bagaço é o produto resultante da prensagem das massas vínicas, constituídas pelas partes sólidas das uvas e pelo mosto ou pelo conjunto mosto/vinho que as embebe. O Regulamento (CE) 1493/99 define-o como sendo o resíduo da prensagem das uvas frescas, fermentado ou não [63].

A composição química dos bagaços varia entre limites bastante afastados, segundo o tipo de bagaço, a natureza das castas de que provêm, o modo de vinificação, as condições atmosféricas que presidem à vegetação da vinha, as quais têm uma influência marcada na composição das uvas, os sistemas de condução da vinha e o estado sanitário das uvas no momento da vindima, indo influenciar também a composição dos seus subprodutos [63].

O bagaço de uva é composto pela semente, casca e engaço. De um modo geral pode dizer-se que a semente da uva é composta aproximadamente por 40% de fibra, 16% de óleo, 11% de proteínas, 7% de compostos fenólicos complexos (taninos), açúcares, sais minerais, etc. É rica em óleos essenciais, o qual possui um alto valor agregado, sendo utilizado nas indústrias químicas, de cosmética e farmacêutica. A casca da uva é uma fonte de antocianidinas e antocianinas, que são corantes naturais e possuem propriedades antioxidantes, são inibidores de lipoperoxidação e também apresentam actividades antimutagénicas. O engaço, por sua vez, é rico em compostos tânicos, os quais apresentam alto potencial nutracêutico e farmacológico [64].

Cada vez mais tem sido valorizado o aproveitamento de subprodutos da indústria alimentar, pois estas, muitas vezes, não sabem como acabar ou reaproveitar estes produtos. Assim sendo, formas de valorização destes subprodutos são cada vez mais necessárias.

4. Materias e Métodos

4.1 Bagaço de uva

O bagaço utilizado nos ensaios de adsorção é um subproduto da indústria vitivinícola característico de uvas de castas Rufete e Marouco da região da Beira Interior. Antes de ser utilizado para os ensaios de adsorção, foi seco em estufa a 47°C durante 24h com o objectivo de reduzir a humidade do produto de forma a obter um peso constante. Posteriormente, foi moído num moinho RetschMühle SM1 com um molde de 2,0 mm. De seguida, foi peneirado durante 1h com crivos com uma abertura de malha de 0,25 e 0,4 µm de forma a obter um produto com características uniformes. Posteriormente, foi armazenado em frascos de plástico de forma a estar pronto a ser utilizado quando necessário. O procedimento descrito pode ser observado no seguinte esquema (figura 4.1):



Figura 4.1: Esquema de preparação do bagaço.

4.2 Solução Tampão

Para os ensaios realizados utilizou-se uma solução tampão quem tem como finalidade manter os valores de pH próximos de 7. Esta solução foi preparada num balão de 2000 ml onde se adicionou 0,966 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 2,56 g de Na_2HPO_4 , aferindo o restante volume com água da torneira.

4.3. Corantes utilizados

Neste trabalho foi estudada a remoção dos corantes, Acid Orange 7 (AO7) e Direct Red 80 (DR80).

O AO7 (figura 4.2) tem um peso molecular de 328 g/mol e, comercialmente, é conhecido por Anthosin Orange 35L 39% (C.I. nº 15510) [38]. É também, um corante usado com frequência nas indústrias do têxtil e do papel e é comercializado na sua forma sólida.

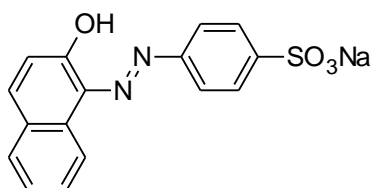


Figura 4.2: Estrutura química do Acid Orange 7 [65].

O estudo do corante foi realizado em espectrofotometria de ultravioleta-visível, verificando-se que este apresenta um comprimento de onda de absorção máxima a 482 nm (figura 4.3).

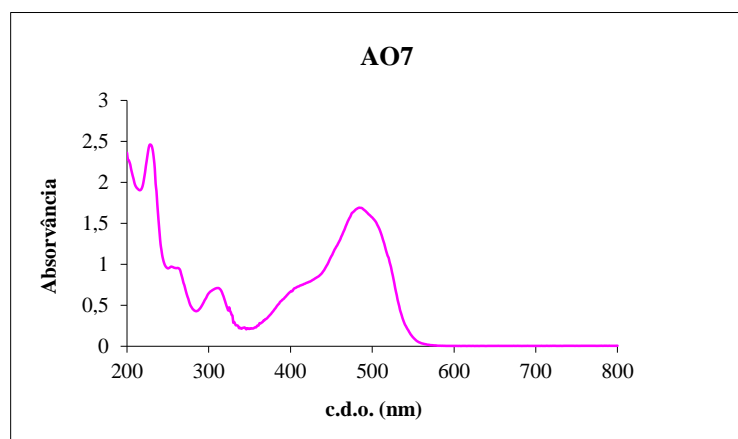


Figura 4.3: Exemplo de um espectro do Acid Orange 7 [65].

O DR80 (figura 4.4) é um corante poliazonóico, aniônico, solúvel em água e de peso molecular de 1372,55 g/mol. O seu nome comercial é Solophenyl Rouge 3BL 140% (C.I. nº 35780) e, a sua utilização, é mais frequente nas indústrias do têxtil e papel, sendo comercializado na forma de sólido [60].

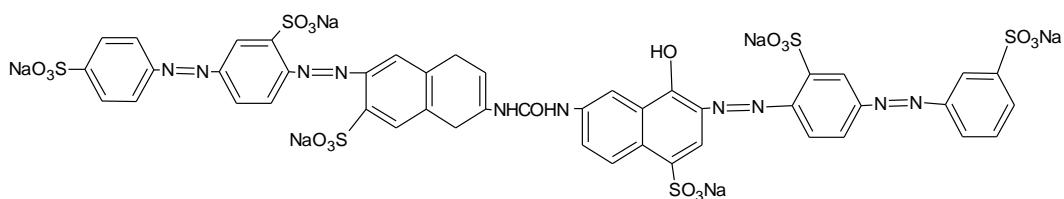


Figura 4.4: Estrutura química do DR80 [60].

O estudo do DR80 efectuou-se por espectrofotometria de ultravioleta-visível dado que apresentando um pico de comprimento de onda de absorção máxima (c.d.o.) a 544 nm (figura 4.5).

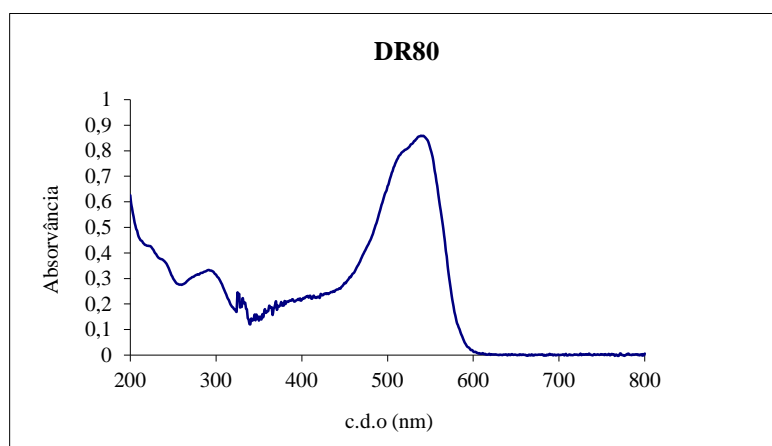


Figura 4.5: Exemplo de um espectro do Direct Red 80 [65].

4.4 Procedimento experimental

4.4.1 Variação da massa de bagaço de uva

Este ensaio foi realizado numa sala com temperatura controlada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. As variações da massa de bagaço para a mesma concentração de corante AO7 e DR80 estão representadas tabela 4.1:

Tabela 4.1: Massas de bagaço usadas para cada corante.

Corante	Massa de bagaço (g)
DR80 (100 mg/l)	1,25
	2,5
	5
	10
AO7 (100 mg/l)	0,10
	0,50
	1,25
	2,5
	5
	7
	10

Os ensaios foram efectuados em frascos de vidro escuro de 100 ml de capacidade, equipados com agitadores magnéticos. Após serem pesadas, transferiram-se as diferentes massas de adsorvente, para os frascos de vidro aos quais foram adicionados 50 ml de solução de corante preparada previamente com a solução tampão. Cada teste foi feito em duplicado e com o objectivo de controlar possíveis interacções entre o adsorvente e a fase líquida, foi utilizado um branco onde apenas foram introduzidos bagaço e solução tampão.

A agitação foi efectuada por uma placa de agitação magnética de marca P Selecta (modelo Agimatic-S). Recolheram-se em microtubos 1,5 ml de amostra em intervalos de tempo pré-defenidos, após se ter interrompido a agitação durante 1 min. As amostras foram de seguida centrifugadas numa centrífuga de marca Sigma, modelo 1-15 Sartorius durante 5 min, à velocidade de 14000 rpm. Após a centrifugação transferiram-se cerca de 1 ml de sobrenadante para novos microtudos, tendo-se analisado a remoção do corante.

Na figura 4.6, apresenta-se de uma forma mais simplificada o procedimento adoptado para este ensaio.

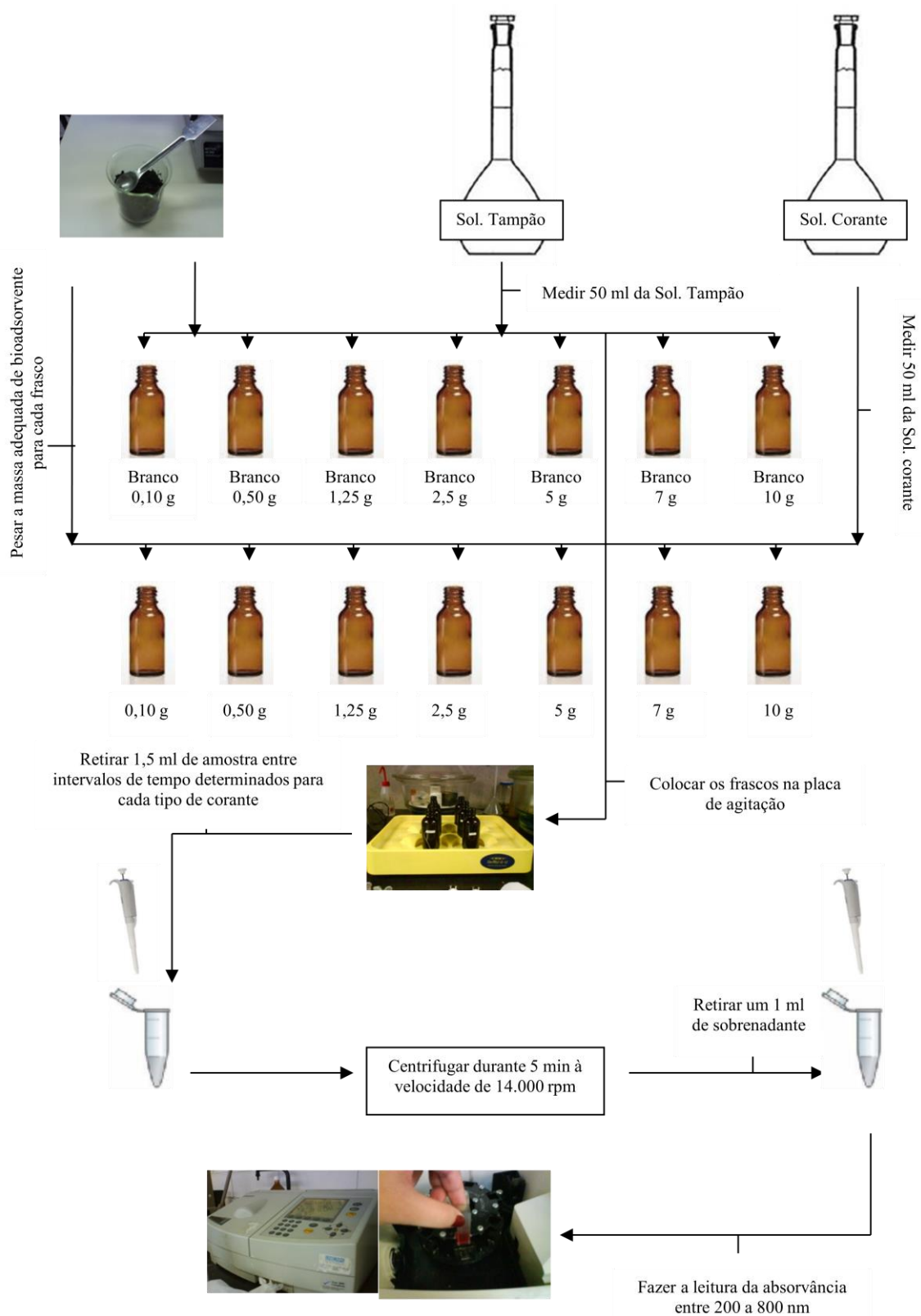


Figura 4.6: Procedimento experimental relativo à variação da massa de adsorvente.

4.4.2 Variação da concentração de corante e da temperatura

Este ensaio foi realizado apenas para o corante AO7, às concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/l, tendo-se mantido a massa de adsorvente constante, 2,5 g às temperatura de 20, 37 e 50°C.

O procedimento experimental, incluindo amostragens e análise espectral foi muito semelhante ao descrito no subcapítulo 4.4.1 e está esquematicamente representado na figura 4.7.

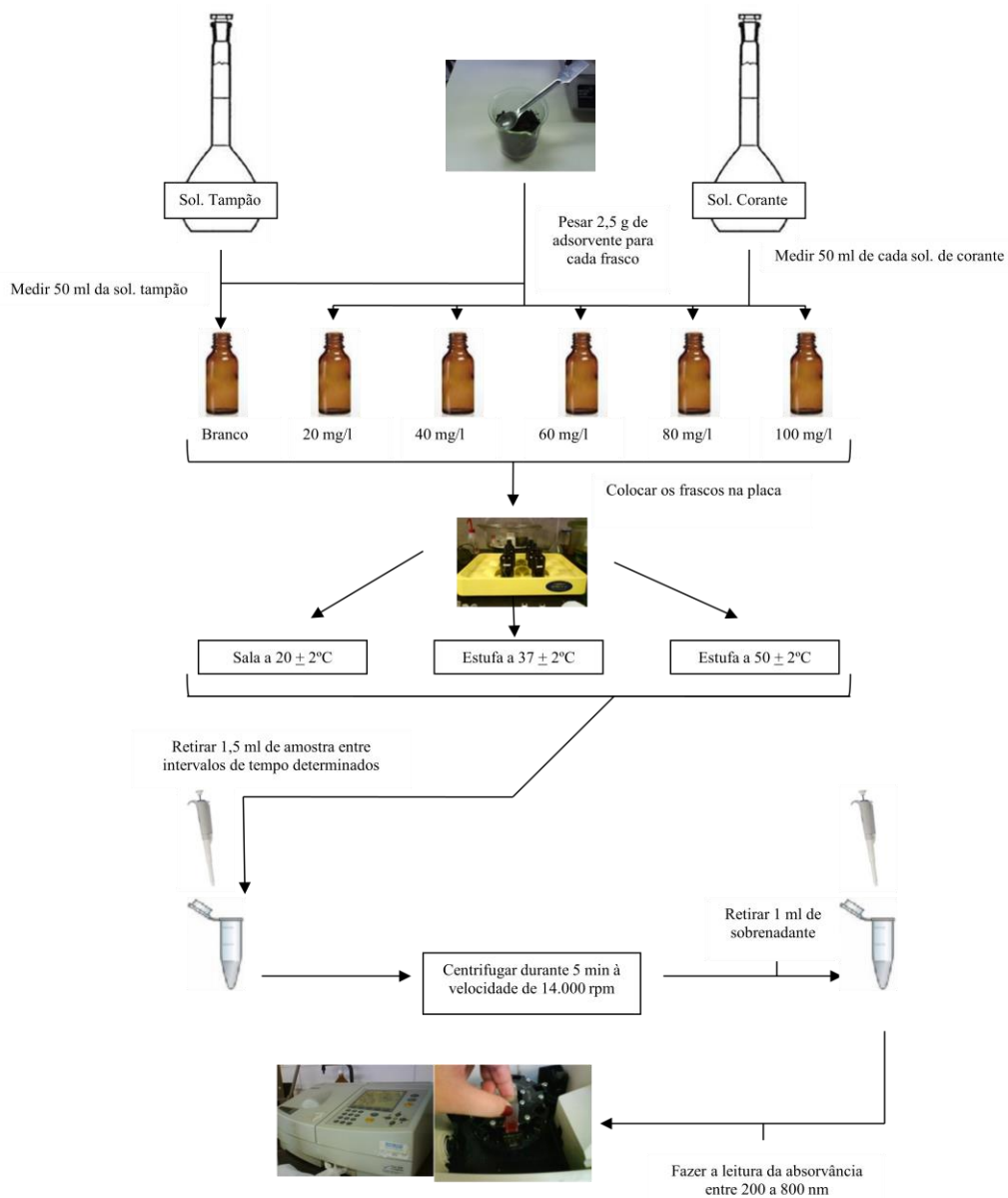


Figura 4.7: Procedimento experimental relativo à variação da concentração de AO7 e variação da temperatura.

4.4.3 Adsorção em cinzas de bagaço de uva

Neste ensaio ($37 \pm 2^\circ\text{C}$) manteve-se a razão entre o volume da fase líquida e a massa de fase sólida adicionada. Assim, adicionaram-se 10 ml de solução de corante AO7 a diferentes concentrações (20, 40, 60, 80 e 100 mg/l AO7/l). O procedimento experimental foi idêntico ao descrito no subcapítulo 4.4.2.

4.4.4 Quantificação da concentração de corante

Segundo a lei de Lambert-Beer, a absorvância ao comprimento de onda de adsorção máxima é proporcional à concentração do soluto em solução. Assim, para o caso dos corantes estudados, obtiveram-se $\lambda_{\text{máx}}$, as seguintes relações lineares:

Tabela 4.2: Equações das rectas de calibração de cada um dos corantes [47,60].

Corante	$\lambda_{\text{máx}}$	Equação da recta de calibração de cada corante
AO7	482 nm	$A = (0,0590 \pm 0,0008) \times C + (0,00 \pm 0,02)$
DR80	544 nm	$A = (0,0252 \pm 0,0003) \times C + (0,0009 \pm 0,0104)$

Nestas equações o A é o valor da absorvância e C a concentração em mg/l.

Para a leitura das absorvâncias foram utilizadas células de quartzo e o espectrofotómetro He $\lambda|05 \alpha$, em intervalos de comprimentos de onda entre 200 a 800 nm, correspondentes à zona do ultravioleta-visível do espectro electromagnético.

4.4.5 Ajuste dos valores experimentais às isotérmicas

Para este ajuste é necessário obter as concentrações de equilíbrio e a respectiva concentração adsorvida por unidade de massa. A concentração de equilíbrio é considerada como sendo aquela que se mantém constante uma vez que a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção [60].

Após a obtenção destes valores, procedeu-se à representação gráfica da concentração de equilíbrio (C_e) em função da concentração adsorvida por unidade de massa (q) e ao respectivo ajuste às isotérmicas de Langmuir, Freundlich e do modelo conjugado Langmuir-Freundlich.

Para este ajuste foi utilizado o software TableCurve 2D v.5.01 com as respectivas equações de cada isotérmica, já referidas no capítulo 3.2.

5. Resultados experimentais e discussão

5.1 Remoção de corantes azo por bagaço de uva

5.1.1 Breve caracterização físico-química do adsorvente

O bagaço utilizado nos ensaios de adsorção é um subproduto da indústria vitivinícola característico de uvas de castas Rufete e Marouco da região da Beira Interior. Como a composição deste produto varia muito, consoante vários factores citados anteriormente, procedeu-se a uma breve caracterização do produto. Na tabela 5.1 é possível observar alguns parâmetros que fazem parte da caracterização química do adsorvente utilizado.

Tabela 5.1: Caracterização química do bagaço de uva.

Propriedades	Valores
Sólidos Totais (g de ST/g bagaço de uva)	0,42
Sólidos Voláteis (g de SV/g bagaço de uva)	0,39
Cinzas (%)	2,57
Humidade (%)	41,91
Azoto (mg N/g de bagaço de uva)	31,36

5.1.2 Ensaios de adsorção com corantes

Os ensaios de adsorção com corantes têxteis foram efectuados com um bioadsorvente bastante comum na região da Beira Interior, o bagaço de uva, visando a sua valorização. Ensaíram-se várias condições de adsorção, nomeadamente a variação da massa de bioadsorvente, do tempo de contacto, do tipo e concentração de corante e da temperatura.

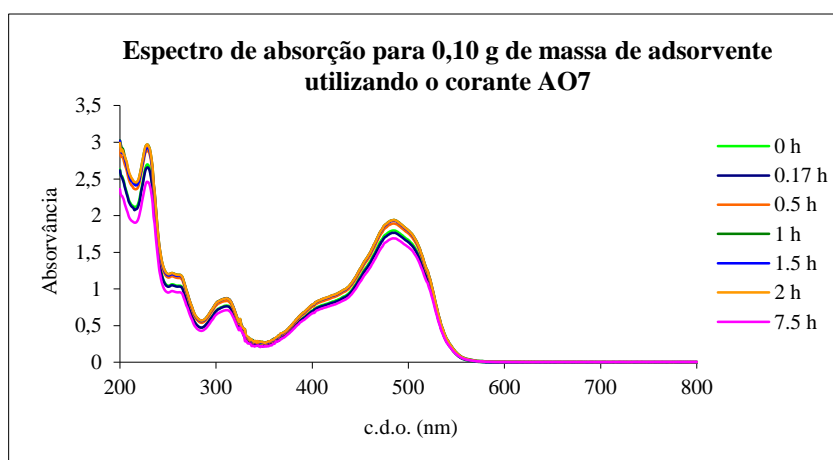
5.1.2.1 Influência da massa de adsorvente

A massa de adsorvente adicionada à solução de corante é determinante no processo de adsorção, pois o seu aumento acarreta um aumento da massa de soluto adsorvido e, em consequência um aumento da eficiência de adsorção. Quanto maior a área superficial do adsorvente, maior é o número de locais com grupos substituintes

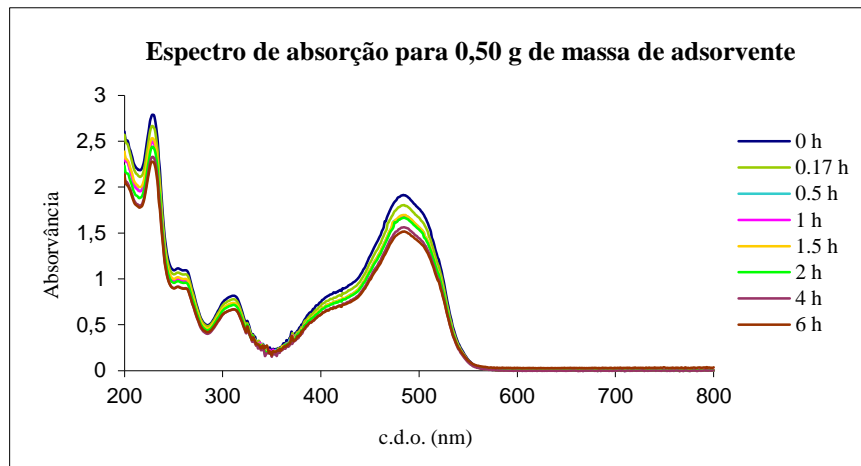
livres para formar ligações ao soluto a remover e mais eficiente deverá ser o sistema de adsorção.

Neste conjunto de ensaios, estudou-se a adsorção de soluções de corante AO7 (100 mg/l) para massas de bagaço de uva entre 0,10 e 10g. Os espectros do corante foram obtidos utilizando-se como branco o sobrenadante recolhido dos frascos que continham apenas adsorvente e solução tampão.

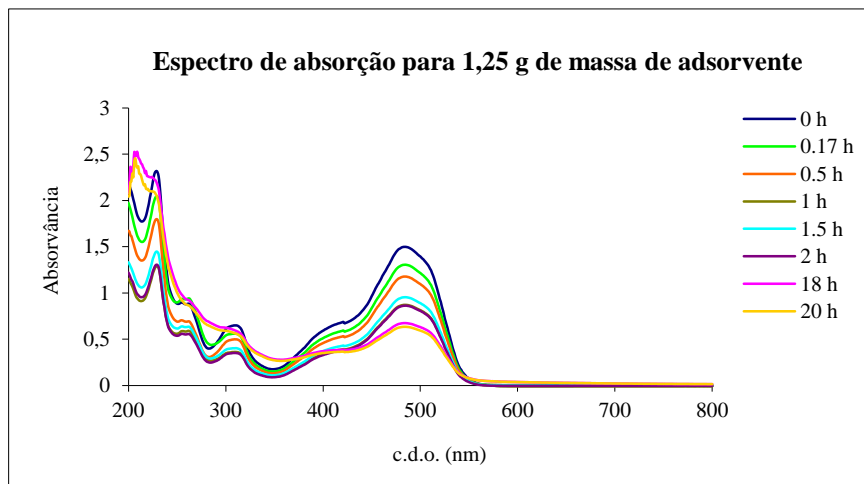
Os espectros de ultravioleta visível das amostras de uma solução corante ácido, Acid Orange 7 (AO7), recolhidas ao longo do tempo e para diferentes massas de adsorvente (MA), indicam claramente que a adsorção é o mecanismo dominante na sua bioeliminação (figura 5.1). Uma análise mais atenta revela que, à medida que a massa de adsorvente aumenta, podem ocorrer alterações espectrais na região do ultravioleta, em particular para tempos de ensaio mais elevados. Estas alterações tendem a ser mais significativas para massas superiores a 5g (figura 5.1 e 5.2), e poderão estar associadas a reacções redox entre o corante e compostos lixiviados da fase sólida.



(a)

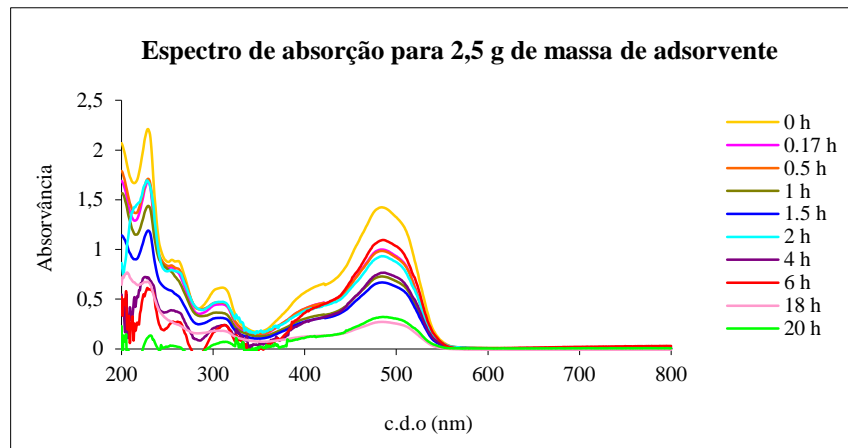


(b)

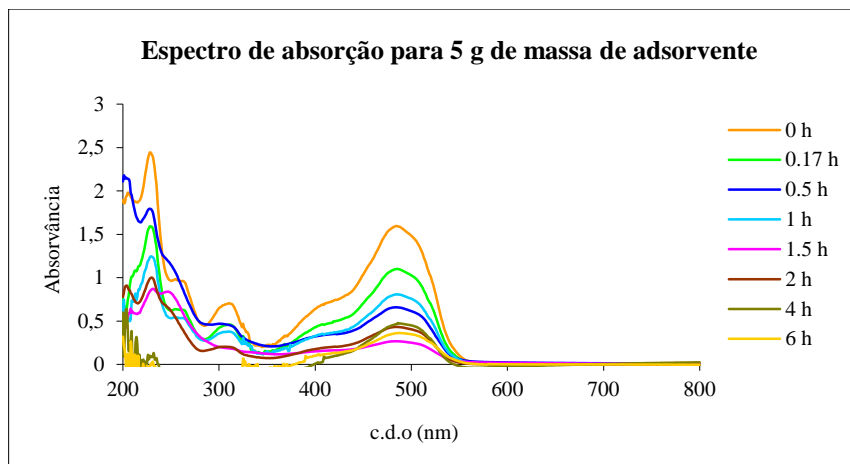


(c)

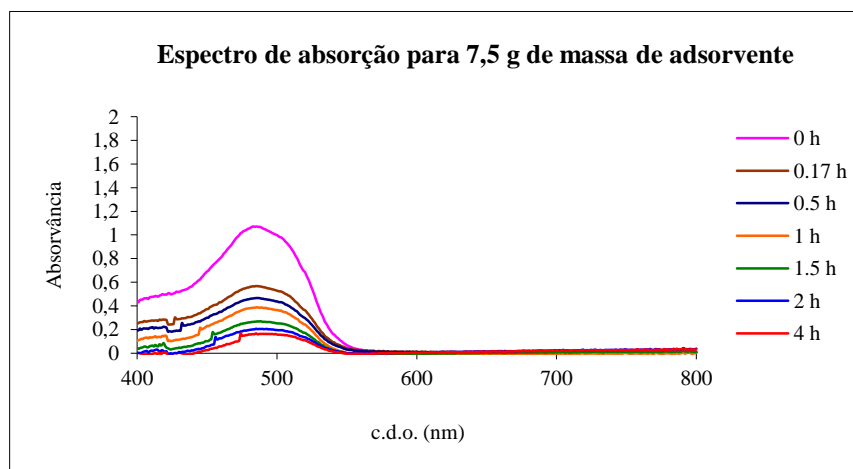
Figura 5.1: Espectros de ultravioleta-visível de soluções de AO7 (100 mg/l) obtidos a diferentes tempos de amostragem, para 0,1g (a), 0,5g (b) e 1,25 (c) g de adsorvente.



(a)



(b)

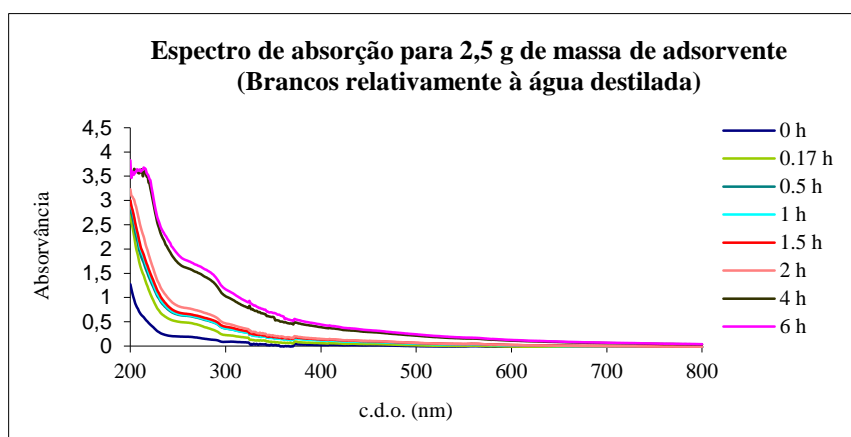


(c)

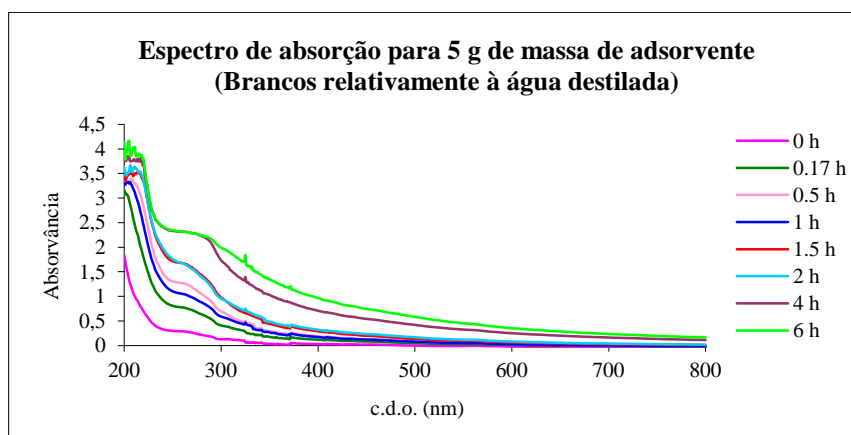
Figura 5.2: Espectros de ultravioleta e do visível de soluções de AO7 (100 mg/l) obtidos a diferentes tempos de amostragem, para 2,5g (a), 5g (b) 7,5g (c) de adsorvente.AO7.

Na zona do ultravioleta é possível observar interferências, originadas possivelmente pela lixiviação de compostos orgânicos (lenhina, fenóis, entre outros) do adsorvente para a solução, os quais afectam o processo de adsorção, principalmente para tempos de contacto ou massas de adsorvente mais elevados. De forma a avaliar estas possíveis interferências, foram traçados espectros dos brancos relativamente à água destilada. Em nenhum dos espectros traçados para os brancos se obtém absorvância na região do visível (> 400 nm). Contudo, na zona do ultravioleta ocorre um aumento acentuado da absorvância, quer em função do tempo de contacto, quer em função do aumento da massa de adsorvente (figura 5.3).

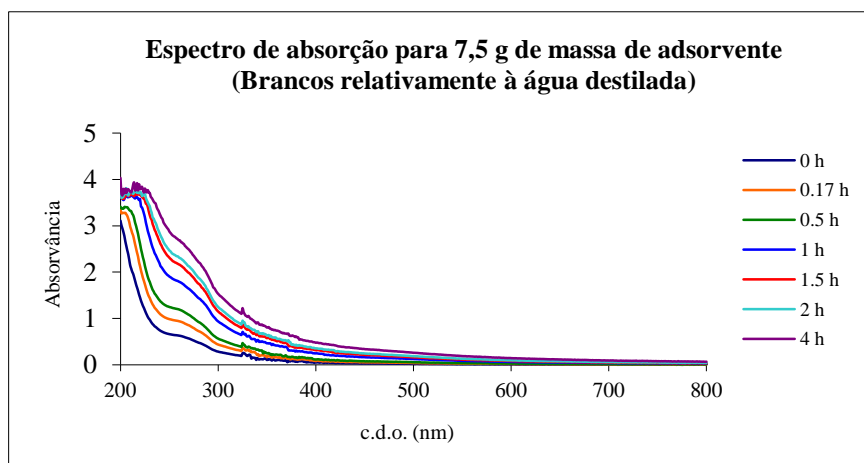
Esta lixiviação de componentes tende a ser mais acentuada a partir dos 2,5g de adsorvente, podendo originar reacções redox com o corante e interferir no processo de descoloração por adsorção, mesmo nos instantes iniciais do processo (figura 5.2b).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3: Espectros dos testes em branco relativamente à água destilada utilizando 2,5g (a), 5g (b) e 7,5g (c) de adsorvente, em função do tempo de contacto.

Utilizando uma massa de adsorvente baixa, 0,10 e 0,50g, é possível verificar que se atinge o equilíbrio muito rapidamente, sendo no entanto a concentração residual de corante na solução ainda significativa. Para massas mais elevadas, a adsorção ocorre de forma mais significativa, obtendo-se uma diminuição do pico máximo característico do corante (a 482nm) bastante acentuada.

Determinou-se a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente em cada instante, q , com base na expressão (5.1):

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (5.1)$$

em que,

C_0 - a concentração inicial de corante (mg/l)

C_t - a concentração de corante no instante t (mg/l)

V - volume da fase líquida (l)

m - massa de adsorvente (g)

A variação da quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa de adsorvente, q , é mais acentuada até às 1,5-2 horas, sendo praticamente constante para tempos mais elevados, podendo considerar-se que, para uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, se atinge o equilíbrio de adsorção (figura 5.4). Pode ainda observar-se que se obtêm

valores de q mais elevados para baixas massas de adsorvente, indicando que massas muito elevadas podem contribuir para um processo de adsorção menos viável.

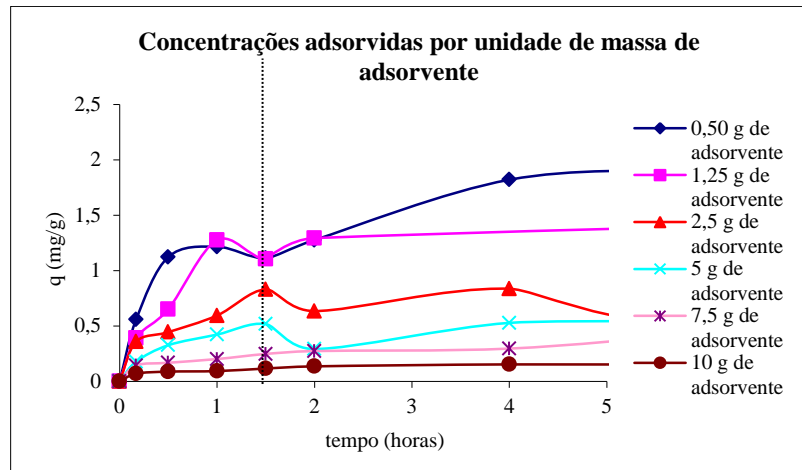
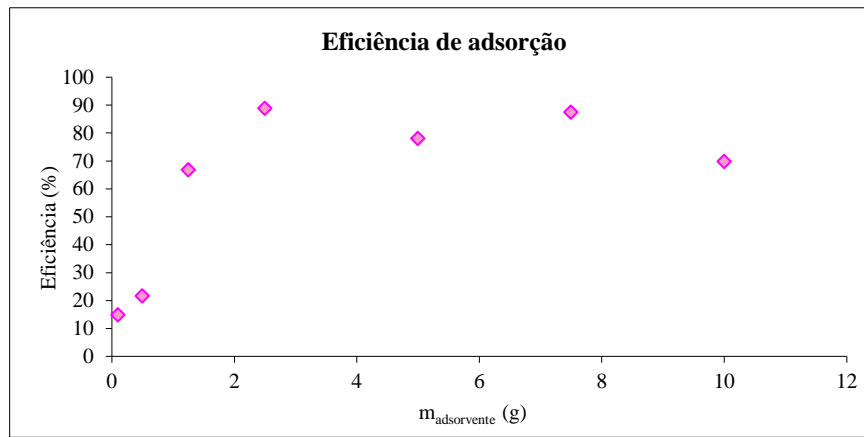
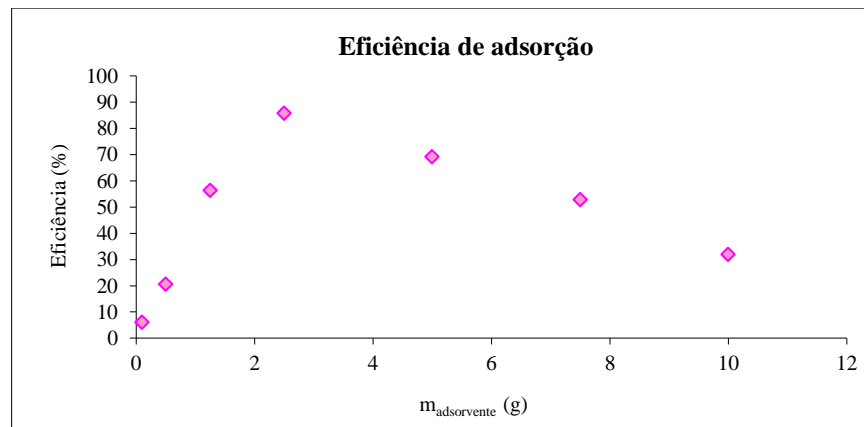


Figura 5.4: Variação de q com o tempo de contacto e diferentes massas de adsorvente para testes efectuados com o corante AO7 (100 mg/l).

A variação da eficiência de adsorção após se atingir o equilíbrio com a massa adsorvente, aponta para um aumento da percentagem de remoção de corante com a massa de adsorvente até aos 2,5g (figura 5.5a). Ao considerar-se como valor inicial a concentração da primeira amostra recolhida após 1 minuto de contacto da solução com o adsorvente, com agitação, verifica-se também um máximo para os 2,5g de adsorvente (figura 5.5b). Este resultado pode ser confirmado no estudo da variação de q_e com a massa de adsorvente, sendo q_e a massa de corante removido por unidade de massa de adsorvente quando se atinge o equilíbrio de adsorção. A massa de soluto removida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio diminui acentuadamente a partir dos 2,5g de adsorvente (figura 5.6), tendo-se assim seleccionado este valor nos testes seguintes.



(a)



(b)

Figura 5.5: Evolução da eficiência de descoloração calculada para diferentes massas de adsorvente considerando a concentração inicial da solução (a) e a concentração na amostra recolhida após 1 minuto de contacto com o adsorvente (b).

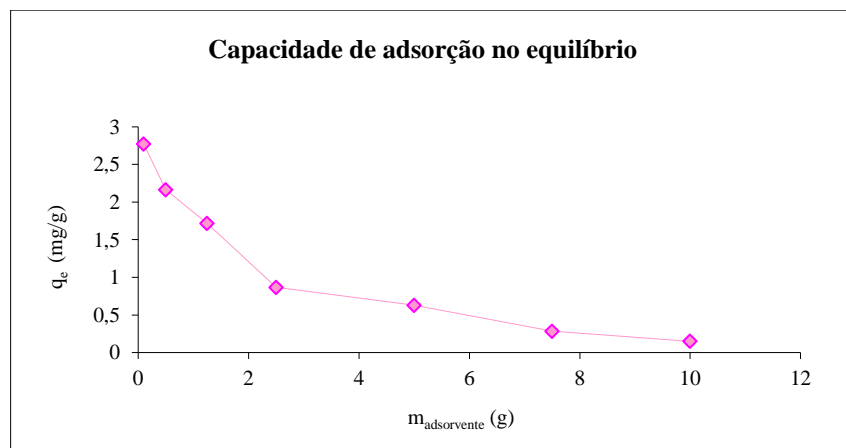


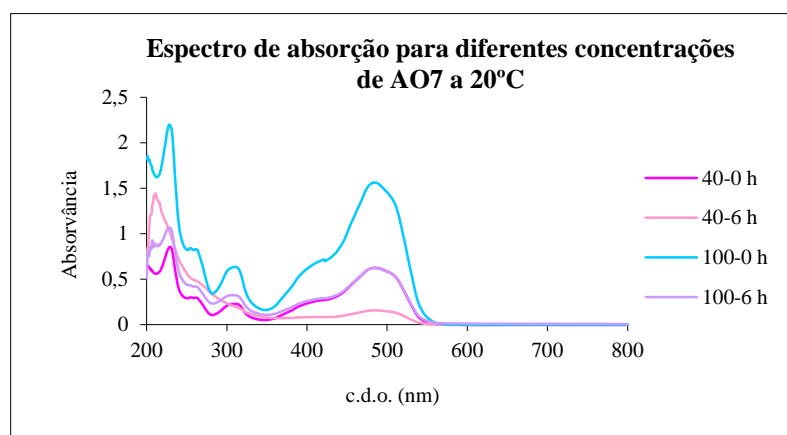
Figura 5.6: Variação de q_e com a massa de adsorvente para testes efectuados com o corante AO7 (100 mg/l).

Realce-se ainda que, para tempos de contacto até 2 horas, as interferências originadas pela lixiviação de compostos da fase sólida para a solução são pouco significativas, sendo por isso de considerar que o processo de descoloração ocorre essencialmente por mecanismos de adsorção.

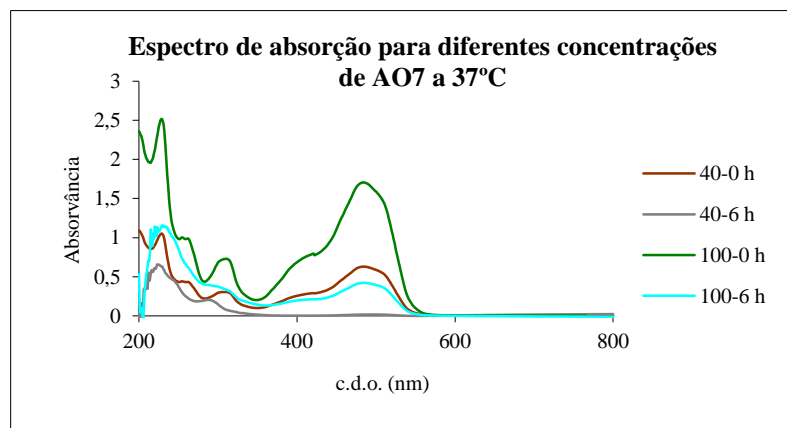
5.1.2.2 Influência da concentração de corante

Neste ensaio foi mantida a massa de adsorvente constante, 2,5g, escolhida no estudo da variação de massa de adsorvente (subcapítulo 5.1.2.1).

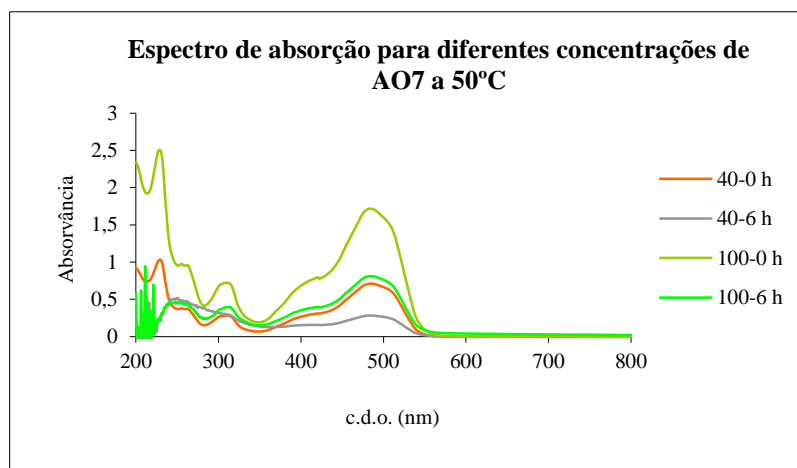
As concentrações iniciais de corante estudadas, C_0 , foram de 20, 40, 60, 80 e 100 mg/l, estudadas às temperaturas de 20, 37 e 50°C. A título de exemplo mostram-se alguns espectros para teores de 40 e 100 mg/l AO7 a diferentes temperaturas, para 0 e 6 horas de tempo de contacto (figura 5.7).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.7: Exemplos de espectros do corante AO7 (40 e 100 mg/l) obtidos para 0 e 6h a temperaturas de 20 (a), 37 (b) e 50°C (c).

Através da análise da figura 5.7 é possível verificar que ocorre uma descoloração acentuada da solução por adsorção, a qualquer das temperaturas em análise, a qual diminui com o aumento da concentração de corante.

5.1.2.2.1 Cinética de adsorção – Modelo de 1ª ordem reversível

A cinética de 1ª ordem reversível foi realizada com o corante AO7. Para este ensaio variou-se a concentração de corante, (20, 40, 60, 80 e 100 mg/l) e a temperatura (20, 37 e 50°C).

Este modelo considera a variação da concentração de corante na solução (C) em função do tempo de contacto (t), de acordo com a equação (3.9). O ajuste da cinética de primeira ordem está representado nas figuras 5.8 a 5.10 e os parâmetros cinéticos na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Constantes da cinética de adsorção de 1ª ordem reversível para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

C ₀ (mg/l)	Temperatura								
	20°C			37°C			50°C		
	C _L (eq) (mg/l)	k' (h ⁻¹)	R ²	C _L (eq) (mg/l)	k' (h ⁻¹)	R ²	C _L (eq) (mg/l)	k' (h ⁻¹)	R ²
20	14 (0,30)	0,35 (0,03)	0,963	19 (0,87)	0,43 (0,06)	0,911	17 (0,79)	0,42 (0,07)	0,896
40	23 (0,98)	0,44 (0,44)	0,929	29 (2)	0,34 (0,06)	0,859	28 (1)	0,39 (0,08)	0,885
60	37 (0,94)	0,38 (0,03)	0,972	43 (2)	0,32 (0,06)	0,880	43 (2)	0,35 (0,08)	0,859
80	49 (3)	0,24 (0,06)	0,766	61 (2)	0,32 (0,04)	0,930	59 (2)	0,33 (0,06)	0,921
100	62 (3)	0,33 (0,05)	0,902	73 (2)	0,23 (0,03)	0,949	70 (2)	0,30 (0,03)	0,964

Analisando os dados da tabela 5.2 é possível observar que todos os coeficientes de correlação obtidos para este modelo cinético variam de 0,766 a 0,972, o que indica que este modelo poderá não ser o mais apropriado para o estudo da cinética dos dados obtidos. A concentração de equilíbrio calculada, C_{L(eq)} apresenta valores muito próximos do valor experimentalmente obtido.

Segundo este modelo, e como se pode observar na tabela 5.2, à medida que a concentração inicial aumenta o k' tem tendência a diminuir, ou seja, a adsorção ocorre mais rapidamente para as concentrações mais baixas (20 e 40 mg/l). Neste caso verifica-se algumas oscilações devido a erros experimentais ou interferências que possam ocorrer durante o processo de adsorção.

As figuras 5.8 a 5.10 mostram os resultados obtidos para este modelo em relação à variação da concentração de corante para as 3 temperaturas estudadas. Para o ajuste foram considerados os pontos para tempos de contacto até 1,5 – 2 h, altura a partir da qual se atingiu o equilíbrio.

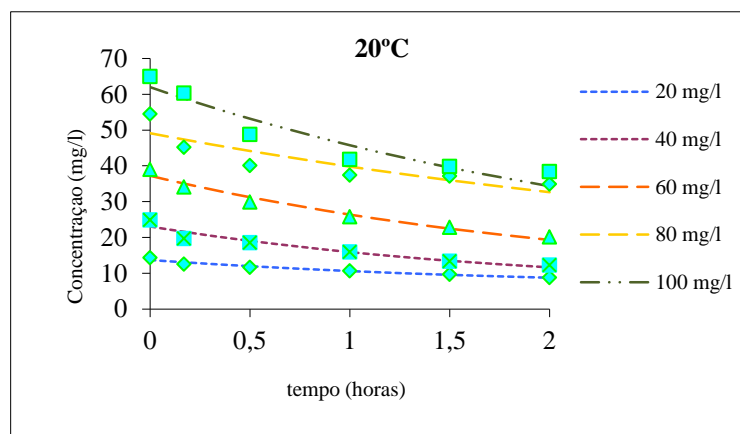


Figura 5.8: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 20°C.

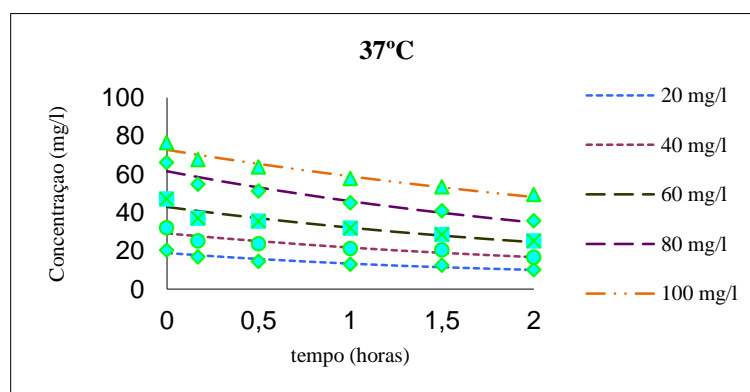


Figura 5.9: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 37°C.

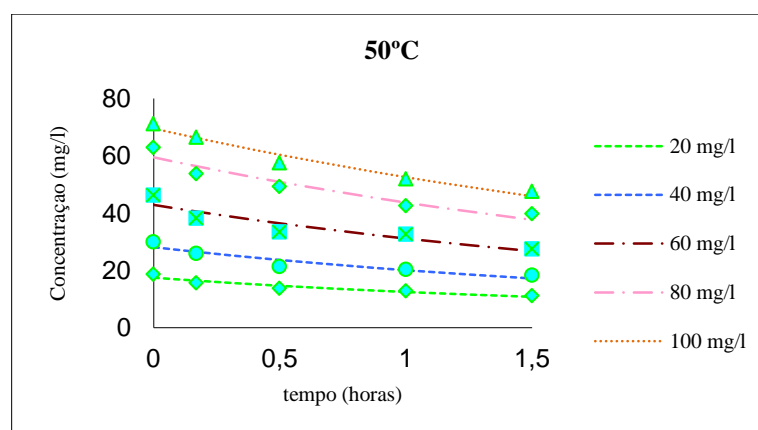
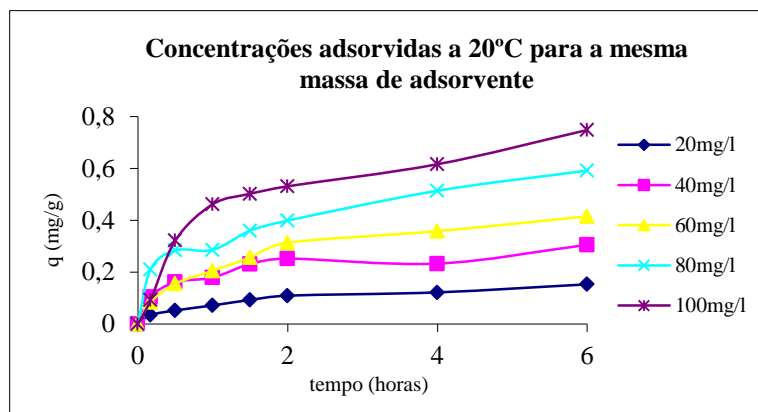


Figura 5.10: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de 1ª ordem reversível para 50°C.

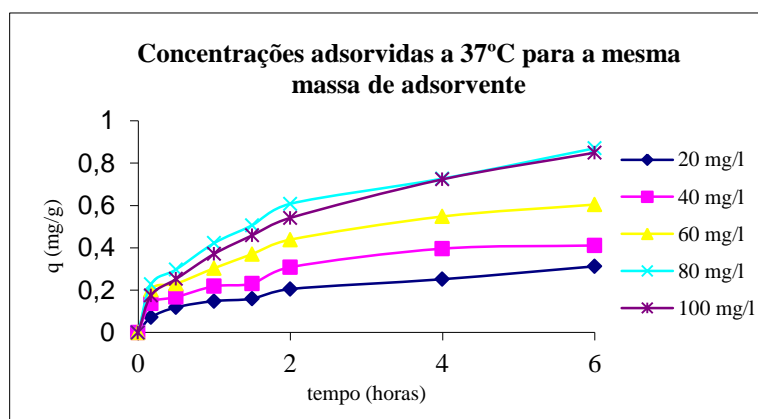
5.1.2.2.2 Cinética de adsorção – Modelo de pseudo 1ª ordem

Para além do modelo anterior, foram avaliados outros modelos, de forma a encontrar aquele que melhor se adaptava ao estudo realizado. Foi então estudado o modelo de pseudo 1ª ordem (equação 3.8a), estando os parâmetros cinéticos

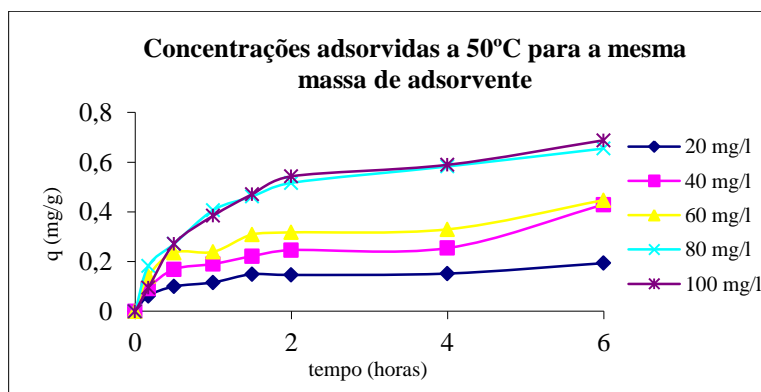
apresentados na tabela 5.3. Neste modelo considera-se a variação da massa de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente em função do tempo de contacto (figura 5.11). Para além disso, admite-se que a reacção directa é preponderante.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.11: Concentrações de AO7 adsorvidas a 20, 37 e 50°C.

Tabela 5.3: Constantes da cinética de adsorção de pseudo 1ª ordem para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

C ₀ (mg/l)	Temperatura								
	20°C			37°C			50°C		
	q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²
20	0,12 (0,01)	1 (0,18)	0,973	0,24 (0,02)	1 (0,28)	0,934	0,15 (0,01)	2 (0,41)	0,972
40	0,23 (0,01)	2 (0,55)	0,953	0,38 (0,06)	0,89 (0,31)	0,882	0,24 (0,01)	2 (0,37)	0,975
60	0,36 (0,02)	0,96 (0,15)	0,980	0,53 (0,07)	1 (0,32)	0,902	0,31 (0,02)	3 (0,64)	0,956
80	0,43 (0,05)	2 (0,75)	0,843	0,71 (0,06)	0,98 (0,23)	0,951	0,56 (0,03)	1 (0,21)	0,977
100	0,60 (0,02)	1 (0,16)	0,989	0,75 (0,07)	0,71 (0,14)	0,968	0,60 (0,01)	1 (0,07)	0,997

Os ajustes do modelo teórico aos valores experimentais está indicado nas figuras 5.12 a 5.14 e os valores dos parâmetros cinéticos na tabela 5.3. Os coeficientes de correlação variam de 0,843 a 0,997, o que permite aferir que este modelo se ajusta melhor aos valores experimentais, do que o modelo de 1ª ordem reversível. Os valores de q_e calculados apresentam valores muito próximos dos experimentais, o que rectifica a validade do modelo.

Segundo este modelo, q_e aumenta com o aumento do teor inicial de corante (C₀), indicando que a adsorção depende de forma significativa de C₀. Para baixas concentrações (C₀) de corante a razão entre o número de moléculas de corante e a área superficial disponível no início do processo de adsorção é baixa, o que pode facilitar as interacções soluto-adsorvente e conseqüentemente a velocidade de adsorção directa. Assim, a constante de velocidade k₁, tende a diminuir com o aumento da concentração inicial, C₀. Este efeito é mais acentuado para temperaturas mais elevadas (tabela 5.3).

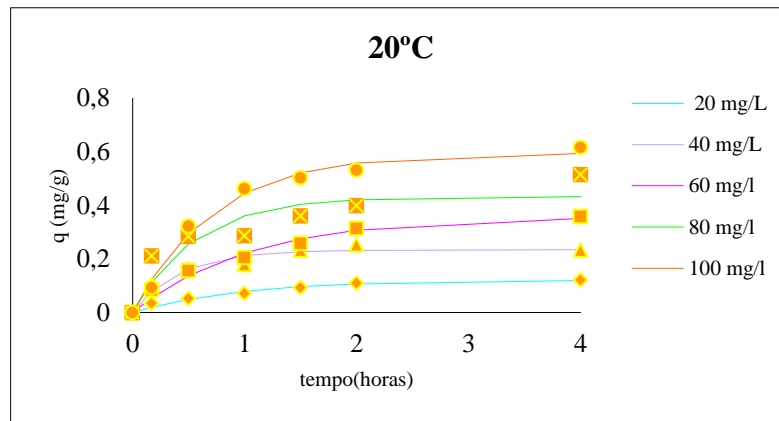


Figura 5.12: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 1ª ordem para 20°C.

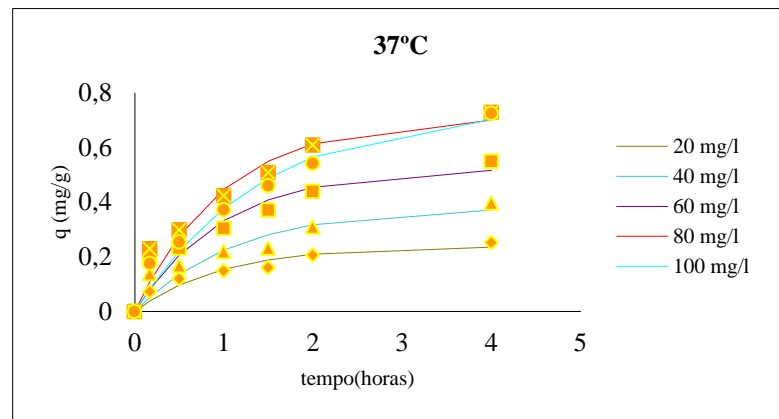


Figura 5.13: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 1ª ordem para 37°C.

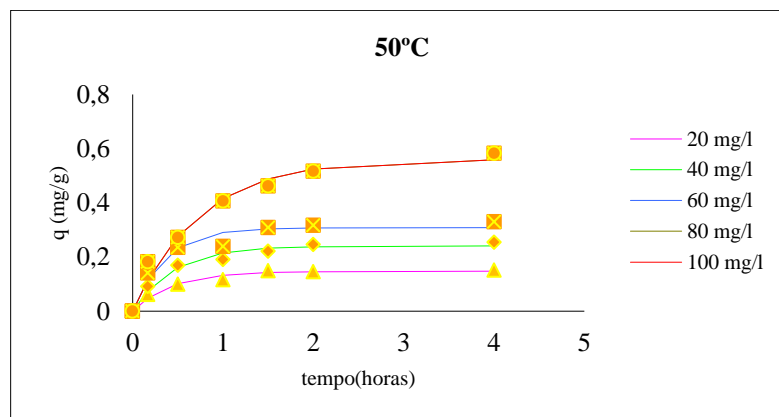


Figura 5.14: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 1ª ordem para 50°C.

5.1.2.2.3 Cinética de adsorção – Modelo de pseudo 2ª ordem

No modelo de pseudo 2ª ordem considera-se a variação da concentração de soluto no adsorvente, de forma idêntica ao modelo cinético de pseudo 1ª ordem. Contudo, este modelo permite prever a capacidade de adsorção de soluto no adsorvente em condições de equilíbrio, sem necessidade ao recurso de uma recolha de dados experimentais exaustiva (como, por exemplo, a isotérmica de Langmuir) [29].

Os ajustes deste modelo (equação 3.14) ao conjunto de pontos experimentais obtidos, para diferentes concentrações de corante a 3 temperaturas, está indicado nas figuras 5.15 a 5.17, e os parâmetros cinéticos na tabela 5.4.

Pela análise da tabela 5.4 é possível verificar que os valores dos coeficientes de correlação se apresentam bastante melhores que os modelos estudados anteriormente, variando de 0,928 a 0,997. Os valores de q_e apresentam-se bastantes semelhantes aos obtidos experimentalmente o que reforça também a validade deste ajustamento.

A capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , aumenta com o aumento da concentração inicial, C_0 , (até aos 100 mg/l), indicando que o aumento da força motriz gerada pela diferença de concentração no seio da solução e à superfície do adsorvente favorece o processo de adsorção, bem como a difusão do soluto.

Os valores de k tendem a diminuir com o aumento da concentração inicial (tabela 5.4), de forma idêntica ao obtido nos modelos anteriores. Tendo em consideração os resultados obtidos nos três modelos cinéticos testados, o modelo de pseudo 2ª ordem parece ser o que melhor traduz a evolução dos pontos em função do tempo de contacto, partindo-se do pressuposto de que a cinética de adsorção é controlada pela biosorção química.

Tabela 5.4: Constantes da cinética de adsorção de pseudo 2ª ordem para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

C ₀ (mg/l)	Temperatura								
	20°C			37°C			50°C		
	k ₂ (h ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (h ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	k ₂ (h ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
20	7 (4)	0,15 (0,02)	0,974	10 (4,16)	0,23 (0,02)	0,970	17 (5)	0,17 (0,01)	0,984
40	10 (4)	0,28 (0,03)	0,972	10 (6,38)	0,31 (0,04)	0,928	10 (2)	0,28 (0,01)	0,991
60	2 (1)	0,44 (0,06)	0,983	6 (4)	0,47 (0,07)	0,933	11 (4)	0,35 (0,03)	0,976
80	14 (6)	0,40 (0,03)	0,959	2 (1)	0,75 (0,11)	0,961	3 (0,77)	0,65 (0,05)	0,988
100	2 (0,69)	0,75 (0,08)	0,985	2 (0,73)	0,74 (0,10)	0,977	1 (0,19)	0,85 (0,05)	0,997

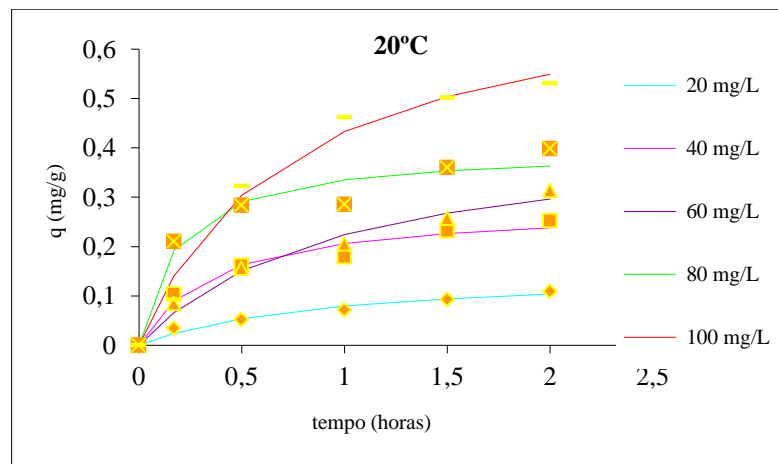


Figura 5.15: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 20°C.

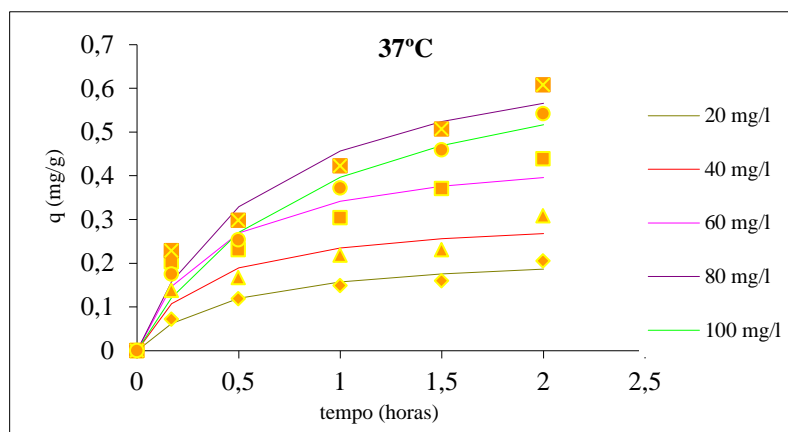


Figura 5.16: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 37°C.

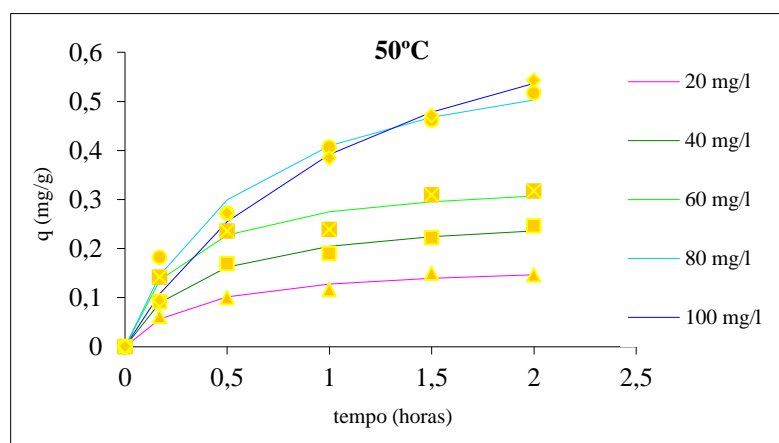


Figura 5.17: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de pseudo 2ª ordem para 50°C.

5.1.2.2.4 Cinética de adsorção – Modelo de difusão interna

Uma das formas de avaliar se o controlo cinético é difusivo ou provém da reacção química envolvida é aplicando a equação (3.18). Esta equação permite determinar os coeficientes de difusão, os quais são bastante menos influenciados pela temperatura do que as constantes de velocidade de reacção. O ajuste deste modelo aos pontos experimentais está indicado nas figuras 5.18 a 5.20.

Pela análise da tabela 5.5 é possível observar que os coeficientes de correlação indicam um melhor ajuste em relação aos outros modelos cinéticos, mas a 50°C são melhores quando se faz o ajuste à cinética de pseudo 2ª ordem. Os valores de correlação para a difusão interna apresentam variações entre 0,866 a 0,997. Isto permite aferir que a difusão interna ou controlo difusivo no interior do poro, pode ser o passo controlador

no mecanismo da adsorção adsorvente/adsorvato, em partículas para as temperaturas de 20°C e 37°C.

Tabela 5.5: Constantes da cinética de adsorção de difusão interna para o corante AO7, a diferentes temperaturas e concentração de corante. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

C ₀ (mg/l)	Temperatura					
	20°C		37°C		50°C	
	k _{in} (mg/g.h)	R ²	k _{in} (mg/g.h)	R ²	k _{in} (mg/g.h)	R ²
20	0,08 (0)	0,996	0,15 (0,01)	0,971	0,12 (0,01)	0,945
40	0,19 (0,01)	0,958	0,22 (0,01)	0,932	0,19 (0,01)	0,954
60	0,21 (0)	0,996	0,31 (0,02)	0,951	0,25 (0,02)	0,911
80	0,31 (0,02)	0,866	0,43 (0,01)	0,987	0,38 (0,01)	0,990
100	0,41 (0,02)	0,953	0,38 (0,01)	0,997	0,38 (0,01)	0,983

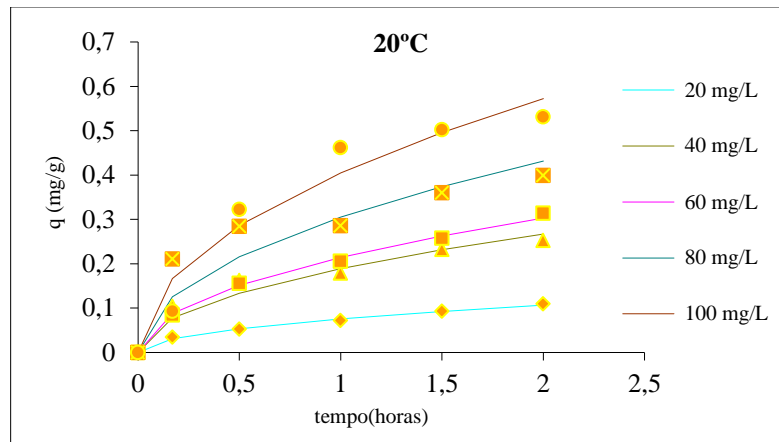


Figura 5.18: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 20°C.

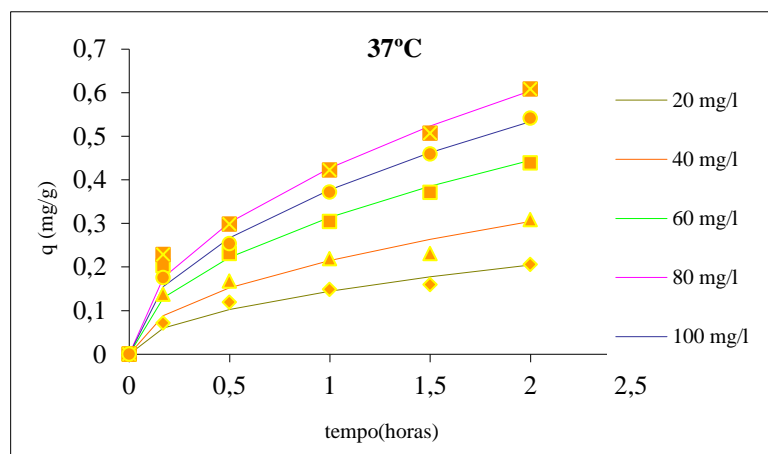


Figura 5.19: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 37°C.

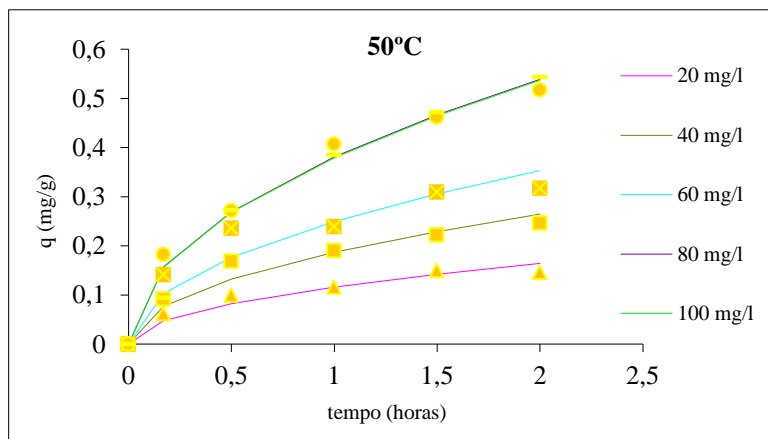


Figura 5.20: Ajuste dos dados experimentais segundo o modelo de difusão interna para 50°C.

5.1.2.3 Influência da temperatura

Com o intuito de se avaliar o efeito da temperatura na cinética de adsorção, estudou-se a variação da concentração de corante com o tempo de contacto, a 3 temperaturas, 20°C, 37°C e 50°C, tendo-se mantido a concentração inicial, C_0 (figura 5.21). Para todas as temperaturas a concentração do soluto na solução tende a ser constante a partir de 1,5-2h. A selecção destas temperaturas está relacionada com as temperaturas usualmente utilizadas nos sistemas biológicos de águas residuais.

De acordo com as características da adsorção, a sua eficiência pode diminuir com o aumento da temperatura, sendo neste caso, caracterizado como um processo de exotérmico. Na adsorção do AO7 pelo bagaço de uva, a eficiência tende a aumentar

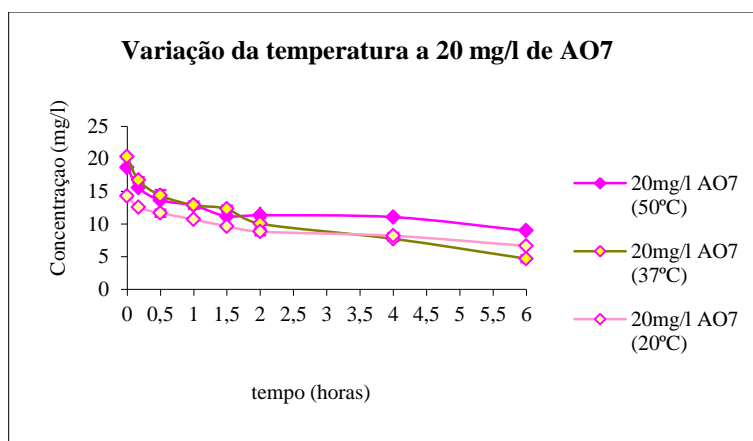
com o aumento da temperatura, de 20°C para 37°C, indicando um processo endotérmico (figura 5.22).

Contudo, quando a temperatura aumenta de 37°C para 50°C, verifica-se uma diminuição da eficiência de adsorção. Este comportamento pode ser devido ao enfraquecimento das interações adsorvato-adsorvente a temperaturas mais elevadas. Neste caso específico, verifica-se uma diminuição da afinidade de adsorção com o aumento da temperatura, a partir dos 37°C.

Os diferentes modelos cinéticos ajustados e seleccionados no estudo do efeito da concentração inicial (subcapítulo 5.1.2.2) a diferentes temperaturas, apontam para o seguinte (tabelas 5.4 e 5.5 e figuras 5.23 e 5.24):

- a adsorção de corante AO7 tende a seguir um modelo de pseudo 2ª ordem até temperaturas de 50°C (tabela 5.4), admitindo nestas situações que a quimisorção controla a cinética do processo.
- Para a temperatura de 37°C (tabela 5.5) a difusão (no interior dos poros e da própria matriz de adsorvente) tende a controlar a cinética, apesar de se terem obtido valores mais elevados para os coeficientes de difusão (os quais também são favorecidos pelo aumento da concentração inicial de corante, C_0). À temperatura de 20°C ambos os processos são determinantes.
- O teor inicial de corante e a temperatura, são factores que afectam a capacidade de adsorção. Da tabela 5.4 é possível verificar que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio, q_e , é maior a 37°C. Para a concentração de 100 mg/l, q_e parece ser superior a temperaturas de 20 e 50°C. Contudo, o erro padrão obtido para 100 mg/l, às 3 temperaturas, indica que neste caso os valores são muito próximos.
- O coeficiente de difusão, k_{in} , obtido no ajuste do modelo que considera a cinética controlada por mecanismos de transporte, aumenta com o aumento da concentração inicial, C_0 (para a mesma temperatura). Obtiveram-se valores de k_{in} mais elevados a 37°C para teores de corante entre 20 e 80 mg/l (tabela 5.5 e figura 5.24). Para 100 mg/l o valor mais elevado aparece a 20°C.

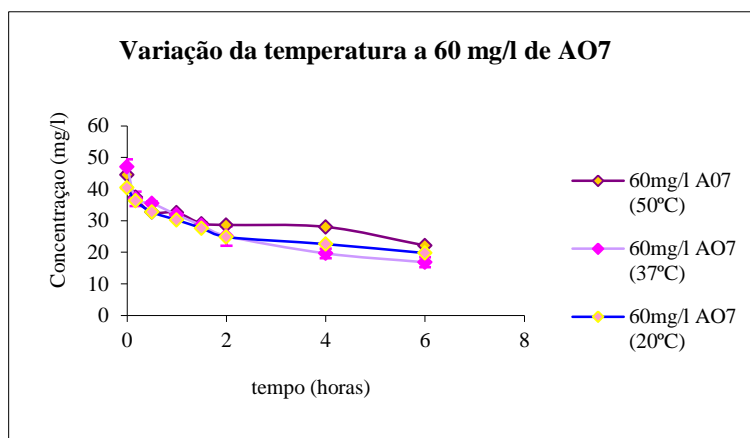
- Um aumento do gradiente de concentração entre o seio da solução e a superfície do adsorvente favorece o processo de difusão. O aumento da temperatura de 20 para 37°C origina uma diminuição da resistência à transferência de massa (para a mesma concentração de corante), corroborando a ideia do processo ser controlado por difusão (tabelas 5.4 e 5.5). A 50°C interferências originadas pela própria alteração da fase sólida (figura 5.4) indiciam influências nos mecanismos de quimisorção (q_e diminui) e de transporte (k_{in} também diminui).



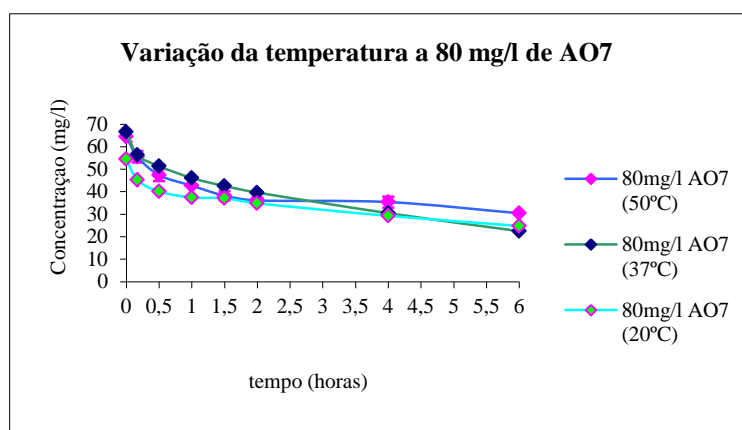
(a)



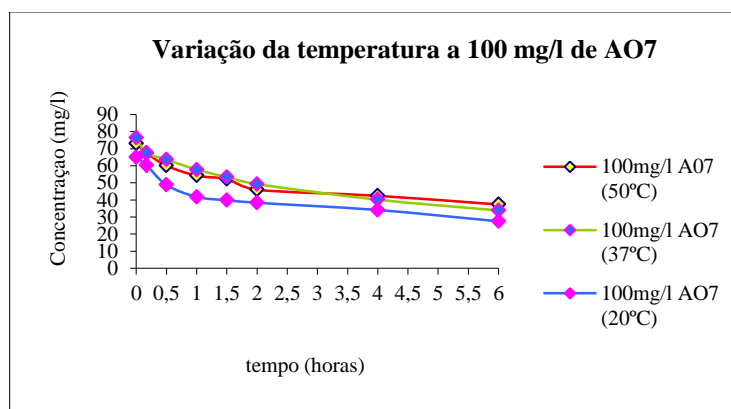
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.21: Variação da temperatura para diferentes concentrações de corante.

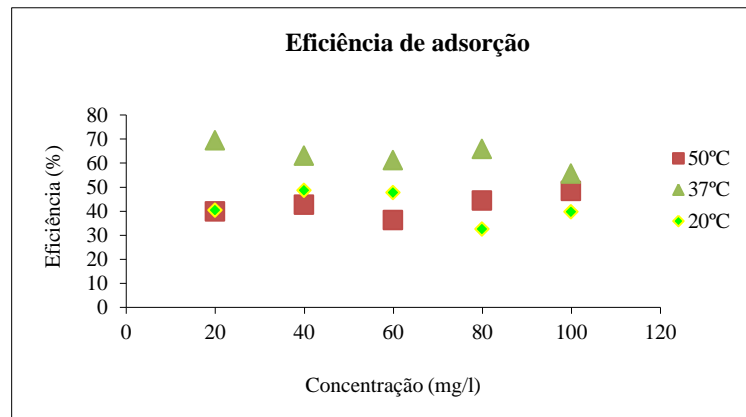
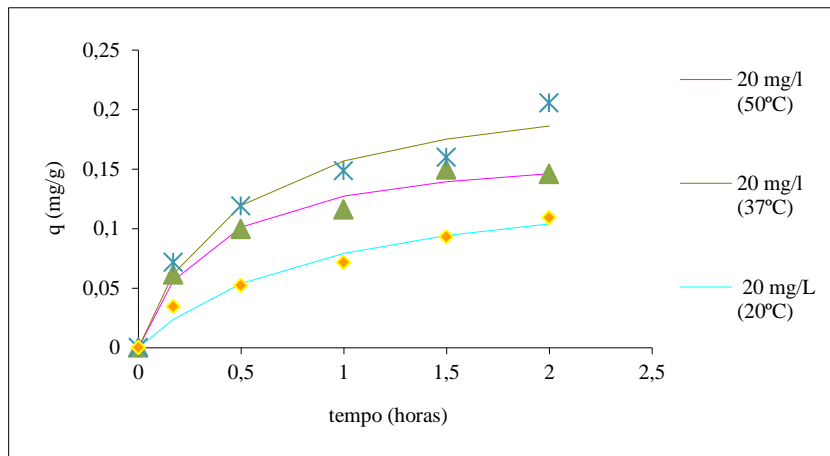
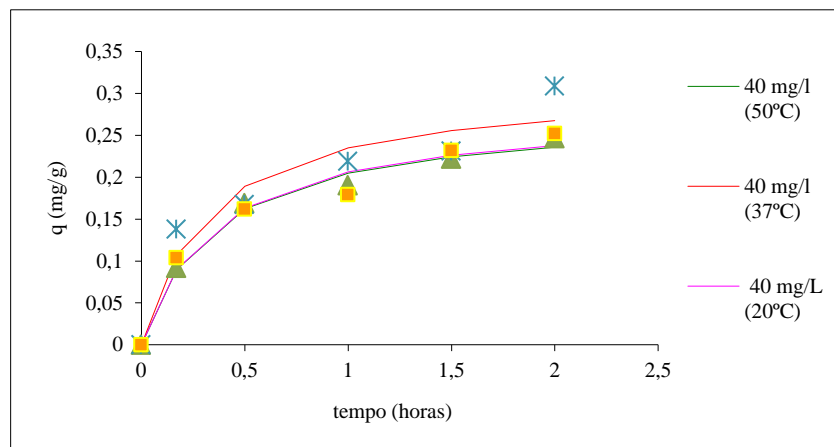


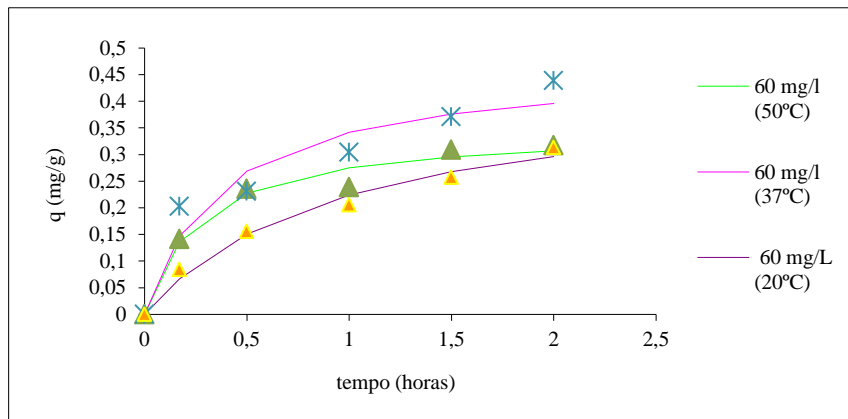
Figura 5.22: Eficiência de adsorção para as diferentes temperaturas.



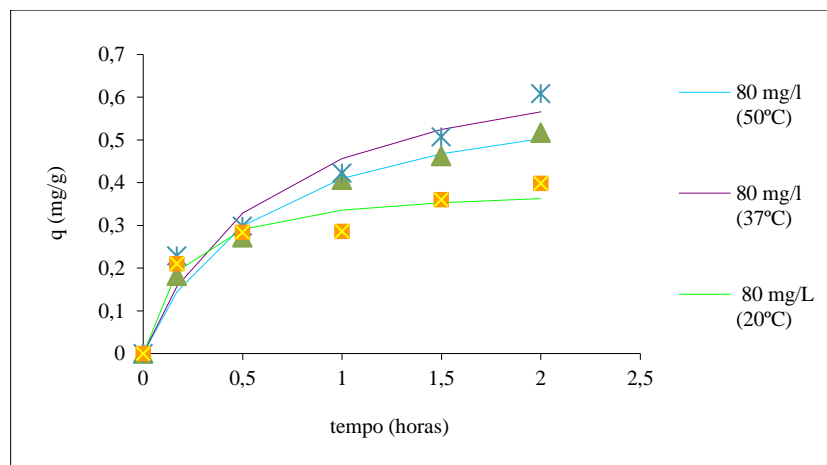
(a)



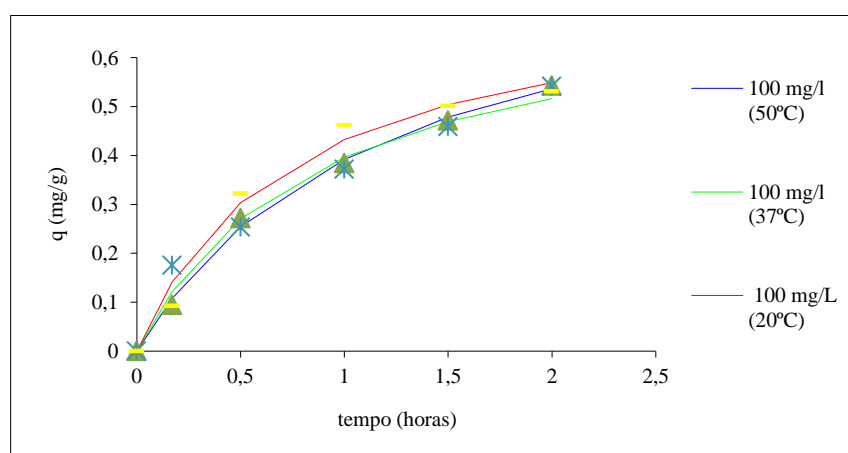
(b)



(c)

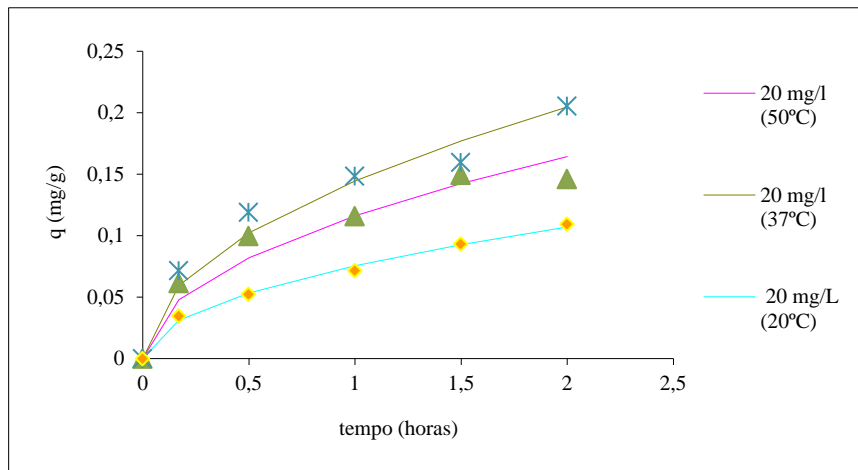


(d)

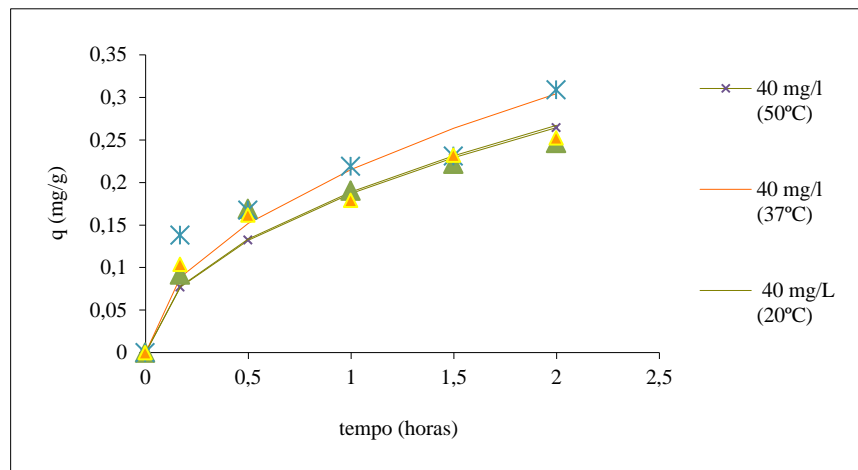


(e)

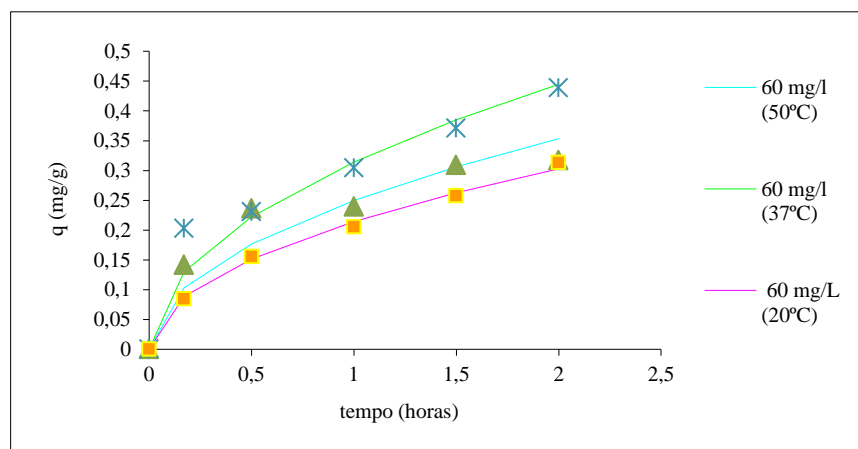
Figura 5.23: Cinética de pseudo 2ª ordem às temperaturas de 20, 37 e 50°C.



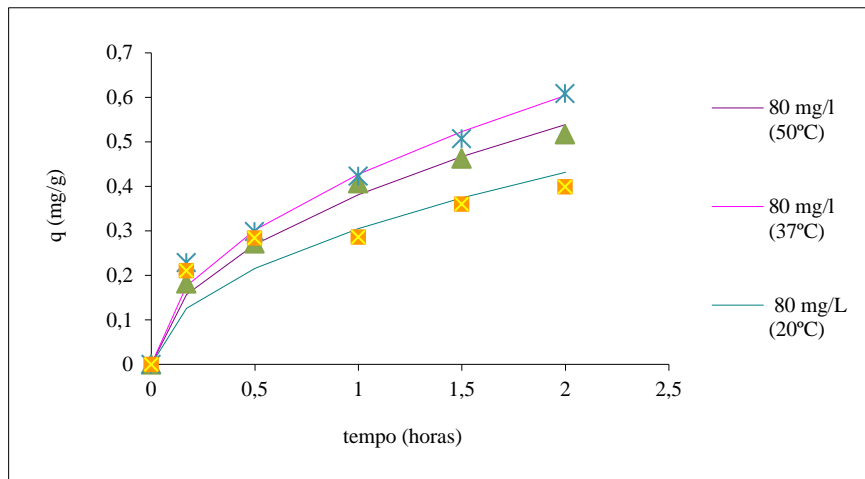
(a)



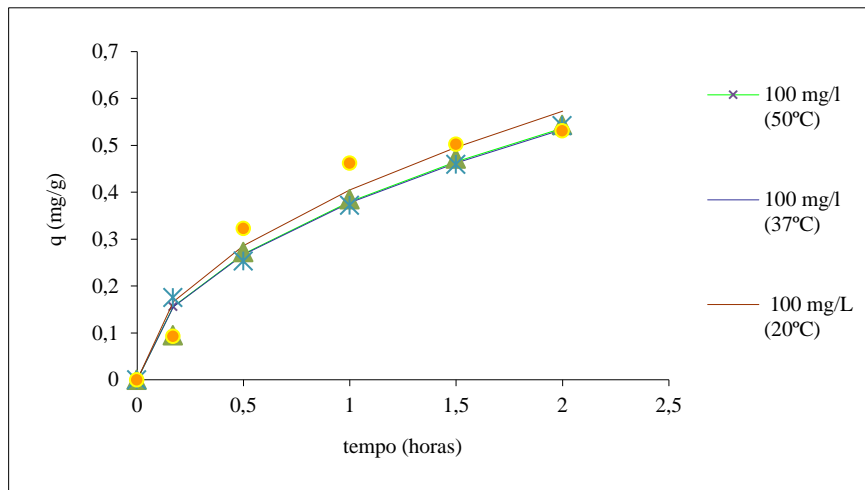
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.24: Cinética de difusão intrapartícula às temperaturas de 20, 37 e 50°C.

5.1.2.4 Isotérmicas de adsorção do corante AO7

As isotérmicas de adsorção permitem estabelecer a otimização de parâmetros do processo como a capacidade de saturação do adsorvente. Este parâmetro é fundamental, pois pode definir a necessidade de regeneração da matriz sólida, ou a sua remoção para pós tratamento (por exemplo por compostagem biológica). De acordo com as formas das isotérmicas obtidas é possível ajustá-las aos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich (equações 3.1, 3.4 e 3.5 e figura 5.7). As mesmas isotérmicas foram ajustadas no ensaio em que se variou a massa de adsorvente. Os

ajustes e os parâmetros obtidos para as isotérmicas obtidas estão apresentados nas figuras 5.25 e 5.26 e tabelas 5.6 a 5.9.

No estudo da variação da massa de adsorvente, verifica-se que a equação de Langmuir apresenta parâmetros com menor erro padrão. No entanto, os elevados valores dos erros padrão estão associados às equações de Langmuir e Langmuir-Freundlich, onde são bastante elevados. Atendendo aos baixos valores de R^2 observados em todos os ajustes (tabela 5.6 e figura 5.21), indicando desvios significativos dos valores teóricos obtidos pelos 3 modelos relativamente aos pontos experimentais, não se considera nenhuma das isotérmicas como a mais adequada.

Os desvios observados estão eventualmente relacionados com interferências causadas pela lixiviação de compostos a partir do adsorvente, o qual aumenta com o aumento da massa de corante.

Prosseguiu-se então, o estudo das isotérmicas nos ensaios em que se variou a concentração inicial de corante.

Ao avaliar os parâmetros obtidos através das equações de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich verifica-se que a correlação entre os dados experimentais é descrita com maior aproximação ao modelo de Langmuir-Freundlich (tabelas 5.7 a 5.9).

Embora o modelo de Freundlich seja baseado em conceitos empíricos, os parâmetros utilizados na equação, k e n , são indicadores relativos, já que o primeiro está associado à capacidade de adsorção, ou seja, uma medida da área superficial do adsorvente, em que valores elevados destes parâmetros são desejáveis, pois indica que o adsorvente tem boa capacidade de adsorção mesmo a baixas concentrações de adsorvato. O segundo parâmetro referido, reporta para a rapidez da eficiência do processo de adsorção. Quando n é inferior a 1 pode concluir-se que a adsorção é favorável no sistema em estudo.

Quanto ao modelo de Langmuir, este é normalmente preferido para a elaboração de modelos cinéticos uma vez que se torna mais simples. No entanto, a maior parte das suposições não são verificadas, tais como a uniformidade que é necessária na superfície do adsorvente e a mobilidade que não pode existir das moléculas adsorvidas na superfície.

Comparando os parâmetros de Langmuir apresentados nas mesmas tabelas, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção $q_{máx}$ cresce de 1,5 para 2,4, com o

aumento da temperatura de 20 para 37°C. O aumento da temperatura favorece a transferência do corante na fase fluida para a fase sólida do adsorvente, o que poderá ter origem no aumento da mobilidade das moléculas com o aumento da temperatura. Para 50°C verifica-se uma diminuição por factos referidos no subcapítulo 5.1.2.3. Este comportamento de q_e repete-se no estudo da isotérmica de Langmuir-Freundlich.

Por análise dos parâmetros das isotérmicas (tabelas 5.7 e 5.9) pode admitir-se que os modelos que melhor traduzem a adsorção são os de Langmuir e Langmuir-Freundlich pois apresentam valores de R^2 similares. Verifica-se um desvio significativo do valor de n relativamente a 1 para o modelo de Langmuir-Freundlich, podendo considerar-se que os sítios de adsorção apresentam diferenças nas energias de ligação que estabelecem com o soluto, isto é, estabelecem-se diferentes tipos de interacção, apesar de se tratar de um estudo de uma solução com um único soluto.

A estrutura da variação da molécula de corante (figura 4.2) e a composição do bagaço de uva, são responsáveis pelas diferentes interacções soluto-solvente (hidrofóbicas entre outras) e soluto-soluto, que justificam os desvios à isotérmica de Langmuir.

Tabela 5.6: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da massa de adsorvente com o AO7. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

Isotérmica	Parâmetros			R^2
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) = 9 (5)	k_L (mg/l) = 215 (168)	_____	0,982516
Freundlich	k_F (mg/l) = 0,06 (0,02)	n = 0,83 (0,12)	_____	0,982181
Langmuir- Freundlich	$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) = 11 (29)	n = 0,97 (0,44)	k (mg/l) = 233 (400)	0,982533

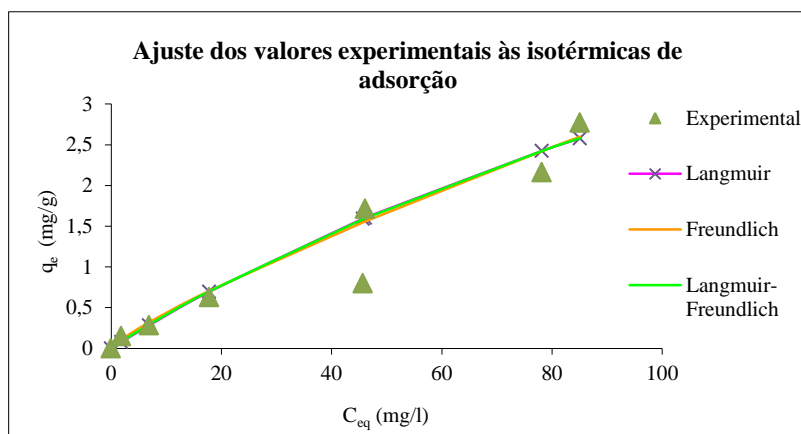


Figura 5.25: Ajuste dos valores experimentais às isotérmicas de adsorção para a variação da massa de adsorvente.

Tabela 5.7: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 20°C. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

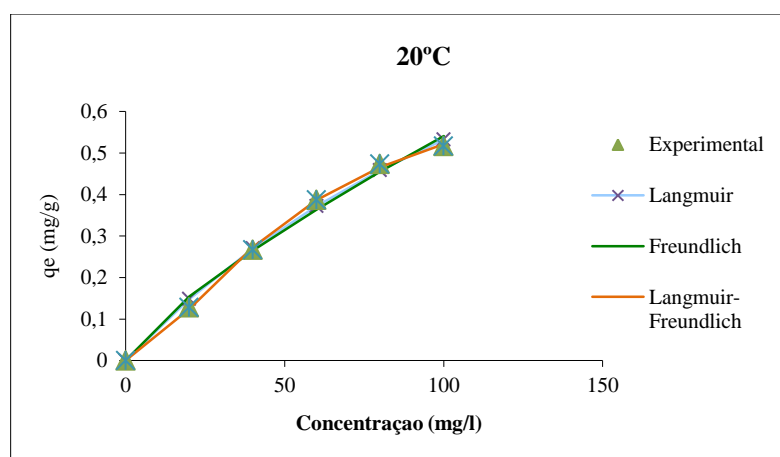
20°C				
Isotérmica	Parâmetros			R ²
Langmuir	q _{máx} (mg/g) = 1,5 (0,32)	k _L (mg/l) = 183 (55)	_____	0,99446
Freundlich	k _F (mg/l) = 0,02 (0,01)	n = 0,78 (0,07)	_____	0,98920
Langmuir- Freundlich	q _{máx} (mg/g) = 0,74 (0,06)	n = 1,5 (0,12)	k (mg/l) = 495 (168)	0,99930

Tabela 5.8: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 37°C. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

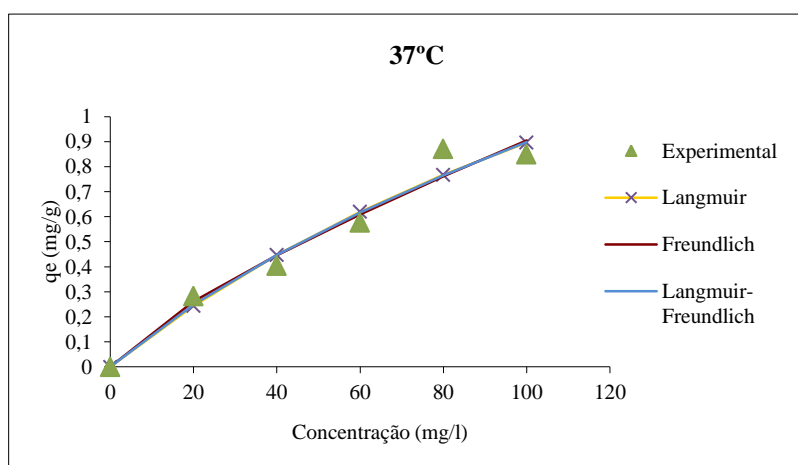
37°C				
Isotérmica	Parâmetros			R ²
Langmuir	q _{máx} (mg/g) = 2,7 (2)	k _L (mg/l) = 202 (153)	_____	0,96856
Freundlich	k _F (mg/l) = 0,03 (0,01)	n = 0,77 (0,13)	_____	0,96807
Langmuir- Freundlich	q _{máx} (mg/g) = 3,5 (14)	n = 0,94 (0,78)	k (mg/l) = 214 (408)	0,96864

Tabela 5.9: Parâmetros das isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante à temperatura de 50°C. Entre parênteses estão indicados os erros padrão dos parâmetros cinéticos.

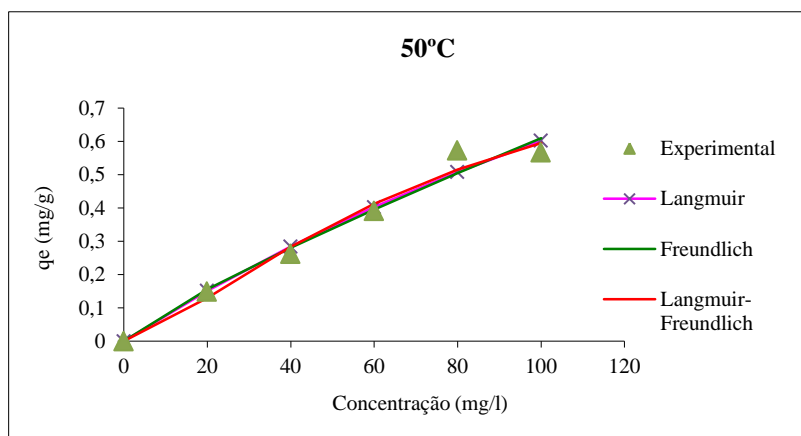
50°C				
Isotérmica	Parâmetros			R ²
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 2,353 (1,573)	k_L (mg/l) = 290,772 (245,997)	_____	0,97677
Freundlich	k_F (mg/l) = 0,013 (0,007)	n = 0,844 (0,123)	_____	0,97388
Langmuir- Freundlich	$q_{\text{máx}}$ (mg/g) = 1,045 (0,780)	n = 1,384 (0,662)	k (mg/l) = 443,026 (674,451)	0,97944



(a)



(b)



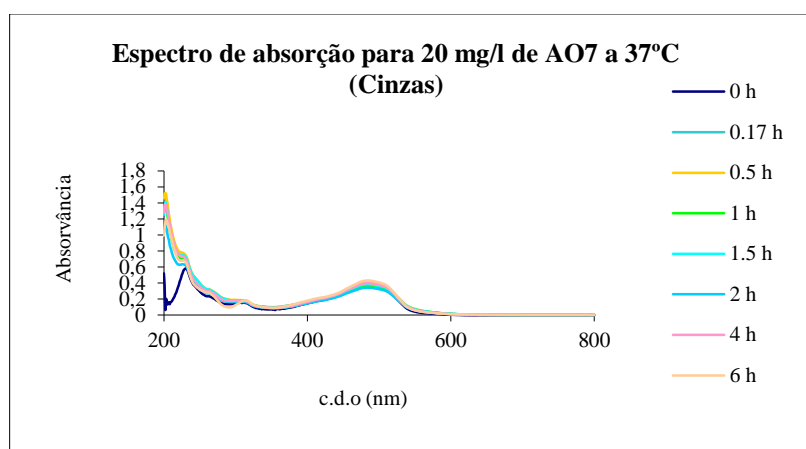
(c)

Figura 5.26: Isotérmicas de adsorção para a variação da concentração de corante às temperaturas de 20, 37 e 50°C.

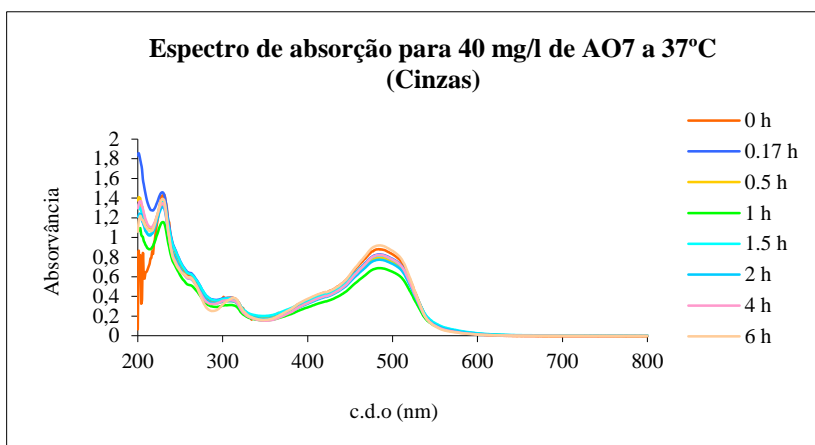
5.1.3 Ensaio do AO7 com cinzas de bagaço de uva

Este ensaio foi realizado com o objectivo de eliminar quaisquer interferências originadas pela lixiviação de compostos da matriz sólida para o seio da solução, observado na zona do ultravioleta (figura 5.3) e também para concluir sobre o comportamento do bagaço em cinzas como bioadsorvente.

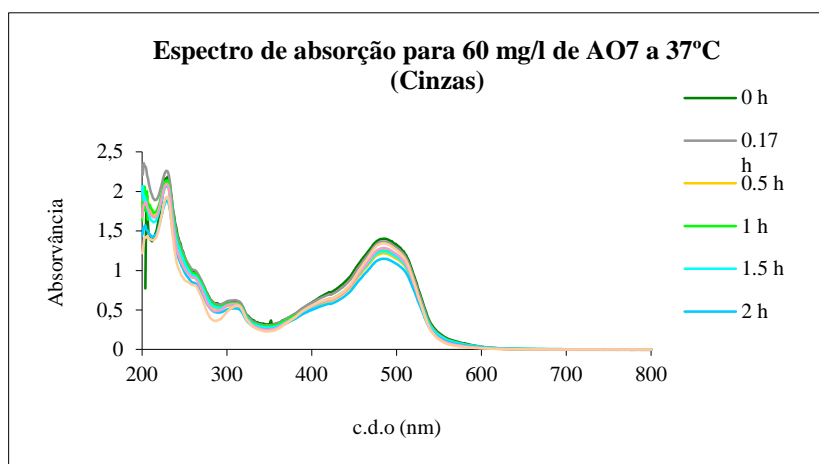
Por espectrofotometria de ultravioleta-visível foi estudada a evolução das absorvâncias para diferentes teores iniciais de corante (entre 20 e 100 mg/l), não se observando uma diminuição acentuada dos picos máximos, quer na região do ultravioleta, quer do visível (figura 5.27). Admite-se, assim, que não existe adsorção.



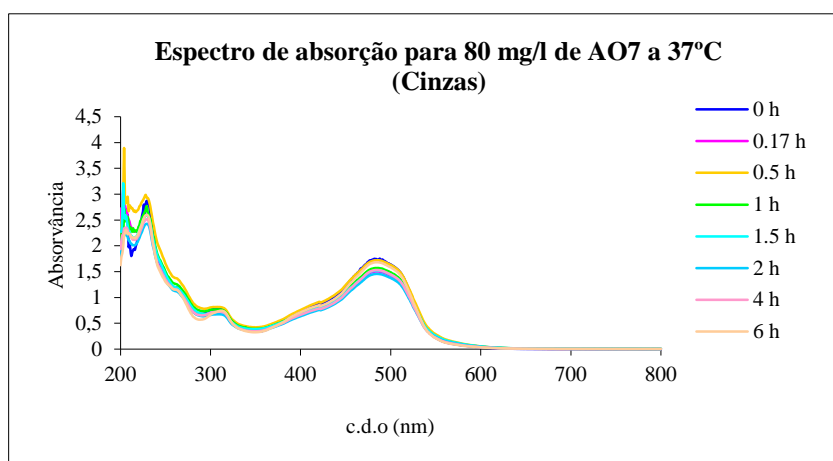
(a)



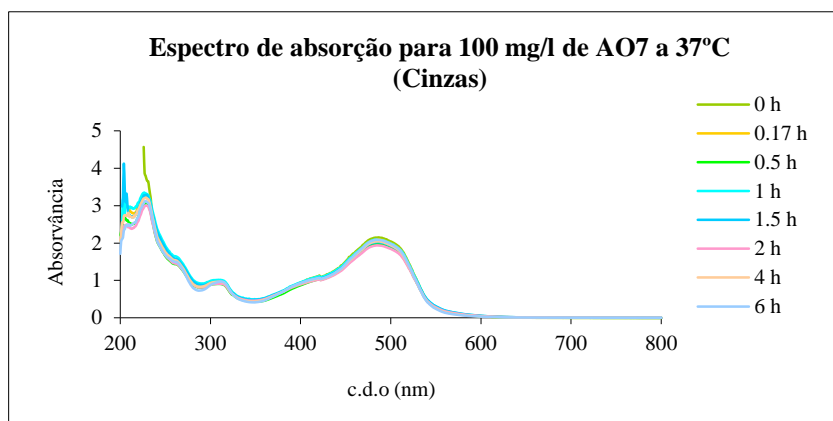
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.27: Espectros obtidos para a variação da concentração de corante nos ensaios com cinzas de bagaço de uva a 37°C.

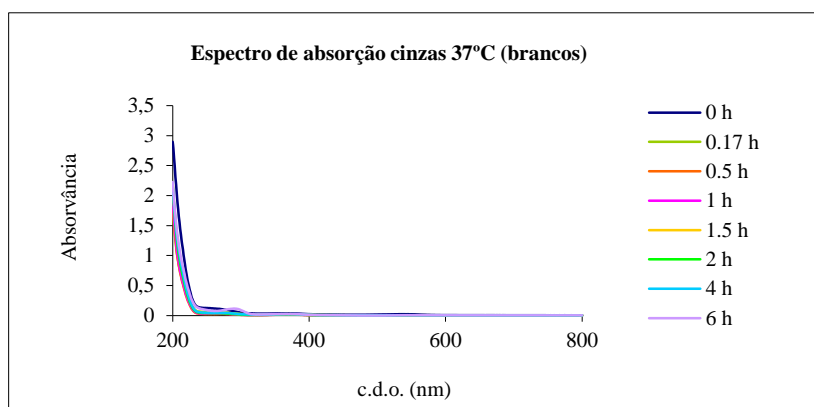


Figura 5.28: Espectros dos brancos para a variação da concentração de corante nos ensaios com cinzas de bagaço de uva a 37°C.

Os espectros obtidos para o ensaio em branco (figura 5.28) revelam uma banda de adsorção muito estreita na região do ultravioleta, quando comparado com os obtidos nos ensaios em branco para o bagaço de uva seco (figura 5.3). Esta diferença deve-se possivelmente à difusão de matéria orgânica do substrato sólido para a solução, no caso dos ensaios com bagaço seco, originando interferências no processo de adsorção.

5.1.4 Estudos de adsorção do corante DR80

Neste trabalho, foi também estudado o corante Direct Red 80 de forma a tirar algumas conclusões de como se comportava no processo de adsorção pelo bagaço de uva.

Para a mesma concentração inicial do corante DR80 (100 mg/l) variou-se a massa de adsorvente entre 1,25, 2,5 e 5 g. Pelos espectros obtidos a diferentes tempos de ensaio e diferentes massas de adsorvente (figuras 5.29 a 5.31), verifica-se uma diminuição pouco significativa do pico de adsorção máximo ao longo do tempo de contacto. Este elevado tempo de contacto acarreta uma maior lixiviação dos compostos orgânicos a partir da matriz sólida, originando interferências mais acentuadas no processo de adsorção (obtém-se bandas de adsorção bastante alargadas na região do ultravioleta a partir das 6h de ensaio (figura 5.33)).

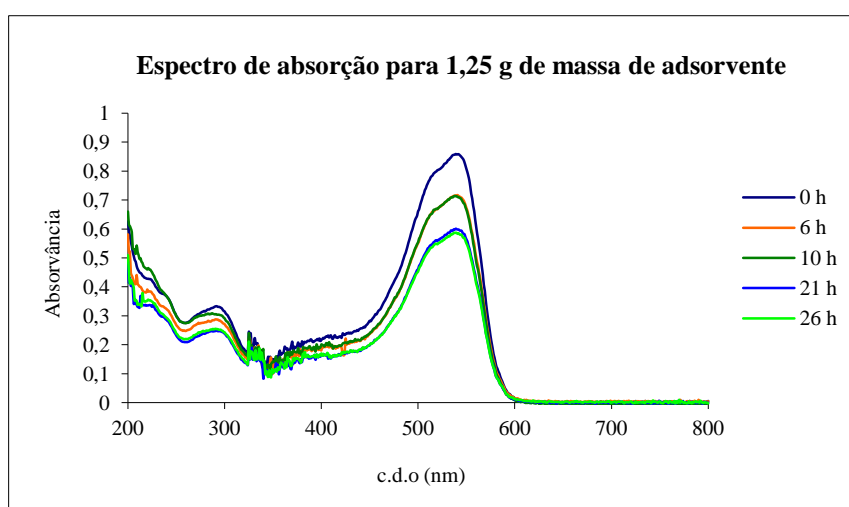


Figura 5.29: Espectro para 1,25 g de adsorvente utilizando o corante DR80.

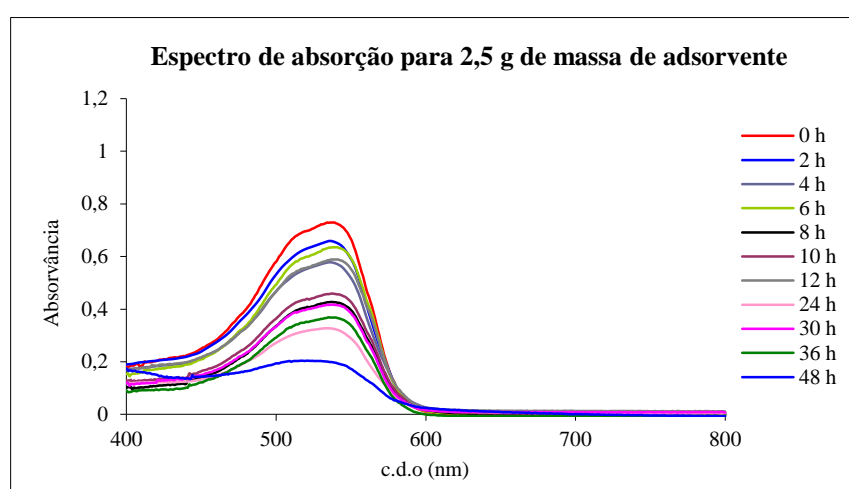


Figura 5.30: Espectro para 2,5 g de adsorvente utilizando o corante DR80.

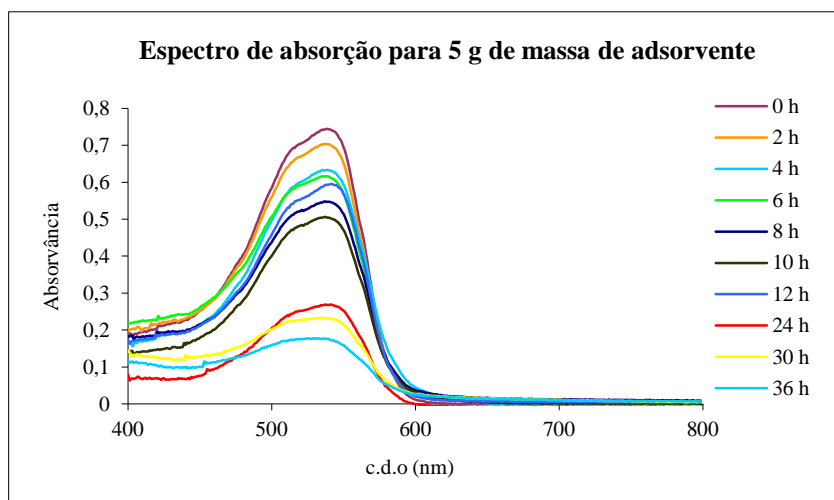


Figura 5.31: Espectro para 5 g de adsorvente utilizando o corante DR80.

As concentrações adsorvidas nos intervalos de tempo estabelecidos são bastante mais baixas neste corante do que para o corante AO7, verificando-se que utilização de bagaço de uva para a remoção do DR80 não será certamente o bioadsorvente mais indicado, pois requer bastante tempo de contacto entre adsorvente/corante para que ocorra remoção.

A ocorrência desta dificuldade de adsorção poderá ser devido à interacção das moléculas deste corante com as moléculas lixiviadas do bagaço de uva. Além disso, as moléculas do DR80 são bastante maiores que as do AO7, sendo a sua difusão muito mais lenta.

De forma a avaliar possíveis interferências que possam ocorrer durante o processo de adsorção, foram traçados os espectros dos brancos, tal como se fez para o corante AO7. Pela observação das figuras 5.32 e 5.33 verifica-se, mais uma vez, que existem bandas de adsorção muito largas na zona do ultravioleta, que de certa forma interferem no processo de adsorção (figuras 5.33 e 5.34).

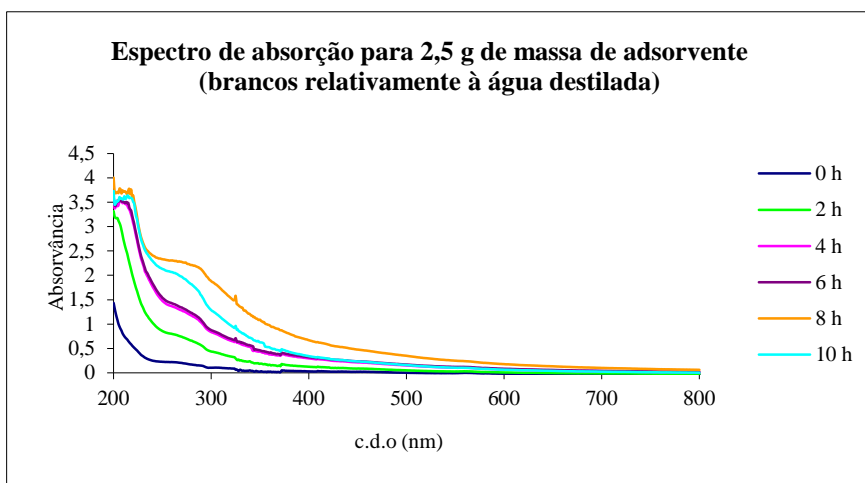


Figura 5.32: Espectro do branco para 2,5 g de adsorvente.

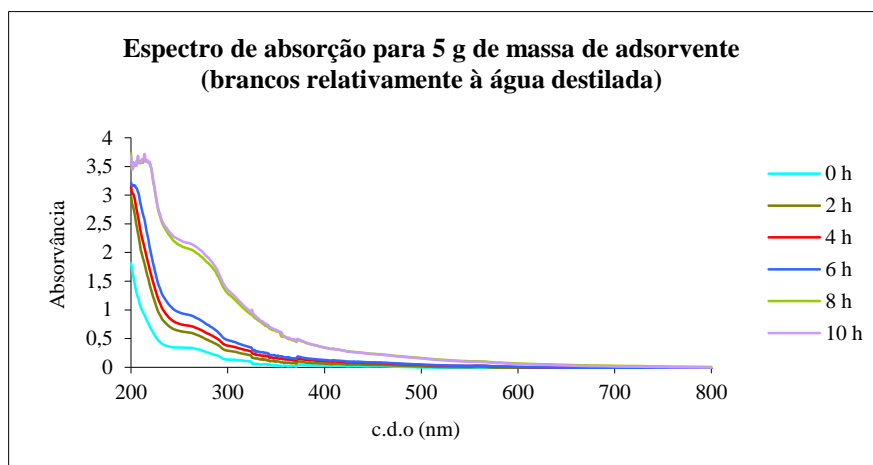


Figura 5.33: Espectro do branco para 5 g de adsorvente.

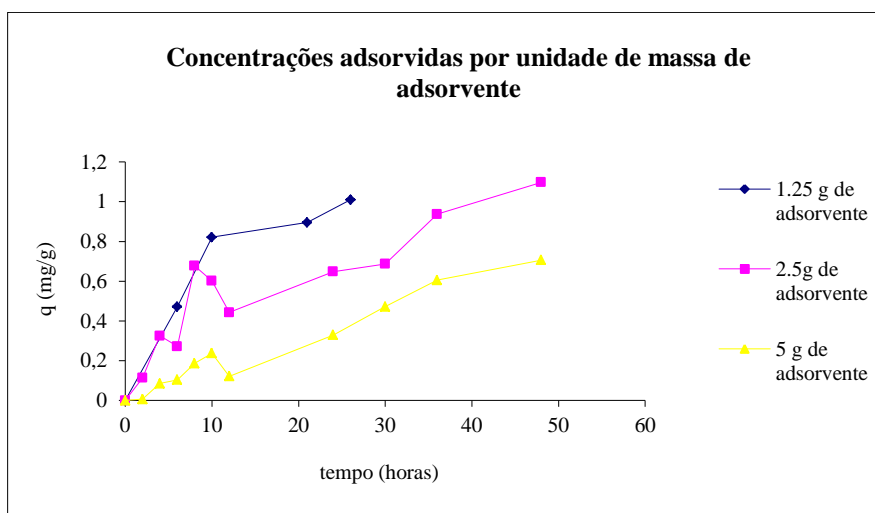


Figura 5.34: Concentrações de DR80 adsorvidas.

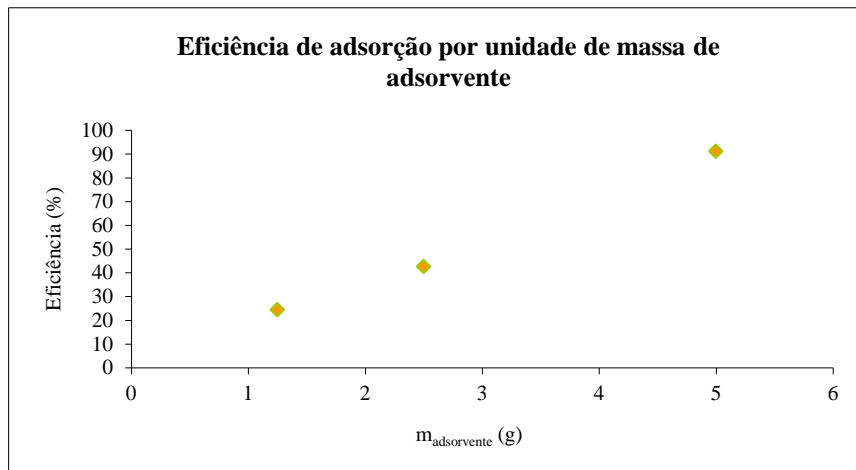


Figura 5.35: Eficiência de adsorção para as diferentes massas de adsorvente.

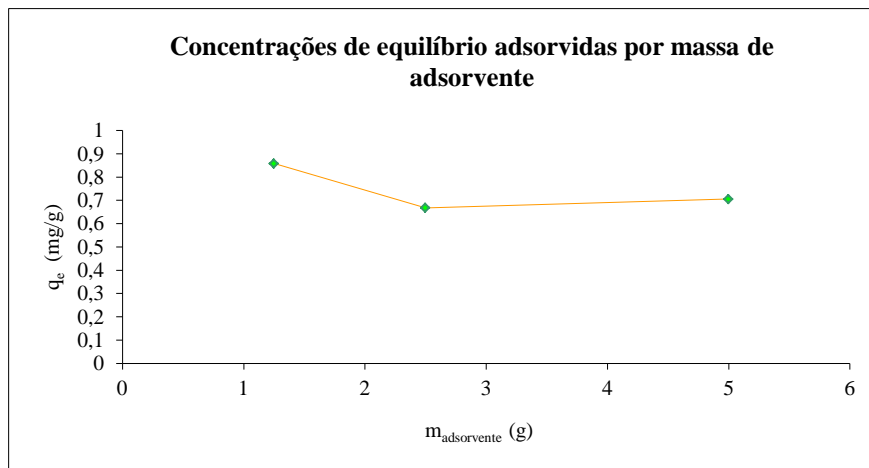


Figura 5.36: Concentrações de equilíbrio adsorvidas do DR80.

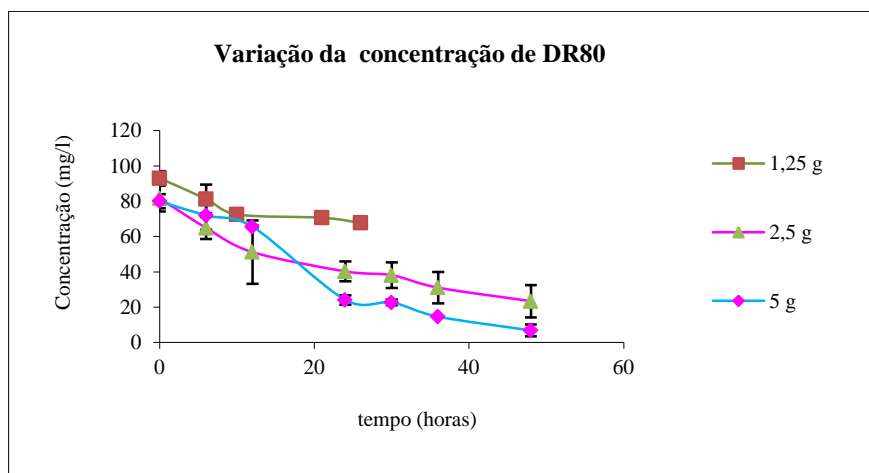


Figura 5.37: Variação da concentração de DR80.

Avaliando a eficiência de adsorção para este corante, verifica-se que tende a aumentar com o aumento da massa de adsorvente (figura 5.35). No entanto, a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , não parece variar significativamente com a massa de adsorvente, podendo indicar um processo adsortivo não favorável, no caso do DR80 (figura 5.36).

6. Conclusões e considerações finais

Após a realização deste trabalho é possível aferir que o bagaço de uva é um resíduo de baixo custo, disponível em grande abundância e que pode ser utilizado como bioadsorvente para a remoção de corantes em soluções aquosas.

Nos estudos realizados mostrou-se que com um tempo de contacto adsorvente/adsorvato de 2h, a remoção do corante AO7 é bastante significativa, em particular para uma massa de adsorvente de 2,5g, que mostrou uma eficiência mais elevada (de 89%).

Os ensaios de adsorção do corante AO7 foram efectuados considerando a variação do teor de corante (entre 20 e 100 mgAO7/l) e da temperatura (de 20, 37 e 50°C). Dependendo da temperatura dos ensaios, quer o processo de quimisorção, quer o difusivo no seio dos poros e à superfície de adsorvente, podem ser os passos controladores da cinética. A 50°C admite-se que a quimisorção é a etapa determinante e o modelo de pseudo 2ª ordem parece traduzir adequadamente a evolução dos pontos experimentais (tabela 5.4 e figuras 5.15 a 5.17). O processo difusivo parece ser determinante à temperaturas de 37°C, sendo o modelo de difusão interna (equação 3.18) adequado à descrição da cinética envolvida (tabela 5.5 e figuras 5.18 a 5.20). À temperatura de 20°C ambos os processos parecem ser determinantes.

De forma a quantificar o equilíbrio de adsorção, estudaram-se as isotérmicas de adsorção, a fim de se avaliar a capacidade do bagaço de uva como adsorvente do corante estudado. Considerando o parâmetro de ajuste R^2 (tabelas 5.6 a 5.9), pode admitir-se que as 3 isotérmicas analisadas podem ser consideradas aceitáveis, embora as de Langmuir e Langmuir-Freundlich sejam as que melhor traduzem a evolução dos valores experimentais. A capacidade máxima de adsorção foi mais elevada a 37°C, sendo de cerca de 2,7 a 3,5 mg de AO7/g de bagaço de uva.

A presença de compostos orgânicos na fase líquida, lixiviados da matriz sólida para a solução, podem afectar o processo de adsorção. De forma a eliminar estas interferências, procurou-se estudar a o processo de adsorção do AO7 utilizando o bagaço de uva na forma de cinzas (depois de calcinado). Porém, o corante AO7 não é adsorvido, independentemente da temperatura do teste e do teor inicial de corante. Neste contexto, e para este tipo de corantes o bagaço funciona como bioadsorvente na

sua forma natural, e a matéria orgânica presente na sua constituição parece desempenhar um papel fundamental nas interações subjacentes ao mecanismo de adsorção.

Para o corante DR80, este bioadsorvente mostrou menor eficiência do que para o AO7 em estudos com variações de massa de bagaço de 1,25, 2,5 e 5 g, não se verificando condições de equilíbrio mesmo ao fim de 48 h. Esta dificuldade de adsorção poderá ocorrer devido ao tipo de interação entre as moléculas de bagaço e do corante (DR 80 tem uma estrutura molecular linear e com elevado carácter hidrofílico).

Em suma, a importância desta investigação está na possibilidade de desenvolver novos processos de tratamento mais eficientes através da utilização de um subproduto de baixo custo (bagaço de uva), encontrado com abundância na indústria vitivinícola. O presente trabalho constitui-se, assim, como uma proposta de desenvolvimento, com ênfase na remoção de corantes em efluentes industriais, através da utilização de um bioadsorvente de baixo custo.

A utilização do bagaço de uva como bioadsorvente de corantes têxteis parece ser uma alternativa viável no processo de descoloração de efluentes. Contudo, são necessários estudos mais exaustivos sobre este assunto, nomeadamente por avaliação do seu comportamento perante outros tipos de corantes em diferentes condições do meio (pH, temperatura, teor de soluto, influência de outros compostos orgânicos e inorgânicos, entre outros).

7. Bibliografia

- [1] Souza, Cláudio R. L. 2006. *Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico*. Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química Analítica. Sector de Ciências Exatas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [2] Beltrame, Leocádia T. C. 2006. *Sistemas microemulsionados aplicados à remoção de cor de efluentes têxteis*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade do Rio Grande do Norte, Natal.
- [3] Ferraz, Ana I. O. F. 2007. *Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de crómio trivalente de soluções aquosas*. Tese de Doutorado em Engenharia Química e Biológica. Universidade do Minho, Braga.
- [4] Tanaka K., Padermpole K. e Hisanaga T. 2000. *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes*. *Water Research*. vol. 34, nº I, p. 237-333.
- [5] Sauer, T. 2002. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- [6] Grinevicius, V. M. A. S. 2006. *Avaliação da remediação de efluentes de uma indústria têxtil utilizando bioindicadores e biomarcadores*. Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [7] Carreira, M. F. 2006. *Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica*. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

- [8] Hassemer, M. E. N. 2006. *Oxidação fotoquímica – UV/H₂O₂ – para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil*. Programa de Pós-Graduação como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [9] Rocha, G. J. 2002. *Estrutura e propriedades dos corantes*. Barbosa e Xavier Lda., Braga, Portugal. p. 12-16.
- [10] Silva, R. J. M. 2006. *Tratamento de fibras têxteis com ultra-sons e enzimas*. Mestrado em Química Têxtil. Universidade do Minho, Braga.
- [11] Twardokus, R. G. 2004. *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*. Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.
- [12] Furlan, F. R. 2008. *Avaliação da eficiência do processo de coagulação-floculação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis*. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [13] Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. 2000. *Corantes Têxteis*. Química Nova, vol. 23, nº 1, p. 71-78.
- [14] Salem, V. 1989. *Técnicas inovadoras no tingimento por esgotamento de fibras celulósicas com corantes reativos de FCP*. Química Têxtil, n.24, p.10-22.
- [15] Smith, R. E. 1992. *Reactive dyes*. In: Kirk, R. E.; Othmer, D. F. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4.^{ed}. New York: John Willey and Sons, V.8, p.809-838.

- [16] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Duran, N. 2002. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova, v.25, n.1, p.78-82.
- [17] Gregory, P. *Dyes and dye intermediates*. 1992. In: Kirk, R. E.; Othmer, D. F. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4^{ed}. New York: John Willey and Sons, V.8, p.542-602.
- [18] Aspland, J. R. 1992. *Practical application of Reactive dyes*. Textile Chemist and Colorist, vol.24, n° 6, p.35-40.
- [19] Gibson, P. J. 1986. *Os corantes reativos: histórico e princípios básicos*. Química Têxtil, n° 14, p.16- 24.
- [20] Aspland, J. R. 1980. *What are dyes? What is dyeing?*. Textile Chemist and Colorist, vol. 12, n° 1, p.40–42.
- [21] Martinelli, U.A.; Brehmer, M. C. 1994. *Corantes e resinas em ação combinada*. Textília –Têxteis Interamericanos, v.13, p.54-60.
- [22] Lewis, D. 2000. *Coloração 2000*. Química Têxtil, n.58, p.59-61.
- [23] Lutringer, J. P. 1993. *A new generation of reactive dyes for cotton*. Textile chemist and colorist, v.25, n.5, p.25-29.
- [24] Andrade, F. 2003. *Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental. Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis.
- [25] Machado, L. L. 2007. *Utilização de composto carvão/Fe₂O₃ e pirita como catalisadores da peroxidação de efluentes têxteis*. Dissertação de Mestrado em

Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

[26] Lucas, M. 2006. *Reuso de soluções de corantes básicos, pós-tratamento fotoeletroquímico, para tingimentos de fibras acrílicas*. Programa de Pós-Graduação em Química como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre em Química. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau.

[27] Soares, J. L. 1998. *Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[28] Aksu, Z. 2001. *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling*. Biochemical Engineering Journal, v. 7, p. 79–84.

[29] Vasques, A. R. 2008. *Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo*. Dissertação de mestrado aplicada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia química como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos. Universidade de Santa Catarina, Florianópolis.

[30] OH, S. W. *et al.* 1997. *Detection of carcinogenic amines from dyestuffs or dyed substrates*. Dyes and Pigments, vol. 33, nº 2, p. 119-135.

[31] Peruzzo, L. C. 2003. *Influência de agentes auxiliaries na adsorção de corantes de efluentes na indústria têxtil em colunas do leito fixo*. Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para a obtenção de título de Mestre em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Engenharia dos Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

- [32] Tambosi, J. L. 2005. *Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis.
- [33] Cayres, V. P. 2006. *Processo de degradação e adsorção de compostos orgânicos aromáticos em água residual e fluentes na indústria do petróleo*. Dissertação de Mestrado em Química dos Recursos Naturais. Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [34] Vieira, R. S. 2008. *Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada*. Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo.
- [35] Ho, Y. S. e McKay, G. 2000. *The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss flat*. Water Research, 34, 3, 735-742.
- [36] Ho, Y. S., Ng, J. C. Y. e McKay, G. 2000. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review*. Separation and Purification Methods, vol. 29, nº 2, 189-232.
- [37] Martins, R. J. E. 2004. *Acumulação e libertação de metais pesados por briófitas aquáticas*. Dissertação para a obtenção do grau de Doutor. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- [38] Silva, J. P.; Sónia S.; José R.; Helena A.; John, J. P.; Isolina, G. Suzana, F. D. 2004. *Adsorption of acid Orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains*. Elsevier, vol. 40, p. 309-315.
- [39] El-Shafey, E. I.; Paulo F. M. M. C.; Jorge, M. R. C. 2007. *Processo integrado de filtração e secagem de efluentes industriais*. Ingenium, nº98, Dossier de Comunicações Química.

- [40] Carvalheiro, F.; Esteves, M. P.; Parajo, J. C.; Pereira, H. e Girio, F. M. 2004. *Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain*. Bioresource Technology, vol. 91, nº 1, 93-100.
- [41] Santos, M., Jimenez, J. J., Bartolome, B., Gomez-Cordoves, C. e del Nozal, M. J. 2003. *Variability of brewer's spent grain within a brewery*. Food Chemistry, vol. 80, nº1, 17-21.
- [42] Macheiner, D., Adamitsch, B. F., Karner, F. e Hampel, W. A. 2003. *Pretreatment and Hydrolysis of Brewer's Spent Grains*. Engineering in Life Sciences, vol. 3, nº 10, 401-405.
- [43] Branyik, T., Vicente, A., Oliveira, R. e Teixeira, J. 2004. *Physicochemical surface properties of brewing yeast influencing their immobilization onto spent grains in a continuous reactor*. Biotechnology and Bioengineering, vol. 88, nº1, 84-93.
- [44] Low, K. S., Lee, C. K. e Liew, S. C. 2000. *Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain*. Process Biochemistry, vol. 36, nº 1-2, 59-64.
- [45] Low, K. S., Lee, C. K. e Low, C. H. 2001. *Sorption of chromium (VI) by spent grain under batch conditions*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 82, nº 9, 2128-2134.
- [46] Silva, J. P., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J. J., Goncalves, I. e Ferreira-Dias, S. 2004. *Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains*. Separation and Purification Technology, 2004, vol. 40, nº 3, 309-315.
- [47] Abrantes, S. I. M. 2008. Bioadsorção de compostos aromáticos. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. Universidade da Beira Interior, Covilhã.

- [48] Clausen D. N., Keiko T. 2007. *Efeitos dos parametros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/agua*. Química Nova, vol. 30, nº 8, 1896-1899.
- [49] Esteves, M. F. 2004. *Descoloração de efluentes de tinturaria por oxidação electroquímica*. Universidade do Minho. Conferência Nacional de Ambiente, 8, Lisboa, p.1-8.
- [50] Filho, E. B. S., e Maria C. M. A. 2008. *Estudo sobre a utilização da lama vermelha para a remoção de corantes em efluentes têxteis*. Química Nova, vol. 31, nº 5, 985-989.
- [51] Koroishi, E. T., Andréia, A. B., Caroline, B. A., Aracélis, F. S., Washington, L. F. S., Classius, F. S. 2000. *Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas*. Acta Scientiarum 22(5):1185-1188, ISSN 1415-6814.
- [52] Mussatto, S. I., G. Dragone, I. C. Roberto. 2006. *Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications*. Journal of Cereal Science 43, 1–14.
- [53] Perin, P., Dal Piva, J., Borges, E. R., Barros, S. T. D., Santos, O. A. A. 2005. *Remoção do corante reativo azul 5G pela adsorção em carvão ativado*. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.
- [54] Rocha, C., José, A. T., Duarte, T., Pilar, M. G., Virgínia, T. F., Isabel, M. P. L. V. O., Beatriz P. O. 2005. *Hidrólise de concentrado proteico de soro de queijo com tripsina imobilizada em resíduos da indústria cervejeira*. Universidade do Minho. Comunicação Poster Alimentos do século XXI: matérias-primas, processos e produtos.
- [55] Shaw, C. B., Carliell, C. M. Wheatley, A. D. 2002. *Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencingbatch reactors*. Water Research 36, 1993–2001.

- [56] Souza, C. R., Patrício, P. Z. *Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogénio*. Química Nova, vol. 28, n.º. 2, 226-228.
- [57] Supaka, N., Kanchana, J., Somsak, D., Marie-Line, D., Pierre, S. 2003. *Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic–aerobic system*. Chemical Engineering Journal 99, 169–176.
- [58] Tauber, M. M., Georg, M. G., Astrid, R. 2008. Degradation of azo dyes by oxidative processes – Laccase and ultrasound treatment. Bioresource Technology 99, 4213–4220.
- [59] Kapdan, I. K., Rukiye, O. 2005. Effect of operating parameters on color and COD removal performance of SBR: *Sludge age and initial dyestuff concentration*. Journal of Hazardous Materials B123, 217–222.
- [60] Nunes, M. B. Pedro. 2004. *Remoção de corantes azo por Bioadsorção e Tratamento Anaeróbio*. Trabalho de Projecto da Licenciatura de Química Industrial. Departamento de Química. Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- [61] Gaspar, T. F. S. Ana. 2003. *Bioadsorção de Cromo em Algas Marinhas Utilizando Coluna Extratora*. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - São Paulo.
- [62] Matos, D. Geraldo. 2007. *Ampliação das potencialidades da espectrometria de absorção atómica baseada em spray térmico*. Tese de Doutoramento. Departamento de Química Analítica. Universidade Estadual de Campinas, Campinas – São Paulo.
- [63] Silva, M. L. R. Luís. 2003. *Caracterização dos subprodutos da vinificação*. Millenium – Revista do ISPV, n.º 28, 123-133.
- [64] Campos, M. A. S. Luanda. 2005. *Obtenção de extratos de bagaço de uva Cabernet Sauvignon (Vitis vinífera): Parâmetros de processo e modelagem matemática*. Pós-

Graduação em Engenharia dos Alimentos. Centro Tecnológico. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

[65] Daneshvar, N., M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh. 2007. *Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder*. Journal of Hazardous Materials 143, 95–101.

[66] Kumar, K. V., K. Porkodi, F. Rocha. 2008. *Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study*. Elsevier, vol. 8, p. 82-84.

[67] Schneider, E. L. 2008. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Pós-Graduação em Engenharia Química. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR.