

JULIETA DE JESUS DA SILVEIRA NETA

**REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO ESPUMAS
DE POLIURETANO E RESÍDUOS DE SEMENTES DE *Mabea fistulifera* Mart.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica,
para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

JULIETA DE JESUS DA SILVEIRA NETA

**REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO ESPUMAS
DE POLIURETANO E RESÍDUOS DE SEMENTES DE *Mabea fistulifera* Mart.**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para
obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 24 de Julho de 2009

Prof. PhD. Cláudio Mudado Silva

Prof. Dr. Paulo Henrique Fidêncio

Prof. Dr. Efraim Lázaro Reis
(Co-orientador)

Prof. Dr. Antônio Augusto Neves
(Co-orientador)

Prof. Dr. César Reis
(Orientador)

*“Posso todas as coisas naquele que me fortalece!!!”
(Filipenses, 4:13)*

Aos meus pais Regina e Jairo pelo apoio, amor incondicional e por serem meu porto seguro.

Aos meus irmãos, Zaira e Tércio pelo carinho e por se fazerem sempre presentes em minha vida.

A minha avó Julieta pelo exemplo de vida, pelos conselhos e por me ajudar sempre que precisei.

Ao meu namorado Éder, pelo amor, paciência e porque sempre me apoiou em todos os momentos.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a **Deus**, por ser guiar meus passos, sem ele nada disso seria possível.

A toda minha família, em especial meus tios Jander e Jaime que me socorrem nos momentos em que precisei, e a meu primo Félix por ser um amigo de todas as horas.

Ao Professor Dr. César Reis, pela orientação, apoio e confiança na realização do projeto.

Aos meus coorientadores, professores Dr. Efraim Lázaro Reis e Dr. Antônio Augusto Neves, pelo aconselhamento e atenção.

Aos estagiários: Guilherme, Carlos Juliano, Cíntia, Angélica que auxiliaram na condução deste trabalho.

Aos meus amigos do LINQ: Odilaine, Márcio Marques, Rita Dutra e Alex pela amizade e aconselhamento.

À Fernandinha pela amizade, pela força nos momentos difíceis, e por contagiar todas as pessoas com sua alegria.

À todas as minhas amigas do coração: Ana Paula da Conceição, Anna Paula, Ana Paula Lelis, Danielle, Elizabeth, Érica, Isabel, Lívian, Míriam, Patrícia e Aline, que mesmo longe nunca deixam de ser amigas.

Aos funcionários do Departamento de Química, em especial a Marisa pela atenção, profissionalismo e amizade e Márcio realização dos espectros de infravermelho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

À Companhia Industrial Itabira do Campo pelos corantes utilizados neste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
CAPÍTULO 1.....	1
1.1. INTRODUÇÃO GERAL.....	2
1.2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E O PROCESSO DE PRODUÇÃO TÊXTIL.....	3
1.2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO TÊXTIL.....	4
1.3. CORANTES TÊXTEIS.....	9
1.3.1. HISTÓRICO.....	9
1.3.2. FIXAÇÃO DO CORANTE AO SUBSTRATO TÊXTIL.....	9
1.3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO.....	10
1.3.4. O CORANTE DIRECT RED 80 (DR 80).....	12
1.3.5. O CORANTE REACTIVE BLUE 21 (RB 21).....	12
1.3.6. PROBLEMAS OCASIONADOS PELO USO DE CORANTES: ASPECTOS AMBIENTAIS E TOXOCOLÓGICOS.....	13
1.4. PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES.....	14
1.5. DETERMINAÇÃO DA COR.....	14
1.6. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE COR.....	15
1.6.1. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS.....	16
1.6.2. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO.....	17
1.6.3. TRATAMENTO FÍSICO.....	17
1.6.3.1. ADSORÇÃO.....	17
1.7. ESPUMAS DE POLIURETANO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO.....	19
1.7.1. POLIURETANOS: DEFINIÇÃO, HISTÓRICO E APLICAÇÕES.....	19
1.7.2. MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIURETANO.....	20
1.8. RESÍDUOS DE SEMENTE DE <i>Mabea fistulifera</i> Mart COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO: DEFINIÇÃO E ASPECTOS GERAIS.....	21
1.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	22
1.9.1. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR.....	23
1.9.2. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	24
CAPÍTULO 2.....	26
2. CARACTERIZAÇÕES DOS CORANTES E ADSORVENTES.....	27
2.1. MATERIAL E MÉTODOS.....	27
2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES.....	27
2.1.1.1. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	27
2.1.1.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	27
2.1.1.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	28

2.1.2. PREPARO DOS ADSORVENTES.....	28
2.1.2.1. ESPUMAS DE POLIURETANO (EPUs).....	28
2.1.2.2. SEMENTES DE <i>Mabea fistulifera</i> Mart (CANUDO-DE-PITO).....	29
2.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	30
2.1.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	30
2.1.3.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	30
2.1.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	31
2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES.....	31
2.2.1.2. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	31
2.2.1.3. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	32
2.2.1.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	33
2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	35
2.2.2.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	35
2.2.2.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	37
2.2.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	38
CAPÍTULO 3.....	39
3. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EMPREGANDO ESPUMAS DE POLIURETANO.....	40
3.1. RESUMO.....	40
3.2. INTRODUÇÃO.....	40
3.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	41
3.3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CORANTES.....	41
3.3.2. PREPARO DO ADSORVENTE.....	42
3.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	42
3.4.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	42
3.4.2. ENSAIO CINÉTICO DE ADSORÇÃO.....	42
3.4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	43
3.4.4. ENSAIOS DE DESSORÇÃO.....	44
3.5. ENSAIOS EM LEITO FIXO.....	44
3.5.1. PROCEDIMENTO GERAL.....	44
3.5.2. INFLUÊNCIA DE VAZÃO.....	45
3.5.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE.....	45
3.5.4. OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA.....	46
3.5.5. ADSORÇÃO COMBINADA COM COAGULAÇÃO.....	47
3.6. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL	49
3.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.7.1. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	49
3.7.1.2. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	49
3.7.1.3. ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	50

3.7.1.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	51
3.7.1.5. ENSAIOS DE DESSORÇÃO.....	53
3.7.2. ENSAIOS EM LEITO FIXO.....	54
3.7.2.1. INFLUÊNCIA DE VAZÃO.....	54
3.7.2.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE.....	55
3.7.2.3. OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA.....	56
3.7.2.4. ADSORÇÃO COMBINADA COM COAGULAÇÃO.....	60
3.7.2.5. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL.....	64
CAPÍTULO 4.....	65
4. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE SEMENTES DE <i>Mabea fistulifera</i> Mart COMO ADSORVENTE.....	66
4.1. RESUMO.....	66
4.2. INTRODUÇÃO.....	66
4.3. MATERIAL E MÉTODOS.....	67
4.3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CORANTES.....	67
4.3.2. PREPARO DO ADSORVENTE.....	67
4.3.3. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	68
4.3.3.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	68
4.3.3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	68
4.3.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL.....	69
4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.4.1. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA.....	69
4.4.1.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO.....	69
4.4.1.2. ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	70
4.4.1.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	70
4.4.1.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS REAIS DE EFLUENTE TÊXTIL.....	72
CAPÍTULO 5.....	73
5. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTUROS.....	74
CAPÍTULO 6.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

RESUMO

SILVEIRA NETA, Julieta de Jesus, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2009. **Remoção de corantes em efluentes têxteis utilizando espumas de poliuretano e resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart.** Orientador: César Reis, Co-Orientadores: Efraim Lázaro Reis e Antônio Augusto Neves.

A adsorção é empregada com êxito para a remoção de contaminantes orgânicos, presentes em efluentes têxteis. Este trabalho tem como objetivo propor a utilização de adsorventes alternativos para a remoção dos corantes direto (Direct Red 80) e reativo (Reactive Blue 21), em solução aquosa e em amostras de efluentes. Foram testados dois adsorventes: as espumas de poliuretano (EPUs) sintéticas e os resíduos de semente de *Mabea fistulifera* Mart. Utilizando as EPUs foram realizados ensaios em batelada, incluindo a realização de ensaios cinéticos, influência do pH, adsorptivos e de dessorção. Ainda em batelada, foi testado o tratamento combinado adsorção-coagulação, utilizando o cloreto férrico como agente coagulante, obtendo-se percentagens de remoção para ambos os corantes acima de 99%. Foram realizados experimentos em coluna de leito fixo preenchida com espumas de poliuretano, obtendo-se valores de remoção acima de 80% para concentrações de 30 mg L⁻¹ para ambos os corantes. Empregando os resíduos de semente de *Mabea*, foram executados somente ensaios em batelada, englobando, ensaios cinéticos e adsorptivos, além da investigação da influência do pH. Todavia, os dois adsorventes foram testados para a remoção de amostras de efluentes fortificadas com os corantes. Ao se empregar as EPUs, a recuperação para o corante RB21 atingiu percentagens de 70% e para o corante DR80 de 94%, e ao se utilizar os resíduos de semente a recuperação do corante RB21 foi em torno de 74% e do corante DR80 foi de 95%.

ABSTRACT

SILVEIRA NETA, Julieta de Jesus, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Dye removal in textile effluents using polyurethane foams and residues of *Mabea fistulifera* Mart.** Advisor: César Reis, Co-Advisors: Efraim Lázaro Reis and Antônio Augusto Neves.

The absorption is successfully used in removing the organic contaminants found in textile effluent. This work proposes the use of alternative absorbents to remove the direct dyes (Direct Red 80) and reactive (Reactive Blue 21) in aqueous solutions and in effluent samples. Two absorbents were tested: the synthetic polyurethane foams (EPUs) and the seed residue of *Mabea fistulifera* Mart. Tests in boatload were carried out, including the conduction of kinetic tests, pH influence, adsorptive and desorptive test. In addition, the adsorption-coagulation combined treatment was tested by using ferric chloride as a coagulant agent resulting in removal percentages over 99%. Also, experiments filled with polyurethane foams were tested in column of fixed bed obtaining values of removal over 80% for 30 mg L⁻¹ concentration for both dyes. By using residues of Malbea seed, boatload experiments were carried out embodying kinetic and adsorptive tests and examination of the pH influence. However, both absorbents were tested for the removal of effluent samples fortified with dye solutions. When the EPUs were applied, the recovery of RB21 dye was 70% and 94% for DR80. Furthermore, when the seed residues were used, the RB21 reached a percentage of 74 and 95% for DR80.

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO GERAL

A água é indispensável à vida dos homens, sendo considerada um dos recursos naturais mais importantes e preciosos, no entanto durante décadas devido a ações antrópicas este recurso foi desperdiçado, mal administrado e utilizado em excesso.

Atualmente, os setores agrícola e industrial, se destacam entre os maiores consumidores de água doce disponível, sendo que, o setor têxtil é responsável por 15% da água consumida pelas indústrias (QUADROS, 2005). A água é usada na indústria têxtil como veículo para os produtos químicos utilizados no processo de beneficiamento das fibras, bem como para a remoção do excesso daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou tecido. A maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria-prima têxtil, tais como produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento gerando os efluentes (TOLEDO, 2004).

Devido a sua própria natureza, os corantes empregados na indústria têxtil são facilmente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações baixas de 1 mg L⁻¹ (GUARATINI & ZANONI, 2000). Estes compostos provocam a poluição visual de corpos hídricos, além de promover alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente processos de fotossíntese. Além disso, algumas classes de corantes, principalmente os azocorantes, e seus subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (KUNZ et al., 1998). Preocupações com a estética, mas principalmente com a qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos tem levado a busca por alternativas de descoloração, especialmente dos corantes têxteis (YUONG, 1997).

O tratamento mais comum utilizado na remoção de corantes dos efluentes industriais, de uma maneira geral, é a adsorção, tendo maior aplicação industrial, pois este associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disto, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do adsorvente e do corante sem perda de sua identidade química.

Adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes aquosos contaminados, tem despertado grande interesse nos dias atuais. O Brasil apresenta elevado potencial industrial, gerando enorme quantidade de resíduos, que geralmente são simplesmente descartados, podendo acarretar problemas ambientais. Neste contexto, é possível economizar custos com adsorvente, empregando-se resíduos de materiais sintéticos ou de origem vegetal (bioadsorventes) para a remoção de corantes de efluentes têxteis, isto representaria uma vantagem para o país, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Diante do exposto, tendo em vista a importância do assunto em questão, neste trabalho estudou-se a utilização de resíduos de semente de *Mabea Fistulifera* Mart. (bioadsorvente) e espumas de poliuretano comerciais (material sintético), como alternativas eficientes e de baixo custo para a remoção de corantes de efluentes têxteis.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.2.1. A INDÚSTRIA TÊXTIL E O PROCESSO DE PRODUÇÃO TÊXTIL

O setor têxtil foi um dos precursores ao período da Revolução Industrial no final do século XVIII (COSTA, 2008), e atingiu um maior desenvolvimento durante a evolução científica e tecnológica verificada no século XX (MORAIS, 1999), sendo considerado atualmente como um dos setores mais importantes para sociedade moderna.

O Brasil iniciou o processo de industrialização têxtil no final do século XIX (COSTA, 2008). Nos dias atuais, o país exerce um papel importante no cenário mundial com relação à produção de artigos têxteis, no que se refere aos tecidos de malha é o 2º maior produtor, 5º em confeccionados e 6º na produção de fios, segundo informações fornecidas pelos países membros da Internacional Textile Manufacturers Federation (HASSEMER, 2006).

O processo produtivo da cadeia têxtil inicia-se com a fiação de fibras, seguindo para a tecelagem e por último, para o beneficiamento.

As fibras (Figura 1) podem ser naturais, de origem vegetal como o algodão e o linho, ou de origem animal como a lã e a seda. As fibras naturais são compostas basicamente de celulose (cadeias poliméricas lineares de glucose) e proteína (polímero complexo composto de diferentes aminoácidos). Já as fibras manufaturadas podem ser artificiais como viscose (xantato de celulose obtida da madeira) e o acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), ou ainda sintéticas, como a poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina) e o poliéster (polimerização da acrilonitrila) (GUARATINI & ZANONI, 2000).

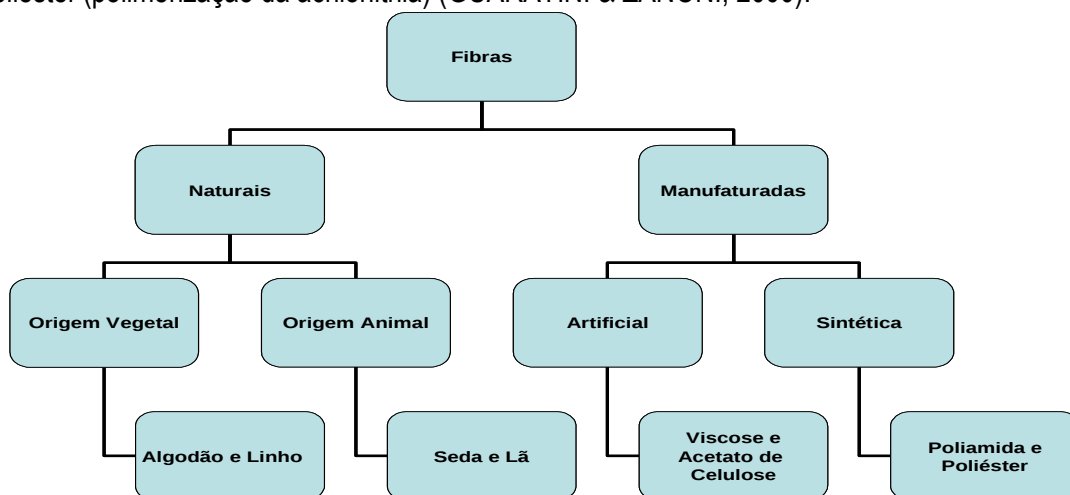


FIGURA 1: Tipos de fibras (Adaptado de UEDA, 2006).

1.2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO TÊXTIL

A Figura 2 apresenta um fluxograma do processamento de tecidos de algodão e sintéticos com a caracterização do efluente gerado em cada processo e posteriormente segue a descrição detalhada de cada etapa do processo.

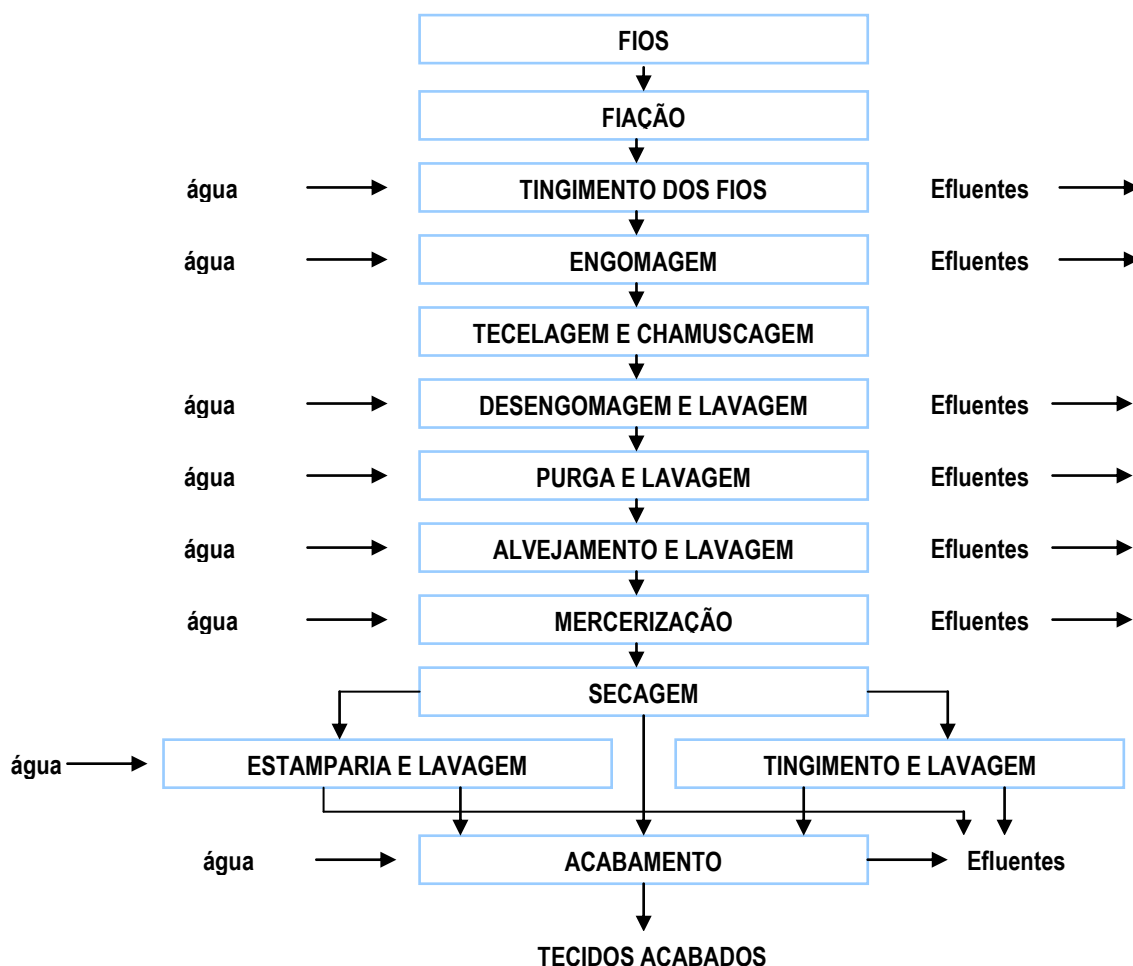


FIGURA 2. Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão e as etapas de geração de efluente (Adaptado de BELTRAME, 2000).

FIOS

O processamento têxtil se inicia com a fiação das fibras que são recebidas na forma de fardos (BELTRAME, 2000). As fibras de algodão são processadas em máquinas especiais denominadas filatórios. O fio é enrolado em rolos (urdume) ou cones (trama), para depois seguir para o tingimento ou tecelagem. Nesta etapa não há geração de efluentes líquidos, pois todas as operações ocorrem a seco (MELO, 2005 & OLIVEIRA, 2006).

ENGOMAGEM

Depois da etapa de fiação os fios crus ou tintos são primeiramente engomados. O processo de engomagem consiste na impregnação e revestimento dos fios por substâncias adesivas que formarão um filme sobre toda a superfície do fio. Estas substâncias são chamadas de gomas, sendo as mais utilizadas, as gomas de fécula de mandioca; e as sintéticas, a base de poliacrilato, carboximetilcelulose e álcool polivinílico (PVA). Este processo tem como objetivo aumentar a resistência mecânica do fio, para que ele possa resistir aos esforços nos teares e resultar em um tecido mais encorpado na etapa da confecção (OLIVEIRA, 2006).

TECELAGEM

Os fios são transformados em tecidos nos teares, o processo é realizado a seco não havendo produção de efluentes líquidos (MELO, 2005).

BENEFICIAMENTO TÊXTIL

O beneficiamento têxtil consiste em processos químicos e mecânicos, que modificam as características do tecido; este passará a ser branco, tinto, estampado ou até mesmo pronto para tingir. É nesta etapa que se tem a maior quantidade de efluentes (PEREIRA, 2007).

As etapas de beneficiamento podem ser divididas em pré-tratamento, tinturaria, estamparia e acabamento final (BELTRAME, 2000).

PRÉ-TRATAMENTO

Os tecidos passam por tratamentos para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e sujeiras adquiridas durante os processos de fiação e tecelagem. Após essa etapa, o produto têxtil está limpo, brilhante, alvo e hidrofílico (IMMICH, 2006).

CHAMUSCAGEM

É a queima da penugem do pano (fibrilas da superfície do tecido), obtida pela passagem do mesmo sobre chama direta (OLIVEIRA, 2006).

DESENGOMAGEM E LAVAGEM

A desengomagem é a remoção da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem e depende totalmente da escolha da formulação de engomagem.

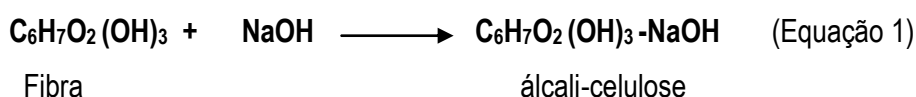
Se durante a engomagem foram usadas gomas a base de carboximetilcelulose, carboximetilamido ou álcool polivinílico (solúveis em água), neste caso os tecidos serão simplesmente lavados com tensoativos. Porém, se a goma aplicada tiver base de amido, esta será eliminada através da degradação por enzimas (amilase) ou por oxidação com peróxidos (ALCANTARA; DALTIM, 1996).

Durante a etapa de desengomagem, cerca de 50% de carga orgânica é eliminada gerando efluente têxtil (OLIVEIRA, 2006).

MERCERIZAÇÃO

A mercerização refere-se essencialmente aos tecidos 100% algodão, e consiste na aplicação de solução de hidróxido de sódio (soda cáustica) a frio (no máximo 18°C), aos tecidos sob tensão. Após este tratamento, a solução de soda é removida das peças de algodão ainda sob tensão por meio de enxágües, porém devido à afinidade da soda com a celulose ela não é totalmente removida. Desta forma, se houver necessidade de que o tecido esteja neutro para a operação seguinte, deverá ocorrer à neutralização, normalmente com ácido acético ou clorídrico, seguida de um enxágüe para retirar o excesso deste ácido (IMMICH, 2006; BELTRAME, 2000).

A fibra de algodão combina-se com o álcali formando o composto denominado álcali-celulose (equação 1), porém quando álcali-celulose entra em contato com a água de lavagem, o composto formado é decomposto originando celulose hidratada, diferindo da original nas características físicas e químicas (SALEM, 2000).



As peças de algodão adquirem com a mercerização um aspecto brilhante e tem um aumento de resistência e de afinidade para com os corantes, já que a fibra mercerizada requer menos corante para uma mesma intensidade de coloração do que a fibra não mercerizada (IMMICH, 2006; ALCANTARA E DALTIM, 1996).

PURGA (OU COZINHAMENTO ALCALINO OU LIMPEZA)

A fibra de algodão é em média constituída por 90% de celulose e 10% de impurezas. Entre estas impurezas estão gorduras, ceras, pectinas e sais minerais, que concedem à fibra um caráter hidrófobo e impedem as operações de beneficiamento (ARAÚJO & CASTRO, 1987).

A purga é um processo de limpeza do tecido, da malha ou fio capaz de remover as impurezas dos substratos têxteis com o óleo, ceras e gorduras oriundas da natureza da fibra ou do seu processo de fabricação. Normalmente, este processo consiste na fervura do tecido com tensoativos e hidróxido de sódio. O surfactante possui a função de promover emulsão e suspensão das impurezas não saponificáveis, e o álcali tem a função de saponificar os óleos naturais. Após o banho de purga, o tecido é submetido a lavagens a quente e a frio, a fim de que o álcali residual seja removido (IMMICH, 2006).

A purga torna a fibra mais absorvente, o que melhora a eficácia dos tratamentos subseqüentes, como alvejamento e tingimento (IMMICH, 2006). Considerando que nos processos de tingimento e estamparia as fibras interagem com a solução de corante, e necessário, portanto que o material fibroso esteja limpo para assegurar a livre penetração dos corantes (ALCANTÁRA & DALTIM, 1996).

ALVEJAMENTO

É o tratamento do material têxtil com produtos químicos, objetivando conferir-lhes brancura, preparando o substrato têxtil para tratamentos subseqüentes com o tingimento ou estampagem. Com o processo de alvejamento elimina-se a coloração amarelada do material têxtil, possibilitando chegar ao branco total ou a tingimentos claros e limpos. Os alvejantes químicos mais comuns são: o hipoclorito de sódio, o peróxido de hidrogênio e o clorito de sódio. A seleção do alvejante depende do tipo e do equipamento disponível (ANDRADE FILHO e SANTOS, 1987).

O branqueamento ótico é também uma técnica aditiva, em que pela presença de substâncias fluorescentes se consegue dar ao tecido um aspecto mais branco. Os branqueadores óticos são substâncias que podem ser consideradas como corantes que em lugar de absorver radiações visíveis, absorvem radiações na zona do ultravioleta (de comprimentos de onda menores do que 400 nm) e emitem radiações na zona do visível. Quando presentes nas fibras camuflam o tom amarelado através de uma aparência mais branca por aditividade de

reflectâncias. Como inconveniente, há possibilidade de amarelamento por degradação térmica, solar ou química (BELTRAME, 2000).

TINGIMENTO

O tingimento consiste em um processo de tinturas de tecidos, variando sobre uma infinidade de cores, muitas vezes semelhantes, com pouca diversidade no tom, mas que exigem uma especificação toda própria para sua confecção. Esta etapa é a principal responsável pela intensa coloração dos resíduos gerados, já que os corantes não se fixam totalmente nas fibras durante o tingimento. A concentração de corante presente nos efluentes têxteis proveniente do tingimento e estamparia podem variar de 10 a 25 mg L⁻¹, dependendo do tipo de corante e processo utilizado (RAMOS, 2002).

Na Tabela 1 encontram-se alguns valores estimados para a percentagem de corante não fixado a fibra, para os principais grupos de corantes que apresentam maiores perdas para o efluente.

Tabela 1. Percentagem do corante não fixado a fibra descarregados no efluente

Classe de corante	Tipo de fibra	Perdas para o efluente (%)
Ácidos	Poliamida	5 - 20
Diretos	Celulose	5 - 30
Reativos	Celulose	10 - 50
Dispersos	Poliéster	0 - 10

FONTE: Adaptado de RAMOS, 2002

ESTAMPARIA

Nesta etapa os tecidos já estão quase que acabados no seu beneficiamento. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados. A estamparia difere do tingimento por produzir no material têxtil, cores ou desenhos localizados. É uma das mais exigentes técnicas têxteis e a que mais se aproxima da arte (BELTRAME, 2006, OLIVEIRA, 2006).

ACABAMENTO FINAL

O acabamento visa conferir aos tecidos aspecto que atenda aos desejos do consumidor, além de garantir diversos tipos de resistência ao uso.

Este processo pode ser realizado por meio mecânico ou químico no material têxtil, seja ele fibra, fio ou tecido, de forma a melhorar a aparência, brilho, toque, caimento, resistência e estabilidade dimensional. O acabamento mecânico pode envolver cardação, calandragem ou outros tratamentos físicos usados para aumentar o brilho e toque aos produtos têxteis. O acabamento químico pode conferir aos produtos têxteis uma variedade de propriedades, desde diminuição da eletricidade estática ao aumento de resistência (EPA, 1997).

1.3. CORANTES TÊXTEIS

1.3.1. HISTÓRICO

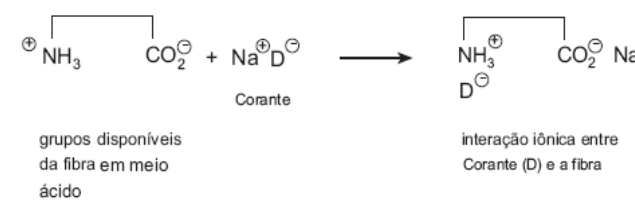
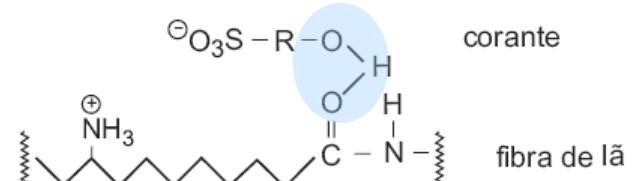
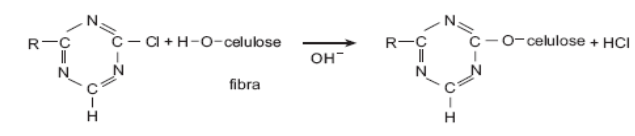
A origem exata do surgimento dos corantes têxteis não é totalmente conhecida, mas há indícios de sua utilização pelo homem desde os primórdios das civilizações. Os primitivos utilizavam pigmentos para tingir seus corpos em épocas de guerras e para demarcar territórios (DELAMARE & GUINEAU, 2000). No Brasil, desde seu descobrimento, sua história tem estado relacionada à produção de corantes. A começar pelo seu nome, uma vez que este é proveniente da madeira “Pau Brasil”, do qual era extraído um pigmento capaz de tingir tecidos com cores fortes, como vermelho, rosa ou marrom (DALLAGO et al., 2005).

Os primeiros corantes utilizados pelo homem eram de origem natural, ou seja, eram obtidos da extração de vegetais, minerais ou animais (moluscos e insetos) (ROYER, 2008). O primeiro corante sintético, o Mauve foi produzido em 1856 por William Henry Perkin e desde então, deu-se início a produção de corantes sintéticos em grande escala (UEDA, 2006). Atualmente estes compostos são extensivamente utilizados, principalmente na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo. Cerca de 10.000 tipos diferentes corantes e pigmentos são utilizados pelo setor industrial, o que representa um consumo anual de cerca de 7×10^5 tons no mundo e 26.500 tons somente no Brasil (KUNZ et al., 2002).

1.3.2. FIXAÇÃO DO CORANTE AO SUBSTRATO TÊXTEL

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir coloração a um determinado substrato, ou seja, a uma determinada fibra, seja ela sintética ou natural. A fixação do corante ao substrato têxtil ocorre geralmente em solução aquosa e envolve basicamente interações do tipo: ligações iônicas, ligações de hidrogênio, de van der Waals e ligações covalentes (Tabela 2).

Tabela 2. Tipos de interação entre a molécula do corante e o substrato têxtil

Tipos de Interação	Definição	Exemplos
Ligações iônicas	O centro positivo de grupos presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante interagem mutuamente ou vice-versa.	 Exemplo da interação iônica entre o corante (D) e os grupos amino da fibra da lã.
Ligações de Hidrogênio	Os pares de elétrons livres de átomos doadores presentes no substrato têxtil se ligam a átomos de hidrogênio que estão covalentemente ligados no corante.	 Interação entre corante sulfonado e os grupos carboxilas da fibra de lã.
Van der Waals	Ocorre uma aproximação máxima entre orbitais π ($p\pi$) do corante e a molécula da fibra. Deste modo, as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita.	Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.
Ligações Covalentes	Ligação covalente entre a molécula do corante do substrato têxtil.	 Exemplo da interação covalente entre um corante contendo grupos reativos (triazina) e grupos hidroxila presentes na celulose da fibra de algodão.

FONTE: (Adaptado de GUARATINI & ZANONI, 2000).

1.3.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E CLASSIFICAÇÃO

Os corantes são compostos químicos orgânicos, que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, carbonila e azo. A cor destes compostos é

intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo (KIMURA et al., 1999). Além desses grupos, os corantes apresentam em sua estrutura química grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil (Figura 3).

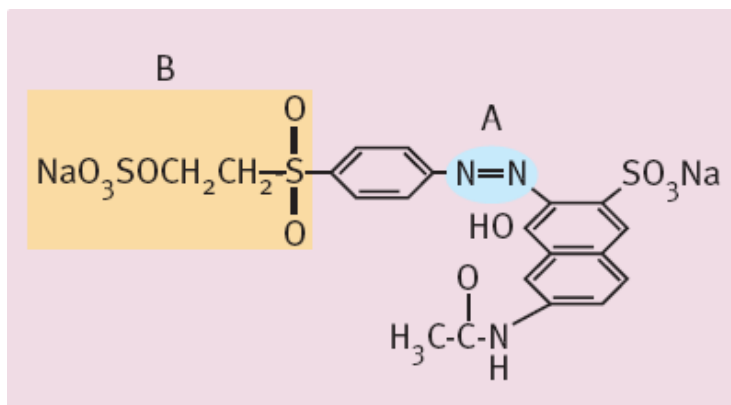


Figura 3. Estrutura molecular de um corante reativo, Remazol Brilliant Orange 3R (R3R), onde A é o grupo cromóforo da família azo, e B, o grupo reativo sulfatoetilsulfona (ZANONI & CARNEIRO,2001).

Os corantes podem ser classificados de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil. Os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Classificação dos corantes segundo os processos de tingimento.

Classe de corante	Característica	Aplicação
Ácidos	Corantes aniônicos, solúveis em água.	Nylon, seda, couro, lã.
Básicos	Corantes catiônicos.	Papel e fibras acrílicas
Dispersos	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensões coloidais que formam soluções sólidas com as fibras em suspensão.	Acetato e poliéster
Reativos	Contêm grupos reativos capazes de formar ligações com as fibras celulósicas.	Algodão, lã e celulose.
A cuba ou Vat	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma	Algodão e linho

	original, do corante sobre a fibra.	
Diretos	Compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals.	Algodão e Viscose

FONTE: (Adaptado de GUARATINI & ZANONI, 2000)

1.3.4. O CORANTE DIRECT RED 80 (DR 80)

O corante Direct Red 80 (Figura 4) é um corante direto, que consta no Colour Index (catálogo da Society of Dyers and Colourists), apresenta quatro grupos cromóforos do tipo azo (-N=N-), possui peso molecular igual a 1373,07 g e fórmula molecular $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$.

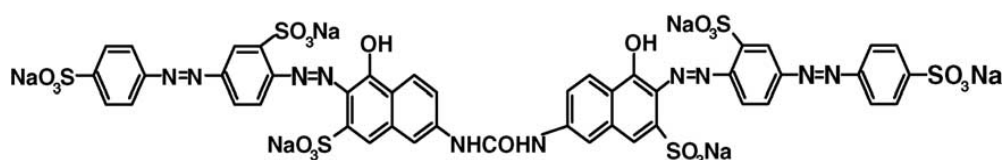


Figura 4. Estrutura molecular do corante Direct Red 80 (MAHMOODI et al., 2005)

Os corantes diretos ou substantivos são aniônicos e solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. Sua aplicação baseia-se na simples imersão da fibra na solução de corante, sendo que esta deve ser realizada na presença de um eletrólito (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) para aumentar a força iônica do meio, e facilitar a aproximação das moléculas de corante com o substrato têxtil, que se interagem através de forças de van der Waals (BELTRAME, 2000; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Os corantes diretos são baratos e apresentam razoável solidez à luz e pouca solidez à lavagem, este problema se resolve através de pós-tratamentos e fixação (BELTRAME, 2000).

1.3.5. O CORANTE REACTIVE BLUE 21 (RB 21)

O corante Reactive Blue 21 (Figura 5) é um corante reativo, que consta no Colour Index, possui peso molecular igual a 1159,62 g e fórmula molecular $C_{40}H_{26}N_{10}O_{16}S_6$.

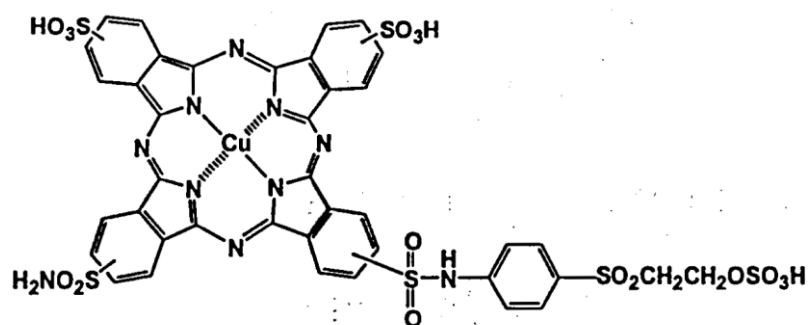


Figura 5. Estrutura molecular do corante Reactive Blue 21 (MATTEWS, 2003)

Os corantes que apresentam como cromóforo o grupo ftalocianina (Figura 6) podem assumir tonalidades verdes ou azuis, dependendo de seus substituintes. O RB 21 é composto por ftalocianina de cobre (complexo metálico de cobre) que garante ao corante boas propriedades de cor e resistência (BELTRAME, 2006).

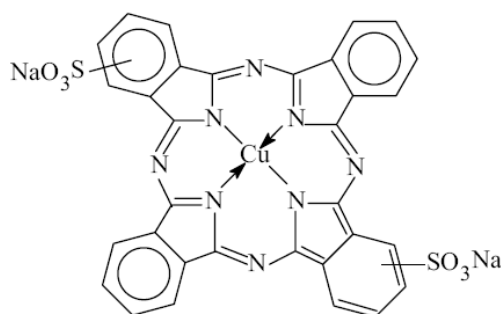


Figura 6. Ftalocianina (BELTRAME, 2006)

Desde o seu aparecimento no mercado, os corantes reativos apresentam uma aplicação crescente, atualmente dominam 20-30% do consumo total de corantes. Estes corantes são solúveis em água e interagem com substrato têxtil, já que contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas e com grupos amino, hidroxila ou tióis de poliamidas (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O maior problema com relação aos corantes reativos está na competição entre a reação de tingimento com o substrato têxtil, e a reação do corante com a água. A taxa de fixação do corante varia entre 60 a 90%, portanto, grandes concentrações de corantes não fixados se encontram nos despejos (MARTINS, 1997).

1.3.6. PROBLEMAS OCASIONADOS PELO USO DE CORANTES: ASPECTOS AMBIENTAIS E TOXICOLÓGICOS

Estima-se que em torno de 1.000.000 kg / ano de corantes são descartados junto aos despejos dos efluentes da indústria têxtil (WONG, 2003).

Estes compostos provocam a poluição de corpos hídricos, além de inúmeros outros danos ao meio ambiente, como a poluição visual e alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese promovendo distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos e perturbando seus locais de desova e refúgio (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

O risco para saúde do seres humanos ocorre pela exposição destes produtos à pele e/ou ao sistema respiratório, acarretando problemas de ordem toxicológica promovendo a sensibilização da pele (dermatites) e/ou das vias respiratórias. Isto é explicado porque alguns corantes reativos solúveis em água apresentam grande absorção pelo organismo reagindo facilmente com substâncias contendo grupos amina e hidroxila, presente nas fibras naturais que também estão presentes em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas e etc. Entretanto, o maior risco se dá pela ingestão oral destes compostos, isto porque, corantes se catalisados por enzimas específicas do organismo, podem gerar substâncias com propriedades cancerígenas e/ou mutagênicas (ROYER, 2008).

Tais resíduos orgânicos podem manifestar um efeito cumulativo e atingir as estações de tratamento de água municipais, por este motivo a remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil.

1.4. PADRÕES DE LANÇAMENTO DE EFLUENTES

A coloração em efluentes têxteis é facilmente detectada pelos olhos e têm sido o principal alvo de reclamações e denúncias por parte da população (GUARATINI & ZANONI, 2000). Essa crescente preocupação com a contaminação de águas naturais, levou a necessidade de se estabelecer padrões para o lançamento de efluentes.

A resolução do CONAMA nº 357, de Março de 2005, vigente atualmente no Brasil dispõe sobre a classificação dos corpos hídricos e também diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelecendo, desta forma, condições e padrões de lançamento de efluentes. Porém, essa resolução não fixa valores máximos para o parâmetro de cor, entretanto estabelece que o lançamento não deva modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração.

De acordo com o artigo 28, §1, 2 e 3, entende-se que na ausência de padrões, podem ser utilizados os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado.

Neste caso, para corpos receptores de classe 2 e 3 (águas doces), o padrão de cor é de 75 mg de Pt/L (cor verdadeira).

1.5. DETERMINAÇÃO DA COR

A “cor verdadeira” é utilizada como referência para a maioria dos métodos de análise de águas (APHA, 1992). Esta cor de referência difere da “cor aparente”, visto que a aparente refere-se a apenas a amostras “in natura” (sem passar por processos de filtração). A análise da cor é feita em amostras filtradas com objetivo de eliminar partículas coloidais coloridas, já que a “cor verdadeira” decorre apenas de compostos solúveis (BELTRAME, 2006).

Tradicionalmente, a determinação de cor em águas é realizada através da comparação com padrões de platina-cobalto (solução padrão de platina-cobalto, variando de 0 mg Pt/L, para o mais transparente até 500 mg Pt/L para o mais escuro). Essa metodologia padrão é válida, para águas de coloração próxima à natural, o que não é observado em efluentes têxteis, já que os mesmos apresentam uma enorme variedade de colorações e intensidades que dependem do tipo de corante utilizado, tornando essa metodologia inadequada para determinação da cor no caso destes efluentes (APHA, 1992).

A efetividade da remoção da cor por inúmeros tipos de tratamentos pode ser avaliada espectrofotometricamente (GUARATINI & ZANONI, 2000). Desta forma, quando a amostra do efluente interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reações fotoquímicas. Porém, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Vísivel (190-750 nm) monitora-se a absorção da radiação pelas moléculas do composto químico. A redução da cor em efluentes após processos de tratamento pode ser determinada pela comparação da absorção da amostra não tratada com a amostra tratada (SOUZA, 2006).

1.6. MÉTODOS PARA REMOÇÃO DE COR

Os métodos para remoção de cor de efluentes industriais têm recebido enorme atenção nos últimos anos. O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento destes rejeitos, tem sido objeto de grande interesse devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura, para descoloração das águas de efluentes envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, filtração,

coagulação, biodegradação e outros (IMMICH, 2006). Estes processos podem ser classificados genericamente como físicos, biológicos e físico-químicos (Figura 7).

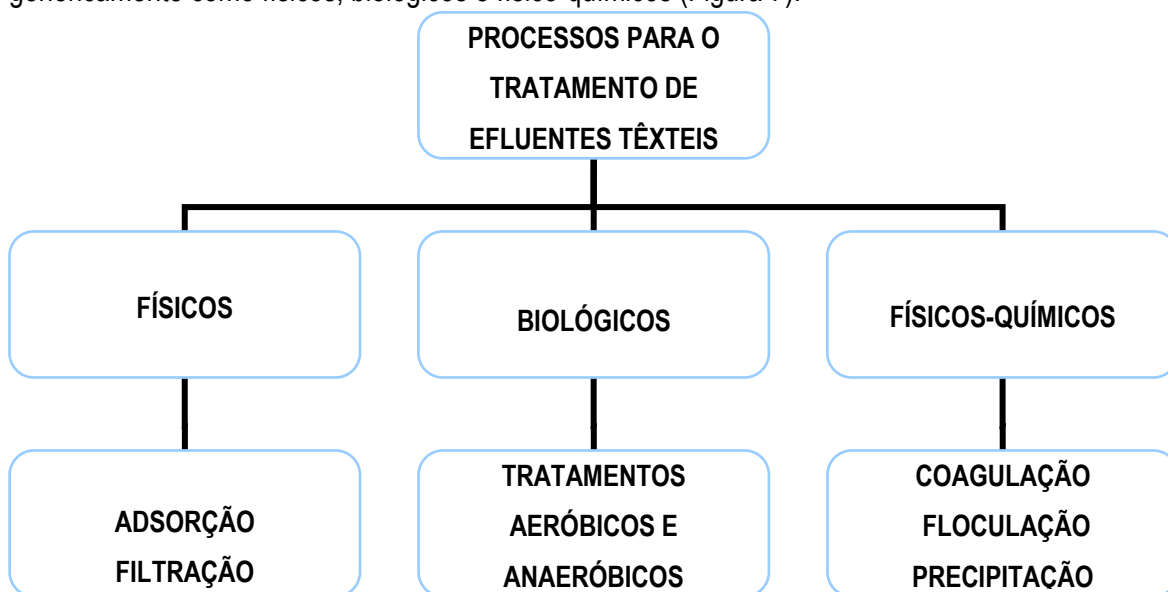


Figura 7: Classificação dos processos para tratamento de efluentes têxteis (Adaptado de BATTISTI, 2006).

1.6.1. TRATAMENTOS BIOLÓGICOS

O processo biológico fundamenta-se na oxidação por ação enzimática de microrganismos através de processos bioquímicos que transformam compostos orgânicos tóxicos em CO_2 , H_2O e ou CH_4 , com custos relativamente baixos. Esse tipo de tratamento utiliza os compostos presentes no efluente como substratos para crescimento e manutenção dos microrganismos que atuam no processo (COSTA, 2008).

Dentre os processos biológicos destacam-se os sistemas de lodos ativados, que consistem na degradação do corante, via metabolismo microbiológico em presença de oxigênio em um tanque de aeração. Este tipo de sistema apresenta alta eficiência o que possibilita a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE & CAVALCANTI, 1993). Infelizmente, existe um inconveniente relacionado ao acúmulo do lodo e também quanto ao reaproveitamento do mesmo, já que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado inviabilizando sua reutilização (SOTTORIVA, 2002). Outros problemas limitam sua aplicabilidade, dos quais se destacam: a sensibilidade do sistema à composição do efluente, pois em contato com cargas choque o sistema pode perder eficiência ou mesmo sofrer inativação. Além disso, se a degradação pelos microorganismos ocorrer porventura de forma lenta pode haver formação de moléculas menores e mais tóxicas do que os corantes originais (BELTRAME, 2006).

1.6.2. TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Dentre os tratamentos físico-químicos destacam-se principalmente processos de coagulação, floculação e precipitação. Os efluentes tratados através desses processos apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado.

Os principais coagulantes inorgânicos são os sais de alumínio e de ferro, utilizados no tratamento de águas residuárias. Esses cátions hidrolisáveis estão disponíveis em sais de sulfato ou de cloreto como produtos comercializáveis líquidos e sólidos. Estudos indicam diversos inconvenientes no uso dos sais do alumínio por serem prejudiciais ao ser humano e aos organismos vivos. O excesso de alumínio nos recursos hídricos pode trazer prejuízo ao desenvolvimento de peixes e algas (ROYER, 2008).

1.6.3. TRATAMENTO FÍSICO

O tratamento por adsorção, é um dos mais empregados para uma remoção efetiva da cor (IMMICH, 2006) isto se deve a sua eficiência para retirada de contaminantes presentes em efluentes.

1.6.3.1. ADSORÇÃO

No processo de adsorção, os corantes (moléculas de uma fase fluida que também são denominadas adsorvato) se concentram espontaneamente sobre uma superfície geralmente sólida (adsorvente), sem passar por uma reação química (CAVALCANTE JR., 1998).

A descoloração do efluente é o resultado de dois mecanismos, a adsorção e a troca iônica (sítios com cargas no adsorvente), além disso, é influenciada por fatores físico-químicos, tais como: a interação entre adsorvato e o adsorvente, área superficial do adsorvente, tamanho de poros do adsorvente, acidez da solução do adsorvato (pH) e tempo de contato entre adsorvente e adsorvato (ROYER, 2008).

Devido às diferentes forças de interações envolvidas no fenômeno de adsorção, este é comumente distinguido em adsorção física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Adsorção física, ou adsorção de van der Waals, é um fenômeno reversível. Este tipo de adsorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície. Na fisissorção, a entalpia de adsorção é pequena e da mesma ordem de grandeza

dos calores de condensação, cerca de 10-20 kcal mol⁻¹. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície do sólido e estão apenas limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas, podendo haver várias camadas. Se for possível detectar o ponto em que se completa a primeira camada, o número e tamanho das moléculas fisicamente adsorvidas podem dar uma indicação da área de superfície disponível (IMMICH, 2006; COULSON & RICHARDSON, 1982).

Adsorção química é o resultado da interação química entre o sólido e a substância adsorvida. O processo é frequentemente irreversível. As forças de interação adsorvato-adsorvente são relativamente superiores quando comparadas às forças observadas na adsorção física. Na quimissorção, ocorre formação de uma ligação química entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente, sendo que a entalpia de adsorção é da mesma ordem de grandeza dos calores de reação, e calor liberado é comparável ao de uma reação química, cerca de 40 kcal mol⁻¹. Neste tipo de adsorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira que ocorra formação de uma única camada, mas após a formação desta, pode haver a formação de outras camadas por fisissorção (IMMICH, 2006; COULSON & RICHARDSON, 1982).

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas tanto pela possibilidade de reutilização de águas tratadas como pela regeneração de muitos adsorventes após seu uso. Contudo, a escolha de um adsorvente adequado influencia na eficiência de adsorção; por este motivo, deve-se observar principalmente sua capacidade de adsorção e eficiência em remover o adsorvato. Além disso, outras características como: disponibilidade em quantidades satisfatórias e baixo custo devem ser considerados para a escolha do adsorvente.

O carvão ativado tem sido até agora o adsorvente mais usado. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico apresenta-se como uma limitação bastante importante (KUNZ, 2002). Além disso, seu uso extensivo para descontaminação de efluentes industriais, restringe sua grande aplicabilidade nestes tratamentos uma vez que o custo de sua utilização é elevado (ROBINSON et.al, 2001). Devido a estes inconvenientes encontrados no uso do carvão ativado, há uma procura por outros materiais alternativos capazes de remover poluentes de água contaminada a um baixo custo para substituí-lo. Dentre os adsorventes alternativos, capazes de atuar na remoção de corantes de efluentes aquosos pode-se citar: resíduos sólidos de curtumes (DALLAGO et al., 2005), amido de milho (VALENCIA, 2001), folhas de *Azadirachta indica* (IMMICH, 2006), casca da

semente da *Araucaria angustifolia* (ROYER, 2008), mesocarpo do coco babaçu (VIEIRA et al. 2006), quitosana (BATTISTI, 2006; QUADROS, 2005; LIMA et al., 2006).

Outros adsorventes serão apresentados neste trabalho, como uma alternativa para a remoção de cor de efluentes têxteis, são os resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart. e espumas de poliuretano.

1.7. ESPUMAS DE POLIURETANO COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO

A potencialidade de aplicação de espumas de poliuretano, como material para adsorção e separação de espécies orgânicas e inorgânicas presentes em soluções aquosas, foi pioneiramente observada por Bowen, em 1970, mostrando a versatilidade das aplicações das espumas de poliuretano na química de separação, e assim impulsionando, a partir de então, a investigação e publicação de inúmeros trabalhos (FERREIRA, 2003; CAVALCANTI, 2007).

CANGEMI, (2006) investigou a adsorção de corante utilizado em curtume (C.I. Acid Orange 61) tanto pela espuma de poliuretano derivada do óleo de mamona, como pela espuma derivada de petróleo (comerciais). Os resultados obtidos demonstram a viabilidade em se fazer um pré-tratamento dos efluentes contaminados utilizando como material adsorvente as espumas de poliuretano. A adsorção do corante por espumas comerciais foi superior a da espuma sintetizada. Porém, vale ressaltar que, no caso da espuma derivada do óleo de mamona, sua estrutura química a torna suscetível ao ataque de microrganismos, podendo ser considerada um polímero com características biodegradáveis, mesmo após a adsorção do corante estudado, o mesmo não é observado para a espuma derivada de petróleo.

Um estudo realizado por Santos et al. (2000), utilizando espumas de poliuretano flexíveis derivadas de óleo de mamona na remoção de corante utilizado na indústria têxtil, no C. I. Acid Red 57, demonstraram que as espumas adsorveram em média 90% do corante em solução.

1.7.1. POLIURETANOS: DEFINIÇÃO, HISTÓRICO E APLICAÇÕES

Os poliuretanos (Figura 8) são compostos que possuem em comum, ligações do tipo uretano, mesmo que existam outras ligações presentes. Diferentes de outros polímeros, os poliuretanos (PUs) não contêm unidades uretanos que se repetem de modo regular, e por este motivo não possuem uma fórmula empírica que represente o todo. Uma poliuretana típica pode conter, além dos grupos uretanos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, uréia, amida, entre outros (SILVA et al., 2003).

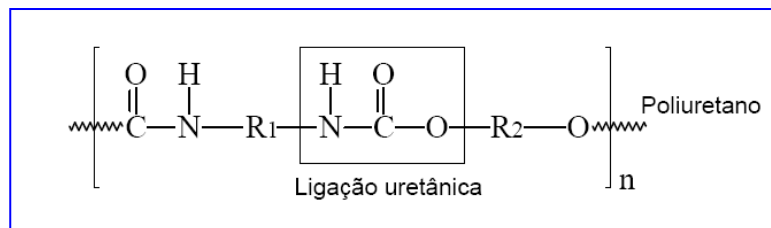


Figura 8. Estrutura do polímero poliuretano (FERREIRA, 2003).

Os primeiros polímeros de poliuretano foram desenvolvidos através de um trabalho pioneiro de Otto Bayer e colaboradores na Alemanha em 1937. Esses pesquisadores buscavam um material que pudesse competir com as fibras de poliamida que eram comercialmente bem sucedidas. Posteriormente, na década de 40, as propriedades elastoméricas dos PU's foram reconhecidas e subsequentemente estes polímeros passaram a ser produzidos em escala industrial (MAGALHÃES, 2006).

Patenteado pela atual companhia Bayer AG de Leverkusen (Alemanha), a mais de setenta anos o poliuretano, pode ser considerado um êxito entre os plásticos, pois é um material bem versátil e possui inúmeras aplicações (Figura 9) para atender diversos segmentos de mercado, seja na forma de PUs flexíveis (colchões, estofamentos, assentos automotivos), PUs semi-rígidos (na indústria automobilística na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques), PUs microcelulares (na indústria de calçados) ou PUs rígidos (isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos e painéis divisórios) (CHAMEGI ,2006).



Figura 9. Exemplos de aplicações dos poliuretanos (VILAR, 2005)

1.7.2. MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS PARA A SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIURETANO

A síntese de espumas de poliuretano (EPU's), consiste na reação entre um composto com dois ou mais isocianatos e um polioli (Figura 10), ou seja, um álcool polifuncional (CANGEMI, 2006).

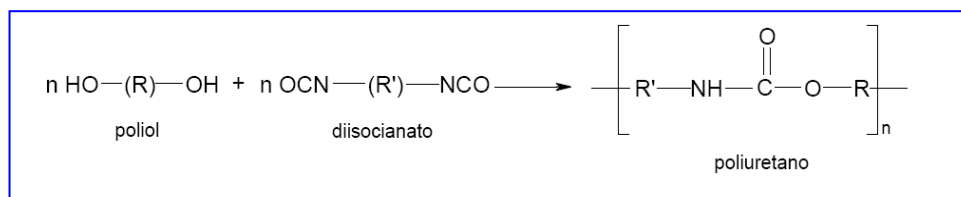


Figura 10. SÍNTESE DE POLIURETANOS (LIMA, 2007).

Além da reação básica do isocianato com hidroxila, durante a polimerização dos poliuretanos também podem ocorrer reações paralelas envolvendo os grupos isocianatos. Uma das mais comuns é a reação do isocianato com a água formando ácido carbâmico, que por sua vez, decompõe-se formando amina primária e dióxido de carbono, podendo provocar a expansão do polímero.

No mercado são encontrados diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos. No entanto, aproximadamente 95% de todos os isocianatos consumidos, são derivados do tolueno di-isocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). O isocianato de maior consumo no mundo é o MDI (CANGEMI, 2006).

Os compostos hidroxilados utilizados na fabricação das EPU são os polióis. Geralmente são poliéteres ou poliésteres e têm peso molecular médio entre 400 a 6000. Na indústria, as espumas flexíveis convencionais em geral, são produzidas em bloco por processos a quente, utilizando poliálcool poliéter (FERREIRA, 2003).

Além dos polióis e isocianatos, são usados ainda catalisadores para aumentar a velocidade de reação e estabelecer o balanço apropriado entre a extensão da cadeia e a reação de formação de espuma. Os catalisadores mais usados são do tipo aminas terciárias e compostos organometálicos.

Outros reagentes tais como surfactantes e agentes de expansão são também importantes para controlar o processo de formação e densidade da espuma. Os poliéteres polisiloxanos são os surfactantes de silicone mais utilizados. Sua principal função é baixar a tensão superficial e permitir a introdução do ar na mistura, que irá formar os núcleos das células da espuma (FERREIRA, 2003).

1.8. RESÍDUOS DE SEMENTE DE *Mabea fistulifera* Mart COMO MATERIAL ADSORVENTE ALTERNATIVO: DEFINIÇÃO E ASPECTOS GERAIS

Vulgarmente conhecida como canudo-de-pito, *Mabea fistulifera* Mart. (Figura 11) é uma árvore pequena de até 7 metros de altura pertencente à família Euphorbiaceae (LORENZI, 1992). É uma planta nativa, amplamente encontrada no Cerrado e em áreas de transição para Mata Estacional Semidecidual, nos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo.

As características vegetativas da *M. fistulifera* a permitem ocupar locais extremamente inóspitos, além disso, a sua grande produção de néctar e pólen funcionam como atrativos de uma enorme variedade de animais envolvidos em sua polinização. Aparentemente, esta espécie é potencialmente apta para ser utilizada na recuperação de áreas degradadas. Possuindo o papel de não somente melhorar as condições físicas e químicas do solo e as condições micro-

climáticas da área, mas também de permitir a recolonização da área por várias espécies animais, que seriam dispersores potenciais de outras espécies vegetais para a área em recuperação (LEAL FILHO & BORGES, 1992).

As sementes de *Mabea fistulifera* (Figura 12) requerem temperatura de 25 a 30 °C para que ocorram maiores porcentagens de germinação (LEAL FILHO & BORGES, 1992). De acordo com REIS et al. (2005), a extração de óleo vegetal a partir das sementes de canudo-de-pito utilizando extrator tipo soxhlet e éter de petróleo como solvente possui bom rendimento em torno de 40%.



Figura 11. Árvore de *Mabea fistulifera* Mart.
(PEREIRA, 2007)



Figura 12. Sementes secas de *Mabea*

1.9. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir de técnicas analíticas, é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido através da concentração do adsorvato que permanece em equilíbrio na solução após a adsorção. Estes estudos são feitos à temperatura constante, e os resultados, mostram a quantidade de material adsorvido em mol ou mg de adsorvato por grama de adsorvente, em função da sua concentração de equilíbrio, é conhecida como isoterma de adsorção (BATTISTI, 2006).

As isotermas podem apresentar-se de várias formas (Figura 13), fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas adsorventes em uma determinada temperatura. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

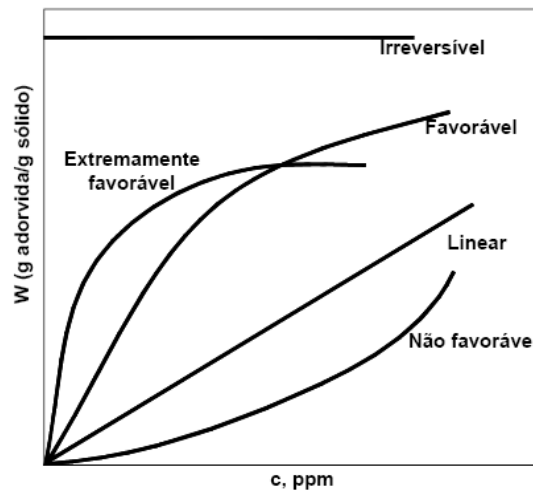


Figura 13. Tipos de isothermas (GONÇALVES JR., 2003).

As isothermas derivadas teórica ou empiricamente freqüentemente podem ser representadas por equações simples, sendo que as modelagens de adsorção mais utilizadas são as isothermas de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1985).

1.9.1. MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção. A isoterma de Langmuir está baseada nas seguintes suposições (ROYER, 2008):

- Adsorvatos são quimicamente adsorvidos em um número fixo de sítios bem definidos;
- Cada sítio somente pode reter uma única espécie adsorvente;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interação entre as espécies adsorventes.

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. A equação 2 da isoterma de Langmuir é (HO et al., 2002; ROYER, 2008):

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg L^{-1}), K_L é a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), $Q_{\max}$ é a capacidade máxima de

adsorção do material (mg g^{-1}) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente. A equação 2 pode ser rearranjada obtendo-se a equação 3 na forma linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{Equação 3})$$

Quando o gráfico de C_e/q_e contra C_e tem comportamento linear, então a adsorção segue a equação de Langmuir e facilmente os parâmetros de Langmuir $Q_{\max}$ e K_L pelos coeficientes angular e linear, respectivamente.

Uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , calculado através da Equação 4. Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável de acordo com a Tabela 4 (RUTHVEN, 1985).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde C_0 = Concentração inicial do corante na solução (mg L^{-1}),

Tabela 4. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio, R_L

R_L	TIPO DE ISOTERMA
$R_L > 1$	DESFAVORÁVEL
$R_L = 1$	LINEAR
$0 < R_L < 1$	FAVORÁVEL
$R_L = 0$	IRREVERSÍVEL

FONTE: Adaptado de SOARES, 1998

1.9.2. MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação exponencial, e portanto, assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato. Teoricamente, usando esta expressão, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer. A equação 5 é muito aplicada em sistemas heterogêneos. O modelo de isoterma de Freundlich é (ROYER, 2008; HO et al. 2002):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde K_f é a constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção e n é a constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção. O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável (SOARES, 1998).

A Equação (5) pode ser linearizada (Equação 6), de maneira que os parâmetros de Freundlich possam ser determinados pelos coeficientes angular (K_f) e linear ($1/n$):

$$\log q_e = \log K_f + C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 6})$$

CAPÍTULO 2

2. CARACTERIZAÇÕES DOS CORANTES E ADSORVENTES

2.1. MATERIAL E MÉTODOS

2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

2.1.1.1. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL

Os espectros na região do visível foram obtidos de soluções aquosas dos corantes Direct Red 80 (DR80) e Reactive Blue 21 (RB21) com auxílio de um espectrofotômetro (U2000, marca HITACHI), sendo realizada uma varredura na faixa de comprimentos de onda de 400 a 800 nm em intervalos de 1 nm. As leituras foram realizadas a 25°C, possibilitando a obtenção dos comprimentos de onda máximo na região do visível (responsável pela cor) para estes corantes.

Fez-se necessária a construção de uma curva analítica para cada corante utilizado neste trabalho, seguindo a lei de Lambert-Beer, relacionando a absorvância versus a concentração da solução corante em mg L⁻¹ na faixa de 10 a 100 para o corante DR80, e na faixa de 10 a 60 para o corante RB21. Dessa forma, através da curva analítica, pode-se conhecer a quantidade restante de corante não adsorvido.

2.1.1.2. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Um titulador potenciométrico automático interfaceado a um microcomputador, foi utilizado para a realização das titulações potenciométricas. Este sistema foi desenvolvido no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (LINQ) pertencente do Departamento de Química da UFV; e é baseado no potenciômetro ORION, modelo 901, possuindo eletrodo indicador de vidro combinado com o de referência de Ag/AgCl, e tendo o controle das injeções da solução do titulante feito através de válvulas solenóides. Os dados potenciométricos são adquiridos através de um programa desenvolvido em ambiente Windows, na linguagem Visual Basic 5.0 da Microsoft (GUIMARÃES, 2000).

Inicialmente, 0,0800 g de corante foi solubilizado em uma solução de 40,00 mL de NaCl 0,5 mol L⁻¹, foi mantido sob agitação magnética até o ajuste de pH próximo a 2,0. Em seguida, sob força iônica constante iniciou-se a titulação, utilizando uma solução padronizada de NaOH 0,01 mol L⁻¹ em NaCl 0,01 mol L⁻¹, adicionando-se o titulante com incremento de volume de 0,1 mL até que o pH não mais variasse.

Dispondo dos valores médios de pH obtidos durante o transcorrer da titulação no eixo da ordenada, e os volumes gastos de titulante na abscissa, foi possível obter a curva potenciométrica. Sendo que o volume correspondente ao ponto estequiométrico foi determinado através das curvas diferenciais, e para determinação das constantes de acidez (K_a) foi utilizado um programa de ajuste multiparamétrico baseado em regressão não-linear, modificado do original, utilizado por MASINI e colaboradores (1999), foi desenvolvido na linguagem DELPHI 4.0 (GUIMARÃES, 2000).

2.1.1.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectrometria de absorção no infravermelho é considerada uma ferramenta poderosa na identificação e determinação de grupos funcionais, nos estudos de conformação e na estrutura de macromoléculas. A radiação no infravermelho (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica está situada na região do infravermelho médio, situada entre 400 e 4000 cm^{-1} (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

Foram obtidos espectros de IV dos corantes situados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} em pastilhas de KBr preparadas com 2,00 mg de amostra utilizando equipamento Perkin Elmer – FT – IR 1000. Em almofariz de ágata, a amostra previamente pesada é então homogenizada a 100,00 mg de KBr anteriormente seco em estufa. Posteriormente, para modelar a pastilha, a mistura foi levada a uma prensa hidráulica originando uma pastilha de 0,200 mm de espessura.

2.1.2. PREPARO DOS ADSORVENTES

2.1.2.1. ESPUMAS DE POLIURETANO (EPUs)

As espumas de poliuretano utilizadas neste trabalho são à base de poliálcool poliéter com densidade 0,018 g cm^{-3} (Paropas, Brasil). As amostras de espumas foram cortadas no formato retangular com 2,0 cm de comprimento, 1,0 cm de largura e 1,0 cm de altura (Figura 1) para os ensaios realizados em coluna de leito fixo, e para os ensaios em batelada foram trituradas (Triturador Fritsch, modelo Pulverisette 14) ficando com aspecto de flocos (Figura 2). Antes de serem utilizadas as espumas foram lavadas com água destilada, em seguida foram secas à temperatura ambiente durante 24 h e, armazenadas em recipientes fechados até o momento de serem utilizadas.

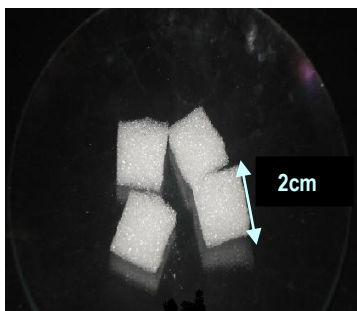


Figura 1. Espuma em bloco



Figura 2. Espuma triturada

2.1.2.2. SEMENTES DE *Mabea fistulifera* Mart (CANUDO-DE-PITO)

A colheita das sementes da *Mabea fistulifera* Mart (canudo-de-pito) foi realizada antes de seu período de maturação, no início do mês de outubro de 2008 no município de Viçosa MG. Posteriormente a essa etapa, as sementes foram colocadas sob o sol e cobertas com uma tela, com objetivo de se esperar a deiscência.

A extração do óleo presente nas sementes foi realizada utilizando hexano (Vetec) como solvente, sendo montado o sistema (balão, condensador e extrator de soxhlet), que foi colocado sob uma manta aquecedora da marca Nalgon, modelo 3320 e aquecido a uma temperatura em torno de 70°C. Em seguida, foi transferido para soxhlet, um cartucho cilíndrico confeccionado de papel de filtro contendo as sementes previamente maceradas em pilão de ferro. Após a extração, o resíduo das sementes de canudo-de-pito foi lavado abundantemente com água destilada. Em seguida, foi conduzido à estufa para secar a 60 °C durante seis horas, e peneirado de forma que sua granulometria se mantivesse em 65 mesh (212µm de diâmetro). Depois de secos e peneirados, os resíduos das sementes (Figura 3) foram utilizados para remoção de corantes por processos de adsorção.



Figura 3. Resíduo de semente de Canudo-de-Pito peneirado e seco em estufa

2.1.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.1.3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As espumas de poliuretano trituradas com Triturador Fritsch (modelo Pulverisette14), e as sementes de *Mabea* peneiradas foram levadas à estufa a 60°C aproximadamente 2 horas e armazenadas em dessecador até o momento de serem levadas para análise no infravermelho (IV).

Os espectros dos adsorventes foram registrados em espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer – FT – IR 1000, situados na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , a partir de pastilhas de KBr preparadas com 2,00 mg de amostra. Em almofariz de ágata, a amostra previamente pesada é então homogenizada a 100,00 mg de KBr anteriormente seco em estufa. Posteriormente para modelar a pastilha, a mistura foi levada a uma prensa hidráulica originando uma pastilha de 0,200 mm de espessura.

2.1.3.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

O ponto de carga zero é definido como o ponto em que a carga total da superfície é zero (neutra). Ele é um importante parâmetro usado para determinar a carga superficial dos adsorventes, uma vez que esta é obtida, principalmente, pelo pH da solução do adsorvato. A carga líquida na superfície do adsorvente é positiva para um pH da solução mais baixo que aquele correspondente ao PCZ (pHPZC) e negativa para um pH da solução maior que o do PCZ (MORENO-CASTILLA, 2004).

A carga da superfície dos adsorventes pode ser determinada por métodos titulométricos, segundo EGREJA FILHO e colaboradores (2004), sendo que o ponto de carga zero pode ser obtido pela interceptação de curvas de titulação em diferentes concentrações salinas sendo denominado PCZES. A determinação do PCZ foi realizada por meio de titulações potenciométricas utilizando-se o titulador automático. Para cada adsorvente, foram utilizadas diferentes concentrações. Inicialmente para a determinação do pcz da espuma, foram adicionados 0,500 g de adsorvente a três tubos de centrífuga, em seguida, estes tubos foram agitados durante 30 min com soluções de eletrólito (NaCl), em três diferentes concentrações, 0,1, 0,01 e 0,001 mol L^{-1} e mantidas em contato por 72 horas mantendo a agitação ocasionalmente, afim de que o equilíbrio fosse atingido. Antes de iniciar a titulação, o pH foi ajustado para aproximadamente 2,0 e em seguida realizaram as titulações das amostras com

solução padronizada de NaOH 0,01 mol L⁻¹ (adaptada de EGREJA FILHO et. al, 2004). O mesmo procedimento foi realizado para a determinação do PCZ da semente, contudo, as concentrações foram 0,1 e 0,15 mol L⁻¹.

2.1.3.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para análise de MEV, as sementes de Canudo-de-Pito foram previamente peneiradas, já as espumas de poliuretano tanto foram analisadas em blocos como pulverizadas em forma de flocos. Os corpos de prova das espumas de poliuretano em blocos foram cortados em pedaços de tamanhos inferiores a 0,5 cm. Em seguida, as amostras dos adsorventes foram submetidas a um processo de metalização (Figura 4) por meio de recobrimento com ouro utilizando-se um metalizador (Sputtering-Balzeis, modelo FDV-010). A visualização destas superfícies foi conduzida em um microscópio eletrônico de varredura LEO modelo VP1430 (Figura 5).



Figura 4. Metalizador



Figura 5. Microscópio eletrônico de varredura

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORANTES

2.2.1.2. ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO VISÍVEL

Através da varredura na região do visível, foi possível determinar o comprimento de onda de máxima absorção para cada um dos corantes, sendo de 537 nm para o corante Direct Red 80 e 631 nm para o corante Reactive Blue 21, como podemos observar na Figura 6.

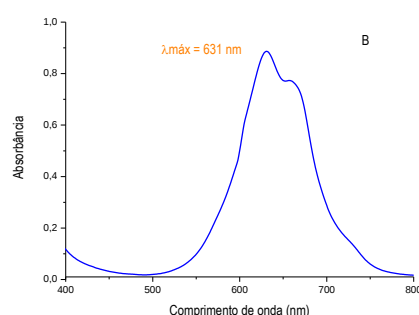
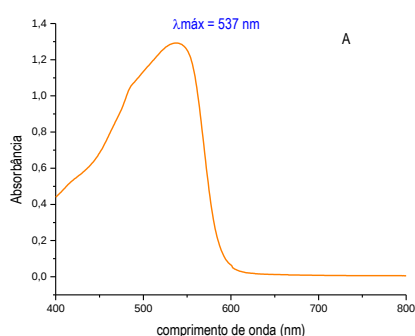


Figura 6. Espectro de absorção na região do visível (400-4000 cm^{-1}) de solução aquosa dos corantes na concentração de 100 mg L^{-1} , (A) Direct Red 80 (B) Reactive Blue 21.

2.2.1.3. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Os dados obtidos com auxílio do titulador pontenciométrico foram processados pelo programa gráfico Origin® 6.1, onde foi possível a construção das curvas de titulação para os corantes utilizados neste trabalho (Figura 7). Dispondo-se valores médios do pH no eixo das ordenadas versus volumes do titulante gasto na abscissa.

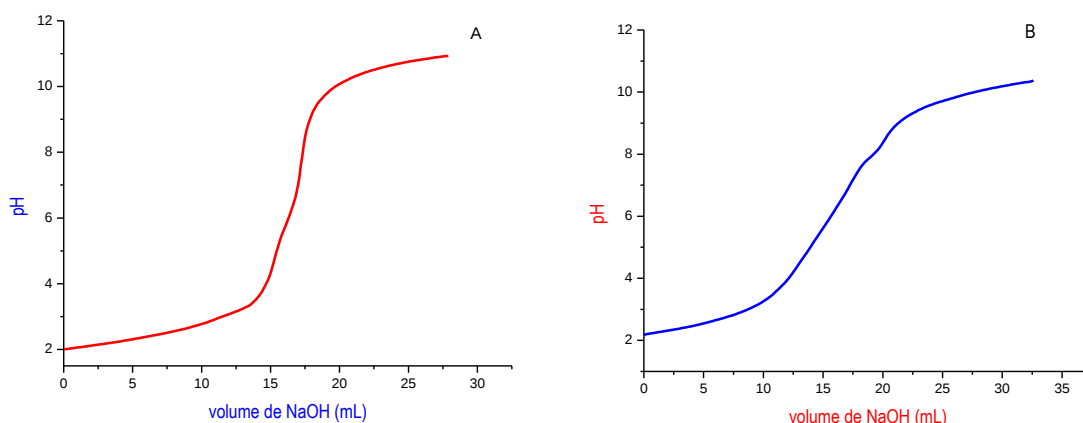


Figura 7. Curvas da titulação potenciométrica para o corante (A) Direct Rede 80; (B) Reactive Blue 21.

A análise das curvas derivada 1ª e derivada 2ª (Figura 8) referentes a cada corante, possibilitou a determinação dos volumes correspondentes ao ponto de equivalência, sendo que o ponto onde o valor da segunda derivada é zero denomina-se ponto de inflexão da curva de titulação. A determinação das constantes de acidez (K_a) foram obtidas pelo programa de regressão não linear multiparamétrica.

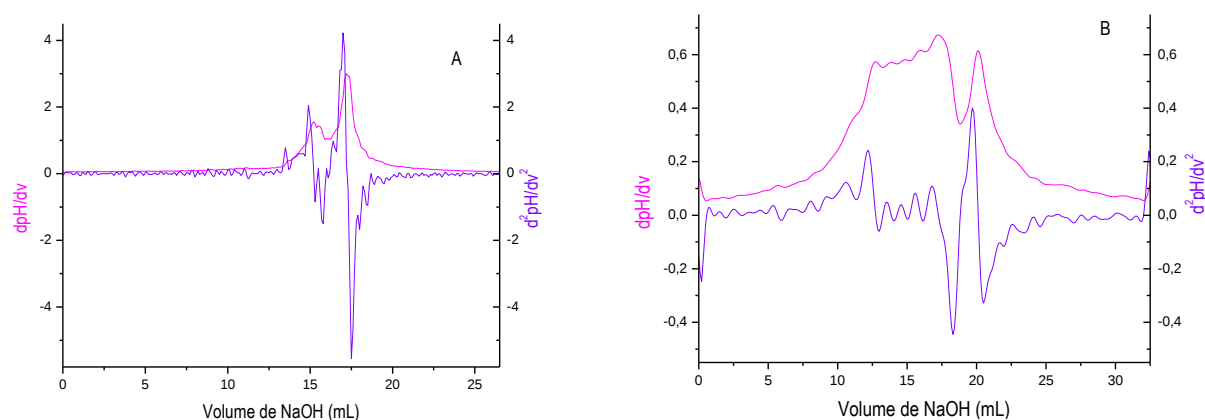


FIGURA 8: Curvas diferenciais para o corante (A) DR80; (B) RB21.

Os dados obtidos nas titulações potenciométricas através da derivada segunda e os valores sugeridos de pK_a (através da leitura de pH a meia titulação) foram submetidos a este programa de ajuste por regressão multiparamétrica, para a determinação dos valores de pK_a de cada grupo titulável. Os valores de pK_a encontrados para cada corante (Tabela 1) sugerem a existência de quatro grupos ionizáveis na estrutura de cada um deles (Figura 4 e 5, capítulo 1).

Tabela 1. Valores de pK_a para os corantes DR80 e RB21

VALORES DE pK_a	DR80	RB21
pk1	2,30	1,80
pk2	4,83	3,45
pk3	5,36	5,63
pk4	6,63	7,69

2.2.1.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, existem certos grupos de átomos que dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula, o que nos permite a identificação dos mesmos (SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000).

As atribuições feitas às principais bandas observadas nos espectros para corante DR80 (Figura 9) e RB21 (Figura 10) se encontram dispostas nas Tabelas 2 e 3 respectivamente.

Analisando o espectro para o corante Direct Red 80 (Figura 9), conclui-se que a posição e a forma da banda em aproximadamente 3447 cm^{-1} , é compatível com o estiramento de O-H, presentes em grupos hidroxila em ligações de hidrogênio, que podem ser atribuídos à presença tanto de grupos fenólicos como de grupos carboxílicos. A presença de grupos fenólicos é confirmada pelo estiramento C-O na faixa de 1119 cm^{-1} . Destacam-se, ainda, a banda em 1489 cm^{-1} referente à presença de C=C (derivados de naftalenos).

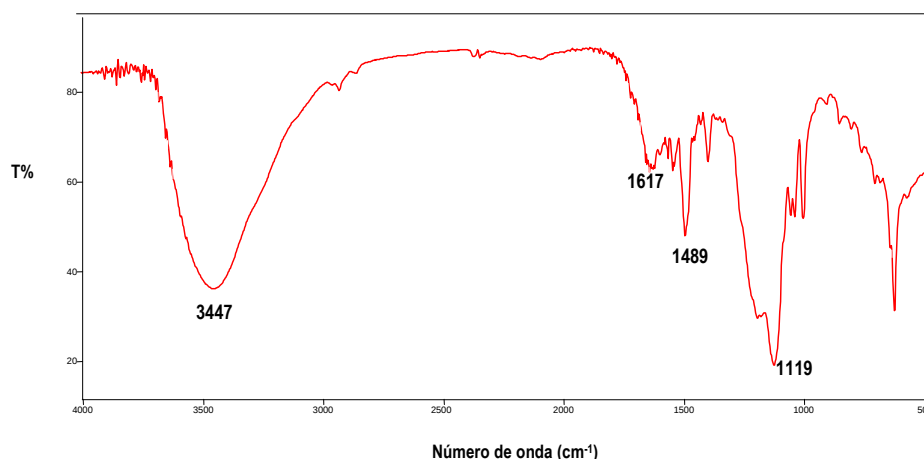


Figura 9. Espectro de infravermelho na faixa de 400-4000 cm^{-1} em KBr referente ao corante Direct Red 80

Tabela 2. Principais bandas de absorção presentes no corante DR80 na região do infravermelho.

TIPO DE LIGAÇÃO	BANDA cm^{-1}	PRESENTES EM
O-H	3447	FÉNOIS
N-H	1617	AMIDA
C=C	1489	NAFTALENOS
C-O	1119	FÉNOIS

FONTE: (BARBOSA, 2008; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000)

De acordo com espectro do corante Reactive Blue 21 (Figura 10), a banda em aproximadamente 3394 cm^{-1} refere-se a N-H de sulfonamidas (estiramento), tanto pela posição quanto pela intensidade da mesma, sendo que a presença de sulfonamidas é confirmada pelo aparecimento da banda em 1390 cm^{-1} referente à deformação angular assimétrica de SO_2 . Uma banda intensa é nitidamente observada em 1594 cm^{-1} , indicando estiramento C=C de anel aromático. Além disso, as bandas de 1499 e 1450 cm^{-1} confirmam a presença de C=C do anel aromático. Podemos destacar, também, a presença de ácido sulfônico através do aparecimento da deformação angular de SO_2 em 617 cm^{-1} .

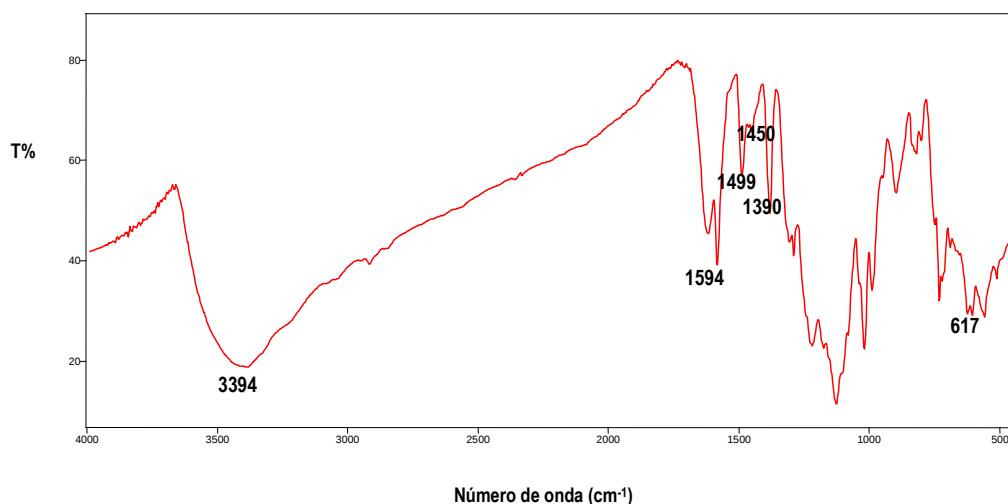


Figura 10. Espectro de IV na faixa de 400-4000 cm^{-1} em KBr referente ao corante Reactive Blue 21

Tabela 3. Principais bandas de absorção presentes no corante RB21 na região do infravermelho.

TIPO DE LIGAÇÃO	BANDA cm^{-1}	PRESENTES EM
N-H	3394	SULFONAMIDA
SO_2	1390	SULFONAMIDA
C=C	1594	ALQUENO AROMÁTICO
SO_2	617	ÁCIDO SULFÔNICO

FONTE: (BARBOSA, 2008; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000)

2.2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

2.2.2.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho da espuma de poliuretano (Figura 11) e da semente de *Mabea fistulifera* Mart. (Figura 12) foram realizados para se obter informações sobre a presença de certos grupos funcionais.

As atribuições feitas às principais bandas observadas nos espectros da espuma e dos resíduos de semente de *Mabea fistulifera* Mart, se encontram dispostas nas Tabelas 4 e 5 respectivamente.

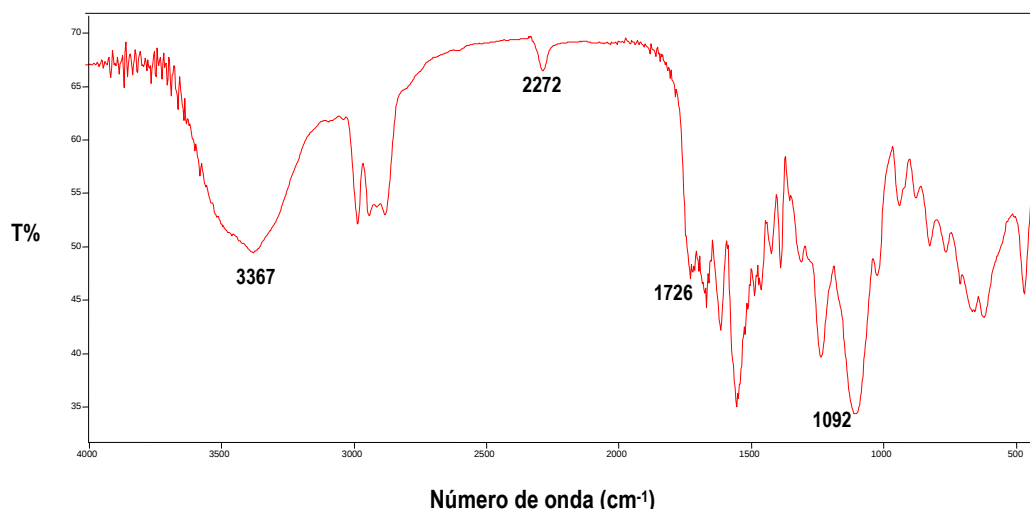


Figura 11. Espectro de IV na faixa de 400-4000 cm^{-1} em KBr referente ao espuma de poliuretano (EPU)

Tabela 4. Principais bandas de absorção presentes na EPU na região do infravermelho.

TIPO DE LIGAÇÃO	BANDA cm^{-1}	PRESENTES EM
N-H	3367	AMIDA
N = C = O (livre)	2272	ISOCIANATO
C = O	1726	ÉSTER
C – O – C	1092	ÉTER

FONTE: (BARBOSA, 2008; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000)

De acordo com o espectro da espuma de poliuretano (Figura 11) pode-se destacar os principais grupos funcionais como, por exemplo, NH de uretanos e CO de uretanos, que podem vir a ser potenciais sítios de adsorção para interações com os corantes aniônicos.

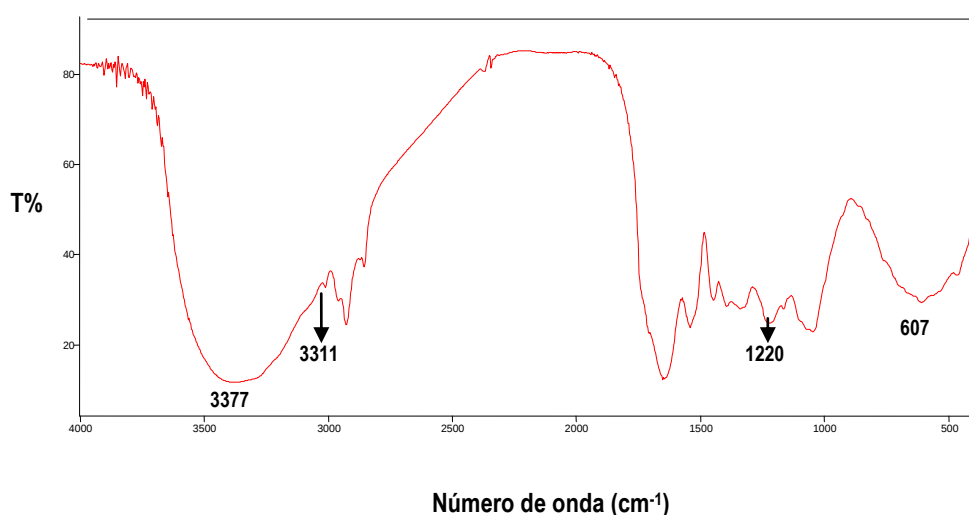


Figura 12. Espectro de IV na faixa de 400-4000 cm^{-1} em KBr referente ao resíduo de semente de *Mabea*

Tabela 5. Principais bandas de absorção presentes na semente de *Mabea* na região do infravermelho.

TIPO DE LIGAÇÃO	BANDA cm^{-1}	PRESENTES EM
O-H	3377	FÉNOIS
C-H	3011	AROMÁTICOS
C – O	1220	FÉNOIS
O-H	607	FÉNOIS

FONTE: (BARBOSA, 2008 ; SILVERSTEIN & WEBSTER, 2000)

O espectro indica a presença de grupos funcionais existentes no resíduo de semente de canudo-de-pito, como por exemplo, OH e anéis aromáticos que podem vir a ser potenciais sítios de adsorção para interações com os corantes aniônicos.

2.2.2.2. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Determinou-se o PCZ, que corresponde ao ponto de interseção das curvas de titulação potenciométricas em cada concentração de eletrólito (NaCl) . Pode-se destacar, na Figura 13 A, o ponto de carga zero da espuma que corresponde ao valor de 7,26; isto significa que para valores de pH abaixo do valor de PCZ a superfície da espuma encontra-se carregada positivamente, enquanto que para valores de pH superiores ao valor de PCZ a superfície da espuma encontra-se carregada negativamente. Observa-se na Figura 13 B, o ponto de carga zero do resíduo de semente de *Mabea*. Devido à complexidade da estrutura do resíduo o valor de PCZ para este adsorvente abrange a faixa entre 4,73 e 6,00; isto significa que nesta faixa de valores a carga total da superfície é zero, e para valores de pH abaixo de 4,73 a superfície do resíduo encontra-se carregada positivamente, já para valores de pH acima de 6,00 a superfície se encontra carregada negativamente.

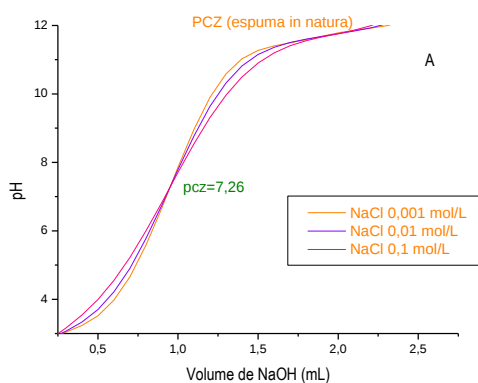


Figura 13A. Curvas de titulação da espuma de poliuretano em diferentes concentrações de NaCl

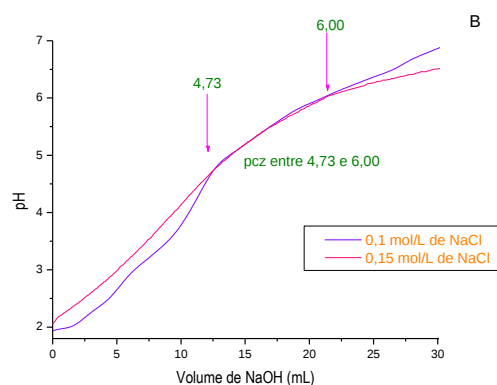


Figura 13B. Curvas de titulação do resíduo de semente de *Mabea* em diferentes concentrações de NaCl

2.4.2.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Pode-se destacar para espumas de poliuretano (EPUs) trituradas, as ampliações presentes na Figura 14, onde se observa uma superfície lisa em seu interior, porém rugosa e irregular nas bordas, que contribuem com uma parcela na adsorção dos corantes. Na Figura 15 relativa as EPUs em bloco, observa-se uma superfície predominantemente macroporosa (poros > 50 nm), com poros menores em seu interior. Para sementes, destaca-se na Figura 16, uma superfície predominantemente porosa, compostas por fibras presentes em sua composição. Os poros apresentam-se com tamanhos variados, e estes contribuem, também, para reter os corantes.

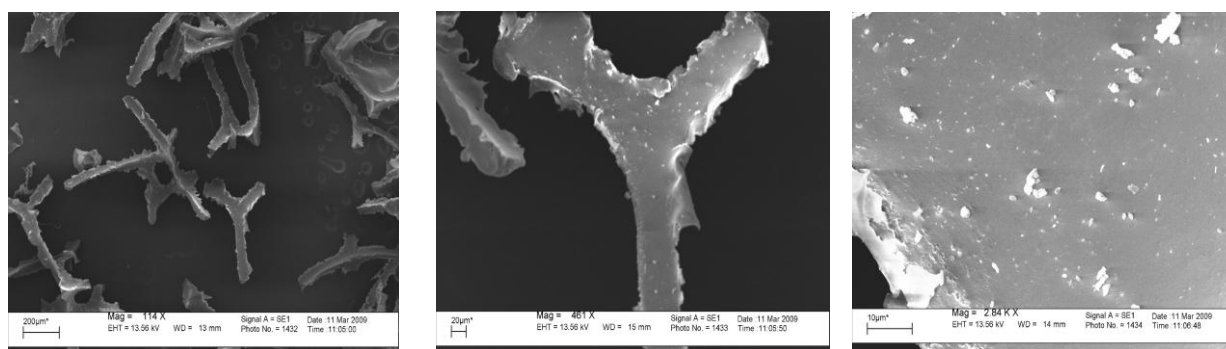


Figura 14. Micrografia da espuma de poliuretano triturada in natura, com aumentos de 114, 461 e 2840 X

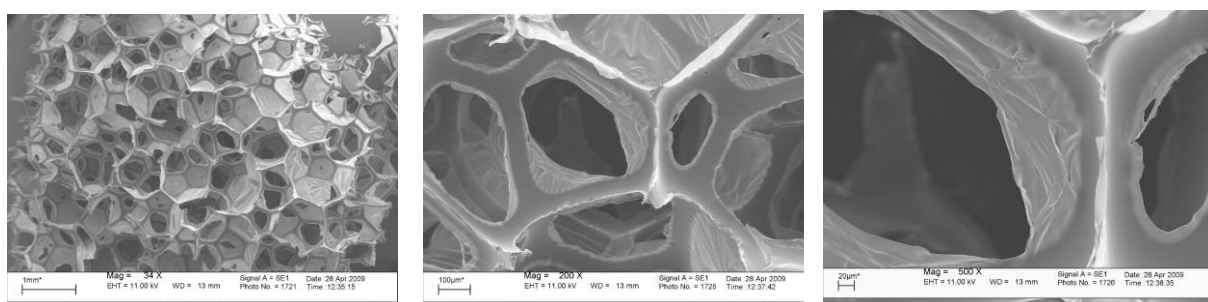


Figura 15. Micrografia da espuma de poliuretano em bloco in natura, com aumentos de 34, 200 e 500 X

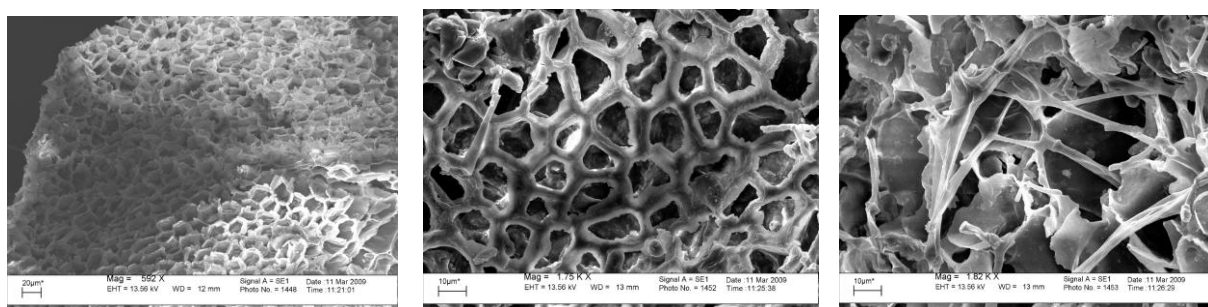


Figura 16. Micrografia da semente de *Mabea* in natura, com aumentos de 592, 1750 e 1820 X

CAPÍTULO 3

3. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EMPREGANDO ESPUMAS DE POLIURETANO

3.1. RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi investigar a aplicação das espumas de poliuretano (EPU) como um adsorvente alternativo para remoção de corantes presentes, em efluentes têxteis. Os corantes utilizados, neste trabalho, foram o corante direto Direct Red 80 (DR80) e o corante reativo Reactive Blue 21 (RB21). Os estudos foram conduzidos em batelada, sendo realizados ensaios cinéticos, influência do pH no processo de adsorção, ensaios de dessorção e ensaios adsorptivos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para ajustar os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida (adsorvente), em função da concentração de equilíbrio na fase fluida e apresentaram boa correlação. Por meio da Isoterma de Langmuir, foi possível obter a capacidade máxima de adsorção dos corantes DR80 e RB21 por espumas de poliuretano, sendo encontrados os valores de 4,50 mg g⁻¹ e 8,31 mg g⁻¹, respectivamente. A adsorção utilizando as EPU como adsorvente se mostrou efetiva nas soluções aquosas dos corantes DR80 e RB21, sendo aplicado o mesmo tratamento em amostras de efluentes fortificados com cada corante utilizado neste trabalho, alcançando uma porcentagem de adsorção em torno de 70% do corante RB21 e 94% do corante DR80. Também, foi testado para os experimentos em batelada, um tratamento combinado que engloba adsorção por espumas de poliuretano e coagulação com cloreto férrico, sendo realizado um planejamento estatístico, obtendo respostas em função da porcentagem de remoção dos corantes, sendo obtida uma remoção acima de 99% com esse tratamento para ambos os corantes. Ainda foram efetuados estudos em coluna preenchida com EPU, sendo analisados fatores como as influências da vazão e da concentração inicial do corante, com posterior realização da otimização do experimento em leito fixo, através de um planejamento fatorial 2² composto central. E através da geração das superfícies de resposta, foi possível indicar as melhores condições experimentais para a adsorção de cada corante estudado.

3.2. INTRODUÇÃO

A utilização das espumas de poliuretano (EPU) como material de separação e pré-concentração tem recebido enorme destaque no meio científico nos últimos anos, sendo materiais constituídos de células com membranas abertas, apresentando enorme flexibilidade e alta porosidade, podendo ser empregadas na forma de discos, cubos, colunas com peças

inteiras ou trituradas, em estudos em batelada ou coluna. As EPU's apresentam como vantagem, a rapidez de sorção e transferência de massa de espécies químicas, quando comparadas a outros materiais sólidos porosos granulares. Isto se deve, a sua estrutura celular, constituída por membranas abertas de geometria quase esférica, possibilita grande velocidade de difusão de espécies químicas (FERREIRA, 2003).

Cavalcanti, em 2007, testou dois métodos para a extração dos naftóis (1-naftol e 2-naftol), um método estático em batelada e outro contínuo com o uso de mini-colunas preenchidas com a espuma. Foram investigados os efeitos de diversos parâmetros na sorção dos naftóis tais como: a influência do tempo de extração, da concentração inicial da solução, do pH da solução, da adição de sal, da massa de espuma em contato com a solução e velocidade de rotação do agitador mecânico. Para o método contínuo, testou-se ainda a vazão com a qual a solução percolava a coluna, obtendo percentuais próximos de 100% de extração de ambos naftóis.

BALDEZ, em 2008, testou a adsorção de corantes catiônicos: Azul de metileno e Rodamina B, em espumas de poliuretanos (EPU's), cortadas em forma de cilindro, utilizando sistemas por batelada. Cada espuma cortada foi presa a um braço mecânico e em seguida mergulhada em uma solução contendo 200 mL de uma solução de Azul de Metileno (MB) a $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Dodecil Sulfato de Sódio. Da mesma forma, este procedimento foi repetido, porém, agora o braço mecânico foi submergido a uma solução de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Rodamina B e $7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de SDS. Foi possível remover 98% destes corantes utilizando as EPU's, este excelente resultado obtido indica que as EPU's apresentam boa afinidade pelo par - iônico formado entre os corantes catiônicos e o surfactante.

A aplicação das espumas de poliuretano na adsorção de espécies químicas; tem como principais vantagens, a alta taxa de remoção, baixo custo, além de não ocasionar nenhum tipo de impacto ao meio ambiente, já que a extração não é feita com solvente tóxico.

3.3. MATERIAL E MÉTODOS

3.3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CORANTES

Os Corantes Reactive Blue 21 (RB21) e Direct Red 80 (DR80) foram cedidos pela Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG). As soluções estoque de cada um dos corantes (2000 mg L^{-1}), foram preparadas dissolvendo-os em solução de KCl $0,100 \text{ g L}^{-1}$, afim de

se manter a força iônica do meio constante. Durante este experimento, essas soluções foram mantidas em geladeira a uma temperatura de aproximadamente 12°C.

3.3.2. PREPARO DO ADSORVENTE

As espuma de poliuretano (EPUs) utilizadas neste trabalho, são a base de poliálcool poliéter com densidade 0,018 g cm⁻³ (Paropas, Brasil), e foram cortadas no formato retangular para os ensaios realizados em coluna de leito fixo, e para os ensaios em batelada foram trituradas ficando com aspecto de flocos (de acordo com item 2.1.2.1., capítulo 2).

3.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA

3.4.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

O ensaio para avaliação da influência do pH foi realizado em triplicata para cada valor, sendo que a faixa de pH estudada variou de 2,0 a 9,0.

Primeiramente, a tubos de centrífuga, foram adicionados 0,080 g do adsorvente e 15,00 mL de solução aquosa de HCl e/ou NaOH com pHs devidamente ajustados de acordo com a faixa de estudo. Os tubos foram ocasionalmente agitados em mesa agitadora orbital (MARCONI, modelo MA 140), e o pH foi monitorado e ajustado quando necessário, até atingir sua estabilização, sendo posteriormente centrifugados a 3000 rpm em centrífuga durante 20 minutos (Excelsa II da FANEM, modelo 206 BL). Em seguida, a solução sobrenadante foi descartada, e então foram adicionados 15,00 mL de solução do corante Reactive blue 21 na concentração de 30 mg L⁻¹ em pHs variando de 2,0 a 9,0; sendo o mesmo procedimento realizado para o corante Direct Red 80. Estes tubos foram então levados à agitação por 540 min, a 25 °C e deixados em repouso “overnight”. Finalmente, as determinações quantitativas do corante remanescente, no sobrenadante, em todos os ensaios foram realizadas através de medidas de espectrometria de absorção UV/Vis, registrados em um espectrofotômetro UV/Vis (HITACHI, modelo U2000), utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e água deionizada como referência.

3.4.2. ENSAIO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

O estudo cinético de adsorção dos corantes foi realizado em pH ótimo de adsorção. Foram adicionados, 0,800 g de espumas de poliuretano trituradas e 150,00 mL da solução dos

corantes com concentração 30 mg L⁻¹ a um erlenmeyer de 250,00 mL, fechado com uma rolha de borracha protegida com papel filme, este recipiente foi mantido sobre agitação constante a 25 °C.

Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas com auxílio de uma seringa de vidro, alíquotas de 1,00 mL, sendo subsequentemente filtradas em filtro de polietileno composto por membrana Durapore 0,45 µ de poro, 13 mm de diâmetro. As concentrações dos corantes foram determinadas através das leituras das absorvâncias em espectrofotômetro UV/Vis.

3.4.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas para diferentes condições com relação às concentrações dos corantes.

Os ensaios foram realizados a 25 °C e em pH ótimo de adsorção, sendo adicionados 0,080g de adsorvente em tubos de centrifuga, e 15,00 mL de solução dos corantes em diferentes concentrações. Posteriormente estes recipientes foram submetidos à agitação durante o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio de adsorção, sendo posteriormente centrifugados a 3000 rpm e deixados em repouso “overnight”.

Através da absorvância medida e da curva analítica construída previamente, pode-se conhecer a concentração final de corante presente na fase fluida. Dessa forma, a concentração de soluto adsorvido na fase adsorvente pode ser determinada realizando-se um balanço de massa do adsorbato, através da Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{W} \quad (1)$$

onde:

q_e = a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg g⁻¹)

C₀ = concentração de adsorbato inicial (mg L⁻¹)

C_{eq} = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg L⁻¹)

V = volume da solução (L)

W = massa de adsorvente (g)

A partir dos dados obtidos pode-se plotar gráficos de concentração de equilíbrio versus a quantidade adsorvida em mg g⁻¹ de adsorvente. Os dados experimentais da variação da

concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

3.4.4. ENSAIOS DE DESSORÇÃO

As amostras de espuma com corante adsorvido, provenientes dos estudos de adsorção realizados em batelada, onde a concentração inicial da solução de corantes foi de 30 mg L^{-1} , foram utilizadas nos estudos de dessorção. Para isso, 0,080 g de espuma triturada com corante adsorvido foi colocada em um tubo de centrífuga contendo 15 mL de água destilada e o sistema foi mantido sob agitação durante 1 hora. A dessorção também foi testada utilizando etanol 50%, NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HCl 1 mol L^{-1} . As amostras permaneceram em repouso “overnight” e em seguida foram analisadas no UV-vis.

3.5. ENSAIOS EM LEITO FIXO

3.5.1. PROCEDIMENTO GERAL

Utilizou-se nesse estudo uma coluna cilíndrica de vidro com uma capacidade interna de $11,40 \text{ cm}^3$ (1,1 cm de diâmetro interno e 12,0 cm de altura); recheada com 1 g de espumas cortadas, no formato retangular com 2,0 cm de comprimento e 1,0 cm de largura e 1,0 cm de altura.

O dispositivo experimental (Figura 1) contou ainda com uma bomba (Gear Pump Driver) para alimentar as soluções à coluna.

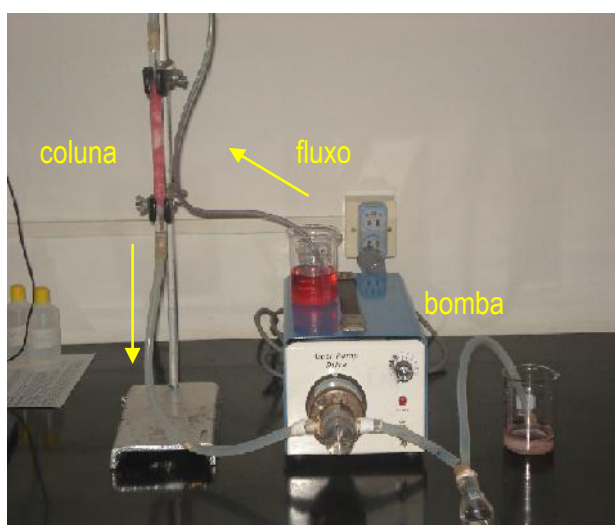


Figura 1. Montagem utilizada para os ensaios de adsorção em leito fixo

Foram realizados testes preliminares de vazão e influência de concentração, mas em contrapartida o valor ótimo de pH utilizado nos ensaios foi estabelecido em batelada.

Para cada ensaio foram bombeadas soluções de HCl e/ou NaOH para garantir que o pH do leite estivesse em valor ótimo, o pH era monitorado por tempo necessário até a estabilização do valor desejado, em seguida, essas soluções eram bombeadas para fora do sistema e 100mL solução de corante em pH ótimo previamente ajustado percolava continuamente através da coluna e a solução com corante remanescente era posteriormente recolhida para as leituras no UV-vísivel. A porcentagem de adsorção ou teor extraído de corante foi calculada quantificando-se a concentração do analito antes e após a adsorção, onde se considera a concentração em função da leitura da absorvância, respeitando-se a lei de Lambert-Beer, conforme mostrado na Equação 2.

$$\% = \frac{[\text{analito}]_i - [\text{analito}]_f}{[\text{analito}]_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: $[\text{analito}]_i$ = concentração inicial

$[\text{analito}]_f$ = concentração final

Após cada ensaio, as espumas utilizadas foram retiradas da coluna e o sistema era lavado com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e posteriormente H₂O destilada, sendo que para cada ensaio a coluna era sempre preenchida com novas espumas.

3.5.2. INFLUÊNCIA DE VAZÃO

A dependência da eficiência de extração com a vazão das soluções de corantes na coluna também foi avaliada. Quatro vazões foram estudadas: 2,5; 7,5; 12,5 e 17,5 mL min⁻¹. Esses valores foram definidos em função das possibilidades de controle da vazão da bomba e do tempo de realização do experimento. As variáveis, concentração do corante e pH foram fixadas em 30 mg L⁻¹ e valor ótimo respectivamente.

3.5.3. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE

A influência da concentração inicial da solução dos corantes Reactive Blue 21 e Direct Red 80, na adsorção destas substâncias pelas espumas, foi estudada, em uma faixa de 10 a 60 mg L⁻¹. As variáveis, pH e vazão da bomba peristáltica foram fixadas em seus valores ótimos.

3.5.4. OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA

Para a otimização das condições operacionais da coluna, duas variáveis foram consideradas: vazão da bomba e pH. Os experimentos foram conduzidos em força iônica constante (KCl 0,1 g L⁻¹), sendo a concentração do corante fixada em 30 mg L⁻¹. Primeiramente, foi realizado um planejamento estatístico fatorial composto central 2² (CCD), com 4 ensaios referentes ao planejamento fatorial, 4 ensaios referentes aos pontos axiais e 4 repetições para o ponto central (estimar os erros), totalizando 12 ensaios.

No planejamento composto central é comum codificar (xi) os níveis das variáveis. Geralmente, os níveis assumem os valores de xi iguais a 1, 0, -1 e $\pm \alpha$; correspondendo respectivamente ao valor superior, intermediário, inferior e axial. Os valores das codificadas axiais podem ser obtidos utilizando a Equação 3, sendo que para K variáveis = 2, os valores de α são +1,41 e -1,41.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (3)$$

A Figura 2 ilustra os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos xi.

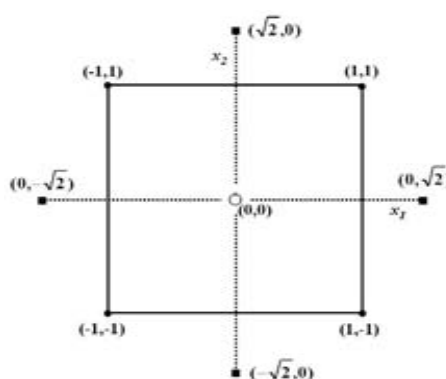


Figura 2. Planejamentos compostos centrais: k = 2 (variáveis) e $\alpha = 1,41$. (●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central (TÉOFILO & FERREIRA, 2006).

Neste tipo de planejamento, os valores codificados xi são decodificados para os valores experimentais dos níveis das variáveis a serem estudadas e para isso utiliza-se a Equação 4 (NETO et al., 1995).

$$X_i = (C - C_m)/(\Delta C/2) \quad (4)$$

Onde: X_i é a variável codificada do planejamento CCD (onde $i = 1, 2, 3...$)

C = valor experimental do nível (incógnita)

C_m = é a media entre os níveis (+) e (-), que é exatamente o valor do nível zero

ΔC = é a diferença entre os níveis (+) e (-)

A matriz de planejamento para corante Direct Red 80 utilizada no tratamento, com as variáveis codificadas e as decodificadas está apresentada na Tabela 1. Enquanto na Tabela 2, encontram-se dispostos apenas valores utilizados para realização do planejamento 2^2 Composto Central para o Corante Reactive Blue 21 (RB21), sendo que a matriz de codificadas para este corante é a mesma mostrada na Tabela 1, apenas diferindo os valores das decodificadas.

Tabela 1. Matriz de planejamento experimental para coluna para o corante Direct Red 80

ENSAIO	VARIÁVEIS DECODIFICADAS		VARIÁVEIS CODIFICADAS	
	VAZÃO mL min ⁻¹	pH	X1	X2
1	2,5	3,0	-1	-1
2	7,5	3,0	1	-1
3	2,5	4,0	-1	1
4	7,5	4,0	1	1
5	1,5	3,5	-1,41	0
6	8,5	3,5	1,41	0
7	5,0	2,8	0	-1,41
8	5,0	4,2	0	1,41
9	5,0	3,5	0	0
10	5,0	3,5	0	0
11	5,0	3,5	0	0
12	5,0	3,5	0	0

Tabela 2. Valores utilizados para realização do planejamento 2^2 Composto Central para o corante RB21

VARIÁVEL	NÍVEL				
	(+)	0	(-)	$\alpha = 1,41$	$\alpha = -1,41$
Vazão mL min ⁻¹	7,5	5,0	2,5	8,5	1,5
pH	3,0	2,5	2,0	3,2	1,8

Posterior a execução dos ensaios e de posse da resposta que estará em porcentagem de corante removido da solução inicial, pôde-se gerar a superfície de resposta que nos permitiu encontrar os valores ótimos para cada variável.

3.5.5. ADSORÇÃO COMBINADA COM COAGULAÇÃO

Optou-se por tentar a combinação de tratamentos adsorção em espumas de poliuretano trituras e coagulação com o coagulante inorgânico, cloreto férrico.

Os ensaios foram realizados em batelada a 25 °C, sendo adicionados 0,080 g de adsorvente a tubos de centrífuga, e 15,00 mL de solução de corantes em concentração fixada em 50 mg L⁻¹. De acordo com os valores definidos pelo planejamento estatístico, cada ensaio recebeu uma alíquota de 200µL de cloreto férrico em diferentes concentrações e ajustes de pH. Posteriormente, estes recipientes foram submetidos à agitação durante o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio de adsorção, sendo posteriormente centrifugados a 3000 rpm e deixados em repouso “overnight”. Finalmente, as determinações quantitativas do corante remanescente no sobrenadante em todos os ensaios foram realizadas através de medidas de espectrometria de absorção UV/Vis.

Duas variáveis foram consideradas na otimização das condições operacionais do tratamento combinado, concentração do Cloreto Férrico e o pH. Os experimentos foram realizados mantendo a força iônica do meio constante. Primeiramente, foi realizado um planejamento estatístico fatorial composto central 2² (CCD), com 4 ensaios referentes ao planejamento fatorial, 4 ensaios referentes aos pontos axiais e 4 repetições para o ponto central (estimar os erros), totalizando 12 ensaios.

A matriz de planejamento para os corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 utilizada neste experimento, com as variáveis codificadas e as decodificadas está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Matriz de planejamento experimental para o tratamento combinado para os corantes

ENSAIO	VARIÁVEIS DECODIFICADAS		VARIÁVEIS CODIFICADAS	
	[FeCl ₃] mol L ⁻¹	pH	X1	X2
1	5,00x10 ⁻⁴	3,0	-1	-1
2	1,00x10 ⁻³	3,0	1	-1
3	5,00x10 ⁻⁴	4,0	-1	1
4	1,00x10 ⁻³	4,0	1	1
5	3,98x10 ⁻⁴	3,5	-1,41	0
6	1,10x10 ⁻³	3,5	1,41	0

7	$7,50 \times 10^{-4}$	2,8	0	-1,41
8	$7,50 \times 10^{-4}$	4,2	0	1,41
9	$7,50 \times 10^{-4}$	3,5	0	0
10	$7,50 \times 10^{-4}$	3,5	0	0
11	$7,50 \times 10^{-4}$	3,5	0	0
12	$7,50 \times 10^{-4}$	3,5	0	0

Ao final do experimento e de posse da resposta de cada ensaio que estará em mg g^{-1} de corante adsorvido, foi possível plotar a superfície de resposta que nos permitiu encontrar os valores ótimos para cada variável.

3.6. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado na cidade de Juiz de Fora (MG), em uma tinturaria. Aos tubos de centrífuga foi adicionado 0,080 g de espumas trituradas e 15 mL de efluente bruto coletado. O efluente de cada tubo foi fortificado com solução de 5 mL de corante Reactive Blue 21, 100 mg L^{-1} , estando a uma concentração na solução final de 25 mg L^{-1} . Posteriormente este efluente teve o pH ajustado para o valor ótimo ($\text{pH}=2$). O sistema permaneceu sob agitação durante o tempo equilíbrio, a 25°C , e posteriormente foi centrifugado a 3000 rpm, durante 20 minutos e deixados em repouso “overnight”. Nas soluções sobrenadantes, foram realizadas leituras da absorvância em espectrofotômetro, para a avaliação da recuperação do corante pelo adsorvente. O mesmo procedimento foi realizado para o corante Direct Red 80, sendo que o pH do efluente foi ajustado para 4.

3.7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.7.1. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA

3.7.1.2. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

A influência do pH na adsorção dos corantes, por espumas de poliuretano, fica evidenciada nas Figuras 3A e 3B. Onde podemos destacar, na Figura 3A, a máxima adsorção do corante Direct Red 80 em pH próximo de 4, em contrapartida acima deste valor a adsorção decresce, já para o corante Reactive Blue 21 a adsorção é significativamente mais elevada em pH em torno de 2, como se pode observar na Figura 3B, diminuindo acima deste valor.

A adsorção de ambos os corantes pelas espumas é facilitada em meio ácido. Este fato é explicado, pois o pH ótimo de adsorção de cada corante em meio aquoso é mais baixo se

comparado ao valor de pcz da espuma igual a 7,26; contribuindo, portanto, para o surgimento de cargas positivas na superfície deste adsorvente.

A superfície da espuma carregada positivamente irá interagir com as moléculas dos corantes que se apresentam com cargas negativas devido à existência de grupos na estrutura de cada corante que possuem valores de pKa's menores do que o valor do pH ótimo. Isto significa, que alguns grupos nos corantes se ionizam a valores inferiores ao pH ótimo, surgindo cargas negativas em sua estrutura, e essas cargas iram interagir com a superfície da espuma que se encontra predominantemente positiva. Podemos destacar, no gráfico 3A, que abaixo do valor de pH=4 a adsorção é menos favorecida, isto pode ser explicado porque em meio ácido ocorre protonação tanto dos grupamentos de ácidos carboxílicos quanto dos átomos de nitrogênio presentes na molécula do corante DR80, gerando cargas positivas nesta molécula e assim, provomovendo uma repulsão ao adsorvente que se encontra também com a superfície positiva.

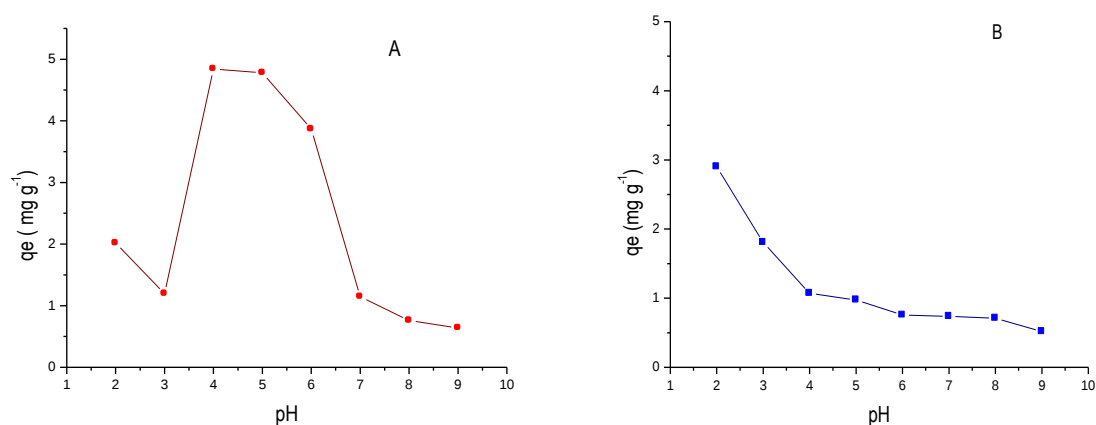


Figura 3. Variação da adsorção do corante por espumas de poliuretano em função da variação de pH (A) Direct Red 80; (B) Reactive Blue 21 ($C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 540 min; 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

3.7.1.3. ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente. Com base nas informações obtidas dos experimentos cinéticos pôde-se conhecer o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio.

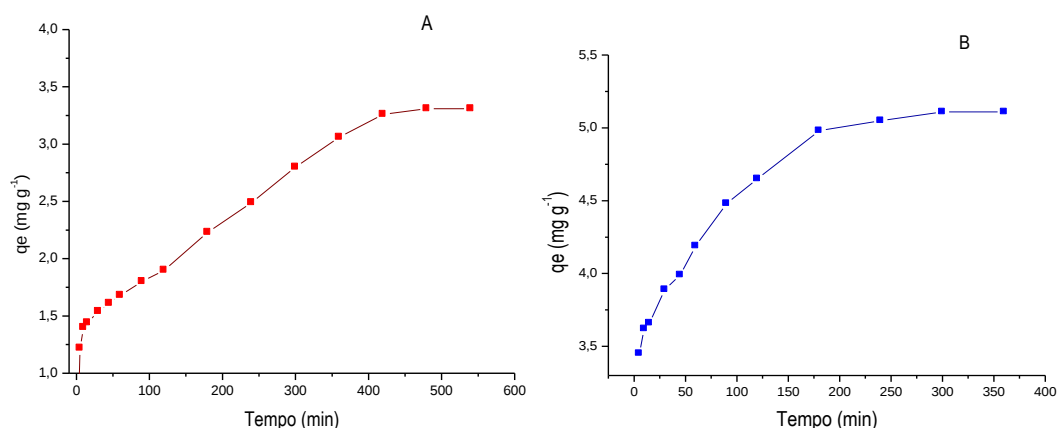


Figura 4. Variação da adsorção do corante por espumas de poliuretano em função da variação de tempo (A) Direct Red 80; (B) Reactive Blue 21 ($C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 540 min; 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

Nas curvas cinéticas (Figura 4) de adsorção para ambos os corantes em função do tempo, fica evidente que o início do processo adsorptivo é efetivamente mais rápido, porém com o passar do tempo os sítios de adsorção aproximam-se da saturação e a taxa de adsorção diminui. O equilíbrio é atingido quando a quantidade adsorvida de cada corante não mais varia em função do tempo. Para DR80, o equilíbrio é observado aos 420 minutos de agitação, e aos 180 minutos para o RB21, sendo que o tempo de equilíbrio para cada corante foi fixado para os ensaios de adsorção.

3.7.1.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados experimentais da variação de q_e (mg g^{-1}) em função de C_e (mg L^{-1}) foram ajustados pelos modelos Langmuir e Freundlich, sendo que os parâmetros encontrados para as isotermas estão apresentados na Tabela 4.

Através do ajuste das isotermas utilizando modelo de Langmuir, foi possível estimar a capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) do material adsorvente em mg g^{-1} ; obter a constante de Langmuir (K_L), que indica o grau de afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, e ainda saber através do cálculo de RL , o perfil da isoterma, que irá indicar se o processo é favorável ou desfavorável. Em contrapartida, utilizando o modelo de Freundlich, podê-se obter a constante indicadora da capacidade de adsorção entre espuma e corantes (K_f), e também a constante (n), que além de indicar a intensidade de adsorção, pode dar indícios sobre o processo adsorptivo, mostrando se o mesmo é favorável ou não.

As isotermas obtidas mostraram elevada afinidade a baixas concentrações, seguido pela formação de um patamar bem definido à medida que a concentração aumenta. Sendo que, as

isotermas para ambos os corantes ajustadas pelo modelo de Langmuir (Figura 5) apresentaram maior coeficiente de correlação ($>0,98$) quando comparadas às isotermas ajustadas pelo modelo de Freundlich.

Analisando os parâmetros de Langmuir apresentados na Tabela 4, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção para o corante DR80 é de $4,50 \text{ mg g}^{-1}$, e para o corante RB21 é de $8,31 \text{ mg g}^{-1}$. De acordo com RUTHVEN (1985), a adsorção é favorável se o valor de RL estiver entre $0 < RL < 1$, sendo assim, para ambos os corantes, o processo de adsorção se mostrou favorável, já que para o corante DR80, o valor de RL variou entre 0,030 e 0,471 e para o corante RB21 este valor variou entre 0,156 e 0,826.

As isotermas ajustadas pelo modelo Freundlich (Figura 6), mostraram-se favoráveis, sendo que, de acordo com a Tabela 4, os valores da constante de Freundlich (n) para o corante DR80 é 3,42 e para o corante RB21 é 2,34; podendo variar entre 1 e 10, representando condições de adsorção favorável segundo SOARES (1998).

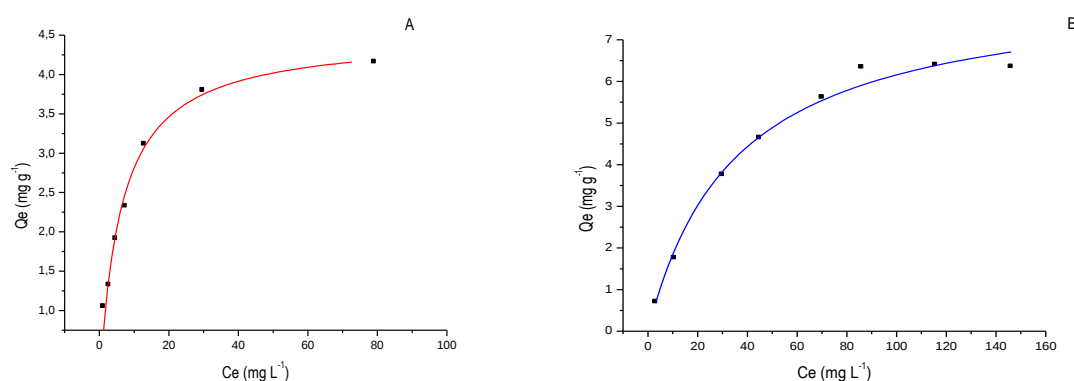


Figura 5. Ajuste da isoterma de Langmuir aos dados da adsorção do Direct Red 80, pH=4 (a) e do Reactive Blue 21 pH=2 (b) para ambos os corantes, onde Q_e é a quantidade adsorvida em cada concentração inicial e C_e é a concentração da solução sobrenadante após o sistema entrar em equilíbrio.

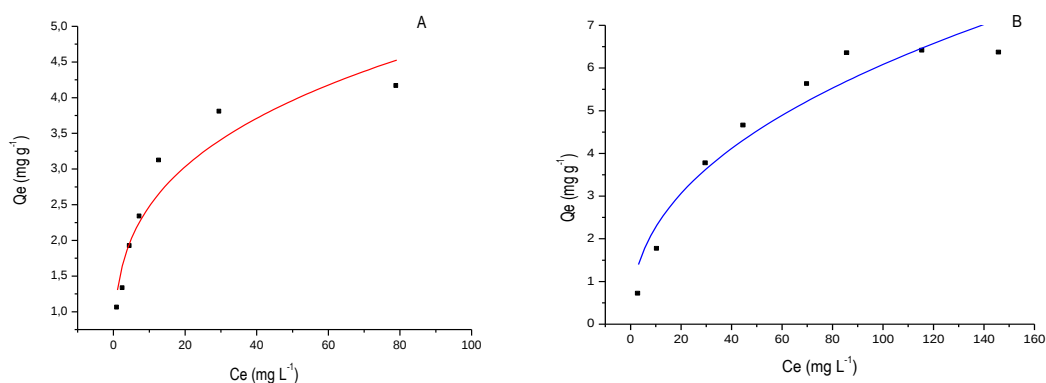


Figura 6. Ajuste da isoterma de Freundlich aos dados da adsorção Direct Red 80 pH=4 (a) e do Reactive Blue 21 pH=2 (b) para ambos os corantes, onde Q_e é a quantidade adsorvida em cada concentração inicial e C_e é a concentração da solução sobrenadante após o sistema entrar em equilíbrio.

Tabela 4. Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os corantes, usando espuma de poliuretano como adsorvente.

Corante	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	K_L	R^2	K_f	N	R^2
DR80	4,50 ± 0,18	0,16 ± 0,02	0,9814	1,26 ± 0,17	3,42 ± 0,04	0,9195
RB21	8,31 ± 0,39	0,03 ± 0,00	0,9895	0,85 ± 0,24	2,34 ± 0,06	0,9375

As espumas empregadas na remoção dos corantes DR80 e RB21 (Figura 7), nos ensaios em batelada, mostraram-se bem efetivas. Para o corante DR80 a remoção foi em média de 87% e para o RB21 em torno de 95%.

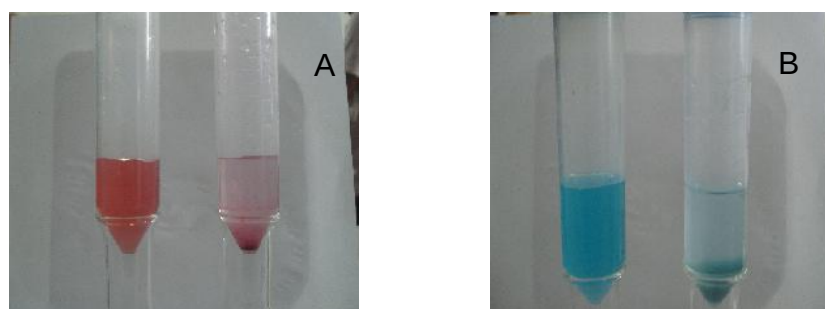


Figura 7. Ensaio em batelada (A) solução de 30 mg L⁻¹ de DR80 em pH=4 e tempo de agitação de 420 min, (B) solução de 30 mg L⁻¹ de RB 21 em pH=2 e tempo de 180 min.

3.7.1.5. ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Experimentos de dessorção foram realizados, testando várias soluções com objetivo de regenerar a espuma carregada com o corante, e confirmar a atração eletrostática do adsorvente carregado positivamente em soluções ácidas com o corante carregado negativamente. Para o corante Direct Red 80, foram testadas soluções de HCl 1 mol L⁻¹, etanol 50%, água destilada e NaOH 0,1mol L⁻¹. Pode-se destacar na Figura 8, a imediata e total remoção do corante pela adição de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, o meio básico contribui para deixar a superfície da espuma carregada negativamente já que o valor de pH do meio é maior do que o valor de pcz da espuma (7,26), sendo assim o corante aniônico sofre dessorção devido a repulsão entre as cargas negativas presentes na superfície da espuma e na molécula do corante. Em contrapartida, não foi possível remover todo corante utilizando água ou etanol, mesmo deixando o sistema sobre agitação por mais de uma hora, sendo obtida remoção menor que 10% para

ambos os solventes. Não houve êxito para o teste realizado com solução de HCl 1 mol L⁻¹, não observando-se remoção do corante.

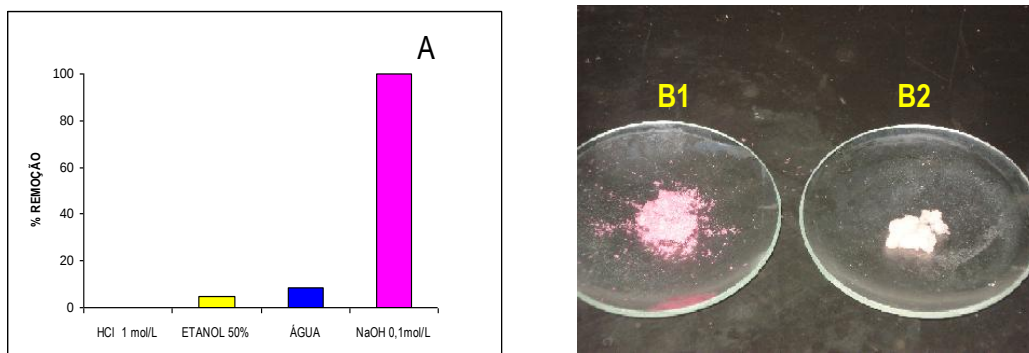


Figura 8: (A) Dessorção do Corante DR80 da espuma de poliuretano; (B1) Espuma com Corante DR80 adsorvido; (B2) Espuma depois da dessorção do corante DR80 com solução aquosa de NaOH 0,1 mol L⁻¹

O mesmo procedimento foi realizado com corante Reactive Blue 21, não se obtendo resultado satisfatório para qualquer uma das soluções, sendo testado por este motivo outros solventes como: dicloro metano, éter e acetona, não sendo obtida qualquer remoção. A dessorção não ocorreu para corante RB21 quando foi utilizada solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ mostrando que a interação entre espuma e corante não é só de natureza eletrostática, sugerindo a existência de outras interações que impedem o desprendimento da molécula de corante.

3.7.2. ENSAIOS EM LEITO FIXO

3.7.2.1. INFLUÊNCIA DE VAZÃO

Foi avaliada, a influência da vazão das soluções aquosas dos corantes DR80 e RB21 na concentração de 15 mg L⁻¹ através de uma mini coluna preenchida com 1g de espumas cortadas em forma retangular com 2,0 de comprimento e 1,0 cm de largura e altura. Quatro vazões foram estudadas: 2,5; 7,5; 12,5 e 17,5 mL min⁻¹. Esses valores foram estipulados levando em consideração o controle da vazão da bomba e o tempo de realização do experimento. Sendo assim, não foram utilizadas vazões menores que 2,5 mL min⁻¹, porque levam a experimentos muito lentos, inviabilizando o estudo devido ao extenso tempo necessário para que toda a solução percolasse por meio da coluna. Em contrapartida, vazões maiores que 17,5 mL min⁻¹, ocasionaram pouco contato entre o adsorvente e o adsorvato, já que a solução de corante passou rapidamente pela coluna.

De acordo com a Figura 9, podem-se observar maiores porcentagens de remoção para vazões mais baixas, sendo detectada uma diminuição da retenção do corante mediante ao aumento da vazão. Este fato se explica, pois a vazões menores, o tempo de contato entre a espuma e o corante é maior, possibilitando uma interação mais significativa do corante com a fase sólida, sendo observado, portanto uma maior porcentagem de remoção do corante pela espuma.

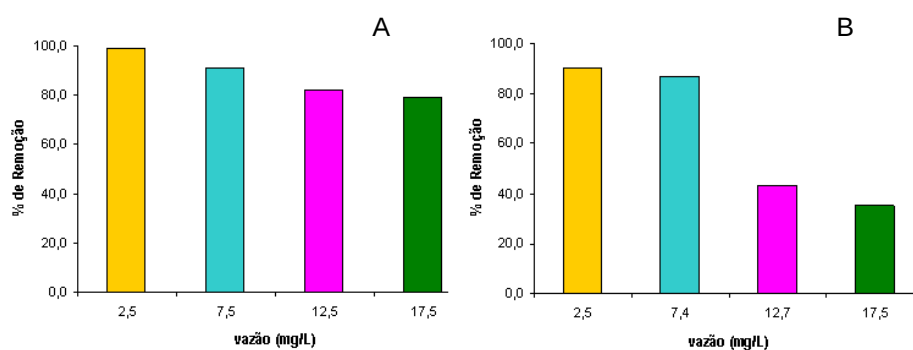


Figura 9. Percentagem de remoção de soluções aquosas de corantes na concentração de 15 mg L⁻¹ em leito fixo em função da vazão (A) Corante Direct Red 80 (B) Reactive Blue 21

3.7.2.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DO CORANTE

A influência da concentração inicial do corante nos processos de adsorção em leito fixo pode ser demonstrada através da Figura 10, onde podemos observar uma diminuição do percentual de extração com o aumento da concentração inicial na solução. Este fato se explica, pois a baixas concentrações, tem-se uma maior disponibilidade de sítios ativos de EPU em relação ao número de partículas relativas do soluto se comparado a concentrações mais elevadas.

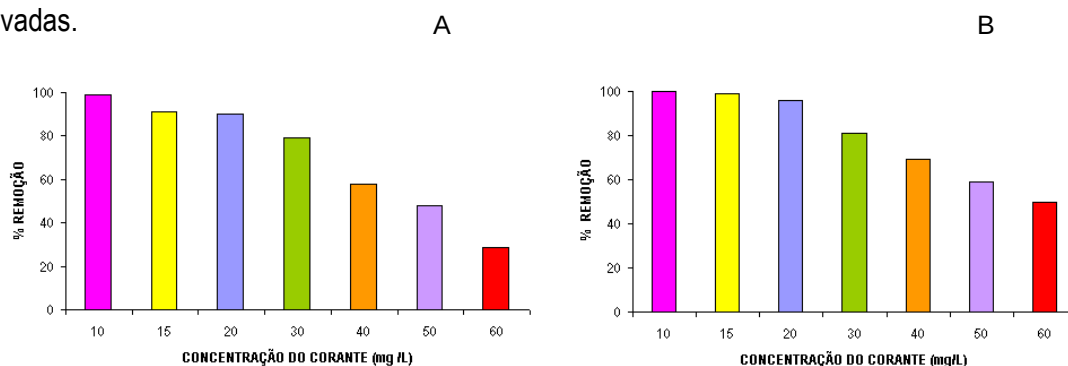


Figura 10. Percentagem de remoção de soluções aquosas de corantes em leito fixo em função das diferentes concentrações iniciais dos mesmos em mg L⁻¹ (A) Corante Direct Red 80 (B) Reactive Blue 21

3.7.2.3. OTIMIZAÇÃO DOS ENSAIOS EM COLUNA

Para os experimentos em leito fixo apresentados nas Tabelas 5, referentes ao Planejamento Fatorial 2², Composto Central foram obtidos resultados expressos em porcentagem de remoção dos corantes DR80 e RB21 por espumas de poliuretano (parâmetro resposta).

Tabela 5. Resultados obtidos para os experimentos do Planejamento 2²
Composto Central para os corantes DR80 e RB21

ENSAIO	VARIÁVEIS		% REMOÇÃO DR80	% REMOÇÃO RB21
	CODIFICADAS			
	X1	X2		
1	-1	-1	69,441	81,038
2	1	-1	67,589	51,506
3	-1	1	61,847	62,879
4	1	1	67,830	69,544
5	-1,41	0	71,369	65,672
6	1,41	0	56,956	48,165
7	0	-1,41	49,961	57,611
8	0	1,41	50,532	81,542
9	0	0	79,182	82,764
10	0	0	79,940	91,601
11	0	0	77,874	82,282
12	0	0	79,436	84,286

Os valores relativos à porcentagem de remoção do corante DR80 foram processados para obter os dados estatísticos relativos à ANOVA a 90% de significância, utilizando o software Statistica 7.0, (Tabela 6). O método dos mínimos quadrados de análise de regressão múltipla pode ser usado quando existe uma relação funcional entre uma variável (chamada de dependente) e duas ou mais variáveis independentes.

Tabela 6. Análise de Variância (ANOVA) para a Porcentagem de Remoção do corante DR80

FATORES	SOMA DOS			F	p-VALOR
	QUADRADOS	G L	QUADRADO MÉDIO		
VAZÃO (L)	32,869	1	32,869	1,251	0,344
VAZÃO (Q)	255,251	1	255,251	9,716	0,052
pH (L)	5,371	1	5,371	0,204	0,681
pH (Q)	1129,683	1	1129,683	43,000	0,007
VAZÃO x pH	15,348	1	15,348	0,584	0,500
FALTA DE AJUSTE	267,492	3	89,164	3,393	0,171
ERRO PURO	78,814	3	26,271		

De acordo com os dados da análise, os fatores quadráticos foram significativos tanto para a vazão (V) quanto para o pH, contudo os termos lineares não apresentaram efeito significativo, bem como os efeitos de interação. A falta de ajuste foi não significativa, indicando que o modelo quadrático descreve bem o comportamento do sistema. A Figura da superfície foi obtida a partir da equação de regressão (Equação 5).

$$\% \text{ REMOÇÃO} = 81,579 - 6,341 V^2 - 13,341 \text{ pH}^2 \quad (\text{Equação 5})$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 88,76% representa a variação total das respostas (variável dependente), que é explicada pela regressão. Então, quanto mais este valor se aproxima de 100%, melhor o modelo explica o processo.

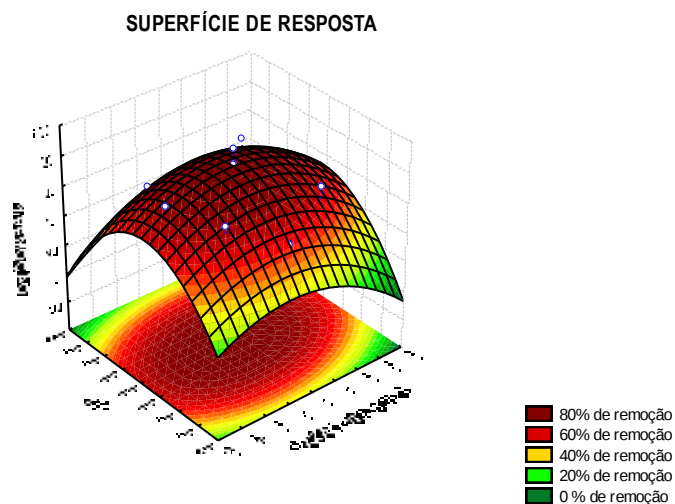


Figura 11.1. Superfície de resposta: Mostrando o comportamento de remoção de corante DR80, em da função da vazão (mL min^{-1}) e do pH.

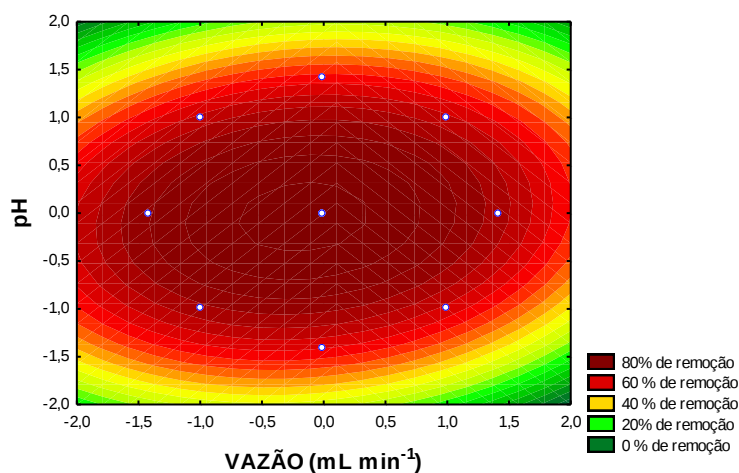


Figura 11.2. Curva de contorno para a porcentagem de remoção de corante DR80.

As condições do processo que maximizam a porcentagem de remoção foram obtidas através da análise de variância (ANOVA), juntamente com a análise da superfície de resposta (Figura 11.1), e da curva de contorno (Figura 11.2).

De acordo com a superfície plotada e a curva de nível, foi possível descobrir os valores ótimos para o processo de remoção do corante DR80, utilizando uma coluna de vidro preenchida com espumas de poliuretano como adsorvente. O nível zero (Tabela 7) foi considerando como valor ótimo, tanto para a variável força iônica, quanto para o pH, sendo que a máxima porcentagem de remoção observada para o corante DR80 ficou em torno de 81%.

Tabela 7. Valores ótimos encontrados de acordo com a superfície de resposta

VARIÁVEL	NÍVEL
	0
Vazão mL min ⁻¹	5,0
pH	3,5

A Análise de Regressão foi realizada também para o estudo de remoção do corante RB21 como é evidenciado na Tabela 8.

Tabela 8. Análise de Variância (ANOVA) para a Porcentagem de Remoção do corante RB21

FATORES	SOMA DOS QUADRADOS	GL	QUADRADO MÉDIO	F	p-VALOR
VAZÃO (L)	283,486	1	283,486	15,119	0,030
VAZÃO (Q)	1148,414	1	1148,414	61,251	0,004
pH (L)	141,720	1	141,720	7,558	0,070
pH (Q)	318,545	1	318,545	16,989	0,025
VAZÃO x pH	327,546	1	327,546	17,469	0,024
FALTA DE AJUSTE	164,528	3	54,843	2,925	0,200
ERRO PURO	56,247	3	18,749		
TOTAL	2251,704	11			

Conforme a análise dos dados a 95% de significância ($p < 0,05$), constatou-se que todos os fatores foram significativos, com exceção do termo linear referente ao pH. Observou-se também, que a falta de ajuste foi não significativa indicando que o modelo quadrático se ajusta aos dados experimentais.

Posteriormente a análise de variância, a superfície foi gerada a partir da equação de regressão (Equação 6). A resposta, no caso a porcentagem de remoção do corante RB21, foi

obtida em função dos coeficientes de regressão significativos, e suas respectivas variáveis codificadas.

$$\% \text{REMOÇÃO} = 85,224 - 5,961 V - 13,451 V^2 - 7,084 \text{ pH}^2 + 9,049 \text{ pH} \times V \quad (\text{Equação 6})$$

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 98,57%, significa que 98,57% da variação das respostas de porcentagem de remoção do corante RB21 são explicadas pela regressão.

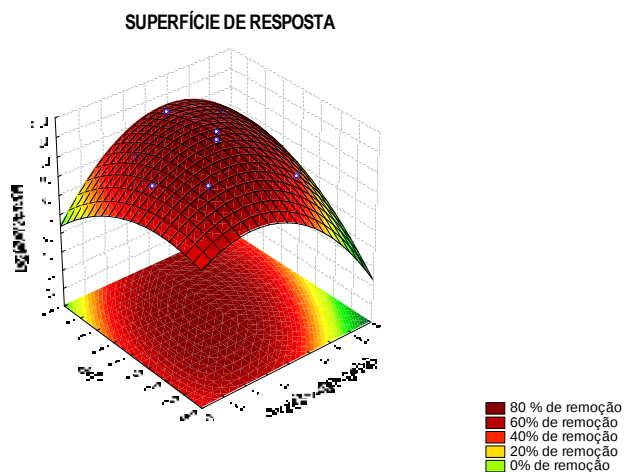


Figura 12.1. Superfície de resposta: Mostrando o comportamento de remoção de corante RB21, em da função da vazão (mL min^{-1}) e do pH.

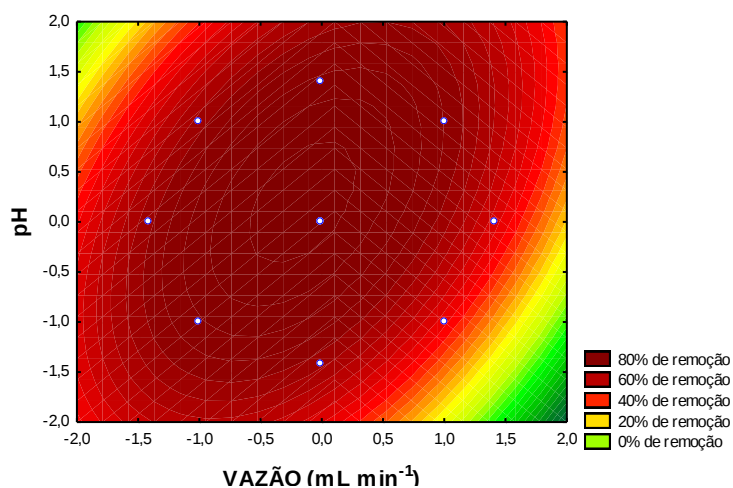


Figura 12.2. Curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante RB21.

As maiores porcentagens de remoção obtidas ficaram em torno de 85%. Além disso, foi possível verificar nas Figuras 12.1 e 12.2, que o nível zero (Tabela 9), tanto para força iônica

quanto para o pH, se mostrou como o valor ótimo, sendo, portanto neste ponto verificado as maiores porcentagens de remoção deste corante.

TABELA 9: Valores ótimos encontrados de acordo com a superfície de resposta

VARIÁVEL	NÍVEL
	0
Vazão mL min ⁻¹	5,0
pH	2,5

3.7.2.4. ADSORÇÃO COMBINADA COM COAGULAÇÃO

O tratamento combinado engloba a adsorção por espumas de poliuretano e a coagulação utilizando o coagulante inorgânico cloreto férrico. Os corantes se mantêm em solução aquosa devido à repulsão entre moléculas do corante com mesma carga, este fato impede que ocorra aglomeração destas moléculas. Contudo, ao adicionarmos o coagulante cloreto férrico, os íons Fe³⁺ neutralizam as cargas negativas dos corantes, permitindo que elas se unam formando pequenos flocos, e em contato com as espumas de poliuretano ocorre à formação de flóculos maiores por adsorção a superfície do adsorvente. Os ensaios são realizados em meio ácido, sendo assim as espumas apresentam uma superfície positiva, pois o valor de pH do meio é menor que o valor do pcz da espuma (7,26), atraindo os pequenos flocos de molécula do corante-Fe.

Para os experimentos de tratamento combinado apresentado na Tabela 10, referente ao Planejamento Fatorial 2², Composto Central, foram obtidos resultados, expressos em porcentagem de remoção dos corantes DR80 e RB21 (parâmetro resposta).

Tabela 10. Resultados obtidos para os experimentos de tratamento combinado do Planejamento 2² Composto Central para os corantes DR80 e RB21

ENSAIO	VARIÁVEIS CODIFICADAS		%REMOÇÃO DR 80	% REMOÇÃO RB 21
	X1	X2		
1	-1	-1	99,994	99,955
2	1	-1	99,946	99,932
3	-1	1	99,994	99,977
4	1	1	99,961	99,933
5	-1,41	0	99,921	99,978
6	1,41	0	99,994	99,924

7	0	-1,41	99,991	99,870
8	0	1,41	99,967	99,960
9	0	0	99,990	99,983
10	0	0	99,989	99,9820
11	0	0	99,986	99,973
12	0	0	99,990	99,978

Com auxílio do software Statistica 7.0, os dados experimentais referentes à porcentagem de remoção do corante DR80 foram processados para estimar os efeitos de cada variável e suas combinações através da análise de variância.

Tabela 11. Análise de Variância (ANOVA) para a Porcentagem de Remoção do corante DR80

FATORES	SOMA DOS		QUADRADO MÉDIO	F	p-VALOR
	QUADRADOS	G L			
[FeCl ₃] (L)	0,000060	1	0,000060	22,092	0,018
[FeCl ₃] (Q)	0,001303	1	0,001303	477,374	0,000
pH (L)	0,000037	1	0,000037	13,487	0,034
pH (Q)	0,000073	1	0,000073	26,682	0,014
[FeCl ₃] X pH	0,000056	1	0,000056	20,610	0,020
FALTA DE AJUSTE	0,004613	3	0,001538	563,474	0,000
ERRO PURO	0,000008	3	0,000003		
TOTAL	0,006080	11			

Os dados foram analisados a 95% de significância ($p < 0,05$), sendo verificado que os fatores em termos quadráticos e lineares apresentaram valores significativos. A falta de ajuste apresentou valor significativo mostrando que o modelo não descreve com muita precisão o comportamento do sistema. Este fato pode ser explicado, devido à subestimação do erro puro ou porque próximo do valor ótimo não há variação na resposta, sendo assim, o melhor modelo seria o linear. A falta de ajuste para este tipo de otimização não é muito importante, visto que, objetiva-se encontrar uma região de maiores respostas e não um único ponto.

A superfície de resposta e as curva de nível foram confeccionadas depois da realização da análise de variância, a partir da Equação 7, na qual a resposta refere-se à porcentagem de remoção do corante DR80 a 95% de significância pode ser representada por:

$$\% \text{ REMOÇÃO} = 99,988 + 0,002 [\text{FeCl}_3] - 0,014 [\text{FeCl}_3]^2 - 0,002 \text{ pH} - 0,003 \text{ pH}^2 + 0,003 [\text{FeCl}_3] \times \text{pH} \quad (\text{Equação 7})$$

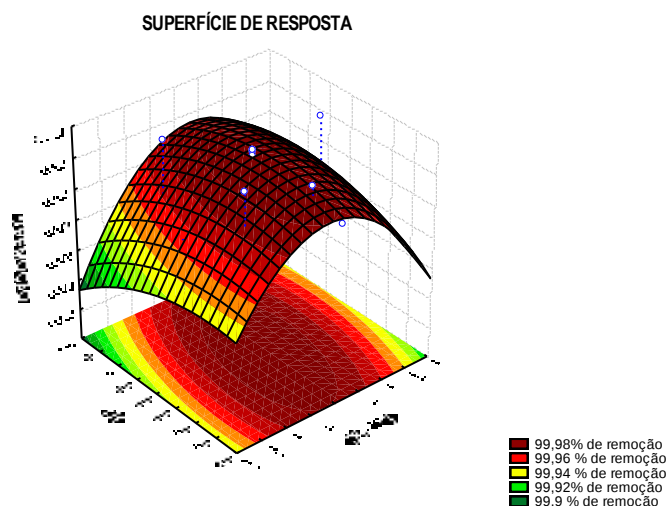


Figura 13.1. Superfície de resposta ilustrando o comportamento da remoção de corante DR80, em função da $[\text{FeCl}_3]$ e do pH.

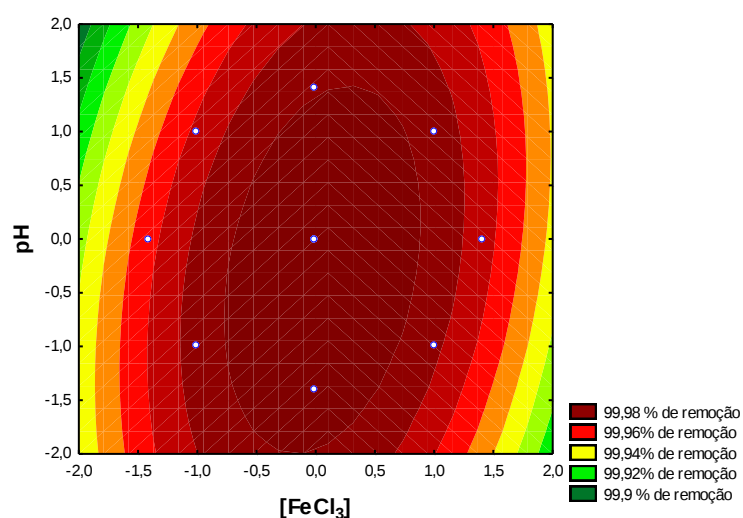


Figura 13.2. Curvas de contorno para a porcentagem de remoção de corante DR80.

A combinação de tratamentos mostrou-se eficiente, tendo alcançado 99,99% na região ótima e em média a remoção dos ensaios ficou acima de 99%. Além disso, foi possível verificar nas Figuras 13.1 e 13.2, que o nível zero (Tabela 12), tanto para a concentração de cloreto férrico, quanto para o pH, se mostrou como o valor ótimo, sendo, portanto neste ponto verificado as maiores porcentagens de remoção deste corante.

Tabela 12. Valores ótimos encontrados de acordo com a superfície de resposta

VARIÁVEL	NÍVEL
	0
$[\text{FeCl}_3]$ (mol L ⁻¹)	7×10^{-4}
pH	3,5

Foi realizada a análise estatística dos dados experimentais referentes à porcentagem de remoção do corante RB21 como mostrado na Tabela 13.

Tabela 13. Análise Variância (ANOVA) para a Porcentagem de Remoção do o corante RB21

FATORES	SOMA DOS QUADRADOS	G L	QUADRADO MÉDIO	F	p-VALOR
[FeCl ₃] (L)	0,002561	1	0,002561	123,939	0,001
[FeCl ₃] (Q)	0,000607	1	0,000607	29,359	0,012
pH (L)	0,002798	1	0,002798	135,405	0,001
pH (Q)	0,004980	1	0,004980	240,961	0,0005
[FeCl ₃] X pH	0,000105	1	0,000105	5,083	0,109
FALTA DE AJUSTE	0,001930	3	0,000643	31,126	0,009
ERRO PURO	0,000062	3	0,000021		
TOTAL	0,012556	11			

A análise estatística foi realizada a 95% de significância ($p < 0,05$), e verificou-se que todos os fatores apresentaram valores significativos, contudo à interação entre força iônica e a concentração de cloreto férrico não apresentou significância. Além disso, observou-se que a falta de ajuste foi significativa indicando que o modelo quadrático não descreve o comportamento do sistema com muita precisão, apesar do fator de determinação R^2 ter sido elevado em torno de 88,01%.

A superfície de resposta foi colocada em gráfico a partir da Equação 8, que fornece a estimativa da resposta em % de remoção em função [FeCl₃] e do pH (Figura 14.1).

$$\% \text{REMOÇÃO} = 99,978 - 0,017[\text{FeCl}_3] - 0,009 [\text{FeCl}_3]^2 + 0,018\text{pH} - 0,028 \text{pH}^2 \quad (\text{Equação 8})$$

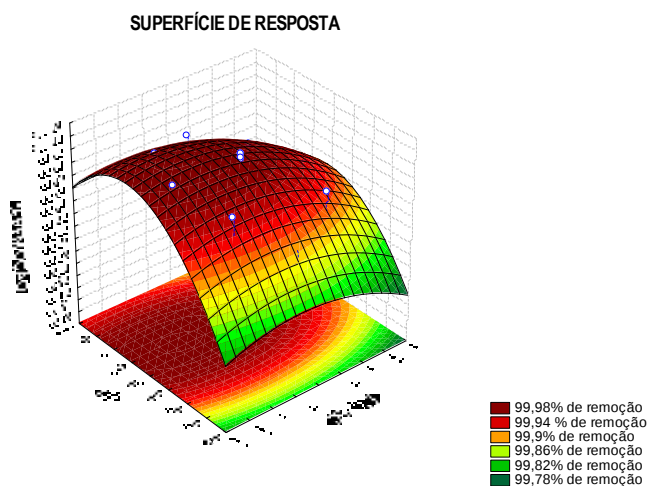


Figura 14.1. Superfície de para a porcentagem de remoção de corante RB21 em função da $[\text{FeCl}_3]$ e do pH.

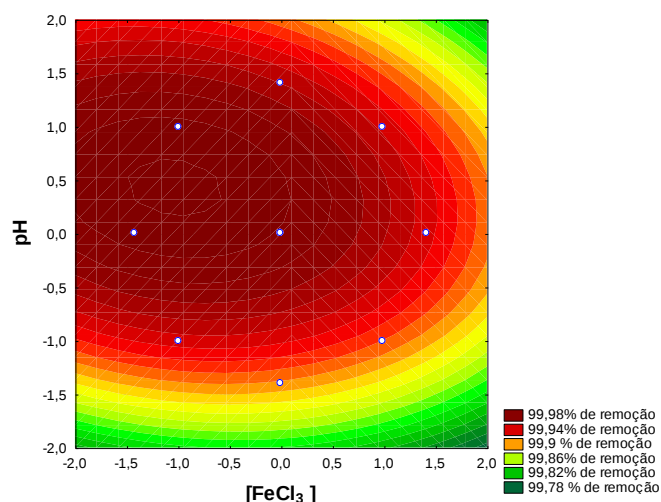


Figura 14.2. Curva de contorno para a porcentagem de remoção de corante RB21.

A remoção do corante RB21 foi superior a 99%, e foi possível verificar a partir da análise das Figuras 14.1 e 14.2, que o nível zero (Tabela 14), se mostrou como o valor ótimo para duas variáveis independentes. Sendo na região próxima a este ponto, verificadas as maiores porcentagens de remoção deste corante.

Tabela 14. Valores ótimos encontrados de acordo com a superfície de resposta

VARIÁVEL	NÍVEL
	0
$[\text{FeCl}_3]$ (mol L ⁻¹)	7×10^{-4}
pH	3,5

3.7.2.5. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL

Foi possível, nas condições utilizadas conforme descrito anteriormente no item 2.6, alcançar uma recuperação de 70% do corante RB21 e 94% para o corante DR80. Para o corante azul a recuperação foi menor do que se espera, este fato se deve a complexidade da matriz do efluente, que pode conter algum interferente que afetou no processo de adsorção deste corante.

CAPÍTULO 4

4. REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS DE SEMENTES DE *Mabea fistulifera* Mart. COMO ADSORVENTE

4.1. RESUMO

A remoção de corantes presentes em efluentes industriais tem recebido enorme atenção nos últimos anos. A adsorção é um dos tratamentos mais empregados na extração destes contaminantes. Várias, pesquisas vêm sendo direcionadas para o uso de adsorventes alternativos, em virtude do alto custo de alguns adsorventes convencionais. Este trabalho tem como meta investigar a aplicação do resíduo de casca de *Mabea fistulifera* Mart como um adsorvente alternativo para remoção do corante Reactive Blue 21 e Direct Red 80, presentes em efluentes têxteis. Os estudos foram conduzidos em batelada, buscando as melhores condições para a remoção destes corantes, neste sentido, foram realizados ensaios cinéticos, influência do pH no processo de adsorção, e ensaios adsorptivos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais, sendo que o modelo de Langmuir descreve com maior fidelidade o comportamento do sistema sorbivo, apresentando maior ajuste. Por meio da Isoterma de Langmuir, foi possível obter a capacidade máxima de adsorção dos corantes DR80 e RB21 por resíduos de semente de *Mabea* sendo encontrados os valores de 4,91 mg g⁻¹ e 11,13 mg g⁻¹, respectivamente.

4.2. INTRODUÇÃO

A indústria vem gerando, durante décadas, milhões de toneladas de corantes. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente no mundo. No entanto, estima-se que 15% da produção mundial de corantes é perdida para o ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação destes. Isto é alarmante, considerando-se que essa perda representa um lançamento de 1,2 toneladas por dia desta classe de compostos para o meio ambiente. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10-20% do corante não se fixa à fibra) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Se não forem tratados adequadamente antes de lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tintura têxtil podem modificar o ecossistema ou atingir a saúde da população. Alguns corantes utilizados durante a etapa de tintura da fibra, como os pré-metalizados, chegam a liberar substâncias tóxicas (altas

concentrações de metais pesados). Outros podem ser acumulados por plantas expostas a efluentes da indústria têxtil e conseqüentemente passar para a cadeia alimentar, contaminando outros organismos (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

De maneira geral, o processo mais comum utilizado na remoção de corantes dos efluentes industriais é a adsorção. Sua maior aplicação industrial está associada ao baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disto, em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química. Atualmente o material que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado.

Entretanto, devido às perdas durante o processo de recuperação do adsorvente, sua utilização torna-se onerosa. Além disso, em função de sua superfície ser quimicamente positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é limitada (KUNZ et. al, 2002). Neste sentido, existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados em substituição ao carvão ativado como adsorventes para a eliminação de corantes têxteis.

Um exemplo desta classe de adsorventes alternativos é o resíduo de semente de *Mabea fistulifera* Mart. A *Mabea* pertence à família Euphorbiaceae, é uma planta nativa amplamente encontrada no Cerrado e em áreas de transição para Mata Estacional Semidecidual, nos estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo. É popularmente conhecida como canudo-de-pito, sendo considerada uma planta de pequeno porte, com em média 7 metros de altura (LORENZI, 1992).

Este trabalho visa estudar a eficiência de resíduos de semente de *Mabea fistulifera* Mart na remoção de corantes presentes em efluentes têxteis, bem como verificar a influência de diferentes parâmetros no processo de remoção da cor.

4.3. MATERIAL E MÉTODOS

4.3.1. PREPARO DA SOLUÇÃO ESTOQUE DE CORANTES

Os Corantes Reactive Blue 21 (RB21) e Direct Red 80 (DR80) foram cedidos pela Companhia Industrial Itabira do Campo (Itabirito, MG). As soluções estoque de cada um dos corantes conforme o item 3.3.1 citado no capítulo 3.

4.3.2. PREPARO DO ADSORVENTE

Os resíduos das sementes de canudo-de-Pito foram lavados com água destilada. Posteriormente, foram secos em estufa, e peneirados com peneira de 65 mesh (de acordo com item 2.1.2., capítulo 2).

4.3.3. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA

4.3.3.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

O ensaio para verificação da influência do pH foi realizado em triplicata para cada valor, sendo que a faixa de pH monitorada variou de 2,0 a 9,0. O procedimento é o mesmo citado no capítulo 3, item 3.4.1. Os ensaios foram realizados utilizando tubos de centrifuga, sendo que as determinações quantitativas do corante remanescente no sobrenadante em todos os ensaios foram realizadas através de medidas de espectrometria de absorção UV/Vis.

4.3.3.2. ENSAIO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

O ensaio cinético de adsorção foi realizado em pH ótimo de adsorção, a temperatura ambiente. O estudo foi conduzido em recipiente de 250 mL devidamente fechado, sendo adicionados, 0,800 g de resíduos da semente de *Mabea* e 150 mL da solução dos corantes com concentração 30 mg L⁻¹.

Em intervalos pré-determinados de tempo, foram coletadas alíquotas de 1,00 mL com utilização de uma seringa de vidro, sendo subsequentemente filtradas com auxílio de um filtro de polietileno contendo uma membrana Durapore 0,45 µ de poro, 13 mm de diâmetro acoplado a seringa. As leituras das absorvâncias referentes às concentrações dos corantes foram determinadas em espectrofotômetro UV/Vis.

4.3.3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram conduzidos a temperatura ambiente e em pH ótimo de adsorção, sendo adicionados 0,080g de adsorvente em tubos de centrifuga, e 15,00 mL de solução dos corantes em diferentes concentrações, conforme o procedimento citado no capítulo 3, item 3.4.3.

As isothermas foram obtidas a partir dos dados experimentais, sendo a variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida em função da concentração de equilíbrio na fase fluida, estes dados foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

4.3.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL

O procedimento é o mesmo descrito no capítulo 3, item 3.6, sendo que os ensaios foram realizados em tubos de centrífuga. Subsequentemente, o efluente de cada tubo foi fortificado com solução de corante, e o pH foi devidamente corrigido para 2 (valor ótimo) para ambos os corantes (DR80 e RB21). As concentrações das soluções de corante remanescente são determinadas pelas leituras da absorbância em espectrofotômetro.

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. ENSAIOS ADSORTIVOS EM BATELADA

4.4.1.1. INFLUÊNCIA DO pH NA ADSORÇÃO

Foi investigada a influência do pH na adsorção dos corantes, por resíduos de sementes de *Mabea fistulifera* Mart, os resultados deste estudo são ilustrados nos gráficos 1A e 1B. A máxima adsorção referente aos corantes Direct Red80 e Reactive Blue 21, é observada em pH próximo de 2, para ambos. Contudo, em valores de pH superiores a 2, verifica-se uma diminuição acentuada na adsorção dos corantes.

O meio ácido favorece a adsorção de ambos os corantes por resíduos de sementes de *Mabea*. Este fato é explicado, pois o pH ótimo de adsorção de cada corante em meio aquoso é mais baixo se comparado ao valor de pcz da semente igual a 4,73; contribuindo por tanto, para o surgimento de cargas positivas na superfície deste adsorvente. A superfície do resíduo de semente carregada positivamente irá interagir com as moléculas dos corantes que se apresentam com cargas negativas.

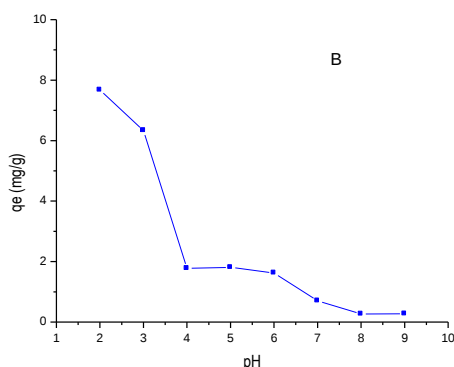
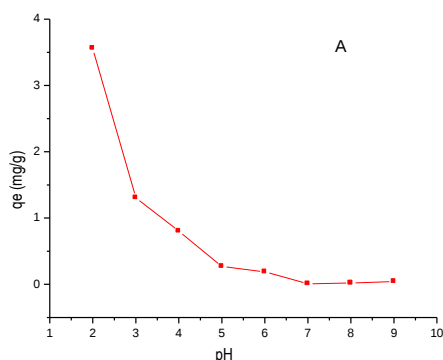


Figura 1. Variação da adsorção do corante por resíduos de sementes de Mabea em função da variação de pH; (A) Direct Red 80; (B) Reactive Blue 21($C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 540 min; 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

4.4.1.2. ENSAIOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção da curva cinética (concentração X tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção.

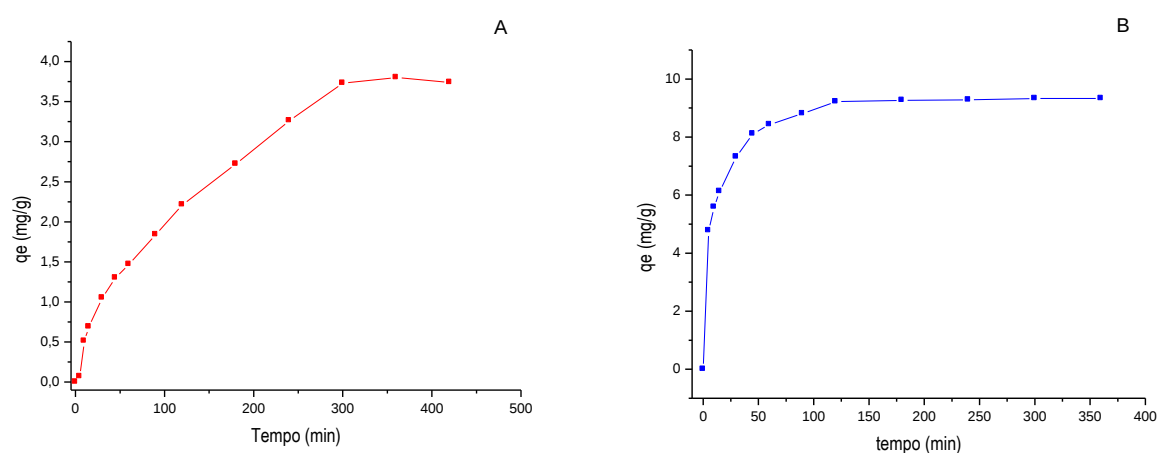


Figura 2. Variação da adsorção do corante por resíduos de sementes de Mabea em função da variação de tempo; (A) Direct Red 80; (B) Reactive Blue 21($C_i = 30 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de agitação = 420 min; 0,080 g de adsorvente, 25 °C).

Pode-se destacar, nas Figuras 2A e 2B as curvas cinéticas de adsorção para ambos os corantes em função do tempo. Verifica-se que a adsorção é inicialmente mais rápida e com o passar do tempo fica evidente um aumento da quantidade absorvida de adsorvato, até o momento em que o equilíbrio é atingido. A partir de então, não é observado mais variação da quantidade adsorvida de cada corante em função do tempo. Para DR80, o equilíbrio é observado aos 300 minutos de agitação, e aos 120 minutos para o RB21, sendo que o tempo de equilíbrio para cada corante foi fixado para os ensaios de adsorção.

4.4.1.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Estudos de adsorção dos corantes são realizados utilizando-se a técnica em batelada. A partir dos dados experimentais, foi possível obter as isotermas que mostram a variação de q_e (mg g^{-1}) em função de C_e (mg L^{-1}) foram ajustadas modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros encontrados para as isotermas estão apresentados na Tabela 1.

As isotermas obtidas mostraram a formação de um patamar bem definido à medida que a concentração aumenta. Sendo que, as isotermas para ambos os corantes ajustadas pelo modelo de Langmuir (Figura 3), apresentaram maior coeficiente de determinação ($>0,98$) quando comparadas às isotermas ajustadas pelo modelo de Freundlich.

A capacidade máxima de adsorção foi estimada pelo modelo de Langmuir, sendo de $4,91 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante DR80, e de $11,13 \text{ mg g}^{-1}$ para o corante RB21. Para ambos os corantes, o processo de adsorção se mostrou favorável, já que para o corante DR80, o valor de RL variou entre 0,14 e 0,82 e para o RB21 o valor de RL variou entre 0,21 e 0,87. De acordo com RUTHVEN (1985), o valor de RL pode variar entre $0 < \text{RL} < 1$, isto significa dizer que a adsorção é favorável.

A partir das isotermas ajustadas pelo modelo Freundlich (Figura 4), foi possível obter os valores da constante de Freundlich (n) para o corante DR80 é 2,42 e para o corante RB21 é 1,96, podendo variar entre 1 e 10, representando condições de adsorção favorável segundo SOARES (1998).

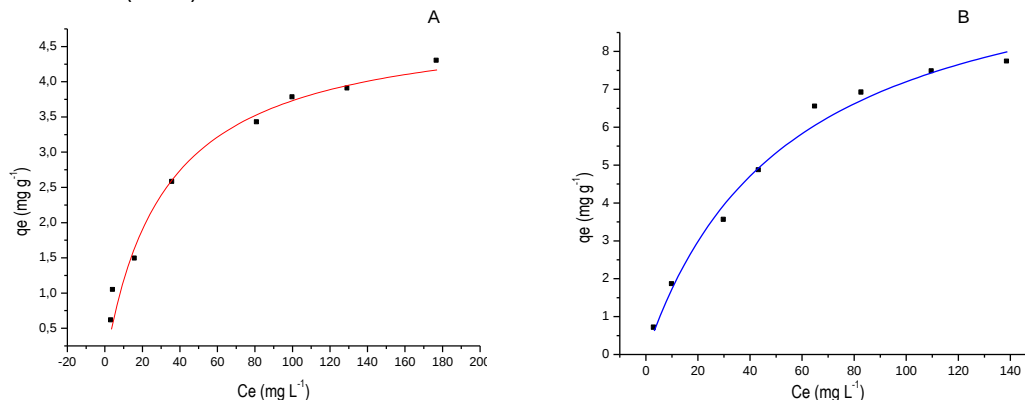


Figura 3. Ajuste da isoterma de Langmuir aos dados da adsorção (A) Direct Red 80, pH = 2, (B) Reactive Blue 21, pH = 2

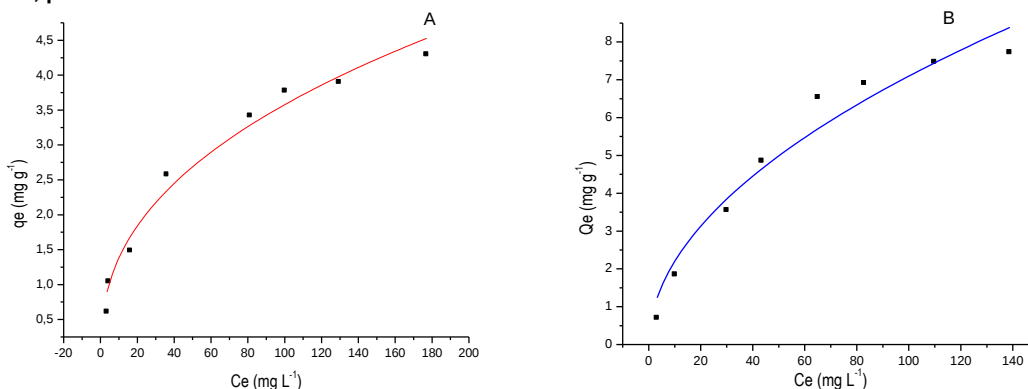


Figura 4. Ajuste da isoterma de Freundlich aos dados da adsorção (A) Direct Red 80, pH=2; (B) Reactive Blue 21; pH=2

Tabela 1. Parâmetros ajustados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, para ambos os corantes, usando resíduos de casca de resíduo adsorvente.

Corante	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\text{máx}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	K_L	R^2	K_f	n	R^2
DR80	$4,92 \pm 0,27$	$0,03 \pm 0,00$	0,9812	$0,53 \pm 0,08$	$2,42 \pm 0,03$	0,9794
RB21	$11,13 \pm 0,73$	$0,02 \pm 0,00$	0,9895	$0,68 \pm 0,18$	$1,96 \pm 0,05$	0,9621

Os resíduos de semente de *Mabea* empregados na remoção dos corantes DR80 e RB21 (Figura 5), nos ensaios em batelada, mostraram-se bem efetivos. Sendo que a porcentagem de remoção para ambos os corantes foi em média de 90%.

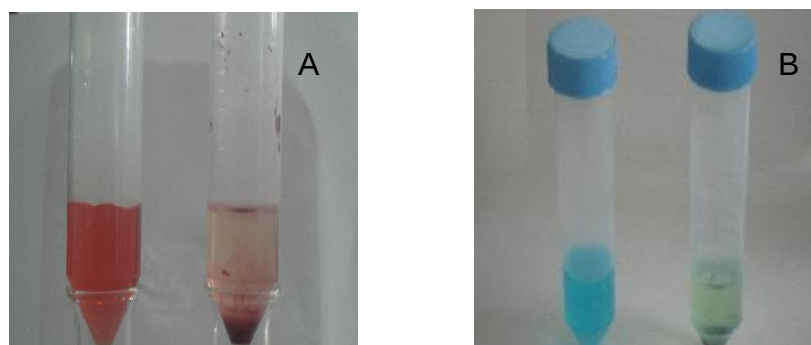


Figura 5. Ensaio em batelada (A) solução de 30 mg L^{-1} de DR80 em pH=2 e tempo de agitação de 300 min, (B) solução de 30 mg L^{-1} de RB 21 em pH=2 e tempo de 120 min.

4.4.1.4. ENSAIOS ADSORTIVOS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE TÊXTIL

Com o intuito de testar a possibilidade de aplicação da técnica desenvolvida neste trabalho em amostras reais de efluentes industriais, um experimento foi realizado pela utilização do procedimento estabelecido para a remoção de DR80 e RB21 de um efluente fortificado com os corantes. Tal teste foi realizado individualmente para cada corante estudado.

As condições experimentais empregadas foram àquelas estabelecidas ao longo do desenvolvimento do trabalho, sendo possível, alcançar uma recuperação de 74% do corante RB21 e 95% para o corante DR80. Para o corante azul a recuperação foi menor do que se espera, este fato se deve a complexidade da matriz do efluente.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS TRABALHOS FUTUROS

O tratamento utilizando espumas de poliuretano se mostrou eficiente na remoção de corantes, atingindo percentagens de remoção acima de 80% para os tratamentos em leito fixo.

O meio ácido favoreceu a adsorção dos corantes por espumas de poliuretano, sendo que os valores de pH = 2 para o corante Reactive Blue 21 e pH= 4 para o corante Direct Red 80 foram os que apresentaram maior eficiência do processo de adsorção. Através da isoterma de Langmuir foi possível estimar a capacidade máxima de adsorção para os corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em EPU's, sendo encontrados os valores de 4,50 e 8,31 mg g⁻¹ (em pH ajustado), respectivamente.

O tratamento combinado adsorção-coagulação também mostrou alta eficiência apresentando percentagens de remoção próximas de 100%.

O processo de adsorção apresenta a vantagem de não ser destrutivo, portanto pode-se tanto recuperar o adsorvente quanto o corante através da dessorção. Neste trabalho foi possível recuperar 100% do corante Direct Red 80 utilizando solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Para os resíduos de semente de casca de *Mabea*, a adsorção também foi facilitada em meio ácido, sendo que em pH=2 a remoção foi mais efetiva para ambos os corantes. Com relação, a capacidade máxima de adsorção para os corantes Direct Red 80 e Reactive Blue 21 em resíduos de sementes, os valores encontrados foram de 4,91 e 11,13 mg g⁻¹ (em pH ajustado), respectivamente.

Ambos os adsorventes foram empregados em amostras de efluentes fortificados com solução dos corantes. Quando empregou-se EPU's, a recuperação para o corante RB21 atingiu percentagens de 70% e para o corante DR80 de 94%, já quando utilizou-se os resíduos de semente, a recuperação do corante RB21 foi em torno de 74% e do corante DR80 foi de 95%.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciaram o elevado potencial adsorptivo, tanto dos resíduos de semente de *Mabea fistulifera* Mart quanto das espumas de poliuretano, para a remoção de corantes têxteis em solução aquosa, sendo assim estes adsorventes, podem vir a ser utilizados na remoção destes contaminantes orgânicos em efluentes têxteis.

Os resíduos das sementes apresentaram maior percentual de recuperação dos corantes no efluente testado, além disso, a capacidade máxima deste adsorvente foi superior à capacidade apresentada pelas espumas de poliuretano para ambos os corantes.

A aplicação destes adsorventes alternativos na adsorção de espécies químicas tem como principais vantagens; a alta taxa de remoção, baixo custo, além de não ocasionar nenhum tipo de impacto ao meio ambiente, já que a extração não é feita com solvente tóxico.

Sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros, um estudo do processo de dessorção, visando obter as melhores condições de operação e também da utilização dos resíduos de semente de *Mabea* em coluna de leito fixo, pois neste trabalho, todos os experimentos envolvendo este adsorvente foram realizados em batelada. Também, como proposta futura, sugere-se sintetizar e caracterizar espumas de poliuretanas flexíveis, utilizando-se um poliol obtido a partir da modificação química de óleo de *Mabea fistulifera* Mart. e posteriormente utilizá-las como adsorvente na remoção de contaminantes presentes em efluentes têxteis, e comparar a remoção das espumas biodegradáveis com a remoção das espumas sintéticas que foram realizadas neste trabalho.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, 19(3), 320-330, 1996.
2. ANDRADE FILHO, J. F.; SANTOS, L. F., **Introdução à Tecnologia Têxtil**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia da Indústria Química e Têxtil (SENAI/CETIQT), v.3, 1987.
3. ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia têxtil**. Lisboa: Gráfica de Coimbra, V. 2, p. 695-830, 1987.
4. APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 16.ed., Washington: American Public Health Association, 1992.
5. BALDEZ, E. E.; ROBAINA, N. F.; CASSELLA, R. J. Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous. **Journal of Hazardous Materials**, 159, p. 580-586, 2008.
6. BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, Editora UFV, 2008.
7. CIENFUEGOS, F.; DELMO, V. **Análise instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.
8. BATTISTI, A. M. **Estudo da adsorção de corantes ácidos em blendas de náilon-6.6/quitosana e reutilização das soluções em tingimentos de poliamida**. Dissertação (Mestrado), Universidade Regional de Blumenau, FURB, 120 p., 2006.
9. BRAILE, P. M. CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 764 p, 1993.
10. BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 161p., 2000.
11. BELTRAME, L. T. C. **Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluentes têxteis** Dissertação (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 183 p., 2006.
12. BOWEN, H. J. M. Absorption by polyurethane foams; new method of separation. **JOURNAL CHEMICAL SOCIETY A**, p. 1082-1085, 1970.

13. CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona.** Dissertação (Doutorado em Química). Universidade Federal de São Paulo, USP-São Carlos, 142 p., 2006.
14. CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial.** 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, UFC, 1998.
15. CAVALCANTI, K. M. P. H. **Avaliação de estratégias para a extração de naftóis em água com espuma de poliuretano** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal Fluminense, UFF, 82 p., 2007.
16. CONAMA. **Resolução nº 357** de 17 de março de 2005.
17. COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química**, tradução de C. Ramalho Carlos, 3 ed., vol 3, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p 573-601, 1982.
18. COSTA, A. F. S. **Aplicação de tratamentos biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) Universidade Católica de Pernambuco, UNICAP, 87p., 2008.
19. DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova**, Vol. 28, Nº. 3, p.433-437, 2005.
20. DELAMARE, F.; GUINEAU, B. **Colour - Making and using dyes and pigments.** **Thanes and Hudson**, 2000.
21. EGREJA FILHO, F. B; TEÓFILO, R. F.; REIS, E. L.; REIS, C.; FONTES, M. P. F. Determinação do ponto de carga zero por efeito salino (PCZES) em amostras de solos, por titulação contínua. **Tecno-lógica**, Santa Cruz do Sul, v.8, nº 2, p. 51-59, 2004.
22. EPA – Environmental Protection Agency. **Profile of the Textile Industry**, Washington, setembro de 1997.
23. FERREIRA, E. M. M. **Uso de espuma de poliuretano na extração de índio de meio iodeto.** Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 106 p., 2003.
24. GONÇALVES JR., A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos.** Dissertação (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 120p., 2003.

25. GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **QUÍMICA NOVA**, vol 23, nº 1, p.71-78 , 2000.
26. GUIMARÃES, C. R., **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, UFV, 163p., 2000.
27. HASSEMER, M. E. N .**Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil.** Dissertação (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 162p., 2006.
28. HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W. Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern. **Process Biochemistry**, V. 37, p. 1421- 1430, 2002.
29. IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 119 p., 2006.
30. KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J., LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 51-57, 1999.
31. KUNZ, A.; REGINATTO, V.; REYES, L.; DURÁN, N. - **Estudo da Toxicidade de Corantes Têxteis e seus Produtos de Degradação frente a Alga *Scenedesmus subspicatus*.** In: Reunião Nacional de Microbiologia Aplicada ao Meio Ambiente. Florianópolis, 1998.
32. KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 25, nº 1, p.78-82, 2002.
33. LEAL FILHO, N.; BORGES, E. E. L. Influência da temperatura e da luz na germinação de sementes de canudo de pito (*Mabea fistulifera* Mart.). **Revista Brasileira de Sementes**, Brasília, v.14, n. 1, p. 57-60, 1992.
34. LIMA, I. S.; RIBEIRO, E. S.; AIROLDI, C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 3, p. 501-506, 2006.
35. LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos.** Dissertação (Mestrado em Química Industrial), PUCRS, 142 p., 2007.
36. LORENZI, H. **As árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil.** 2ed., Nova Odessa: Plantarum. 1992, p.106.

37. MAGALHÃES, L. C. **Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: Estudo da influência das variáveis reacionais**, Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ, 101 p., 2006.
38. MASINI, J. C. Caracterização Ácido-Base da Superfície de Espécies Mistas da Alga *Spirulina* Através de Titulação Potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. **Química Nova**, v. 22, p. 679-683, n. 5, 1999.
39. MARTINS, G. B. - **Práticas Limpas Aplicadas as Indústrias Têxteis de Santa Catarina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1997.
40. MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; TABRIZI, N. S. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as a photocatalyst. **Chemical Engineering Journal**, 112, p.191–196, 2005.
41. MATTEWS, R. D. **Transformation and decolorization of reactive phthalocyanine dyes**. Doctor of Philosophy in Environmental Engineering. Georgia Institute of Technology, p. 394, 2003.
42. MELO, A. R. **Otimização do reuso de água em lavadores contínuos da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 206 p., 2005.
43. MORAIS, S. G. **Processo fotocatalítico combinado com sistemas biológicos no tratamento de efluentes têxteis**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, 141 p., 1999.
44. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, 42, p. 83–94, 2004.
45. MOORE, W. J. *Físico-Química*, Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, v.2, p.434-467, 1976.
46. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**, 2aed., Campinas-SP, Unicamp, 299 p., 1995.
47. OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, UEM, 70 p., 2006.
48. PEREIRA, F. E.A. **Biodiesel produzido a partir do óleo de sementes de *Mabea fistulifera* Mart.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Viçosa, UFV 87 p., 2007.

49. PEREIRA, R. O. **Combinação de tratamento biológico aeróbio com processos oxidativos avançados visando intensificar a remoção de matéria orgânica em efluentes da indústria têxtil e de celulose Kraft**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal de Viçosa, UFV, 80 p., 2007.
50. QUADROS, S. S. L. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Regional de Blumenau, FURB, 110 p, 2005.
51. RAMOS, I. R. A. **Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Universidade do Minho, Portugal, 2002.
52. REIS, C.; MATIAS, A. A.; REIS, E. L.; KIMO, J. W.; DEMUNER, A. J.; NATALINO, R. Avaliação preliminar do óleo da semente de *Mabea Fistulifera* Mart. (canudo-de-pito) para a produção de biodiesel. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha. Anais do **II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel**. v. 1. p. 734-738, 2005.
53. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. **Bioresource Technology**, 77, 247–55, 2001.
54. ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente**. Dissertação (Mestrado Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, 68 p., 2008.
55. RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1985.
56. SANTOS, A. M.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; DOMINGOS-SILVA, D. Aplicação de espumas de poliuretano na adsorção de corantes testeis. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. São Pedro. **Trabalhos Técnicos**. São Pedro: [s.n.], 6p, 2000.
57. SALEM, V., Tingimento Têxtil, **Apostila do Curso de Tingimento Têxtil**, Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, novembro de 2000.
58. SILVA, D. D.; CHIERICE, G. O.; GALHIANE, M. S.; CHAAR, J. S.; MOUCHREK-FILHO, V. E. Quantificação do linalol no óleo essencial da *aniba duckei* korstermans utilizando uma nova coluna capilar POLYH4-MD em cromatografia gasosa. **Quim. Nova**, Vol. 26, No. 4, 461-465, 2003.
59. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A., 460 p., 2000.

60. SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 84 p., 1998.
61. SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes Têxteis por processos avançados envolvendo Ferro metálico**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 81 p., 2006.
62. SOTTORIVA, P. R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, UFPR, 114 p.2002.
63. TOLEDO, R. A. S. 3R – Reduzir, reciclar, reaproveitar. *Química Têxtil*, n. 74, p. 08 –14, 2004.
64. TEÓFILO, R. F; FERREIRA, M. M. C.. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, p. 338-350, 2006.
65. UEDA, A. C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 70 p., 2006.
66. VALENCIA, S. A.; MOVILLON, J. L.; BRAZA, H. G. Adsorption of Basic Rhodamine Red, Basic Methylene Blue, Reactive Procion Red and Reactive Procion Blue Textile Dyes by Cornstalk. *The Philippine Agriculture Scientist*. V. 84, p. 304-312, 2001.
67. VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A; BEZERRA, C. W. B.; OLIVEIRA, R. M. M.; SILVA, H. A. S., CHAVES, J. A. P. Estudo da utilização do mesocarpo do coco babaçu como adsorvente dos corantes têxteis: azul remazol e rubi S2G. *Anais do XLVI Congresso Brasileiro de Química em Iniciação Científica*, 2006.
68. VILAR, W. D. **“Química e Tecnologia de Poliuretanos”**, Terceira Edição, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 2005.
69. YUONG, L.; Yu, J. *Walter Research*, v. 31, p. 1187-1193, 1997.
70. WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan. Equilibrium Isotherm Analyses. *Process Biochemistry*, v. 30, p. 1-10, 2003.
71. ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis - *Revista Ciência Hoje*, n 174, v.29, p. 61-64 , 2001.