

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE  
METAIS E CORANTES DE EFLUENTES**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina  
para obtenção do grau de Mestre em Química.

**Aluno: Adéclo Gamba**

**Orientador: Dr. Nito Angelo Debacher**

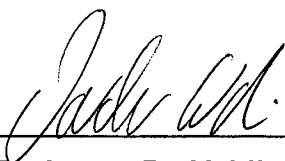
**Co-Orientador: Dr. Clodoaldo Machado**

Florianópolis - SC & Blumenau - SC  
Dezembro, 2001

# Estudos de Adsorção para Remoção de Metais e Corantes de Efluentes

**Adécio Gamba**

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.

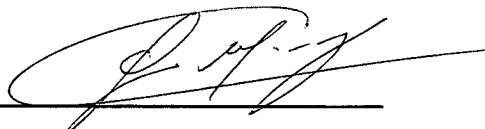


**Professor Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador (UFSC - QMC)

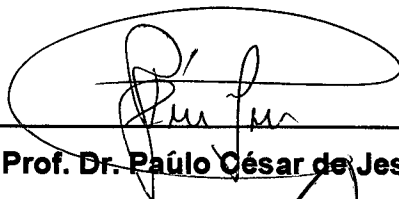
**Banca Examinadora:**




**Prof. Dr. Nito Angelo Debacher**  
Orientador (UFSC - QMC)



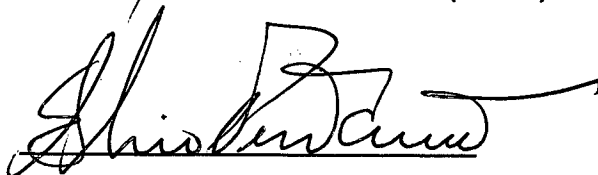
**Prof. Dr. Clodoaldo Machado**  
Co-Orientador (FURB - QMC)



**Prof. Dr. Paulo César de Jesus (FURB)**



**Prof. Dr. Ivan Gonsalves de Souza (UFSC)**



**Dr. Fábio Garcia Penha (UFSC)**

À

Minha Esposa e Filha

**LUCIANA E ANALU**

## Agradecimentos

A Deus, pela saúde.

Ao Professor Nito Angelo Debacher pela orientação, incentivo e contribuição na discussão dos resultados.

Ao Professor Clodoaldo Machado pela orientação, paciência, amizade e importante contribuição na discussão dos resultados e pela ajuda na redação deste trabalho.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Química da UFSC e da FURB.

Aos Professores e Funcionários da Central de Análise da UFSC, em especial a Jucélia.

À Capes, Funcitec, UFSC e FURB pelo apoio financeiro.

À Professora Bernadete de Oliveira Fischer pelo incentivo e pela indicação para participar desta Pós-Graduação.

Ao SENAI por disponibilizar o laboratório para o desenvolvimento nos experimentos de adsorção.

À minha esposa Luciana e filha Analú pela compreensão e incentivo na busca desse objetivo, e por abrir mão de minha presença para dedicar-me aos estudos.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudados dois suportes como adsorventes para metais pesados e corantes: a pirita,  $\text{FeS}_2$ , adsorvida com xantato de potássio e a crisotila. A adsorção dos metais foi acompanhada por Absorção Atômica e a dos corantes por UV-vis.

A adsorção de metais pesados como o ferro ( $\text{Fe}^{+3}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{+2}$ ), cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), cádmio ( $\text{Cd}^{+2}$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{+3}$ ) mostrou-se pouco eficiente quando o adsorvente foi a pirita adsorvida com xantato e ineficiente quando o adsorvente foi a crisotila.

A pirita adsorvida com xantato também foi testada como adsorvente para corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis. Para tanto foram utilizados os corantes: Vermelho Direto 3BL 135%, Vermelho Maxilon 2GL, Vermelho Remazol RR e Vermelho Disperso. Após ensaios preliminares foi observado que a pirita adsorvida com xantato possui propriedade adsorvente para os corantes estudados.

A crisotila também foi testada como adsorvente dos corantes Preto Diresul RDT VSL 200%, Índigo BR HB-D 150%, Vermelho Cassacril GRL 400%, demonstrando alta capacidade adsorvente, especialmente para o corante Índigo.

A crisotila foi testada em uma estação de tratamento de efluentes ricos em corantes têxteis e observou-se que esse adsorvente apresenta-se eficiente, devido ao decaimento no índice Pt/Co após leitura em Espectrofotômetro DR 2000 da HACH no efluente da entrada e da saída da estação de tratamento.

## ABSTRACT

The main concern of this work is to test the adsorbent capability of two solids, modified pyrite and crysotile, in solutions contaminated with metals and textile dyes. Experimentally, the tests were carried out in batch systems, where an amount of the adsorbent and different concentrations of contaminant were stirring for a period of time. After separating the adsorbent by filtration, the final concentration of contaminant was registered by Atomic Absorption (metals) or UV/Vis spectrophotometer (dyes).

Modified pyrite shows low adsorption capability for  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Cr}^{+3}$ , while none reduction of concentration was detectable when crysotile was tested as solid support for the same metals.

Three different textile dyes were used to test the capability of pyrite to remove colour of solutions. The primary results pointed out that this material could be used as adsorbent for dyes, but a more detailed study is necessary.

Crysotile was also tested as adsorbent for removing colour of solutions contaminated with textile dyes. Compounds used for dyeing (indigo, acrylic and black sulphur) were used. Low values of adsorption were registered for acrylic and black sulphur), but crysotile proved to be an excellent material to adsorb indigo dyes. Temperature and pH effects on the isotherms were evaluated, as well as the kinetic aspects. And all results confirm the viability of using this material to remove colour of effluents contaminated with indigo dye.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - A água no mundo e no Brasil.....	1
1.2 - Contaminação de águas por efluentes industriais.....	3
1.3 - A indústria têxtil e o meio ambiente.....	4
1.3.1 - Impacto da indústria têxtil no meio ambiente.....	6
1.3.2 - Características das águas residuárias das indústrias têxteis.....	7
1.3.3 - Efluentes têxteis e a legislação ambiental.....	9
1.4 - Produção limpa.....	11
1.5 - O problema da cor nos efluentes têxteis.....	12
1.6 - Técnicas de remoção de corantes em efluentes.....	13
1.6.1 - Descoloração por destruição química.....	14
1.6.1.1 - Processo reductivo.....	15
1.6.1.2 - Processo oxidativo.....	15
1.6.1.3 - Métodos eletroquímicos.....	16
1.6.2 - Remoção de cor utilizando membranas.....	16
1.6.3 – Adsorção.....	17
1.6.3.1 - Superfícies carregadas.....	18
1.6.3.2 - Remoção de cor utilizando técnicas de adsorção	21
1.7 - Cinética de adsorção.....	22
1.8 - Equação de Langmuir.....	25

1.9 - Equação de Freundlich.....	27
1.10 - Toxidez de metais pesados.....	28
1.11 - Remoção de metais pesados de efluentes por adsorção.....	29
1.12 - Propriedades físico-químicas da pirita.....	31
1.12.1 - Sistema xantato-pirita.....	33
1.13 - Estudo da crisotila como adsorvente.....	35
1.13.1 - Amianto no Brasil.....	35
1.13.2 - Características da crisotila.....	37
1.13.3 - Estudos de adsorção sobre a superfície da crisotila.....	40
1.13.4 - Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor..	41
1.13.5 - Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor.....	43
2 - OBJETIVOS.....	44
2.1 – Objetivo geral.....	44
2.2 - Objetivos específicos.....	44
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	45
3.1 - Estudo do sistema pirita/xantato como adsorvente para metais pesados.....	45
3.1.1 - Reagentes.....	45
3.1.2 - Adsorção de etil xantato de potássio sobre a pirita.....	47
3.1.3 - Estudo de adsorção dos metais sobre o sistema pirita/etil xantato de potássio.....	47
3.2 - Estudo da crisotila como adsorvente para metais pesados.....	48



3.2.1 - Reagentes.....	48
3.2.2 - Estudos de adsorção de metais pesados utilizando a crisotila.....	48
3.3 - Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor.....	49
3.3.1 - Reagentes.....	49
3.3.2 - Estudos de adsorção de corantes utilizando a pirita.....	49
3.4 - Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor.....	50
3.4.1 - Reagentes.....	50
3.4.2 - Preparação das curvas de calibração.....	51
3.4.3 - Isotermas de adsorção.....	53
3.5 - Equipamentos.....	54
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 - Estudo do sistema pirita xantato como adsorventes para metais pesados.....	55
4.2 - Estudo da crisotila como adsorvente para metais pesados.....	59
4.3 - Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor.....	61
4.4 - Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor.....	66
4.4.1 - Isotermas de adsorção.....	66
4.4.2 - Influência do pH sobre as isotermas de adsorção.....	69
4.4.3 - Influência da temperatura no processo de adsorção.....	71
4.4.4 - Estudo da cinética de adsorção.....	78
4.4.5 – Aplicação do processo em efluentes têxteis.....	79

5 - CONCLUSÕES..... 82

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 85

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 -	Contribuições em carga contaminante (DBO) por processo.....	7
Tabela 2 -	Categorias e alguns parâmetros do processo têxtil.....	8
Tabela 3 -	Cargas poluidoras dos processos molhados têxteis.....	9
Tabela 4 -	Requisitos de carga contaminante por peso de fibra processada em alguns países.....	10
Tabela 5 -	Acabamento em tecido de malha: limites em kg/1000kg de fibra..	10
Tabela 6 -	Classificação, processos e operações no tratamento de efluentes têxteis.....	14
Tabela 7 -	Densidade de alguns metais pesados importantes e outras substâncias.....	28
Tabela 8 -	Produção e emprego dos principais tipos de corantes têxteis utilizados no Brasil.....	42
Tabela 9 -	Comprimentos de ondas e parâmetros de regressão segundo Lambert-Beer.....	52
Tabela 10 -	Quantidade de metal em ppm para soluções 0,01 Molar após leitura dos padrões no aparelho de absorção atômica.....	55
Tabela 11 -	Quantidade de metal adsorvida por grama de pirita.....	56
Tabela 12 -	Quantidade de metal adsorvido (em ppm) em pH = 4,0; 7,0 e 9,0 após 2 horas de agitação.....	57
Tabela 13 -	Quantidade de metal adsorvido (em ppm) em pH =4,0 após 30 minutos de adsorção.....	58
Tabela 14 -	Quantidade de metal adsorvido (em ppm) em pH =4,0.....	60

Tabela 15 - Absorbância das soluções de corantes têxteis antes e após os experimentos de adsorção com pirita.....	62
Tabela 16 - Absorbância da solução dos corantes têxteis após experimentos de dessorção em acetona.....	63
Tabela 17 - Absorbância das soluções dos corantes têxteis quando a pirita não modificada é empregada como suporte.....	64
Tabela 18 - Valores de K e N encontrados pelo ajuste das isothermas de acordo com a equação de Langmuir.....	74
Tabela 19 - Valores de Pt/Co dos efluentes de entrada e saída da estação de tratamento Anglian Water.....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura da molécula do corante Violeta Irgalan DL (C.I. Violeta Ácido 78).....	5
Figura 2 -	Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.....	20
Figura 3 -	Difusão externa e reação química heterogênea.....	24
Figura 4 -	Estrutura da pirita, FeS <sub>2</sub> .....	32
Figura 5 -	Mecanismo simplificado para adsorção do EXK sobre a pirita.....	35
Figura 6 -	Geologia do amianto.....	37
Figura 7 -	Estrutura da crisotila.....	38
Figura 8 -	Microfibras de crisotila.....	39
Figura 9 -	Resultado do enrolamento de uma lamela dupla, mostrando detalhes dos tipos mais comuns de terminações destas lamelas, bem como o aspecto de linha espiral existente nas extremidades destas fibras.....	39
Figura 10 -	Espectro na região visível do ultra-violeta do etil xantato de potássio em água, $\lambda_{\text{máx}} = 227$ e $301$ nm.....	46
Figura 11 -	Moléculas base dos corantes: <b>(a)</b> Vermelho Cassacril GRL 400% (Classe: Catiônico); <b>(b)</b> Preto Diresul RDT VSL 200% (classe: sulfuroso); <b>(c)</b> Indigo BR HB-D 150% (classe: Indigosol).....	51
Figura 12 -	Curva de calibração do corante Preto Diresul RDT VSL 200%. $\lambda_{\text{máx}} = 664$ nm: Coeficientes linear (b) = 0,02129 coeficiente angular (a) = 6, coeficiente de correlação (R) = 0,9996.....	53

- Figura 13 - Quantidade de metal adsorvido (ppm) em relação às soluções padrão em pH natural e temperatura de 25°C. ■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido..... 56
- Figura 14 - Quantidades de metais adsorvidos em diferentes soluções de pH após 2 horas de agitação. ■ Solução padrão do metal; ■ pH = 4,0; □ pH = 7,0 e □ pH = 9,0..... 57
- Figura 15 - Quantidade de metal adsorvido em pH = 4,0: ■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido..... 58
- Figura 16 - Quantidade de metal adsorvido em pH = 4,0, T = 25°C, t = 1 hora: ■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido..... 60
- Figura 17 - Absorbância das soluções de corantes antes e após a adsorção com 2g de pirita, pH = 10, T = 25°C, t = 1 hora: ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a adsorção..... 62
- Figura 18 - Absorbância das soluções de corantes antes e após a dessorção com 2g de pirita, T = 25°C. ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a dessorção com propanona..... 64
- Figura 19 - Absorbância das soluções de corantes antes e após a adsorção com 2g de pirita não modificada, pH = 4,0, T = 25°C, t = 1 hora: ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a adsorção..... 65
- Figura 20 - Quantidade (g) do corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% em solução com pH do meio e a 25°C..... 67

- Figura 21 - Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio, para o corante Indigo BR HB-D 150% em soluções sem controle de pH a 25°C..... 68
- Figura 22 - Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Verm. Cassacril GRL 400% em soluções com tampão pH= 10,0 e a 25°C..... 69
- Figura 23 - Quantidade de corante adsorvido (g) por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Indigo BR HB-D 150% em soluções com diferente valores de pH a 25°C:  
 ■ sem controle de pH, ● pH = 10,0, ▲ pH = 7,0 e ▼ pH = 4,0..... 70
- Figura 24 - Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% a: ● 25°C e ■ 40°C..... 72
- Figura 25 - Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Indigo BR HB-D 150% em diferentes temperaturas a pH = 10,0: ■ T = 25°C, ● T = 40°C, ▲ T = 55°C, ▼ T = 70°C..... 73
- Figura 26 - Isotermas de adsorção ajustadas de acordo com a equação de Langmuir para: (a) Corante Preto Enxofre em pH natural e a 25°C; (b) Corante Azul Indigosol em pH natural e a 25°C; (c) Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 25°C; (d) Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 40°C; (e) Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 55°C e (f) Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 70°C. 76

- Figura 27 - Análise das isotermas de acordo com a equação de van't Hoff.... 77
- Figura 28 - Cinética de adsorção do corante Indigo BR HB-D 150% em diferentes temperaturas: ■ T = 40°C, ● T = 55°C e ▲ T = 70°C.... 78
- Figura 29 - Decaimento do índice Pt/Co dos efluentes de entrada e saída da estação de tratamento de efluentes Anglian Water: ■ água de entrada sem tratamento; ■ água de entrada após tratamento com crisotila; □ água de saída sem tratamento; ■ água de saída após tratamento com crisotila..... 81



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

**DBO** – demanda básica de oxigênio

**DQO** – demanda química de oxigênio

**ST** – sólidos totais

**SS** – sólidos solúveis

**UV** – ultra violeta

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  – entalpia (calor) de adsorção

$\Delta H S_{\text{ads}}$  – entropia de adsorção

$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  – energia livre de adsorção

**EX** – etil xantato

$\Psi^{\circ}$  - potencial na superfície

$\Psi_s$  - potencial de Stern

$\zeta$  - potencial zeta

**K** – constante de equilíbrio para o processo de adsorção

$\Phi$  – fração da superfície ocupada

**c** – concentração de equilíbrio do soluto

**N** – número de mols de soluto

**X** – quantidade de soluto adsorvido

**k e n** – constantes empíricas de Freundlich

**(EX)<sub>2</sub>** – dietil xantogênio

**UV/vis** – ultravioleta visível

$\lambda_{\text{max}}$  – comprimento de onda máximo

**T** – temperatura absoluta

**R** – constante dos gases

## 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – A água no mundo e no Brasil

Se existirem outros sistemas habitados no universo e se seus habitantes conhecerem o nosso planeta, provavelmente a Terra seria chamada água.

Este líquido predomina na superfície terrestre: ocupa cerca de 361.000.000 km<sup>2</sup> (71%). A vida sobre a terra começou na água e alguns seres puderam conquistar o meio terrestre desenvolvendo no próprio organismo estruturas que mantêm soluções aquosas em forma de sangue, plasma e fluidos intercelulares. Cerca de 75% do peso de um ser humano é constituído de água e em alguns vegetais a proporção ainda é maior, chegando até a 98%<sup>1</sup>.

Desde a sua origem o homem compreendeu a necessidade desse líquido e uniu sua vida as reservas d'água. Nela aplacou a sede e descobriu alimentos: os peixes. Junto aos rios encontrou bons solos para o cultivo, desenvolvendo a agricultura e, em suas proximidades, formaram-se os agrupamentos humanos. Pouco a pouco os cursos d'água passaram a servir como ótimas estradas: foram aquáticos os primeiros meios de transportes - o homem viu que, usando os rios para se locomover, podia economizar a energia que dispenderia andando a pé.

As grandes civilizações da antiguidade tais como a egípcia, a fenícia, a cretense, a grega, a etrusca, a romana, a chinesa e a indiana surgiram perto dos rios e do mar.

De toda água disponível na terra, não mais que 2,5% estão disponíveis na forma de água doce cujo volume encontra-se, em sua maioria (69%) nas calotas polares e nas neves de cunho montanhosos. Outros 30% são formados por estoques subterrâneos e cerca de 0,75% é representado pela umidade dos solos. Apenas 0,3% estão depositados em lagos e rios. Com relação a terras emersas 60% estão em estado de penúria.

Um homem em cinco é privado de água potável e metade da humanidade não possui um fornecimento adequado. Os países do norte da África e do Oriente Médio com menos de 2.000 m<sup>3</sup> de água por habitante por ano vivem em condições de "estresse hídrico" que dificulta enormemente a vida econômica e social.

Em matéria de recursos hídricos o Brasil parece bastante privilegiado. Em nosso território estão nada menos que 8% da água doce do planeta. O problema é que 70% dessa reserva hídrica está concentrada na Amazônia. Em muitas regiões, especialmente no sudeste mais industrializado, a oferta natural é pouca e de má qualidade. No sul, pequenos proprietários de terra, irrigante e indústria entram em litígio pelas barragens e mananciais de pequenos e grandes rios. No nordeste o governo tenta dessalinizar as cacimbas para enfrentar a seca crônica. Mas, apesar de tudo, algumas das maiores bacias hidrográficas brasileiras têm a vantagem de nascerem e morrerem em nosso território. Cerca de 80% da superfície do Brasil é banhada pelas águas que afluem para o Atlântico. Já a vertente do Pacífico responde por apenas 2% do território da América Latina<sup>2</sup>.

---

## **1.2 – Contaminação de águas por efluentes industriais**

Desde a antiguidade o homem já lançava seus detritos na água, porém, esse procedimento quando em pequena escala não causava muitos problemas, pois os rios e lagos têm o poder de regeneração. Com a revolução industrial o volume de detritos despejados nas águas aumentou bruscamente, comprometendo a capacidade de purificação dos rios, lagos e oceanos<sup>3</sup>.

Resíduos industriais provenientes da indústria da madeira, alimentos e bebidas, papel e celulose, siderurgia, rurais e domésticos, pecuária e outros, trazem grandes transtornos e riscos para a humanidade, chegando a volumes insuportáveis ao meio ambiente.

Atualmente, existem mais de 400 usinas nucleares em operação no mundo – a maioria no Reino Unido, EUA, França e Leste Europeu. Vale ressaltar que essas usinas são grandes fontes poluidoras de rios e lagos, principalmente na Rússia onde já foram registrados em muitos lagos, detritos provenientes das usinas nucleares da região<sup>4</sup>.

O desenvolvimento industrial e a evolução sócio-econômica do Brasil nas diversas áreas do setor produtivo como agricultura, indústrias, transportes e a ocupação desordenada dos grandes centros urbanos, colocam o país numa posição de destaque, contribuindo de forma substancial para a grande carga de contaminantes nos efluentes.

Em fevereiro de 1996, um desastre ecológico ocorrido na Bahia de Sepetiba (Rio de Janeiro) chamou a atenção, onde uma fábrica de zinco eletrolítico despejou mais de 50 milhões de litros de água e lama, contendo metais pesados, principalmente zinco e cádmio. Este vazamento atingiu os

manguezais, onde habitam os mexilhões, caranguejos, siris e ostras, produtos que são consumidos pela população. Ainda no Rio de Janeiro os moradores de Areal, Petrópolis, sofrem com os grandes volumes de despejos de resíduos químicos contendo metais pesados e outras substâncias venenosas que são lançados diariamente no Rio Preto por indústrias gráficas de grande porte.

Atualmente, o grande número de substâncias químicas que constituem as formulações de detergentes, inseticidas, alimentos industrializados, fármacos, tensoativos, corantes, aditivos em geral, que tanto podem ser utilizadas pelas indústrias, na fabricação de outros produtos, quanto pelo homem no seu cotidiano, acabam contaminando os escassos recursos hídricos disponíveis.

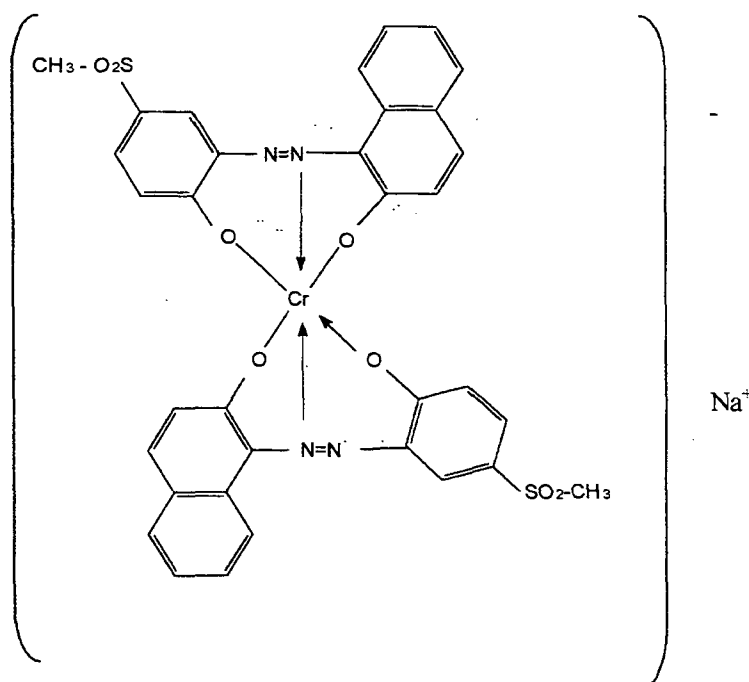
### **1.3 - A indústria têxtil e o meio ambiente**

A indústria têxtil brasileira é uma das maiores do mundo em termos de sua produção e pelo número de trabalhadores que ocupa. O processo produtivo varia desde métodos artesanais até plantas altamente automatizadas, mas todas elas se caracterizam por requerer grandes quantidades de água e produtos químicos diversos, que são utilizados ao longo da cadeia do processo produtivo.

O volume de água doce utilizado por uma indústria de beneficiamento têxtil de médio porte, que beneficia aproximadamente 600 toneladas/mês, é 70 m<sup>3</sup>/hora.

Muitos dos corantes empregados pela indústria têxtil contém íons metálicos incorporados a sua estrutura, agravando o caráter poluente dos efluentes. Os principais metais encontrados são: Cu, Cr, Co e Ni, em

quantidades compreendidas entre 2 a 5%, um exemplo pode ser visto na **Figura 1**. Esses metais também podem ser partes constituídas dos produtos químicos ou bronzes metálicos utilizados nos processos de estampas. Esses produtos são derivados de Cu/Zn. Outro tipo de impureza metálica são os óxidos de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), presentes em grandes quantidade nas pastas de estamparias.



**Figura 1:** Estrutura da molécula do corante Violeta Irgalan DL (Color Índice Violeta Ácido 78)<sup>6</sup>.

A indústria de beneficiamento têxtil é exposta a sensibilidade pública pelo fato de emitir efluentes coloridos e com isso é facilmente submetida a críticas. Para diminuir esses efeitos a empresa não pode pensar somente nos efeitos finais sobre o material têxtil e sim adequar e desenvolver métodos utilizando recursos de processos que apresentam menor impacto sobre o meio

ambiente. A importância dos aspectos ecológicos tem incentivado as empresas a buscarem inversões tecnológicas que adequem o processo produtivo a proteção do meio ambiente. Este novo pensamento permite:

- alcançar os mercados internacionais;
- aumentar a competitividade;
- evitar problemas com o público, governo e entidades financeiras internacionais;
- controlar os riscos de acidentes;
- diminuir as sanções por contaminação, entre outras.

### **1.3.1 - Impacto da indústria têxtil no meio ambiente**

A maior parte da carga contaminante de um efluente têxtil é constituída por impurezas inerentes a matéria-prima têxtil, produtos adicionados para facilitar o processo de fiação e tecelagem, auxiliares, corantes hidrolizados eliminados nas diferentes etapas do tingimento e acabamento das fibras. A qualidade e a quantidade da carga contaminante está intimamente relacionada com o tipo de fibra que será beneficiada.

Segundo estudos realizados na Alemanha, a carga contaminante das águas residuais das indústrias dedicadas ao acabamento têxtil em Baden Wurttemberg se situa em uma Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 1700 mg de O<sub>2</sub> por litro, como média e uma Demanda Biológica de Oxigênio (DBO) de 550 mg de O<sub>2</sub> por litro, o qual é aproximadamente 3 vezes maior que as contaminações provenientes de água residuais comuns. As fontes principais de

carga contaminante medidas como DBO provém do pré-tratamento e, dentro dele, o processo de desengomagem<sup>7</sup>.

A **Tabela 1** apresenta a contribuição de DBO separado por cada uma das etapas do acabamento, em uma planta dedicada ao processo contínuo e descontínuo de algodão 100% e misturas com poliéster.

**Tabela 1:** Contribuições em carga contaminante (DBO) por processo<sup>8</sup>.

Etapa	% DBO
Pré-tratamento	50
Tintura em peça (esgotamento+contínuo)	37
Estamparia	7
Tingimento em fio	6

### 1.3.2 – Características das águas residuárias das indústrias têxteis

A extrema diversidade de matérias-primas e de processos de produção empregados pela indústria têxtil causam alguns problemas na caracterização dos efluentes e, conseqüentemente, na definição dos métodos de controle da poluição. Como uma simplificação rudimentar, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos agrupou a indústria em várias categorias representando as diferentes atividades industriais. Esta classificação e algumas características típicas dos efluentes líquidos gerados por cada uma das atividades estão mostrados na **Tabela 2**, onde:

- 1 - Purga de lã;
- 2 – Fiação, tecelagem e malharia;
- 3 – Acabamento de lã;
- 4 – Acabamento de tecidos planos;



5 – Acabamento de tecidos de malha;

6 – Carpetes;

7 – Tingimento e acabamento de fios e fibras

**Tabela 2:** Categorias e alguns parâmetros do processo têxtil<sup>9</sup>.

Parâmetro	Unidade	Categorias						
		1	2	3	4	5	6	7
DBO <sub>5</sub> /DQO	-	0,2	0,29	0,35	0,54	0,35	0,3	0,31
DBO <sub>5</sub>	mg/L	6000	300	350	650	350	300	250
ST	mg/L	8000	130	200	300	300	120	75
DQO	mg/L	30000	1040	1000	1200	1000	1000	800
Óleos e graxas	mg/L	5500	-	-	14	53	-	-
Cromo total	mg/L	0,05	4	0,014	0,05	0,05	0,42	0,27
Fenol	mg/L	1,5	0,5	-	0,04	0,24	0,13	0,12
Sulfeto	mg/L	0,2	0,1	8,0	3,0	0,2	0,14	0,09
Cor	ADMI	2000	1000	-	325	400	600	600
pH	-	8,0	7,0	10	10	8,0	8,0	11
Temperatura	°C	28	62	21	37	39	20	38
Consumo de água	L/kg	36	33	13	113	150	69	150

De modo a identificar as fontes de poluição, propor estratégias de redução da poluição, e avaliar as condições dos sistemas de tratamentos dos efluentes líquidos, é imperativo entender os processos e as características de seus efluentes individualmente.

A composição dos efluentes líquidos em cada processo varia enormemente em função da variedade de técnicas, máquinas, matérias-primas, tecidos, etc. A **Tabela 3** mostrará a carga poluidora mais provável de se encontrar resultante de cada operação de várias matérias-primas.

**Tabela 3:** Cargas poluidoras dos processos molhados têxteis<sup>10</sup>.

Fibra	Processo	pH	DBO (mg/l)	ST (mg/L)	Água (L/kg)
Algodão	Desengomagem	-	1700-5200	16000-5200	3-9
	Purga	10-13	50-2900	7600-17400	20-40
	Alvejamento	8,5-9,6	90-1700	2300-14400	3-120
	Mercerização	5,5-9,5	45-65	600-1900	230-300
	Tingimento	5-10	11-1800	500-14100	8-300
Lã	Purga	9-14	30000-40000	1100-64400	40-100
	Tingimento	4,8-8,0	380-2200	3800-8300	16-20
	Lavagem	7,3-10,3	4000-11455	4800-19200	330-830
	Neutralização	1,9-9,0	28	1200-4800	100-130
	Alvejamento	6	390	900	3-20
Poliamida	Purga	10,4	1360	1800	50-70
	Tingimento	8,4	368	6400	17-30
Acrílico	Purga	9,7	2190	1800	50-70
	Tingimento	1,5-3,7	175-2000	800-1900	17-30
	Purga final	7,1	668	1200	67-80
Poliéster	Purga	-	500-800	-	25-40
	Tingimento	-	480-27000	-	17-30
	Purga final	-	650	-	67-80
Viscose	Purga e tingimento	8,5	2832	3300	17-30
			58	4800	4-13
Acetato	Purga e tingimento	9,3	2000	1700	33-50

### 1.3.3 – Efluentes têxteis e a legislação ambiental

Na indústria têxtil, especialmente nas últimas três décadas, tem havido várias alterações quanto às políticas e regulamentações ambientais. Como exemplo, certos tipos de corantes e produtos químicos são proibidos em muitos países devido a sua já conhecida periculosidade, enquanto são despejados sem restrições em outros países. Por razões similares, solventes clorados também foram eliminados dos processos de beneficiamento.

Valores limites, adequados para proteger o meio ambiente foram se adequando e estabelecidos para cada indústria e variam entre os países. Normalmente os padrões quantitativos são estabelecidos para a indústria têxtil considerando os seguintes parâmetros: caudal, DBO, BQO, sólidos em suspensão (SS), pH, e temperatura. Em alguns casos se adiciona a cor e o cromo. Nos Estados Unidos e Canadá os requisitos federais são estabelecidos

em termos de carga contaminante por unidade de peso de fibra processada, em lugar de concentrações absolutas (**Tabela 4**).

**Tabela 4:** Requisitos de carga contaminante por peso de fibra processada em alguns países.

	Bélgica 1993	Alemanha 1995	Indonésia 1990	Banco Mundial	Suíça 1995	Áustria 1995
pH	6-12	**	6-9	6-9	6,5-8,5	6,5-8,5
Temperatura	30° C	**	**	max 3° C >água	**	**
DBO	30 mg/L	25 mg/L	85 mg/L	rec.	20 mg/L	20 mg/L
DQO	400 mg/L	160 mg/L	250 mg/L	50 mg/L	Seg. região	150 mg/L
SS	100 mg/L	**	60 mg/L	250 mg/L	o	30 mg/L
Óleos	5 mg/L	**	5 mg/L	50 mg/L	20 mg/L	**
Cores 436 nm (amar)	**	7 <sup>-1</sup> m	**	5 mg/L	**	7 <sup>-1</sup> m
525 nm (verm)	**	5 <sup>-1</sup> m	**	**	**	5 <sup>-1</sup> m
620 nm (azul)	**	3 <sup>-1</sup> m	**	**	**	3 <sup>-1</sup> m
Fenol total	**	**	1 mg/L	**	**	0,1 mg/L
Cr total	**	0,5 mg/L	2 mg/L	0,5 mg/L	**	0,5 mg/L
Cd, Mg	0,01 mg/L	proibido	**	0,5 mg/L	**	0,01 mg/L
Nitrogênio inorgânico	50 mg/L	20 mg/L	**	**	0,1 mg/L	**
Fósforo total	5 mg/L	2 mg/L	**	**	2 mg/L	1 mg/L
Cloro livre	**	0,3 mg/L	**	**	**	0,2 mg/L
Sulfurosos	1 mg/L	ND	1 mg/L	**	0,5 mg/L	0,5 mg/L
				1 mg/L	1 mg/L	

ND - não disponível; \*\* não há regulamentação

A **Tabela 5** mostra um exemplo de padrões para descarga direta para acabamento em tecido de malha nos Estados Unidos.

**Tabela 5:** Acabamento em tecido de malha: limites em kg/1000 kg de fibra.

Parâmetro	Quantidade Max./dia	Média Mês
DBO	5	2,5
DQO	60	30
SS	21,8	10,9
Sulfurosos	0,2	0,1
Fenóis	0,1	0,05
Cr-total	0,1	0,05
pH	6-9	2,0

No Brasil o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, através da Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, através do Art. 21 do Decreto Nº 88.351, prescreve que os efluentes somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água interiores, lagunas, estuários e a beira-mar desde que obedeçam os padrões estabelecidos (Publicado no Diário Oficial da União de 30/07/96).

Diante das críticas da população, das legislações ambientais, das imposições das agências ambientais ou das discussões técnicas surgidas dentro das próprias empresas, nota-se a demanda do tratamento dos efluentes como imperiosidade para a resolução dos problemas ambientais imediatos. Todavia o futuro ambiental requer que tecnologias limpas sejam implantadas.

#### **1.4 - Produção limpa**

A atual proteção do meio ambiente está evoluindo e incorpora uma nova estratégia para evitar os resíduos e a contaminação que sempre tem caracterizado o desenvolvimento industrial. Essa estratégia de prevenção é chamada de "Produção Limpa".

Aplicar uma produção mais limpa significa abordar sistematicamente todas as fases do processo da produção, incluindo a conservação de energia e matérias-primas, a redução do uso de substâncias tóxicas, alterações nos processos de produção e nos produtos de tal forma que se possam reduzir os resíduos e contaminantes. Todas essas ações têm um mesmo objetivo: fundamentalmente reduzir os riscos para o homem e para o meio ambiente produzido pelo consumo e as atividades industriais, e fazê-lo da forma mais rentável possível.

Adotar uma aplicação global da produção mais limpa requer inevitavelmente um longo tempo para educar e preparar a população e obter alterações fundamentais de comportamento. A implementação de tecnologia de produção mais limpa permite economizar dinheiro, aumentar a eficácia dos processos, melhorar a qualidade e a sensibilidade pública para com a empresa e seus produtos e elevar a moral dos trabalhadores.

Seguindo este novo paradigma industrial, o setor têxtil pode empreender determinadas atitudes a fim de minimizar a carga poluente de seus efluentes, tais como:

- recuperação de gomas;
- recuperação de corantes;
- reutilização de águas em pré-tratamentos e efluentes;
- modificações de máquinas e processos;
- sistemas descontínuos de lavagens;
- recuperação de metais pesados.

### **1.5 – O problema da cor nos efluentes têxteis**

A cor nas águas superficiais, rios, canais, lagos, etc, é um problema não tanto pela sua toxicidade, mas por ser altamente visível. Devido as queixas da comunidade às autoridades, duas saídas alternativas podem ser utilizadas: instalar unidades para descolorir os efluentes nas plantas municipais de tratamentos ou restringir a quantidade de cor presente nas águas lançadas pelas fábricas. Dado aos custos da primeira alternativa, a segunda escolha seria a preferida.

As plantas de tratamento municipais são do tipo biológico, usando lodos ativados sendo que este processo não é destrutivo, concentrando ainda mais o problema.

O problema da cor com respeito à indústria têxtil está associado principalmente aos corantes solúveis em água. Os corantes insolúveis, tais como pigmentos dispersos, tintas, sulfurosos ou azóicos, são eliminados pelo tratamento de sedimentação e somente entram em águas superficiais por descarga direta.

Alguns corantes reativos e ácidos são absorvidos em quantidades insignificantes (menos de 25%) e, portanto, saem do efluente da planta. A situação dos corantes reativos é especialmente crítica devido a sua baixa fixação sobre a fibra quando comparada com outras classes de corantes. Os produtos de Denim, hoje utilizados em grande escala, estão enfrentando demanda crescente, e as regulamentações referentes ao meio ambiente relacionadas com a coloração dos efluentes são cada vez mais exigentes. Os sistemas de recuperação do índigo podem ser uma opção atrativa para resolver esse problema e minimizar significativamente o consumo de água através da reutilização.

### **1.6 - Técnicas de remoção de corantes em efluentes**

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito

envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação.

A **Tabela 6** fornece uma visão geral de como podemos tratar o efluente têxtil em suas várias fases.

**Tabela 6:** Classificação, processos e operações no tratamento de efluentes têxteis<sup>11</sup>.

<b>Tipo de tratamento</b>	<b>Tipo de Processo</b>	<b>Operação unitária</b>
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação/Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação/Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos ativos Lagoas de estabilização Filtros biológicos
	Físico/Químico	Carvão ativo
Terciário	Químico	Coagulação/Precipitação Ozonização Cloração
	Físico/Químico	Clarificação (carvão ativado) Ultrafiltração
Avançado	Físico/Químico	Osiose reversa Evaporação

A seguir são discutidas algumas técnicas de descoloração de efluentes têxteis.

### 1.6.1 – Descoloração por destruição química

Ao romper as ligações azóicas, o grupo cromático do corante deixa de existir, perdendo por completo a coloração. Para levar a cabo essa operação,

pode-se utilizar um agente redutor forte, como o hidrossulfito de sódio, ou um oxidante como o hipoclorito de sódio (NaClO)<sup>7</sup>.

#### **1.6.1.1 - Processo redutivo**

Neste processo de destruição química, o produto mais utilizado é o hidrossulfito de sódio, que produz pouco rendimento a baixas temperaturas e é um produto caro. Este método forma produtos amino funcionais considerados perigosos, além de produzir odores desagradáveis de compostos como sulfatos, sulfitos e sulfetos. Não é aplicável a todas classes de corantes e aumenta sensivelmente a DQO<sup>7</sup>.

#### **1.6.1.2 - Processo oxidativo**

O principal produto utilizado no processo oxidativo é o hipoclorito de sódio, por ser um produto barato e utilizado em poucas quantidades. A aplicação deste produto na eliminação de cor de efluentes têxteis pode formar compostos orgânicos clorados, alguns dos quais são tóxicos e cancerígenos.

Outro produto empregado em processos oxidativos é o ozônio, que demonstra eficiência na eliminação de cor de efluentes têxteis, mas pode produzir gases tóxicos e incoloros. Deve ser gerado no próprio local com equipamentos caros e pessoal treinado. O ozônio deve ser aplicado depois da eliminação biológica ou físico-química.

Um bom resultado de descoloração poder ser obtido por meio da decomposição do peróxido com a luz ultravioleta (UV ou sais de ferro). Possui



as vantagens do ozônio sem ser caro e tóxico como ele. No entanto os sais de ferro produzem uma coloração parda no efluente e diminui um pouco a DQO<sup>7</sup>.

### **1.6.1.3 - Métodos eletroquímico**

Este processo parte do princípio de recircular uma solução salina entre eletrodos, transportando uma corrente contínua. É um método similar ao oxidativo com hipoclorito de sódio, e que também pode produzir compostos orgânicos clorados como subproduto da degradação.

### **1.6.2 - Remoção de cor utilizando membranas**

Os processos com membranas incluem várias técnicas nas quais a pressão é usada para passar um efluente sobre uma membrana semi-permeável. Essa membrana permite que a água atravesse, mas impede a passagem de substâncias solúveis que estão contidas no efluente. Variando as membranas pode-se eliminar da água substâncias com diferentes pesos moleculares. Distingue-se 4 processos:

- a) Microfiltração: A membranas retém somente partículas maiores que  $0,1 \text{ m}^{-6}$ , sem dissolver. Utilizada em clarificação ou pré-filtração.
- b) Ultrafiltração: Permite que passem moléculas pequenas bem como eletrólitos e retém substâncias orgânicas de alto peso molecular dissolvidas em água. Tendo em conta que as moléculas de corante se agregam em presença de eletrólitos, pode-se conseguir maior retenção utilizando-se ultrafiltração.

c) Nanofiltração: Retém substâncias orgânicas de baixo peso molecular (300 g/mol ou menos) e sais polivalentes. Sais simples a atravessam.

d) Osmose inversa (hiperfiltração): Tem poros mais finos e é capaz de reter sais simples. O filtrado será água pura. É usada em plantas dessalinizadoras produtoras de água potável<sup>7</sup>.

### 1.6.3 – Adsorção

A adsorção é um processo de concentração de uma espécie química que ocorre numa região interfacial que separa duas fases<sup>12</sup>. No estudo da adsorção é importante diferenciar uma fase de uma interface. Uma fase é uma região do espaço na qual a composição química é uniforme as propriedades físicas e mecânicas são as mesmas. Quando duas fases se encontram, existe uma região de transição com dimensão molecular e composição diferente, esta região é chamada interface. Existem cinco tipos de interfaces: sólido-gás, sólido-líquido, sólido-sólido, líquido-gás e líquido-líquido<sup>13</sup>.

A espécie que se adsorve é chamada de *adsorvato* e a responsável pela adsorção é o *adsorvente ou substrato*. A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física se deve a forças entre a superfície do sólido e as moléculas do adsorvato semelhante as forças de van der Waals, ou interações eletrostáticas, com calor de adsorção,  $\Delta H^{\circ}_{ads.}$ , menor que 10 kcal/mol. Na adsorção química são formadas ligações entre o líquido e o sólido, e o calor de adsorção é maior do que na adsorção física.

A partir de técnicas analíticas, como, por exemplo, espectroscopia UV, é possível determinar a quantidade de soluto adsorvido num sólido através da

concentração do soluto que permanece na solução após a adsorção. Estes estudos são feitos à temperatura constante, e os resultados que dão a quantidade de material adsorvido em mol ou mg de soluto por grama de adsorvente, em função da concentração de equilíbrio são conhecidos como isotermas de adsorção<sup>14,15</sup>.

As isotermas de adsorção são úteis para descrever a capacidade de adsorção, e também na construção de modelos para a análise e descrição dos sistemas envolvidos, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretações termodinâmicas, como o calor de adsorção. Existem varias equações para descrever o processo de adsorção, onde muitos modelos são propostos. A forma mais comum de se ajustar a adsorção de líquidos sobre sólidos é pela equação de Langmuir ou de Freundlich.

Como este trabalho trata do estudo de adsorção para remoção de metais pesados e corantes de efluentes, estas serão abordadas com mais detalhes.

### **1.6.3.1 – Superfícies Carregadas**

Os minerais adquirem uma carga elétrica superficial quando postos em contato com um meio aquoso diferente do que quando estão em contato com o ar<sup>14,15</sup>. O aparecimento desta carga elétrica é devido a ionização da superfície, com adsorção e dissolução dos íons. Nessa carga oposta, os contra-íons, são atraídos pela superfície, e os de mesmo sinal, os co-íons, são repelidos. Isto faz com que surja uma dupla camada elétrica, que se constitui da superfície carregada mais o meio polar, que são os contra e co-íons. As

superfícies em contato com um meio aquoso apresentam-se mais freqüentemente com carga negativa. Os cátions por serem mais hidratados encontram-se no meio aquoso e os ânions apresentam uma maior tendência em se adsorverem na superfície. A ionização dos grupos depende do pH do meio, e o pH no qual a carga total é nula é chamada de ponto isoelétrico.

Stern propôs um modelo (**Figura 2**) no qual coloca as duas regiões da dupla camada separadas por um plano é chamado plano de Stern. Os centros de quaisquer íons adsorvidos na superfície localizam-se na camada de Stern. Os centros dos íons que se localizam além do plano de Stern, constituem a parte difusa da dupla camada. O potencial elétrico varia de  $\Psi^0$ , potencial na superfície, para  $\Psi_s$ , potencial de Stern, e decresce até zero na camada difusa. O potencial de Stern pode ser determinado experimentalmente por meio de experiências eletrocinéticas.

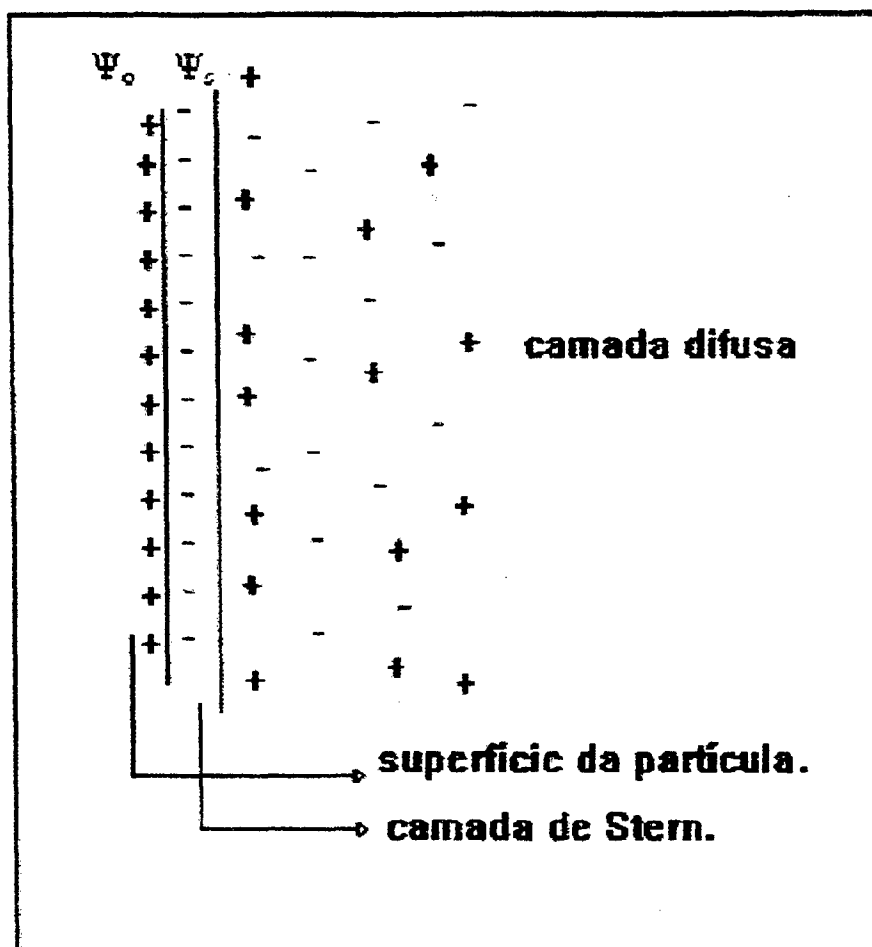


Figura 2: Modelo de Stern para a dupla camada elétrica.

A eletrocinética estuda o movimento dos íons presentes na dupla camada. Alguns fenômenos surgem devido a este movimento e são chamados de efeitos eletrocinéticos. Um desses fenômenos é a eletroforese. Experimentalmente mede-se a velocidade das partículas de um sólido devido a um campo elétrico externo aplicado, em relação a uma fase líquida estacionária. A medida da mobilidade eletroforética está relacionada com a carga líquida sobre a partícula do sólido. É possível então determinar o potencial de Stern, que é chamado também de potencial eletrocinético ou

potencial zeta,  $\zeta$ . O potencial zeta pode ser diferenciado do de Stern, mas na maioria das vezes são considerados iguais por se localizarem muito próximos.

O potencial zeta permite entender os processos envolvidos na flotação de minerais<sup>16</sup> existe uma relação entre o valor do  $\zeta$  da superfície e a habilidade de um coletor aniônico ou catiônico promover a flotação. Estes coletores são capazes de se adsorverem somente quando a carga superficial for de sinal oposto ao do coletor, mas a carga na camada de Stern, devido a presença de íons positivos ou negativos adsorvidos. A adsorção de coletor inverte o sinal do potencial zeta, bem como variações no valor de pH da solução. Muitas pesquisas têm sido realizadas neste sentido, visando entender como o potencial zeta se modifica em função do pH e da concentração do coletor<sup>13</sup>.

#### **1.6.3.2 - Remoção de cor utilizando técnicas de adsorção**

A remoção da cor dos banhos de tingimento é um dos grande problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% de toda produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes<sup>17,18,19</sup>. Algumas técnicas de adsorção já foram estudadas, demonstrando-se eficientes para remoção de cor de efluentes.

O carvão ativo é o adsorvente mais amplamente utilizado, porém, é relativamente ineficaz na remoção de alguns corantes dispersos, tintas e pigmentos. É mais efetivo para descolorir águas que contenham corantes reativos, básicos e ácidos. Para isso são utilizadas duas formas de carvão: o carvão ativado granular e o carvão ativado em pó. Esse último é utilizado conjuntamente com processos de lodos ativados.

A eliminação de corantes diretos de efluentes poluídos utilizando cinzas, bentonita e lignita como materiais adsorventes foram aplicados já no primeiro estágio do tratamento dos efluentes, e, esses materiais adsorveram com eficiências os corantes Preto Direto NBR e o Vermelho Direto 3BL reduzindo sensivelmente a DQO<sup>20</sup>.

### **1.7 - Cinética de Adsorção**

A cinética de adsorção de solutos em solução raramente é estudada em detalhes<sup>21</sup>. Algumas informações podem ser obtidas através do tempo necessário para o equilíbrio de adsorção ser alcançado, que pode variar de poucos segundos ou minutos, para muitos dias, quando se trata de adsorventes porosos ou polímeros. As reações que ocorrem na interface sólido-líquido devem necessariamente envolver interações entre a superfície do sólido e o reagente, ou reagentes. O processo de adsorção envolve cinco etapas distintas:

- 1- transporte de massa do reagente, da solução para a superfície do sólido;
- 2- adsorção do reagente sobre a superfície;
- 3- reação química na superfície;
- 4- dessorção dos produtos;
- 5- transporte de massa dos produtos através da solução.

Quaisquer destas etapas pode ser a determinante da velocidade. A etapa 1, se envolver difusão externa através da solução para o exterior do adsorvente ou difusão com os seus poros, quase sempre é a etapa determinante na adsorção. O transporte de massa é muito mais provável que seja a etapa determinante para adsorções de soluções líquidas do que para adsorções de gases. Alguns critérios podem ser considerados para se avaliar a importância da difusão externa na velocidade da adsorção. Um deles é a variação da agitação. Uma maior agitação da solução não afeta os processos controlados pela superfície, mas aumenta acentuadamente a velocidade de difusão externa.

Um outro critério é a variação da área do sólido. A velocidade de adsorção é proporcional a área superficial total, externa e interna, no caso de adsorções controladas pela superfície. No caso de processos controlados por difusão externa, somente a área externa influencia na velocidade da adsorção. O caso mais simples é para um mecanismo de primeira ordem, mostrado esquematicamente na **Figura 3**<sup>13</sup>.

O reagente A se difunde para a superfície do sólido devido a um gradiente de concentração formado entre a solução e uma camada de fronteira, de menor concentração, próxima a superfície do sólido. Na **Figura 3** estas duas regiões estão separadas pelas linhas pontilhadas.

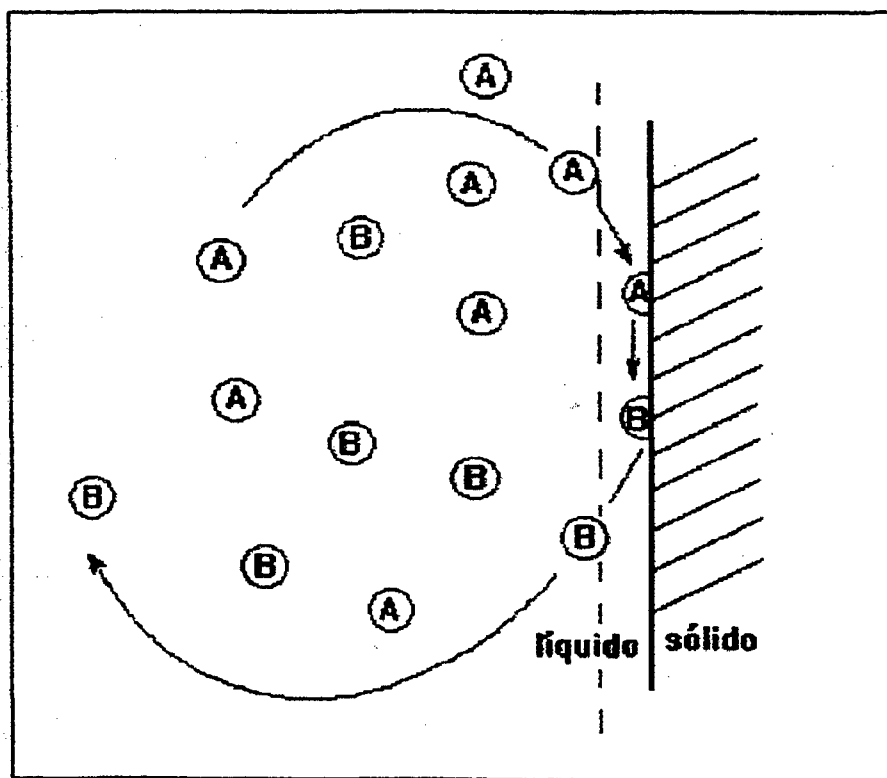
Após a difusão, o reagente A reage reversivelmente com a superfície, produzindo o produto B, e este se difunde para a solução. As etapas de difusão, do reagente e do produto, dependem de fatores físicos, como agitação e viscosidade. Já a reação com a superfície depende de fatores químicos, incluindo adsorção e transferência de elétrons. O exemplo mais comum é uma



reação eletroquímica do reagente com a superfície do sólido, que freqüentemente é governada pela etapa de difusão.

A variação da temperatura também pode ser utilizada como um critério para avaliar a etapa determinante na adsorção. A energia de ativação de processos controlados somente por difusão é baixa, geralmente da ordem de 2 a 5 kcal/mol, enquanto que para os controlados pela superfície são normalmente bem maiores.

A velocidade das reações heterogêneas é determinada também pelo número de sítio ativos por unidade de área e pela habilidade do substrato em

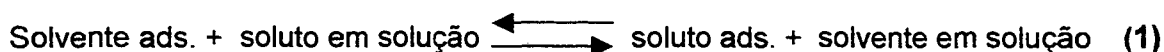


**Figura 3:** Difusão externa e reação química heterogênea.

dissipar a energia de entrada da partícula. Se a energia não é dissipada rapidamente não existe adsorção e a molécula é expulsa da superfície<sup>14</sup>.

## 1.8 - Equação de Langmuir

A isoterma segundo a equação de Langmuir foi o primeiro modelo proposto, e é a isoterma mais amplamente utilizada<sup>14,22</sup>. Ela se ajusta a uma grande variedade de dados de adsorção. Foi inicialmente aplicada para adsorção de gases sobre sólidos, mas também é utilizada para descrever adsorção de soluções diluídas. A adsorção na interface sólido-líquido é, em geral, similar àquela que ocorre na interface sólido-gás. De acordo com Langmuir é estabelecido um equilíbrio entre o soluto adsorvido e o soluto em solução, **Equação 1**, e a constante de equilíbrio pode ser representada pela **Equação 2**.



$$K = \frac{[\text{solute}_{\text{ads.}}] \cdot [\text{solvente}_{\text{solução}}]}{[\text{solvente}_{\text{ads.}}] \cdot [\text{solute}_{\text{solução}}]} \quad (2)$$

Assumindo ser a solução ideal, a concentração do solvente constante, e que as moléculas do soluto ocupem um único sítio sobre a superfície, e não estejam dissociadas, a forma final da equação de Langmuir em termos de área total da superfície ocupada é dada pela **Equação 3**.

$$\Phi = \frac{K \cdot c}{K \cdot c + 1} \quad (3)$$

Sendo  $\Phi$ , a fração da superfície ocupada, que é expressa pela razão entre o número de sítios de adsorção ocupados pelo número de sítios de adsorção disponíveis. Experimentalmente,  $\Phi$  é definido como (**Equação 4**):

$$\Phi = X/N \quad (4)$$

Onde, X é a quantidade de soluto adsorvido em mol/g, e N o número de mols de soluto para preencher todos os sítios de adsorção. Combinando-se então as **Equações 3 e 4**, obtém-se a **Equação 5**, na qual K é a constante de equilíbrio e c a constante de equilíbrio do soluto.

$$X/N = K.c/K.c + 1 \quad (5)$$

Linearizando-se a **Equação 5** obtém-se a **Equação 6**, na qual ao graficar c/X versus c, obtém-se uma reta com coeficiente angular igual a 1/N, e coeficiente linear igual a 1/K.N.

$$C/X = 1/K.N. + c/N \quad (6)$$

A adsorção de soluções diluídas frequentemente mostra a forma qualitativa requerida pela equação de Langmuir, e pode ser descrita quantitativamente pela **Equação 5**, e as constantes de K e N serem determinadas. Isso é possível assumindo ser este um modelo teórico, mas algumas vezes isso não é observado, e as constantes K e N passam a ser empíricas.

O desvio do modelo teórico deve-se as seguintes razões: o processo de adsorção descrito pela **Equação 1** é mais complexo, envolvendo diferentes tipos de interações solvente-soluto, solvente-adsorvente e soluto-solvente; na dedução de Langmuir as moléculas adsorvidas interagem apenas com o adsorvente, mas não entre si. Assume-se que a adsorção é limitada a

formação de monocamada, ou seja, o adsorvente possui sítios específicos em sua superfície, e cada sítio adsorve somente uma molécula, por isso esta equação é mais aplicada em adsorções químicas; assume-se também que o calor de adsorção independe da superfície coberta, considerando ser um sólido com superfície homogênea. Porém, poucas superfícies sólidas são homogêneas a nível molecular<sup>13</sup>.

### 1.9- Equação de Freundlich

Uma equação empírica e muito aplicada para adsorção de soluções, é conhecida como equação de Freundlich, **Equação 7**, onde  $X$  é a quantidade de soluto adsorvido em mol/g, e  $k$  e  $n$  são constantes empíricas que dependem do sistema adsorvente-adsorvato<sup>15</sup>.

$$X = k \cdot c^{1/n} \quad (7)$$

As constantes  $k$  e  $n$  podem ser calculadas através da **Equação 8**, graficando-se  $\ln X$  versus  $\ln c$ , obtendo-se uma reta com coeficiente angular igual a  $1/n$ , e linear igual a  $\ln k$ .

$$\ln X = \ln k + 1/n \cdot \ln c \quad (8)$$

A magnitude da constante  $n$  dá uma indicação da afinidade do sistema adsorvente-adsorvato. O valor de  $n$  é maior que um, e valores de  $n$  entre 3 e 10

indicam condições favoráveis de adsorção e uma alta afinidade do sistema adsorvente-adsorvato.

### 1.10 – Toxidez de metais pesados

Como já visto anteriormente, o alto grau de toxidez dos metais pesados para os seres humanos e os animais de um modo geral, podem gerar problemas graves no que se refere ao desenvolvimento de certas doenças, como dores reumáticas e até problemas cerebrais<sup>5</sup>.

Os metais de maior densidade, quando comparados aos metais comuns, e que oferecem maior risco são: mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio. A **Tabela 7** mostra a densidade dos 4 metais descritos acima e tem seus valores comparados com a água e dois metais mais comuns.

**Tabela 7:** Densidade de alguns metais pesados importantes e outras substâncias.

Substancia	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
Hg	13,5
Pb	11,3
Cd	8,7
As	5,8
H <sub>2</sub> O	1,00
Mg	1,70
Al	2,70

Os metais pesados são muitas vezes transportados de um lugar para outro, através do ar como gases ou como espécies ou adsorvidas através de partículas em suspensão<sup>23</sup>.

Os metais pesados são conhecidos pelo seu alto grau de toxidez e são facilmente absorvidos pelo corpo humano. Muitos casos já foram divulgados, como por exemplo a contaminação por cádmio que causa dores reumáticas, mialgias, doenças renais e cerebrais<sup>5</sup>.

### **1.11 – Remoção de metais pesados de efluentes por adsorção**

Muitas são as indústrias que jogam diariamente na natureza grandes quantidades de rejeitos de metais pesados destacando-se, principalmente, as indústrias siderúrgicas, de galvanoplastia, metalúrgicas, mineradoras de ouro e indústrias de purificação de metais. Para eliminação desse tipo de contaminante, vários estudos já demonstraram que a técnica de adsorção é um método que apresenta eficiência e pode ser amplamente empregado.

Alguns métodos de adsorção como o uso de poros magnéticos em cristais de quitosana para remoção de cádmio<sup>24</sup>, adsorção de cromo VI em cinzas provenientes da queima do carvão e adsorção de metais por polímeros naturais gerados por alimentos marinhos demonstraram eficiência na adsorção de alguns metais<sup>25</sup>.

A quitosana é um selecionador natural para íons de metais pesados sobre cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos<sup>24</sup>.

Yang et al demonstraram a adsorção de metais pesados por polímeros naturais gerados por alimento marinhos processando os resíduos mostra que a

quitina e a quitosana são substâncias com alto potencial de remoção de metais como cobre, zinco, cromo, cádmio e chumbo de águas. Os resultados das experiências mostram que a seleção de polímeros naturais podem ser utilizados para adsorver metais. Quitosana, um derivado diacetilado da quitina, tem uma forte habilidade quelante para metais, sendo que dentre as espécies marinhas estudadas é a que possui maior capacidade quelante para metais<sup>25</sup>.

A utilização de cinzas como adsorvente de cromo (VI) estuda a capacidade desse rejeito (fly ash) que são geradas na queima do carvão como material adsorvente. O estudo avalia a capacidade de adsorção em função do tamanho dos grãos, da concentração de Cr (VI) e da presença na solução, em diferentes concentrações, dos íons sulfato e cloreto.

O estudo foi motivado em função da grande quantidade de cinzas que são geradas na queima do carvão e da necessidade de buscar aplicações para esse material. Os resultados obtidos por essa técnica demonstram que as cinzas estudadas têm capacidade de adsorver íons de Cr (VI) presentes em soluções aquosas e o método sugere a possibilidade de utilização dessas cinzas no tratamento de águas contaminadas com íons Cr (VI).

Recentemente Jordão et al estudaram o comportamento de adsorção de íon  $\text{Cu}^{+2}$  por um latossolo vermelho-amarelo húmico da região de Arapongas, MG. Estes autores concluíram que em pH 4,0 e 5,0 o processo de adsorção pode impedir parcialmente a toxicidade do solo por esse íon, pois o solo o adsorve bem, como também o retém ligado com alta energia de ligação<sup>12</sup>.

Outros estudos de adsorção realizados por Valentin et al utilizando cápsulas de quitosana - álcool polivinílico com posterior adsorção de EDTA e

DMG nas mesmas para complexação de Cu (II) e Ni (II) respectivamente para com isso aumentar a capacidade de retenção de íons de outros metais. Os estudos demonstraram que é viável e efetiva a adsorção dos agentes complexantes, aumentando a capacidade de retenção do metal pela cápsula. Os agentes complexantes adsorvidos sobre as cápsulas apresentam a vantagem de poderem ser facilmente desorvidos quando da eluição do metal da coluna, favorecendo o processo de reutilização das cápsulas<sup>26</sup>.

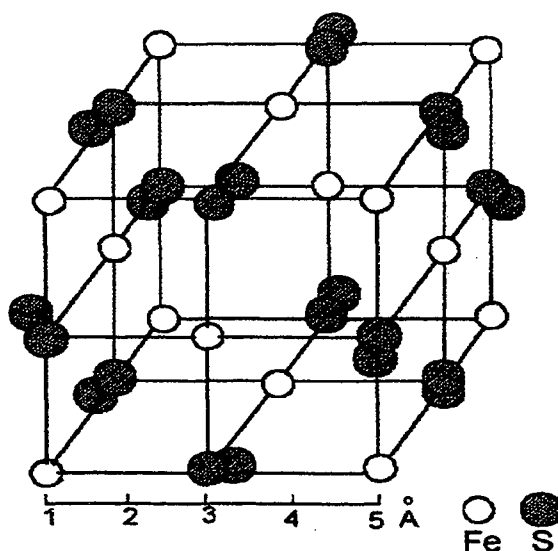
Atualmente, alguns paradigmas são quebrados por força de tecnologias mais adequadas ao tratamento de rejeitos de metais pesados para diminuir os impactos no meio ambiente. Contudo outros ainda continuam a se perpetuar e a desafiar o homem. Nesse trabalho será avaliada a capacidade da pirita, um rejeito do carvão, adsorvida com etil xantato de potássio ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2\text{K}$ ), de adsorver metais pesados como  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ . Portanto, é importante discutir algumas propriedades desse material.

### **1.12 - Propriedades físico-químicas da pirita**

A pirita é o mineral mais abundante na classe dos sulfetos e a sua ocorrência é muito comum<sup>27</sup>. Em muitos casos a ocorrência da pirita é indesejável. Quando ela está presente no carvão, sua combustão leva a produção de dióxido de enxofre, que é responsável pela chuva ácida. O enxofre pirítico deve ser removido do carvão antes de sua combustão, e o processo mais utilizado para isto é a flotação, que explora as diferenças da superfície da pirita e do carvão. No processo de flotação o agente flotante utilizado é o etil xantato.



A pirita apresenta cristalografia isométrica, frequentemente em cristais, sendo a forma mais comum o cubo, **Figura 4**. Os átomos de ferro estão nos vértices e no centro das faces do cubo<sup>28,29</sup>. Os átomos de enxofre estão arranjados em pares centrados nas arestas e também no centro do cubo. Os comprimentos das arestas são de aproximadamente 5,42 Å. Apresenta coloração amarelo latão e densidade de 5,02 g/cm<sup>3</sup>.



**Figura 4:** Estrutura da pirita, FeS<sub>2</sub>.

A proposta de utilizar a pirita (dissulfeto de ferro - FeS<sub>2</sub>) como suporte sólido é motivada pelas altas quantidades desse mineral que são produzidas quando da extração do carvão nas minas localizadas no sul do estado de Santa Catarina. A pirita é considerada altamente poluente, devido principalmente a sua contribuição para a formação de chuva ácida.

### 1.12.1 - Sistema xantato-pirita

O mecanismo da adsorção do xantato sobre a pirita e outros sulfetos, tem sido matéria de muitos estudos<sup>6,30,31</sup>, porem é ainda incompleto e mais complexo do que é normalmente suposto. Um mecanismo proposto por Montalti e tal<sup>6</sup>, envolve duas etapas. Na primeira ocorre a adsorção do íon  $EX^-$  a superfície da pirita através de uma reação de troca iônica, sendo considerada lenta. Na segunda etapa, considerada rápida, o xantato adsorvido, através de uma reação eletroquímica, formará o dietil dixantogênio,  $(EX)_2$ , e este devido a sua baixa solubilidade em água irá permanecer adsorvido fisicamente na interface pirita-solução.

A presença do  $(EX)_2$  adsorvido sobre a pirita já havia sido confirmada por Fuerstenau e tal. E. Majima e Takeda<sup>34</sup>. Para explicar o mecanismo de adsorção foi usada a **Equação 9**, onde o  $(EX)_2$  é formado através da oxidação do íon  $EX^-$  sobre a superfície da pirita, acompanhado da redução do oxigênio adsorvido.



Foi proposto por Allison que a oxidação pelo oxigênio era catalisada pelas espécies  $Fe^{+3}$ . Tipman e Leja chegaram a conclusão de que um agente oxidante mais poderoso do que o oxigênio seria necessário para a formação do  $(EX)_2$ . Estudos de espectroscopia vibracional mostraram que possíveis produtos de oxidação do íon dissulfeto com um alto potencial de oxidação são os íons  $S_2O_x^{-2}$ , com  $x= 4-8$ , sendo estes os prováveis responsáveis pela

oxidação do EXK. Um estudo completo do mecanismo tem sido realizado utilizando análise por FTIR, estudos eletroquímicos, análise por XPS e UV-vís, além de medidas de mobilidade eletroforética, estudos de adsorção e prática de flotação.

A técnica de espectroscopia de infravermelho é amplamente usada para determinação de grupos funcionais presentes em uma molécula, e pode ser usada também para a identificação de espécies adsorvidas sobre superfícies<sup>32,15</sup>. Um mecanismo simplificado da adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita está representado na **Figura 5**.

A maior velocidade de adsorção em pH= 5,50, também pode ser explicada pela modificação da carga superficial da pirita e da natureza da dupla camada elétrica. A partir de medidas de mobilidade eletrofotérica e cálculo de potencial zeta<sup>3,6,10</sup>, verificou-se que a carga superficial total da pirita muda com o pH de oxigênio, o que favorece sua interação com o íon EX<sup>-</sup>. Em pH = 7,00 sua carga superficial total é nula, chamado de ponto isoelétrico, e em pH maiores do que 7,00 a carga superficial total passa a ser negativa.

Espera-se que o xantato adsorvido sobre a pirita poderá funcionar como um suporte para adsorção de metais pesados como ferro, zinco, cobre, cromo e cádmio.

Testada a eficiência em soluções padrões destes metais, o mesmo poderá ser adaptado para adsorção de metais em efluentes gerados nas indústrias do setor metalúrgico e galvanoplastia, bem como outros setores industriais que eliminam diariamente grandes volumes de resíduos contendo metais.

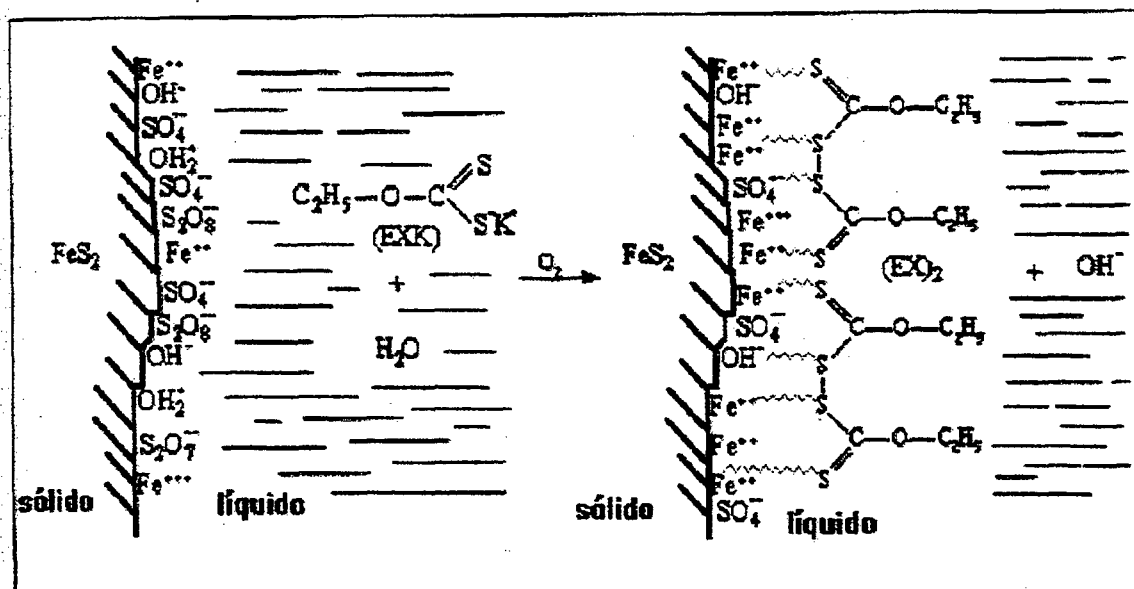


Figura 5: Mecanismo simplificado para adsorção do EXK sobre a pirita.

### 1.13 - Estudo da crisotila como adsorvente

Além do emprego do sistema pirita/xantato como adsorvente para metais pesados e corantes têxteis, pretende-se também neste trabalho testar a crisotila como suporte sólido. Os experimentos com crisotila são motivados tanto pela disponibilidade desse mineral quanto pelos estudos recentes que tem comprovado o potencial deste material como adsorvente e suporte para contaminantes. A seguir são discutidas algumas características deste material.

#### 1.13.1 – Amianto no Brasil

O asbesto ou amianto é uma fibra mineral natural sedosa, largamente utilizada na indústria, principalmente na fabricação de telhas, caixas d'água,

guarnições de freios (lonas e pastilhas) e revestimentos de discos de embreagem, vestimentas especiais (tecido antichama), materiais plásticos reforçados, termoplásticos, tintas, pisos vinílicos, etc.

É conhecido e utilizado desde a antigüidade, como reforço de utensílios cerâmicos encontrados em escavações. Entretanto foram os romanos há quase 2.000 anos que o extraíram das minas situadas nos Alpes italianos e nos Montes Urais na Rússia.

O nome asbesto, de origem grega, significando incombustível, foi referido por Plutarco no século 70 A.C. ao pavio das lâmpadas mantidas permanentemente acesas e ao qual se denominava asbesto ou não destrutível pelo fogo. Já amianto, palavra de origem latina (amianthus), significa sem mácula ou incorruptível. As duas palavras se referem às principais propriedades físico-químicas desse material, que o tornaram uma matéria-prima importante para a indústria, que são:

- propriedades mecânicas, especialmente à tração;
- incombustível;
- bom isolante térmico - resiste a altas temperaturas;
- alta resistência a produtos químicos (não se decompõe) e a microorganismos;
- boa capacidade de filtragem e de rigidez dielétrica e acústica;
- afinidade com outros materiais para comporem matrizes estáveis (cimento, resinas e ligantes plásticos).

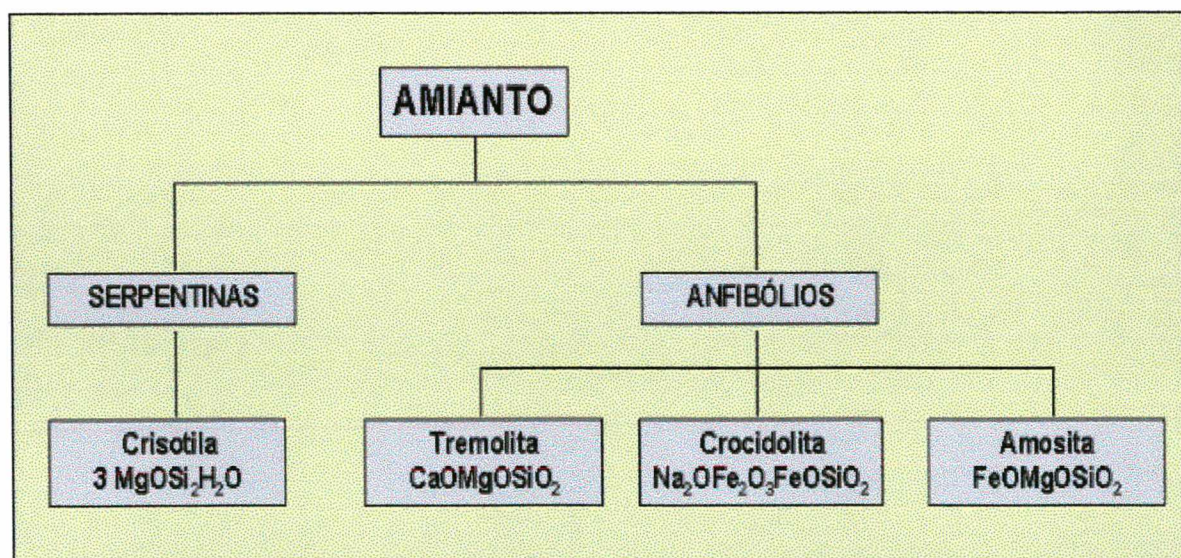
Por conta destas propriedades é empregado no Brasil em milhares de produtos industriais, sendo, aproximadamente, 85% do seu uso na indústria de

cimento-amianto ou fibrocimento (telhas, caixas d'água, etc.), 10% em materiais de fricção (autopeças) e 5% em outras atividades, sendo têxteis 3%, químicas/plásticas 2%.

No Brasil, a maior parte do amianto comercializado é do tipo crisotila ou amianto branco, mas diversos produtos contaminados com anfibólios proibidos por lei têm sido empregados. Entre eles citamos alguns talcos industriais, contendo tremolita e actinolita, embora estejam proibidos por lei<sup>33</sup>. A maior mineração de amianto no Brasil localiza-se em Minaçú, estado de Goiás.

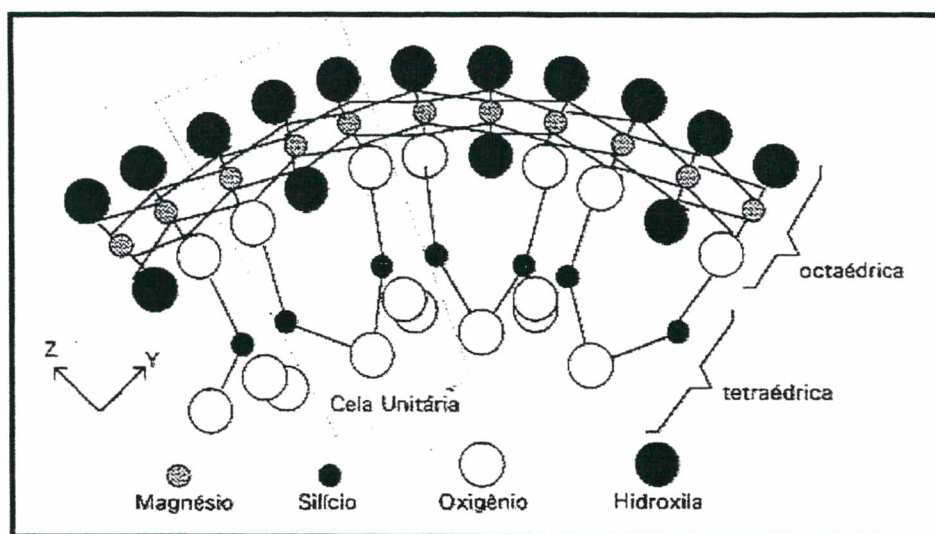
### 1.13.2 - Características da crisotila.

A crisotila é um magnésio-silicato fibroso, da família das serpentinitas<sup>34</sup>, **Figura 6**, originada a partir de rochas ultrabásicas ou de calcário dolomítico, via transformações hidrotermais.



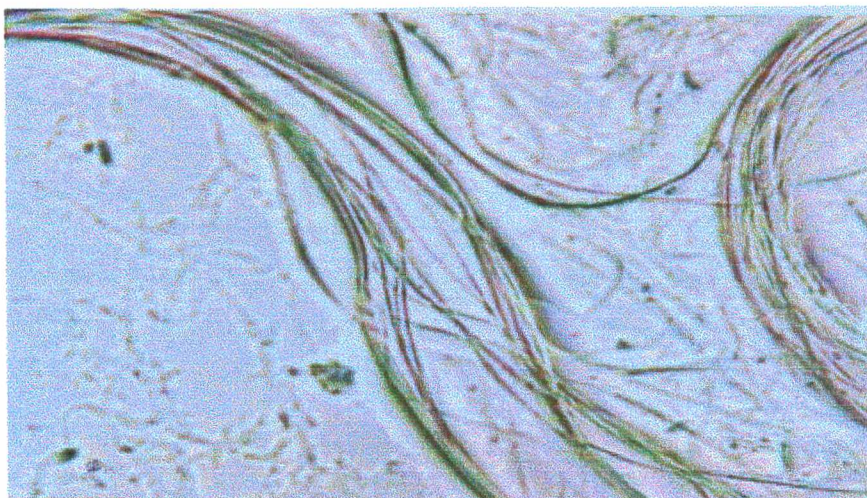
**Figura 6:** Geologia do amianto

Sua fórmula é  $[3\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , apresentando a forma de um silicato lamelar. Sua estrutura consiste de uma camada de sílica tetraédrica (tridimita) coberta com uma camada de hidróxido de magnésio (brucita) como pode ser visto na **Figura 7**.

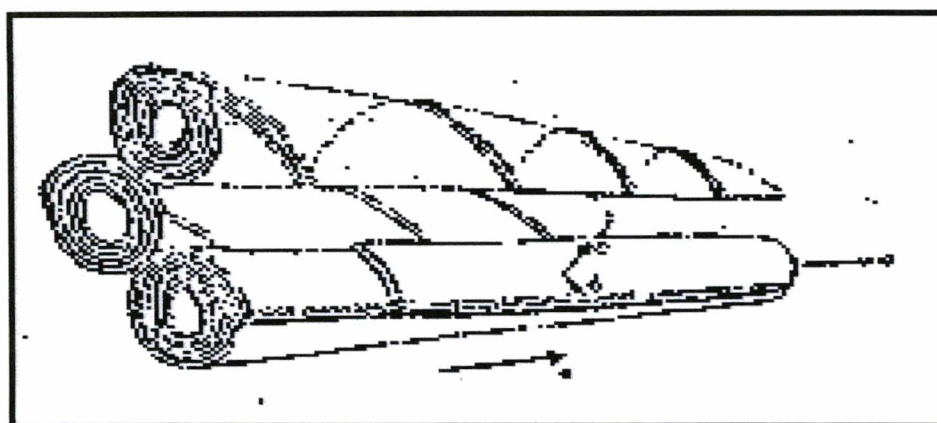


**Figura 7** - Estrutura da crisotila

Como estas duas camadas possuem dimensões diferentes, ocorre uma distorção na estrutura levando ao encurvamento da camada composta de brucita e tridimita, com os componentes tetraédricos do lado de dentro da curvatura. Como consequência desta curvatura, a lamela dupla se enrola, conferindo a crisotila uma morfologia tubular ou fibrosa, **Figura 7 e 8**, onde a parte externa é constituída pelo hidróxido de magnésio, formando o chamado “tapete de hidroxilas”<sup>35</sup>.



**Figura 8** – Microfibras de Crisotila



**Figura 9:** Resultado do enrolamento de uma lamela dupla, mostrando detalhes dos tipos mais comuns de terminações destas lamelas, bem como o aspecto de linha espiral existente nas extremidades destas fibras<sup>36</sup>.

A crisotila apresenta uma grande área superficial ( $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), uma alta densidade de sítios básicos (sítios de Lewis:  $3,8 \cdot 10^{17} \text{ OH} \cdot \text{m}^{-2}$ ) e um potencial zeta positivo entre pH 3 e 12. Além disto é um material de baixo custo e extremamente abundante na crosta terrestre.



Pelo fato da crisotila ser um material natural, suas propriedades podem ser variáveis devido as diferentes condições em que foram cristalizadas nas amostras de diferentes procedências, assim como devido as impurezas e ainda os substituintes isomórficos no retículo cristalino, e também pelas condições a que as fibras são submetidas durante o processo de beneficiamento<sup>37</sup>.

### **1.13.3 - Estudos de adsorção sobre a superfície da crisotila.**

A crisotila é um material natural com propriedades mecânicas, térmicas e químicas que permitem sua utilização em diversos segmentos da indústria, além de ser relativamente abundante no Brasil e conseqüentemente de baixo custo<sup>38</sup>.

Suas principais aplicações têm sido na indústria de fibrocimento, como isolante térmico e acústico, como carga ou reforço em diversos tipos de blendas poliméricas, lonas de freio e tecido anti-fogo. Devido suas propriedades de adsorção, tem sido aplicada juntamente com a celulose na confecção de filtros de profundidade<sup>39</sup> os quais são utilizados na fabricação de vacinas, clarificação de fermentos alcoólicos e mesmo para filtração aprotéica de injetáveis.

Recentemente a crisotila tem sido explorada por pesquisadores brasileiros como suporte para diversos catalisadores, tanto biológico<sup>36</sup>, utilizados para a fermentação alcoólica, como inorgânico<sup>40</sup> utilizados para a oxidação de compostos orgânicos e também catalisador Ziegler-Natta<sup>41</sup>.

Além de catalisadores, foram imobilizados reagentes orgânicos que passam a ter maior especificidade quando suportados do que quando livres<sup>30</sup>. Tem sido testada também como material de recheio de colunas para cromatografia líquida na resolução de misturas enantioméricas após a imobilização de substâncias quirais na sua superfície. Recentemente, também tem sido explorada sua utilização para a imobilização de dióxido de titânio<sup>42</sup>, visando a degradação catalítica de polímeros orgânicos.

Portanto, motivados por estes estudos que tem demonstrado a capacidade adsorvente da crisotila, bem como a disponibilidade deste material, propomos nesse trabalho avaliar a crisotila como suporte para remoção de metais pesados e de corantes.

#### **1.13.4 – Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor**

Conforme já escrito, a presença da cor nos efluentes, causam grandes problemas, principalmente pela toxidez relacionadas a algumas classes de corantes, e a sensibilidade pública, uma vez que a contaminação é facilmente detectada.

A classe de corantes reativos causam problemas preocupantes, principalmente se considerarmos que esse grupo de corante constitui-se num dos mais utilizados no Brasil para o tingimento de fibras de algodão<sup>43</sup>. A alta solubilidade destes corantes em água, produz a hidrólise de aproximadamente 30% da massa de corante presente nos banhos de tingimento. Esse corante hidrolizado é eliminado nos efluentes dos processos de tingimento de fibras celulósicas.

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, triazina, azo, etc.) ou de acordo com o método pelo qual é fixado na fibra têxtil<sup>31,32</sup>. A **Tabela 8** mostra as principais classes de corantes bem como sua produção anual (em toneladas no ano de 1996 e sua principal aplicação).

**Tabela 8:** Produção e emprego dos principais tipos de corantes têxteis utilizados no Brasil.

Classe de corante	Produção em 1996	Principal aplicação
Ácido	4.506	Fibras sintéticas, celulósicas e protêicas
Azóicos	180	Fibras naturais e sintéticas
Básicos	326	Fibras sintéticas acrílicas
Diretos	1.038	Fibras celulósicas e couro
Dispersos	758	Fibras sintéticas, artificiais de acetato
Reativos	4.133	Fibras naturais, proteicas e artificiais de viscose
Sulfurosos	4.133	Fibras naturais de algodão
A cuba	660	Fibras naturais de algodão
Pré-metalizados	117	Couro

### 1.13.5 – Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor

A crisotila, além de suas aplicações na indústria de fibrocimento, tem sido estudada como adsorvente para biocatalizadores. Nossos estudos são motivados ainda por trabalhos iniciais que demonstram o potencial adsorvente deste material para corantes têxteis. Nos estudos já realizados<sup>44</sup>, a crisotila foi testada para a adsorção do corante Vermelho Remazol RR (reativo) e Vermelho Direto 3BL (direto), corantes utilizados em grandes quantidades para tingir fibras celulósicas naturais e artificiais. Também foi analisada a adsorção do corante Azul Ácido A (ácido) utilizados no tingimento de fibras sintéticas. A crisotila demonstrou-se eficiente para os corantes direto e ácido, sendo o corante reativo adsorvido em menores quantidades.

Os efluentes resultantes dos processos de tingimento de fibras celulósicas são altamente alcalinos favorecendo o processo de adsorção, já que a solução da crisotila, conforme investigações apresentadas no capítulo 4, também possui pH alcalino.

Como a crisotila demonstrou-se eficiente para os corantes acima citados, decidiu-se estudar a capacidade adsorvente deste material para outras classes de corantes. Os corantes Indigo BR HB-D 150% (Indigosol) e Preto Diresul RDT VSL 200% (sulfuroso), corantes largamente utilizados no tingimento de fibras celulósicas, e o corante Vermelho Cassacril GRL 400%, (catiônico), utilizado no tingimento de fibras acrílicas, foram selecionados para que pudéssemos avaliar a influência do grupo reativo das moléculas desses corantes no processo de adsorção.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é testar adsorventes naturais como pirita e crisotila na remoção de metais pesados e corantes de efluentes industriais.

### 2.1 - Objetivos específicos

- 1) Investigar o poder adsorvente do sistema xantato/pirita para cobre, zinco, cádmio, ferro, cromo e para os corantes têxteis Indigo BR HB-D 150%, Preto Diresul RDT VSL 200%; Vermelho Cassacril GRL 400%.
- 2) Estudar a influência de variáveis de processo como temperatura e pH na adsorção dos metais e dos corantes;
- 3) Investigar a capacidade adsorvente da crisotila para cobre, zinco, cádmio, ferro, cromo e os corantes têxteis Indigo BR HB-D 150%, Preto Diresul RDT VSL 200% e Vermelho Cassacril GRL 400%.
- 4) Estudar o efeito da temperatura e do pH como variáveis no processo de adsorção sobre a crisotila;
- 5) Propor novas formas de remoção de metais pesados e cor de efluentes testando adsorventes naturais como a pirita e a crisotila.

### 3 – PARTE EXPERIMENTAL

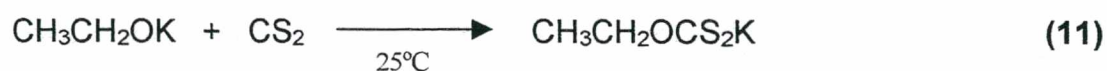
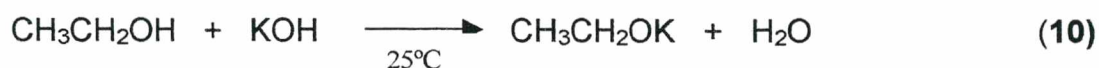
#### 3.1 - Estudo do sistema pirita/xantato como adsorvente para metais pesados

##### 3.1.1 – Reagentes

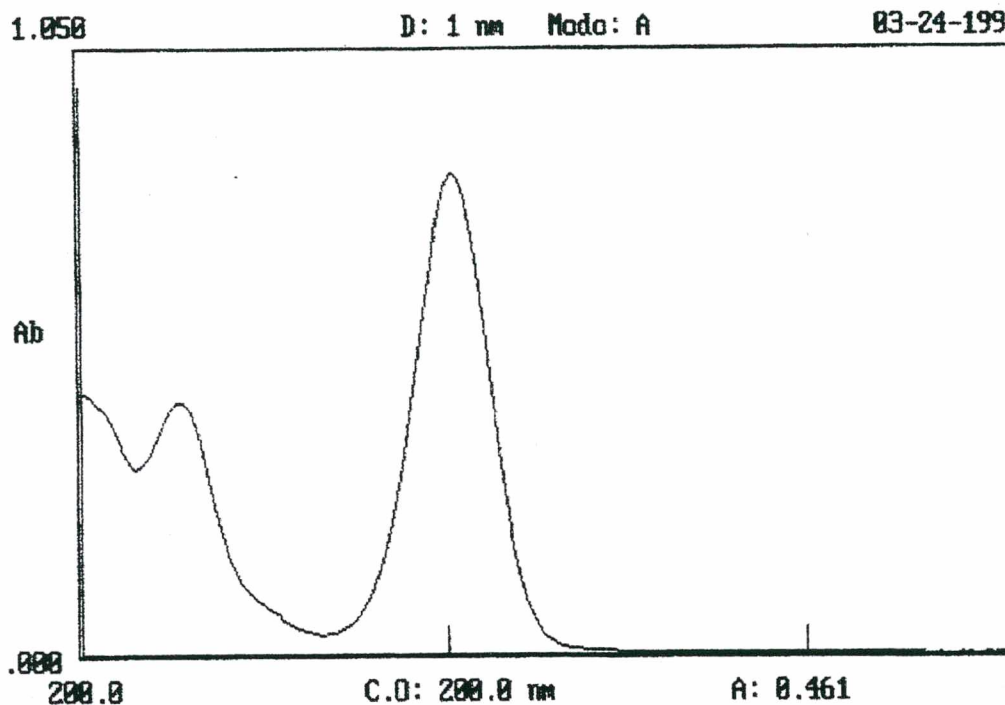
Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de pureza analítica.

A pirita utilizada foi obtida da Carbonífera Próspera S.A. de Criciúma – SC, pulverizada e classificada em peneiras vibratórias. A granulometria utilizada foi de 0,149 a 0,297 mm de diâmetro. A pirita, após ser pulverizada, foi lavada várias vezes com água destilada, até eliminar totalmente as partículas de carvão. Em seguida a pirita foi seca a 70°C e guardada em frasco de vidro.

O etil xantato de potássio foi preparado por dissolução do hidróxido de potássio (Merk) em álcool etílico (Carlo Erba), seguido da adição de dissulfeto de carbono (Reagen), conforme **Equações 10 e 11**<sup>45</sup>.



O sólido obtido foi purificado em etanol a quente, filtrado e deixado recristalizar. O etil xantato de potássio sintetizado apresentou absorção em comprimento de onda máximo de 302 nm. O espectro UV está representado na **Figura 10**.



**Figura 10:** Espectro na região ultra violeta do etil xantato de potássio em água,  $\lambda_{\text{máx}} = 227$  e  $302$  nm.

As soluções tampão utilizadas no estudo do efeito do pH foram: ácido acético (Carlo Erba) em acetato de sódio (Reagen) para pH = 4,0; dihidrogenofosfato de sódio monohidratado (Merck) em hidróxido de sódio para pH = 7,0 e carbonato de sódio (Reagen) em ácido clorídrico (Carlo Erba) para pH = 9,0.

As soluções padrões de metais foram preparadas a partir de seus sais, todos de pureza analítica e adquiridos da J.T. Baker. As soluções padrões de concentração 0,01 mol/L foram preparadas dos sais ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{CdCl}_2$ ), ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

### **3.1.2 – Adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita.**

A adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita foi realizada em um bequer de vidro, com agitação mecânica para que as partículas ficassem em suspensão, em movimento contínuo durante a adsorção e ar sendo borbulhado diretamente na solução.

A cinética de adsorção foi acompanhada por UV pelo desaparecimento do etil xantato de potássio em 302 nm. Empregou-se 15 g de pirita em uma solução contendo 0,64 g de etil xantato em 100 mL de água. As medidas de absorvância foram realizadas retirando-se alíquotas de 0,1 mL da solução do etil xantato e dissolvendo-se em água. Foram realizadas leituras a cada 30 minutos até se atingir a saturação da pirita com xantato, detectado pela invariança da concentração de xantato na solução.

### **3.1.3 – Estudo de adsorção dos metais sobre o sistema pirita/etil xantato de potássio**

O sistema utilizado nos experimentos de adsorção dos metais sobre o suporte pirita/xantato consta de um agitador magnético, sob o qual eram realizados os experimentos em balão de fundo redondo, imerso em um banho com temperatura controlada. O agitador foi utilizado com o objetivo de manter as partículas de pirita em suspensão e em constante movimento no banho de adsorção.

Em cada experimento foram adicionados 2 g de pirita em um balão de vidro de fundo redondo contendo 1 mL de solução padrão do metal diluído em 50 mL de água destilada. Alíquotas de 1 mL eram retiradas da solução a cada



30 minutos. Estas alíquotas foram diluídas em 10 mL de solução de ácido nítrico a 2% para leitura em aparelho de Absorção Atômica a fim de quantificar a presença do metal.

### **3.2 - Estudo da crisotila como adsorvente para metais pesados**

#### **3.2.1 – Reagentes**

A crisotila utilizada foi do tipo 5R, fornecida pela empresa SAMA Mineradora de Amianto S/A, provenientes da mina de Cana Brava, Minaçu, GO.

A ativação da crisotila consistiu em despejar 5 g de crisotila sobre uma peneira tyler 250 mesh, jateadas inicialmente com água durante 15 minutos e, posteriormente, com água destilada por 2 minutos. Após o jateamento para a eliminação das impurezas, o material resultante foi seco em estufa por 24 horas à 120°C.

#### **3.2.2 – Estudos de adsorção de metais pesados utilizando a crisotila**

O sistema utilizado nos experimentos de adsorção dos metais sobre a crisotila é composto de um agitador magnético, sobre o qual eram realizados os experimentos em balão de fundo redondo, imerso em um banho com temperatura controlada.

Nos experimentos de adsorção, 1 g de crisotila foi adicionado em um erlenmeyer contendo 1 mL da solução 0,01 mol/L do metal diluída em 50 mL de água. Após iniciar o experimento de adsorção, alíquotas de 1 mL foram retiradas da solução a cada tempo e diluídas para 10 mL com uma solução de

ácido nítrico a 2% para posterior quantificação do metal presente em absorção atômica.

### **3.3 - Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor**

#### **3.3.1 – Reagentes**

A obtenção e purificação da pirita, assim como a preparação do sistema pirita/xantato estão apresentadas no item 3.1.

As soluções de corantes foram preparadas utilizando os padrões Vermelho Direto 3BL 135%, da Sandoz, utilizado no tingimento de fibras celulósicas; Vermelho Maxilon 2GL, da Ciba-Geigy, utilizado no tingimento de fibras acrílicas; Vermelho Remazol RR, da Dystar, utilizado no tingimento de fibras celulósicas e o Vermelho BR. Foron RD-BR da Sandoz, utilizado no tingimento de fibras sintéticas como poliéster e poliamidas, nas concentrações de 0,01 g/L para cada corante.

#### **3.3.2 – Estudos de adsorção de corantes utilizando a pirita**

Como experimento padrão, 2 gramas de pirita adsorvida com xantato de etila foram transferidos para um balão de vidro de fundo redondo que já continha 150 mL da solução de corante (0,01 g/L). O sistema adsorvato/adsorvente foi deixado sob agitação constante e a temperatura controlada ( $25,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) durante 1 hora. Após separado o material adsorvente por filtração, 5 mL da solução sobrenadante foram retirados para análise em UV/Vis.

### 3.4. – Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor

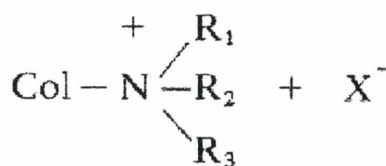
#### 3.4.1- Reagentes

A procedência e a ativação da crisotila está descrita no item 3.2.1. Os corantes empregados, classe a que pertencem e fornecedores foram:

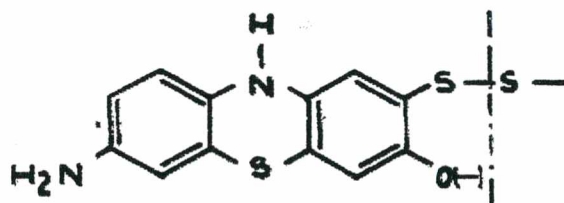
- Indigo BR HB-D 150%; classe: Indigosol Fornecedor: BAN Química Ltda;
- Preto Diresul RDT VSL 200%; classe: sulfuroso (Color Index: Leuco Sulfur Black 1); Fornecedor: Clariant S.A.;
- Vermelho Cassacril GRL 400% ; Classe: Catiônico (Color Index: Red 46); Fornecedor: Cassema Ind. E Com. de produtos têxteis.

A estrutura química desses corantes pode ser observada na **figura 11**

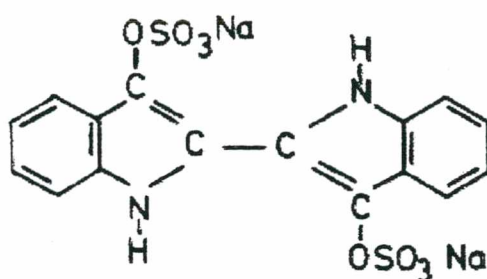
(a-c).



(a)



(b)



(c)

**Figura 11:** Moléculas base dos corantes: **(a)** Vermelho Cassacril GRL 400% (Classe: Catiônico); **(b)** Preto Diresul RDT VSL 200% (classe: sulfuroso); **(c)** Indigo BR HB-D 150% (classe: Indigosol)<sup>6</sup>.

As soluções tampão utilizadas no estudo do efeito do pH foram preparadas com os seguintes reagentes: ácido acético (Carlo Erba) em acetato de sódio (Reagen) para pH = 4,0; dihidrogeniofosfato de sódio monohidratado (Merck) em hidróxido de sódio para pH = 7,0 e carbonato de sódio (Reagen) em ácido clorídrico (Carlo Erba) para pH = 10,0<sup>46</sup>.

#### 3.4.2 - Preparação das curvas de calibração

As curvas de calibração foram obtidas a partir das soluções dos corantes variando suas concentrações entre 0,01 e 0,50 g.L<sup>-1</sup>.

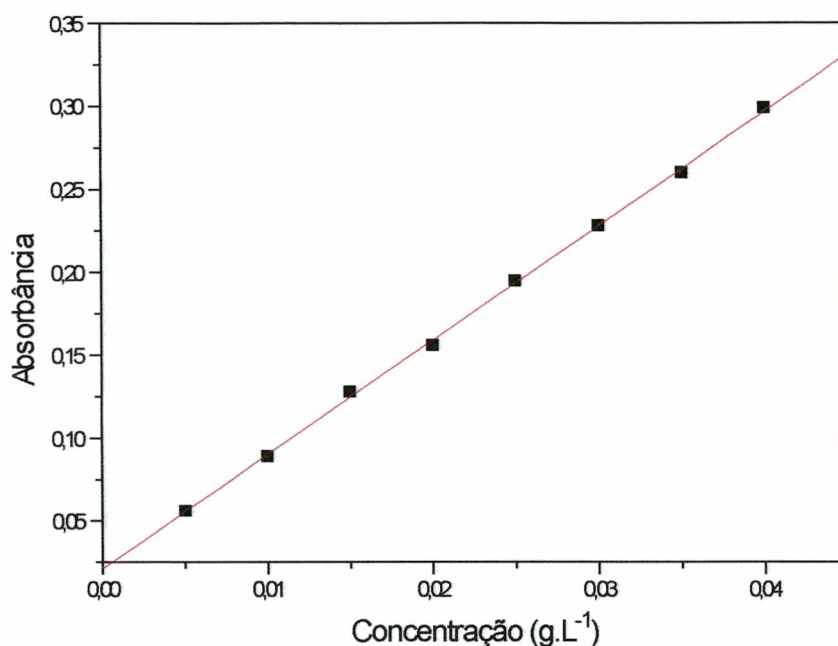
A **Tabela 9** resume os valores de coeficiente angular e linear obtidos nos gráficos de absorbância versus a concentração para os corantes estudados.

**Tabela 9:** Comprimentos de ondas e parâmetros da regressão linear segundo Lambert-Beer.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)	Coef. Linear (b)	Coef. Angular (a)	Coef. de Correlação (r)
Verm. Cassacril GRL 400%.	531	0,03999	96,2	0,99966
Índigo BR HB-D 150%	699	0,00107	1,9001	0,9989
Preto Diresul RDT VSL 200%	664	0,02129	6,8928	0,9996

Valores gerados no programa Origin 3.0.

Com esses valores é possível determinar a concentração (c) em solução a partir da leitura da absorbância (A), empregando a equação:  $A = a.c + b$ . A curva de calibração do Preto Diresul RDT VSL 200% pode ser observado na **Figura 12**.



**Figura 12:** Curva de calibração do Preto Diresul RDT VSL 200%.  $\lambda_{\max}$  = 664 nm. Coeficiente linear (b) = 0,02129; coeficiente angular (a) = 6,8928; coeficiente de correlação (r) = 0,9996.

### 3.4.3 – Isotermas de adsorção

Para o processo de adsorção utilizaram-se béqueres de 100 mL, 0,25 gramas de crisotila previamente tratada e 50 mL de solução de corante. Os experimentos foram realizados empregando-se no mínimo sete diferentes concentrações de corante.

As soluções de corantes foram termostatizadas nas temperaturas desejadas e após atingirem o equilíbrio térmico, a crisotila foi adicionada, deixando-se o sistema em agitação durante 60 minutos. Terminado esse período a solução de corante contendo crisotila foi filtrada em peneira Tyler 250

mesh. Após filtração, a solução foi centrifugada durante 20 minutos em 7000 rotações por minutos para eliminação de microfibras de crisotila. O sobrenadante foi analisado quanto a sua absorbância no UV/Vis e a partir das curvas de calibração foram determinadas as concentrações de equilíbrio e quantidades de corante adsorvido.

### **3.5 – Equipamentos**

Para acompanhar a adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita, bem como dos corantes têxteis sobre a pirita e crisotila foi empregado um aparelho de (UV/Vis) da Metrolab, mod. 1700. Para a quantificação dos metais nas soluções foi utilizado um Espectômetro de Absorção Atômica, da Hitachi, modelo Z 8230. Para separar as partículas sólidas da solução foi utilizado uma centrífuga (Quimis, Mod: 222-T28); Para identificar a presença de micropartículas de crisotila na solução foi utilizado um Microscópio Ótico (Aus Jena, Mod. Jenaval).

## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Estudo do sistema pirita/xantato como adsorvente para metais pesados

Após a preparação das soluções padrão dos metais estas foram analisadas, obtendo-se as quantidades exatas para cada metal conforme apresentado na **Tabela 10**.

**Tabela 10:** Quantidade de metal em ppm para soluções 0,01 mol/L após leitura dos padrões no aparelho de absorção atômica.

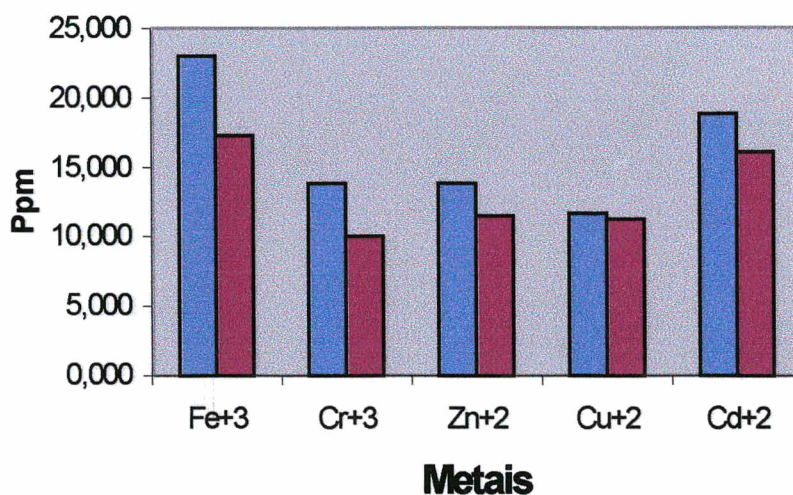
METAL	Ppm
Fe <sup>+3</sup>	23,000
Cr <sup>+3</sup>	13,840
Zn <sup>+2</sup>	13,875
Cu <sup>+2</sup>	11,690
Cd <sup>+2</sup>	18,860

Para os experimentos de adsorção os ensaios foram realizados inicialmente com todos os metais num mesmo sistema. A **Tabela 11** apresenta os resultados após 1 hora de agitação e a temperatura de 25°C. A **Figura 13** representa graficamente as quantidades adsorvidas.



**Tabela 11:** Quantidade de metal adsorvida por grama de pirita.

METAL	SOLUÇÕES PADRÕES	QUANTIDADE ADSORVIDA
	Ppm	Ppm
Fe <sup>+3</sup>	23,000	17,300
Cr <sup>+3</sup>	13,840	10,030
Zn <sup>+2</sup>	13,875	11,500
Cu <sup>+2</sup>	11,690	11,300
Cd <sup>+2</sup>	18,860	16,120

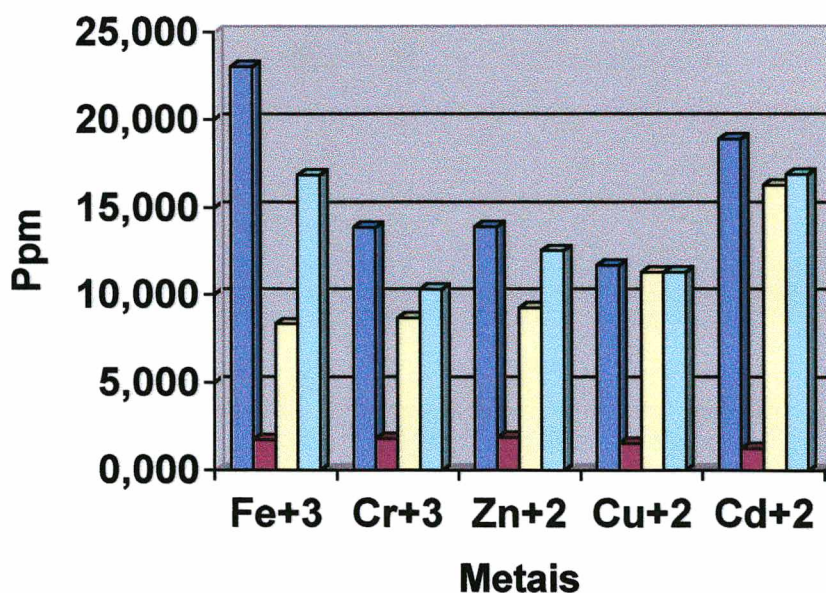


**Figura 13:** Quantidade de metal adsorvido (ppm) em relação às soluções padrão em pH natural e temperatura de 25°C; ■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido.

Entretanto, neste teste inicial o pH da solução não foi controlado. Uma vez que a presença da pirita tende a diminuir o pH das soluções, e em soluções alcalinas a solubilidade dos metais é reduzida, decidiu-se controlar o pH nos testes seguintes. A **Tabela 12** e a **Figura 14** apresentam os resultados obtidos em soluções tamponadas em pH ácido, neutro e alcalino.

**Tabela 12:** Quantidade de metal adsorvido (em ppm) em pH = 4,0; 7,0 e 9,0 após 2 horas de agitação.

Metal	Padrão	pH = 4,0	pH = 7,0	pH = 9,0
Cr <sup>+3</sup>	13,840	1,790	8,680	10,300
Fe <sup>+3</sup>	23,000	1,700	8,330	16,850
Cu <sup>+2</sup>	11,690	1,530	11,270	11,300
Cd <sup>+2</sup>	18,860	1,220	16,240	16,880
Zn <sup>+2</sup>	13,875	1,840	9,240	12,500



**Figura 14:** Quantidades de metais adsorvidos em diferentes soluções de pH após 2 horas de agitação. ■ Solução padrão do metal; ■ pH = 4,0; ■ pH = 7,0 e ■ pH = 9,0.

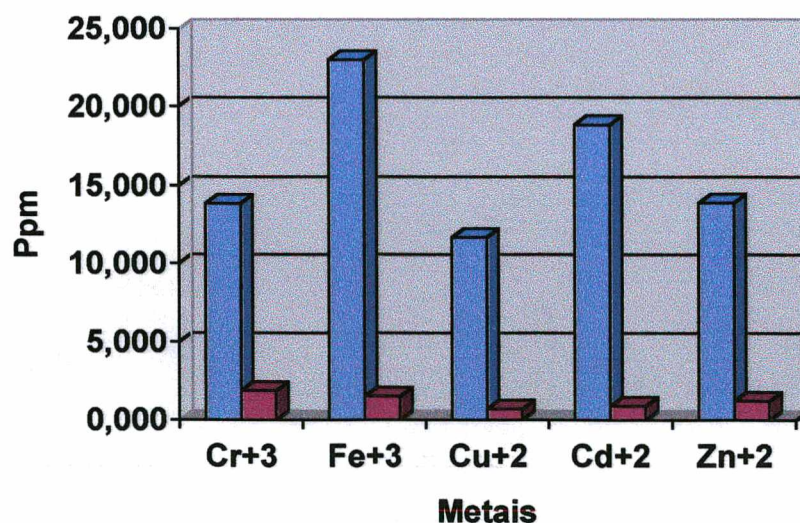
Observa-se que o sistema pirita/xantato apresenta baixa adsorção para metais em pH ácido. Os resultados obtidos em pH neutro e alcalino levaram a um estudo de solubilidade destes metais, concluindo-se que havia precipitação significativa nestes casos. A partir destes testes preliminares decidiu-se avaliar a adsorção somente em pH ácido, bem como empregar

soluções contendo somente um dos metais estudados e uma maior relação pirita/metalo.

Na Tabela 13 e Figura 15 estão representadas as quantidades de cada metal pesado adsorvido nos experimentos onde 2 gramas de pirita adsorvida com xantato de etila foram agitadas durante 30 minutos com 50 mL das soluções padrões de cada metal em pH = 4,0.

**Tabela 13:** Quantidade de metal adsorvido (em ppm) em pH = 4,0 após 30 minutos de adsorção.

Metal	Padrão	PH = 4,0
Cr <sup>+3</sup>	13,840	1,900
Fe <sup>+3</sup>	23,000	1,530
Cu <sup>+2</sup>	11,690	0,700
Cd <sup>+2</sup>	18,860	0,910
Zn <sup>+2</sup>	13,875	1,230



**Figura 15:** Quantidade de metal adsorvido em pH = 4,0: ■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido.

Analisando-se os resultados, observa-se que mesmo com uma quantidade maior do sistema adsorvente presente na solução, as quantidades de metais adsorvidas foram muito baixas.

A fim de otimizar as quantidades adsorvidas, ensaios também foram realizados em uma temperatura mais elevada. No teste da influência da temperatura, 1 g de pirita adsorvida com xantato em um erlenmeyer que continha 1 mL da solução 0,01 mol/L da solução de cobre diluída em 50 mL de água foi deixada a temperatura de 60°C com solução tamponada em pH = 4,0, por duas horas. Após este período, separou-se a solução da fase sólida, e a análise revelou que somente 1,98 ppm de cobre foi adsorvido pelo sistema pirita/xantato.

Todos os testes realizados demonstram que o sistema pirita/xantato possui baixa capacidade adsorvente para os metais pesados estudados. Mesmo o emprego de uma quantidade maior de adsorvente, com aumento de temperatura, resultaram em quantidades adsorvidas inexpressivas, e este sistema foi, portanto, considerado inadequado para a remoção de metais pesados de efluentes contaminados.

#### **4. 2 - Estudo da crisotila como adsorvente para metais pesados**

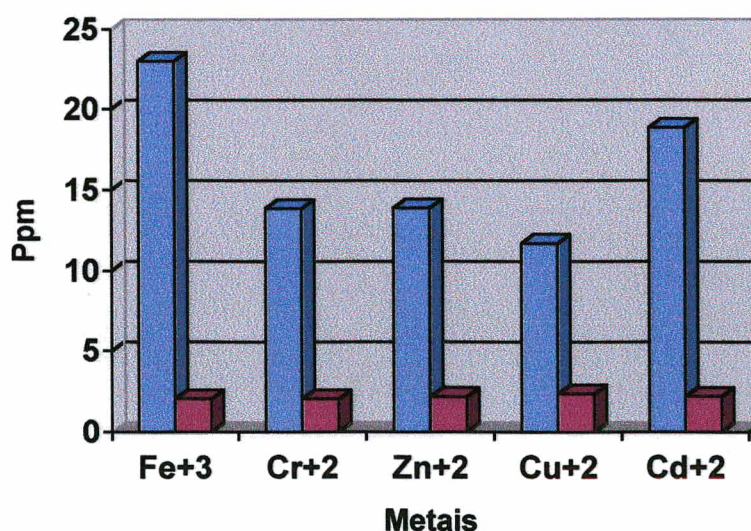
Uma vez que as soluções padrões dos metais utilizados nos estudos de adsorção com a crisotila foram os mesmos preparados para os experimentos com a pirita, as soluções padrões são apresentadas na **Tabela 10**.

Nos ensaios de adsorção em soluções não tamponadas observou-se uma elevação do pH a partir da adição da crisotila. O pH registrado após 30

minutos de agitação das soluções dos metais com a crisotila, ficou em torno de 8,5. Conforme já discutido, a solubilidade dos metais empregados diminui com o aumento do pH formando precipitados, e portanto, decidiu-se realizar os experimentos somente em soluções tampão de pH ácido. A **Tabela 14** e a **Figura 16** apresentam as quantidades de metais adsorvidos em cada tempo para as soluções tamponadas em pH = 4,0.

**Tabela 14:** Quantidade de metal adsorvido pela crisotila (ppm) em pH = 4,0.

Tempo (min)	Cr <sup>+3</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Cd <sup>+2</sup>	Zn <sup>+2</sup>
1	1,80	2,32	0,55	2,62	1,88
3	2,04	2,95	2,36	2,20	2,19
5	1,90	2,42	1,91	0,55	2,34
7	2,44	2,81	2,06	0,13	2,02
10	1,68	2,55	1,91	1,32	2,07
15	3,34	2,43	2,30	0,40	2,09
20	2,82	2,49	1,85	1,21	1,92
30	2,33	2,72	2,01	0,88	1,90



**Figura 16:** Quantidade de metal adsorvido em pH = 4,0, T = 25°C, t = 1 hora:

■ Solução padrão do metal; ■ Quantidade de metal adsorvido.

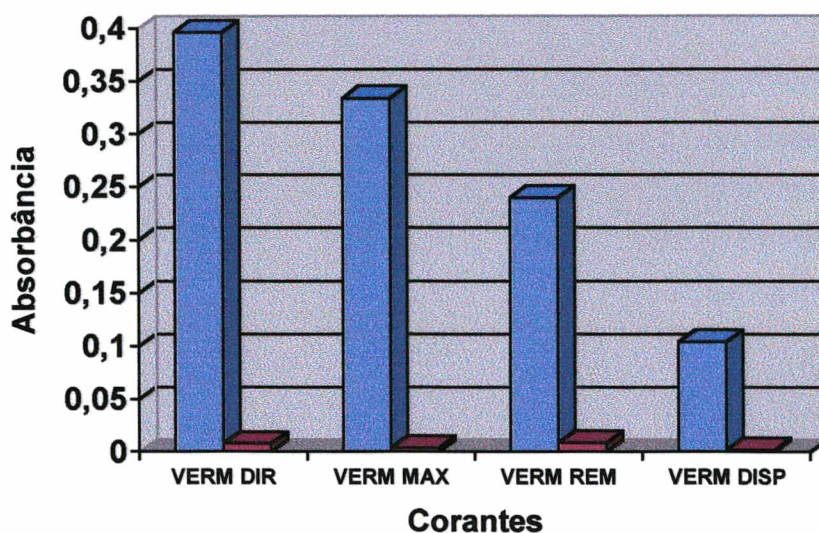
Os valores registrados apresentam uma variação significativa, não demonstrando o comportamento esperado para um experimento cinético, ou seja, quantidades crescentes de metal adsorvido com o tempo. Os experimentos foram realizados em duplicata e os resultados obtidos seguiram este mesmo padrão. Talvez o comportamento registrado possa ser justificado pelo fato da crisotila conter pequenas concentrações de metal em sua estrutura. Desta forma a variância não linear observada pode ser atribuída a presença destas espécies no material adsorvente. Por outro lado, a análise revela que as quantidades adsorvidas são bastante baixas, não justificando estudos adicionais do emprego da crisotila com a material adsorvente para a remoção de metais pesados. Como as quantidades adsorvidas ficaram entre 10 e 20% com exceção do  $Cd^{+2}$ , poderia-se sugerir o emprego da crisotila em estudos de pré-concentrações desses metais.

#### **4.3 – Estudo da pirita como adsorvente para remoção de cor**

Inicialmente, investigou-se a possibilidade de remoção de cor empregando a pirita modificada superficialmente pela adsorção de xantato de etila. Os ensaios foram realizados em soluções sem controle de pH, registrando-se um pH = 4,0 ao final do experimento, que é o pH natural da pirita não lavada. Após 1 hora de adsorção, a absorbância das soluções dos quatro corantes empregados foram registradas nos comprimentos de onda máximo da banda característica na região visível do espectro de absorção eletrônica conforme pode ser observado na **Tabela 15 e Figura 17**.

**Tabela 15:** Absorbância das soluções dos corantes têxteis antes e após experimentos de adsorção com pirita/xantato de etila.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)	Absorbância da Sol. Padrão	Absorbância da solução após a adsorção
Verm. Direto 3BL 135%	529	0,396	0,008
Verm. Maxilon 2GL	490	0,334	0,004
Verm. Remazol RR	520	0,240	0,009
Verm. Disperso	540	0,104	0,002



**Figura 17:** Absorbância das soluções de corantes antes e após a adsorção com 2g de pirita, pH = 10, T = 25°C, t = 1 hora: ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a adsorção.

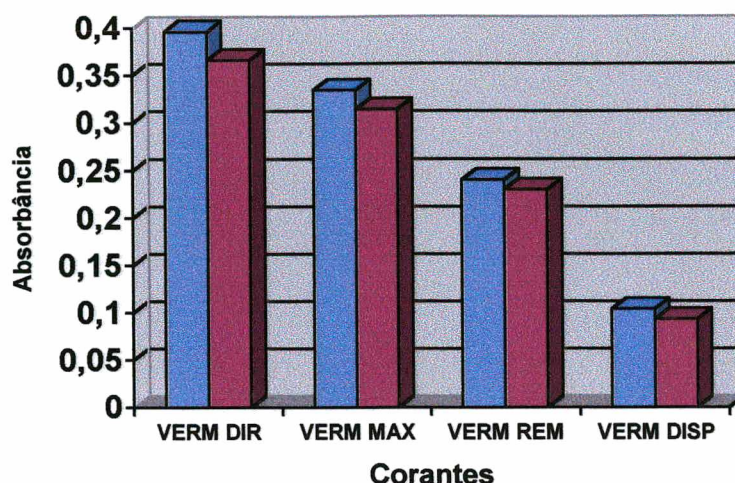
Em todos os experimentos, observou-se visualmente o desaparecimento da cor após aproximadamente 15 minutos. As absorbâncias registradas comprovam o poder adsorvente do sistema pirita/xantato para os corantes estudados.

Com a pirita utilizada nos experimentos anteriores foram realizados testes de dessorção. O processo de dessorção consistiu de um tratamento da amostra de pirita e corante empregando como solvente a propanona, tendo como objetivo recuperar o corante para reaproveitamento em outras etapas de tingimento. Desta forma, 2 gramas de pirita/xantato adsorvidas com corante foram deixadas 15 minutos em agitação com 10 mL de propanona a temperatura ambiente. Após esse período o sólido foi deixado decantar e alíquotas de 5 mL do sobrenadante foram retirados e analisadas no espectrofotômetro de UV/Vis, cujos resultados estão apresentados na **Tabela 16 e Figura 18**.

**Tabela 16:** Absorbância da solução de corantes têxteis após experimentos de dessorção em propanona.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)	Absorbância da solução padrão	Absorbância após a dessorção
Verm. Direto 3BL 135%	529	0,396	0,366
Verm. Maxilon 2GL	490	0,334	0,314
Verm. Remazol RR	520	0,240	0,230
Verm. Disperso	540	0,104	0,093





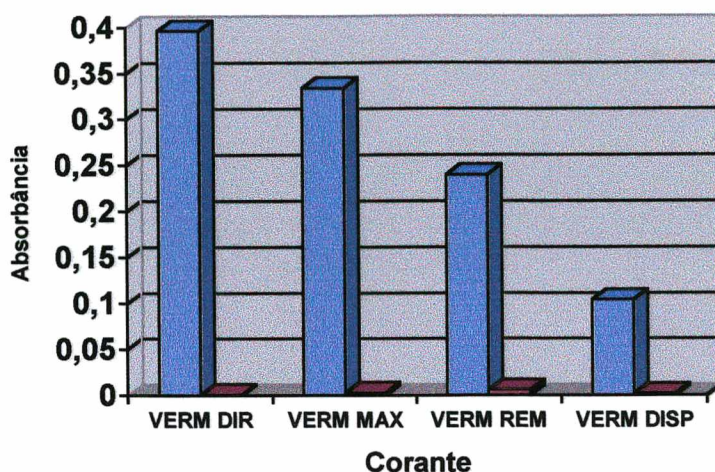
**Figura 18:** Absorbância das soluções de corantes antes e após a dessorção com 2g de pirita, T = 25°C. ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a dessorção com propanona.

Conforme pode ser observado, a dessorção utilizando propanona é bastante viável, uma vez que praticamente todo corante pode ser recuperado. Nestes casos não houve perda da identidade química dos corantes, fato importante para reutilização destes em banhos de tingimento.

Os mesmos testes de adsorção foram realizados com a pirita não adsorvida com xantato de etila. A **Tabela 17** e a **Figura 19** apresentam os resultados obtidos quando as soluções de corante foram deixadas em contato com a pirita em sua forma natural durante 1 hora.

**Tabela 17:** Absorbância das soluções dos corantes têxteis quando pirita não modificada é empregada como suporte.

Corante	$\lambda_{\max}$ (nm)	Absorbância da solução padrão	Absorbância após a adsorção
Verm. Direto 3BL 135%	529	0,396	0,001
Verm. Maxilon 2GL	490	0,334	0,003
Verm. Remazol RR	520	0,240	0,006
Verm. Disperso	540	0,104	0,002



**Figura 19:** Absorbância das soluções de corantes antes e após a adsorção com 2g de pirita não modificada, pH = 4,0, T = 25°C, t = 1 hora: ■ Absorbância da solução padrão; ■ Absorbância após a adsorção.

Os resultados demonstram que mesmo a pirita em sua forma natural apresenta ótima capacidade adsorvente. A adsorção ocorrida na pirita não adsorvida com xantato deve-se, provavelmente, ao fato dessa pirita possuir grandes quantidades de carvão. Este material, pode ser o responsável pela adsorção.

Cabe ressaltar que nos processo de tingimento de fibras têxteis, principalmente com corantes reativos, a concentração desses produtos pode variar de 0,1% (percentual sobre peso do material) até 4,5%, dependendo da intensidade da cor. Dependendo do corante e da quantidade utilizada, há casos em que 30% desse corante é hidrolizado, sendo descartado para o efluente.

Os breves estudos aqui realizados com a pirita demonstram a viabilidade do uso desse sólido como adsorvente para corantes têxteis. Entretanto, para que esse suporte sólido possa ser empregado na remoção de cor, estudos adicionais são necessários. O efeito da temperatura e,

principalmente, do pH sobre as isotermas de adsorção precisam ser avaliados, bem como os estudos em efluentes industriais, que contém uma grande variedade de corantes misturados.

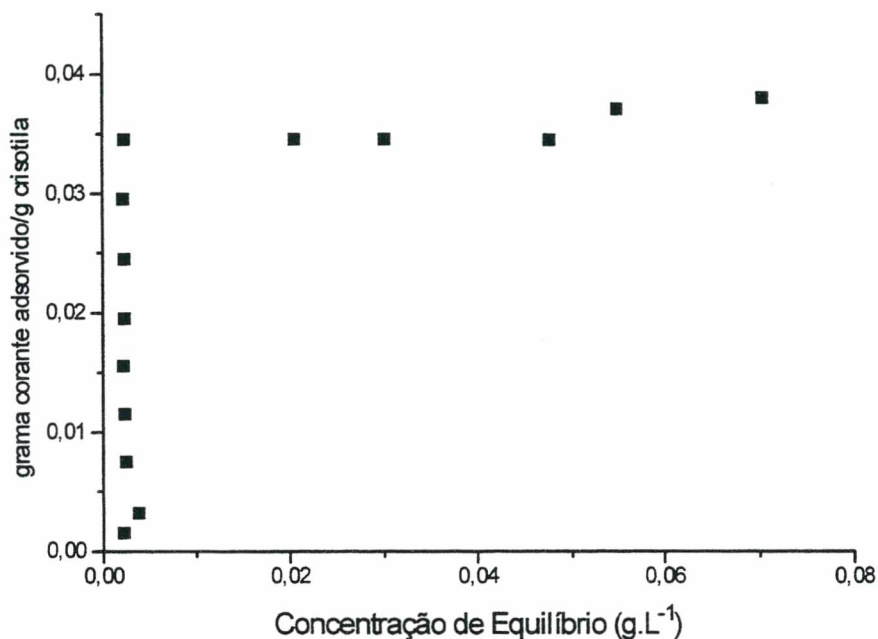
#### **4.4 - Estudo da crisotila como adsorvente para remoção de cor**

##### **4.4.1 - Isotermas de adsorção**

As isotermas foram construídas para determinar a capacidade de adsorção da crisotila para cada corante. Os experimentos iniciais foram realizados em soluções sem controle de pH e a 25°C. Inicialmente o poder adsorvente da crisotila para o corante Vermelho Cassacril GRL 400% foi testado.

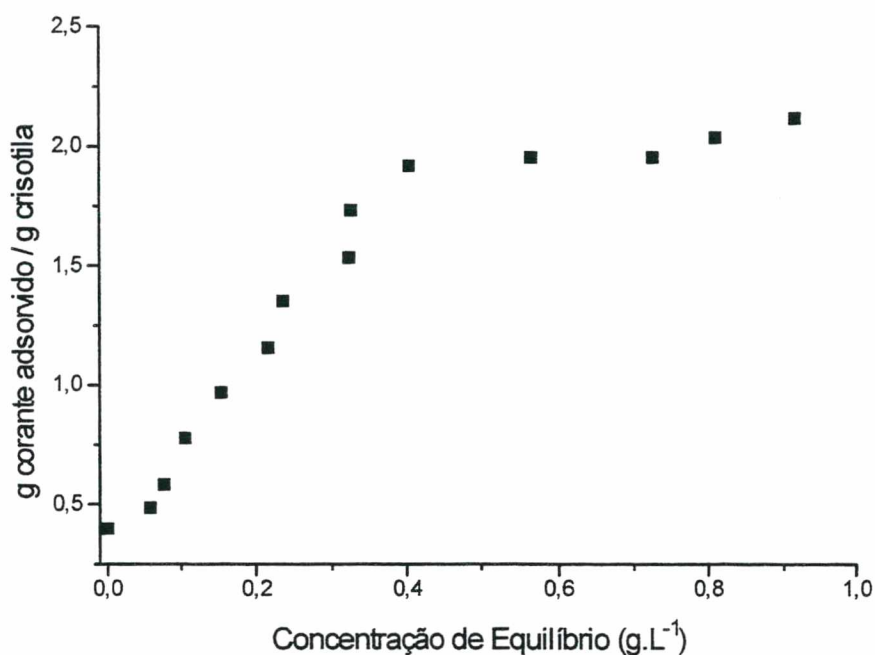
O procedimento de adsorção foi realizado em triplicata e para nenhuma das concentrações iniciais empregadas (0,001 a 0,01 g/L) foram registrados abaixamento na concentração do corante na solução após o contato com a crisotila. Os corantes catiônicos apresentam-se em soluções aquosas na forma de cátions. Como a crisotila apresenta potencial zeta positivo entre pH = 3,0 e 12 a adsorção não é favorecida.

Já para o corante Preto Diresul, segundo corante investigado, observou-se a adsorção e comportamento típico da isoterma, conforme resultados na **Figura 20**.



**Figura 20:** Quantidade (g) do corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% em solução com pH natural do meio e a 25°C.

Para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% observa-se um comportamento de alta afinidade entre adsorvato e adsorvente com a saturação ocorrendo em torno de 35 mg de corante por grama de crisotila. Como as moléculas de corantes sulfurosos em soluções aquosas apresentam-se na forma de ânions, a adsorção é favorecida já que a crisotila apresenta potencial zeta positivo entre pH = 3 e 12. As quantidades de corante adsorvidas são significativas neste caso, demonstrando a viabilidade deste sistema para a remoção de cor de efluentes têxteis. Contudo, os melhores resultados foram obtidos com o corante índigo, conforme pode ser observado na **Figura 21**, onde valores muito acima dos comumente citados na literatura para outros adsorventes foram registrados.



**Figura 21:** Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio, para o corante Indigo BR HB-D 150% em soluções sem controle de pH a 25°C.

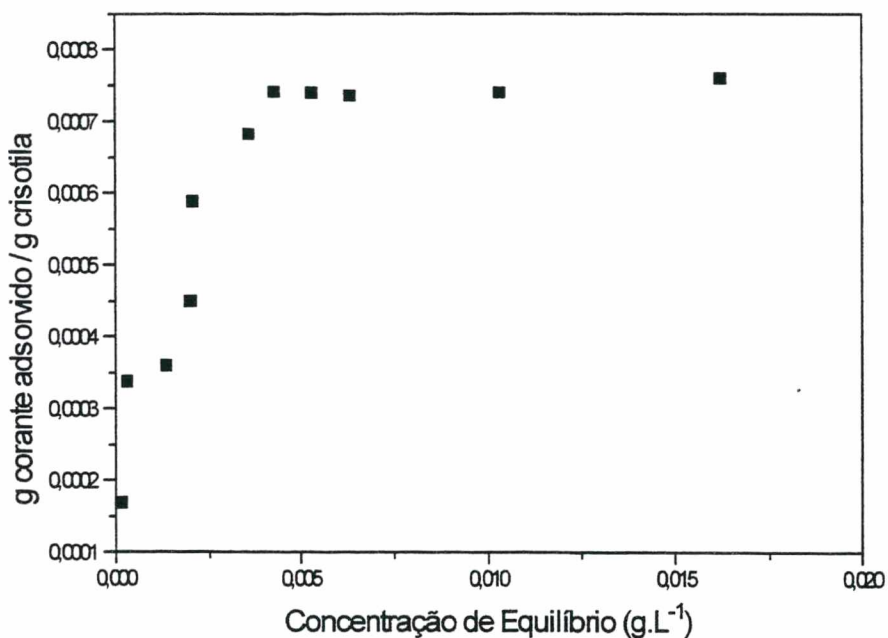
Como as moléculas de corantes indigosóis em soluções aquosas apresentam-se na forma de ânions, a adsorção é favorecida já que a crisotila apresenta potencial zeta positivo entre pH = 3 e 12.

A capacidade de saturação ocorre para aproximadamente 2,0 gramas de corante por grama de crisotila. Desta forma, a 25° C a crisotila consegue adsorver uma quantidade de índigo correspondente ao dobro de sua massa.

Este resultado é bastante significativo e uma vez que empresas que utilizam tingimento com índigo em geral utilizam unicamente esta classe de corantes, é bastante plausível propor a crisotila como adsorvente para remoção de cor de efluentes têxteis contaminados com índigo.

#### 4.4.2 - Influência do pH sobre as isotermas de adsorção

No estudo da influência do pH sobre as isotermas de adsorção foram preparados sistemas tamponados em pH 4,0; 7,0 e 10,0. Estes estudos foram realizados para duas classes de corantes. Para o corante acrílico, cuja adsorção em meio não tamponado não ocorreu, observou-se uma pequena quantidade adsorvida em soluções básicas conforme pode ser observado na **Figura 22**.



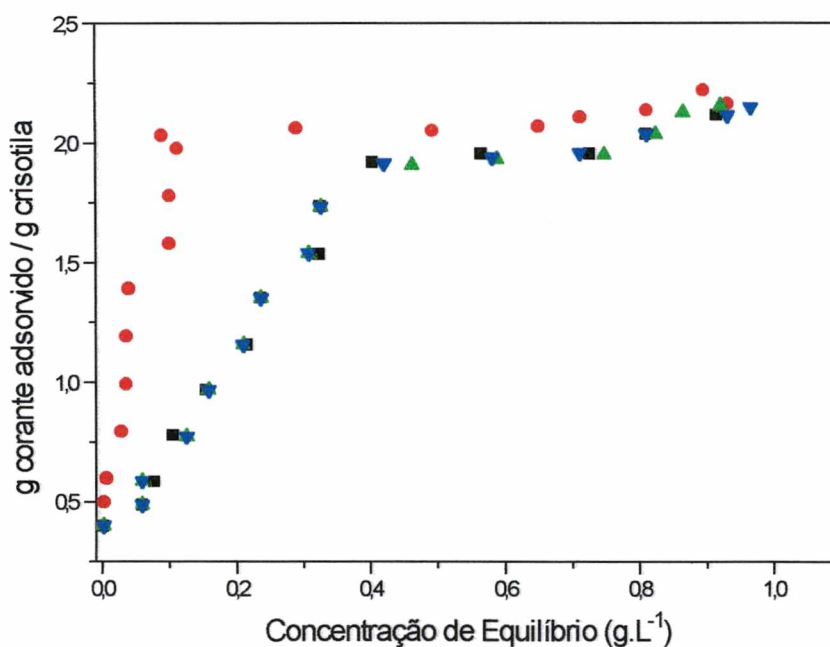
**Figura 22:** Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Verm. Cassacril GRL 400% em soluções com tampão pH = 10,0 e a 25°C.

Ainda que se tenha obtido um comportamento típico de isoterma e com saturação próximo a 0,075 mg de corante por grama de adsorvente, este

baixo valor ratifica a inapropriação do uso da crisotila como adsorvente para corantes utilizados no tingimento de fibras acrílicas.

Para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% não foi possível verificar a influência do pH, uma vez que o próprio corante é comercializado na forma reduzida, em soluções com  $\text{pH} = 10,0$ . Em soluções ácidas e neutras o corante precipita inviabilizando os experimentos.

Já para o corante indigosol foi possível registrar a influência de soluções ácidas, neutras e básicas sobre as isotermas de adsorção, conforme demonstra a **Figura 23**.



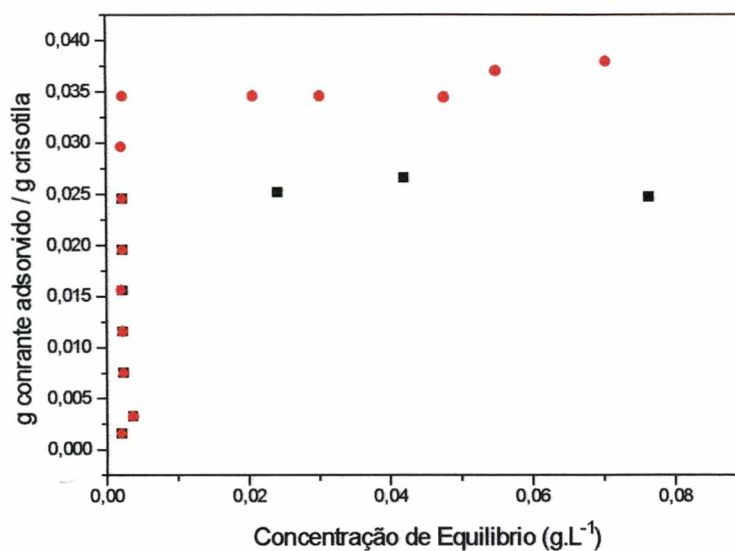
**Figura 23:** Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Indigo BR HB-D 150% em soluções com diferentes valores de pH a 25°C: ■ sem controle de pH, ● pH = 10,0, ▲ pH = 7,0 e ▼ pH = 4,0.

A análise da Figura 12 comprova a baixa influência do pH no processo de adsorção. Em todos os casos, a quantidade adsorvida para saturação da superfície da crisotila foi praticamente a mesma. Em soluções alcalinas (pH = 10,0) a afinidade da crisotila pelo corante é mais acentuada, atingindo-se a saturação em concentrações menores.

#### **4.4.3 - Influência da temperatura no processo de adsorção**

O efeito da temperatura foi avaliado para os corantes Indigo BR HB-D 150% e Preto Diresul RDT VSL 200%. A **Figura 24** apresenta as isotermas obtidas para o corante Preto Diresul a 25 e 40°C em pH natural do meio. Observa-se uma diminuição na quantidade máxima de corante adsorvido, equivalente a aproximadamente 10 mg de corante com aumento da temperatura. Nos processos normais de adsorção física o deslocamento de equilíbrio se dá para a esquerda com o aumento da temperatura, e portanto, a adsorção do corante Preto Diresul pela crisotila deve ocorrer sem reações químicas.

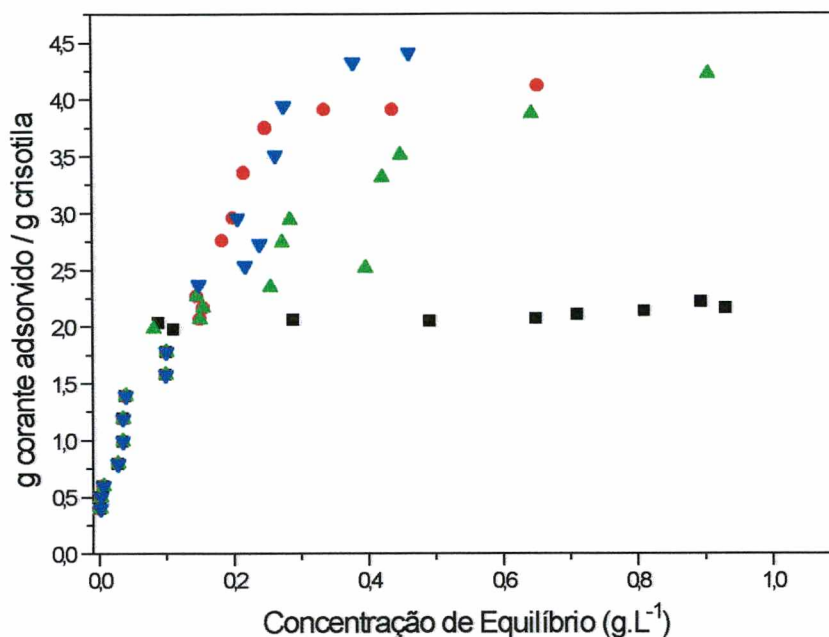




**Figura 24:** Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Preto Diresul RDT VSL 200% a:

● 25°C e ■ 40°C.

Já a **Figura 25** mostra a influência da temperatura sobre a quantidade de corante Azul Indigosol adsorvida pela crisotila.



**Figura 25:** Quantidade (g) de corante adsorvido por grama de crisotila versus a concentração de equilíbrio para o corante Indigo BR HB-D 150% em diferentes temperaturas a pH = 10,0: ■ T = 25°C, ● T = 40°C, ▲ T = 55°C, ▼ T = 70°C.

Os experimentos realizados nas quatro temperaturas demonstram que esta variável influencia positivamente no processo de adsorção do corante Indigosol. A quantidade máxima de corante adsorvida passou de 2500 mg para 4.000 mg quando a temperatura foi de 25°C para 40°C. Em se tratando de efluentes têxteis esse fenômeno é importantíssimo, já que a maioria dos efluentes são altamente alcalino e possuem temperatura maiores que 60°C quando não resfriados.

Acima de 40°C não registraram-se variações significativas nas quantidades máximas adsorvidas. Ressalta-se uma vez mais as quantidades

adsorvidas, ou seja, um grama de crisotila foi capaz de adsorver quatro vezes a sua massa.

Os ajustes foram testados para as equações de Freundlich e Langmuir, sendo que os melhores ajustes foram conseguidos para Langmuir

Um gráfico de  $c/q$  versus  $c$  pode ser construído, e através da reta obtida encontrar os valores de  $K$  e  $N$ . De acordo com a **Equação 6** o coeficiente linear da reta é igual a  $1/KN$ .

O ajuste dos dados de acordo com a equação de Langmuir estão mostrados pelas **Figuras 26 (a-f)**.

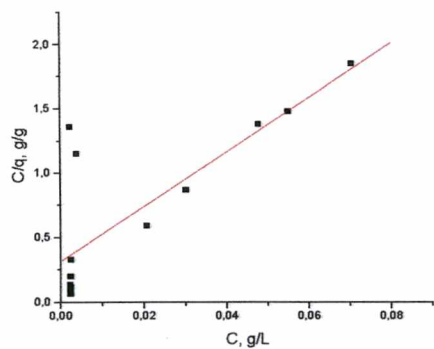
Para esses corantes obteve-se um bom ajuste dos dados experimentais com a equação de Langmuir. Já para os corantes Acrílico em pH 10 e a 25°C e Preto enxofre a 40 °C não se obteve um bom ajuste de dados experimentais.

Os valores de  $K$  (constante de equilíbrio de adsorção) e  $N$  (quantidade máxima de corante adsorvido) encontrados pelo ajuste de acordo com a equação de Langmuir, para os corantes citados nas **Figuras 25**, estão resumidos na **Tabela 18**.

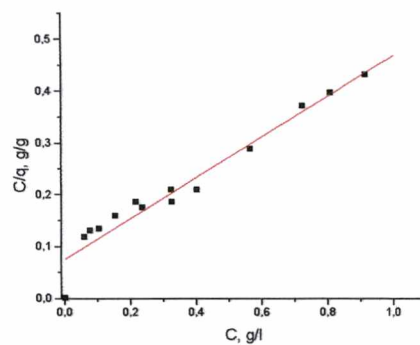
**Tabela 18:** Valores de  $K$  e  $N$  encontrados pelo ajuste das isotermas de acordo com a equação de Langmuir em diferentes temperaturas

Corante	Temperatura °C	$N, \text{mol.g}^{-1}$	$K, \text{L.mol}^{-1}$
Preto Diresul RDT VSL 200%	25	0,0395	1,106
Indigo BR HB-D 150%	25	2,2085	1,010
	40	4,5240	1,017
	55	4,3222	1,020
	70	6,7080	1,035

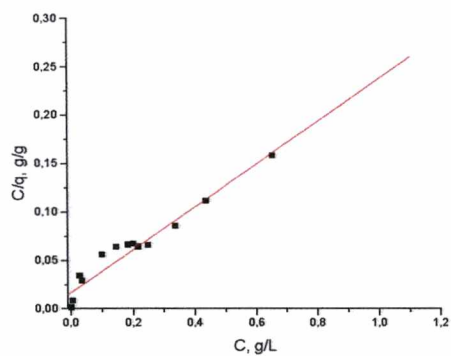
Para o corante azul indigol a quantidade adsorvida aumenta com a elevação da temperatura, e a constante de equilíbrio  $K$  aumentou com o aumento da temperatura característico de um processo endotérmico.



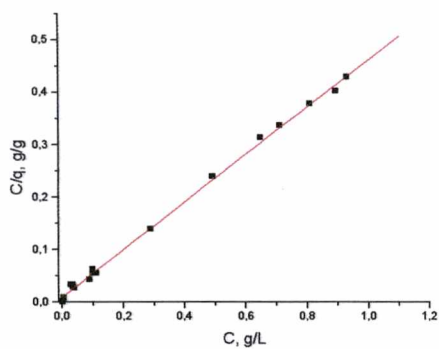
(a)



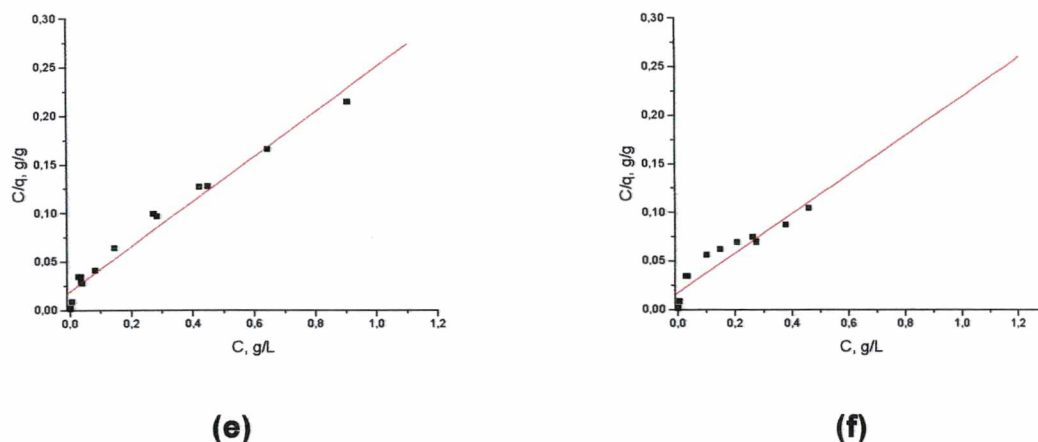
(b)



(c)



(d)



**Figura 26:** Isotermas de adsorção ajustadas de acordo com a equação de Langmuir para: **(a)** Corante Preto Enxofre em pH natural e a 25°C; **(b)** Corante Azul Indigosol em pH natural e a 25°C; **(c)** Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 25°C; **(d)** Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 40°C; **(e)** Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 55°C e **(f)** Corante Azul Indigosol em pH = 10 e a 70°C.

Pela dependência da constante de equilíbrio da adsorção (**K**) com a temperatura absoluta (**T**), de acordo com a relação de van't Hoff<sup>14</sup>, **Equação 10**, foi possível determinar o calor de adsorção,  $\Delta H_{ads}$  para o corante indigosol.

$$d \ln K / dT = \Delta H_{ads}^{\circ} / RT^2 \text{ ou na forma integrada, } \ln K = - \Delta H_{ads}^{\circ} / RT + \text{constante} \quad 10$$

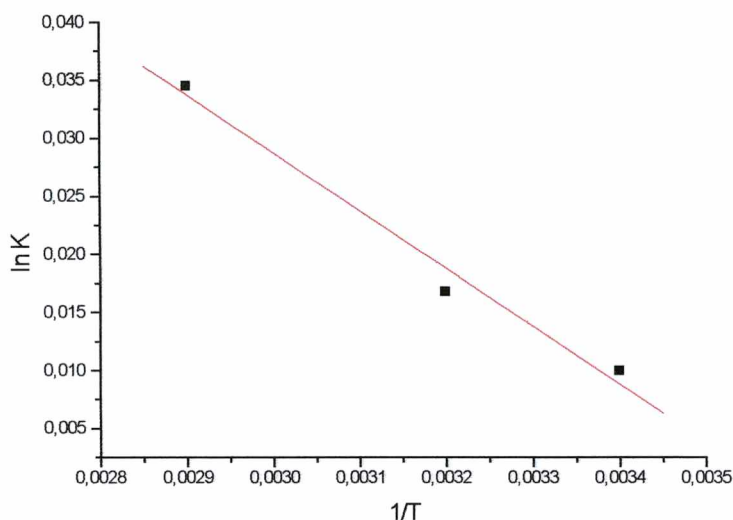
Rearranjando a equação 10, considerando as seguintes relações termodinâmicas;

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S \text{ e } \Delta G_{ads} = -RT \ln K,$$

chega-se a seguinte relação;

$$\ln K = \Delta H^{\circ}_{\text{ads}}/RT + \Delta S^{\circ}_{\text{ads}}/R \quad 12$$

O gráfico de  $\ln k$  versus  $1/T$  é apresentado na **Figura 27** onde o coeficiente angular da reta é igual a  $-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} / R$  e o coeficiente linear é  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}/R$ .



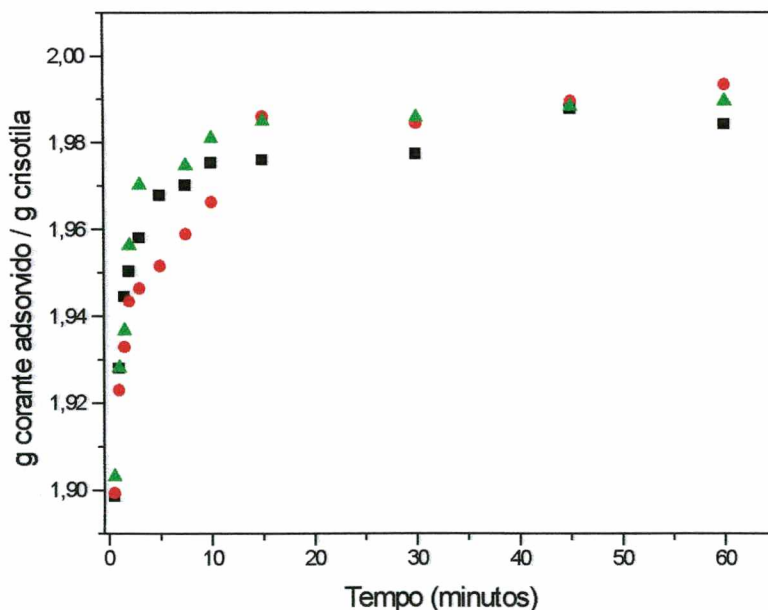
**Figura 27:** Análise das isotermas de acordo com a equação de van't Hoff.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos pela dependência da constante de equilíbrio com a temperatura para a entalpia de adsorção foi de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = +0,414$  kJ/mol e para a entropia de adsorção foi de  $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}} = 1,48$  J/K.

O alto valor de entalpia encontrado sugere uma adsorção química e está de acordo com os valores crescentes para a quantidade de corante adsorvido com o aumento da temperatura.

#### 4.4.4 - Estudo da cinética de adsorção

O tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado pode variar de alguns segundos ou minutos para muitos dias quando se trata de adsorventes porosos. A cinética do processo de adsorção é um fator determinante para implantação destes processos em indústrias, onde processos contínuos são necessários. Como os melhores resultados foram obtidos para a adsorção do corante índigo em crisotila com soluções básicas, este foi o sistema empregado nas investigações cinéticas. Os experimentos foram realizados em sistema de batelada, interrompendo-se o contato adsorvato/adsorvente a cada tempo determinado. A **Figura 28** apresenta os resultados obtidos para uma solução de corante índigo em concentração inicial de  $10,0 \text{ g.L}^{-1}$ .



**Figura 28:** Cinética de adsorção do corante Índigo BR HB-D 150% em diferentes temperaturas: ■ T = 40°C, ● T = 55°C e ▲ T = 70°C

Analisando o gráfico podemos observar que a adsorção em todas as temperaturas ocorre nos primeiros 20 minutos do processo. Após esse tempo o equilíbrio é atingido, não havendo variações na quantidade de corante adsorvido. Observa-se também que a temperatura pouco influencia na cinética de adsorção, tanto no que se refere a afinidade do adsorvente pelo adsorvato, quanto nas quantidades máximas adsorvidas. Os baixos tempos observados para a completa adsorção são importantes indicativos para a utilização da crisotila em processos contínuos.

Os estudos apresentados neste capítulo demonstram o potencial da crisotila como adsorvente para corantes têxteis, principalmente indigosóis. A influência do pH e da temperatura, bem como os estudos cinéticos apresentam resultados favoráveis para aplicação deste material no tratamento de efluentes têxteis para remoção de cor.

A quantidade de corante adsorvido pela crisotila foi pouco influenciado pelo aumento da temperatura, conforme pode ser observado na **Figura 28**.

#### **4.4.5 - Aplicação do processo em efluentes têxteis**

A aplicação da crisotila como adsorvente para efluentes têxteis coletados na estação de tratamento de efluentes comunitário da empresa Anglian Water localizada na cidade de Brusque, SC, foi testada. Cabe ressaltar que estes efluentes procedem de várias indústrias e apresentam corantes de várias classes.

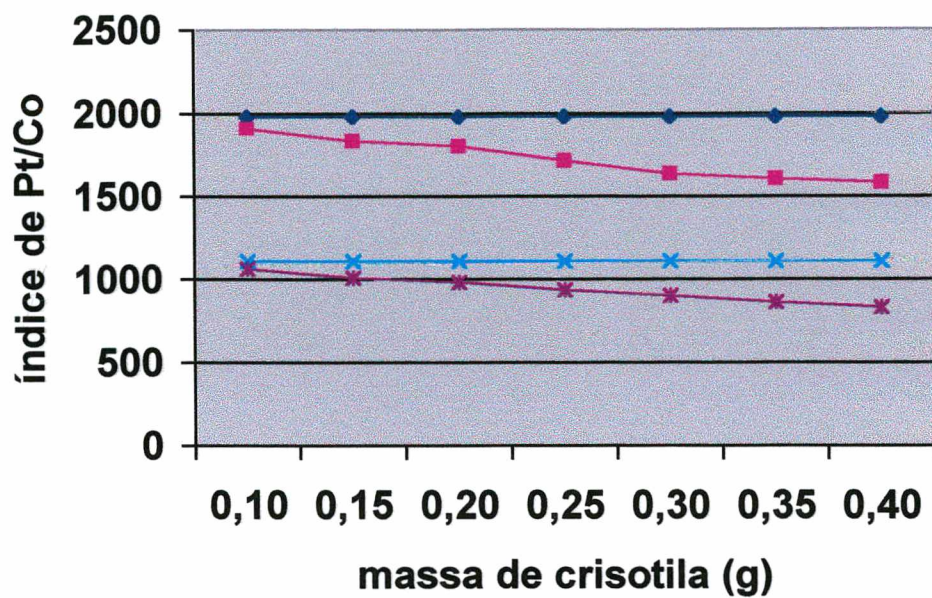
As amostras de efluentes foram coletadas na entrada da estação e na saída, após passar por todas as etapas de tratamentos físico-químico e



biológico. Após o processo de adsorção com crisotila, na qual o efluente foi deixado durante 15 minutos a temperatura ambiente em contato com o adsorvente, as soluções foram analisadas em um Espectrofotômetro DR 2000 da HACH. A **Tabela 19** e a **Figura 29** apresentam os resultados obtidos.

**Tabela 19:** Valores de Pt/Co dos efluentes de entrada e saída da estação de tratamento Anglian Water.

Massa de crisotila (g)	Efluente da entrada da estação (Pt/Co)	Efluente da saída da estação (Pt/Co)
Padrão	1980	1110
0,10	1905	1063
0,15	1831	1008
0,20	1798	981
0,25	1710	936
0,30	1633	903
0,35	1601	861
0,40	1580	832



**Figura 29:** Decaimento do índice Pt/Co dos efluentes de entrada e saída da estação de tratamento de efluentes Anglian Water: ■ água de entrada sem tratamento; ■ água de entrada após tratamento com crisotila; ■ água de saída sem tratamento; ■ água de saída após tratamento com crisotila.

## 5 – CONCLUSÕES

Investigou-se neste trabalho diferentes adsorventes para a eliminação de metais pesados de efluentes industriais e corantes de efluentes têxteis. Os experimentos foram conduzidos de forma a obter as quantidades máximas adsorvidas por grama de suporte sólido, bem como testar a influência de variáveis de processo sobre a adsorção.

Na primeira etapa do estudo testou-se o sistema pirita/xantato como adsorvente de metais pesados. Este sistema não demonstrou eficiência, mesmo quando algumas variáveis como a concentração da solução padrão dos metais, temperatura e pH das soluções foram alteradas. A investigação da crisotila como adsorvente para os mesmos metais também não apresentou bons resultados. Novamente foram realizados experimentos em diferentes condições de temperatura e pH, mas as quantidades adsorvidas ficaram entre 10 e 20% para a maioria dos metais. Portanto, os suportes estudados para metais pesados não são sistemas viáveis para aplicação na remoção destas espécies químicas. No caso da crisotila, as pequenas quantidades do metal adsorvidos podem supor a utilização deste argilo mineral em estudos de pré-concentração. Entretanto, para viabilizar este emprego da crisotila, estudos adicionais serão necessários.

Já para a adsorção de corantes têxteis, ambos adsorventes se mostraram eficientes. Tanto para a pirita não adsorvida, quanto para aquela modificada, as quantidades de corante removidos de soluções diluídas foram apreciáveis.

Nos estudos em que a crisotila foi empregada como adsorvente para remoção de cor, alguns problemas iniciais para os registros das concentrações de equilíbrio foram detectadas. A presença de microfibras de crisotila no sobrenadante interfere bastante nos valores de absorvância, sendo necessário a eliminação das mesmas antes da análise em ultra-violeta. A solução encontrada foi a de realizar uma etapa de centrifugação posterior a filtração em peneira Tyler.

A análise de todos os resultados obtidos são suficientes para indicar a aplicação da crisotila como adsorvente para os corantes indigosóis e enxofre. Já para os corantes empregados no tingimento de fibras acrílicas, a crisotila demonstrou-se incapaz de adsorvê-los. A baixa influência do pH sobre o processo de adsorção dos corantes sobre a crisotila faz com que o adsorvente estudado possa ser empregado diretamente, sem a necessidade prévia de controle do pH.

Pode-se concluir também que a temperatura é um fator importante no processo de adsorção principalmente no caso de indigosóis. Temperaturas superiores a 25° C favorecem a adsorção deste corante e, novamente, estas condições estão de acordo com aquelas encontradas em casos reais. A aplicação da técnica de adsorção para o tratamento de efluentes implica na necessidade de cinéticas de adsorção rápidas, efeito também observado no estudo da crisotila como adsorvente para corante indigosol.

Os corantes sintéticos têxteis representam um grande grupo de substâncias orgânicas, que por suas características produzem efluentes que são facilmente perceptíveis aos olhos da humanidade. As pesquisas que buscam técnicas de tratamentos para eliminação destes tipos de

contaminantes, não vão resolver o problema, e sim minimizar seus impactos no meio ambiente. A melhor maneira de amenizar o problema é investir em equipamentos de produção que permitam otimizar, reduzir e evitar as altas taxas de contaminantes nos efluentes. As grandes empresas fabricantes de corantes a muitos anos buscam obter moléculas de corantes que esgotam 100% do banho de tingimento para as fibras têxteis. Entretanto, atualmente o problema da presença da cor nos efluentes têxteis é uma realidade e a remoção destes uma necessidade latente.

Os estudos aqui relatados apresentam dois novos suportes que poderiam ser empregados para remoção de cor de efluentes têxteis. Tanto a pirita como a crisotila adsorveram quantidades consideráveis de corantes. Em especial, a crisotila apresentou enorme eficiência na adsorção de corante indigosol, e a influência de variáveis como o pH e a temperatura corroboram para a aplicação do sistema em efluentes industriais. Para tal, testes adicionais em sistemas de fluxo contínuo e com condições reais de efluentes serão necessários.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRAHÃO J. ABRÃO. "Características e Sistemas de Tratamento de Águas Residuárias das Industrias Têxteis – Uma Primeira Abordagem", IPT – São Paulo. 09, (1999).
2. BRAILE, P.M, CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais. CETESB, São Paulo, (1993).
3. Poluição Ambiental: O mal do século. Capturado em 28 fev. On Line. Disponível na Internet <http://remirofrancisco.vila.bol.com.br/pag3.html>
4. MASILI, Gustavo S., ESTEVES, Rodrigo J. G. A. Nuclear. Capturado em 2 de Fevereiro de 2001. On Line Disponível na Internet <http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/nuclear/nuclear.htm>
5. MAINIER, Fernando B. Reflexões críticas sobre contaminações industriais no meio ambiente. Capturado em 28 Fev. On Line. Disp. na Internet [http://www.cfch.ufrj.br/jor\\_pesq/Questões/mainier.html](http://www.cfch.ufrj.br/jor_pesq/Questões/mainier.html).
6. PUENTE, Publio, CEGARRA, José, VALLDEPERAS, José. Fundamentos científicos y aplicados de la tintura de materiais textiles. Terrassa: Romargraf S.A., (1981). p. 603.
7. SANIN, uiz B. B., A indústria têxtil e o meio ambiente, Colômbia, volume 1, p. 14-18, junho, (1998).
8. PRG, "A guide for the planing, design and implementation of wastewater treatment plants in the textile industry". Pollution Research Group, Pretória (1983).

9. EPA, Textile Processing Industry. U.S. Environmental Protection Agency, Washington. EPA – 625/778-002 (1978).
10. COOPER S.G., The Textile Industry. Environmental Control and Energy Conservation. Noyes Data Co., Park Ridge, New Jersey (1978).
11. UNEP – United Nations Environment Programme – Technical Report n° 16 “The Textile Industry and the Environment”, (1944).
12. JORDÃO, Claudio P., ALVES Neusa M., PEREIRA José L., BELLATO Carlos R. Adsorção de íons  $Cr^{+2}$  em latossolo vermelho-amarelo húmico. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 5-11, jan./fev. (2000).
13. PENHA, Fábio Garcia. Cinética de adsorção do etil xantato de potássio sobre a pirita, 1997. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, UFSC, (1997).
14. HIEMENZ, P. C. - Principles of Colloid and Surface Chemistry, second edition, Dekker, New York, (1987).
15. URANO, K.; KOICHI, Y; NAKAZAWA, Y. - Equilibria for Adsorption of Organic Compounds on Activated Carbons in Aqueous Solutions. J. Colloid interface Sci., 81 (2), (1991), p. 477-485.
16. HUNTER, J. R. - Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications, Academic Press, (1981).
17. ZOLLINGER, H.: Color Chemistry, 2ª edn., V. C. H., Publishers, New York, (1971).
18. CLARKE, E. A. e Anliker, R.: Organic Dyes and Pigments; Hutzinger (Ed.) in Handbook of Environmental Chemistry, Vol 3A, Springer, Berlin.
19. WEBER, E. J. e Stickney, V. C.; Water Res. (1993), 27,63.

20. RATHI, A.K.A., PURANIK, S.A., Treatment of wastewater poliuants from direct dyes. American Dystuff Reporter. p. 42-50, july/august (1999).
21. LAIDLER, K. J. - Chemical Kinetics, second edition, Mac Graw-Hill, (1965).
22. BAIRD, Colin. - Environmental Chemistry. 2. Ed. New York: W. H. Freeman and Company, (1998). 628 p.
23. ADAMSON, <sup>a</sup> W. - Phisycal Chemistry of Surfaces. A wiley-Interscience Publication, fifth edition, Califórnia, (1990).
24. RORRER, Gregory L., WAY, j. Douglas. Síntese de poros magnéticos em cristais de quitosana para remoção de ions cádmium de efluentes. American Chemical Society, v. 32, n. 9, p. 2170-2178, (1993).
25. YANG, Tony C., ZALL, Robert R. Adsorção de metais por polímeros naturais gerados por alimentos marinhos processando os resíduos.. American Chemical Society, v. 23, n. 1, p. 168-172, (1984).
26. VALENTINI, Antoninho, LARANJEIRA, Mauro C. M., FIORI, Simoni, FÁVERE, Valfredo T. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - álcool polivinílico. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 12-15, jan./fev. (2000).
27. FORNASIERO, D.; EIJT, J. ; RALSTON, J. – An eletrokinetic study of pyrite oxidation. Colloids Surfaces, 62 (1992), p. 63-73.
28. DEER, W. A.; ZUSSMAN, J. – Na Introduction to the Rock Forming Minerals. Longman, v. 5, London, (1967).
29. DANA, E. S. – Dana´s Textboock of Mineralogy, fourth edition, john Wiley & Sons, New York, (1966).
30. RODRIGUES J.A.R., Moran P.J.S., Joekes I., Sorrilha A.E.P.M., Zuchetti R.A.M., Oliveira A.P. e Oliveira G.; “Chrysotile a Versatile Support for



Inorganics Reagents and Yeast”, International Symposium Supported reagent chemistry, the Royal Society of Chemistry, July, (1991).

31. ABRAHANT, E. N., Dyes and their intermediates; Edward Arnold Ltda, London, (1977).
32. VENKATARAMAN, K., The chemistry of syntetic dyes. The reactive dyes, Academic Press. New York, vol III (1970), vol. II (1974).
33. Associação Brasileira do Amianto Crisotila – ABRA. Endereço Eletrônico: <http://www.abra-amianto.org.br/inftecnicas/inf001.htm>
34. <http://pcserver.iqm.unicamp.br/~ines/catalise.htm>
35. WENDHAUSEN R., P.J.S. Moran, I. Joeques e J.A.R. Rodrigues. "Continuous Process for Large-Scale Preparation of Chiral Alcohols with Baker's Yeast Immobilized on Chrysotile Fibers" Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Campinas, SP. (1998).
36. PARIZOTTO JR., O. Crisotilas Brasileiras: Caracterização dos Sítios Superficiais por Cromatografia Inversa, Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia no Infravermelho. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP; 8. (1995).
37. SOUZA SANTOS P.; Tecnologia de Argilas-Aplicada às Argilas Brasileiras, Volume 1, 742, Editora Edgard Blucher, São Paulo, (1975).
38. GIRODO A.C. e Paixão J.E.; “Amianto”, Publicação Especial do Departamento Nacional de Proteção Mineral, I Anuário Mineral Brasileiro, Rio de Janeiro, (1972).
39. COMERLATO M.H.; “Obtenção e Caracterização de Filtros de Profundidade de Crisotilas Brasileiras”, Tese de Mestrado, Instituto de Química-Unicamp, (1989).

40. ZUCCHETTI R.A.M., "Crisotila Brasileira como Suporte de Catalisadores. Aplicação na Oxidação de Álcoois com Radiação de Microondas", Tese de Doutorado, Instituto de Química-Unicamp (1994).
41. CARVALHO S.J.; "Novos Suportes para Catalisadores Ziegler-Natta", Tese de Doutorado, Instituto de Química-Unicamp, (1992).
42. GIONGO C.V.T. e Joekes I.; "Avaliação da Crisotila como Suporte para  $TiO_2$  em Reação de Fotodegradação de Dodecibenzeno Sulfonato de Sódio"; 11º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, (1994).
43. GUARATINI Claudia C.I., ZANONIMaria Valnice B. Corantes têxteis. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, jan./fev. (2000).
44. POPENGA, Luiz. Estudo de adsorção de corantes têxteis sobre crisotila, 2000. 71 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Química) - Departamento de Química, FURB, (2000).
45. VOGEL, A. I. – Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry. Longman Scientific & Technical, Fifth edition, New York, (1989).
46. MORITA Tokio e Assumpção Rosely M. Y. "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes" 2ed. 274, (1987).