

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

**REDUÇÃO DE CORANTE EM EFLUENTE DE PROCESSO DE TINGIMENTO DE
LAVANDERIAS INDUSTRIAIS POR ADSORÇÃO EM ARGILA**

CANDIDATO: Gilson Lima da Silva

ORIENTADORA: Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38r Silva, Gilson Lima da
 Redução de corante em efluente de processo de
 tingimento de lavanderias industriais por adsorção em
 argila / Gilson Lima da Silva.--Campinas, SP: [s.n.],
 2005.

 Orientadores: Meuris Gurgel Carlos da Silva,
 Valdinete Lins da Silva
 Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Corantes. 2. Tingimento. 3. Adsorção. 4.
 Minerais de argila. 5. Argila. I. Silva, Meuris Gurgel
 Carlos da. II. Silva, Valdinete Lins da. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Reduction of dye in effluent of dyeing process of industrial laundries
for adsorption in clay

Palavras-chave em Inglês: Deys removal, Adsorption, Deys, Clay, Batch equilibrium,
Fixed bed

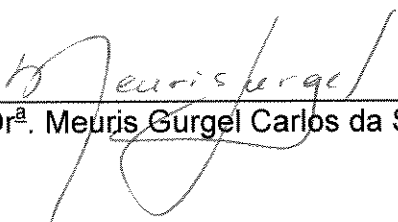
Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

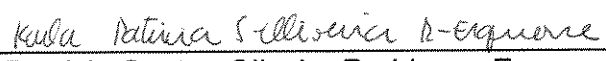
Banca examinadora: Rônia Marques Osiovisi, Karla Patrícia Santos Oliveira
Rodriguez Esquerre, Arai Augusta Bernadez Pecora, Rubens
Maciel Filho

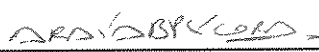
Data da defesa: 13/12/2005

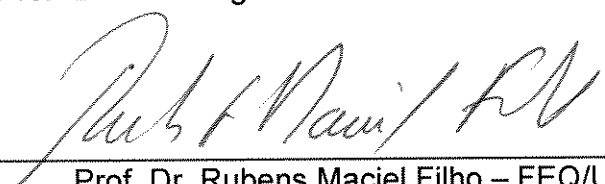
Tese de doutorado defendida por Gilson Lima da Silva aprovada em 13 de dezembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof^a. Dr^a. Meuris Gurgel Carlos da Silva – FEQ/UNICAMP

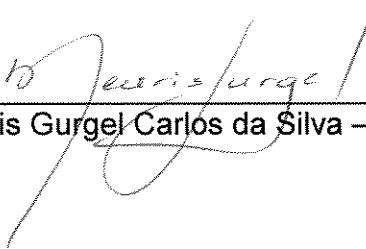

Dr^a Rônia Marques Oisiovici - DUPONT


Prof^a Dr^a Karla Patrícia Santos Oliveira Rodriguez Esquerre – PUCC/CAMPINAS


Prof^a Dr^a Arai Augusta Bernadez Pécora – FEM/UNICAMP


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – FEQ/UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por **Gilson Lima da Silva** e aprovada pela banca examinadora em 13 de dezembro de 2005.


Prof.ª Dr.ª Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientadora FEQ/UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Nosso Senhor Jesus Cristo e Nossa Senhora pelo privilégio que me concederam de receber a sua proteção e misericórdia em todos os momentos da minha vida.

A meu Pai (in memoriam) e minha mãe que me deu a vida e junto com meus familiares me ensinou que a vida foi feita para aqueles que lutam persistentemente na busca da realização dos sonhos.

À minha esposa Maristela e minhas filhas Renata, M^a Eduarda e Bruna pela compreensão e apoio nos momentos mais difíceis deste doutorado;

À Prof^a Dr^a Meuris Gurgel, pela orientação, compreensão, paciência, incentivo e amizade;

À Prof^a Dr^a Valdinete Lins minha mãe adotiva e co-orientadora, pelo exemplo de luta e energia positiva, para superar as adversidades da vida;

Aos Prof^{es} do Departamento de Engenharia Química da UFPE, Dr. Cezar Abreu, Dr. Maurício.Motta e Dr^a.Celmy Barbosa pela ajuda e sugestões no desenvolvimento do trabalho;

Ao colega Eng^o Químico Osmar Baraúna do ITEP, pelo apoio e disponibilização da argila utilizada nos testes;

Aos amigos Eng^o Agrônomo José Fernando Wanderley (Zeca), estendido a UFRPE e Carlos Eduardo Xavier, pelo apoio mais uma vez na condução de nosso trabalho;

Às amigas Liliane Custódio e Carem Vieira pela ajuda diária na condução dos trabalhos de laboratório e pelo incentivo para condução e conclusão da tese.

Aos colegas Gilvanilda Honório, Ana Santiago, Vilalba Soares, Cândida Portela e a todos que fazem o laboratório da CPRH;

À diretoria da CPRH, por ter me permitido realizar o curso e pelo apoio na infraestrutura para o desenvolvimento da tese;

À Mineradora São Jorge, a Lavanderia Céu Azul e a CIBA pelo apoio e fornecimento dos materiais para realização dos ensaios;

À UNICAMP/FEQ/DTF pela oportunidade valorosa de cursar o doutorado praticamente à distância sem perder o sentimento de estar participando no dia a dia dessa grande instituição de ensino e pesquisa;

À UFPE e a todos que fazem o DQF/ LEAQ, em especial José Edson e Arnóbio;

A FACEPE, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

"Há homens que lutam um dia; e por isso são bons; Há aqueles que lutam muitos dias; e por isso são muito bons; Há aqueles que lutam anos; e são melhores ainda; Porém há aqueles que lutam toda a vida; esses são os imprescindíveis".

Bertold Brecht

RESUMO

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira e são agrupadas em três categorias principais de fibras: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. O impacto ambiental provocado pelo setor, a geração de efluentes líquidos se constitui num parâmetro representativo como fator potencialmente poluidor. Além disso, é uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo. Um dos maiores problemas ambientais gerados durante o processo de tingimento nas lavanderias industriais é a grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga de substâncias tóxicas, dentre estas os corantes. A avaliação da remoção de cor dos efluentes é fundamental tanto para o controle ambiental, uma vez que a cor interfere nos processos biológicos dos ecossistemas aquáticos. Os objetivos propostos para o desenvolvimento da tese visam contribuir com informações para a minimização de problemas ambientais, promovendo a avaliação dos sistemas de remoção de cor de efluentes têxteis e elaborando uma proposta para um sistema técnico e economicamente viável visando sua aplicação em pequenas e médias empresas. Neste trabalho estudou-se a utilização como adsorvente uma argila esmectita, que se constitui em um resíduo de grande disponibilidade na Região do Araripe em Pernambuco - Brasil, num processo de remoção de corante em efluente típico de tingimento de lavanderias industriais através de dois métodos: o mais simples, em banho finito e posteriormente em leito fixo, mais aplicável à realidade das referidas empresas. Os resultados demonstraram um bom potencial do processo visto que foram obtidos valores de remoção de corante acima de 90%. Uma modelagem matemática foi feita a fim de obter uma equação empírica que reproduzisse o fenômeno de adsorção para diversas vazões dentro da faixa de dados experimentais disponíveis, tendo sido obtido uma equação com boa capacidade de previsão de resultados.

Palavras chaves: remoção de corante, adsorção, argila, banho finito, leito fixo.

ABSTRACT

The textile industries constitute factor of great importance in the Brazilian economy and are grouped in three main staple fiber categories: fabrics of cotton, woolen and synthetic. The environment impact provoked by the sector, the generation of effluent liquids if constitutes in a representative parameter as potentially polluting factor. Moreover, it is one of the industrial typology that more consumes water in its productive process. One of the biggest generated environment problems during the process of dyeing in the industrial laundries is the great amount of highly polluting spilling, contends high toxic substance load, amongst these the dyes. The evaluation of the removal of color of the effluent ones is basic in such a way for the environmental control, a time that the color intervenes with the biological processes of aquatic ecosystems. The objectives considered for the development of the thesis aim at to contribute with information for the minimization of environmental problems, promoting the evaluation of the systems of dye's removal of textile effluent and elaborating a proposal for a system small economically viable technician and aiming at its application in small and measured companies. In this work it was studied use as adsorbent a esmectita clay, that if constitutes in a residue of great availability in the Region of the Araripe in Pernambuco – Brazil, in a dye's removal process in the typical effluent of the dyeing of industrial laundries, through two methods: simplest, in batch equilibrium and later in fixed bed, more applicable to the reality of the related companies. The results had demonstrated a good potential of the process since values of removal of dyes above of 90% had been gotten. A mathematical modeling was made in order to get an empirical equation that inside reproduced the adsorption phenomena for diverse outflows of the band of experimental data available, getting an equation with high capacity of forecast of results.

Key words: dey's removal, adsorption, deys, clay, batch equilibrium, fixed bed.

NOMENCLATURA

OD = Oxigênio dissolvido;

DBO = Demanda Bioquímica de Oxigênio;

DQO = Demanda Química de Oxigênio;

CONAMA= Conselho Nacional de Meio Ambiente;

AOX = Compostos orgânicos halogenados solúveis em água;

BET= Isoterma de adsorção, modelo Brunauer, Emmett e Teller;

Q_{max} = Capacidade máxima de adsorção (mg de corante/g da argila);

K_e = Constante de adsorção de Langmuir;

Q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio(mg do corante/ g d argila);

C = Concentração de saída da solução do corante (mg/L);

C_o = Concentração de entrada da solução do corante (mg/L);

C_{eq} = Concentração de corante no equilíbrio (mg/L);

K_F = Constante de adsorção de Freundlich;

n = Constante função da temperatura da Eq. de Freundlich;

CE = Condutividade elétrica;

ST = Sólidos totais.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
EPÍGRAFE	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
NOMENCALTURA	v
CAPÍTULOS	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Motivação à Pesquisa	1
1.2. Objetivos	5
1.2.1. Objetivo Geral	5
1.2.2. Objetivos Específicos	5
1.3. Descrição do Conteúdo da Tese	6
2. REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1. Lançamento de Efluentes Têxteis sem Tratamento em Corpos Hídricos	8
2.1.1. Efeito dos efluentes no tratamento biológico	8
2.1.2. Efeito dos efluentes no corpo receptor	9
2.1.3. Efeito dos efluentes têxteis no abastecimento público de água	10
2.2. Corantes e Aditivos Têxteis	11
2.2.1. Conceitos	11
2.2.2. Classificação dos corantes	11
2.2.3. Toxicologia dos corantes	15
2.3. Adsorvente: Argilas	16
2.4. Processos de Remoção de Cor em Efluentes	19
2.4.1. Remoção de cor dos sistemas biológicos	20
2.4.2. Sistemas físico-químico	20
2.4.3. Métodos redutivos	23
2.4.4. Métodos oxidativos	28
2.5. Adsorção	31
2.5.1. Leito fixo	32
2.5.2. Isotermas de adsorção	33
2.5.3. Cinética do processo	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Área e definição do estudo de caso deste trabalho	37
3.1.1. Processo de tingimento das lavanderias de Toritama	37
3.1.2. Seleção do processo utilizado no estudo	39
3.2. Materiais e Equipamentos	40

3.2.1. Materiais	40
3.2.2 Equipamentos	40
3.3. Etapas do Procedimento Experimental	41
3.4. Preparação do Adsorbato	42
3.4.1. Caracterização dos efluentes	42
3.4.2. Preparação da solução corante	45
3.5. Preparação do Adsorvente	46
3.5.1. Seleção do material	46
3.5.2. Distribuição de tamanho	46
3.5.3. Ativação das argilas	47
3.5.4. Caracterização físico-química do adsorvente	48
3.6. Desenvolvimento Experimental	54
3.6.1 Banho finito	55
3.6.2 Leito fixo	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 Resultados Preliminares: Banho Finito	63
4.1.1. Ensaio com argilas “in natura” e quimicamente ativada	63
4.1.2. Ensaio com argila “in natura” e calcinada	67
4.1.3 Isoterma de adsorção	73
4.2. Resultados em Leito Fixo	78
4.2.1. Testes preliminares	78
4.2.2. Ensaios de adsorção - curvas de ruptura	82
4.2.3. Capacidade de remoção da argila	86
4.2.4. Modelagem do processo	88
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	99
5.1. Conclusões	99
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
7. ANEXOS	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Resultados de análises dos pontos de geração de efluentes.	44
Tabela 3.2: Faixa de diâmetros de separação da argila.	46
Tabela 3.3: Porcentagens dos compostos na argila in natura.	50
Tabela 3.4: Porcentagens dos compostos na argila calcinada.	51
Tabela 3.5: Área superficial das amostras pelo método BET.	51
Tabela 3.6: Massas específicas das amostras pela Picnometria.	53
Tabela 3.7: Porosidade das amostras pela Porosimetria de Mercúrio.	53
Tabela 3.8: Planejamento fatorial 2^2 aplicado à remoção de cor em efluentes têxteis em banho finito.	57
Tabela 3.9: Fatores e níveis aplicados ao planejamento estatístico.	59
Tabela 3.10: Planejamento fatorial 2^2 aplicado ao ensaio de banho finito.	59
Tabela 3.11: Planejamento experimental para o leito fixo.	60
Tabela 4.1: Resultados do processo de remoção de cor para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2^2 em duplicata.	63
Tabela 4.2 : Estimativa dos coeficientes para remoção de cor utilizando argila “in natura”.	64
Tabela 4.3: Estimativa dos coeficientes para remoção de cor utilizando argila calcinada.	64
Tabela 4.4: Resultados do processo de remoção de cor para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2^2 com ponto central.	68
Tabela 4.5: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita “in natura” em banho finito com planejamento fatorial 2^2 e ponto central	69
Tabela 4.6: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita ativada a 300°C em banho finito com planejamento fatorial 2^2 e ponto central.	69

Tabela 4.7: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita ativada a 500°C em banho finito com planejamento fatorial 22 e ponto central.	69
Tabela 4.8: Concentrações de equilíbrio e capacidade de adsorção do corante Solophenyl azul marinho obtidas com a isoterma de adsorção do corante pela argila esmectita.	74
Tabela 4.9: Coeficientes obtidos nas linearizações da isoterma de adsorção do corante solophenyl e comparação com dados da literatura.	77
Tabela 4.10: Resultados preliminares de pH e Cor.	79
Tabela 4.11: Eficiência de remoção de cor.	81
Tabela 4.12: Resultados da percentagem e capacidade de remoção de corante pela argila, conforme planejamento fatorial 22 com ponto central.	87
Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção em leito fixo de corante, com argila esmectita calcinada com planejamento fatorial 22 e ponto central.	87
Tabela 4.14: Coeficientes de ajuste da função Logistic para as vazões consideradas	93
Tabela 4.15: Coeficientes de correlação (r) calculados para os valores de C/C_0 experimentais e modelados.	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplos de compostos presentes em alguns corantes	12
Figura 2.2: - Estrutura química básica do Corante reativo.	13
Figura 2.3: Estrutura química básica dos corantes diretos.	14
Figura 2.4: Estrutura da argila esmectita.	17
Figura 2.5: Isotermas de adsorção.	33
Figura 2.6: Tipos de isotermas de adsorção.	34
Figura 2.7: Curva de ruptura.	36
Figura 3.1: Visão do corpo receptor dos efluentes.	38
Figura 3.2: Detalhe do lançamento dos efluentes.	38
Figura 3.3: Visão geral da mina de exploração.	39
Figura 3.4: Detalhe da camada da argila.	39
Figura 3.5: Etapas do procedimento experimental.	41
Figura 3.6: Percentagem retida em cada faixa de diâmetro.	47
Figura 3.7: Difratoograma da argila utilizada.	48
Figura 3.8: Morfologia da argila in-natura com $d = 3,38 \text{ mm}$.	49
Figura 3.9: Morfologia da argila calcinada com $d = 3,38 \text{ mm}$.	49
Figura 3.10: Espectro da argila in-natura.	50
Figura 3.11: Espectro da argila calcinada a 500°C .	50
Figura 3.12: Isoterma de fisissorção da argila in-natura (BET).	52
Figura 3.13: Isoterma de fisissorção da argila calcinada (BET).	52
Figura 3.14: Distribuição dos poros dos materiais.	54
Figura 3.15: Bancada de teste em banho finito.	55

Figura 3.16: Estrutura da metalfalocianina.	56
Figura 3.17: Curva de calibração corante azul marinho.	59
Figura 3.18: Modelo esquemático de bancada da coluna de leito fixo.	61
Figura 3.19: Visão do modelo de bancada.	61
Figura 4.1: Carta de efeitos padronizados para o processo de remoção com argila ativada.	65
Figura 4.2: Carta de efeitos padronizados para o processo de remoção com argila “in natura”.	65
Figura 4.3: Evolução do comportamento do pH - COR - TEMPO utilizando como adsorvente a argila “in natura”.	66
Figura 4.4: Evolução do comportamento do pH - COR – TEMPO utilizando como adsorvente a argila ativada.	67
Figura 4.5: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita “in natura”.	71
Figura 4.6: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita ativada a 300°C.	72
Figura 4.7: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita ativada a 500°C.	73
Figura 4.8: Isoterma de adsorção do corante solophenyl azul marinho, massa de 0,2g de argila esmectita calcinada a 300°C.	74
Figura 4.9: Linearização da isoterma de adsorção do corante Solophenyl azul marinho pela argila esmectita calcinada a 300° C segundo o modelo de Langmuir	76
Figura 4.10: Linearização da isoterma de adsorção do corante Solophenyl azul marinho pela argila esmectita calcinada a 300° C segundo o modelo de Freundlich.	77
Figura 4.11: Dados experimentais das isotermas modelado por Freundlich.	79
Figura 4.12: Comportamento do pH.	80
Figura 4.13: Eficiência do processo.	81
Figura 4.14: Visão da coloração da amostra antes e após a primeira percolação no leito de argila.	82
Figura 4.15: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na	

concentração de 10% (253,14mg/L) e vazão de 1mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.	83
Figura 4.16: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na concentração de 10% (253,14mg/L) e vazão de 3mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.	84
Figura 4.18: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na concentração de 30% (739,18 mg/L) e vazão de 2mL/min. (ponto central), utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.	84
Figura 4.19: Curva de ruptura da remoção de corante para concentração de 50% (1349,81 mg/L) e vazão de 1mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.	85
Figura 4.20: Curva de ruptura da remoção de corante para concentração de 50% (1349,81 mg/L) e vazão de 3mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.	85
Figura 4.21: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em leito fixo pela argila esmectita calcinada a 300°C.	88
Figura 4.22: Modelagem relativa a média da vazão 1mL/min.	89
Figura 4.23: Modelagem relativa a média da vazão 2 mL/min.	90
Figura 4.24: Modelagem relativa a média da vazão 3 mL/min.	90
Figura 4.25: Representação gráfica da função Logistic.	91
Figura 4.26: Curva ajustada pela função logistic à média da vazão 1mL/min	92
Figura 4.27: Curva ajustada pela função logistic à média da vazão 2 mL/min	92
Figura 4.28: Curva ajustada pela função logistic à média da vazão 3 mL/min	93
Figura 4.29: Ajuste exponencial de 1ª ordem para os valores de x0 em função da vazão.	94
Figura 4.30: Ajuste quadrático para os valores de p em função da vazão.	94
Figura 4.31: Curvas da vazão 1mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.	96
Figura 4.32: Curvas da vazão 2 mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.	97
Figura 4.33: Curvas da vazão 3 mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.	97

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação à Pesquisa

O grande centro têxtil do Brasil se concentra nas regiões Sul e Sudeste com cerca de 80% das indústrias instaladas, destacando-se o Estado de São Paulo, onde se situam cerca de 30% desse parque industrial, conforme diagnóstico realizado pelo Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MDICE (2006).

As indústrias têxteis constituem fator de grande importância na economia brasileira e são agrupadas em três categorias principais de fibras: tecidos de algodão, de lã e sintéticos. Dessas fibras as mais utilizadas no Brasil são as de algodão, dos 45 milhões de toneladas de fibras consumidas, mais de 50% são de algodão de acordo com Horstmann (1995). Isso se dá devido as suas excelentes características de absorção e uso, aliadas ao seu preço acessível.

O setor têxtil produz uma diversidade de produtos incluindo artigos de mesa, banho, cortinas, tapetes, lonas industriais, jeans, entre outros. Sendo cada um destes produzidos de forma distinta, gerando uma gama considerável de fluxos produtivos. O perfil do setor se caracteriza por empresas de porte pequeno e médio, cujas tecnologias adotadas comparadas com as dos países desenvolvidos ainda necessitam implementar melhorias tecnológicas. São utilizados oxidantes, alvejantes à base de hipoclorito e processos de mercerização sem a devida recuperação da soda cáustica. Além disso, nota-se um uso excessivo de água nos processos, nos quais ainda se adotam na etapa de tingimento, equipamentos tipo Barcas, que se caracterizam como grandes consumidores de água. Os corantes utilizados para tingimento são predominantemente os reativos e a base de enxofre, que se caracterizam pelo alto grau de fixação. Esses corantes são ainda frequentemente associados com sulfito de sódio e reoxidado com dicromato de potássio. Apesar deste cenário, vem se observando nos últimos anos uma tendência de instalação de empresas desse setor no Nordeste, atraído pelos benefícios fiscais concedidos e menor custo de mão de obra, com destaque para os

estados do Ceará e Pernambuco (MDICE, 2006). Segundo levantamento da Federação das Indústrias do Estado de Pernambuco (FIEPE, 2001) encontra-se instalado no estado cerca de 83 indústrias, cujo perfil segue o cenário nacional, ou seja, cerca de 70% são micro, pequena e média empresas. Dessas empresas segundo levantamento realizado pela Agência Estadual de Meio Ambiente e Recurso Hídricos de Pernambuco (CPRH, 2001), cerca de 37 eram cadastradas no órgão ambiental, portanto um grande número encontrava-se irregular perante a legislação ambiental.

Quanto ao impacto ambiental provocado pelo setor, a geração de efluentes líquidos se constitui num parâmetro representativo como fator potencialmente poluidor. Além disso, é uma das tipologias industriais que mais consomem água em seu processo produtivo, como mencionado anteriormente. Segundo Bhaskanran (1973), para produzir 0,45 Kg de tecido de algodão necessita-se de 75 a 380 litros de água que em sua maioria são descartados como efluente. Os descartes de efluentes sem tratamento nas águas superficiais podem modificar a sua coloração natural e formação de espumas na superfície de corpos hídricos. A espuma reduz a taxa de transferência do oxigênio através da superfície do rio e limita a capacidade de autodepuração da corrente, como é o caso da espuma estável que se forma ao contato de tensoativos não iônicos com aniônicos na relação de 1 a 0,4 mg/l de acordo com Gardner & Borne (1978).

A fração de descarga dos efluentes facilmente biodegradáveis ocasiona diminuição do oxigênio dissolvido na água, extinguindo a vida aquática diretamente ou até os peixes mais susceptíveis aos efeitos tóxicos de outras substâncias.

Os compostos tóxicos e metais pesados podem acumular-se em pequenas concentrações nos tecidos dos peixes e outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água nos rios. Apesar de seus efeitos serem observados em longo prazo, não deixam de ser perigosos, sendo na maioria das vezes mais difíceis e custosos de tratar.

Observa-se também o efeito de eutrofização artificial nos corpos de água, ocasionado pelo descarte de efluentes ricos em fósforo e nitrogênio, os quais

conseqüentemente modificam a população de algas e peixes, com o surgimento de novas espécies e desaparecimento de outras, provocando um esgotamento do nível de oxigênio dissolvido (OD) na água e sua conseqüente extinção.

Os corantes comerciais básicos, como trifenilmetano, fenacina e triacina, causam menor deterioração ambiental pela sua maior foto degradação ou perda de cor em solução que os corantes básicos modernos como os Azo, antraquinóides e outros que, contrariamente, perdem mais facilmente a cor sobre a fibra que em solução (CETESB, 1991; CEPIS, 1995).

Neste sentido, dependendo do porte das empresas, geralmente as grandes, e conseqüentemente de seu nível de conscientização ambiental, observa-se a implantação de sistemas de tratamento utilizando a via biológica, físico - química e muitas vezes a conjugação dos dois processos. Entretanto, apesar desses processos quando bem implantados e operados atenderem aos padrões legais de lançamento de efluentes em corpos hídricos, observa-se que alguns indicadores de poluição não são minimizados, como por exemplo, a cor.

A antiga Resolução CONAMA Nº20/86 e a sua sucessora Nº 357/05, não fixam limites de cor para lançamento de efluentes, em razão disso durante muitos anos se subestimou o impacto ambiental causado pelo lançamento de efluentes com níveis de cor elevados, se destacando neste caso os efluentes têxteis, muitas vezes considerando a cor como um caráter meramente de natureza visual e estética. Entretanto, se fizermos uma análise mais criteriosa da referida Resolução, observaremos que a mesma fixa limites para a cor como parâmetro de qualidade para classificação das águas, determinando inclusive que nenhum efluente lançado num corpo receptor poderá alterar suas características de qualidade. Apenas por essa ótica, já se torna relevante o monitoramento da cor, contudo esse parâmetro quando alterado num corpo receptor pelo lançamento de efluentes provoca degradação ambiental considerável. Em função dessa interpretação duvidosa da legislação vigente, só recentemente os Órgãos Ambientais vêm se preocupando em atuar junto às indústrias têxteis, no sentido de que sejam também instalados sistemas de tratamento para remoção de cor dos efluentes.

Em Pernambuco, atualmente um dos grandes problemas enfrentados pelo Órgão Ambiental é a poluição hídrica provocada pelo lançamento de efluentes das indústrias têxteis, em especial àquelas localizadas na Região do Agreste, no Pólo de Confeções localizado nos municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama. Essas empresas enquadram-se na tipologia de pequenas tingidoras industriais, que prestam serviços às diversas confecções de jeans espalhados pelo município. O problema ambiental agrava-se à medida que esses efluentes são descartados em corpos hídricos da Região, responsável pelo abastecimento de água dos municípios citados, o que vem acarretando problemas de qualidade de água para o abastecimento, elevando de certa forma o custo da empresa de saneamento responsável pelo abastecimento. Por outro lado, no Sertão do Araripe defronta-se com outro problema ambiental sério, causado pela disposição inadequada do resíduo gerado na exploração da gipsita, caracterizado como uma argila esmectita, a qual vem sendo disposta nas áreas de lavra das mineradoras localizadas naquela região, em especial no município de Ipubi, em função de, até o presente momento, não se ter encontrado alternativas econômicas viáveis para o reaproveitamento desses resíduos.

Alguns processos adotados por empresas para remoção da cor, são eficientes do ponto de vista técnico, entretanto algumas vezes economicamente inviável, para a realidade do setor têxtil do nordeste do Brasil. Nesta linha constata-se em Pernambuco uma experiência piloto que vem sendo desenvolvida por uma empresa do setor, através da utilização do ozônio, conjugado ao tratamento biológico. Os resultados vêm se mostrando extremamente positivos no que se refere à eficiência de remoção da cor dos efluentes, embora se constitua numa técnica economicamente inviável para as pequenas e médias empresas em face de uma série de custos que a envolvem, entre eles a importação do ozonizador, como também o custo operacional do uso do ozônio.

Leão (1999), avaliando o uso de tratamento convencional para remoção de cor em efluentes de indústrias têxteis de médio porte, observou uma expressiva eficiência de remoção com o uso do tratamento físico-químico através da floculação com sulfato de

alumínio, atingindo um nível adequado que não comprometeu a qualidade do corpo receptor.

Em face deste panorama a adsorção pode se constituir numa alternativa tecnológica extremamente importante, principalmente pela possibilidade do uso de adsorventes de baixo custo em processos de controle da poluição, visando além do abatimento da carga poluidora, a remoção de cor dos efluentes. Neste trabalho estudou-se a utilização de uma argila esmectita, um resíduo de grande disponibilidade na Região do Araripe do Estado de Pernambuco, como adsorvente num processo de remoção de corante em efluente típico das lavanderias do município de Toritama – PE, através de dois métodos: o mais simples, em banho finito e posteriormente em leito fixo, mais aplicável à realidade das referidas empresas.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Os objetivos propostos para o desenvolvimento do trabalho de tese visam contribuir com informações para a minimização dos problemas ambientais citados anteriormente, promovendo a avaliação dos sistemas de remoção de corante de efluentes têxteis e propondo a elaboração de uma proposta para um sistema técnico e economicamente viável, visando sua aplicação em pequenas e médias empresas. Em função dos resultados alcançados, objetiva-se ainda oferecer subsídios para orientar o Órgão Ambiental na tomada de decisão quanto ao controle ambiental da tipologia têxtil, como também em longo prazo colaborar na formulação de padrões de lançamento para o parâmetro cor.

1.2.2. Objetivos Específicos

Estudo de remoção de corante de efluente têxtil através do processo de adsorção utilizando argilas esmectitas, que se constitui em resíduo de mineração proveniente da Região do Araripe em Pernambuco. O desenvolvimento experimental foi efetuado em banho finito e em leito fixo e realizado nas seguintes etapas:

- Caracterização, preparação do material e planejamento experimental
 - Caracterização e determinação das propriedades do adsorvente;

- Caracterização e determinação da composição do efluente;
- Identificação e caracterização do corante;
- Planejamento experimental fatorial para a determinação das melhores condições de concentração inicial do corante e massa de adsorvente em banho finito com vistas a determinar a capacidade máxima de adsorção;
- Banho Finito
 - Determinação dos parâmetros de estudo do processo de adsorção: cinética, isoterma de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção;
- Leito Fixo
 - Planejamento experimental considerando os resultados obtidos em banho finito e de informações de literatura;
 - Projeto e instalação do sistema experimental;
 - Preparação do adsorvente;
 - Determinação dos parâmetros de processo e operação: Cinética (curva de ruptura), isoterma de equilíbrio e capacidade máxima de remoção;
 - Análise de resultados
 - Aplicação de modelos para predizer o comportamento do processo visando outras condições;
 - Convalidação da viabilidade do processo como a alternativa contribuinte no atendimento ao objetivo global.

1.3. Descrição do Conteúdo da Tese

Este material de tese está apresentado em 5 (cinco) capítulos da seguinte forma:

No Capítulo 1 são abordados alguns aspectos sobre as características do setor têxtil no Brasil, suas principais matérias primas, os processos tecnológicos envolvidos enfatizando os principais impactos ambientais provocados por essa tipologia, os quais serviram de subsídios para a motivação do trabalho de tese, segundo os objetivos apresentados neste capítulo.

No Capítulo 2 que corresponde a revisão bibliográfica são apresentados os principais impactos ambientais ocasionados pelo lançamento de efluentes têxteis em corpos hídricos, os tipos de corantes têxteis mais utilizados nos processos de tingimento, o estado da arte dos processos de remoção de cor em efluentes com ênfase para a adsorção, no qual são apresentadas as características do adsorvente utilizado neste trabalho, ou seja, as argilas esmectitas da Região do Araripe do estado de Pernambuco.

No Capítulo 3 estão descritos a metodologia e o desenvolvimento experimental, incluindo o planejamento estatístico escolhido, os testes preliminares de banho finito realizados e a condução do trabalho em bancada utilizando uma coluna de leito fixo.

O Capítulo 4 corresponde à apresentação dos resultados e discussões constando as avaliações realizadas a partir dos dados obtidos, a formulação do modelo e sua comparação com outros estudos publicados e, finalmente, a interpretação dos dados obtidos e suas principais conclusões.

O Capítulo 5 trata das conclusões e recomendações para trabalhos futuros focados no conteúdo deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados os principais problemas ambientais ocasionados pelo lançamento de efluentes têxteis em corpos hídricos, destacando aqueles relacionados com o impacto na qualidade das águas em função da presença de corantes e aditivos têxteis presentes nos efluentes lançados geralmente sem tratamento em corpos receptores. Por conseguinte, se apresenta uma caracterização dos tipos de corantes têxteis mais utilizados e sua toxicologia e o “estado da arte” dos processos de remoção de cor de efluentes têxteis. Em função da adoção neste trabalho da adsorção como um desses processos, também se apresenta uma caracterização do adsorvente utilizado, no caso as argilas esmectitas.

2.1. Lançamento de Efluentes Têxteis sem Tratamento em Corpos Hídricos

O impacto ambiental é definido como o conjunto de efeitos positivos e negativos que uma atividade econômica, em funcionamento ou ainda projetada, exerce sobre o nível de vida e o ambiente físico de uma zona de influência, em particular os efeitos dos contaminantes dos efluentes têxteis sobre os diferentes elementos receptores (homem, ar, corpos de água e solo). Neste contexto, destacam-se os efeitos no tratamento biológico, no corpo receptor e conseqüentemente no abastecimento público (CEPIS, 1995).

2.1.1. Efeito dos efluentes no tratamento biológico

Segundo Smith (1989), os compostos químicos presentes na composição dos efluentes como fenóis, determinados corantes, metais pesados e detergentes, podem afetar a eficiência de operação das estações de tratamento. Em função da grande variação na qualidade e quantidade, recomenda-se o uso de tanques de equalização para reduzir a possibilidade de choques na planta, que deve controlar os compostos que provoquem

efeitos adversos e reduzir os que não se degradam completamente em níveis compatíveis ao corpo receptor.

Os compostos tensoativos geralmente ocasionam falhas nos digestores, modificam a absorção do oxigênio do ar e afetam economicamente o tratamento. Podendo provocar uma redução de até 20% na eficiência de transferência do oxigênio no sistema de difusão. Outro problema evidente é a formação de espumas na planta, que podem fazer flotar o lodo, ocasionando perdas do mesmo e desbalanceamento da relação nutriente/microorganismo. Por isso, é recomendável efetuar o tratamento físico-químico prévio ao sistema biológico para reduzir a carga orgânica não biodegradável, óleos & graxas e cor (CEPIS, 1995).

2.1.2. Efeito dos efluentes no corpo receptor

O descarte de efluentes sem tratamento nas águas superficiais pode modificar a sua coloração natural e provocar a formação de espumas na superfície do corpo hídrico.

A espuma reduz a proporção de transferência de oxigênio através da superfície do rio e limita a capacidade de autodepuração da corrente, como é o caso da espuma estável que se forma ao contato de tensoativos não iônicos na relação de 1 a 0,4 mg/L, de acordo com Gardner e Borne (1978).

A fração de descarga dos efluentes facilmente biodegradável ocasiona diminuição do oxigênio dissolvido na água, extinguindo a vida aquática diretamente ou até os peixes mais susceptíveis aos efeitos tóxicos de outras substâncias.

Os compostos tóxicos e metais pesados, mesmo em pequenas concentrações, podem acumular-se nos tecidos dos peixes e outros invertebrados aquáticos da cadeia alimentar, aumentando o nível tóxico da água nos rios. Apesar de seus efeitos serem observados em longo prazo, não deixam de ser perigosos, sendo na maioria das vezes mais difíceis e custosos de tratar.

Os corantes comerciais básicos, como trifenilmetano, fenacina e triacina, causam menor deterioração ambiental pela sua maior fotodegradação ou perda de cor em solução que os corantes básicos modernos como os Azo, antraquinóides e outros que contrariamente perdem mais facilmente a cor sobre a fibra que em solução.

Porter (1974), calculou a fotodegradação ótima para os corantes comerciais, indicando um nível de 40% frente a luz artificial por aproximadamente 200 horas.

Finalmente, e não menos importante, deve-se considerar o impacto negativo sobre as áreas de lazer, devido à contaminação da água superficial com o conseqüente prejuízo econômico, em particular em zonas turísticas.

2.1.3. Efeito dos efluentes têxteis no abastecimento público de água

Os efluentes têxteis contêm compostos orgânicos provenientes da fibra e de aditivos químicos, que uma vez presentes numa fonte de abastecimento, dificultam e oneram o tratamento para sua potabilização (Leão, 1999 e CEPIS, 1995).

Para reduzir os diversos impactos identificados, deve-se prioritariamente atuar sobre o consumo de água no sentido de sua redução através da adoção de tecnologias que permitam a minimização do consumo ou seu reuso. Em algumas empresas européias, mediante tratamento, pode-se reciclar 100% do efluente, trabalhando com a concepção moderna de “geração zero” ou “princípio de descarga zero”.

Por outro lado, o uso de equipamentos modernos com baixa relação de banho (1:10) permite uma significativa redução de consumo de água.

2.2. Corantes e Aditivos Têxteis

2.2.1. Conceitos

Colorantes são substâncias que possuem a habilidade de absorver a luz visível na faixa de 400 a 700 nm e dessa forma atribuir cor a diversos materiais. Colorantes naturais orgânicos e inorgânicos têm sido utilizados desde os tempos pré-históricos, entretanto foi com a síntese de um corante púrpuro, batizado de Malveína por Perkin em 1856, que se iniciou a indústria do corante sintético. Nos últimos 130 anos, inúmeros compostos químicos foram sintetizados, dos quais cerca de 10.000 já foram ou ainda são produzidos em escala industriais.

Os colorantes podem ser classificados como corantes ou pigmentos, embora esses termos sejam usados indistintamente, há diferenças conceituais entre eles. Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, coloridas, brancas, pretas ou fluorescentes, que são praticamente insolúveis no meio no qual são aplicados, se dispersando em substâncias auxiliares ou sobre substratos, conservando sua estrutura de partícula cristalina durante o processo de coloração. Os corantes são aplicados a diversos substratos, a partir de um líquido no qual são totalmente, ou pelo menos parcialmente, solúveis, devendo possuir uma afinidade específica com o substrato ao qual são aplicados.

2.2.2. Classificação dos corantes

Os corantes podem ser classificados de diversas maneiras, como por exemplo, de acordo com sua constituição molecular, método de aplicação, tipo de excitação eletrônica quando expostos à luz, etc. Porém a classificação mais utilizada é aquela adotada pelo Colour Index, publicada pela The Society of Dyers and Colurists :

- Corante à Cuba ou à Tina
- Corantes Reativos
- Corantes Dispersos
- Corantes Diretos
- Corantes Ácidos
- Corantes Básicos
- Corantes ao Enxofre
- Corantes Mordentes
- Corantes Naturais

a) Corante à Cuba ou à Tina (Vat Dyes)

É considerada uma das classes mais antigas de corantes, há pelo menos 5000 anos foi extraído de plantas na Índia. São subdivididos em dois grupos: os Indigóides e os Antraquinônicos. Possuem como característica química a presença de um grupo cetônico, sendo essencialmente insolúveis em água. A sua solubilização se dá por redução em solução alcalina, o qual passa a ser solúvel em água e o corante passa a ter afinidade química com a fibra celulósica. A maioria dos corantes à tina atualmente existente no mercado pode ser classificada como derivados da Antraquinona. A Figura 2.1 apresenta alguns exemplos dos compostos desse corante.

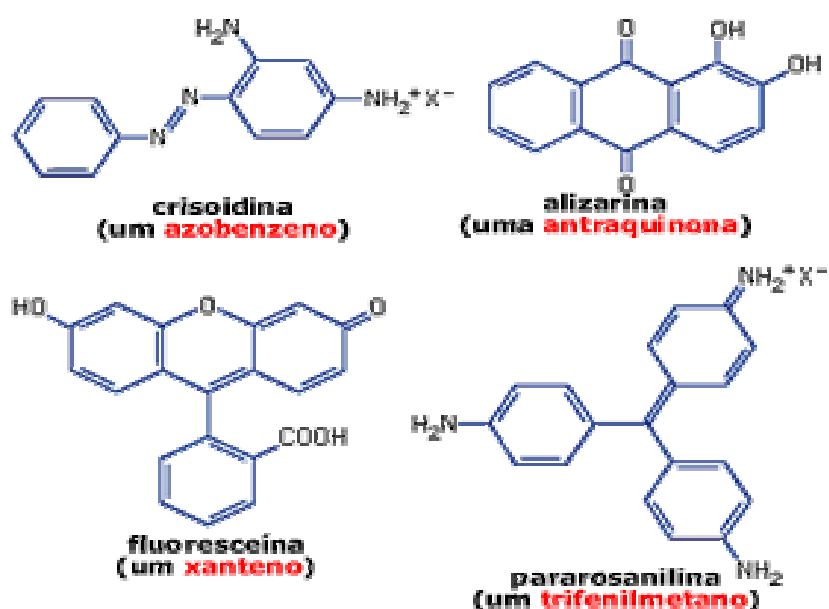


Figura 2.1. Exemplos de compostos presentes em alguns corantes.
Fonte: UFSC, 2005.

b) Corantes reativos

Os corantes azóico são outro grupo bastantes utilizados. Em comum, eles possuem o grupo -N=N-, chamado "azo". A reação do ácido nitroso (HONO) com uma anilina Ar-NH₂ dá o íon diazônio Ar-N=N⁺, que rapidamente reage com outras anilinas ou fenóis para formar compostos azóico.. (UFSC,2005). Uma vez aplicados às fibras, formam uma ligação

química bastante estável, conferindo grande solidez à lavagem do produto obtido, conforme representado na Figura 2.2. O grupo diclorotriazinil é responsável pela alta reatividade do corante, podendo ser facilmente introduzido nas moléculas dos corantes por reação com cloreto cianúrico. Existem ainda outros grupos reativos pertencentes a este tipo de corante, destacando-se a vinilsulfona, tricloropirimidina, dicloroquinoxalina e o difluorcloropirimidina.

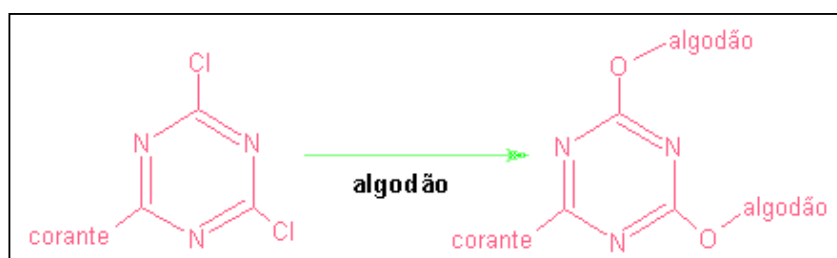


Figura 2.2 - Estrutura química básica do Corante reativo.
Fonte: UFSC, 2005.

c) Corantes dispersos

São substâncias insolúveis em água, tendo afinidade com uma ou mais fibras hidrofóbicas, por exemplo, acetato de celulose, aplicado a partir de uma fina dispersão aquosa. Esses corantes podem ser introduzidos no banho como uma dispersão bem fina, geralmente em presença de corantes Azo insolúveis em água, difenilaminas e antraquinonas, produzidos por moagem com um solvente ou óleo sulfonado, seguido de precipitação na presença de sabão ou outro surfactante (Aguiar e Schönberger, 1995).

d) Corantes diretos

São corantes aniônicos para celulose quando aplicados a partir de um banho aquoso contendo um eletrólito. São aplicados exclusivamente em fibra de algodão, a partir de um banho neutro ou levemente alcalino, próximo ou no ponto de ebulição, no qual são adicionados cloreto ou sulfato de sódio. Na Figura 2.3 são mostradas exemplos de estruturas químicas desse tipo de corante.

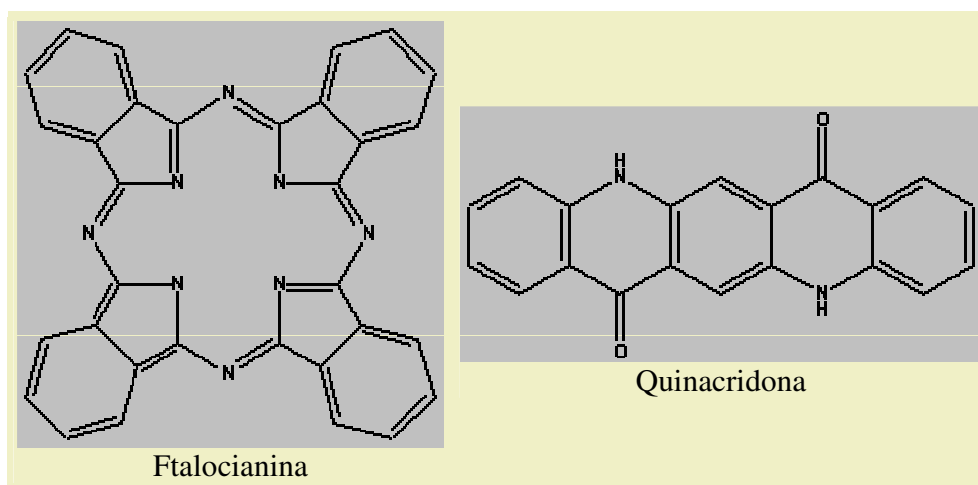


Figura 2.3. Estrutura química básica dos corantes diretos.
Fonte: UFSC,2005.

e) Corantes ácidos

São corantes bastante solúveis em água, os quais possuem um ou mais grupos sulfônicos ou outros grupamentos ácidos em sua molécula. Alguns possuem íons metálicos em sua estrutura molecular, formando um complexo metálico muito estável. Esses corantes possuem alta estabilidade, permanecendo praticamente intactos durante o processo de tingimento, mesmo em severas condições de uso, não liberando o metal mesmo em condições desfavoráveis de pH e temperatura.

f) Corantes básicos

São corantes solúveis em água que produzem soluções catiônicas devido à presença de grupos amino, apresentam certa toxicidade pela presença de matéria prima como a benzydina, considerada carcinogênica.

g) Corantes ao enxofre

São derivados do enxofre, obtidos através da reação de compostos orgânicos contendo grupos nitro e amino com enxofre e sulfeto de enxofre, cuja descoberta se deu em 1873. Para serem utilizados são inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando

passam a ter afinidade com fibras celulósicas. São trazidos a sua forma original insolúvel por oxidação. Existe uma tendência mundial de substituição desses corantes por “sulfurosos ecológicos” – livres ou pobres em sulfetos – que são reduzidos por hidrocarbonetos como a glicose e oxidados por peróxido de hidrogênio (Aguiar e Schönberger, 1995; Alcântara e Daltin, 1996; CEPIS, 1997).

h) Corantes mordentes

São considerados como uma subclasse dos corantes ácidos, combinado-se ao mesmo tempo com a fibra do substrato e uma substância mordente, geralmente um complexo metálico de Alumínio, Cromo, Estanho ou Ferro, formando uma ligação bastante forte. Os mordentes têm esse nome pelo fato de “morder” a fibra segurando o corante o qual se combina fortemente.

i) Corantes naturais

São aqueles obtidos a partir de materiais vegetais ou animais, com pouco ou nenhum processamento químico, podendo ser do tipo mordente, à tina, diretos ou ácidos. Não existe, entretanto, corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

2.2.3. Toxicologia dos corantes

Os corantes são substâncias responsáveis pela aparência de que dão aos efluentes de tingimento, conferindo cor intensa que varia ao longo do dia. Fazzioli (1994), afirma que essas substâncias estão presentes em quantidades mínimas, não influenciando no aumento do grau de poluição, sendo destruídos ou absorvidos na depuração biológica, sendo seus níveis perfeitamente tolerados na Europa.

Os apologistas dos corantes sintéticos afirmam que diferentemente dos corantes naturais, possuem composição definida e uniforme, sendo submetidos a testes toxicológicos antes de serem lançados no mercado, possibilitando que suas propriedades sejam melhores conhecidas. Afirmam ainda que os naturais, são corantes mordentes que só liberam a cor na

presença de certos metais e, portanto, grande quantidade de sais metálicos são utilizados no tingimento, sendo posteriormente liberados na forma de íons metálicos durante a lavagem. Sendo poucos resistentes às condições de uso, tecidos com esses corantes tendem a liberar muito mais corante para o meio ambiente.

Segundo Guaratini e Zanoni (2000) os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias. A análise do grau de toxicidade oral de corantes é medida através de 50% da dose letal (LD₅₀), o qual tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda, destacando-se neste caso os corantes bis-azo e catiônicos. Os corantes insolúveis em água podem ser biodegradados no fígado, sendo arrastados posteriormente para os intestinos e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Entretanto os riscos crônicos destes corantes, principalmente da classe azo-aromático, possuem propriedades carcinogênicas e mutagênicas. Do ponto de vista ambiental é importante ressaltar que o lançamento de efluentes de solução corante no meio ambiente aquático, interfere na absorção da luz pela flora e fauna, interferindo no seu metabolismo, como também a possibilidade de contaminação dos mananciais água para abastecimento à população.

2.3. Adsorvente: Argilas

Segundo Santos (1989), as argilas esmectitas são filossilicatos constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica unidas entre si por oxigênio comuns às folhas. As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros contendo um átomo de silício circundado por quatro átomos de oxigênio; as folhas octaédricas são compostas de octaedros contendo um átomo de alumínio, e/ou magnésio e/ou ferro, circundado por seis grupos de hidroxilas, conforme Figura 2.4. Nos tetraedros, cada oxigênio tem uma valência ligada ao átomo de silício e outra valência ligada ao átomo de oxigênio ou outro elemento do tetraedro seguinte ou do octaedro contíguo, formando folhas contínuas na direção dos eixos *a* e *b* e são empilhadas aleatoriamente uma sobre as outras. Ainda segundo os referidos autores, as esmectitas podem ser classificadas em dioctaédricas

(beidelita, nontronita, volconscoita, montmorilonita), em que duas das três posições disponíveis na folha octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions, e em trioctaédricos (saponita, sauconita, hectorita), em que três das três posições disponíveis na folha octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions.

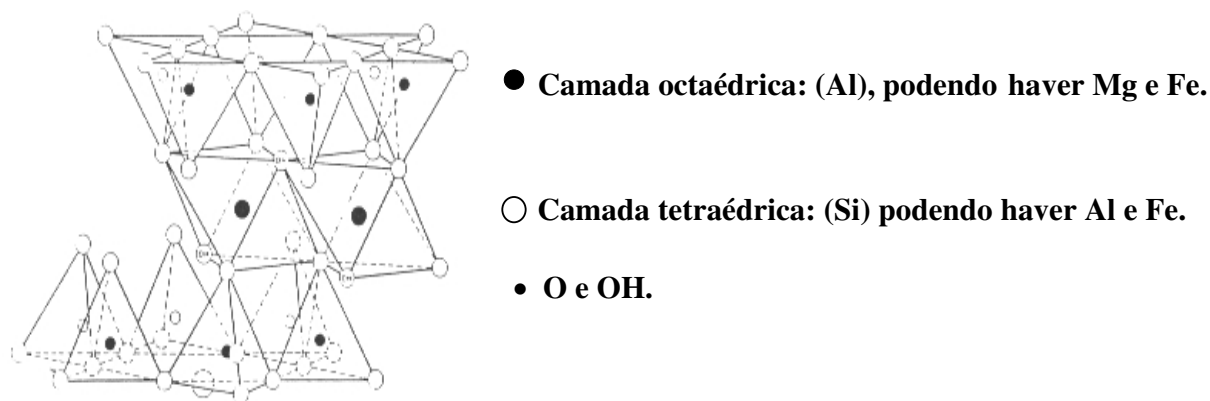


Figura 2.4. Estrutura da argila esmectita.

O grau de hidratação entre as camadas 2:1, ou seja, as duas folhas de silicatos e a folha central octaédrica provocam inchamento macroscópico e depende do cátion e da composição química da esmectita (Grim, 1968). A montmorilonita sódica apresenta característica de poder absorver, isto é, intercalar entre as camadas 2:1, o maior número de moléculas de água por cela unitária das esmectitas de modo que as camadas vão se distanciando até 40 Å, momento em que as forças de ligação (força de Van der Waals) entre as camadas são vencidas pelo movimento browniano do líquido e as camadas lamelares se separam e se dispersam. Entre 20 e 40 Å, o sistema água + argila sódica forma um gel, adicionando-se mais água e fazendo-se com que as camadas lamelares se distanciem mais, origina-se um sol. O sol de esmectita sódica em repouso transforma-se em gel, que retorna a condição de sol por agitação se a concentração for superior a 2%. A essa característica dá-se o nome de tixotropia (transformação sol-gel isotérmica reversível), que é de grande importância nos fluidos de perfuração de poços de petróleo, conforme Santos (1975).

Os primeiros estudos sobre argila esmectitas na região Nordeste do Brasil foram realizados em amostras de afloramentos localizados no distrito de Boa Vista, município de Campina Grande, Estado da Paraíba/Brasil. Em 1961 Santos realizou a identificação

mineralógica qualitativa por análise térmica diferencial e por difração de raios-X, tendo detectado presença de argilominerais de grupo das esmectitas nas amostras.

Dados estatísticos sobre reserva, produção e consumo de argilas esmectitas no Nordeste do Brasil foram realizados por Silva (1973), o qual inclui citações sobre ocorrências de esmectitas na localidade de Mocambo, no município de Oeiras, no Piauí e nas localidades de Lagoa do Jardim e Lagoa do Cachimbo, no município de Itapipoca, no Ceará.

Estudos geológicos e tecnológicos com a finalidade de localizar novas ocorrências de argilas esmectitas no Nordeste foram executados por Araújo et al (1979) em ocorrências de argilas preferencialmente de cores verdes localizadas no Brasil, nos municípios paraibanos de Pedra Lavrada, Cubati, Barra de Santa Rosa e Olivedos.

Principais usos das argilas esmectitas

A bentonita é vastamente usada como barreira em terraplenagem contra contaminação do subsolo e da água dos lençóis freáticos por efluentes contendo metais pesados. A escolha desse material é em função de sua alta área superficial (que pode chegar até 800 m²/g), baixo custo e presença na maioria dos solos. Geralmente um adsorvente pode ser assumido como economicamente favorável quando requer pouco processamento, é abundante na natureza e pode ser um subproduto ou material de descarte de outro processo industrial.

Campos e Santos (1977) verificaram a possibilidade de utilização de outros sais de sódio, além do carbonato, no tratamento de troca de sódio, utilizando uma amostra de cor verde clara-creme do depósito de Boa Vista – PB/Brasil, considerada localmente como o melhor material para fluido de perfuração.

Estudo dos usos das esmectitas da Paraíba como impermeabilizante de argamassa e estudos dos efeitos de ciclos de secagem e de umidificação na permeabilidade da água foi realizado por Ferreira (1978).

Accioly e Ferreira (1991) realizaram a caracterização reológica de esmectitas sódicas para usos na construção de paredes diafragmas.

Souza et al. (2000) , Kremer e Richer (1995) utilizaram argilas do tipo vermiculita e bentonita, respectivamente, para remoção de cor em efluentes têxteis, ambos com resultados positivos quando comparados com adsorventes mais utilizados como o carvão ativado.

Espantaleón et al (2003) obtiveram resultados que demonstraram alta capacidade de remoção de corantes em efluentes de curtumes utilizando argilas do tipo bentonita e sepiolita ativadas com ácido.

2.4. Processos de Remoção de Cor em Efluentes

Dentre os principais processos de remoção de cor presentes nos efluentes da indústria têxtil destacam-se:

Remoção de cor pelo tratamento biológico

Sistemas físico-químico:

- a) Floculação (sedimentação com sulfato de alumínio ou sais férricos em combinação com polieletrólitos);
- b) Flotação (sulfato de alumínio/ polieletrólito e insulflação de ar)

Métodos Redutivos

- a) Filtração por membranas (osmose reversa, nanofiltração e ultrafiltração)
- b) Adsorção com carvão ativado

Métodos Oxidativos (Ozonização, Peróxido de hidrogênio, cloro e eletrólise)

2.4.1 Remoção de cor dos sistemas biológicos

Os diversos processos biológicos disponíveis para tratamento de efluentes têxteis têm boa eficiência voltada para a redução de sólidos e carga orgânica, principalmente medida em DBO/DQO, chegando a valores de 98% de redução, quando se adota um sistema tipo Lodo Ativado. Porém, quando se trata de remoção de cor, esta eficiência não atinge a ordem de 20%, verificando-se assim que embora o tratamento biológico atenda aos parâmetros de lançamento preconizados pelo CONAMA (1986), em termos de remoção de cor se faz mister o uso de técnicas complementares, que atuam como chamado tratamento terciário de polimento.

Algumas alternativas vêm sendo tentadas, com a adoção de sistemas biológicos anaeróbicos, acompanhados da adição de ácido fólico como fator indutor de uma melhor performance da atividade dos microorganismos, elevando a sua capacidade de degradação e, portanto, remoção de cor, atingindo níveis de eficiência da ordem de 50%.

Neste sentido a Suape Textil, empresa localizada em Pernambuco, vem utilizando em escala industrial a referida metodologia, alcançado sucesso considerável uma vez que trabalha com efluente, cujos níveis de cor de entrada no sistema variam na faixa de 13000 mg/l Pt/Co, chegando a valores parciais após passagem num tanque anaeróbico com dosagem de ácido fólico de 6000mg/l, o que representa uma redução em torno de 50%. Isso significa uma excelente performance se comparado aos 20% do sistema biológico convencional do tipo lodos ativados.

2.4.2. Sistemas físico-químico

a) Floculação – (Experiência das lavanderias industriais de Toritama)

O tratamento de efluentes têxteis através desse sistema permite o seu reciclo para uso no processamento industrial. As águas de despejo de origem têxtil, particularmente de empresas que utilizam algodão, apresentam características específicas, dentre elas tem-se: a

presença de fibrilas e micro fibrilas de algodão; produtos de limpeza de difícil degradação; substâncias graxas e proteínas, originárias do algodão cru e do processo de beneficiamento; apresentam corantes e pigmentos de difícil remoção; produtos têxteis auxiliares, particularmente sais de sódio. O pH se situa na faixa alcalina, geralmente acima de nove, a temperatura acima dos 40°C, o oxigênio dissolvido é zero, a DBO varia entre 300 e 1200mg/L, além da presença dos corantes e detergentes que constituem um problema especial pelo seu impacto visual objetável (Lange,1995).

Através deste processo de tratamento, além da redução dos parâmetros citados, segundo Lange (1995), foi alcançada eliminação dos diferentes corantes usados como reativos, naftóis, a cuba e enxofre, como também a redução dos detergentes pela formação e eliminação da espuma.

O tratamento preliminar consiste na remoção de materiais sólidos grosseiros, como restos de tecidos e fibras, bem como a equalização dos despejos dos diferentes processos de beneficiamento com correção de pH e da temperatura.

Segundo Nunes (2003), o processo consiste em duas etapas básicas: a coagulação e floculação, entretanto inicialmente se faz necessário a equalização dos efluentes com o objetivo de regularizar a vazão de alimentação do sistema, procedendo ainda uma etapa preliminar que consiste na correção do pH, isso decorre do fato de a coagulação exigir valor ótimo na faixa de 5 a 8, quando ocorre a formação dos flocos. O processo de coagulação consiste na mistura do coagulante com o efluente o qual provoca a hidrólização, polimerização e a reação com a alcalinidade, formando hidróxidos que produzem na solução íons positivos, reação esta extremamente rápida. Estes íons desestabilizam as cargas negativas dos colóides e sólidos em suspensão, permitindo a aglomeração das partículas e conseqüente formação dos coágulos. Na etapa da floculação, conhecida como mistura lenta, os coágulos tornam-se mais densos e estáveis formando os flóculos, facilitando a sua sedimentação formando uma mistura de duas fases. Na primeira fase o efluente tratado, o qual após filtração pode ser recirculado no processo industrial, a outra

fase formada pelo lodo decantado é encaminhada para um leito de secagem a fim de ser dado o destino final adequado.

No Brasil, este processo atualmente vem sendo desenvolvido em cerca de 50 (cinquenta) lavanderias de jeans em Pernambuco no município de Toritama. Numa ação conjunta realizada pelo Órgão Ambiental e Ministério Público, foram firmados Termos de Ajustamento de Conduta, os quais estabeleceram a elaboração e instalação dos projetos de reuso dos efluentes. Como etapa inicial cerca de 20 lavanderias já se encontram com seus projetos em início de operação, o qual prevê o reciclo de 50% dos efluentes tratados no processo de tingimento dos jeans, acarretando a minimização da poluição hídrica no Rio Capibaribe, principal manancial abastecedor da região. Verifica-se também uma economia de água no processo uma vez que para cada peça tingida gasta-se, segundo dados levantados “in loco”, cerca de 40 litros de água. O benefício econômico, social e ambiental pode ser constatado, a partir da economia de água, comparada ao regime de racionamento imposto ao município de quase 9 (nove) dias sem água, em função da extrema escassez de disponibilidade hídrica naquela região, conforme diagnóstico ambiental realizado pelo Órgão Ambiental (Lima, 2005).

b) Flotação

O processo consiste na adição de sulfato de alumínio em solução de 10%, coadjuvado por um polieletrólito e ar. Forma-se um sistema com três fases: na parte superior obtêm-se uma camada consistente de espuma, na fase intermediária, uma camada de produto químico coagulado e na parte inferior a água tratada. A adição de ar tem várias funções, tais como: o floco, ao ser formado, se associa a uma ou mais pequenas bolhas, permitindo sua rápida ascensão à superfície; promove a formação de espuma consistente e abundante, contribuindo desta forma para a remoção de tensoativos e supre a deficiência de oxigênio dissolvido, elevando-se de praticamente zero a valores próximos de 3mg/L. Na câmara de flotação ocorre um sistema de forças que tem a principal componente dirigida para a saída do equipamento, obtendo-se a auto-eliminação de sobrenadantes, com isto evita-se a deposição de flocos no fundo da estação e gasto de energia para o deslocamento do lodo e da espuma.

Em testes realizados com seis tipos de efluentes têxteis diferentes, verificou-se que o pH mais apropriado para entrada no equipamento de flotação é 8 (oito). Variações de temperatura do efluente, de 28°C até 40°C, não afetaram o processo posterior de flotação. Observou-se também que ocorre a formação de flocos poucos densos, os quais tendem a flutuar e não a sedimentar. A adição de ar na forma de minúsculas bolhas promove a formação abundante de espuma, que por sua vez ocasiona a retirada de corantes da água e a rápida flotação dos flocos formados.

2.4.3. Métodos redutivos

Kermer e Richter (1995) afirmam que apesar de serem pouco usados, os métodos utilizam agentes redutores como o ditionito de sódio com carvão ativado, ácido sulfuroso e seus sais, e sais de ferro. Esses métodos geralmente são conjugados com processos de precipitação e coagulação. Segundo os autores obtêm-se resultados da ordem de remoção de cor entre 69-99% para corantes reativos, 95-99% para corantes diretos e 82-100% para corantes ácidos. Os autores chamam atenção para que, embora os corantes azo sejam removidos por redução, em alguns casos ocorre a formação de aminas aromáticas carcinogênicas e no caso das antraquinonas, a redução pode ser reversível. Apontam como desvantagem a possível contaminação do efluente final com sulfito e sulfato.

a) Filtração por membranas

Segundo Nunes (2003) o princípio da osmose reversa consiste em aplicar uma força bem superior à pressão osmótica no compartimento da solução concentrada, o qual em função da inversão do fluxo devido a pressão exercida força-se a passagem do solvente por uma membrana, retendo o soluto. Entretanto, apresentam algumas limitações que devem ser consideradas para o seu uso destacando-se: sólidos em suspensão saturam rapidamente a membrana provocando entupimento; cloro livre e outros agentes oxidantes corroem a membrana; a sua sensibilidade pode ser destruída pela concentração por polarização de agentes incrustantes na sua superfície; necessidade de implantar um sistema de pré-tratamento, geralmente tipo físico-químico por flotação; recomendação quanto ao uso de filtro de carvão ativado para reter gases oxidantes e, finalmente necessidade de execução

de um programa de monitoramento para avaliar a taxa de rejeição de sais e variações nas pressões de trabalho.

Segundo Crossley (1998), as membranas são constituídas por polímeros ou materiais semelhantes com poros extremamente pequenos e podem ser classificadas em dois tipos básicos:

Nanofiltração – é utilizada na separação de partículas de poucos nanômetros de diâmetro, os quais apenas pequenos íons a atravessam, ficando retidos íons e moléculas orgânicas grandes e sais polivalentes, sendo utilizada na indústria têxtil para remoção de corantes (Crossley, 1998 e Sanin, 1997).

Ultrafiltração – o processo permite a passagem de moléculas pequenas e eletrólitos, retraindo substâncias orgânicas de alto peso molecular de tamanho de partícula entre 0,05 e 0,15 µm. Tem sido utilizado na indústria têxtil na recuperação de gomas e corantes, segundo Trauter e Schafer (1995).

Silva (1995) e Cooper (1993) destacam que as membranas de segunda geração são constituídas de poliamida e polissulfona, sendo que as estações de tratamento adotam esse método de dimensões reduzidas por serem modulares, evitando obras civis. As desvantagens destes processos estão associadas à complexidades e os custos envolvidos.

b) Adsorção com carvão ativado e outros materiais

Os processos que envolvem os fundamentos da adsorção apresentam-se como um dos mais atraentes na solução dos problemas no tratamento de efluentes gasosos e líquidos, com grande variedade de aplicações na remoção de pesticidas (Lambert et al., 1996), de metais (Srisvastava et al. 1991) e no tratamento de efluentes têxteis, sendo bem mais eficaz, que os métodos convencionais de digestão aeróbica (McKay, 1980). É uma das técnicas físico-químicas mais utilizadas em unidades de tratamento de efluentes têxteis, visando a descolorização (McKay, 1980 e 1981). É um método de custos relativamente moderados em relação as novas técnicas pesquisadas (Adams et al., 1995 e Lin e Peng, 1996), e tem

como vantagens um menor investimento, tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas comparando-se com os outros processos físico-químicos, a degradação biológica mista aeróbica-anaeróbica (Banat et al, 1996); entre outros.

Existe uma vasta pesquisa no desenvolvimento de novos adsorventes aplicados à remoção dos corantes têxteis, pode-se referenciar os esforços de Lin (1993a) que utilizou diatomita, alumina ativada, peneiras moleculares e serragem de madeira na adsorção do corante Red 60.

McKay et al.(1981b) utilizaram partículas de turfa na adsorção em batelada do corante Astrazone Blue 69. McKay et al.(1981b) utilizaram a quitina para adsorver os corantes Acid Blue 25 e Blue 158, Mordant Yellow 5 e Direct Red 84. Yoshida et al. (1991) estudaram o equilíbrio de adsorção com os corantes Direct e Acid Blue em quitosana. Ramakrishna e Viraraghavan (1997) utilizaram bentonita, escórias de aço e pena de aves para adsorver os corantes Acid Blue 29, Basic Blue 9 e Red 1. Asfour et al. (1985a) realizaram o estudo comparativo da capacidade de adsorção do corante Astrazone Blue 69 sobre carvão ativado e pedaços de madeira, sendo também realizada a adsorção do mesmo corante sobre serragem de madeira (Asfour et al., 1985b). Nassar e Magday (1997) realizaram um estudo comparativo entre palhas de palmeira e carvão ativado na adsorção de corantes básicos Yellow 21, Red 22 e Blue 3. Esses novos materiais aparecem como alternativas ao carvão ativado que é amplamente utilizado e pesquisado na descoloração dos corantes têxteis McKay (1981a), Lin(1993) e Walker e Weatherley (1998) e Thizar (2005).

Braile (1993) sugere que a remoção de cor pode se dar através da passagem dos efluentes em leitos de carvão ativado, podendo esse ser regenerado e utilizado várias vezes. Refere-se também ao uso de terra “fuller” e bauxita ativada como materiais adsorventes para remoção de cor. Kremer e Richer (1995) ao contrário, afirmam que a adsorção por carvão ativado é uma técnica amplamente utilizada e muito eficiente na remoção de componentes orgânicos voláteis. Segundo eles, essa técnica é indicada na remoção de produtos não-polares e catiônicos, indicando que os corantes ácidos são dificilmente

removidos, uma vez que apresentam alta carga negativa. Além do carvão ativado, os autores sugerem o uso de outros materiais alternativos como: carvão de coque, turfa, carvão de pedra, polímero sintético não-iônico, terra de diatomácea, alumina ativada, bentonita, resinas trocadoras de íons e algodão modificado.

Bousher et al. (1997) utilizaram resíduos considerados materiais de baixo custo como raspas de couro, carvão vegetal, polpa de beterraba, lodo de esgoto prensado, montomorilonita e bentonita, para remoção de cor e DBO por adsorção em substituição ao carvão ativado. Os resultados demonstraram uma pequena correlação entre os impactos na alteração da cor a 450nm, nível de DQO e o impacto nos constituintes do efluente. Os resultados ainda demonstraram que alguns constituintes do efluente foram melhores adsorvidos que outros, como também aqueles adsorventes não processados contribuíram para a introdução de novos constituintes ao efluente. Os autores sugerem que esse método seja utilizado em conjunto com outras técnicas de remoção, como, por exemplo, fazer passar o efluente numa primeira coluna com resíduos para remoção de constituintes de fácil adsorção e numa segunda etapa passar por outra coluna contendo materiais de alta adsorção, para adsorver os constituintes de maior dificuldade de remoção.

Meyer et al. (1992) utilizaram alguns materiais naturais de baixo custo para remoção de cor também em substituição ao carvão ativado, incluindo vermiculita, pó-de-serra, carvão vegetal, haste de milho, areia, cascas de arroz. Os melhores resultados de remoção de cor foram obtidos quando se utilizou o carvão vegetal e a casca de arroz, com eficiência de remoção de 67% e 65% respectivamente. Numa simulação em condições de laboratório, um reator de leito fixo foi usado para investigar a capacidade de adsorção do carvão vegetal relativa a remoção da cor. Foi removida 85% da cor no tempo de retenção hidráulica de 1,6 h num período de 25 dias. Sendo observado ainda o efeito do pH na capacidade de adsorção e na remoção de cor. O ensaio também demonstrou que foi representativo o uso de material alternativo de baixo custo comparado com o método convencional usando carbono granular ativado.

Souza et al (2000) realizando estudo cinético e termodinâmico da clarificação de efluentes da indústria têxtil, utilizando vermiculita ativada como adsorvente em banho

finito, concluíram que este se trata de um bom agente adsorvente alternativo, uma vez que quando comparado com o carvão ativo, apresentou praticamente a mesma eficiência.

Fincato et al (2000) estudando em banho finito a remoção de corante comercial rodamina B presente em efluentes das indústrias de beneficiamento de ágatas, utilizando biomassa de planta aquática *Salvinia* sp, observaram que, apesar de apresentar uma menor capacidade de adsorção e cinética mais lenta de remoção do que o carvão ativado, o material demonstrou como vantagem o seu baixo custo.

Kimura et al (2000) utilizando microesferas de quitosana em meio alcalino e ácido, concluíram que o adsorvente pode ser empregado em processos de adsorção estáticos e dinâmicos, possuindo grande estabilidade em meio ácido e demonstrando capacidade de remoção de corantes de efluentes têxteis ácidos ou alcalinos. Da mesma forma Furlan. et al. (2000), utilizando um corante reativo C.I. Amarelo Reativo 135, também constataram que aquele aminopolissacarídeo constitui-se num adsorvente alternativo de baixo custo para remoção de cor de efluentes de indústria têxteis.

Zanota et al (2000) atestaram a eficiência de remoção de corantes tipo monoclorotriazina, utilizando alumina em coluna de adsorção com fluxo contínuo.

Madeira et al (2002) estudando a descolorização dos efluentes de banho de tingimento de tecido de malha de algodão, utilizando carvão mineral bruto e carvão mineral oxidado como adsorventes, demonstraram que a remoção de cor sobre o carvão bruto foi maior do que sobre o carvão oxidado, enquanto que os íons cloreto não são adsorvidos no carvão. A remoção de cor mostrou-se tanto maior quanto menor o pH, em função dos corantes reativos possuírem cargas negativas que são repelidas pela superfície do sólido em meio mais alcalino.

Bonan et al (2002) comparando a capacidade de adsorção de dois materiais adsorventes, o carvão ativo de casca de côco e a serragem em banho finito para remoção do corante Remazol Vermelho RG, concluíram que o carvão ativo, apesar de necessitar de um tempo maior para atingir o equilíbrio, possui uma capacidade de adsorção superior quando

comparado com a serragem, que apresenta um menor tempo para atingir o equilíbrio com uma isoterma de adsorção mais desfavorável.

2.4.4. Métodos oxidativos

Utilizam agentes oxidantes adequados que atacam os pontos fracos das moléculas do corante para destruir a parte cromófora ou torná-la biodegradável. Kremer e Richter (1995) destacam a atenção para alguns métodos que utilizam cloro ou eletrólise, sobre o risco de formação de organoclorados, e consequentemente contribuem para a elevação do teor de compostos orgânicos halogenados solúveis em água (AOX) no efluente final.

Brower e Reed (1986) compararam a viabilidade técnico-econômica de pré-tratamentos para remoção de cor, incluindo processos físico-químicos, testando diferentes coagulantes e oxidantes. Os resultados demonstraram que a técnica, dependendo do tipo de corantes, pode atingir eficiências entre 70 a 90% de remoção da cor. Entretanto, quando se avalia a questão econômica, a coagulação se apresenta mais viável, se destacando o uso de cloreto férrico como coagulante, o qual atingiu níveis de 90% de remoção da cor. Dentre os métodos oxidativos, pode-se destacar:

a. Ozonização

O ozônio (O_3) é um alótropo triatômico do oxigênio que se apresenta na forma de gás em condições atmosféricas normais e, dependendo da concentração, sua coloração varia de incolor a azul. É um agente oxidante extremamente forte, o que possibilita reações rápidas e completas, com uma grande variedade de compostos. Entre as principais vantagens da utilização do ozônio, em relação a outros oxidantes que contêm cloro, está a não formação de compostos organoclorados como os trihalometanos (THM). A reação com ozônio, além dos compostos oxidados, forma unicamente o oxigênio. O ozônio é formado num gerador a partir de uma descarga elétrica a alta voltagem na presença de oxigênio. O gás de saída segue para um sistema de contato, onde é disperso no líquido a ser tratado. Por ser instável, o ozônio deve ser gerado junto ao ponto de aplicação. No tratamento de efluentes, além de propiciar a remoção de cor, melhora a qualidade final através da

oxidação de substâncias indesejáveis, tais como: fenol, cianetos, metais pesados e orgânicos.

O tratamento de efluentes neste processo é influenciado por inúmeros fatores, dentre eles, a composição e concentração dos contaminantes que vão determinar a viabilidade do tratamento com Ozônio. Como ele não é seletivo, poderá reagir com vários compostos presentes, sendo necessário testes em escala de laboratório para determinar a quantidade requerida e a viabilidade econômica. Verifica-se que a preferência em ordem de reação é inicialmente a do flúor em seguida do oxigênio. Sendo o ozônio um gás de poder de oxidação 1,5 vezes maior que o cloro, existe a tendência de reagir com os grupos cromóforos da maioria dos compostos substituindo o elemento ou quebrando as ligações cíclicas dos corantes descaracterizando-o ou descolorindo o efluente. Verifica-se que, dependendo da dosagem, a matéria orgânica pode ser removida na forma de CO₂, e que cadeias cíclicas tem suas duplas ligações quebradas, ou o grupo cromóforo pode ser atacado e substituído com baixa dosagem dependendo da preferência de reação.

Cesário (1998) realizou experimento numa indústria têxtil para remoção de cor de seus efluentes, utilizando oxigênio comercial num gerador com capacidade de geração de 1000g/h de ozônio com 3 a 7% no máximo de concentração em peso de oxigênio. Os resultados obtidos demonstraram que houve remoção considerável do nível de cor do efluente, cujas características iniciais apresentavam valores de cor da ordem de 10.000 mg/l PtCo, atingindo níveis pós-tratamento de 120 mg/l PtCo, conseguido na dosagem de 80mg/l de ozônio. Foi observado também que a DQO do efluente diminui quase que na mesma proporção da dosagem de ozônio, ou seja, 80mg/l de ozônio reduz aproximadamente 80mg/l de DQO na saída do sistema biológico.

Segundo Perkins (1998) todos os corantes têxteis podem ser descoloridos por ozônio. Os solúveis em água como os reativos e diretos reagem rapidamente, enquanto que os insolúveis como os dispersos à tina reagem mais lentamente. A grande desvantagem do sistema é a toxicidade dos produtos formados. As moléculas de corantes possuem N, Cl

e/ou S e a oxidação destas moléculas podem gerar novas moléculas de toxicidade superior àquela original (Moran, 1998; Höhn, 1997 e Cooper, 1993).

b. Peróxido de hidrogênio

Kremer e Richter (1995) afirmam que a oxidação por peróxido catalisada por reagente de Fenton tem poder oxidante superior ao ozônio, podendo chegar a uma remoção de cor rápida em banhos de corantes dispersos da ordem de 55%, embora o processo seja considerado de custo elevado.

c. Cloração

A oxidação com hipoclorito ou cloro, apesar de apresentar uma eficiência considerável na remoção de cor, apresenta a desvantagem da formação de reações paralelas, produzindo compostos organoclorados, elevando a formação de compostos orgânicos halogenados solúveis em água (AOX).

d. Eletrólise

Kennedy (1991) afirma que a adoção da técnica eletroquímica para tratamento de efluentes permite o seu reuso no processo industrial, complementando a oferta de água. Para isso, o sistema pode ser utilizado de forma isolada ou conjugada com outros sistemas de tratamento tipo osmose reversa, ultrafiltração, carbono ativado, com estabilização e evaporação do lodo, para a garantia de reuso da água no processo. A tecnologia eletroquímica pode ser aplicada para uma remoção efetiva de cor de efluentes têxteis.

O sistema de tratamento utilizando o método eletroquímico é constituído, em geral, de nove etapas básicas: tanque de equalização, célula eletroquímica, tanque de gaseificação, adição de polímeros, clarificação, espessamento do lodo, tanque pulmão de efluente tratado para caso de reuso, filtro prensa e leito de secagem.

O processo eletroquímico propriamente dito que ocorre na célula, utiliza eletrodos de ferro para produzir íons ferrosos que continuamente entram em contato com o efluente

que passa através da célula. A eficiência do reator eletroquímico depende basicamente da quantidade da área específica do eletrodo e da transferência de massa possível. O eletrodo é submetido a uma corrente contínua, gerando nos eletrodos íons de ferro livres, os quais formam um complexo insolúvel que adsorve e co-precipita metais pesados, pigmentos, corantes e outros contaminantes do efluente. Os constituintes insolúveis são separados por clarificação e secagem. Polieletrólito é adicionado para subsidiar a formação dos flóculos, que por sua vez formam partículas facilitando a sedimentação. O ajuste do pH neste processo é fundamental, uma vez que alguns metais precipitam em determinada faixa, criando um efeito adverso a precipitação de outro metal. Os valores de eficiência encontrados neste processo são da ordem de 90% para remoção de cor; 50 – 70% para DBO e DQO; 80 – 100% para metais pesados e sólidos suspensos totais. (Kenedy,1991).

Kremer e Richter (1995) sugerem um processo no qual o efluente colorido com a adição de 1-30 g/l NaCl passa através de uma célula eletrolítica. A aplicação de uma corrente alternada permite a formação de agentes oxidantes como ozônio, hipoclorito de sódio, dióxido de cloro e radicais hidroxila, que descolorem o efluente e convertem as substâncias presentes em CO_2 e água, embora haja a formação de compostos organoclorados como reações secundárias.

2.5. Adsorção

O processo de adsorção se baseia na separação de componentes de uma mistura através do fenômeno físico de transferência de massa. Na mistura há um componente diluído na fase líquida, na forma gasosa ou líquida denominado adsorbato, e um sólido, denominado o adsorvente. Quando as duas fases entram em contato, o componente diluído na mistura se difunde, transferindo-se do seio da fase líquida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é determinada pela diferença entre a concentração no seio da solução e a superfície do material sólido. No caso de um sistema de leito fixo ou um sistema agitado, existe uma componente de difusão forçada originada pelo fluxo da fase fluida.

O processo de adsorção que consiste na troca ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato é conhecido como quimissorção. No caso em que o processo envolve força de Van der Waals, o processo é chamado de fisissorção. A fisissorção é um processo reversível, devido à magnitude das forças de Van der Waals. Por outro lado, a quimissorção é um processo praticamente irreversível, devido à alteração da natureza química do adsorbato. A separação ocorre porque diferenças no peso molecular ou na polaridade do componente a ser adsorvido faz com que algumas moléculas sejam presas mais fortemente na superfície do que outras ou devido os poros serem muito pequenos para admitir moléculas maiores. Em muitos casos, o adsorbato (componente adsorvido) está fortemente e suficientemente ligado para permitir a remoção completa de um determinado composto da fase fluida com pequena adsorção de outros (McCabe *et al* 1993).

2.5.1. Leito fixo

Devido a maior complexidade e os custos relativamente elevados no transporte contínuo das partículas sólidas quando se utilizam operações com movimento contínuo do fluido e adsorvente, através do equipamento a uma taxa constante sem que haja mudança na composição em qualquer ponto do sistema com o tempo, torna-se viável a realização do processo de adsorção em leito fixo. Essa operação é geralmente mais econômica, e trata-se basicamente de escoar a solução em presença de um leito empacotado uniformemente pelos sólidos adsorventes. Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas, e mais recentemente, nos processos de adsorção pela sua vantagem no mecanismo de transferência de massa.

Sua principal limitação deve-se à impossibilidade de utilização de soluções de alimentação contendo material particulado, uma vez que as partículas causam obstrução do meio poroso (colmatagem) e o aparecimento de caminhos preferenciais no leito adsorvente.

Em um leito fixo, em geral, o fluido ascende pela parte inferior e flui pelo leito até a parte superior, por onde deixa o sistema. Em alguns sistemas, principalmente quando o

adsorvente é mais frágil utiliza-se o fluxo de cima para baixo porque o fluxo ascendente a altas velocidades pode fluidizar as partículas e causar atrito destas com a parede do leito. Em processos de adsorção em leito fixo, as concentrações em fase fluida mudam com o tempo bem como a composição do leito onde ocorre a transferência de massa.

2.5.2. Isotermas de adsorção

Uma das maneiras utilizadas para avaliação deste processo é através da Isoterma de adsorção, a qual demonstra o equilíbrio entre a concentração de um determinado composto na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. A concentração do adsorbato no sólido é dada como a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente. O comportamento típico das isotermas em diversos processos está representado nas Figuras 2.5 e 2.6, sendo esta última os tipos de isoterma de BET de acordo com Gree and Sing, 1982.

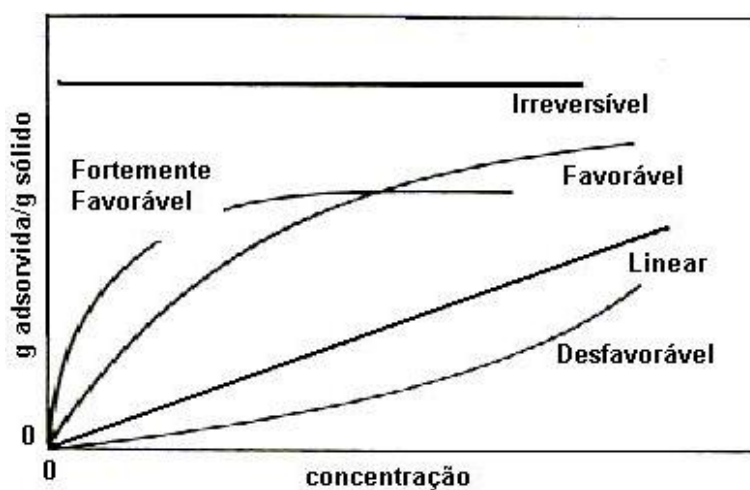


Figura 2.5: Isotermas de adsorção (McCabe *et al.*, 1993)

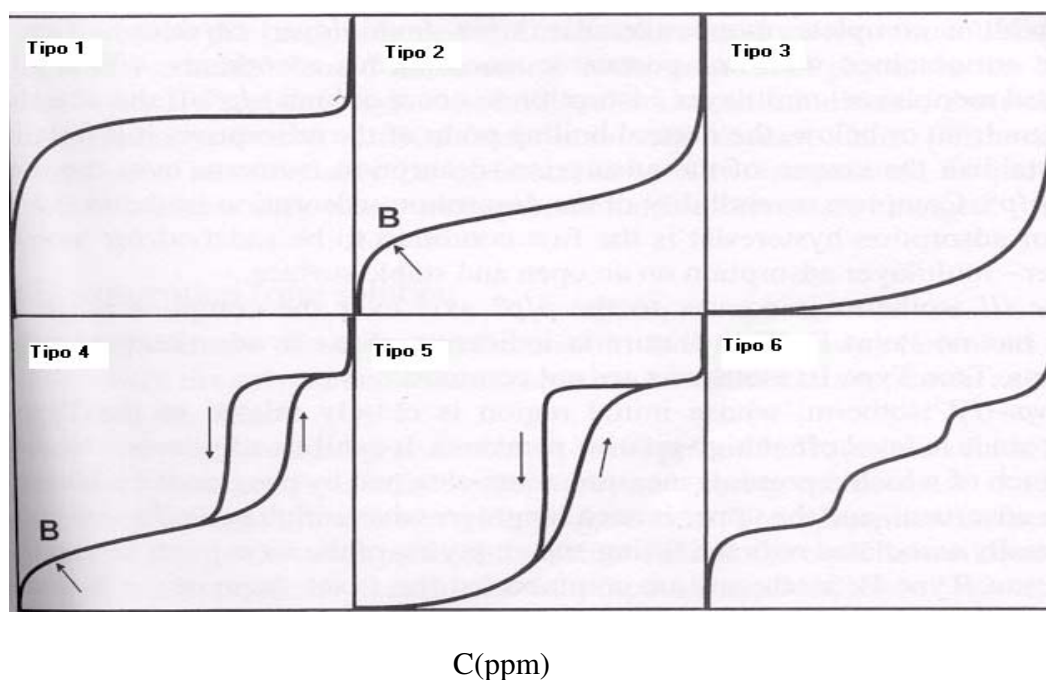


Figura 2.6: Tipos de isothermas de adsorção (Gregg e Sing, 1982)

A isoterma linear sai da origem, e a quantidade de adsorvente é proporcional à concentração no fluido. Isothermas que são convexas ascendentes são chamadas de isothermas favoráveis (“favorable” e “strongly favorable”), porque, mesmo em baixas concentrações do composto no fluido, a quantidade deste no sólido é elevada.

Existem diversos modelos disponíveis na literatura para predição do comportamento das isothermas, destacando-se o de Langmuir e o de Freundlich.

A isoterma de Langmuir é dada pela equação 2.1:

$$Q = \frac{Q_{max} \cdot K \cdot c}{(1 + Kc)} \quad (2.1)$$

Onde:

Q - quantidade de corante adsorvido

c – concentração no fluido

K – constante de adsorção

A isoterma de Langmuir é do tipo favorável. Quando K é elevado e $K.c \gg 1$, a isoterma é fortemente favorável, e quando $K.c < 1$, a isoterma é aproximadamente linear.

Para isotermas fortemente favoráveis a equação empírica de Freundlich é muitas vezes mais adequada, particularmente para adsorção em líquidos. A equação de Freundlich é dada pela Equação 2.2:

$$Q = b.c^n \quad (2.2)$$

Onde:

b,c - constantes ($n < 1$)

O caso limite de uma isoterma favorável é a isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração.

Sabe-se ainda que todos os sistemas apresentam um decréscimo na quantidade adsorvida com o aumento da temperatura, tanto que para as isotermas irreversíveis é possível remover o adsorbato pelo aumento da temperatura. Entretanto, para ocorrer dessorção quando a adsorção é irreversível ou fortemente favorável, a temperatura precisa ser muito mais elevada do que para ocorrer o mesmo em isotermas lineares.

Uma isoterma côncava decrescente é chamada de desfavorável e é uma forma rara de ser encontrada. É assim denominada porque a quantidade adsorvida é baixa e porque conduz a uma zona de transferência de massa bastante longa no leito.

No Capítulo 4 os modelos de Langmuir e de Freundlich serão discutidos mais detalhadamente durante a aplicação aos resultados experimentais

2.5.3. Cinética do processo

Curva de ruptura é representada pela concentração *vs* tempo em que o fluido deixa o sistema. Nos primeiros instantes, a concentração de saída é praticamente nula. Quando a concentração atinge determinado valor limitante ou atinge o ponto de ruptura o fluxo é suspenso. O tempo de ruptura ocorre quando a concentração relativa (c/c_0) é de 0,05 ou 0,10. Após a ruptura característica para cada processo a concentração passa a crescer acentuadamente até c/c_0 atingir 0,50. A partir deste valor a concentração cresce lentamente até se estabilizar no valor da concentração inicial caracterizando a saturação do leito (c/c_0 é igual a 1,0). Este comportamento conforme McCabe *et al.* (1993), está mostrado na Figura 2.7.

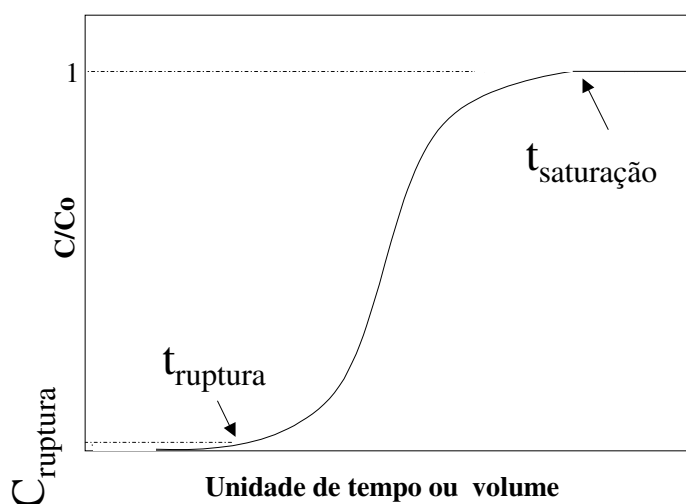


Figura 2.7: Curva de ruptura (McCabe *et al.*, 1993).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados a descrição e mapeamento da área e estudo de caso selecionado para este trabalho, o desenvolvimento experimental envolvendo o estudo e preparação do adsorvente e a descrição do procedimento dos ensaios experimentais em banho finito e em leito fixo. Por razões didáticas visando a melhor compreensão do trabalho foram incluídos neste capítulo os resultados da caracterização do adsorvente.

3.1 Área e definição do estudo de caso deste trabalho

3.1.1. Processo de tingimento das lavanderias de Toritama

A confecção é considerada o último elo da cadeia têxtil. No agreste de Pernambuco, se localiza um pólo de confecções de Jeans, o qual se destaca o município de Toritama como responsável pelo processamento de 20% da produção nacional, o que torna a cidade um bolsão de desenvolvimento, gerando renda e mantendo o nível de desemprego praticamente nulo. Entretanto, apesar dos benefícios econômicos incontestáveis trazidos àquela região, o processo produtivo gera um passivo ambiental representativo, causado pela etapa de beneficiamento da confecção de jeans, realizado nas chamadas lavanderias industriais, o qual consome uma quantidade considerável de água, cerca de 40L/ peça lavada, gerando como consequência uma elevada quantidade de efluente com alta carga poluidora, conforme observado nas Figuras 3.1 e 3.2, cujo destino final em cerca de 90% das lavanderias é o lançamento sem tratamento no Rio Capibaribe de acordo com Silva *et al*, (2005).

Visando contribuir para a minimização dos impactos ambientais, ocasionados pela atividade produtiva, foi realizado um diagnóstico ambiental pelo Órgão Ambiental de

Pernambuco, com o objetivo de identificar quantitativamente e qualitativamente os referidos impactos.



Figura 3.1: Visão do corpo receptor dos efluentes.



Figura 3.2: Detalhe do lançamento dos efluentes.

Inicialmente foram visitadas todas as lavanderias do município e aplicado um questionário para levantamento de dados que permitissem uma caracterização ambiental e sua consolidação num diagnóstico. Foi selecionada após as visitas, uma lavanderia considerada de porte grande, a qual se mapeou todo o processo produtivo considerando fluxograma e identificando todos os pontos de geração de efluentes, nos quais foram coletadas amostras e realizadas análises físico-químicas para caracterização ambiental. A metodologia e resultados do processo são apresentados no próximo capítulo. Segundo Silva *et al*, (2005), cerca de 93% das lavanderias são consideradas de pequeno porte, ou seja, possuem uma área construída menor que 1000m² de acordo com os critérios de enquadramento do Órgão Ambiental de Pernambuco. Esta realidade apontou para a necessidade deste trabalho de planejar uma concepção de sistema de tratamento dos efluentes que privilegiasse os seguintes requisitos:

- tecnologia de baixo custo;
- menor requisito de área construída;
- boa eficiência de remoção principalmente da cor do efluente;
- possibilidade de reuso do efluente no processo produtivo.

Os processos de beneficiamento utilizados nas lavanderias de Toritama variam de acordo com o efeito final que se queira empreender na confecção. Assim, dependendo da estação da moda e das tendências, novas tecnologias de beneficiamento são criadas e incorporadas as rotinas dos processos e conseqüentemente, a utilização de outro tipo de corante. Dentre os mais utilizados atualmente, destacam-se:

- Processo destrói;
- Processo tingimento;
- Processo tingimento reduzido cationizado;
- Processo efeito sujinho;
- Processo cristal;
- Processo tingimento americano azul.

3.1.2. Seleção do processo utilizado no estudo

Com base nas condições de estudo realizadas, verifica-se que dentre as várias possibilidades levantadas, o processo de adsorção se mostrou o mais adequado para atender aos requisitos selecionados, uma vez que permitiu a utilização de um adsorvente de baixíssimo custo em função destes se constituírem em um resíduo gerado em grande abundância no processo de extração da gipsita, no caso, as argilas esmectitas da Região do Araripe de Pernambuco, conforme Figuras 3.3 e 3.4.



Figura 3.3: Visão geral da mina de exploração.



Figura 3.4: Detalhe da camada da argila.

3.2. Materiais e Equipamentos

3.2.1. Materiais

- Argila esmectita in natura coletada na bancada de mineração da gipsita localizada na Região do Araripe, município de Ipubi, Estado de Pernambuco;
- Corantes CIBA (Solophenyl Azul Turquesa BRLE 400% e Solophenyl Azul Marinho BRLE) fornecidos pela Lavanderia Céu Azul localizada no município de Toritama/PE/BR;
- Cloreto de sódio (NaCl) comercial.

3.2.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro de UV DREL 2000 da HACH;
- Analisador de área superficial – BET Gemini III 2375 da Micromeritics;
- Bombas: Masterflex L/S e Perimax 12;
- Coluna de acrílico com 13,3 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno;
- Banho termostático com agitação e controle de temperatura da FANEM;
- Difração de raio X;
- Picnômetro a gás Hélio;
- Porosímetro de mercúrio;
- Microscópio Eletrônico de varredura – MEV;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica VARIAM;
- Mesa Agitadora TECNAL TE-140;
- Medidor de pH digital da PROCYON MOD. PHD-10;
- Balança analítica Sartorius;
- Purificador de água – MILLI – Q;
- Estufa de secagem e esterilização – FANEM MOD 315 SE.

3.3. Etapas do procedimento experimental

Os procedimentos experimentais foram conduzidos a partir do cumprimento e resultados de etapas das atividades experimentais observadas ao longo do estudo, conforme o fluxograma apresentado na Figura 3.5:

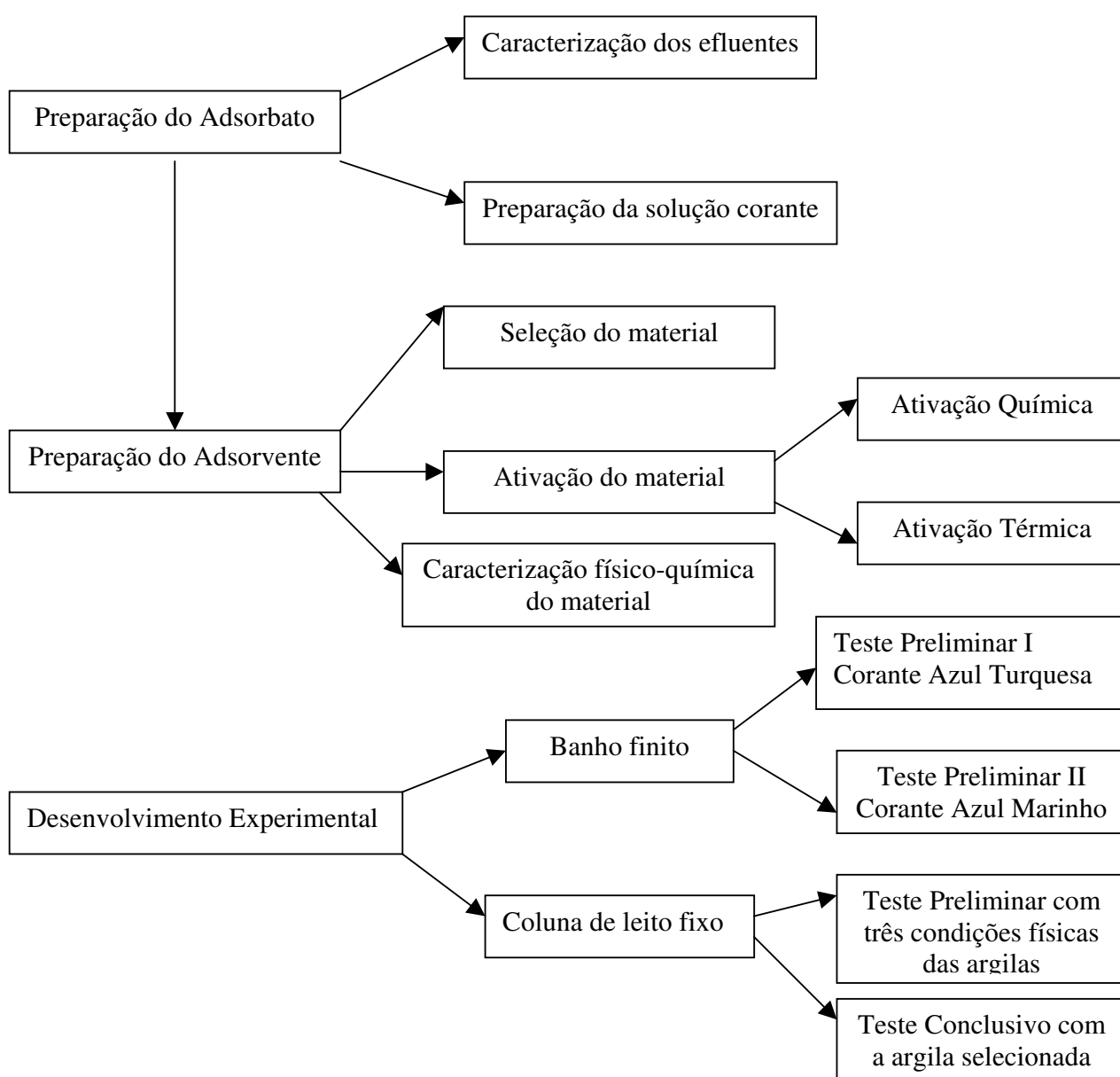


Figura 3.5: Etapas do procedimento experimental.

3.4. Preparação do adsorbato

Para preparação do adsorbato, foi realizada uma visita técnica em uma das lavanderias de jeans em Toritama-PE com o objetivo de se conhecer todas as etapas do processo e proceder às coletas dos pontos de geração de efluentes para sua caracterização. Numa segunda etapa, foi determinada a porcentagem de corante remanescente no efluente final e preparada uma solução similar a descartada pela lavanderia, conforme descrito a seguir.

3.4.1. Caracterização dos efluentes

Conforme apresentado no item 3.1, de uma forma geral, os processos de beneficiamento do jeans possuem etapas comuns e algumas específicas que são introduzidas de acordo com o efeito final pretendido na peça beneficiada. Essas etapas evidentemente geram nas suas descargas efluentes líquidos em diferentes qualidade e quantidade, os quais de forma conjunta e sinérgica geram impactos nos corpos hídricos receptores, como descrito a seguir:

Pontos de geração de efluentes conforme o fluxograma de Produção da Lavanderia Industrial

P1 - Desengomagem Neutra - a confecção é submetida inicialmente a um processo de lavagem utilizando sabão neutro e enzima α amilase diluído em 300L de água, cujo objetivo é a retirada do excesso de goma do tecido original. A operação é realizada numa máquina de lavagem com tempo de batelada de 20 minutos, com temperatura final de saída do efluente de 45°C.

P2 – Desengomagem Ácida – após a fase da lavagem neutra, é adicionado ácido acético em conjunto com uma enzima (pH 4,5 – 5,0), para remoção do residual de goma existente. As peças de jeans são submetidos na mesma máquina de lavagem, a uma temperatura de 60°C, com um tempo de batelada de 40 à 60 minutos, sendo a temperatura final de saída do efluente de 48°C.

P3 - Amaciamento - a confecção é submetida a um processo de amaciamento utilizando 200L de água + 1 Kg de amaciante, com tempo de batelada de 10 minutos. Essa operação prepara o substrato para a recepção da solução corante.

P4 - Alvejamento – essa operação só é realizada nos casos em que há necessidade de processo de envelhecimento nas confecções. Para isso utiliza-se uma receita de 1% de metassilicato de sódio + 3% de peróxido + 0,5% de sabão neutro + 0,3% de aditivo óptico, diluídos em 500 L de água, a uma temperatura de 80°C e tempo de batelada de 20 minutos, com temperatura final de saída do efluente de 65°C.

P5 - Tingimento – nesta etapa é introduzida a solução corante na peça de jeans previamente preparada. Os corantes utilizados são do tipo direto, nas cores azul, preto, verde, marron. A receita utilizada para o corante azul consiste de 300 L água + 1 Kg de corante + 25 Kg de sal, submetida a uma temperatura de 90°C, durante um tempo de batelada de 40 minutos.

P6 – Fixação – para garantir a fixação da cor após o tingimento, a confecção é submetida a uma receita de 600g de fixador em 100 L de água, durante um tempo de 10 minutos.

P7 - Enzima – para retirar o excesso da solução corante, a confecção é submetida a uma receita que utiliza 50 L de pedras + 0,6% de enzima ácida + 0,55 de ácido acético, diluídos para 70-80L de água, a 60°C por 50 minutos.

P8 – Centrifugação – a confecção é submetida a uma centrífuga, para retirar o excesso da solução corante.

P9 – Secagem / Engomagem – a retirada final de umidade da confecção é realizada em secadoras rotativas e finalmente a engomagem é realizada a ferro elétrico.

Baseado nas etapas identificadas do processo “in loco”, foi realizada uma coleta de amostras nos pontos geradores de efluentes industriais, no caso P1, P2, P3, P4, (P5 e P6) e P7, para proceder à caracterização físico-química dos efluentes, cujos resultados encontram-se apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Resultados de análises dos pontos de geração de efluentes.

mg/L	pH ¹	Cor	CE	DBO ²	DQO ²	ST	Fe ¹	Cd ¹	Pb ¹	Cu ¹	Cr ¹	Mn ¹	Ni ¹	Zn ¹
P1	8,5	888	945	460	1193	1734	6,3	ND ³	ND ³	0,01	ND ³	0,06	ND ³	0,04
P2	4,1	163	1699	1500	4135	3301	13,2	ND	ND	0,09	0,06	0,05	0,07	1,58
P3	8,5	54	1029	103	828	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P4	13,3	908	3638	1028	3885	6510	2,46	ND	ND	0,09	0,04	0,03	0,02	0,44
P5 e P6	9,1	2120	55100	589	2510	47350	0,84	ND	ND	0,11	ND	0,04	0,02	0,41
P7	8,0	112	8480	86,6	106	2297	0,24	ND	ND	ND	ND	0,03	ND	0,09

¹Condições de lançamento de efluentes segundo a Resolução CONAMA N° 357/05:

pH entre 5 a 9;

Ferro dissolvido 15,0 mg/L Fe;

Cádmio total 0,2 mg/L Cd;

Chumbo total 0,5 mg/L Pb;

Cobre dissolvido 1,0 mg/L Cu;

Cromo total 0,5 mg/L Cr;

Manganês dissolvido 1,0 mg/L Mn;

Níquel total 2,0 mg/L Ni;

Zinco total 5,0 mg/L Zn.

²Condições de lançamento de efluentes segundo a Norma Técnica CPRH 2001:

DBO : As fontes poluidoras com a carga igual ou superior a 100 Kg/dia, deverão remover no mínimo 90% de DBO;

As fontes com a carga inferior a 100 Kg/dia, deverão remover no mínimo 70% de DBO.

DQO: Indústria têxtil : percentual de redução de 80%.

³Limites de detecção em (mg/L): Cádmio e Cobre = 0,005 – Chumbo, Cromo total e Níquel = 0,01.

Analisando os resultados da Tabela 3.1, observa-se que as características do efluente são típicas de um efluente têxtil, ou seja, a relação DQO/DBO acima de 4 (quatro) o que demonstra um efluente com grande presença de matéria orgânica não biodegradável, e dificultando seu tratamento pela via biológica, neste caso é indicado o emprego de métodos físico-químicos para o abatimento da carga orgânica. Observa-se também uma variação de pH considerável desde ácido com valores de 4,1 até extremamente alcalino na faixa de 9,1. Essa variação aponta para uma necessidade de um controle efetivo deste parâmetro por ocasião da operação do sistema de tratamento de efluente. Verifica-se ainda a presença de alguns metais como cobre, ferro e manganês, que são relevantes do ponto de vista de contaminação nos corpos receptores. Vale ressaltar os valores elevados de condutividade elétrica, o que demonstra uma grande presença de sais em sua composição, limitando a capacidade de reciclo desse efluente em função do risco de concentração desses sais e dificultando a sua remoção através dos métodos físico-químicos de tratamento com uma conseqüente elevação do uso de produtos químicos, como, por exemplo, o sulfato de alumínio, encarecendo dessa forma o custo de operação da estação de tratamento de efluentes.

3.4.2. Preparação da solução corante

As soluções dos corantes foram preparadas a partir da simulação das receitas empregadas na lavanderia industrial selecionada de Toritama –PE., a qual no processo de tingimento utiliza uma solução de corante e cloreto de sódio (sal comercial) diluídos em água para 100 kg de peça de jeans, conforme a seguir:

100 kg de peça de jeans a ser tingida:

- 1 kg de corante;
- 25 kg de cloreto de sódio;
- 300L de água.

3.5. Preparação do Adsorvente

3.5.1. Seleção do material

A argila esmectita foi fornecida pela Mineradora São Jorge, localizada no município de Ipubi – Pernambuco/BR. Foi coletada in natura na frente de larva em pedaços em forma de torrões, sendo acondicionada em sacos plásticos devidamente etiquetados e transportadas para o Laboratório de Física de Solos da Universidade Federal Rural de Pernambuco. A preparação do adsorvente consistiu na secagem ao ar, destorroamento e classificação em peneiras.

3.5.2. Distribuição de tamanho

Após o destorroamento o adsorvente foi separado e classificado visando a obtenção do tamanho das partículas a serem utilizadas nos ensaios, no caso em banho finito e leito, pela série de peneiras Tyler cujas frações de diâmetro médio encontram-se apresentadas na Tabela 3.2 e Figura 3.6.

Tabela 3.2: Faixa de diâmetros de separação da argila.

Diâmetro médio (mm)	Diâmetros Tyler	massa (g)	% retida
5,21	4	29,90	0,42
3,38	6	1451,50	20,17
1,41	12	2533,40	35,20
1,02	20	985,10	13,69
0,435	22	2197,90	30,54

O material retido na peneira Tyler n ° 6 foi utilizado para o estudo de ativação do adsorvente e nos ensaios em banho finito. Para os ensaios em leito fixo foi usada a partícula de diâmetro médio de 1,02 mm, em função dos resultados do estudo da fluidodinâmica deste sistema apresentar as condições mais adequadas, como operação na região linear Darcyana e não formação de canais preferenciais.

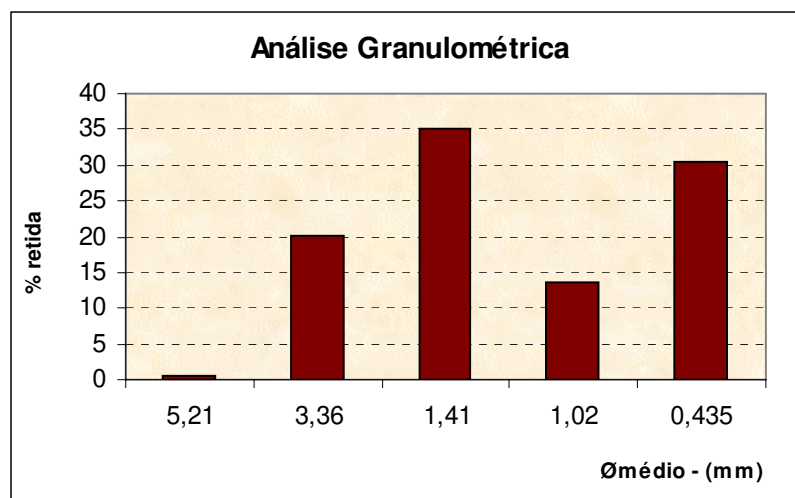


Figura 3.6: Percentagem retida em cada faixa de diâmetro.

3.5.3. Ativação das argilas

Foram realizados dois estudos de ativação do adsorvente visando avaliar a condição mais adequada de processo e custo, no caso a ativação química e a ativação térmica (calcinação).

a) Ativação química

A argila na forma in natura foi ativada com ácido clorídrico (HCl) a uma concentração de 50% em volume, em uma proporção de 150 gramas de argila para 255 mL de ácido, durante 6 horas em uma temperatura de 90°C.

b) Ativação térmica

O tratamento térmico foi realizado por Santos (2005) e posteriormente por Silva et al.(2005) em trabalhos desenvolvidos pelo mesmo grupo de pesquisa da UNICAMP. Foram avaliadas várias condições de temperaturas de modo a se determinar em qual condição a argila se tornaria mais estável e o efeito em sua composição. Pequenas quantidades de argila ($d = 3,38$ mm) foram colocadas em uma mufla e submetidas a temperaturas variáveis por um período de 24 horas. A Figura 3.7 apresenta o difratograma do material para diversas temperaturas obtido por Silva et al. (2005). Os testes demonstraram que a 300°C a estrutura do material é preservada e que a partir desta temperatura várias impurezas foram eliminadas, o que poderá contribuir para

melhorar a remoção e a estabilidade da argila. Verificou-se também que a 500°C a argila não se fragmentava ou dissolvia. Baraúna (1991) obteve que temperaturas acima de 500°C, as argilas perdem hidroxila da sua estrutura, alterando a sua capacidade de troca, com isso optou-se pelo estudo da argila ativada até esse valor máximo de temperatura.

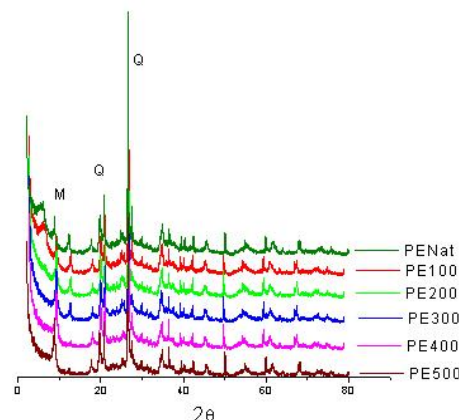


Figura 3.7: Difratograma da argila utilizada.

3.5.4. Caracterização físico-química do adsorvente

As análises para caracterização físico-química do adsorvente foram desenvolvidas no Laboratório de Física de Solos da UFRPE e na Faculdade da Engenharia Química da UNICAMP. Durante a condução do experimento de bancada foi necessário realizar um estudo comparativo para uso da argila nas formas *in natura* e calcinada na coluna de adsorção, a fim de avaliar as condições fluidodinâmicas do adsorvente no leito.

3.5.4.1. Morfologia e composição química

As análises da morfologia e composição da argila *in natura* e calcinada foram realizadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDX acoplado, cujos resultados estão apresentados nas Figuras 3.8 e 3.9, e as composições químicas obtidas por EDX estão representadas pelos espectros apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, enquanto a percentagem de cada composto está apresentada nas Tabelas 3.3 e 3.4, sendo que para calcinada corresponde a 500°C.

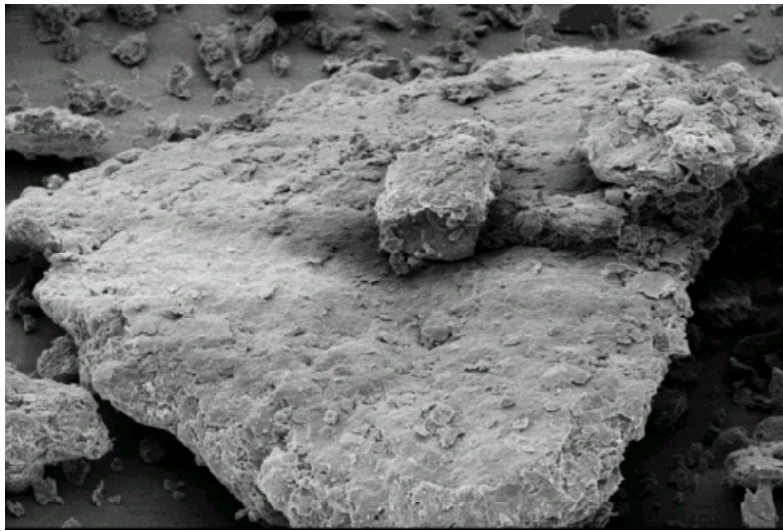


Figura 3.8: Morfologia da argila “in natura” com diâmetro($d = 3,38 \text{ mm}$).

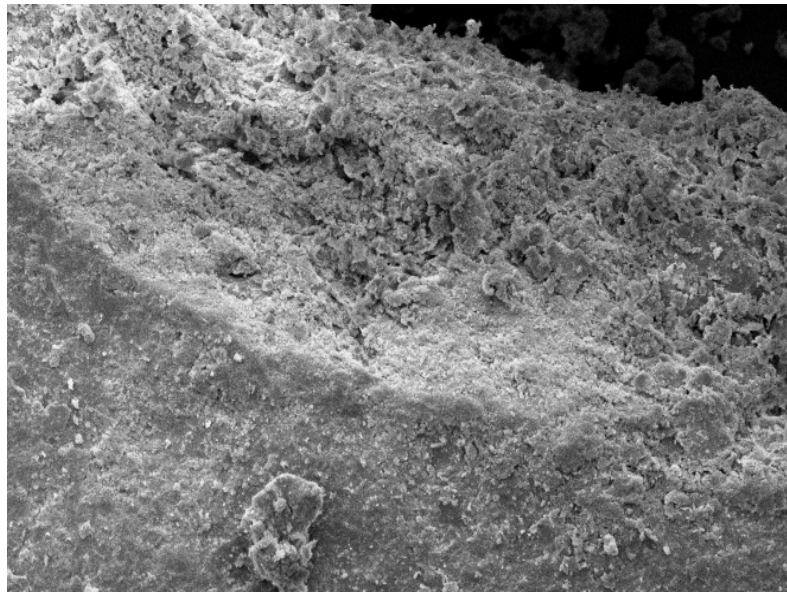


Figura 3.9: Morfologia da argila calcinada a 500°C com diâmetro ($d = 3,38 \text{ mm}$).

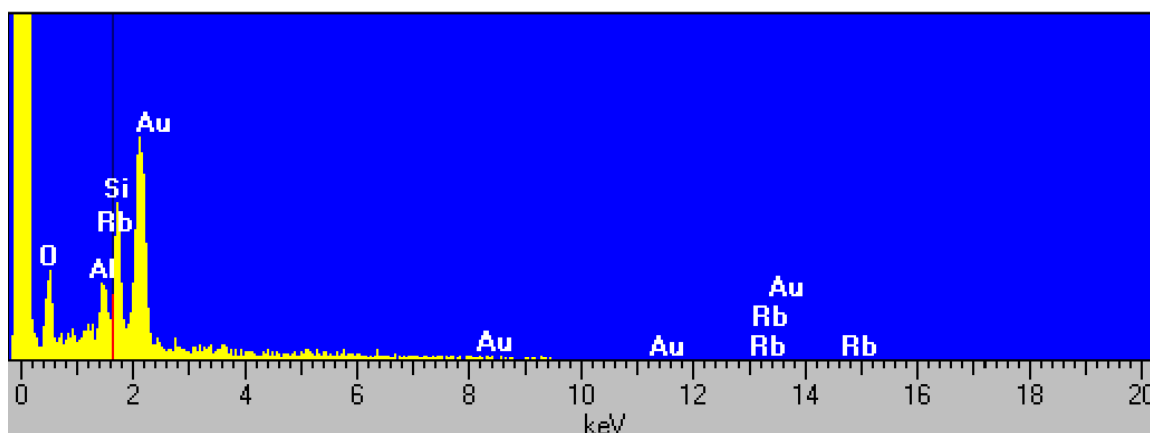


Figura 3.10: Espectro da argila “in natura”

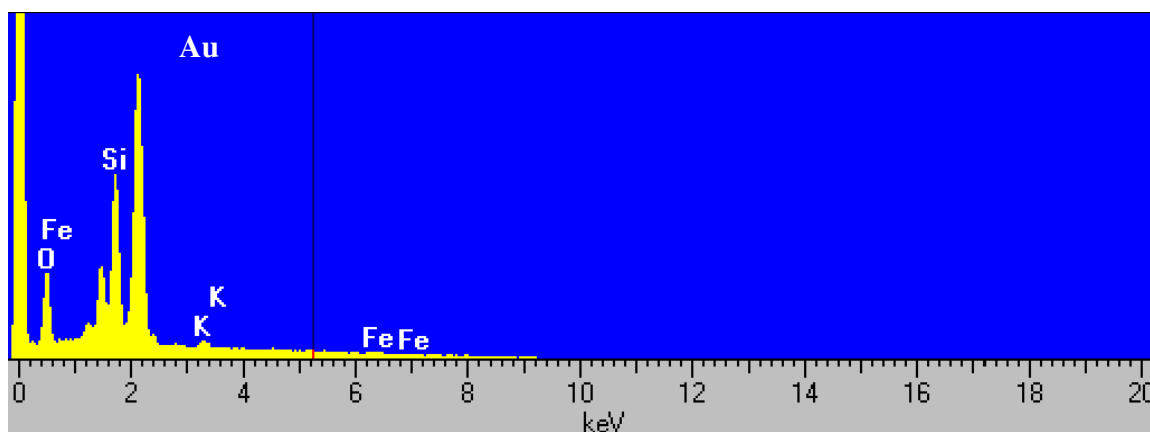


Figura 3.11: Espectro da argila calcinada a 500°.

A presença do ouro (Au) é decorrente da preparação da amostra para análise nesse tipo de equipamento.

Tabela 3.3: Porcentagens dos compostos na argila in-natura.

Elemento	% Molecular	% Atômica
Oxigênio O	50,50	65,39
Alumínio Al	11,84	9,09
Silício Si	33,08	24,40
Rubídio Rb	4,58*	1,11*
Total	100,00	100,00

* ≤ 2 sigma

Tabela 3.4: Porcentagens dos compostos na argila calcinada.

Elemento	% Molecular	% Atômica
Oxigênio O	47,66	66,07
Silício Si	32,38	25,57
Potássio K	2,52*	1,43*
Ferro Fé	17,44*	6,93*
Total	100,00	100,00

* ≤ 2 sigma

Os espectros e as percentagens dos compostos obtidas pelo EDX demonstram a mudança na composição química da argila após calcinação, porém preservando os principais elementos como o Si e O. Observa-se o aparecimento de ferro e potássio, o aumento da quantidade de silício e a não identificação na faixa de detecção do equipamento do alumínio e rubídio.

3.5.4.2. Área Superficial

A determinação da área superficial das amostras foi realizada por fisissorção de nitrogênio (método BET) no equipamento BET *Gemini III 2375 Surface Area Analyser* da Micromeritics. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Área superficial das amostras pelo método BET.

Argila	Área Superficial (m ² /g)
Argila in-natura	52,14
Argila Calcinada	53,42

Observa-se que apesar da calcinação o valor da área superficial não se alterou de forma considerável. As isotermas de fisissorção para cada argila encontram-se nas Figuras 3.12 e 3.13. A partir do comportamento de seu perfil tem-se uma referência de comportamento para a análise das isotermas de adsorção que serão obtidas na próxima etapa do estudo.

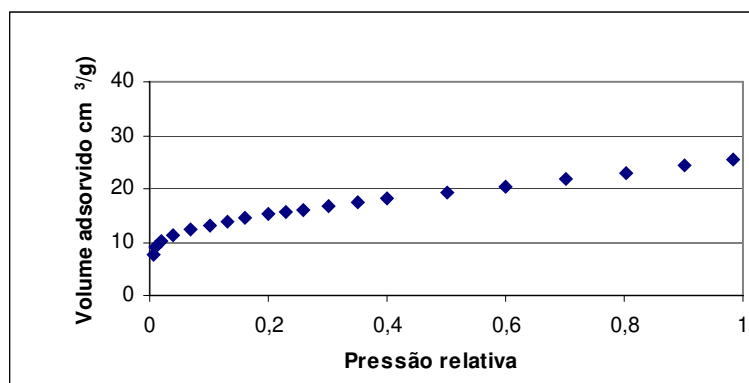


Figura 3.12: Isotherma de fisissorção da argila in-natura (BET).

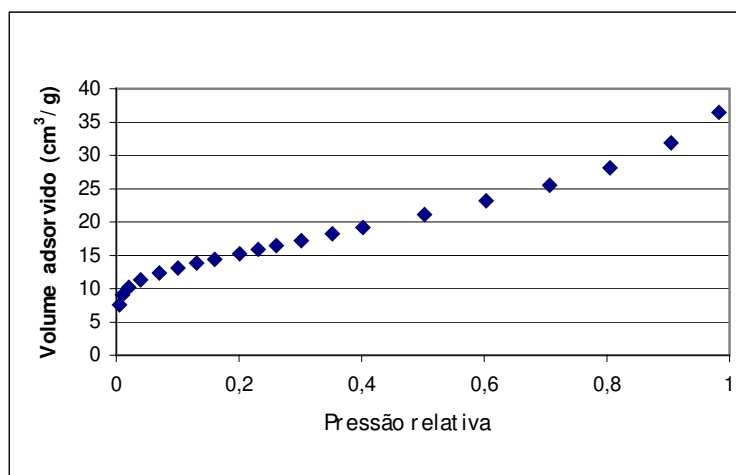


Figura 3.13: Isotherma de fisissorção da argila calcinada (BET).

Pelos resultados encontrados verifica-se que enquanto a isoterma da argila in natura segue, conforme Figura 2.3, o comportamento de isoterma do tipo 1 da classificação BET a argila calcinada possui um comportamento entre o modelo 1 e 2. Como o modelo 1 representa a isoterma de partículas microporosas e o modelo 2 de partículas ou macroporosas ou sem porosidade pode-se afirmar que a calcinação levou ao fechamento de muitos microporos tornando o material menos poroso e gerando o comportamento diferenciado de sua isoterma.

3.5.4.3 Massa Específica

Para a determinação da massa específica foi utilizado um picnômetro à gás Hélio da marca *Micromeritics*, modelo *Accupyc 1330*. As massas específicas das amostras estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Massas específicas das amostras pela Picnometria.

Argila	Massa específica (g/cm ³)
Argila in-natura	2,27
Argila Calcinada	2,64

Através da picnometria determinou-se a massa específica da argila “in natura” com o valor de 2,27 g/cm³ e da argila calcinada com um valor ligeiramente superior que o da “in natura” de 2,64 g/cm³. O aumento observado era esperado uma vez que a calcinação remove água intersticial presente na estrutura da argila compactando o material.

3.5.4.4. Estrutura dos Poros

Para a obtenção de dados sobre a estrutura do poro dos materiais foi utilizado um porosímetro de mercúrio da marca *Micromeritics*, modelo 9400. Foi obtido também através da porosimetria de mercúrio os valores de área superficial das duas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Porosidade das amostras pela Porosimetria de Mercúrio.

Argila	Porosidade (%)	Área superficial (m ² /g)
Argila in-natura	24,03	19,65
Argila Calcinada	27,22	30,10

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.7, verifica-se que a argila calcinada apresenta uma porosidade superior à argila in-natura. Como podem ser observados, os valores obtidos de área superficial são bem distintos dos valores obtidos pela fisissorção de nitrogênio na Tabela 3.5, isso pode ser explicado pela forma de determinação da área superficial que utiliza o gás que é capaz de penetrar em microporos do material sólido. Caso o material não possuísse microporos, os resultados das duas técnicas seriam iguais. Desta forma, pode-se concluir através de uma análise distinta feita

por meio da isoterma do BET, que existe a predominância de microporos na estrutura da argila utilizada neste estudo tanto em seu estado *in natura* quanto calcinada.

A estrutura de poros apresentada na Figura 3.14 mostra a distribuição de tamanho dos poros tanto da argila *in-natura* como da calcinada. Neste caso, verifica-se novamente a mudança da estrutura porosa analisada a partir das curvas do BET. A argila calcinada tem um maior número de poros em especial chegando próximo do limite da análise (100 Å). Como o diâmetro de microporos é até 20Å a argila calcinada provavelmente possui uma concentração muito maior de poros nessa faixa do que a argila *in natura*.

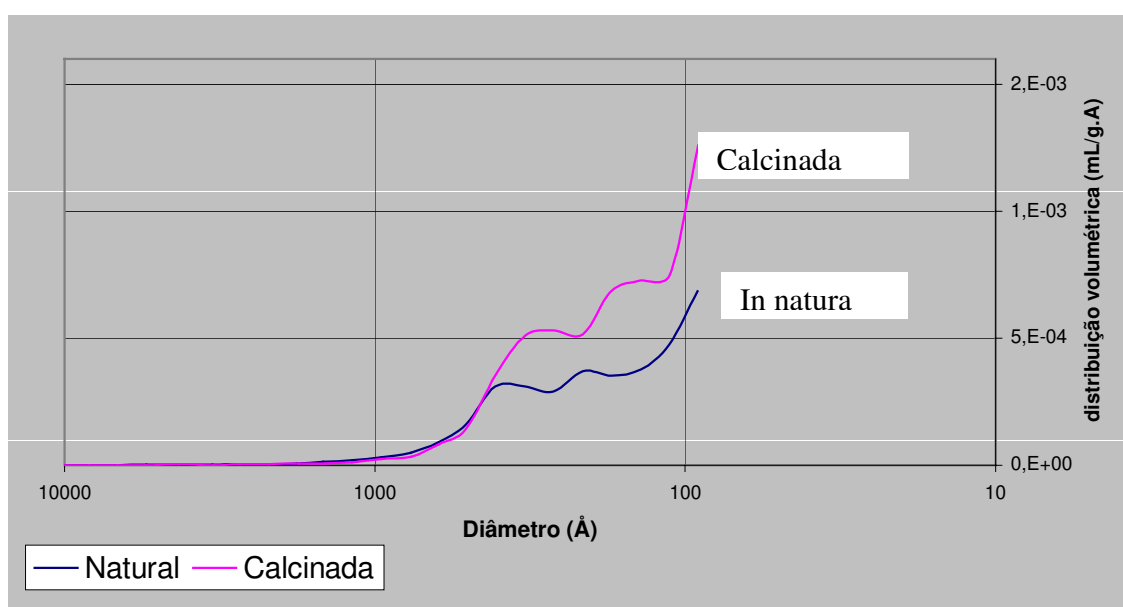


Figura 3.14: Distribuição dos poros dos materiais.

3.6. Desenvolvimento Experimental

O desenvolvimento experimental foi realizado em três fases. Na primeira foram realizados os testes preliminares para avaliar a capacidade de remoção do corante Azul Turquesa (Solophenyl Turquesa BRLE 400% da CIBA), através do processo de adsorção em banho finito, utilizando a argila em suas formas *in natura* e ativada quimicamente. Essa condição foi testada em função dos resultados alcançados por Baraúna (1998), utilizando a mesma argila para descoloração de óleos vegetais. Na segunda etapa, considerando os

resultados obtidos, foram efetuados testes em banho finito utilizando as argilas em suas formas *in natura* e ativada termicamente a 300 e 500°C, com o objetivo de se avaliar inicialmente uma tecnologia alternativa para ativação, mais compatível com a realidade das lavanderias industriais da região e, ainda, para comparar os efeitos desta ativação em relação a capacidade de remoção da argila, sendo empregado outro corante muito utilizado na região, no caso, o Solophenyl Marinho BLE 250%. Nos ensaios foram avaliados os seguintes parâmetros significativos: o diâmetro de partícula e a concentração da solução corante, além de avaliarmos o comportamento da cinética do processo. Na última fase, baseado nos resultados da avaliação estatística dos dois testes em banho finito e do comportamento da cinética, realizou-se o ensaio em coluna de leito fixo, considerando os parâmetros de concentração do corante e vazão, obtendo-se como resposta a cinética e isoterma de equilíbrio e a capacidade de remoção do corante.

3.6.1 Banho finito

Os testes em banho finito foram realizados no laboratório da CPRH na bancada mostrada na Figura 3.15.



Figura 3.15: Bancada de teste em banho finito.

A) Teste Preliminar I - Corante Azul Turquesa

O efluente foi preparado em laboratório segundo a metodologia descrita no item 3.4, a partir das características e composição do principal corante utilizado pelas indústrias do pólo têxtil de Toritama -PE. Foram preparadas duas soluções de concentrações diferentes, com o Corante Azul Turquesa (Solophenyl Turquesa BRLE 400% da CIBA), selecionadas de acordo com as receitas utilizadas na lavanderia industrial. Foram considerados no arranjo estatístico o nível superior e inferior, correspondendo à metade e o dobro das quantidades usadas na receita original, ou seja, 0,34g e 0,085g de corante, adicionando o cloreto de sódio nas proporções de 8,34g e 2,04g diluídos em 50mL de água.

O corante Azul Turquesa (Solophenyl) usado neste experimento apresenta como estrutura química uma metalftalocianina, conforme representado na Figura 3.16.

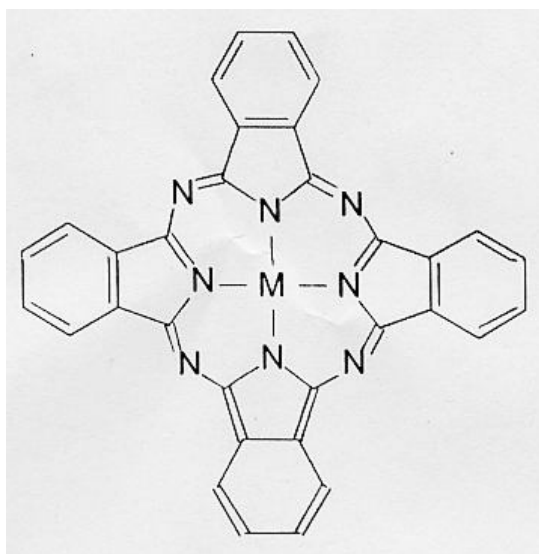


Figura 3.16: Estrutura da metalftalocianina - Fonte: UFSC (2001).

Foi utilizado um modelo experimental estatístico fatorial 2^2 com repetição conforme Tabela 3.8, para otimização do experimento. Os níveis de cor inicialmente foram medidos através de espectrofotometria a 535 nm, segundo metodologia de Clesceri *et al* (1998). A concentração do corante foi medida antes e depois da adsorção em banho finito com as

argilas, sendo os resultados expressos no parâmetro cor em mg/L de Pt/Co, conforme definido na Resolução CONAMA 357/05.

Tabela 3.8: Planejamento fatorial 2² aplicado à remoção de cor em efluentes têxteis em banho finito.

Fatores	Níveis	
	Inferior (-)	Superior (+)
1 - Corante (g)	0,085	0,340
2 - NaCl (g)	2,085	8,340

Em cada experimento foi colocado exatamente 0,2g da argila em erlenmeyer de 125mL com tampa. As amostras contendo o adsorvente e adsorvato foram submetidas a ensaios em banho finito a temperatura ambiente (25°C) durante 24h, em seguida as mesmas foram filtradas e as concentrações de cor foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV em um equipamento HACH-DR / 2000 no comprimento de onda 590nm (adsorção máxima do corante). Os ensaios foram realizados em duplicata, sem ponto central utilizando-se nos resultados as médias das leituras.

B) Teste Preliminar II - Corante Azul Marinho

Apesar dos resultados satisfatórios obtidos nos testes preliminares apresentados no Capítulo 4, a receita adotada do tingimento correspondia a da concentração inicial, sem considerar a quantidade efetiva de corante que ficava impregnada no jeans visando a avaliação do processo na pior condição de estudo.

Uma vez que nosso trabalho tem como objetivo a remoção do corante do efluente final e não da solução de tingimento, foi então simulada a concentração do efluente final após o tingimento, sendo necessário se determinar qual percentagem da solução do corante da receita industrial utilizada ficava retida no jeans e qual era o remanescente que permanecia no efluente final. Para isso foram coletadas duas amostras da solução, a primeira antes do processo de tingimento e a segunda após a conclusão do processo e submetidas a análise para determinação da concentração do corante, através da medição do

parâmetro absorvência. Os resultados de análises demonstraram que cerca de 70% da solução do corante ficava retida no jeans e os 30% efetivamente ficavam remanescentes no efluente final. Por outro lado o corante original, no caso o azul turquesa da CIBA utilizado no teste de banho finito em 2002, foi substituído nas lavanderias da região por um corante similar o azul marinho da mesma família do anterior e com estrutura química bastante similar. Esse corante atualmente vem sendo empregado pelas lavanderias de Toritama, o que tornou necessário repetir os testes considerando o novo corante e a nova concentração, porém aplicando a mesma metodologia.

Baseado nos resultados definiu-se a concentração da solução do efluente final, ou seja, utilizando 30% das quantidades da receita industrial, conforme o seguinte procedimento de preparação:

1. Pesagem de 0,75g do corante azul marinho e 11,25g de sal;
2. Em um béquer de 500 mL foram adicionados às duas massas um volume de 250 mL de água;
3. A solução foi submetida à agitação até dissolução total do sal e do corante;
4. Em seguida a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, homogeneizando-se a mesma, e
5. Uma amostra de aproximadamente 10 mL dessa solução foi coletada para leitura inicial de pH e absorvência no espectrofotômetro.

Foram realizados os testes em banho finito utilizando o novo corante e com a argila calcinada, conforme planejamento estatístico apresentado nas Tabelas 3.9 e 3.10. Nos ensaios foram avaliados também o efeito do pH durante o processo de remoção do corante.

Em cada experimento foi colocado 0,2g da argila em cada erlenmeyer de 125mL. As amostras contendo o adsorvente e adsorvato foram submetidas a ensaios em banho finito a temperatura ambiente (25°C) durante 24h, em seguida as mesmas foram filtradas e as concentrações de cor foram determinadas por espectrofotometria molecular na região UV em um equipamento HACH-DR / 2000 no comprimento de onda 590nm (adsorção máxima do corante), conforme curva de calibração apresentada na Figura 3.17.

Tabela 3.9: Fatores e níveis aplicados ao planejamento estatístico.

FATORES	NÍVEIS		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
1 – Concentração do corante	10%	30%	50%
2 - Diâmetro da partícula (mm)	0,85	1,02	1,19

Tabela 3.10: Planejamento fatorial 2^2 aplicado ao ensaio de banho finito.

ENSAIOS	VARIÁVEIS	
	Concentração	Diâmetro
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

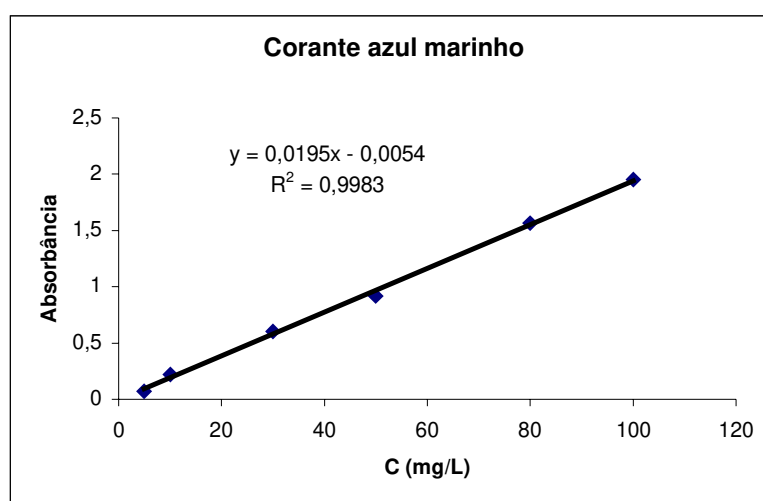


Figura 3.17: Curva de calibração corante azul marinho.

3.6.2 Leito Fixo

Baseado nos resultados obtidos no banho finito foi projetado e construído um modelo de bancada de coluna de leito fixo, conforme Figuras 3.18 e 3.19.

O sistema em leito fixo era constituído de uma coluna de acrílico com dimensões de 12 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro. Para bombeamento da solução utilizou-se duas bombas, sendo uma do tipo peristáltica Masterflex L/S modelo número 7524-40, com mangueira de silicone (Masterflex tamanho 14 - diâmetro interno:1,6 mm) para altas vazões e, para vazões mais baixas usou-se uma bomba modelo Perimax 12.

Os ensaios foram realizados considerando o planejamento experimental estatístico fatorial 2^2 com ponto central conforme Tabela 3.11, cujas variáveis analisadas foram a vazão e a concentração da solução, fixando o diâmetro da partícula de acordo com os testes fluidodinâmicos.

Tabela 3.11: Planejamento experimental para o leito fixo

Fatores	Níveis		
	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
1 – Vazão (mL/min)	1	2	3
2 – Concentração do corante (%)	10	30	50

Os testes fluidodinâmicos foram realizados por Santos (2005) dentro do grupo de pesquisa na UNICAMP. O leito era instrumentado com um manômetro em U para medir a queda de pressão no leito para cada vazão estipulada. Desta forma, através de um gráfico ΔP vs Q (vazão) foi possível avaliar o comportamento fluidodinâmico, cujos resultados mostraram que para vazões até 15 mL/min era mantida uma boa linearidade ($r^2 = 0,9974$) entre a vazão e queda de pressão no leito correspondendo a região linear de Darcy, para vazões mais elevadas ocorreu um desvio apreciável em relação à Lei de Darcy que estabelece uma proporcionalidade entre $\Delta P/L$ e Q/A . Com isso, definiu-se 3mL/min como vazão máxima para esse estudo, considerando ser essa uma condição fluidodinâmica adequada para transferência de massa e com menor consumo de energia para o bombeamento da solução.

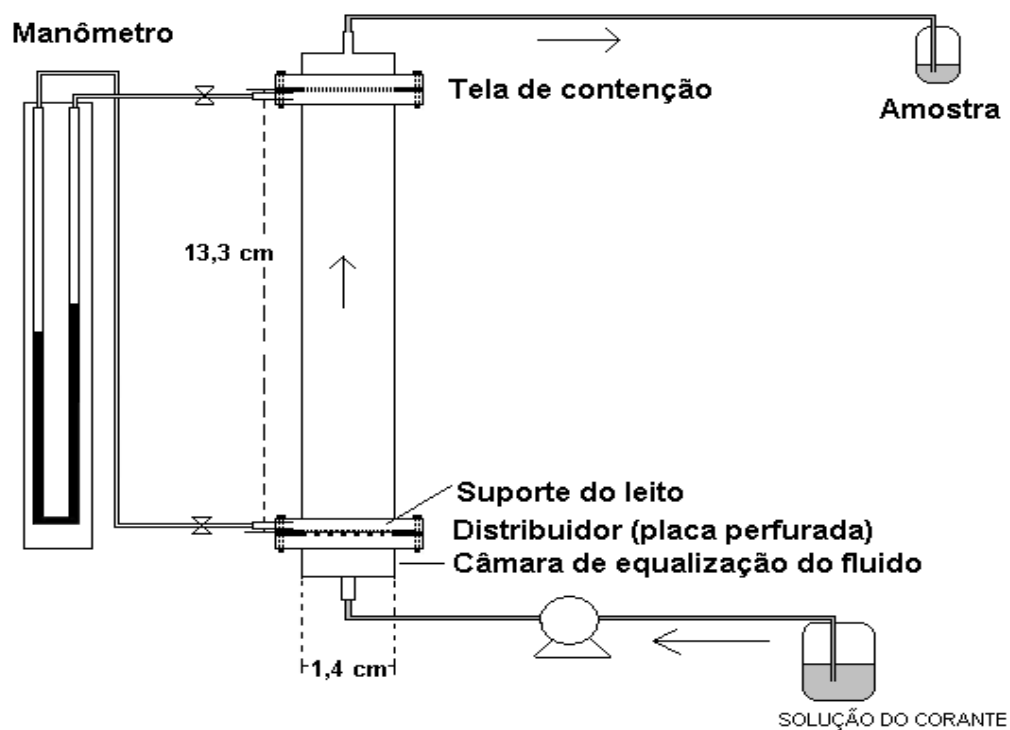


Figura 3.18: Modelo esquemático de bancada da coluna de leito fixo.



Figura 3.19: Visão do modelo de bancada.

Procedimento experimental nos ensaios do leito

1. Pesagem da massa de argila, suficiente para preenchimento total da coluna na forma compactada (aproximadamente 30 g);
2. Preparação de 1000 mL da solução corante;
3. Estabelecimento da vazão de estudo para bombeamento da solução;
4. Coletou-se aproximadamente 1mL da solução durante 1min, sem intervalos de tempo de coleta de uma amostra para outra durante os primeiros 30min, totalizando 10 coleta. A partir deste ponto até completar 60 minutos, coletou-se 1mL da amostra durante 1 min com intervalo de coleta de uma amostra para outra de 2min. Até completar 90 min coletou-se 1mL da amostra com intervalo de coleta de 15min, a partir deste ponto até o final do ensaio coletou-se 1mL da amostra durante 1min, com intervalo de 30 min de uma coleta para outra;
5. Todas as amostras foram filtradas antes das leituras;
6. Para cada volume coletado, cerca de 1mL, foram realizadas diluições compatíveis com o volume necessário para leitura do espectrofotômetro;
7. Após a conclusão do ensaio foi procedida a leitura de Absorbância das amostras.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados experimentais e de ajuste de modelos, além da avaliação dos parâmetros significativos relativos ao processo de remoção.

4.1. Resultados Preliminares: banho finito

Foram realizados ensaios de banho finito em duas etapas, a primeira com o objetivo de avaliar o comportamento das argilas “in natura”, ativada quimicamente e calcinada e a segunda em função dos resultados obtidos foram realizados ensaios em coluna de leito fixo com argilas “in natura” e calcinada.

4.1.1. Ensaio com argilas “in natura” e quimicamente ativada

Os resultados obtidos em banho finito demonstraram que o processo de adsorção em argila é tecnicamente viável para remoção de cor em efluentes de indústria têxtil, conforme apresentado nas Tabelas 4.1 a 4.3 e Figuras 4.1 e 4.2, onde são mostrados os efeitos, os valores finais das remoções de cor e os efeitos padronizados dos parâmetros em estudo, para argilas na condição “in natura” e quimicamente ativada, segundo o planejamento estatístico apresentado na Tabela 3.9.

Tabela 4.1: Resultados do processo de remoção de cor para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2^2 em duplicata.

Ensaio	Corante (g)	NaCl (g)	% REMOÇÃO	
			In natura	Ativada
1	-	-	91,18	87.84
2	+	-	80.16	81.70
3	-	+	97.67	97.98
4	+	+	99.37	99.35

Tabela 4.2: Estimativa dos coeficientes para remoção de cor utilizando argila “in natura”.

Fator	Coeficientes	Erro padrão do coeficiente	Intervalos de confiança	
			-95 %	+95 %
Média	92.10*	0.15*	91.68*	92.51*
Corante (1)	-2.33*	0.15*	-2.74*	-1.91*
NaCl (2)	6.43*	0.15*	6.00*	6.84*
Interação de 1 c/ 2	3.18*	0.15*	2.76*	3.60*

- Efeitos significativos ($p < 0,05$)

Tabela 4.3: Estimativa dos coeficientes para remoção de cor utilizando argila ativada quimicamente.

Fator	Coeficiente	Erro padrão do coeficiente	Intervalos de confiança	
			-95 %	+95 %
Média	91.72*	0.36*	90.71*	92.73*
Corante (1)	-1.19*	0.36*	-2.21*	-0.18*
NaCl (2)	6.95*	0.36*	5.93*	7.96*
Interação de 1 c/ 2	1.88*	0.36*	0.86*	2.89*

* Efeitos significativos ($p < 0,05$)

Pelos resultados obtidos verifica-se que o adsorvente utilizado, no caso a argila, demonstrou alta capacidade de remoção de cor, nas condições do ensaio, tendo atingido eficiência máxima de 99,37% de remoção para ambas as condições das argilas, conforme Tabela 4.1, demonstrando assim que a ativação química do adsorvente não apresentou benefícios significativos para este processo.

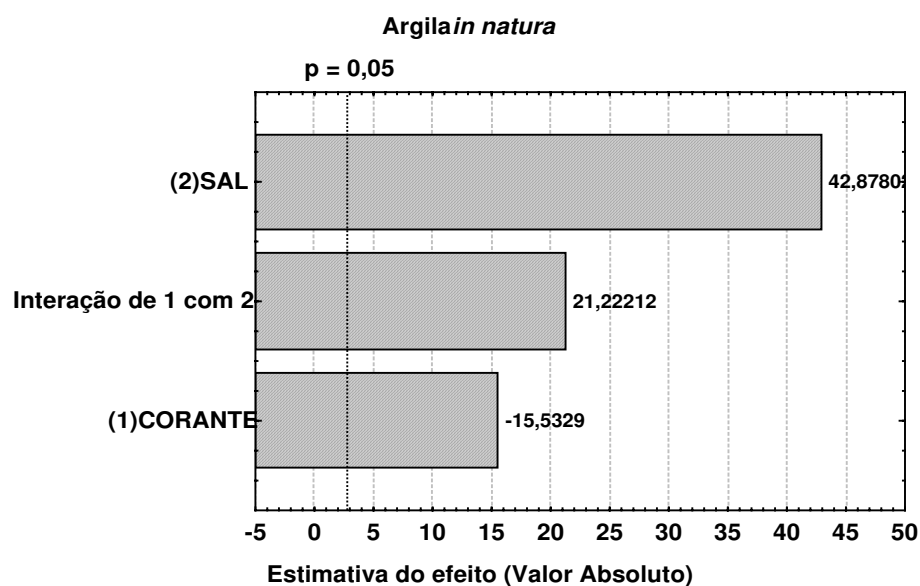


Figura 4.1: Carta de efeitos padronizados para o processo de remoção com argila in natura.

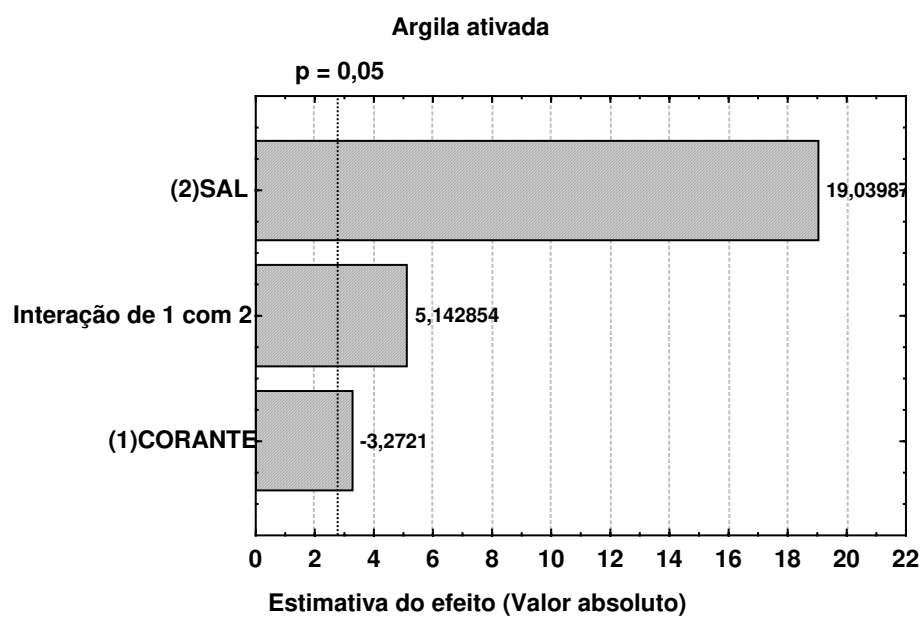


Figura 4.2: Carta de efeitos padronizados para o processo de remoção com argila ativada quimicamente.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam resultados experimentais relativos ao comportamento do pH e da remoção de cor. Os resultados demonstraram comportamentos diferenciados do pH em relação a remoção de cor utilizando as argilas na forma “in natura” e ativada. Observa-se que no caso da argila ativada a remoção ocorreu de uma forma mais rápida, verificando-se que o processo transcorreu em aproximadamente 20 min.. Nos primeiros instantes de contato com o adsorvente, observa-se também uma queda mais acentuada de pH e da cor, sendo essa tendência atenuada a partir de 20 min. onde ocorre um ligeiro aumento do pH, embora o processo de remoção da cor continue a se desenvolver. Segundo Silva (2005) isso se dá em função de que alguns sólidos adsorventes ou catalíticos possuem acidez superficial identificada pela presença de sítios ativos ácidos. Inerentes às interações fluído-sólido estes apresentam variadas intensidade relacionada à adsorção de diferentes componentes de fases fluidas em contato com o sólido. A ativação ácida, portanto colaborou para um aumento desses sítios ácidos, os quais conseqüentemente aceleraram o processo de adsorção do material. No caso da argila “in natura”, observou-se que o pH acompanhou o comportamento da remoção de cor, porém de forma mais lenta em relação a primeiro, até aproximadamente 7 (sete) horas.

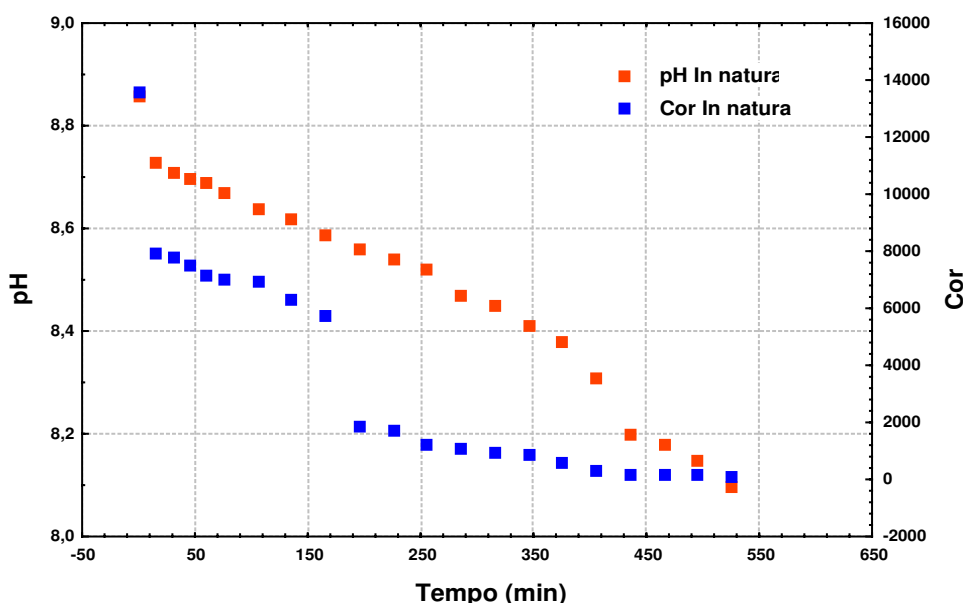


Figura 4.3: Evolução do comportamento do pH e Cor em relação ao tempo utilizando como adsorvente a argila “in natura”.

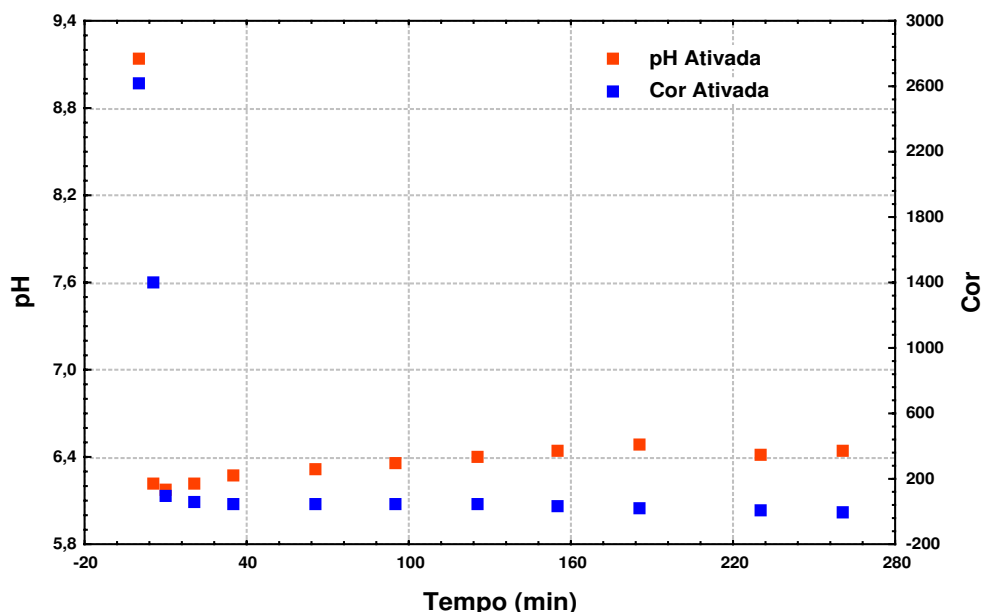


Figura 4.4: Evolução do comportamento do pH e Cor em relação ao tempo utilizando como adsorvente a argila ativada.

A análise estatística demonstrou que não houve diferença significativa entre as duas formas de argilas, permitindo afirmar que em termos de utilização em escala industrial, pode-se tornar bastante atraente economicamente, o seu uso na forma “in natura”.

Contudo, quando submetida a agitação e movimentações intensas, observou-se a baixa resistência na estrutura física da argila, o que poderia inviabilizar seu uso em leito fixo, com isso verificou-se a necessidade de se efetuar a sua ativação através da calcinação, conforme metodologia e resultados de testes apresentados no Capítulo 3. Desta forma, foram realizados ensaios de adsorção em banho finito utilizando a argila “in natura” e calcinada a 300°C e 500°C e com diâmetros distintos.

4.1.2. Ensaio com argila “in natura” e calcinada.

Os resultados da percentagem de remoção de corante pelas argilas na sua forma “in natura” e calcinada a 300°C e 500°C foram obtidos em banho finito considerando a condição

de saída do efluente com 30% da concentração inicial do processo de tingimento. Verifica-se que a argila “in natura” possui uma maior percentagem de remoção (71,17%) do que as argilas ativadas termicamente (52,25% e 54,75%, respectivamente calcinadas a 300°C e 500°C), conforme Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados do processo de remoção de cor para os efluentes, conforme planejamento fatorial 2^2 com ponto central, apresentado na Tabela 3.10.

Ensaio	Concentração do corante (%)	Diâmetro da partícula (mesh)	% REMOÇÃO		
			“in natura”	Calcinada (300°C)	Calcinada (500°C)
1	-	-	71,17	52,25	54,75
2	+	-	46,64	41,96	32,53
3	-	+	58,67	52,25	57,17
4	+	+	46,64	44,10	35,37
5	0	0	41,17	45,81	44,34
6	0	0	45,81	46,97	47,24
7	0	0	45,41	45,53	45,65

A análise estatística realizada através do programa “Statística versão 6”, conforme Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, demonstrou que houve efeito estatístico significativo da concentração do corante na capacidade de remoção das argilas, verificando-se que a variação da concentração do corante interfere na percentagem de remoção da argila tanto na sua forma “in natura” como calcinada. Isso aponta para uma necessidade de intervenção no controle do processo de tingimento para que haja uma otimização da aplicação do corante no jeans e uma conseqüente diminuição de sua concentração no efluente final, aumentando assim a eficiência de remoção através do processo de adsorção. A análise também demonstrou que não houve efeito estatístico significativo para o parâmetro diâmetro da partícula na faixa analisada e nem para a sua interação com a concentração, indicando que, neste caso de estudo, o diâmetro não interfere na percentagem de remoção do corante pela argila no processo de adsorção em banho finito.

Tabela 4.5: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita “in natura” em banho finito com planejamento fatorial 2^2 e ponto central.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALO DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	50,79*	0,97*	46,61*	54,97*
1. Concentração	-18,28*	2,57*	-29,34*	-7,22*
2. Diâmetro	-6,25	2,57	-17,31	4,81
3. Interação 1 x 2	6,25	2,57	-4,81	17,31

*efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$).

Tabela 4.6: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita **calcificada a 300°C** em banho finito com planejamento fatorial 2^2 e ponto central.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALO DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	46,98*	0,29*	45,74*	48,22*
1. Concentração	-9,22*	0,76*	-12,50*	-5,93*
2. Diâmetro	1,07	0,76	-2,22	4,35
3. Interação 1 x 2	1,07	0,76	-2,22	4,35

*efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$).

Tabela 4.7: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção de corante com argila esmectita **calcificada a 500°C** em banho finito com planejamento fatorial 2^2 e ponto central.

FATOR	EFEITO	ERRO PADRÃO DO EFEITO	INTERVALO DE CONFIANÇA	
			-95%	+95%
Média	44,78*	0,91*	41,88*	47,68*
1. Concentração	-22,01*	2,58*	-30,21*	-13,81*
2. Diâmetro	2,63	2,58	-5,57	10,83
3. Interação 1 x 2	0,21	2,58	-7,99	0,10

*efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$).

As superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7, demonstram de forma mais clara o efeito da concentração na capacidade de remoção das argilas tanto na forma “in natura” como calcinadas, ou seja quando a concentração do corante no efluente final aumenta a capacidade de remoção da argila diminui. Essas figuras também demonstram que a capacidade de remoção da argila “in natura” é menos prejudicada com o aumento da concentração do corante quando comparada com as calcinadas, por outro lado quando se compara as calcinadas entre si, observa-se que embora a argila calcinada a 500°C apresente melhor capacidade de remoção, a argila a 300°C tem um melhor comportamento frente ao aumento da concentração do corante.

Em função dos resultados em banho finito para argila calcinada a 300°C e a 500°C, observa-se que a utilização da temperatura de calcinação de 300°C leva a uma economia de energia, sem grandes perdas da percentagem de remoção, considerando-se ainda que essa etapa poderá ser feita a partir do aproveitamento da sobra de energia térmica da caldeira utilizada no processo de tingimento. Baraúna (1991) obteve que temperaturas acima de 500°C, as argilas perdem hidroxila da sua estrutura, alterando a sua capacidade de troca.

A partir destes resultados foram realizados os ensaios em coluna de leito fixo. Os parâmetros operacionais foram selecionados considerando-se: maior simplicidade de controle operacional e de processo, principalmente da concentração final do corante.

In natura

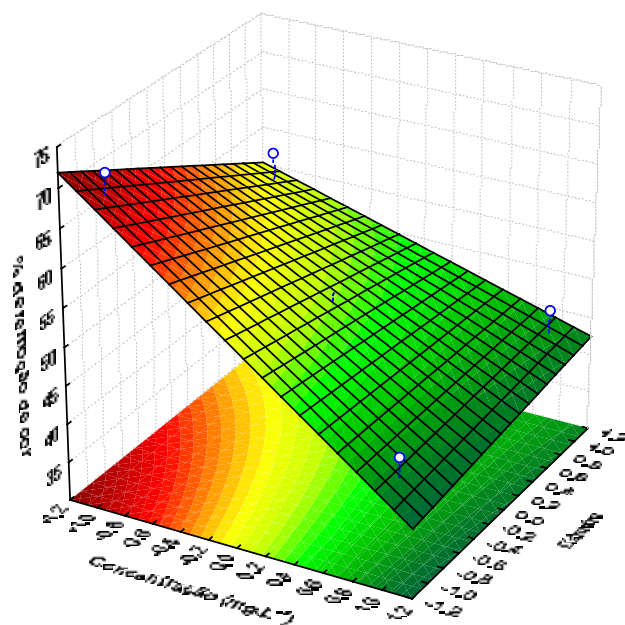


Figura 4.5: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita “in natura”

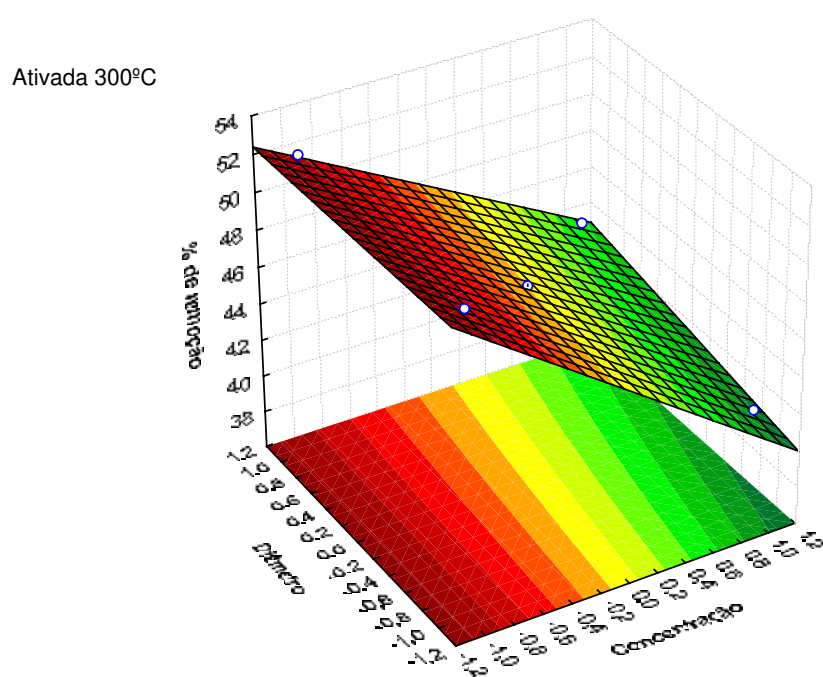


Figura 4.6: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita ativada a 300°C.

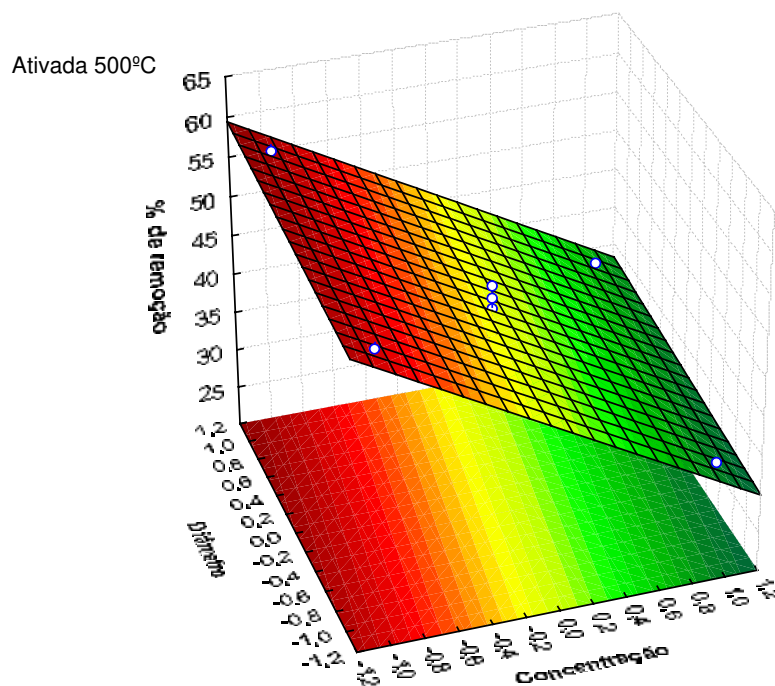


Figura 4.7: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em banho finito pela argila esmectita ativada a 500°C.

4.1.3 Isoterma de adsorção

A Tabela 4.8 representa os resultados obtidos com corante solophenyl azul marinho para a isoterma de adsorção, onde C_0 corresponde a concentração inicial do corante medida, C_e (mg/L) é a concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e Q_e (mg/g) a capacidade de adsorção do corante, ou seja, a concentração de corante na fase sólida.

A partir dos resultados foi traçada a isoterma de adsorção, Figura 4.8, para massa de 0,2g de argila esmectita calcinada a 300°C, visto ser esta a melhor condição do processo desenvolvido em banho finito. O formato da curva de isoterma de adsorção da Figura 4.8 evidencia que a argila apresenta comportamento favorável ao processo de adsorção de acordo com a Figura 2.7.

Tabela 4.8: Concentrações de equilíbrio e capacidade de adsorção do corante Solophenyl azul marinho obtidas com a isoterma de adsorção do corante pela argila esmectita.

C_0 (mg/L)	Q_e (mg/g)	C_e (mg/L)
254,46	43,52	80,20
472,60	85,59	130,20
739,18	103,22	326,32
1010,60	139,65	452,00
1295,80	152,66	685,20

A partir dos resultados foi traçada a isoterma de adsorção, Figura 4.8, para massa de 0,2g de argila esmectita calcinada a 300°C, visto ser esta a melhor condição do processo desenvolvido em banho finito. O formato da curva de isoterma de adsorção da Figura 4.8 evidencia que a argila apresenta comportamento favorável ao processo de adsorção de acordo com a Figura 2.2.

A isoterma da Figura 4.8 foi ajustada pelos modelos de Langmuir e de Freundlich, conforme as Equações 4.1 e 4.3, e seus modelos linearizados, Equações 4.2 e 4.4, respectivamente.

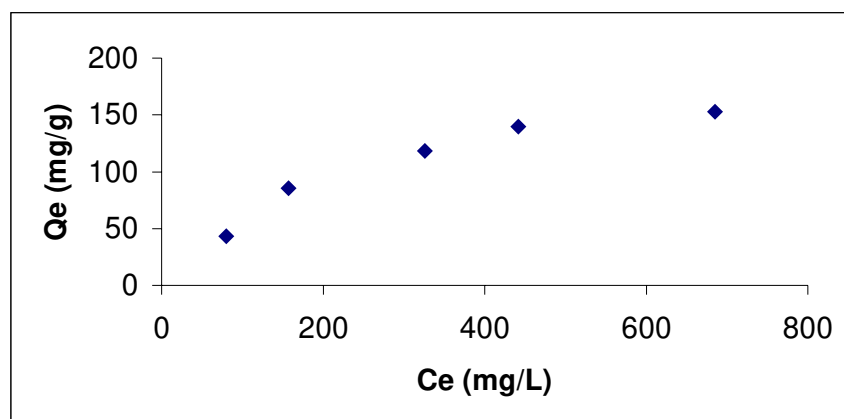


Figura 4.8: Isoterma de adsorção do corante solophenyl azul marinho, massa de 0,2g de argila esmectita calcinada a 300°C.

Equação de Langmuir:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot \kappa \cdot C_e}{1 + \kappa \cdot C_e} \quad (4.1)$$

Em que:

Q_e = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g);

Q_m = Capacidade máxima de adsorção (mg/g);

K = Constante de Langmuir;

C_e = Concentração no equilíbrio (mg/L).

Equação de Langmuir Linearizada: $Y = ax + b$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot K} C_e + \frac{1}{Q_m} \quad (4.2)$$

Sendo:

$$a = \frac{1}{Q_m \cdot K} C_e$$

$$b = \frac{1}{Q_m}$$

Equação de Freundlich:

$$Q_e = k'_F C_e^n \quad (4.3)$$

Em que:

k'_F = é a constante que depende da temperatura e da área superficial específica do adsorvente;

n = uma constante função da temperatura e sempre maior que 1,0;

Q_e = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g);

C_e = concentração residual do soluto na solução em equilíbrio com Q_e (mg/L).

Equação de Freundlich linearizada: $Y = ax + b$

$$\text{Log } Q_e = \text{Log } K_F + n \text{ Log } C_e \quad (4.4)$$

Sendo:

$$a = n$$

$$b = \text{Log } K'_F$$

Os resultados dos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich estão representados pelas Figuras 4.9 e 4.10 na forma $Y = ax + b$, são apresentados ainda os coeficientes de correlações R^2 para os dois modelos.

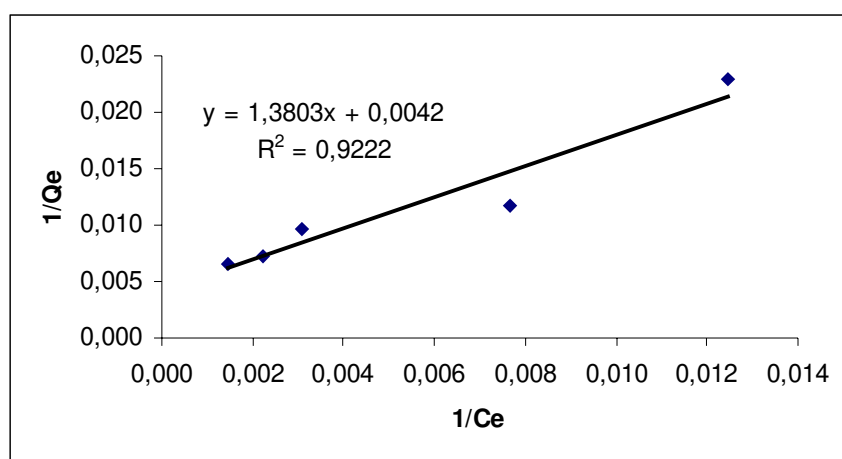


Figura 4.9: Linearização da isoterma de adsorção do corante Solophenyl azul marinho pela argila esmectita calcinada a 300° C segundo o modelo de Langmuir.

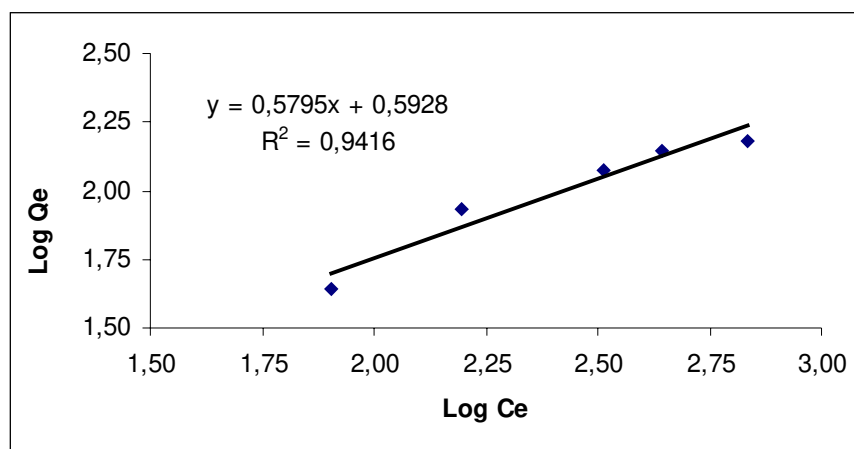


Figura 4.10: Linearização da isoterma de adsorção do corante Solophenyl azul marinho pela argila esmectita calcinada a 300° C segundo o modelo de Freundlich.

Pela linearização da isoterma segundo o modelo de Langmuir, Equação 4.2, obteve-se a capacidade de remoção máxima (Q_m) de 238,10 mg de corante / g argila e a constante de Langmuir (K) de $3,04 \times 10^{-3}$. Enquanto o modelo de Freundlich, Equação 4.3, obteve-se Q igual a 172,44 mg de corante / g argila, a constante (n) de 0,5795 e a constante (K'_F) de 3,92.

A partir dos valores dos coeficientes de correlação, R^2 , verifica-se que a isoterma de Freundlich apresenta-se mais adequada à reação de adsorção do corante solophenyl pela argila esmectita. A Tabela 4.9 apresenta os resultados dos parâmetros das linearizações das isotermas para ambos os modelos.

TABELA 4.9: Coeficientes obtidos nas linearizações da isoterma de adsorção do corante solophenyl.

<i>Coeficientes</i>	<i>Dados obtidos</i>
Langmuir	
Kd	$3,04 \times 10^{-3}$
Qmáx(mg/g)	238,10
R^2 (%)	92,22
Freundlich	
n	0,5795
K_F	3,92
Qmáx (mg/g)	172,44
R^2 (%)	94,16

Baseado no modelo de Freundlich pode-se representar a emoção no equilíbrio do corante solophenyl pela argila esmectita através da Equação empírica 4.4. A partir desta equação é possível reproduzir os dados experimentais e prever a isoterma pelo modelo de Freundlich, conforme apresentado na Figura 4.11.

$$Q_e = 3,92 * C_e^{0,5795} \quad (4.5)$$

4.2. Resultados em Leito Fixo

Baseado nos resultados obtidos em banho finito foram realizados os ensaios em coluna de leito fixo seguindo o planejamento estatístico definido na Tabela 3.12 e utilizando as melhores condições determinadas nos ensaios preliminares, ou seja, utilizando a argila calcinada a 300°C com diâmetro médio da partícula de 1,02 mm.

4.2.1 Testes Preliminares

Para avaliação preliminar da capacidade de remoção da argila foi realizado um teste com a coluna, sendo preparada em laboratório uma solução do corante Solophenyl azul marinho, simulando as características do efluente final gerado nas lavanderias industriais em Toritama – PE, a partir de 0,75g do corante e 11,25g de cloreto de sódio diluídos em 1000ml de água. A coluna foi empacotada com 26 g da argila calcinada a 500°C com faixa de diâmetro entre $0,85\text{mm} \leq d \leq 1,19\text{mm}$ e a vazão utilizada foi de 1mL/min. A amostragem do efluente após o escoamento no leito foi feita em intervalos de 1 a 181 minutos.

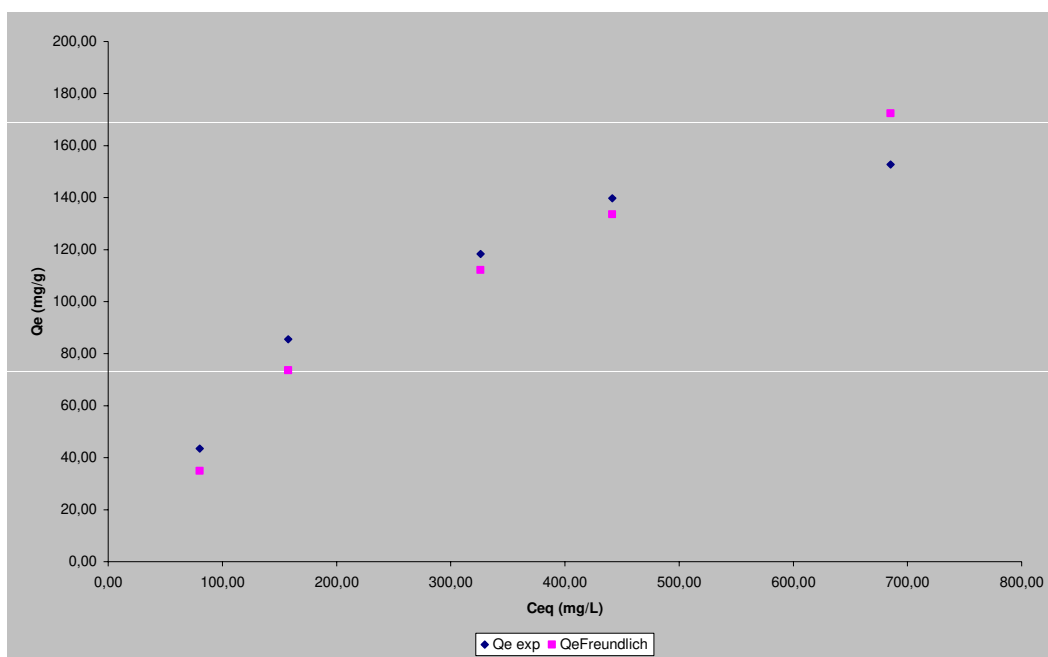


Figura 4.11: Dados experimentais das isoterms modelado por Freundlich.

As amostras coletadas foram submetidas a leituras de pH e absorvância, cujos resultados encontram-se na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Resultados preliminares de pH e concentração de corante.

t (min)	Amostra	pH	Absorvância	C _f (mg corante / L de solução)
---	solução	9,27	11*1,402	0,2953
0	1° sair	7,46	0,157	-0,0023
1,5	2	7,58	0,27	-0,0001
22	3	8,05	6*,0351	0,0357
34	4	8,34	6*0,566	0,0608
46	5	8,39	6*0,593	0,0640
61	6	8,38	6*0,661	0,0719
81	7	8,71	11*0,574	0,1177
101	8	8,70	11*0,614	0,1263
141	9	8,74	11*0,678	0,1400
181	10	8,80	11*0,740	0,1533

Comparando os resultados de pH da solução de corante com a concentração inicial alimentada e a da primeira amostra que sai do leito verifica-se no processo de remoção que ocorre uma pequena oscilação de pH nas duas primeiras amostras, mantendo-se praticamente constante e na faixa adequada para remoção ao longo do processo e para a estabilidade do adsorvente, que deverá situar-se entre 8 e 9.

A partir dos valores de pH obtidos pôde-se efetuar o estudo cinético do pH no processo de adsorção, como mostra a Figura 4.12. Observa-se que o processo de remoção do corante se deu até 180 minutos, ocorrendo a partir desse intervalo uma tendência de estabilização do pH.

Os valores de concentração de corante presente nas amostras coletadas foram calculados a partir da Equação 4.6, obtida da calibração com solução padrão no equipamento de análise, através de estudos em banho finito realizados anteriormente. Os valores de concentração (y) são funções dos valores de absorbância (x), lidas no equipamento.

$$y = 0,0195x - 0,0054 \quad (4.6)$$

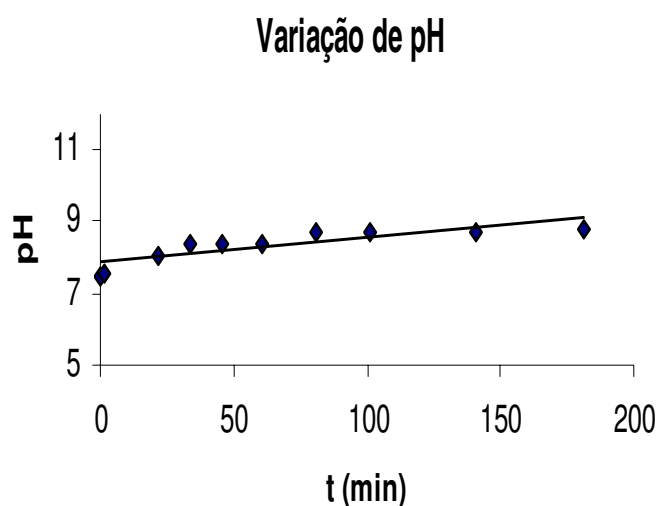


Figura 4.12: Comportamento do pH.

A partir dos dados experimentais, apresentados na Tabela 4.11 foram obtidos os valores da eficiência de remoção (ϵ) através da Equação 4.7. A Figura 4.13 apresenta o comportamento cinético de remoção do corante.

Tabela 4.11: Eficiência de remoção do corante.

t (min)	Amostra	Concentração (mg corante / L de solução)	ϵ (%)
---	Solução (Ci)	0,2953	---
0	1° sair	-0,0023	100
1,5	2	-0,0001	99,99
22	3	0,0357	87,91
34	4	0,0608	79,41
46	5	0,0640	78,33
61	6	0,0719	75,65
81	7	0,1177	60,14
101	8	0,1263	57,23
141	9	0,1400	52,59
181	10	0,1533	48,09

$$\epsilon = \frac{(C_i - C_f) \times 100}{C_i} \quad (4.7)$$

Verificou-se que, nesta condição de operação o esgotamento do leito não foi ainda atingido, demonstrando a viabilidade do uso do adsorvente para remoção de cor.

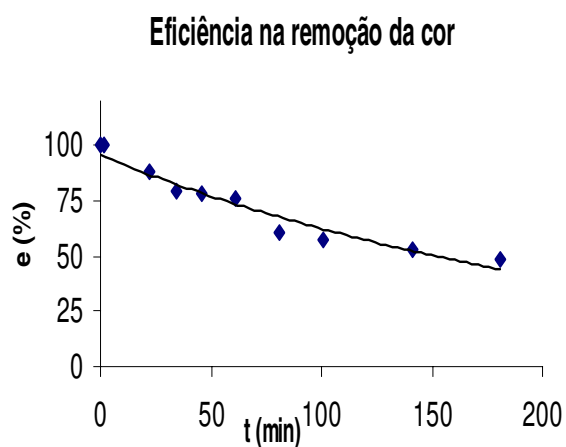


Figura 4.13: Eficiência do processo de remoção do corante.

Os resultados preliminares são significativos e demonstram a grande capacidade de remoção de corante do processo de adsorção utilizado. A primeira amostra coletada após passagem pela coluna, conforme Figura 4.14, demonstra visualmente que o processo é viável para remoção do corante.



Figura 4.14: Visão da coloração da amostra antes e após a primeira percolação no leito de argila.

4.2.2. Ensaios de adsorção - curvas de ruptura

As Figuras 4.15 a 4.20 apresentam as curvas de ruptura da remoção do corante para a argila calcinada a 300°C, segundo as condições de operações definidas no planejamento experimental das Tabelas 3.12 e 3.13.

O ponto de ruptura corresponde à condição onde a zona de transferência de massa atinge o topo do leito e o adsorbato não pode ser adsorvido pelo sólido, o qual na prática ocorre quando a concentração da solução de saída da coluna atinge 5% da concentração inicial, isto é $C = 0,05C_0$.

Analisando as curvas de ruptura observa-se que em todos os ensaios, o tempo de saturação que corresponde ao tempo para qual o valor da razão C/C_0 seja superior a 0,975 não foi atingido. No entanto, pode-se observar na Figura 4.16, que se atingiu a uma relação de 0,8 (curva de ruptura para uma solução do corante 10% numa vazão de 3,0 ml/min).

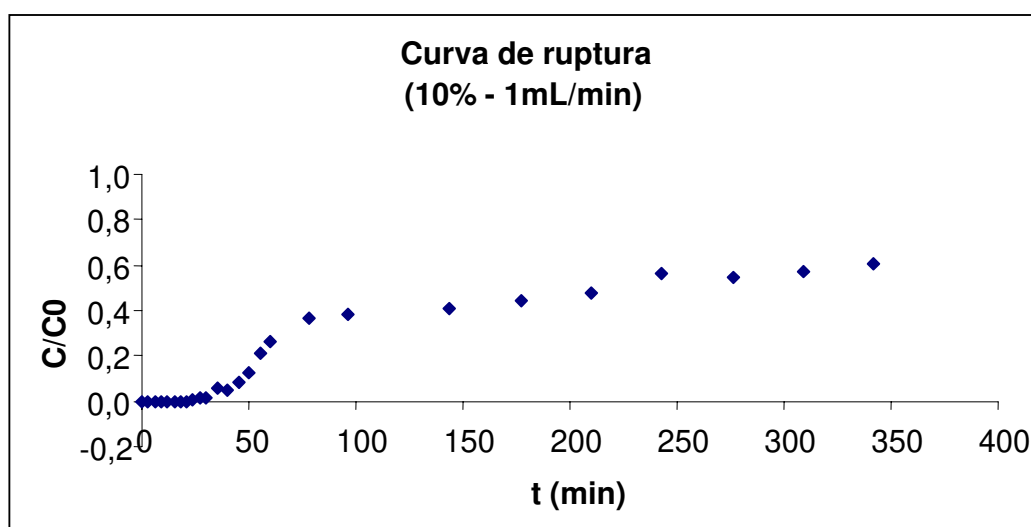


Figura 4.15: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na concentração de 10% (253,14mg/L) e vazão de 1mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.

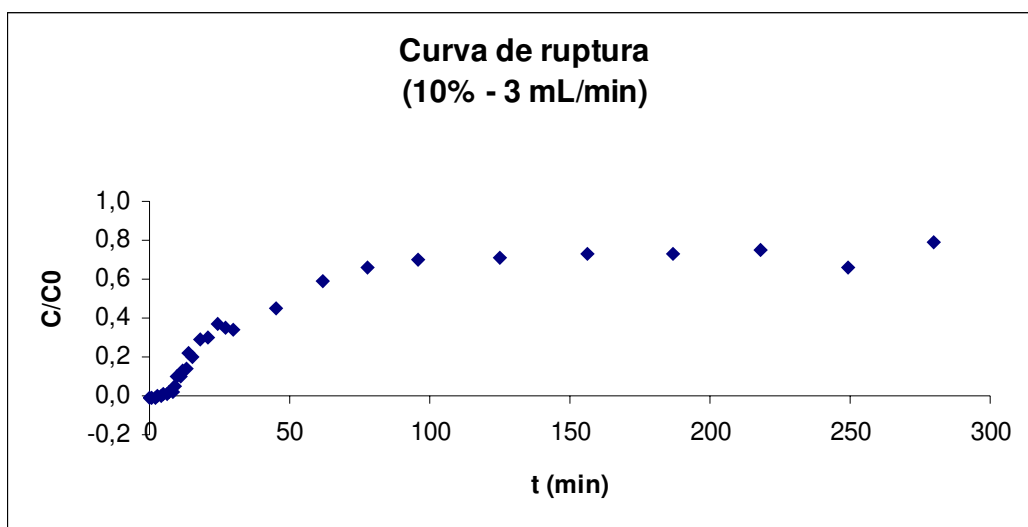


Figura 4.16: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na concentração de 10% (253,14mg/L) e vazão de 3mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.

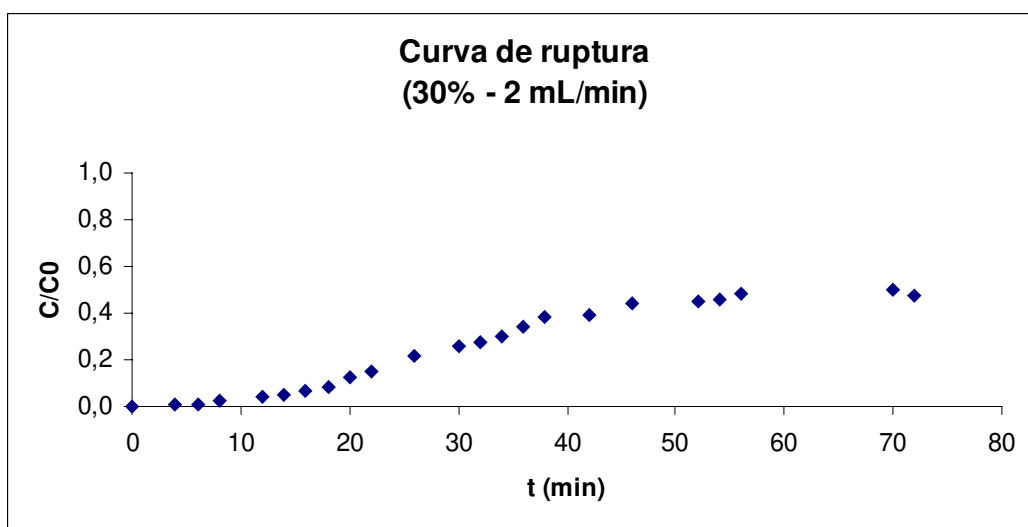


Figura 4.18: Curva de ruptura da remoção do corante Solophenyl Azul Marinho na concentração de 30% (739,18 mg/L) e vazão de 2mL/min. (ponto central), utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.

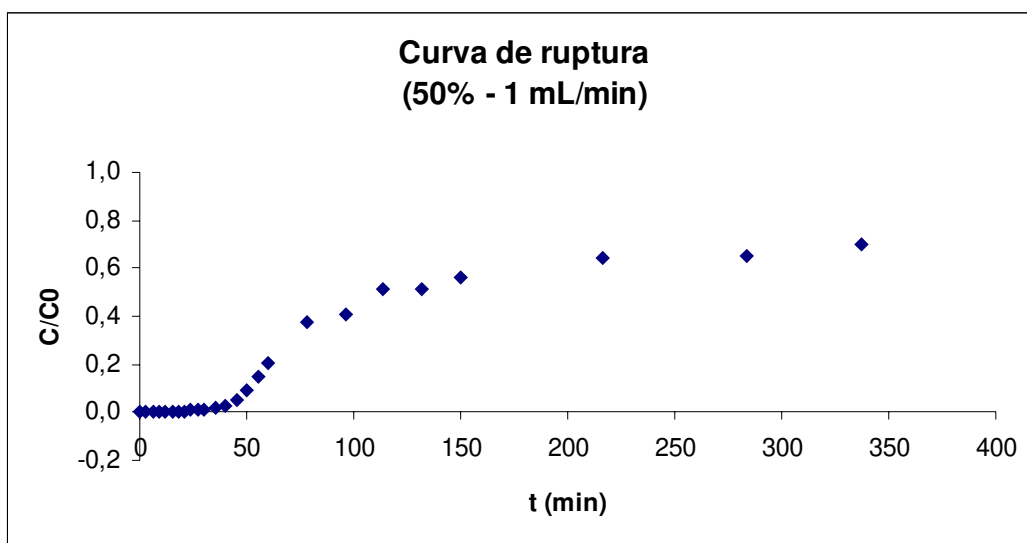


Figura 4.19: Curva de ruptura da remoção de corante para concentração de 50% (1349,81 mg/L) e vazão de 1mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.

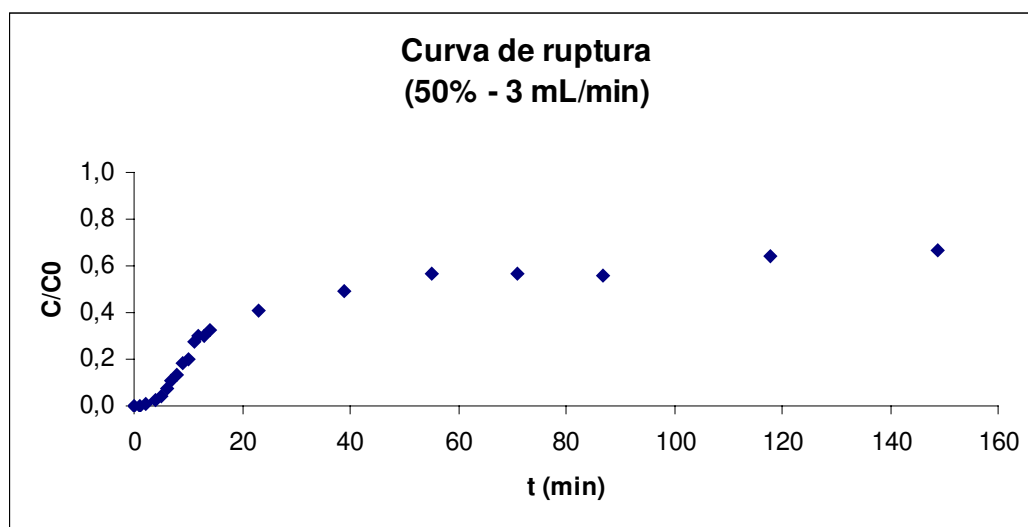


Figura 4.20: Curva de ruptura da remoção de corante para concentração de 50% (1349,81 mg/L) e vazão de 3mL/min, utilizando argila esmectita calcinada a 300°C, diâmetro médio de 1,02mm.

Neste trabalho, a remoção do corante em coluna de leito fixo apresenta comportamento cinético conforme esperado segundo a literatura (Silva, 2005), mostrando que no início do

processo, a concentração do corante na saída da coluna é praticamente nula, aumentando ao longo do tempo e tendendo a saturação total do leito.

Quando se compara o comportamento da curva onde se considera a variação da vazão numa mesma concentração, observa-se que nas menores vazões o ponto de ruptura é atingido num maior intervalo de tempo. Por outro lado esse intervalo diminui com o aumento da concentração. Estima-se, portanto que no caso de operação em escala industrial, o controle da vazão na coluna é um parâmetro operacional importante.

Considerando-se casos de descontrole do processo de tingimento com o conseqüente aumento da concentração do corante no efluente final, o ajuste dessa vazão é determinante para garantir a eficiência de remoção do leito, de forma que a qualidade final do efluente tratado possa atender aos valores de lançamento preconizados pela legislação ambiental vigente.

4.2.3. Capacidade de remoção da argila

A capacidade de remoção (Q) que expressa a quantidade em mg de corante adsorvido / g de argila foi calculada segundo a Equação 4.8.

$$Q = \frac{C_0 V}{1000m} \int_0^t (1 - C/C_0) dt \quad (4.8)$$

Em que:

Q – capacidade de adsorção (mg de corante/g de argila);

C – concentração do corante na saída da coluna (mg/L);

C₀ – concentração de alimentação do corante na coluna (mg/L);

V – vazão volumétrica da solução (mL/min);

m – massa seca do adsorvente (g).

A Equação 4.8 pode ser resolvida através de uma integração numérica utilizando o software Origin, no qual se deve construir um gráfico que relaciona o tempo (eixo “x”) e 1-C/C₀ (eixo “y”). Após plotar o gráfico utiliza-se na seqüência os comandos: “analysis,

calculus, integrate” e, através do Origin, calcula-se o valor da integral, o qual multiplicado pelas demais constantes, obtém-se o valor de “Q”.

A Tabela 4.12 apresenta os resultados da Capacidade Máxima de Adsorção da argila conforme planejamento fatorial 2^2 das Tabelas 3.11 e 3.12.

Tabela 4.12: Resultados da percentagem e capacidade de remoção de corante pela argila, conforme planejamento fatorial 2^2 com ponto central, apresentado na Tabela 3.12.

Ensaio	Concentração (%)	Vazão (mL/min)	Integral	Massa (mg)	Co (mg/L)	Q (mg/g)
1	10	1	204,79	27,34	253,14	1,90
2	50	1	176,38	28,28	1349,81	8,42
3	10	3	104,91	27,32	258,09	2,97
4	50	3	66,53	28,15	1461,94	10,36
5	30	2	55,53	27,81	739,18	2,95
6	30	2	54,82	28,81	739,18	2,81

A análise realizada através do programa “Statística versão 6”, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.13 demonstrou que houve efeito estatisticamente significativo da concentração e da vazão em relação a capacidade de adsorção (Q), para o intervalo de confiança de 95%. Quanto à interação entre a concentração e vazão, esse efeito não foi estatisticamente significativo.

Tabela 4.13: Estimativa dos efeitos para o processo de adsorção em leito fixo de corante com argila esmectita **calcínada** com planejamento fatorial 2^2 e ponto central.

	Estimativa
	Q (mg/g)
Média Global	4,90±0,05
Efeitos Principais	
Concentração	6,96±0,09*
Vazão	1,51±0,09*
Efeitos de interação	
Concentração x Vazão	0,43±0,09

- efeito estatisticamente significativo (95%)

A superfície de resposta apresentada na Figura 4.21 demonstra de forma mais clara a influência desses efeitos na capacidade de remoção (Q). Embora ambos os efeitos interfiram nessa capacidade de remoção, a concentração apresenta um efeito positivo mais acentuado do que a vazão, isso permite concluir que quando a concentração de corante na solução aumenta a capacidade de remoção da argila também aumenta, isso explicado em função das características do processo de adsorção em multicamada observado neste caso. Esse efeito permite estimar que em escala industrial nos casos de variações no processo de tingimento com um eventual aumento da concentração do corante no efluente final, o leito fixo pode suportar essas variações sem comprometer a capacidade de remoção da argila.

4.2.4. Modelagem do processo

Com o objetivo de selecionar uma função que descreva o comportamento do leito fixo da argila esmectita na adsorção do corante a partir dos dados experimentais, foi realizada uma modelagem utilizando o software Origin.6.1 (Zambon, 2003).

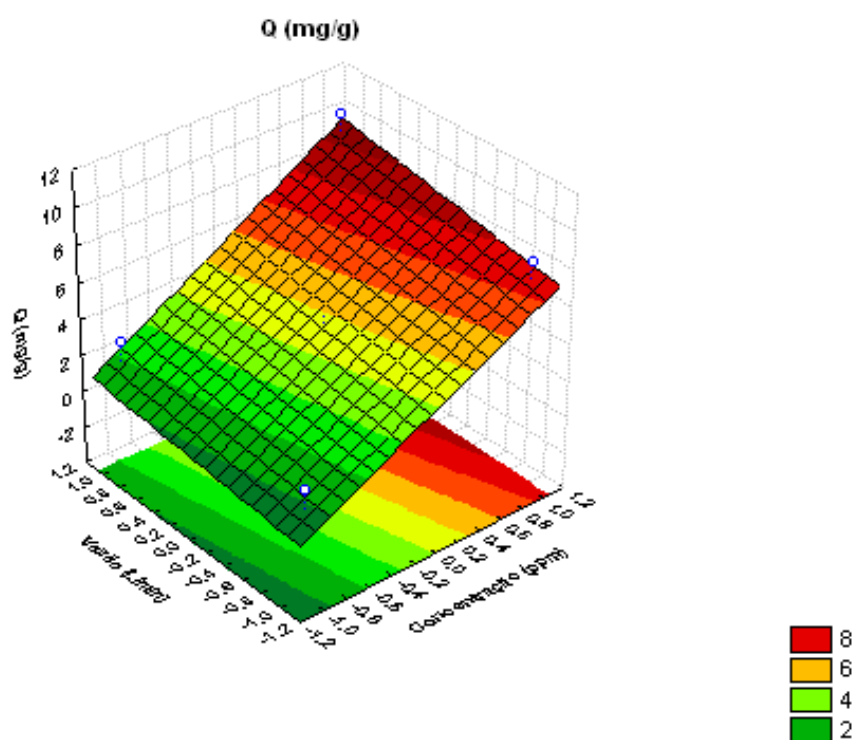


Figura 4.21: Superfície de resposta para o processo de adsorção de corante em leito fixo pela argila esmectita calcinada a 300°C.

Utilizou-se na modelagem os seis ensaios de curva de ruptura em coluna de leito fixo, descritos na Tabela 4.12. Fez-se uma curva média para experimentos de mesma vazão representadas na Figura 4.15, sendo v_1, v_2 e v_3 as vazões experimentais de 1, 2 e 3 mL/min, respectivamente, e C_1, C_2 e C_3 as utilizadas nos experimentos de 10, 30 e 50% respectivamente, cujas curvas estão representadas nas Figuras 4.22 à 4.24.

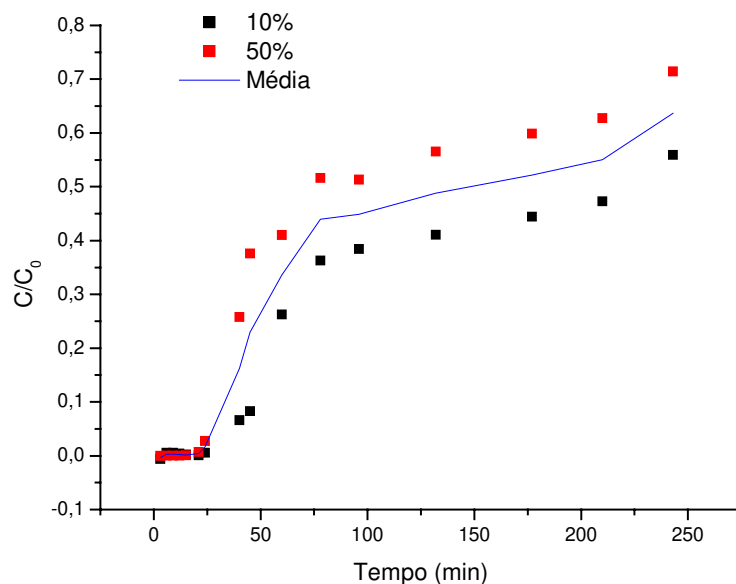


Figura 4.22: Modelagem relativa a média da vazão 1 mL/min.

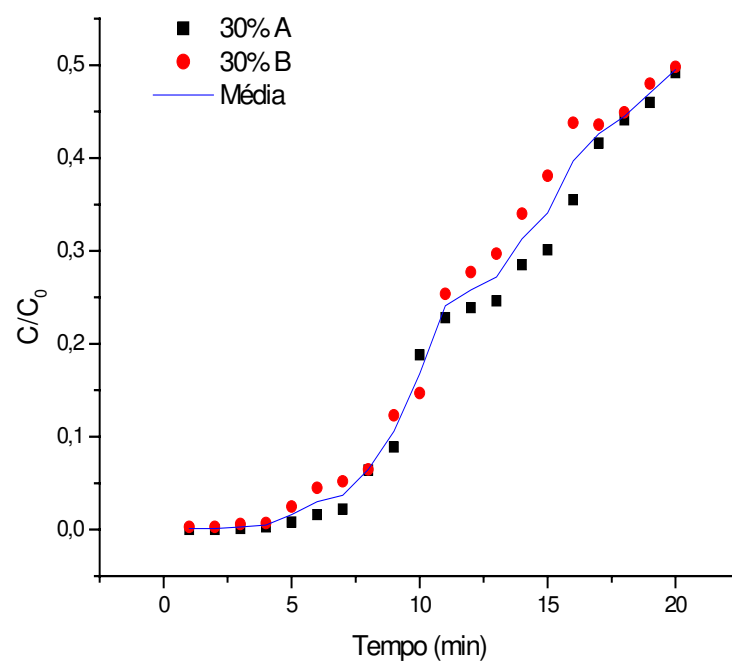


Figura 4.23: Modelagem relativa a média da vazão 2 mL/min.

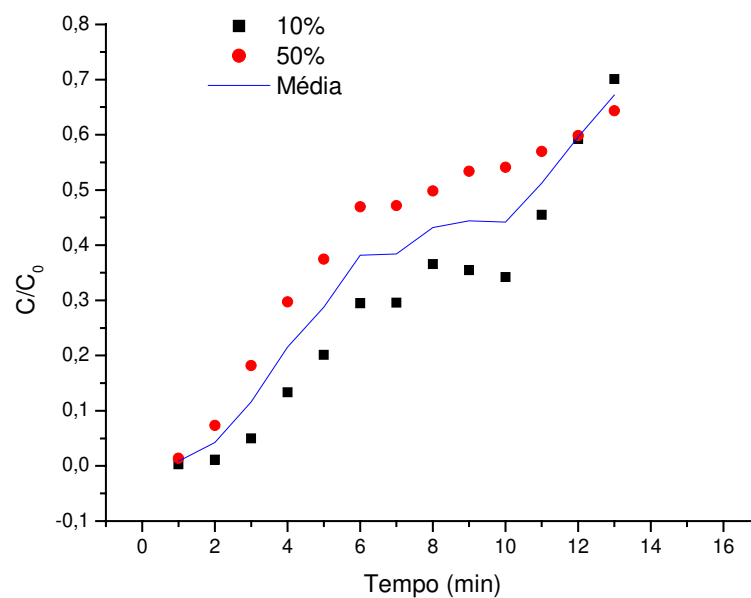


Figura 4.24: Modelagem relativa a média da vazão 3 mL/min.

Baseado nas curvas médias foi selecionada dentre todas as funções de ajuste disponíveis no software Origin 6.1, a de melhor ajuste para todos os casos de vazão. Dentre as funções duas apresentaram alto coeficiente de correlação não linear (R^2) e reproduziram bem o comportamento da curva experimental que se ajustaram muito bem às curvas experimentais, no caso, a função Hill e a função Logistic. Sendo as duas funções relativamente simples, optou-se arbitrariamente pela função Logistic, apresentada na Equação 4.9, devido sua maior simplicidade em relação a Hill. A função Logistic pode ser representada pela Figura 4.25

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (4.9)$$

Sendo:

A_1 = ordenada inicial da curva;

A_2 = valor máximo assintótico da ordenada da curva;

x_0 e p = parâmetros ajustáveis da curva.

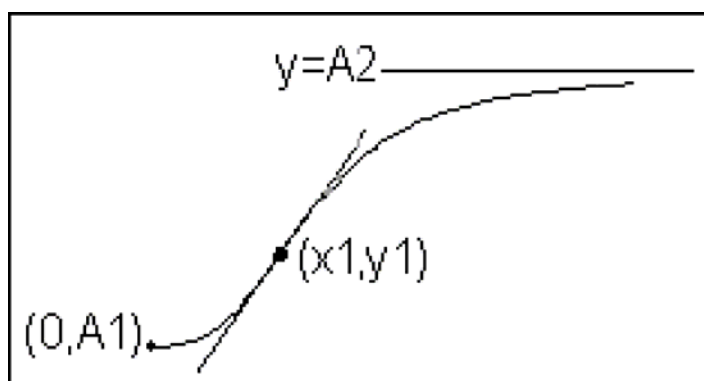


Figura 4.25: Representação gráfica da função Logistic.

Para cada curva foi utilizado A_2 na função Logistic como sendo igual a 1, ou seja, o valor para o qual tende o final da curva em C_i/C_0 . A_1 foi escolhido como sendo zero, representando a concentração de corante no efluente no primeiro instante. Para cada uma das

curvas médias obteve-se a curva da função Logistic ajustada aos dados de ruptura médios, como mostram as Figuras 4.26 a 4.28. Os valores de x_0 e p estão apresentados na Tabela 4.14.

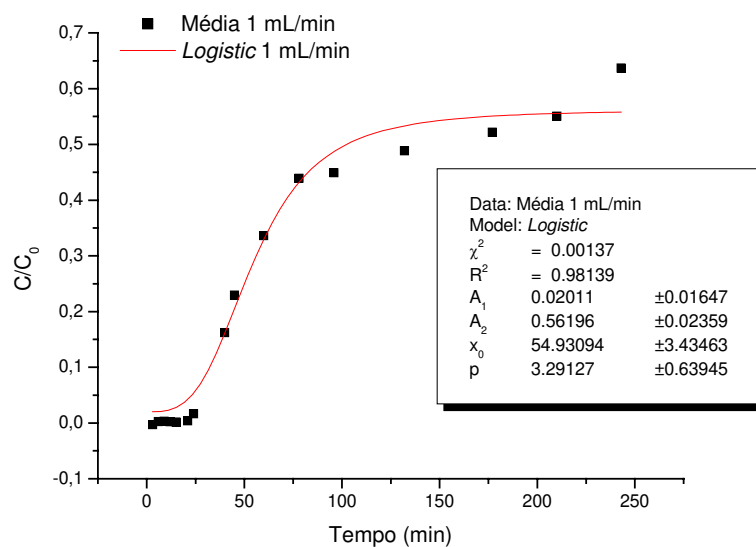


Figura 4.26: Curva ajustada pela função Logistic à média da vazão 1 mL/min.

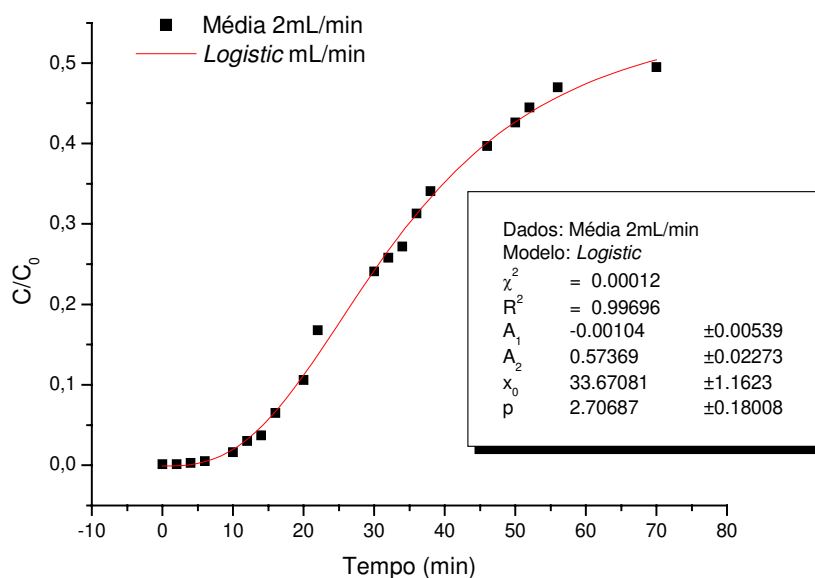


Figura 4.27: Curva ajustada pela função logistic à média da vazão 2 mL/min.

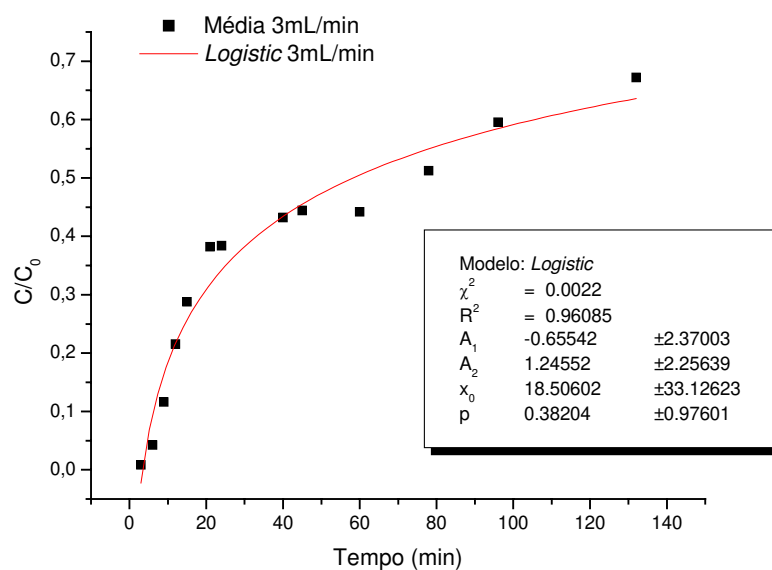


Figura 4.28: Curva ajustada pela função *logistic* à média da vazão 3 mL/min.

Tabela 4.14: Coeficientes de ajuste da função Logistic para as vazões consideradas.

Vazão (mL/min)	X_0	p
1	54,93094	3,29127
2	33,67081	2,70687
3	18,50602	0,38204

Observa-se que os coeficientes de ajuste da curva têm uma forte dependência dos valores de vazão, assim, plotou-se cada coeficiente isoladamente em função da vazão, e efetuou-se o ajuste mais adequado, conforme Figuras 4.29 e 4.30.

Pela Figura 4.30 verifica-se que a melhor função ajustada para x_0 foi a exponencial de 1ª ordem, conforme Equação 4.10.

$$Y = Y_0 + A_1 e^{(-x/t)} \quad (4.10)$$

Substituindo os valores de Y_0 , A_1 e t na Equação 4.10, chega-se a Equação 4.11, que representa o comportamento do coeficiente x_0 .

$$Y = -19,22294 + 103,95932 e^{(-x/2,95983)} \quad (4.11)$$

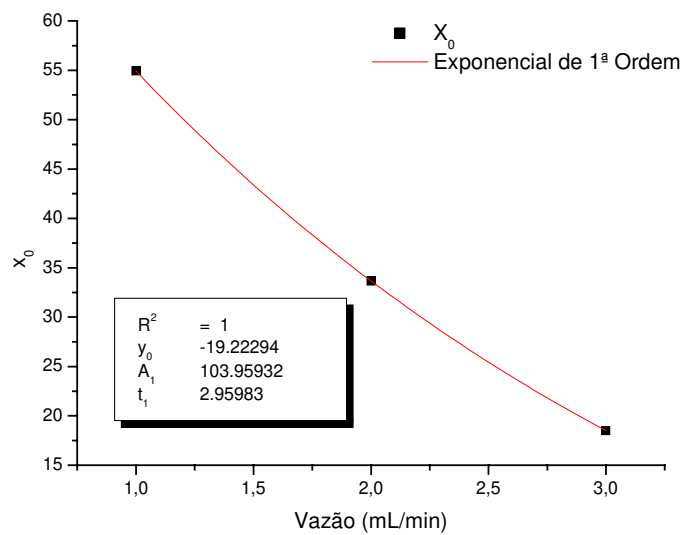


Figura 4.29: Ajuste exponencial de 1ª ordem para os valores de x_0 em função da vazão.

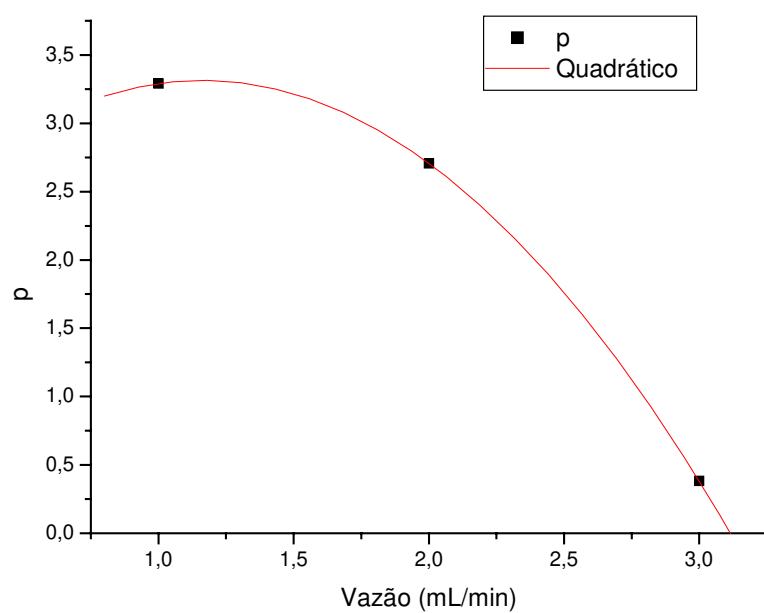


Figura 4.30: Ajuste quadrático para os valores de p em função da vazão.

Por outro lado, o parâmetro p apresentou um comportamento quadrático e foi ajustado pela Equação 4.12.

$$Y = A + B_1x + B_2x^2 \quad (4.12)$$

Substituindo os valores de A , B_1 e B_2 na equação 4.12 chega-se a equação 4.13, que representa o parâmetro p .

$$Y = 2,13524 + 2,02624x - 0,87021x^2 \quad (4.13)$$

Substituindo-se as expressões encontradas para x_0 e p , Equações 4.11 e 4.13, respectivamente, na equação do modelo Logistic, Equação 4.9, e as variáveis correspondentes, tem-se a Equação 4.14.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{t}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (4.14)$$

Onde:

$$X_0 = -19,22294 + 103,95932e^{(-x/2,95983)}$$

$$p = 2,13524 + 2,02624x - 0,87021x^2$$

$$A_1 = 0$$

$$A_2 = 1$$

A partir da Equação 4.14 do modelo Logistic ajustado, tem-se um modelo numérico que é capaz de traçar a curva de ruptura completa para adsorção do corante Solophenyl azul marinho em coluna de leito fixo com argila esmectita calcinada a 300°C, bastando selecionar arbitrariamente um valor de vazão.

A Equação 4.14 foi simulada no software Origin 6.1, para as mesmas vazões usadas no experimento, a fim de comprovar a eficiência do modelo proposto, conforme modelagem representada nas Figuras 4.31 a 4.33.

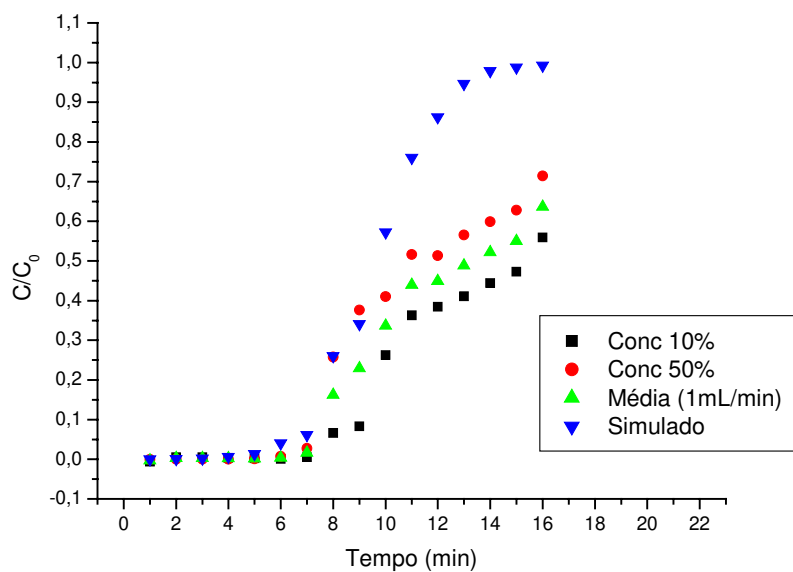


Figura 4.31: Curvas da vazão 1mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.

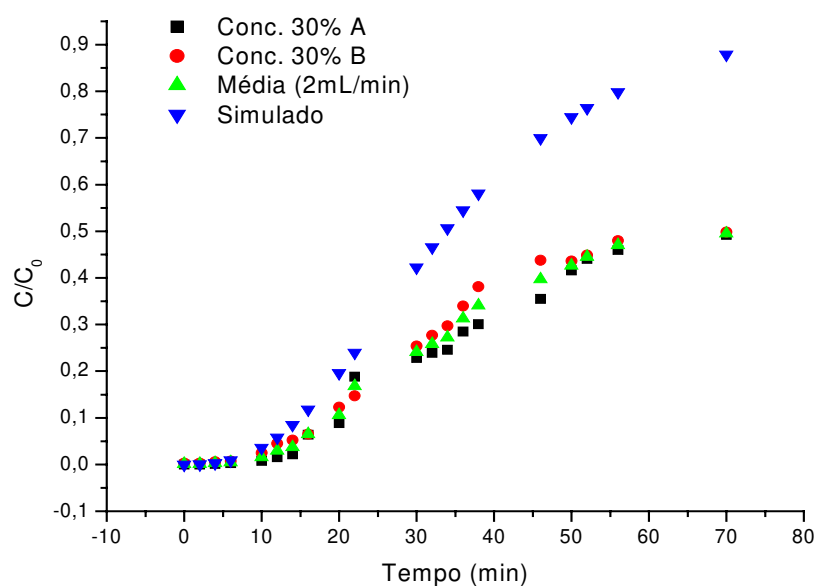


Figura 4.32: Curvas da vazão 2 mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.

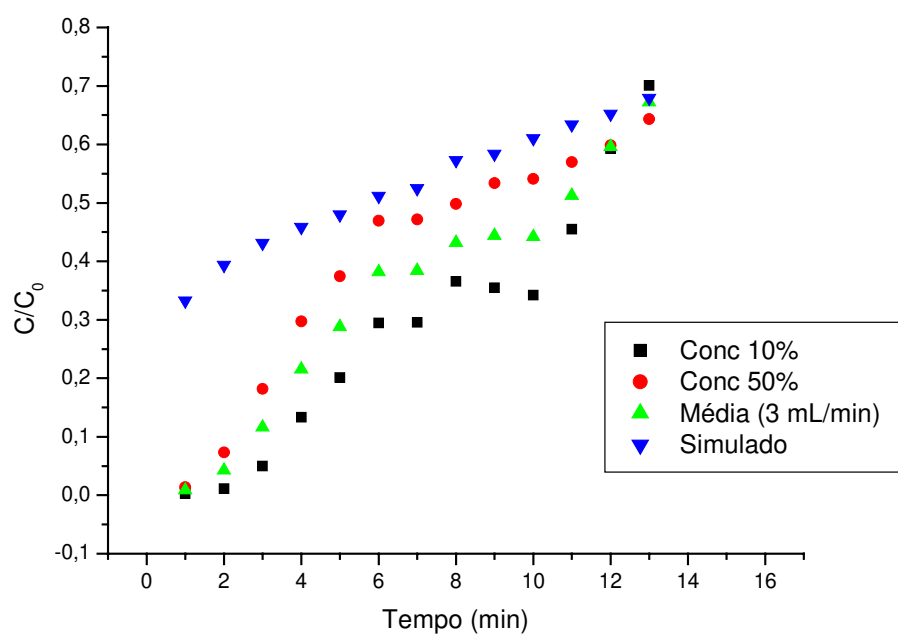


Figura 4.33: Curvas da vazão 3 mL/min, às suas correspondentes médias e seu respectivo modelo.

O modelo proposto somente é válido para a faixa de vazões entre 1 e 3 mL/min. Para vazões superiores, são necessários novos testes a fim de que se possa encontrar uma nova função que ajuste os coeficientes do modelo dentro de toda a nova faixa de vazões.

A eficiência do ajuste pode ser verificada através da correlação entre os valores medidos em cada experimento, com diferente vazão e o valor calculado pelo modelo, conforme Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Coeficientes de correlação (r) calculados para os valores de C/C_0 , experimentais e modelados.

Ensaio	Concentração (%)	Vazão (mL/min)	r
1	10	1	0,99
2	50	1	0,98
3	10	3	0,96
4	50	3	0,97
5	30	2	0,99
6	30	2	0,99

CAPÍTULO 5

5.1 CONCLUSÕES

Nas condições desenvolvidas neste trabalho, o processo da adsorção do corante Solophenyl Azul Marinho, utilizando argila esmectita em banho finito e coluna de leito fixo mostrou-se satisfatório, podendo-se constituir em uma alternativa técnica potencialmente de baixo custo para tratamento de efluentes de lavanderias industriais.

Os resultados dos ensaios em banho finito, utilizando a argila in natura e ativada quimicamente, demonstraram uma alta percentagem de remoção do corante pela argila, atingindo o máximo de 99,37 e 99,35%, respectivamente. Entretanto, a ativação química da argila, apesar de ter se mostrado como um processo interessante para melhoria da sua eficiência de remoção, em termos práticos não se justifica, uma vez que se constitui em mais uma etapa de processo e os riscos e custos agregados em função da ativação com ácido.

Os resultados demonstraram comportamentos diferenciados do pH em relação à remoção de corante em banho finito para as argilas “in natura” e ativada quimicamente. Na ativada a remoção do corante ocorreu de uma forma muito mais rápida, cerca de 20 minutos, enquanto para a “in natura”, observou-se que o pH acompanhou o comportamento da remoção do corante, porém de forma mais lenta, ocorrendo remoção até aproximadamente 7(sete) horas.

A análise estatística realizada para o banho finito comparando o comportamento da argila in natura com as argilas ativadas termicamente (calcinadas) a 300°C e 500°C demonstrou que houve efeito estatístico significativo da concentração do corante na percentagem de remoção do corante pelas argilas. Na prática, essa é uma variável de controle no processo de remoção. Os resultados de percentagem de remoção da argila “in natura” mostraram-se maior que os das argilas ativadas termicamente.

Os resultados do ensaio em banho finito para a argila calcinada a 300°C, apresentaram alta capacidade de adsorção da argila, atingindo valores de 152,66 mg do corante / g de argila. Apesar dos resultados de percentagem de remoção da argila in natura ter se mostrado maior, o processo de ativação térmica nas condições realizadas neste trabalho se mostrou bastante eficiente do ponto de vista de preservação das propriedades físicas, reforço da estrutura da argila e melhoria da percentagem de remoção, demonstrando em termos práticos que se pode aproveitar energia da própria caldeira nas lavanderias industriais para calcinação da argila, não implicando em custos adicionais.

Com relação aos modelos de adsorção, verifica-se que pela análise dos coeficientes de correlação, R^2 , conclui-se que a isoterma de Freundlich apresenta-se mais adequada à reação de adsorção do corante Solophenyl pela argila esmectita, pois além de obter-se um coeficiente maior que o de Langmuir, pela literatura é mais adequado para explicar modelos que envolvem adsorção em multicamada.

Neste trabalho, a remoção do corante em coluna de leito fixo apresenta comportamento cinético conforme esperado na literatura, mostrando que no início do processo, a concentração do corante na saída da coluna é praticamente nula, aumentando ao longo do tempo e tendendo a saturação total do leito.

Analisando-se os resultados obtidos em leito fixo, a melhor condição de remoção foi obtida com vazão de 3 mL/min, independentemente do tamanho da partícula da argila, chegando a uma capacidade máxima de adsorção de $Q = 10,36$ mg do corante Solophenyl /g de argila esmectita calcinada a 300°C.

A análise estatística realizada demonstrou que houve efeito estatisticamente significativo da concentração e da vazão em relação à capacidade de adsorção (Q), para o intervalo de confiança de 95%, embora não tenha havido efeito estatisticamente significativo da interação entre os dois fatores.

A modelagem matemática proposta utilizando o Origin, mostrou-se eficiente na obtenção de curvas de ruptura variando-se somente a vazão de entrada, por meio de uma equação não linear, apresentando 99% de ajuste aos dados experimentais.

Considerando os resultados satisfatórios de remoção de corante, que a etapa de calcinação pode fazer uso de energia liberada pelo próprio processo industrial, a grande disponibilidade da argila e que esta se constitui em resíduo de mineração de gipsita, e ainda que o leito fixo é um sistema de fácil construção, operabilidade e manutenção, pode-se concluir que a proposta deste trabalho apresenta-se como uma alternativa viável para situações do presente estudo de caso e de similares na área têxtil.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o processo de dessorção da argila visando definir o número adequado de ciclos de adsorção/dessorção para otimização do processo e melhoria da eficiência da coluna;
- Analisar a capacidade de adsorção/dessorção de outros corantes pela argila estudada;
- Investigar as formas de tratamento e destino final para a argila impregnada com o corante;
- Avaliar a eficiência de redução de outros parâmetros de qualidade ambiental, como DBO, DQO e metais, pelo processo de adsorção utilizando a mesma argila;
- Comparar a eficiência de remoção do corante utilizando o processo de adsorção em leito fluidizado;
- Realizar modelagem cinética do processo, com a determinação das constantes cinéticas e dos coeficientes de transferência de massa;
- Avaliar curvas de ruptura em leito fixo com diferentes granulometrias para certificar se o tamanho da partícula continua a não influenciar o processo, e
- Avaliar a utilização do processo de adsorção com a argila para tratamento de outros tipos de efluentes industriais.

6 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, C.V. e FERREIRA, H.C. Caracterização reológica de argilas esmectitas sódicas para uso como fluido na construção de paredes diafragmas. *Cerâmica*, v.37, n. 248, p.39,1991.
- AGUIAR, A. L. C. e SCHÖNBERGER, H. *Revista Têxtil*, São Paulo: R. da Silva HAYDU e Cia Ltda, (3), 100-114, 1995.
- ALCANTARA, M.R.; DALTIM,D. A química do processamento têxtil. *Química Nova* 19(3) 320-330, 1996.
- ARAÚJO,A.P.R.; BARAÚNA,O.S.;MOTA,E.F. Estudo de argilas montmoriloníticas do nordeste. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 23, Salvador,1979. Resumo dos trabalhos técnicos, Salvador,1979. p. 13.
- ASFOUR, H. M., FADALI, O. A.; NASSAR, M. M. e El-GEUNDI, M. S. Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as adsorbent. *J. Chem Tech. Biotechnol.*, 35A, p. 28-35, 1985b.
- BANAT, M. I. NIGAM, P., SINGH, D. e MARCHANT, R. Microbiol decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technol.*, 58, p. 217-227, 1996.
- BARAÚNA, O. S., “Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe”. UFPE, Recife, 1991. 172 p.
- BHASKANRAN, T. R. Guidelines for the control of industrial waste 9: Cotton textile wastes. Geneva, WHO, 1973.
- BONAN, A. A.; KOROISHI, E.T. e SILVA, C. F. Remoção de corante reativos de efluentes de indústrias têxteis utilizando diferentes adsorventes. *Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Recife, 217- 21, julho, 2000.

- BOUSHER, A.; SHEN, X. e EDYVEAN, R. G. J. Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption Onto Low-cost Waste Materials. *Wat.Res.* v. 31. n.8, p. 2084 – 2092, agosto,1997.
- BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A. Tecidos. In: MANUAL DE TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS, 1993. cap. 13, p. 319-344.
- BROWER, G. R. e REED, G. D. Economical pretreatment for color removal from textile dye wastes. *Piwc.*, Michigan, v. 41, p. 612, 1986.
- CAMPOS, L.M.V. e SANTOS, S. P. A troca por diferentes sais de sódio de uma montmorilonita de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba, com diferentes compostos de sódio. *Cerâmica*, v.23, n.96, p. 249-260.1977.
- CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE-CEPIS. Informe técnico sobre minimización de residuos em la industria textil. Lima: Ops/Cepis/Pub/ v. 96. n. 14. 52 p. 1995.
- CESÁRIO, F. Proposta de remoção de cor dos efluentes da suape textil. Recife, 1998
- CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. e EATON, A. D. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th Edition, Baltimore, 1998.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Nota técnica sobre tecnologia de controle indústria têxtil. São Paulo, NT-22., 31p 1991.
- COOPER, P. Removing color from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colurists*, MPG Information Division, 109(March), 97-100, 1993.

- CUSTODIO, L.; SILVA, G. L.; SILVA, M. G. C. e SILVA, V. L. Avaliação da remoção de cor em efluentes de lavanderias industriais de jeans, utilizando o processo de adsorção em argilas esmectitas em leito fixo. Anais do VI COBEQIC, Campinas, 2005.
- ESPANTALÉON, A. G.; NIETO, J. A.; FERNANDEZ, M. e MARSALC, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*. (24), 105–110, 2003.
- FAZZIOLI, I. Poluição da águas provocada pela descarga das tinturarias. *Química têxtil*, p. 31-36. 1975.
- FERREIRA, H. C. Impermeabilização e características mecânicas de argamassa através do uso de argilas montmoriloníticas visando a sua aplicação em alvenaria de tijolos aparentes. *Cerâmica*, v. 24, n. 97. p. 16-31, 1978.
- FINCATO, F.; WALBER, M. e SCHNEIDER, I. A. H. Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de algodão por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia sp.* Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, 357- 64, junho, 2000.
- FURLAN, L.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. e DURÁN, N. Adsorção do corante C.I Amarelo reativo 135 sobre o biopolímero quitosana. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, 439- 47, junho, 2000.
- GARDINER, K. D. e BORNE, B. J. Textile waste waters; treatment and environmental effects. Stevenage, Water Research Centre. 1978.
- GREGG, S. J. e SING, K. S. W. *Adsorption, Surface area and Porosity*. 2. Ed. 1982.
- GRIM, R. E. Clay mineralogy. 2. ed. New York: McGraw Hill. 1968. 596p.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química nova*, 23(1) 71-78, 2000.

HÖHN, W. Nuevos desarrollos para la depuración / decoloración del água residual. *Revista Têxtil*, São Paulo: R. da Silva Haydu e Cia. Ltda, (5), 107-109, 1997.

HORSTMANN, L. T. C Caracterização de efluente têxtil e Proposta de Tratamento. 1995. 156f. Tese (Mestrado) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1995.

KENNEDY, M. Electrochemical wastewater treatment technology for textiles. *American Dyestuff Reporter*. (september), 1991.

KREMER, W. D. e RICHTER, I. S. Decolorization of deyhouse waste water by ion-pair extraction. *Melliand Textilberichth*, Frankfurt: Druckerei Schwenk & Co. Gmbh, 76(6), E116-E120, 1995.

KIMURA, I. Y.; POZZA, F.; FÉLIX, E. G. STOLBERG, J. e FÁVERE, V. T. Adsorção do corante remazol brilliant orange 3 r (Reativo laranja 16) por microesferas de quitosana reticuladas. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, 423- 31, junho, 2000.

LAMBERT, S. D. GRAHAM, N. J. D., SOLLAR, C. J. e FOWLE, G. D. Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Wat. Sci. Tech.* 36, p. 173-180, 1996.

LANGE,L. Sulfides,polysulfides and sulfanes: ulmann's encyclopedia of industrial chemistry. , A25, P.443-459,1995.

LEÃO, M. D., Desenvolvimento tecnológico para controle ambiental na indústria têxtil – Malhas no Estado de Minas Gerais: relatório final. Belo Horizonte, 255 p., 1999.

- LIMA, G. S. Diagnóstico ambiental das lavanderias de jeans de toritama. Anais 23º Congresso da ABES, Campo Grande, 2005.
- LIN, H. S. Adsorption of disperse dye by various adsorbents. J. Chem Tech. Biotechnol., 58, p. 773-780, 1993a.
- LONGO, A. N. Sistema físico-químico de flotação para tratamento de águas residuais têxteis. Blumenau: Proeco, 1995. 9p.
- MADEIRA, V.S., AGUIAR, P.R., JOSÉ, H.J. MOREIRA, R.F.P.M. Remoção de corantes do banho de tingimento de tecidos. Anais 3º. Encontro brasileiro sobre adsorção. UFPE, p. 206-216, 2002.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C. e HARRIOT, P.. *Units operations of Chemical Engineering*. 5ª ed. Ed. McGraw Hill. p 810-821, 1993.
- McKAY, G., ALLEN, S. J., MCCONVEY, I. F. e OTTERBURN, M. S. Transport process in the sorption of colored ions by peat particles. J. colloid and Interface Science, 80, No 2, p. 323-339, 1981b.
- McKAY, G. Colour removal by adsorption. Am. Dyestuff Rep. 69, 38-46, 1980.
- McKAY, G. Design Models for adsorption systems in wastewater treatment. J. Chem. Tech. Biotechnol., 31, p. 717-731, 1981a.
- McKAY, G. BLAIR, H. S. e GARDINER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I equilibrium studies. J. App. Pol. Sci, 27, p. 3043-3057, 1982b.
- MEYER, V.; CARLSSON, F. H. H. e OELLERMANN, R. A. Decolourization of textile effluent using a low cost natural adsorbent material. Wat. Sci. Tech. v.26, n.5-6, p.1205-1211, 1992.

- MDICE, Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior. **Têxtil e Vestuário.** Disponível em: <<http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/publicacoes/sdp/acoSetAumComIndBrasileira/asac0514.pdf>>. Acesso em: 03 fev. 2006.
- MORAN, C. Reducing the toxicity of textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, MPG Information Division, 114(April), 117-118, 1998.
- NASSAR, M. M. e MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. *Chem. Engng. J.*, 66, p. 223-226, 1997.
- NUNES, J.A. Processos unitários de tratamento físico-químico. In: Tratamento físico-químico de efluentes industriais. Aracaju, 1993.
- PAVILOWISK, U. Tratamentos biológicos: aeróbicos. 1994. 172f. Apostila – Curso sobre Controle da Poluição Industrial, Brasília, 1994.
- PERKINS, W. S. Making textiles a little “greener”. *American Textiles Internacional*, Atlanta: Billian Publishing, Inc., 27(4), 62-64, 1998.
- PORTER, J.J. e SNIDER, E.H. Thirty Day Biodegradability of textile chemicals and dyes: Rep. Nat. Tech. Conf. Amer. P. 427-236, 1974.
- PROJETO CPRH/GTZ. Roteiro complementar de fiscalização e licenciamento da tipologia têxtil. Recife, 2001. 110p.
- RAMAKIISHNA, K. R. e VIRARAGHAVAN, T. Dye removal using low cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.*, v. 36, n. 2-3, p. 189-196, 1997.

- SANIN, L. B. B. A indústria têxtil e o meio ambiente. *Química Têxtil*, São Paulo: ABQCT, (46), 13-14, 1997.
- SANTOS, S. P. Tecnologia de argilas aplicada às argilas brasileiras. 1. ed. São Paulo: E. Blucher. 1975. v. 2, 461 p.
- SANTOS, S. P. Ciência e tecnologia de argilas. 2. ed. São Paulo: E. Blucher. 1989. v. 1., 408 p.
- SANTOS, R. M., Processo de adsorção de Cádmio e Chumbo em Argila. Unicamp, Campinas, 28p, fevereiro, 2005.
- SILVA, E.H.R.O. Argilas bentoníticas no nordeste. Recife: Sudene, 1973, 26 p.
- SILVA, G. L ; ALCÂNTARA, C. V.; SILVA, M. G. C; SILVA, V. L. e MOTTA, M. Avaliação da remoção de cor dos efluentes de indústrias têxteis em colunas empacotadas com argilas esmectitas da região do Araripe / PE. Anais 23º do Congresso ABES, Campo Grande, 2005.
- SILVA, M. L. P. Remoção de Cádmio de Efluentes Sintéticos pela Argila Bentonita. Campina Grande: Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2005. 120p. Dissertação (Mestrado).
- SILVA, G.H . Processo de remoção do corante solophenyl carbono por adsorção com argila esmectita. 93p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), 2005.
- SMITH, P. N. A. Bio-accumulation of heavy metals by algae and wheat plants fed by textile effluents. J. Ind. Poll. Control Fed., 7, p 25-30, 1989.
- SOUZA, J.R.; MELO, M.A.F.; DANTAS, J. M.; MELO, D. M. A. Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo

- cinético e termodinâmico. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, 365- 71, junho, 2000.
- SPERLING, M. V. Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. Belo Horizonte: DESA/GTZ, 1995. 167P.
- SRIVASTAVA, P. N. e PRAKASH, A. Bio-accumulation of heavy metals by algae and wheat plants fed by textile effluents. J. Ind. Poll. Control Fed., 7, p 25-30, 1991.
- TRAUTER, J. e SHAFER, T. Últimos desenvolvimentos na recuperação de gomas e corantes, In; Conferência Internacional Têxtil/confecção, 1995, Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, Julho, 1995.
- UFSC, Universidade Federal de Santa Catarina. **Corantes: a química das cores.** Disponível em: <<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>>. Acesso em: 15 dez. 2005.
- ZAMBON, G. A., Remoção de Chumbo (Pb^{2+}) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita”. Campinas: Faculdade de Engenharia Química., Universidade Estadual de Campinas 2003. Dissertação (Mestrado).
- ZANOTA, P. A.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M. e PORTO, L. M. Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção. Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, 377- 83, junho, 2000.
- WALKER, G. M. e WEATHERLEY, L. R. Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon. Env. Poll., 99, p. 133-136, 1998.
- YOSHIDA, H., FUKUDA, S. e KATAOKA, T. Recovery of direct dyes and acid dyes by adsorption on chitosan fiber: equilibria. Wat. Sci. Techn., 23, 1667, 1991.

7. ANEXOS.

**Anexo 1. FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
(91/155/CEE)**

NOME COMERCIAL		SOLOPHENYL Turquesa BRLE 400%					
1.IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO							
Descrição química		Preparação de corante de metal-ftalocianina					
2.INFORMAÇÃO SOBRE COMPONENTES							
Componentes		%	Nr.CAS		Símbolo		Frases-R
3.IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS							
Sem classificação de perigos conforme regulamentos da UE							
4.PRIMEIROS SOCORROS							
Inalação							
Contato com a pele		Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.					
Contato com os olhos		Lavar imediatamente com muita água durante 10 minutos.					
Ingestão							
Conselhos ao médico		Lavar a boca com água. Beber muita água. Tratamento sintomático					
5.MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO							
Agentes extintores de fogo		Neblina d'água, espuma, pó, dióxido de carbono.					
Restrições		Sem restrições					
Perigo de fogo/explosão		Nenhum					
Gases de combustão		Óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre.					
Proteção pessoal		Aparelho de proteção respiratória independente da circulação de ar.					
6.MEDIDAS EM CASO DE VAZAMENTO/DERRAMAMENTO ACIDENTAIS							
Proteção pessoal							
Precauções ambientais		Sem precauções especiais					
Recolhimento/limpeza							
Recolher e guardar em embalagens marcadas para remoção como resíduo químico. Eliminar pequenos restos com o auxílio de muita água.							
Informação adicional							
7.MANUSEIO E ARMAZENAGEM							
Higiene de trabalho		Não ingerir nem inalar. Evitar o contato com a pele e com os olhos. Observar as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.					
Precauções contra fogo							
Armazenamento		Nenhuma precaução especial Armazenar em local fresco, seco e com ventilação adequada					
Segregação							
		Sem cuidados especiais					
Condições de armazenamento		Sem cuidados especiais					
8.CONTROLE DA EXPOSIÇÃO/PROTEÇÃO INDIVIDUAL							
Componentes com limites de exposição no local de trabalho		Nenhum					
Proteção pessoal							
9.PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS							
Aparência	Forma física	Pó	Cor	Turquesa	Odor	nenhum	
Ponto de fusão	--	°C	Ponto de inflamação	--	°C		
Ponto de ebulição	--	°C	Temperatura de ignição	--	°C		
Decomposição térmica	>100	°C	Auto-ignição		°C		
Propriedades oxidativas	Nenhuma						
Limites de explosão	Infer.	--	Super.	--			

Pressão de vapor	--	mba a	°C
Densidade	0.70	g/mL a	20 °C
Solubilidade em água	30	g/L a	30 °C
	40	g/L a	90 °C
pH	10.0-11.0	10	g/L
Coefficiente de repartição		log Pow	
Viscosidade	--	mPa. s a	°C
-- Não é aplicável			
10.ESTABILIDADE E REATIVIDADE			
Condições a evitar	Nenhuma		
Matérias a evitar	Nenhum		
Produtos de decomposição	Nenhum sob condições normais de armazenagem		
Informação adicional			
11.INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA			
Toxicidade aguda	(DL50)	>5000	mg/kg Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante	CEE 83 Coelho
	(Olhos)	Não irritante	CEE 83 Coelho
Sensibilização da pele		Negativo (sem sensibil.)	CEE 83 OECD 406 Porco da Guiné
Efeitos adversos no homem	Sem efeitos adversos conhecidos		
Informação adicional	Os testes toxicológicos foram efetuados em um produto de composição comparável.		
12.INFORMAÇÃO ECOLÓGICA			
Bioeliminação	25-50%, análise COT.		OECD 302B
Sumário	Eliminação parcial por adsorção em lama		
Mobilidade			
Fator de bio-acumulação			
Destino ambiental			
DADOS ECOTOXICOLÓGICOS			
Toxicidade para bactérias de efluentes	CI50	>100	mg/L, 3h
Toxicidade para peixes	CL0		
	CL50	>500	mg/L, 48h, Truta OECD 203
Sumário	Não tóxico ou nocivo para organismos aquáticos.		
Comportamento em ETes	Sem efeitos adversos. Nenhuma inibição de nitrificação conhecida		
DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS			
DBO5	0	mgO2/g	DQO 1065 mgO2/g COT
Teor de nitrogênio	12	%	
Teor em fósforo	--	%	
Teor de organohalogênio	--	%	
Teor de metais	5	%	Cobre
		%	
		%	
Material testado	Produto estandardizado(padronizado)		
13.REMOÇÃO/DISPOSIÇÃO			
Disposição do produto	Incinerar, depositar em aterro. Atender às prescrições legais.		
Classificação dos resíduos (91/689/CEE)			
Embalagens contaminadas	Embalagens vazias contaminadas devem ser eliminadas como resíduos .		
14.TRANSPORTE			
MANTER LONGE DE ALIMENTOS			
Número ONU	LIVRE		
Nome técnico para transporte			
Classe ADR/RID	LIVRE		
Classe ICAO	--		
Risco subsidiário	Classe IMDG -- Grupo de embalagem --		

15.CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM		89/379	CEE			
Símbolo e classificação	Não classificado como perigoso.					
Frases-R						
Frases-S						
Contém						
16.OUTRAS INFORMAÇÕES						
17.INFORMAÇÃO SOBRE USO						
Corantes para têxteis						

Fonte: CIBA,1996

**Anexo 2. FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA
(91/155/CEE)**

NOME COMERCIAL		SOLOPHENYL Marinho BLE 250%		
1.IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO				
Descrição química		Preparação corante disazo.		
2.INFORMAÇÃO SOBRE COMPONENTES				
Componentes	%	Nr.CAS	Símbolo	Frases-R
3.IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS				
Sem classificação de perigos conforme regulamentos da UE.				
4.PRIMEIROS SOCORROS				
Inalação				
Contato com a pele	Retirar o vestuário contaminado. Lavar a pele com sabão e muita água.			
Contato com os olhos	Lavar imediatamente com muita água durante 10 minutos.			
Ingestão		Lavar a boca com água. Beber muita água.		
Conselhos ao médico		Tratamento sintomático.		
5.MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO				
Agentes extintores de fogo		Neblina d'água, espuma, pó, dióxido de carbono.		
Restrições		Sem restrições		
Perigo de fogo/explosão		Nenhum		
Gases de combustão		Óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre.		
Proteção pessoal		Aparelho de proteção respiratória independente da circulação de ar.		
6.MEDIDAS EM CASO DE VAZAMENTO/DERRAMAMENTO ACIDENTAIS				
Proteção pessoal				
Precauções ambientais		Sem precauções especiais.		
Recolhimento/limpeza		Recolher e guardar em embalagens marcadas para remoção como resíduo químico. Eliminar pequenos restos com o auxílio de muita água.		
Informação adicional				
7.MANUSEIO E ARMAZENAGEM				
Higiene de trabalho		Não ingerir nem inalar. Evitar o contato com a pele e com os olhos. Observar as prescrições legais e de higiene de trabalho aplicáveis.		
Precauções contra fogo		Nenhuma precaução especial.		
Armazenamento		Armazenar em local fresco, seco e com ventilação adequada.		
Segregação		Sem cuidados especiais.		
Condições de armazenamento		Sem cuidados especiais.		
8.CONTROLE DA EXPOSIÇÃO/PROTEÇÃO INDIVIDUAL				
Componentes com limites de exposição no local de trabalho		Nenhum		
Proteção pessoal				

9.PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS						
Aparência	Forma física	Pó	Cor	Azul	Odor	nenhum
Ponto de fusão	--	°C	Ponto de inflamação	--	°C	
Ponto de ebulição	--	°C	Temperatura de ignição	--	°C	
Decomposição térmica	>100	°C	Auto-ignição		°C	
Propriedades oxidativas	Nenhuma					
Limites de explosão	Infer.	--	Super.	--		
Pressão de vapor	--		mba a	°C		
Densidade			g/mL a	°C		
Solubilidade em água	40		g/L a	30 °C		
	40		g/L a	90 °C		
pH	7.5-8.5		1	g/L		
Coefficiente de repartição			log Pow			
Viscosidade	--		mPa. s a	°C		
-- Não é aplicável						
10.ESTABILIDADE E REATIVIDADE						
Condições a evitar		Nenhuma				
Matérias a evitar		Nenhum				
Produtos de decomposição		Nenhum sob condições normais de armazenagem.				
Informação adicional						
11.INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA						
Toxicidade aguda	(DL50)	>5000		mg/kg		Rato(oral)
Irritação primária	(Pele)	Não irritante		CEE 83		Coelho
	(Olhos)	Não irritante		CEE 83		Coelho
Efeitos adversos no homem		Sem efeitos adversos conhecidos.				
Informação adicional		Os testes toxicológicos foram efetuados em um componente.				
12.INFORMAÇÃO ECOLÓGICA						
Bioeliminação						
Sumário						
Mobilidade						
Fator de bio-acumulação						
Destino ambiental						
DADOS ECOTOXICOLÓGICOS						
Toxicidade para bactérias de efluentes	BST	>300		mg/L		
Toxicidade para peixes	CL50			3h		
	CL0	>1000		mg/L		
	CL50	>1000		mg/L, 48h, Truta		OECD 203
Sumário		Não tóxico ou nocivo para organismos aquáticos.				
Comportamento em ETEs		Sem efeitos adversos. Nenhuma inibição de nitrificação conhecida.				
DADOS ECOLÓGICOS ADICIONAIS						
DBO5	0	mgO2/g	DQO	465	mgO2/g	COT 17.2%
Teor em fósforo	--	%				
Teor de organohalogênio	--	%				
Teor de metais	5.1	%	Cobre			
		%				
		%				
Material testado		Baseado em dados conhecidos sobre os componentes.				

13.REMOÇÃO/DISPOSIÇÃO			
Disposição do produto	Incinerar, depositar em aterro. Atender ás prescrições legais.		
Classificação dos resíduos (91/689/CEE)			
Embalagens contaminadas	Embalagens vazias contaminadas devem ser eliminadas como resíduos.		
14.TRANSPORTE		MANTER LONGE DE ALIMENTOS	
Número ONU	LIVRE		
Nome técnico para transporte			
Classe ADR/RID	LIVRE	Classe IMDG	--
Classe ICAO	--	Grupo de embalagem	--
Risco subsidiário			
15.CLASSIFICAÇÃO E ETIQUETAGEM		88/379	CEE
Símbolo e classificação	Não classificado como perigoso.		
Frases-R			
Frases-S			
Contém			
16.OUTRAS INFORMAÇÕES			
17.INFORMAÇÃO SOBRE USO			
Corantes para têxteis			

Fonte: CIBA,1996.