

A estrutura proteica da pele curtida ao crómio está estabilizada, principalmente através da formação dos complexos de coordenação entre o crómio e as fibras de colagénio, reticulando, sem provocar alterações na estrutura natural dessas fibras e conferindo-lhe propriedades específicas. Os complexos de coordenação crómio-colagénio, são, inicialmente compostos iónicos, formados por substituição do ligante presente no complexo de crómio pelos grupos carboxilo livres da estrutura molecular do colagénio, de modo a preencher as lacunas entre as cadeias do colagénio na estrutura da pele, contudo parece certo que a ação química principal de curtume ocorre por meio de complexos de coordenação ou de ligações covalentes (Heidemann, 1993). Em meio ácido, as fibras de colagénio curtidas contêm como grupos reativos as cargas catiónicas ( $-\text{NH}_3^+$ ) e o núcleo do crómio (com caráter positivo), ambos capazes de estabelecer interações com os corantes aniónicos, permitindo a sua fixação na pele. Contudo, é necessário ter em conta a afinidade entre o corante e as fibras de colagénio.

Os corantes têm uma composição química variada, podendo ser definidos genericamente como substâncias orgânicas naturais ou sintéticas, solúveis em meio ácido, básico ou neutro. Os tipos de corantes usados no tingimento da pele em *wet-blue* são corantes ácidos, corantes diretos, corantes de complexo metálico e corantes reativos (Gaião & Crispim, 2013).

Corantes diferentes têm formas e pesos moleculares diferentes, assim como diferentes densidades de carga, por isso, têm diferente afinidade para o substrato (fibra). A pele curtida difere de outros substratos, o que torna o seu tingimento uniforme mais difícil devido à sua estrutura tridimensional. As pequenas moléculas de corante têm, em geral, pouca afinidade com a pele em *wet-blue* e, por isso, costumam penetrar mais na sua estrutura. Enquanto que as moléculas de corante de maiores dimensões, como têm maior afinidade, reagem e fixam-se mais facilmente na superfície da pele. A solubilidade do corante depende da sua estrutura química e o pH do meio influencia a sua afinidade com a pele em *wet-blue*. Corantes que possuem uma estrutura química que os torna solúveis a pH ácido apresentam pouca afinidade com a pele em *wet-blue*, pois a boa solubilidade faz com que tenham maior afinidade à água do que à pele. Portanto, uma elevada hidrofília do corante confere-lhe pouca afinidade com a pele em *wet-blue* (Gaião & Crispim, 2013).

Na Indústria de Curtumes, o processo de tingimento convencional é realizado com corantes ácidos, que possuem caráter aniónico, e termina normalmente com a acidificação do banho com o objetivo de fixar o corante à pele. Os corantes ácidos são solúveis em meio básico (relativamente ao P. I.), possuem grupos sulfonatos e, portanto, estão carregados negativamente. A acidificação do banho permite aumentar o número de cargas catiónicas ( $-\text{NH}_3^+$ ) na estrutura da pele que interagem com as cargas aniónicas ( $-\text{SO}_3^-$ ) do corante

obtendo-se uma fixação por atrações electrostáticas ou ligações iónicas (Gaião & Crispim, 2013). Nesta acidificação é normal usar-se um ácido orgânico fraco, sendo o mais utilizado o ácido fórmico devido às suas características químicas. Neste processo de tingimento é muito comum adicionar-se, em conjunto com o corante, um agente dispersante, por exemplo à base de ácido naftalenosulfónico. Este agente dispersante tem como função adicionar iões sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ) ao corante, melhorando a sua solubilidade e auxiliando-o na difusão para o interior da estrutura fibrosa da pele, permitindo assim uma distribuição mais uniforme do corante antes de se promover as condições para a sua fixação com a adição do ácido fórmico (Gaião & Crispim, 2013).

Os principais fatores que controlam o processo de tingimento são a localização física do corante na posição desejada dentro da estrutura da pele e o controlo químico das condições para que se consiga uma penetração e fixação razoáveis desse corante na pele. Daí, ser essencial controlar nas fases de atravessamento e fixação do corante as seguintes condições operatórias: ação mecânica, associada à relação de banho e à velocidade de agitação do banho; temperatura; pH do banho; adição de produtos auxiliares de tingimento (Gaião & Crispim, 2013).

Geralmente, o processo de tingimento da pele em *wet-blue* tem uma duração que varia entre 45 a 180 minutos (Silva N. , 2009).

Para intensificar ou alterar as cores da pele realiza-se a remonta. A intensificação da cor da pele, efetuada na remonta, consiste em fazer com que uma maior quantidade de corante se fixe na sua superfície (Gaião & Crispim, 2013).

## **2.5 Legislação aplicável à deposição de resíduos sólidos e à descarga de efluentes líquidos para o Setor dos Curtumes**

As regras para a gestão dos resíduos sólidos provenientes da Indústria dos Curtumes em Alcanena estão estabelecidas no Decreto-Lei n.º 73/2011, que introduziu alterações ao Decreto-Lei n.º 178/2006, e no Regulamento do Sistema de Recolha e Tratamento dos Resíduos Industriais do Concelho de Alcanena (2002). Na Tabela 2 encontra-se a classificação dos resíduos sólidos resultantes do processo industrial de curtume ao crómio segundo a Lista Europeia dos Resíduos (códigos LER) e de acordo com o que consta na Portaria n.º 209/2004, de 3 de março. Os efluentes líquidos resultantes deste processo industrial têm os códigos LER apresentados na Tabela 3, conforme o referido nessa Portaria.

**Tabela 2** – Classificação dos resíduos sólidos resultantes do processo industrial de curtume ao crómio de acordo com os códigos LER apresentados na Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.

<b>Código LER</b>	<b>Resíduos sólidos</b>	<b>Resíduos sólidos gerados</b>	<b>Destino</b>
<b>04 01 01</b>	Resíduos das operações de descarna e divisão em tripa.	Carnaças em tripa	Aterro ou possível aproveitamento.
		Aparas em tripa	
		Crutes em tripa	
<b>04 01 02</b>	Resíduos da operação de calagem.	Pelo e lã	
<b>04 01 08</b>	Resíduos de pele curtida (aparas azuis, surragem, poeiras) contendo crómio.	Raspas azuis (ou raspas <i>wet-blue</i> )	Aterro ou possível aproveitamento.
		Recortes/Aparas	Aterro.
		Pó da lixa	Aterro ou incineração ou possível aproveitamento
<b>04 01 09</b>	Resíduos da confecção e acabamentos.	Resíduos do acabamento	
<b>04 01 99</b>	Outros resíduos não anteriormente especificados.	Sal “desagregado” sujo	Armazenado ou descarregado
<b>04 01 99 e 02 02 02</b>	Outros resíduos não anteriormente especificados.	Recortes de pele em bruto	Aterro ou possível aproveitamento

**Tabela 3** – Classificação dos efluentes líquidos resultantes do processo industrial de curtume ao crómio de acordo com os códigos LER apresentados na Portaria n.º 209/2004, de 3 de março.

<b>Código LER</b>	<b>Efluente Líquido</b>	<b>Operação que o gera</b>	<b>Destino</b>
<b>04 01 04</b>	Licores de curtimenta contendo crómio.	Curtume e recurtume com crómio.	SIRECRO para valorização do crómio.
<b>04 01 05</b>	Licores de curtimenta sem crómio.	Operação de Ribeira. Curtume e recurtume.	ETAR para tratamento.
<b>04 01 06</b>	Lamas com crómio.	Tratamento de efluentes das fases de Curtume e Pós-curtume ou dos efluentes globais.	Aterro.
<b>04 01 07</b>	Lamas sem crómio.	Tratamento de efluentes da fase de Ribeira.	
<b>04 01 03(*)</b>	Resíduos de desengorduramento contendo solventes sem fase aquosa.	Desengorduramento (peles de suínos e ovinos).	Recuperação ou ETAR.

(\*) Resíduos considerados perigosos, na aceção da alínea b) do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de setembro.

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto, é a legislação aplicável às descargas de águas residuais industriais. Por se considerar que as águas residuais brutas provenientes do setor dos curtumes têm grande significado do ponto de vista de impacte ambiental, sobretudo pela grande carga orgânica e presença de substâncias tóxicas, o Regulamento do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena (2007) estabelece normas de descarga de águas

residuais aplicáveis aos estabelecimentos industriais do concelho que curtem todos os tipos de pele ou que trabalhem *wet-blue*. No caso específico das descargas de águas residuais industriais destas empresas do concelho de Alcanena aplica-se o disposto no Art.º 6 do dito Regulamento, e no que se refere aos parâmetros de descarga SST, CQO, Cloretos, Sulfuretos, Sulfatos, Crómio Total, Gorduras e Detergentes aplicam-se os valores constantes no Anexo I desse Regulamento. Atendendo ao disposto nestes documentos, os valores dos parâmetros de descarga das águas residuais do setor dos curtumes podem ser consultados na Tabela 4.

**Tabela 4** – Valores dos parâmetros de descarga das águas residuais do setor dos curtumes (em g.m<sup>-3</sup>), aplicáveis no Concelho de Alcanena.

Parâmetros	Valores Máximos Admissíveis <sup>(4)</sup> e Pontuais (Quadro A do Anexo I do Reg. Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena)					Valores Máximos Admissíveis <sup>(1)</sup> e <sup>(3)</sup> (Anexo XVIII do D.L. n.º 236/98, de 1 de agosto)
	CL1	CL2	CL3	CL4	CL5	
SST	3000	3000	1500	A definir caso a caso.	940	-----
CQO	5000	5000	3500		1145	-----
Cloretos	4500	4500	300		-----	-----
Sulfuretos	30	30	7,5		-----	-----
Sulfatos	2000	2000	1000		-----	-----
Crómio Total	90	12	60		-----	-----
Gorduras	50	50	-----		-----	-----
Detergentes	2	2	2	2	-----	-----
CBO <sub>5</sub> , 20° C	-----	-----	-----	-----	-----	150,0
pH (Escala Sorensen)	-----	-----	-----	-----	-----	<sup>(2)</sup> 6 – 9
Cor	-----	-----	-----	-----	-----	Não visível na diluição 1:20

<sup>(1)</sup> VMA – Valor Máximo Admissível entendido como média mensal, definida como média aritmética das médias diárias referentes aos dias de laboração de um mês.

<sup>(2)</sup> O valor médio diário poderá, no máximo, estar compreendido no intervalo 5-10.

<sup>(3)</sup> O valor médio diário determinado com base numa amostra representativa da água residual descarregada durante um período de 24 horas não poderá exceder o quádruplo do valor médio mensal. A amostra num período de 24 horas deverá ser composta tendo em atenção o regime de descarga das águas residuais produzidas.

<sup>(4)</sup> VMA – Valor Máximo Admissível, entendido como valor médio diário determinado com base numa amostra representativa de água residual, descarregada no período laboral.

# ***Tratamento dos Resíduos Sólidos e Efluentes Líquidos produzidos na Indústria de Curtumes***

---

## **3.1 Principais impactes ambientais causados pela Indústria de Curtumes**

No processo de curtume, as operações realizadas na fase de ribeira são as que proporcionam a maior carga poluidora, gerando grandes quantidades de resíduos sólidos e efluentes líquidos.

Os resíduos sólidos produzidos na Indústria de Curtumes e de processamento da pele acabada incluem: resíduos não curtidos como recortes de pele em bruto, pelo e lã, carnaças em tripa, aparas de pele em tripa e *crutes* em tripa; resíduos sólidos curtidos, constituídos por resíduos sólidos do curtume vegetal e do curtume ao crómio, nestes últimos estão integradas as raspas *wet-blue*, os recortes, o pó da lixa e os resíduos do acabamento; e, por fim as lamas geradas nas estações de tratamento ( (Silva N. , 2009); (Ananias & Pacca, 2009)).

Nesta indústria consomem-se elevadas quantidades de água, pois as operações a que as peles são submetidas são quase todas realizadas em fase aquosa. Usa-se a água como solvente para a adição dos reagentes e produtos químicos e ainda nas várias lavagens efetuadas ao longo do processo, podendo chegar a usar-se 35/40 litros de água por kg de pele produzida (Morais L. C., 2005). Por isso, o processo industrial de curtume gera efluentes líquidos com elevados níveis de carga orgânica, sólidos em suspensão e várias substâncias tóxicas. As principais características dos efluentes líquidos gerados no processo de curtume ao crómio são: presença de crómio potencialmente tóxico; pH elevado; presença de cal e sulfuretos livres; grande quantidade de matéria orgânica; elevado teor de sólidos em suspensão (pelos, fibras e outros); dureza das águas de lavagem; elevada salinidade (SST) (Ananias & Pacca, 2009).

São gerados gases e vapores dos banhos que saem dos *foulons*, sobretudo quando estes são abertos para retirar a carga. Nestas unidades, um problema grave de poluição atmosférica é a formação de odores, devida à decomposição da matéria orgânica presente nos resíduos e efluentes, e à emissão de gases de efeito estufa provenientes dos aterros de deposição final (Ananias & Pacca, 2009).

A Indústria de Curtumes levanta imensos problemas de poluição, apresentando um grande

impacte ambiental devido não só à diversidade de resíduos e efluentes produzidos (resíduos sólidos, águas residuais e emissões gasosas) e inerente à sua toxicidade, mas também provocado pelas quantidades significativas de efluentes líquidos, muito concentrados e com uma grande variedade de poluentes, e pela acumulação de grandes quantidades de resíduos sólidos (Morais L. C., 2005). Na Tabela 5 são apresentados os principais poluentes e potenciais impactes ambientais de cada fase da Indústria de Curtumes.

Outros aspetos ambientais a ter em conta são: o significativo consumo de alguns reagentes e produtos químicos; o ruído e as vibrações produzidas por determinados equipamentos, dependendo da sua função, idade e estado de conservação e de manutenção; e, o considerável consumo de energia que é requerido por este tipo de indústria (Silva N. , 2009).

**Tabela 5** – Principais poluentes (Silva N. , 2009) e respetivos potenciais impactes ambientais de cada fase da Indústria de Curtumes.

<b>Fases</b>	<b>Aspetos Ambientais: Poluentes</b>		<b>Potenciais Impactes Ambientais</b>
<b>Conservação e Armazenamento de Peles em bruto</b>	Emissões Gasosas	NH <sub>3</sub> e COVs	Contaminação do ar ao nível local e exposição a gases perigosos; Poluição fotoquímica e efeito de estufa; Odor desagradável
	Efluentes Líquidos	Líquidos eliminados pelas peles com pequenos restos de animais e sal	Alteração da qualidade das águas superficiais, devido a contaminação; Perturbações na ETAR local
	Resíduos Sólidos	Restos de animais (retalhos cabelo) e sal (cloreto de sódio)	Impactes ambientais associados à deposição em aterro: Alteração do uso e potencial contaminação do solo e das águas subterrâneas; Impacte visual
<b>Ribeira</b>	Emissões Gasosas	H <sub>2</sub> S (em determinadas condições), NH <sub>3</sub> e COVs	Contaminação do ar ao nível local e exposição a gases perigosos; Poluição fotoquímica e efeito de estufa; Odor desagradável
	Efluentes Líquidos	Excrementos de animais; Soro de sangue; Proteínas solúveis; Produtos tensoativos e humectantes; Cloreto de sódio; Carbonato ou hidróxido de sódio; Bactérias; Fungicidas; Conservantes; Sulfuretos e sulfidatos de sódio; Proteínas; Hidróxidos (de cálcio, regra geral)	Alteração da qualidade das águas superficiais, devido a contaminação; Perturbações na ETAR local

Fases	Aspetos Ambientais: Poluentes		Potenciais Impactes Ambientais
	Resíduos Sólidos	Restos de pelo e lã, não dissolvidos; Gorduras; Pelo; Lã; Carnaças em tripa; Aparas em tripa; <i>Crutes</i> em tripa	Impactes ambientais associados à deposição em aterro: Alteração do uso e potencial contaminação do solo e das águas subterrâneas; Impacte visual
<b>Curtume</b>	Efluentes Líquidos	Sulfuretos (de sódio, principalmente); Sais de cálcio solúveis; Enzimas; Azoto amoniacal; Cloreto de sódio; Ácidos orgânicos (ácido fórmico, regra geral); Ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico, regra geral); Licores esgotados contendo crómio ou taninos; Cloreto e sulfato de sódio, em geral; Sais de crómio ou taninos; Carbonatos e/ou bicarbonatos de sódio; Fibras de pele curtidas em suspensão; Gorduras emulsionadas	Alteração da qualidade das águas superficiais, devido a contaminação; Perturbações na ETAR local
<b>Recurtume e Acabamento</b>	Emissões Gasosas	COVs	Poluição fotoquímica e efeito de estufa; Odor desagradável
	Efluentes Líquidos	Sais neutros; Sintéticos neutralizantes; Sais de crómio ou taninos; Partículas de crómio em suspensão; Taninos; Corantes; Aldeídos; Resinas acrílicas; Gorduras; Emulsionantes; Ácido fórmico; outros produtos específicos.	Alteração da qualidade das águas superficiais, devido a contaminação; Perturbações na ETAR local
	Resíduos Sólidos	<i>Raspas</i> e retalhos em <i>wet-blue</i> (raspas azuis e recortes) ou em <i>wet-white</i> ; Pó de lixa; Aparas em <i>crust</i> ; Aparas pele acabada (resíduos do acabamento); resíduos de tintas, resinas, etc.	Impactes ambientais associados à deposição em aterro: Alteração do uso e potencial contaminação do solo e das águas subterrâneas; Impacte visual

As principais formas de reduzir o impacte ambiental desta indústria (Silva N. , 2009) são:

- Reduzir o volume de águas residuais: minimizando o consumo de água, reduzindo o número de lavagens, utilizando razões de banho mais reduzidas;
- Otimizar o uso e a reutilização dos banhos;
- Promover a eficiência do consumo dos reagentes e produtos químicos, limitando a sua descarga, através da reutilização dos banhos e de processos de elevada exaustão;
- Selecionar os reagentes e produtos químicos que conduzam ao menor impacte ambiental, dentro da gama disponível e aplicável ao processo;
- Instalar equipamentos mais eficientes, que promovam uma mistura mais eficaz, maior reatividade, melhor aproveitamento da matéria-prima, menos perdas e menos emissões;

- Manter os equipamentos em perfeita operação, efetuando a sua manutenção preventiva;
- Integrar no processo de fabrico mecanismos de gestão que permitam reduzir os acidentes, descargas acidentais e avarias nos equipamentos.

## **3.2 Estado de Arte**

Apresenta-se de seguida uma breve descrição dos processos de tratamento, minimização e aproveitamento dos resíduos sólidos e efluentes líquidos produzidos na Indústria de Curtumes.

### **3.2.1 Processos de tratamento e/ou aproveitamento dos resíduos sólidos da Indústria de Curtumes**

Produz-se uma quantidade apreciável de resíduos sólidos numa Indústria de Curtumes. Alguns destes resíduos resultam da seleção efetuada na fase final do processo produtivo para remover os pedaços de pele acabada que não possuem a qualidade desejada para comercialização. Outra parte tem origem na fase inicial e em algumas operações mecânicas realizadas ao longo do processo produtivo. Contudo, quanto mais cedo forem removidos alguns desses resíduos, menor será o consumo de água e produtos químicos e mais fácil será o seu tratamento e possível aproveitamento. Estes resíduos têm de ser manuseados e armazenados de forma a evitar lixiviação, formação de odores e emissões atmosféricas, sendo as entidades produtoras obrigadas por lei a enviá-los para destinos ambientalmente adequados e controlados (Silva N. , 2009). Sempre que possível deve proceder-se à redução, eliminação ou diminuição da formação de resíduos no processo, bem como à sua reutilização e reciclagem.

Atualmente, existem várias possibilidades de aproveitamento dos resíduos sólidos provenientes da Indústria de Curtumes (Tabela 6).

Os resíduos sólidos das empresas de curtumes do concelho de Alcanena (após separação, seleção e considerando as possibilidades de aproveitamento citadas na Tabela 6) têm normalmente como destino final a deposição no Aterro de Resíduos Sólidos Industriais deste concelho (específico para a Indústria de Curtumes).

**Tabela 6** – Possibilidades de aproveitamento e destino final dos resíduos sólidos provenientes do processo produtivo da Indústria de Curtumes (Silva N. , 2009).

<b>Resíduos sólidos</b>	<b>Aproveitamento / Destinos possíveis</b>
Camada retirada na divisão, após caleiro/depilação (raspas).	Produção de pele acabada de segunda linha (em uso, em Portugal).
Resíduos curtidos em geral – pós de rebaixamento e lixagem, aparas, etc.	Produção de placas ou quadros de fibras de pele curtida aglomerados ou prensados (paredes divisórias, isolante térmico e acústico).
Pó e farelo do rebaixamento.	Solas e palmilhas para calçados (em uso, mas não em Portugal).
Aparas / pedaços de pele curtida, pós de rebaixamento e lixagem prensada.	Pequenos artigos de pele curtida (couro) (em uso, em Portugal).
Pó de lixagem.	Fabrico de papelão / Carga para indústria de cimento.
Pelos.	Material de enchimento / Mantas filtrantes / Pincéis.
Aparas frescas, salgadas, caleadas, após caleiro, camadas retiradas da divisão (raspas) e carnaças.	Gelatina e/ou cola (em uso, mas não em Portugal).
Camadas retiradas da divisão, após caleiro (raspas).	Revestimento de enchidos / salsichas.
Aparas frescas e carnaças.	Recuperação de gordura (em uso, em Portugal) / Recuperação energética
Pelos, aparas frescas e caleadas, carnaças, camadas retiradas da divisão (raspas) e material curtido (aparas curtidas e pós de rebaixamento).	Proteína hidrolisada (para uso por terceiros ou para reciclo interno – “enchimento” da pele curtida, no recurtume – dependendo do resíduo e do processo de obtenção).
Aparas e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro.	Colagénio.
Aparas e camadas retiradas da divisão (raspas), após caleiro.	“Dog-toys” / Alimentos para animais de estimação.
Lodos / precipitados / filtrados com alto teor de crómio, pó de rebaixamento, aparas curtidas.	Crómio para curtume / recurtume.
Carnaças (pré-descarme e descarme), raspas (verdes, caleadas), gorduras e óleos, material de gradeamento dos efluentes.	Compostagem ou digestão anaeróbia.
Gorduras, misturas de solventes orgânicos não halogenados e óleos.	Tratamento térmico (aproveitamento energético de resíduos).
Sobras de tintas e solventes.	Novas formulações de tintas para acabamento da pele curtida.

### **3.2.2 Processos de tratamento dos efluentes líquidos da Indústria de Curtumes**

Atualmente, o tratamento dos efluentes líquidos consiste na separação dos efluentes por tipo,

retirando o material sólido de maior dimensão e numa sequência de processos químicos e biológicos utilizados com a finalidade de aumentar a reutilização da água no processo produtivo e de adequar a descarga dos resíduos finais (sólidos e líquidos) aos parâmetros estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Estes procedimentos são utilizados pela maioria das empresas de curtumes e, se bem usados e monitorizados, consegue-se uma efetiva adequação dos parâmetros dos efluentes à legislação em vigor. Mas ainda existe o problema da disposição final das lamas das ETAR's, as quais, com as restrições das normas ambientais, são um problema na gestão ambiental desta indústria, sendo atualmente colocadas em aterro.

No concelho de Alcanena, de modo geral, as unidades industriais de curtumes juntam todas as águas residuais resultantes do processo de fabrico para melhorar a qualidade do efluente, devido às reações de neutralização, precipitação e outras que ocorrem entre as águas residuais provenientes das várias etapas do processo. Por vezes, é necessário construir-se nas empresas uma unidade de pré-tratamento de efluentes industriais (UPI), porque os efluentes que produzem não têm qualidade aceitável para tratamento na ETAR de Alcanena. Outras razões para essa decisão são o tratamento dos efluentes para reutilizar essa água tratada, com determinadas características, no processo produtivo ou para outras aplicações, como a rega e lavagens do solo. O tratamento dos efluentes numa ETAR baseia-se em processos de tratamentos físico-químicos e biológicos, com: remoção de sólidos; homogeneização e/ou neutralização, usando agitadores mecânicos e garantindo que o fluxo de efluente é constante e que a sua composição tem poucas flutuações; coagulação e floculação químicas, através da adição de sais de ferro ( $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) ou alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ); decantação e/ou flotação; filtração; tratamento biológico (com arejamento e lamas ativadas), para redução dos valores de CQO e de CBO, seguido de remoção dos sulfuretos e da homogeneização dos efluentes através de tamisação (Silva N. , 2009). Em alguns casos, as empresas aplicam a tecnologia de membranas, porque é útil na reutilização direta de banhos no seu processo produtivo, reduzindo a quantidade de efluentes líquidos gerados e o consumo de reagentes.

Contudo, a maioria das empresas de curtumes do concelho de Alcanena recorre à ETAR de Alcanena para tratar os seus efluentes após descarga no coletor municipal, a qual também efetua o tratamento dos efluentes domésticos. Esta ETAR é constituída por: gradagem e tamisagem, para remoção de sólidos; desarenação e desengorduramento; dois tanques de equalização e homogeneização para tratamento de águas residuais industriais, com capacidade para 5000 m<sup>3</sup> (cada), que permitem a oxidação dos sulfuretos existentes nas águas e a redução da carga orgânica; tratamento químico; tratamento biológico, com arejamento e lamas ativadas; decantação para remoção de partículas; espessamento, desidratação e estabilização

de lamas. As unidades industriais de curtumes desta região fazem a recuperação do crómio contido nos banhos residuais da operação de curtume ao crómio na unidade SIRECRO, propriedade da AUSTRAL. Esta unidade permite a recuperação de grandes quantidades de crómio que, de outra forma, iriam aumentar a carga poluente afluyente aos tratamentos físico-químicos e biológicos da ETAR de Alcanena, e por conseguinte, das lamas geradas. O processo de recuperação do crómio consiste na precipitação do crómio trivalente sob a forma de hidróxido de crómio, prensagem, dissolução com ácido sulfúrico e nova prensagem, obtendo-se como produto final o sulfato básico de crómio. Deste modo, fecha-se o ciclo do crómio, permitindo reduzir-se significativamente os impactes ambientais, além de se conseguir uma poupança significativa de um dos produtos químicos mais importantes na Indústria de Curtumes através da reutilização dos sais básicos de crómio (AUSTRAL, 2006).

### **3.2.3 Novas tecnologias na gestão de efluentes líquidos e de resíduos sólidos da Indústria de Curtumes**

Pode definir-se duas grandes áreas na aplicação das novas tecnologias na gestão de efluentes líquidos e de resíduos sólidos da Indústria de Curtumes: o aumento da eficiência energética e o tratamento de resíduos. Através destes dois eixos principais apresentam-se algumas propostas de novas tecnologias com grande potencial para se tornarem viáveis perante a utilização conjunta com outras tecnologias de produção.

No processamento das peles há um consumo energético considerável, principalmente no aquecimento da água dos banhos, nos equipamentos produtivos e nos equipamentos das ETAR's. Esse consumo energético é bastante variável, dependendo da qualidade das instalações e de práticas de redução do consumo de energia adotadas. Portanto, para aumentar a eficiência energética, além de se sugerir a substituição dos combustíveis utilizados por outros que reduzam as emissões (por exemplo, o gás natural), o ideal seria se do processo de curtume fosse possível extrair toda a energia por ele consumida a partir dos seus próprios resíduos e efluentes. Desta forma, as tecnologias de tratamento de efluentes líquidos e de resíduos sólidos que também produzem energia tornavam-se mais atraentes dos pontos de vista económico e ambiental.

De entre as principais tecnologias alternativas para tratar e valorizar os efluentes líquidos e os resíduos sólidos da Indústria de Curtumes citadas na literatura científica, podem destacar-se:

- *Processos de gaseificação e de pirólise dos resíduos sólidos*, que consistem na

gaseificação direta e indireta dos resíduos (lamas das ETAR's, resíduos curtidos e não curtidos), respetivamente, e na sua posterior utilização como combustível, tendo como principal resultado a diminuição drástica da quantidade de resíduos sólidos a serem depositados em aterros e conseqüente diminuição das emissões gasosas geradas, e ainda a possível recuperação do crómio contido nos resíduos curtidos (com sais básicos de crómio) ( (Belgiorno, Feo, Rocca, & Napoli, 2003); (European Commission, JRC, 2009); (Gil, Girón, Ruiz, Lozano, Martín, & Fuente, 2009); (Antonietti & Silva, 2011); (Marcilla, Garcia, León, Matínez, & Bañón, 2011); (Wenzel & Marcilio, 2011)).

- ***Conversão a baixas temperaturas (LTC – Low Temperature Conversion) dos resíduos sólidos***, uma tecnologia viável para tratar os resíduos sólidos gerados (lamas das ETAR's, resíduos curtidos e não curtidos), podendo reduzir o seu volume até 90 % e produzindo carvão ativado, óleos combustíveis, gases e água ( (Romeiro, et al., 2008); (Pinto, 2006)).
- ***Produção de biodiesel através da utilização das raspas verdes (gordura animal proveniente da descarna)***, que além de possibilitar a produção do biodiesel ainda tem como alternativa a utilização da glicerina, que se forma durante esse processo, para produzir biogás através de biodigestão, que posteriormente é aplicado na geração de energia térmica ou elétrica ( (European Commission, JRC, 2009); (Crispim, et al., 2010); (Math, Kumar, & Chetty, 2010); (Alptekin, Canakci, & Sanli, 2012); (Kolomaznik, Pecha, Barinova, Sanek, Furst, & Janacova, 2012); (Getahun & Gabiyye, 2013)).
- ***Compostagem dos resíduos sólidos***, consiste na digestão ou decomposição biológica (aeróbia ou anaeróbia) dos resíduos sólidos por ação de microrganismos, transformando-os num composto (usado como fertilizante, devido à presença de azoto, fósforo, potássio e outros nutrientes, ou usado como fonte de azoto para as populações microbianas) e/ou em biogás (queimado para produzir energia térmica e/ou elétrica ou refinado para criar biometano), reduzindo o volume de resíduos sólidos em 40-50 % ( (CTIC, 2003); (Contreras-Ramos, Alvarez-Bernal, Trujillo-Tapia, & Dendooven, 2004); (Zerdani, Faid, & Malki, 2004); (Ahmed, Idris, & Omar, 2007); (Tamilchelvan & Dhinakaran, 2012); (Sekaran, Swarnalatha, & Srinivasulu, 2007); (Silva, et al., 2010); (Singh & Kalamdhad, 2012)).
- ***Tratamento dos efluentes líquidos através do processo anaeróbio***, que converte os poluentes orgânicos desses efluentes numa pequena quantidade de lamas e gera biogás. É, também, possível combinar este tratamento com o tratamento aeróbio e/ou com pré-tratamentos dos efluentes ( (Beal & Monteggia, 2001); (Song, Williams, & Edyvean, 2001); (Lefebvre, Vasudevan, Torrijos, Thanasekaran, & Moletta, 2006); (Midha & Dey, 2008); (Tamilchelvan & Dhinakaran, 2012)).

# Corantes

---

## 4.1 Corantes

Há mais de 20000 anos que o Homem utiliza substâncias corantes de origem animal, vegetal e mineral, evidenciado pelas pinturas rupestres encontradas em inúmeras cavernas. Estas substâncias foram usados para adorno pessoal, decoração de objetos, armas e utensílios, pinturas e principalmente no tingimento dos têxteis e de outro vestuário, como a pele curtida, com os quais o Homem cobria o corpo e adornava as suas habitações. Portanto, a origem dos corantes é incerta, mas desde os primórdios das civilizações que está documentada a sua utilização pelo Homem. O primeiro registo escrito conhecido sobre corantes naturais é de 2600 a.C. e relata a sua utilização na China. A sua presença foi também detetada em amostras de tecidos encontrados nos túmulos egípcios, datadas de 2500 a.C. (Luís, 2009).

Durante vários séculos, o Homem utilizou corantes naturais extraídos através de processos físico-químicos (dissolução, precipitação e outros) ou bioquímicos (fermentação), a partir de matéria-prima animal ou vegetal, tais como flores, frutos, sementes, bagas, madeiras, raízes, insetos, moluscos, minerais, etc., a partir dos quais se obtêm cores pouco persistentes (Geda, 2006) (Luís, 2009), pois desaparecem facilmente com a lavagem e/ou com a exposição à luz.

William H. Perkin, em 1856 descobriu o primeiro corante sintético, de cor púrpura, quando tentava preparar o agente anti-malária (quinina) (Gaião & Crispim, 2013). Esta descoberta revolucionou a história dos corantes, sendo um passo importante para a produção de corantes sintéticos à escala industrial, que cobrem uma vasta gama de cores.

A Indústria dos Corantes foi fundada em 1857 por Perkin, em Greenford Green, e desde então a produção de corantes sintéticos foi proliferando na Europa. Atualmente, são poucos os corantes de origem natural que são usados em quantidades significativas; a maioria é de origem sintética, sendo produzidos a partir de hidrocarbonetos, benzeno, tolueno, naftaleno e antraceno (Santos, 2009). Os corantes sintéticos apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante o seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias.

Os corantes são compostos químicos orgânicos que têm a propriedade de absorver determinadas radiações visíveis (400 a 700 nm), devido à presença de grupos cromóforos,

refletido as restantes radiações cuja combinação provoca uma sensação de cor. Os corantes têm pelo menos um grupo cromóforo (grupos azo, antraquinona, ftalocianina e nitro, etc.) (Geada, 2006), uma estrutura química com alternância entre ligações duplas e simples, e exibem ressonância de elétrons, que é a força de estabilização em compostos orgânicos. Os corantes perdem a cor quando qualquer uma destas funcionalidades falta na sua estrutura molecular (World Health Organization International Agency for Research on Cancer, 2010). A maior parte dos corantes também contém grupos conhecidos como auxocromos (grupos carboxilo, sulfônico, amino e hidroxilo, etc.) (Geada, 2006). Os grupos auxocromos não são responsáveis pela cor, no entanto a sua presença pode intensificar e/ou modificar a cor de um corante. Estes grupos facilitam a afinidade do corante pelo substrato e são responsáveis pela sua fixação no substrato, conferindo uma coloração resistente (Luís, 2009). Determinam, ainda, as propriedades físico-químicas dos corantes, como a sua solubilidade.

Atualmente existem mais de 100 mil corantes disponíveis no mercado (Santos, 2009), a maioria de origem sintética estando praticamente quase todos registados no *Colour Index* – catálogo da *Society of Dyers and Colourists*. Esta variedade justifica-se pela enorme diversidade de tipos de aplicações, entre as quais se destacam a coloração e tingimento de materiais têxteis, pele curtida, plástico, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos. Estes corantes, atendendo à sua finalidade, são resistentes a ataques biológicos, à luz, ao calor e à oxidação ((Geada, 2006); (Luís, 2009)).

Produzem-se anualmente cerca de 700 mil toneladas de corantes sintéticos, das quais se estima que ocorrem até 10 % de perdas durante a sua aplicação (Santos, 2009), e utilizam-se mais de 10 mil tipos de corantes e pigmentos diferentes, a nível mundial (Geada, 2006).

Para responder às exigências do mercado, a Indústria de Corantes tem desenvolvido corantes económicos, com propriedades específicas para: melhorar a sua fixação nos tecidos e na pele curtida; terem elevada estabilidade; serem resistentes à luz e aos agentes químicos e biológicos. Estes corantes são moléculas grandes e complexas, cujas estruturas e propriedades nem sempre são conhecidas ((Luís, 2009); (Santos, 2009)).

## **4.2 Fixação dos corantes**

Os corantes apresentam dois grupos principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor atendendo às radiações visíveis absorvida(s) e refletida(s), e o grupo funcional (auxocromo) que permite a sua fixação nas fibras (Royer, 2008).

A fixação da molécula de corante às fibras é feita em solução aquosa e pode ocorrer

essencialmente segundo quatro tipos de interações: ligações iônicas, forças de *Van der Waals*, ligações de hidrogênio e ligações covalentes ( (Guaratini & Zanoni, 2000); (Luís, 2009)).

As **ligações iônicas** baseiam-se em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino ( $-\text{NH}_3^+$ ) ou centros negativos dos grupos carboxilo ( $-\text{COO}^-$ ) presentes na fibra e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa.

As **forças de *Van der Waals*** baseiam-se na interação resultante da aproximação máxima entre as orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são "ancoradas" firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente eficiente quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada, podendo aproximar-se o máximo possível da fibra.

As **ligações de hidrogênio** consistem na ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e pares de elétrons livres de átomos dadores em centros presentes na fibra.

As **ligações covalentes** resultam da substituição ou adição nucleófila entre a molécula do corante que contém o grupo reativo (grupo eletrofílico) e o grupo nucleófilo do substrato.

Os três primeiros tipos de ligações normalmente ocorrem de forma conjugada para a maior parte das classes de corantes. No entanto, dependendo do corante, da fibra e das condições de tingimento usadas, há predominância de um dos tipos de ligações. As ligações covalentes só estão presentes entre as fibras e os corantes reativos ((Luís, 2009); (Morrison & Boyd, 1993)).

### 4.3 Classificação dos corantes

Até meados do século XIX eram apenas utilizados corantes naturais e os seus nomes derivavam do nome da planta, animal ou mineral dos quais eram extraídos. Com o aparecimento dos corantes sintéticos a nomenclatura tornou-se mais complicada, por isso, hoje em dia os nomes comerciais dos inúmeros corantes estão organizados no *Colour Index*. O sistema de classificação dos corantes adotado internacionalmente no *Colour Index*, classifica os corantes de duas formas diferentes, fazendo-lhe corresponder primeiro um **Nome Genérico**, baseado nas características da sua aplicação (relacionado com os seus grupos auxiliares), e depois um **Número de Constituição**, de acordo com a sua estrutura química (quando conhecida), ou seja, em função do seu grupo cromóforo (Luís, 2009).

De acordo com o modo como são fixados à fibra, os principais grupos de corantes são classificados nas categorias apresentadas na Tabela 7. Os tipos de corantes mais utilizados no tingimento da pele curtida são os corantes ácidos, diretos, de complexo metálico e reativos ( (Guaratini & Zanoni, 2000); (Gupta & Suhas, 2009); (Gaião & Crispim, 2013)).

**Tabela 7** – Classificação dos corantes de acordo com o modo como são fixados à fibra nos processos de tingimento (adaptado de (Guaratini & Zanoni, 2000), (Gupta & Suhas, 2009) e de (Luís, 2009)).

<b>Tipo de corante</b>	<b>Características</b>	<b>Aplicação (tipo de fibra)</b>
<b>Ácidos</b>	Corantes aniônicos (1 a 3 grupos sulfonatos), solúveis em água. Os aniões das moléculas de corante formam ligações iônicas com os grupos catiónicos das fibras.	Fibras proteicas (pele curtida, etc.) e fibras de poliamidas sintéticas.
<b>Diretos</b>	Corantes aniônicos, solúveis em água, capazes de tingir as fibras através de forças de <i>Van der Waals</i> ou por ligações de hidrogénio (se existirem grupos –OH ou –NH <sub>2</sub> na estrutura da fibra)	Fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) e fibras proteicas (pele curtida).
<b>Básicos</b>	Corantes catiónicos, solúveis em água. Os catiões das moléculas de corante formam ligações iônicas com os grupos aniônicos das fibras.	Usados em fibras com caráter ácido: fibras de celulose (papel), fibras proteicas (lã e seda natural) e fibras sintéticas ( <i>polyester</i> modificado, poliacrilonitrila e acrílica).
<b>De complexo metálico</b>	Contêm um grupo hidroxilo (-OH) ou carboxilo (-COOH) na posição orto em relação ao grupo cromóforo azo (-N=N-), formando complexos com íons metálicos. Fixam-se por interação entre o metal do complexo e os grupos funcionais portadores de pares de electrões livre presentes nas fibras.	Fibras proteicas (pele curtida, etc.) e fibras de poliamidas.
<b>Reativos</b>	Contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligações covalentes com os grupos –OH, –NH <sub>2</sub> e –SH das fibras.	Fibras de celulose, fibras proteicas (pele curtida, etc.) e fibras de poliamidas.
<b>A mordente</b>	São corantes naturais e sintéticos. Ligam-se às fibras por meio de um mordente orgânico (ex. ácido tânico) ou inorgânico (ex. óxido de crómio).	Fibras de celulose, fibras proteicas (pele curtida, etc.) e fibras de poliamidas.
<b>Dispersos</b>	Insolúveis em água, aplicados na forma de fina dispersão aquosa ou suspensão coloidal, que após hidrólise formam um precipitado insolúvel disperso sobre as fibras.	Fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas (como as fibras sintéticas: acetato de celulose, <i>nylon</i> , <i>polyester</i> e poliacrilonitrila).
<b>Sulfurosos ou de enxofre</b>	São muito insolúveis em água. Compostos macromoleculares que formam pontes polissulfureto (-S <sub>n</sub> <sup>-</sup> ) com as fibras.	Fibras de celulose (algodão e <i>rayon</i> ) e fibras proteicas (pele curtida)
<b>Azóicos</b>	São insolúveis em água. São sintetizados diretamente sobre a fibra no momento do tingimento, a partir da aplicação de dois compostos (naftol e base insolúvel em água).	Fibras de celulose (especialmente alongadas).
<b>À tina ou à cuba</b>	Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e depois oxidados para a sua forma original sobre a fibra.	Fibras de celulose (algodão e linho).

A natureza da fibra é muito importante, pois a sua estrutura estabelece o tipo de corante a ser utilizado, assim como o seu método de aplicação. Contudo, para além da afinidade por uma

certa fibra, outros critérios influenciam a aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento, contínuo ou descontínuo, é um dos fatores que define a escolha do corante adequado. As características técnicas que se quer atingir ao nível da resistência à luz, à fricção, ao suor, etc., são também fatores decisivos para a seleção do corante a utilizar (Luís, 2009).

Além disso, deve ter-se presente que o tamanho e a forma da molécula de corante pode variar: moléculas pequenas e compactas possuem grande mobilidade e formam ligações iónicas (por exemplo, os tradicionais corantes ácidos e básicos); moléculas grandes, longas ou planas são mais lentas (por exemplo, os corantes diretos), sendo fixadas por numerosas forças moleculares de curto alcance (ligações de hidrogénio, forças de *Van der Waals*, etc.).

## 4.4 Corantes reativos

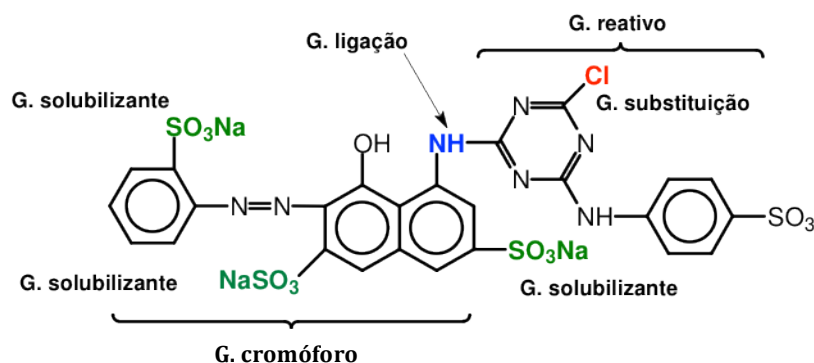
Os corantes reativos têm a capacidade de formar ligações covalentes entre um átomo de carbono do corante e um átomo de oxigénio de um grupo hidroxilo (-OH), ou um átomo de nitrogénio de um grupo amina (-NH<sub>2</sub>), ou um átomo de enxofre de um grupo mercaptano ou tiol (-SH) do substrato ( (Guaratini & Zanoni, 2000); (Beltrame, 2006)).

As principais características deste grupo de corantes são: elevada solubilidade em água, brilho excepcional e peso molecular relativamente baixo, além de serem comparativamente mais económicos. Uma peculiaridade que os distingue dos outros corantes é a ligação covalente que estabelecem com a fibra, que confere uma grande estabilidade à cor da fibra tingida, porque o corante passa a ser parte integrante desta, em vez de se manter como uma entidade química independente (Luís, 2009).

### 4.4.1 Estrutura dos corantes reativos

As moléculas dos corantes reativos são formadas por três grupos estruturais principais ( (Jesus, 2010); (Beltrame, 2006)), conforme o exemplo apresentado na Figura 5 (Rosa, 2009):

- **Grupo cromóforo** – é responsável pela cor conferida às fibras;
- **Grupo reativo** – é responsável pela reatividade com a fibra, caracterizando os corantes reativos, e pode formar ligações covalentes com as fibras por reações de adição ou substituição nucleófila;
- **Grupo solubilizante** – é responsável pela solubilidade e carácter aniónico dos corantes, assim como pelo grau de migração.



**Figura 5** – Exemplo da representação dos grupos estruturais que constituem uma molécula de um corante reativo (Rosa, 2009).

#### 4.4.1.1 Grupo Cromóforo

Teoricamente, o grupo cromóforo pode ter qualquer estrutura que confira cor. Contudo, deve ter-se em conta alguns aspetos como a solidez do produto tingido, a ecologia e a economia.

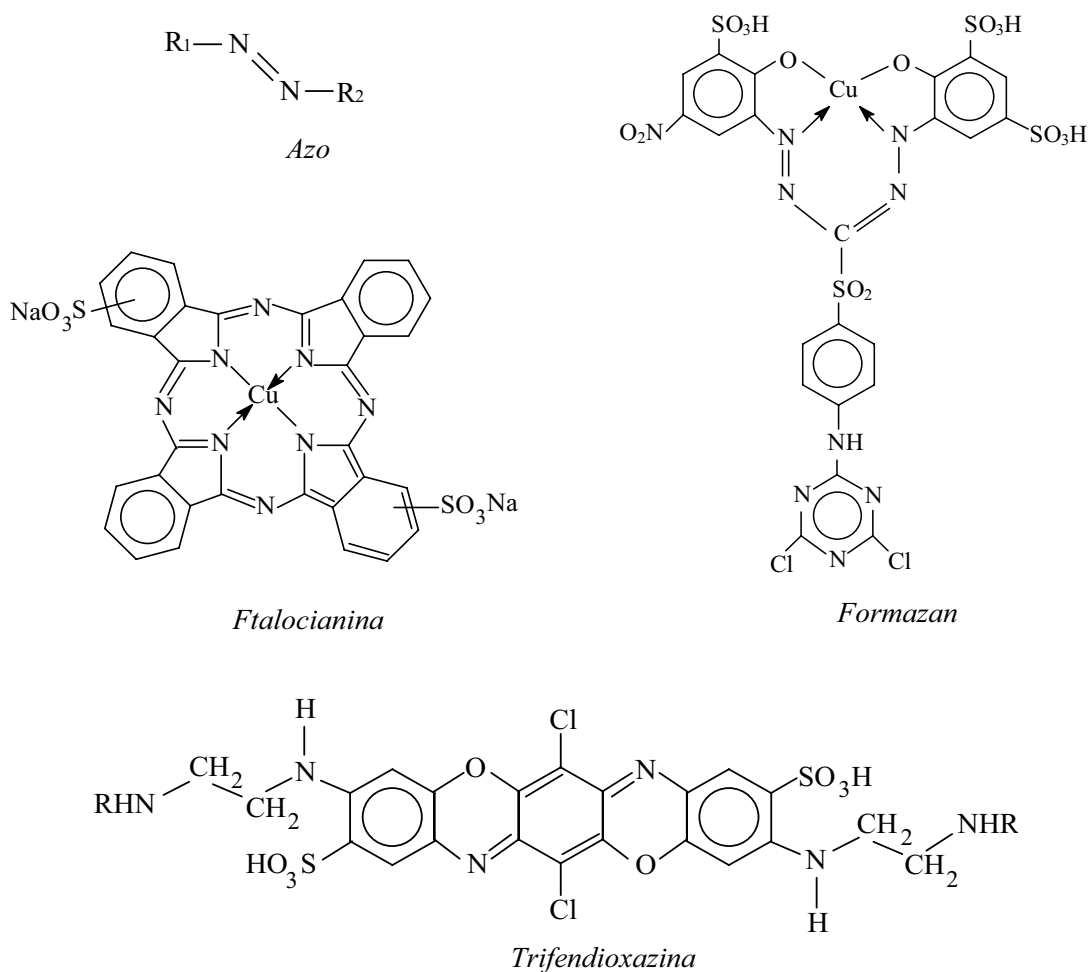
Entre todas as estruturas de cromóforos (Figura 6), a mais usada é o grupo azo (-N=N-). Esta família de corantes caracteriza-se por apresentar um ou mais grupos azo ligados a dois grupos radicais, sendo pelo menos um aromático. A estrutura azo cobre todas as tonalidades desde o amarelo ao marinho, apresentando uma elevada capacidade tintorial. Estes corantes representam cerca de 60 % dos atualmente comercializados e utilizados no mundo, sendo largamente aplicados no tingimento de fibras têxteis (Luís, 2009) e proteicas (pele curtida).

Nos corantes reativos, o grupo azo é também o mais importante e utilizado, seguido pelos grupos antraquinona (Jesus, 2010), ftalocianina, azo metalizado e trifendioxazina (Figura 6).

Para além destes grupos, outros como: amino, amino substituído, hidroxilo, sulfónico e carboxilo, designados por auxocromos, podem ser adicionados à molécula de corante para reforçar a coloração, conferindo-lhe maior solubilidade em água e afinidade com a fibra.

#### 4.4.1.2 Grupo Solubilizante

O grupo solubilizante que normalmente se adiciona às moléculas de corante reativo é o grupo sulfonato (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). A maior parte das moléculas dos corantes reativos são constituídas por um a quatro grupos sulfonatos de sódio – grupo solubilizante, que lhe conferem alta solubilidade. Essas moléculas dissociam-se, em solução aquosa, em aniões corante-sulfonato, coloridos e negativamente carregados, e em iões de sódio incolores (Beltrame, 2006).



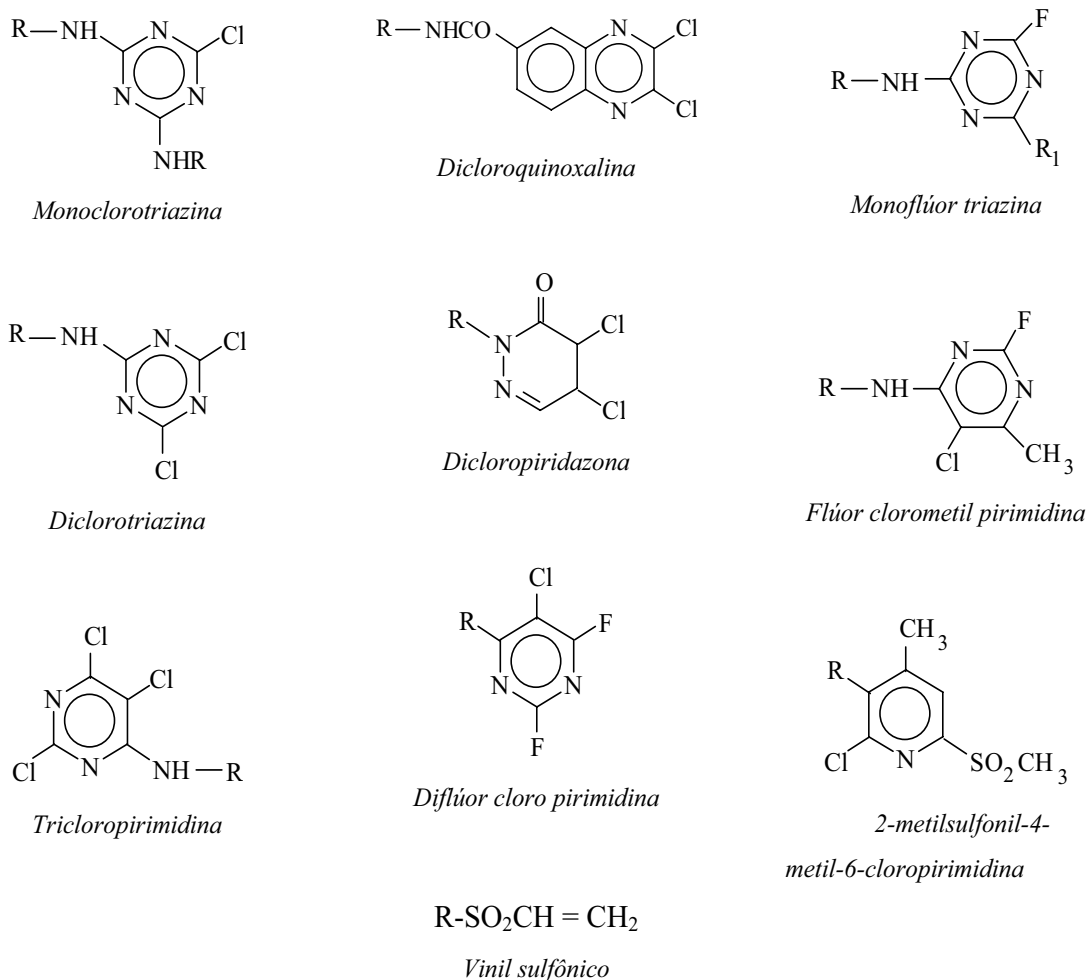
**Figura 6** – Principais modelos de estruturas dos grupos cromóforos utilizadas em corantes reativos (Beltrame, 2006).

#### 4.4.1.3 Grupo Reativo

O grupo reativo é responsável pela ligação entre o corante e a fibra. Por ser eletrofílico, é capaz de formar ligações covalentes com os grupos amina ( $-NH_2$ ), hidroxilo ( $-OH$ ) e tiol ( $-SH$ ) das fibras proteicas (Guaratini & Zanoni, 2000), permitindo alto grau de solidez.

Os principais grupos reativos estão apresentados na Figura 7. O grupo reativo do corante apresenta várias características estruturais, sendo as duas principais o tipo estrutural de anel heterocíclico carbono-nitrogénio e o tipo mascarado vinil sulfónico ( $-SO_2-CH=CH_2$ ). Nos grupos reativos com anéis heterocíclicos carbono-nitrogénio, a ligação com a outra parte da molécula do corante é feita por grupos de ligação como o imino ( $-NH-$ ), o imino substituído [ $-N(CH_3)-$ ] e amida ( $-NHCO-$ ). Os grupos de ligação entre grupo vinil sulfónico e outra parte da molécula de corante são o sulfona ( $-SO_2$ ), que retira elétrões do grupo reativo, e ( $-CH_2CH_2-$ ). Incluem-se, ainda, os grupos de substituição ou de saída, normalmente os iões

Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>, etc.. Os grupos de substituição são eliminados da molécula do corante quando esta reage com um reagente nucleófilo (substância que contém o grupo nucleófilo, isto é, a fibra) (Beltrame, 2006) e, por isso são grupos nucleófugos (Morrison & Boyd, 1993).



**Figura 7** – Principais estruturas dos grupos reativos (Beltrame, 2006).

Os grupos reativos que frequentemente se encontram nos corantes reativos mais utilizados são a clorotriazinila e vinilsulfona (Figura 7) (Jesus, 2010).

A fixação de corantes reativos aumenta significativamente se estes tiverem dois ou mais grupos reativos na sua estrutura. Estes corantes podem também ser constituídos por grupos reativos de diferentes reatividades, o que pode compensar as propriedades de tingimento e desempenho individual, aumentando a exaustão e fixação, reprodutibilidade, igualização e solidez. Contudo, a adição de grupos reativos adicionais altera as propriedades físicas e químicas do corante. Além disso, os grupos reativos têm efeito auxocromo mínimo na intensidade da cor e o rendimento da cor por peso molecular diminui com o aumento de grupos reativos (Beltrame, 2006).

## 4.4.2 Tingimento com corantes reativos

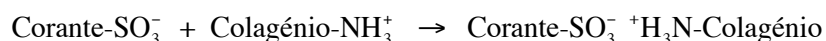
Uma das principais etapas de um processo de tingimento consiste na transferência do corante presente no banho para a fibra, isto é, na difusão do corante desde o seio do banho até à superfície da fibra e, posteriormente, para o interior desta. Para isso, é necessário que os corantes estejam no seu menor estado de divisão, ou seja, na forma de moléculas ou iões moleculares.

A presença de grupos sulfonato de sódio na molécula do corante reativo torna-a solúvel em água e confere-lhe um carácter aniónico. Estes aniões de corante-sulfonato movimentam-se na água, sendo os responsáveis pelo tingimento (Beltrame, 2006). Com o intuito do corante se difundir para o interior da estrutura fibrosa da pele, o potencial elétrico negativo do corante é mascarado pela presença de elevadas concentrações de eletrólitos no banho, que aumentam o potencial químico do corante em solução (diminuindo a atração do ião corante pela água, fazendo com que os aniões de corante procurem afastar-se da água e se aproximem da fibra), como resultado, a resistência à movimentação do corante para a fibra diminui. Após se aproximar da fibra, o corante difunde-se da superfície até à sua estrutura interna, a fim de se obter uma distribuição mais uniforme (Beltrame, 2006). A velocidade do processo de difusão varia de corante para corante e, também, da estrutura fibrosa da pele em *wet-blue*, que apesar de ser constituída por fibras de colagénio é heterogénea (pode variar com o tipo e zona do corpo do animal, e ainda com os processos de tratamento a que anteriormente foi submetida). Para garantir que primeiro ocorre o processo de difusão do corante para o interior das fibras de colagénio, e subsequentemente a sua fixação ou reação com a estrutura fibrosa da pele, é necessário que o pH do banho de tingimento se situe acima de 5,0, valor que é conseguido na etapa de neutralização que antecede o tingimento.

Quando a concentração de corante e de eletrólito é baixa, os aniões estão na sua forma original. À medida que as concentrações de corante dissolvido e de eletrólito aumentam, os aniões são atraídos uns pelos outros por forças de *Van der Waals* formando agregados. Embora o tingimento ocorra através de aniões corante-sulfonato isolados, estes aniões estão em equilíbrio dinâmico com os aniões agregados. A agregação dos aniões diminui à medida que a temperatura do banho de tingimento aumenta (Beltrame, 2006), favorecendo a difusão dos aniões de corante para junto das zonas ativas da fibra, assim como a difusão das moléculas de água para as regiões amorfas da fibra dilatando-a. Sendo assim, a resistência à difusão do corante para o interior da estrutura fibrosa da pele em *wet-blue* diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a reatividade do corante para com esta fibra aumenta.

O tingimento da estrutura fibrosa da pele em *wet-blue* deve ser efetuado a baixas temperaturas para que seja possível a difusão do corante ao longo da seção reta da pele, antes de promover a sua fixação, ou seja, antes da reação do corante com a fibra. Portanto, recorre-se a outra forma de favorecer a difusão dos aniões de corante para junto das zonas ativas das fibras de colagénio, ou seja, promove-se a agitação mecânica do banho e/ou pele em *wet-blue*.

Para que ocorra a fixação ou reação entre o corante reativo e as fibras de colagénio da pele introduz-se no banho de tingimento um ácido orgânico fraco (normalmente o ácido fórmico, HCOOH), que provoca o desequilíbrio do ponto isoelétrico da pele em *wet-blue* e também funciona como um eletrólito, provocando um esgotamento adicional do corante. As fibras de colagénio da pele, quando imersas num banho ácido ( $\text{pH}_{\text{meio}} < \text{P.I. da pele em } \textit{wet-blue}$ ), adquirem um potencial eléctrico positivo devido à transformação dos grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ) em grupos  $-\text{NH}_3^+$ . Consequentemente, os iões moleculares corante-sulfonato (carga eléctrica negativa) e as fibras de colagénio (carga eléctrica positiva) atraem-se mutuamente, porque têm potenciais eléctricos diferentes, estabelecendo entre si ligações iónicas (**Equação 1**).



**Equação 1** – Representação esquemática da formação das ligações iónicas entre o corante reativo e as fibras de colagénio.

Todavia, formam-se ainda ligações covalentes por substituição ou por adição nucleófila entre o grupo reativo electrófilo do corante reativo e os grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ), hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) e tiol ( $-\text{SH}$ ) das fibras proteicas, dependendo do grupo reativo do corante.

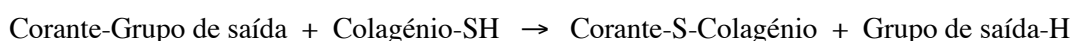
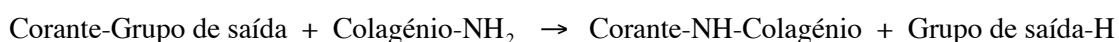
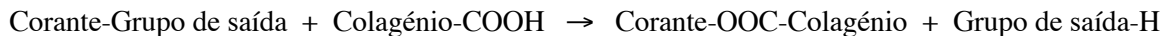
Segundo o citado na literatura (Rosa, 2009), os grupos reativos podem ser classificados de acordo com os seus mecanismos: reação pelo mecanismo de substituição nucleófila bimolecular, reação pelo mecanismo de adição nucleófila e reação baseada em ambos os mecanismos (substituição e adição nucleófila).

- **Reação pelo mecanismo de substituição nucleófila bimolecular:** O grupo nucleófilo da fibra de colagénio ( $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$  ou  $-\text{SH}$ ) entra no centro electrófilo do grupo reativo do corante. Posteriormente, elimina o grupo de substituição ou saída, que é o grupo nucleófugo do corante, através de substituição nucleófila.
- **Reação pelo mecanismo de adição nucleófila:** Frequentemente, neste tipo de mecanismo ocorre uma etapa de eliminação antes da etapa de adição. O corante reativo é catalisado por uma base, originando uma dupla ligação com eliminação do grupo de saída. Posteriormente, é adicionado o grupo nucleófilo da fibra de colagénio ( $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$  ou  $-\text{SH}$ ), através do

mecanismo de adição nucleófila.

- **Reação baseada em ambos mecanismos, substituição e adição nucleófila:** Primeiro, por meio do mecanismo de substituição nucleófila ocorre o ataque do grupo nucleófilo do carbono da dupla ligação do grupo reativo, com a eliminação do grupo de saída, grupo nucleófilo do corante. Posteriormente, através do mecanismo de adição nucleófila é adicionado outro grupo nucleófilo da fibra de colagénio (-NH<sub>2</sub> ou -OH ou -SH) na dupla ligação.

A reação de substituição nucleófila ocorre quando o grupo reativo da molécula de corante é um anel heterocíclico, em que o grupo de saída é substituído pelos iões colagénio-COO<sup>-</sup> ou colagénio-S<sup>-</sup> ou colagénio-NH<sup>-</sup>. A reação de adição nucleófila ocorre com o grupo reativo vinil sulfónico da molécula de corante, em duas etapas. Na primeira etapa, há a formação do grupo vinil-sulfona e na segunda, ocorre a ligação do corante com os grupos nucleófilos do colagénio (-NH<sub>2</sub> ou -OH ou -SH) (Beltrame, 2006). Portanto, a formação de ligações covalentes (**Equação 2**) durante o tingimento ocorre com a troca do grupo nucleófilo que existe no grupo reativo eletrófilo do corante pelo grupo nucleófilo da fibra de colagénio (-NH<sub>2</sub> ou -OH ou -SH), e consequente compartilha de elétrons livres (Morrison & Boyd, 1993).



**Equação 2** – Representação esquemática simplificada proposta para a formação das ligações covalentes entre o corante reativo e as fibras de colagénio.

Porém, o tingimento é efetuado quando a pele está no estado *wet-blue* (pele curtida). Nas etapas anteriores ao curtume da pele, nomeadamente, no caleiro e no pelame, é realizado o ataque às ligações por pontes dissulfureto que existem na pele e no pelo (caso se pretenda remover o pelo). O ataque a essas ligações resulta na sua ruptura e consequente eliminação dos grupos tiol (-SH) da estrutura fibrosa da pele e na destruição do pelo. Durante o curtume da pele com sais básicos de crómio estabelecem-se ligações iónicas, de complexação e ligações covalentes entre os grupos -COO<sup>-</sup> da pele e os átomos de crómio, que vão preencher os espaços vazios entre as fibras de colagénio. Posteriormente, no tingimento estabelecem-se ligações iónicas entre o anião corante-sulfonato e os grupos -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> da pele e/ou também entre o anião corante-sulfonato e o crómio com carácter positivo (complexado com as fibras de

colagénio), pois os grupos  $\text{-COO}^-$  da pele estão ligados ao crómio; e, formam-se ligações covalentes entre a molécula de corante e os grupos  $\text{-NH}_2$  e  $\text{-OH}$ , uma vez que se considera que numa pele bem curtida os grupos  $\text{-SH}$  foram eliminados da sua estrutura fibrosa. No caso do pelo não ter sido removido da pele (por opção), a molécula de corante irá formar ligações covalentes com os grupos  $\text{-SH}$  existentes na cistina que constitui a queratina (proteína que constitui o pelo).

O tingimento da pele curtida com corantes reativos processa-se principalmente através da formação de dois tipos de interações, as ligações iónicas e as ligações covalentes, podendo ainda estabelecer-se ligações de hidrogénio (Covington, 2011). As ligações covalentes conferem grande estabilidade na cor da fibra tingida comparando com outros tipos de corantes, onde o processo de tingimento ocorre através de outros mecanismos (Jesus, 2010). Contudo, a formação de certas interações entre o corante reativo e as fibras de pele curtida depende das condições de tingimento, pois apesar deste tipo de corantes poder estabelecer ligações covalentes com essas fibras, a formação de ligações iónicas pode ser predominante.

Os corantes reativos são aplicados a temperaturas relativamente baixas na presença de quantidades controladas de sais e ácidos e, portanto, têm fácil aplicação. Para além disso, existe uma vasta gama de cores vivas e têm boa resistência à luz e às lavagens (Luís, 2009).

Um fator importante no tingimento é a estabilidade da molécula do corante, diretamente associada à força de ligação química dos átomos dos grupos cromóforos e auxocromos. É essencial a durabilidade ou capacidade de permanência do corante sem alteração da cor, a chamada resistência à fricção, solidez à luz, solidez à migração em meio aquoso ou solidez à migração em meio orgânico. Além disso, os grupos auxocromos sulfónicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a sua afinidade pelas fibras no tingimento.

Praticamente todos os tingimentos na Indústria de Curtumes utilizam o método descontínuo, por esgotamento, e o tingimento com corantes reativos não é exceção. É fundamental que neste tipo de processo os corantes apresentem boa afinidade com o substrato, pois devem deslocar-se do banho para as fibras de colagénio, sendo essencial que haja agitação mecânica.

Na Indústria de Curtumes, a adição de eletrólitos (sais) durante o tingimento é uma opção complicada, porque depende dos produtos que é necessário incorporar na pele para que esta adquira as características finais desejadas. Por exemplo, determinados taninos não se fixam na pele e algumas resinas, gorduras e emulsões não estáveis acabam por precipitar na presença de sais eletrólitos. Daí que, nos ensaios de tingimento realizados neste trabalho se tenha optado por não usar um sal eletrólito, que foi substituído por um agente dispersante (ácido naftalenosulfónico), tipicamente usado no tingimento da pele em *wet-blue* com corantes

ácidos. Ora, a adição deste agente dispersante ajuda o corante a difundir-se para o interior da estrutura fibrosa da pele, pois diminui a resistência à movimentação do corante para a fibra, permitindo uma distribuição mais uniforme.

## **4.5 Toxicidade**

Em 1974 foi criada a associação internacional ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry*) com o propósito de minimizar possíveis efeitos negativos na saúde e no meio ambiente resultantes da produção e utilização de corantes orgânicos sintéticos e de assegurar que é fornecida aos compradores destes produtos informação sobre a melhor proteção aplicável. Esta entidade divulga estudos que identificam, para corantes específicos, os potenciais riscos toxicológicos e ecológicos, baseados na avaliação da estrutura, solubilidade, possíveis interações, rota metabólica e avaliação da relação risco/custo/benefício ( (Guaratini & Zanoni, 2000); (Royer, 2008); (Luís, 2009)).

### **4.5.1 Aspectos toxicológicos na saúde humana**

A maioria dos corantes reativos possui o grupo azo como cromóforo e grupos sulfonato que aumentam a sua solubilidade em água (Beltrame, 2006). Embora a sua alta solubilidade possa servir para minimizar a sua absorção nos organismos, estes corantes são concebidos para reagir com substâncias constituídas por grupos  $-NH_2$  e/ou  $-OH$  e/ou  $-SH$  presentes nas fibras naturais, que também estão presentes em todos os organismos vivos (Royer, 2008), podendo causar uma grande absorção por estes. Além disso, alguns corantes reativos estão englobados na categoria AOX devido à presença de cloro no grupo reativo (Beltrame, 2006).

Os riscos dos corantes para a saúde humana variam de acordo com o tempo e com a forma de exposição ao corante (se foi ingerido ou se existiu contato com a pele ou com as vias respiratórias). Consequentemente, a exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório acarretam um risco toxicológico promovendo a sensibilização da pele e/ou das vias respiratórias (Gupta & Suhas, 2009). Os efeitos mais preocupantes de ordem cutânea são as dermatites, irritações e alergias causadas pelo contato contínuo com os resíduos destes corantes não fixados às fibras nas zonas cutâneas sujeitas a transpiração. Os efeitos com maior número de diagnósticos a nível respiratório são a asma e a rinite alérgicas (Guaratini & Zanoni, 2000).

A análise do grau de toxicidade oral dos corantes, medido através da dose letal média (LD<sub>50</sub>), tem demonstrado que apenas um reduzido número de corantes pode apresentar toxicidade aguda (Guaratini & Zanoni, 2000). Portanto, o maior risco é o da ingestão oral de um pequeno número destes corantes, traduzido em risco crônico, relacionado com as etapas de biotransformação onde são catalisados por enzimas específicas podendo gerar substâncias com propriedades carcinogêneas e mutagêneas (Luís, 2009), como por exemplo, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outras (Royer, 2008), que reforçam a importância de um tratamento adequado dos efluentes. Existem estudos que associam alguns corantes a tumores na bexiga e no fígado em humanos e a anomalias nucleares e aberrações cromossômicas em animais. Por isso, pelo menos 3000 corantes comerciais já deixaram de ser fabricados e utilizados devido à sua atividade cancerígena (Luís, 2009). Em princípio o nível de risco por ingestão oral para o ser humano parece ser pequeno, uma vez que a ingestão direta afigura-se ser pouco provável. Contudo, alguns corantes podem ser acumulados por plantas expostas a efluentes líquidos das indústrias que envolvem processos de tingimento passando para a cadeia alimentar e contaminando outros organismos, incluindo o Homem (Royer, 2008).

#### **4.5.2 Aspectos ecológicos**

Os efluentes líquidos da Indústria de Corantes e/ou de indústrias que envolvem processos de tingimento, quando não tratados convenientemente, antes de serem lançados nas águas naturais, são capazes de colocar em risco todo o sistema aquático aí existente. Quando entram nas ETAR's podem afetar os microrganismos e bactérias usadas no tratamento dos efluentes.

A contaminação de sistemas aquáticos com corantes confere-lhe características visuais e organolépticas diferentes das existentes nos sistemas de água potável, promovendo uma alteração na coloração e diminuição da transparência da água, e impossibilitando a sua utilização para consumo humano e uso em geral (Royer, 2008). Portanto, os corantes presentes nos sistemas aquáticos dificultam a atividade fotossintética da flora aquática, pois essa contaminação impede a penetração da luz solar (Gupta & Suhas, 2009). Além disso, podem ainda provocar distúrbios na solubilidade de gases, causando danos ao sistema respiratório dos organismos aquáticos e perturbando os seus locais de desova e refúgio (Royer, 2008). Devido à sua natureza, os corantes são detetáveis a olho nú, mesmo em concentrações inferiores às de outros compostos presentes em águas residuais (da ordem de 1,0 mg.dm<sup>-3</sup>) (Geada, 2006).

Apesar de pouco difundidas as informações sobre os riscos da contaminação por corantes e o

impacte causado pelas suas descargas na qualidade da água e em ecossistemas aquáticos, sabe-se que esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos (na sua forma hidrolisada, com alta estabilidade hidrolítica em meio neutro (Beltrame, 2006)) na biota terrestre e aquática, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida à sua volta (Royer, 2008). Todavia, segundo alguns autores são poucos os corantes solúveis que podem causar efeitos ecológicos agudos em concentrações que não sejam visíveis a olho nú ((Guaratini & Zanoni, 2000); (Royer, 2008); (Luís, 2009)).

Os efluentes resultantes do processo de tingimento da Indústria de Curtumes, para além de resíduos de corantes, contêm uma enorme variedade de produtos químicos, como: agentes dispersantes, sais, agentes de igualização, compostos organometálicos contendo metais pesados, etc.. A presença destes compostos produz efeitos em vários parâmetros da qualidade da água como o pH, o CBO, o CQO, os ST (dissolvidos e suspensos), a cor, etc.. A fim de evitar que estes efluentes perturbem os ecossistemas aquáticos é essencial proceder ao seu tratamento, incluindo a remoção de corantes, antes de os devolver aos meios hídricos naturais.

## **4.6 Tecnologias disponíveis para remover corantes dos efluentes líquidos**

A Indústria de Curtumes consome grandes quantidades de corantes orgânicos e uma parte considerável desses corantes permanece nos efluentes líquidos após os processos de tingimento e acabamento. São usadas diferentes classes de corantes para diferentes tipos de pele curtida e finalidade do produto acabado. Alguns dos corantes são considerados perigosos para o ambiente devido à sua toxicidade e/ou lenta degradação. Estes corantes são uma das principais causas de contaminação das águas superficiais e subterrâneas porque provocam perturbações na biosfera aquática, devido à redução da penetração da luz solar e diminuição da quantidade de oxigénio dissolvido (Zahrim & Hilal, 2013). A sua presença é facilmente detetada, mesmo a baixas concentrações, e o seu impacte visual é indesejável.

O tratamento de efluentes contaminados por corantes apresenta um grande problema relacionado com a alta estabilidade desses compostos orgânicos, pois, devido à sua estrutura química são resistentes à luz e ao ataque químico, o que os torna relativamente resistentes aos processos de tratamento convencionais. Devido às suas propriedades, os corantes podem contribuir para a falência dos processos biológicos em ETAR's (Zahrim & Hilal, 2013). Daí que, nos últimos anos, o desenvolvimento de tecnologia adequada ao tratamento destes

efluentes tenha sido objeto de enorme interesse por parte da comunidade científica.

Existe uma enorme variedade de tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes líquidos dos processos de tingimento e acabamento que são referidos na literatura científica. Essas tecnologias podem ser divididas em três categorias de tratamentos: biológicos, químicos e físicos (Crini, 2005), dependendo da forma como atuam sobre o corante (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013). Todas têm vantagens e desvantagens. Muitos dos métodos convencionais para tratamento das águas residuais com corantes não têm sido amplamente aplicados nas indústrias devido ao seu elevado custo e aos problemas de eliminação dos seus resíduos. Atualmente, todos esses métodos apresentam limitações no processo de remoção de corantes de águas residuais e, portanto, não existe um único processo capaz de efetuar um tratamento adequado aos efluentes líquidos com corantes, sobretudo, devido à natureza complexa desses efluentes (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013). De fato, na prática, uma combinação de diferentes processos é frequentemente usada para obter água com a qualidade desejada e da forma mais econômica (Crini, 2005).

#### **4.6.1 Tratamentos Biológicos**

O tratamento biológico é, geralmente, a alternativa mais econômica quando comparado com outros processos físicos e químicos, sendo por isso frequentemente utilizado no tratamento de águas residuais. Os métodos de biodegradação, tais como a descoloração por fungos, a degradação microbiológica, a adsorção por biomassa microbiana (viva ou morta) e sistemas de biorremediação, são normalmente aplicados no tratamento de efluentes industriais ((Crini, 2005); (Erden, Kaymaz, & Pazarlioglu, 2011)), porque muitos microrganismos ( (Kunz, Peralta-Zamora, Moraes, & Durán, 2002); (Royer, 2008); (Cardoso, 2010)), tais como bactérias, leveduras, algas, fungos e enzimas, são capazes de acumular e degradar diferentes poluentes ( (Gupta & Suhas, 2009); (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013)). Porém, a sua aplicação é muitas vezes restrita devido a limitações técnicas. O tratamento biológico exige uma grande área, é limitado pela sensibilidade às variações diurnas, assim como à toxicidade de alguns produtos químicos e é menos flexível na concepção e operação (Crini, 2005). Apresenta como vantagens, relativamente aos outros métodos de tratamento, a sua enorme capacidade em transformar o material orgânico biodegradável e sólidos suspensos em resíduos sólidos, reduzindo os valores de CQO (Royer, 2008). Contudo, o tratamento biológico, com os atuais processos de biodegradação convencionais, é incapaz de obter a eliminação satisfatória da cor (Santos, 2009). Além disso, embora muitas moléculas orgânicas

sejam degradadas, muitas outras são resistentes devido à sua estrutura química complexa e origem orgânica sintética ((Crini, 2005); (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013)). Em particular os corantes azo, devido à sua natureza xenobiótica, não são totalmente degradados (LaGrega, Buckingham, & Evans, 2001). Alguns corantes, como os corantes reativos e certos corantes ácidos, também são resistentes à degradação pelas lamas biológicas, com taxas de remoção entre 10-30 % (no máximo) (Gead, 2006). Outra desvantagem é a produção de uma quantidade considerável de lama, contendo corantes ou outras espécies químicas adsorvidas, que necessitarão de tratamento à posteriori. A descoloração dos efluentes líquidos sob condições aeróbias é preferível, pois a degradação anaeróbia produz aminas aromáticas tóxicas, conforme referido por Santos (2009).

A biorremediação é uma alternativa promissora para substituir ou complementar os atuais processos de remoção de corantes de efluentes líquidos, que envolve a ligação dos poluentes na superfície das membranas e/ou paredes celulares por meio de sorção física, interação eletrostática, troca iônica e precipitação química (Erden, Kaymaz, & Pazarlioglu, 2011).

#### **4.6.2 Tratamentos Químicos**

Os métodos químicos incluem: coagulação/floculação combinada com flotação e filtração ou com precipitação-floculação com  $\text{Fe(II)/Ca(OH)}_2$  ( (Klimiuk, Filipkowska, & Libeck, 1999); (Gead, 2006); (Zonoozi, Moghaddam, & Arami, 2008); (Santos, 2009); (Zahrim & Hilal, 2013)); eletroflotação ou electrocoagulação ( (Gupta & Suhas, 2009); (Santos, 2009); (Butler, Hung, Yeh, & Ahmad, 2011); (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013); (Lambert, Vega, Chavez, & Hernandez, 2013)); redução química (Santos, 2009); e, métodos convencionais de oxidação por agentes oxidantes ( (Gupta & Suhas, 2009); (Luís, 2009); (Santos, 2009); (Tehrani-Bagha & Amini, 2010); (Kasiri, Modirshahla, & Mansouri, 2013); (Lambert, Vega, Chavez, & Hernandez, 2013)) e processos de oxidação avançada (POAs) com ou sem radiação. Estas tecnologias químicas são normalmente dispendiosas e, embora os poluentes químicos e os corantes sejam removidos, acumulam-se lamas concentradas que criam à posteriori um problema de eliminação. Existe a possibilidade de surgir um problema de poluição secundária devido ao uso excessivo de produtos químicos (Crini, 2005); (Royer, 2008)).

Como os métodos de oxidação convencionais se têm verificado insuficientes, por razões cinéticas, porque os poluentes são demasiado resistentes aos agentes de oxidação ou são parcialmente oxidados dando origem a produtos ainda mais tóxicos que os inicialmente

existentes nos efluentes, recentemente, surgiram outras técnicas emergentes, conhecidas como processos de oxidação avançada (POAs) ((Crini, 2005); (Luís, 2009)). Os POAs usam agentes oxidantes muito eficazes, com ou sem radiação, e têm atraído grande interesse por serem consideradas tecnologias limpas e não seletivas, podendo degradar inúmeros compostos independentemente da presença de outros (Santos, 2009). Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) intermediários e extremamente reativos, através de reações químicas, fotoquímicas, fotocatalíticas ou electroquímicas ( (Luís, 2009); (Santos, 2009)). Os POAs dividem-se em dois grupos: sistemas homogêneos, como  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  (foto-Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  (Fenton); e sistemas heterogêneos, como Semicondutor/UV, Semicondutor/  $\text{O}_2/\text{UV}$ , Semicondutor/  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , Foto-electro-Fenton e Electro-Fenton ( (Gupta & Suhas, 2009); (Luís, 2009); (Santos, 2009)). Alguns destes processos de oxidação avançada têm sido aplicados com sucesso na degradação dos poluentes presentes nos efluentes líquidos da Indústria de Curtumes (Morais L. C., 2005). Estes métodos, embora eficientes no tratamento de águas residuais, são muito dispendiosos e comercialmente não atrativos ((Crini, 2005); (Santos, 2009); (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013)). Têm em comum os problemas de elevado consumo de energia elétrica e de reagentes químicos (Crini, 2005), e por isso os processos coagulação/floculação continuam atualmente a ser muito utilizados.

### **4.6.3 Tratamentos Físicos**

Diferentes métodos físicos também são largamente utilizados para remover os corantes dos efluentes, tais como os processos de filtração com membranas (membranas de nanofiltração, microfiltração e ultrafiltração, osmose inversa, eletrodialise) ( (LaGrega, Buckingham, & Evans, 2001); (Geada, 2006); (Jain, Purkait, De, & Bhattacharya, 2006); (Santos, 2009); (Zahrim & Hilal, 2013)) e técnicas de sorção (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013). A utilização das tecnologias de membranas tem-se tornado muito atrativa por possibilitar a reutilização da água no processo industrial. Isoladamente, estas tecnologias, contribuem para a redução do CQO e de sólidos suspensos. As principais desvantagens das tecnologias de membranas são o limitado tempo de vida útil antes de ocorrer a incrustação da membrana e o seu custo de substituição periódica que deve, assim, ser incluído em qualquer análise de viabilidade económica ((Crini, 2005); (Jain, Purkait, De, & Bhattacharya, 2006); (Royer, 2008)). Existem ainda outros aspetos negativos, como a possibilidade do permeado poder conter algumas impurezas que impossibilitem a sua reutilização, sendo necessário efetuar-lhe

um tratamento posterior, e o ataque químico às membranas por determinados compostos do efluente (Santos, 2009).

De acordo com a abundância de dados na literatura científica, a sorção em fase líquida é um dos métodos mais populares, eficazes e viáveis (Santos, 2009) para a remoção de poluentes de águas residuais (Erden, Kaymaz, & Pazarlioglu, 2011), pois uma concepção adequada do processo de sorção irá produzir um efluente tratado de elevada qualidade (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013). Este processo proporciona uma alternativa atraente para o tratamento de águas residuais, sobretudo se o sorvente é barato e não necessitar de pré-tratamento antes da sua aplicação (Crini, 2005). A sorção é um conhecido processo de separação de equilíbrio e um método eficaz para aplicar na descontaminação de águas. Foi considerada uma técnica superior a outras para tratar águas residuais, em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de concepção, facilidade de operação e insensibilidade a poluentes tóxicos ((Crini, 2005); (Santos, 2009); (Kyzas, Kostoglou, Lazaridis, & Bikiaris, 2013)), e com elevadas taxas de remoção de corantes. Durante a sorção também não se formam substâncias nocivas (Crini, 2005). Em alguns casos, por não se tratar de um método destrutivo, a sorção possibilita a recuperação do corante sem perda da sua identidade química. O contato entre o sorvente e o sorvato pode ser feito em descontínuo (*batch*), leito fixo ou leito fluidizado. A retenção dos corantes pelos materiais sorventes envolve várias forças atrativas, como as ligações iônicas, as forças de *Van der Waals*, as ligações de hidrogénio e as ligações covalentes (Geada, 2006). Dependendo do tipo de corante e do material sorvente, uma ou mais forças atrativas vão atuar no processo de fixação do corante ao sorvente.

Os sorventes referidos na literatura científica incluem o carvão ativado, diversos materiais inorgânicos de elevada área superficial específica, resinas sintéticas de permuta iônica, sorventes derivados da celulose e celulose sintética e sorventes de origem biológica, animal ou vegetal (Figueiredo S. A., 2002). O **carvão ativado** é o sorvente mais utilizado nos sistemas comerciais, sendo em geral bastante eficaz devido às suas características texturais e químicas. Porém, tem um custo considerável de aquisição e regeneração (Santos, 2009), verificam-se perdas durante o processo de recuperação e não remove compostos inorgânicos do efluente (Geada, 2006). Surgiu, assim, a necessidade de testar diversos materiais como sorventes alternativos mais baratos e eficazes. A eficiência de **sorventes inorgânicos**, tais como a sílica de elevada área superficial específica, cinzas volantes, argilas e outros, depende do tipo de corante presente no efluente, ou seja, da carga relativa da molécula de corante ou fragmento. Todavia, este processo é ineficiente na remoção de poluentes inorgânicos do efluente, sendo necessário efetuar tratamentos adicionais. Na literatura científica é referido

que a sílica é razoavelmente eficiente no tratamento de efluentes contendo corantes básicos (carregados positivamente), mas praticamente inativa com os corantes carregados negativamente, nomeadamente os corantes reativos (Geadá, 2006). As cinzas volantes também podem ser uma alternativa economicamente atrativa, mas mais uma vez são ineficientes com os corantes reativos (Figueiredo S. A., 2002). Na literatura científica é referido que as **resinas sintéticas de permuta iónica** podem teoricamente ser utilizadas na remoção de espécies catiónicas (corantes reativos, ácidos, diretos, etc.) ou catiónicas (corantes básicos), sendo para isso necessário o desenvolvimento de resinas macroporosas, as quais removem preferencialmente os iões orgânicos de maiores dimensões, contrariamente às resinas convencionais ( (Figueiredo S. A., 2002); (Geadá, 2006)). Os **sorventes de origem biológica**, animal ou vegetal, incluem resíduos agrícolas, florestais, da indústria pesqueira, de fermentações, etc., são há bastante tempo usados pelo Homem devido à sua abundância e baixo preço. A este tipo de sorventes pertencem os polímeros naturais (ou seus derivados sintéticos) biodegradáveis, que contêm estruturas capazes de sorver espécies ou que atuam como permutadores de iões ( (Figueiredo S. A., 2002); (Geadá, 2006)). Os sorventes estudados neste trabalho incluem-se nesta categoria, pois são resíduos de origem animal.

Das técnicas usadas para remover corantes reativos, a sorção tem despertado especial interesse, devido à sua alta eficiência e baixo custo. Existe uma grande diversidade de sorventes utilizados para remover os corantes dos efluentes e, como a sorção de um corante reativo é o tema deste trabalho, no **capítulo 6** faz-se uma revisão do seu “estado de arte”.

Neste trabalho foi estudado o processo de sorção de um corante reativo nos materiais sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial, usando-se um método analítico, que requer a utilização de um espectrofotómetro UV-Vis, para determinar a concentração de corante em solução. Na literatura científica encontra-se pouca informação sobre estudos que relatem a sorção de corantes ou outros poluentes em resíduos sólidos da Indústria de Curtumes (raspas *wet-blue* e raspas *wet-white*). Contudo, a informação aí disponível não caracteriza o processo de sorção de corantes reativos pelas raspas *wet-blue* da forma abordada neste estudo. Não foi encontrada qualquer referência bibliográfica sobre estudos que envolvam a sorção de poluentes no canhão (pelo). Assim, a realização deste trabalho de pesquisa pode contribuir para uma melhor avaliação da aplicação destes materiais como sorventes na remoção de corantes, e na sua posterior aplicação como sorventes de outros poluentes.

# ***Desenvolvimento e Validação do Método Analítico para Quantificar o Corante Reativo INDACID BLUE NAVY HER nos Efluentes do Processo de Tingimento da Pele em Wet-Blue***

---

## **5.1 Objetivos e âmbito da validação do método analítico**

Do estudo e teste de soluções de valorização de resíduos sólidos da Indústria de Curtumes e de outras indústrias, a fim de os utilizar no tratamento de efluentes provenientes das operações de tingimento de pele em *wet-blue* com o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*, surgiu a necessidade de determinar a quantidade desse corante presente nesses efluentes. Para determinar essa concentração foi necessário desenvolver um método analítico e proceder à sua validação para garantir que gera resultados seguros, confiáveis e facilmente interpretáveis.

A *International Organization for Standardization* (ISO) define validação como a confirmação, por meio de ensaios experimentais e fornecimento de evidências objetivas, de que os requisitos específicos do método, para um uso pretendido, são atendidos (ABNT, 1994). A validação, para os métodos analíticos, significa o processo em que são estabelecidas as características de desempenho e limitações do método, identificando quais podem afetar o seu desempenho e qual a extensão da influência destes fatores, para além de demonstrar que o método é adequado ao objetivo a que se propõe (EURACHEM, 1998).

Por razões técnicas, legais e comerciais os métodos analíticos implementados devem ser validados. No entanto, não existe uma norma nacional ou internacional que estabeleça quais os parâmetros requeridos para a validação de métodos analíticos. Existem, pois, organismos que têm Guias Oficiais, nas quais definem os parâmetros para validação de métodos, não havendo um procedimento normalizado, comum a todos, que estabeleça como executar a validação de métodos analíticos (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

A EURACHEM (1998) refere que o laboratório deve decidir quais os parâmetros de

desempenho do método analítico que devem ser caracterizados a fim de validar. A escolha dos parâmetros de desempenho analítico, também designados por características de desempenho, deve ser baseada no objetivo de utilização do método. Desta forma, os ensaios experimentais podem ser orientados para o que realmente é necessário, desde que os estudos de validação sejam representativos e conduzidos de modo a que a variação do intervalo de concentrações e os tipos de amostras sejam adequados (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Apesar da divergência quanto à inclusão dos parâmetros de desempenho num processo de validação de um método analítico, neste estudo recorreu-se aos critérios estabelecidos nas Guias Oficiais (USP, ICH, FDA, EUROCHEM, USEPA), o que implica a determinação dos parâmetros de especificidade, seletividade, sensibilidade, limite de deteção, limite de quantificação, linearidade (teste de homogeneidade de variâncias e teste de Mandel), intervalo linear, intervalo de medição, precisão (incerteza padrão combinada, incerteza expandida, repetibilidade, precisão intermédia), estabilidade da solução e robustez (Oliveira N. S., 2012). Os parâmetros de desempenho usados neste estudo para validação do método analítico são definidos no **Apêndice II** e a metodologia experimental realizada está descrita no **Apêndice III**.

## 5.2 Discussão dos principais resultados

A realização dos ensaios planeados (**Apêndice III**) para a validação do método analítico permitiu obter os resultados, apresentados e discutidos no **Apêndice IV**, que conduziram à sua validação.

Os corantes, devido à presença de grupos cromóforos, têm a propriedade de absorver determinadas radiações visíveis (400 a 700 nm) que permitem a sua identificação. Com base nesta propriedade, usando um espectrofotómetro UV-Vis fez-se o varrimento espectral da solução aquosa de corante na faixa de absorção 280 a 750 nm (Figura III.1). Foram identificados dois comprimentos de onda de máxima absorção, 294 nm e 610 nm, mas apenas o segundo pertence à zona visível do espectro, identificando o grupo cromóforo do corante.

Em solução aquosa, o corante apresenta natureza aniónica e, por isso, a sua estrutura pode ser afetada pela variação de pH do meio. Analisando o varrimento espectral (Figura III.1) efetuado a soluções aquosas de corante com diferentes valores de pH (gama de pH na qual normalmente o corante é aplicado na Indústria de Curtumes) constatou-se que os comprimentos de onda de máxima absorvância são os mesmos (294 nm e 610 nm).

Este tipo de corantes sofre hidrólise em meio alcalino e a elevadas temperaturas. Todavia, as amostras de efluentes reais resultaram do tingimento da pele em *wet-blue*, realizado em meio ácido ( $\text{pH}_{\text{meio}} < \text{P. I. da pele em } \textit{wet-blue}$ ) e a baixas temperaturas (30° C). Comparando o varrimento espectral da solução aquosa de corante com o da solução aquosa de corante hidrolisado (Figura III.3) observaram-se os mesmos comprimentos de onda de máxima absorvância (294 nm e 610 nm).

Analisando o varrimento espectral de algumas amostras de efluentes de tingimento reais (Figura III.4) também se identificaram os mesmos comprimentos de onda de máxima absorvância.

No processo de tingimento da pele em *wet-blue* são usados produtos auxiliares. O ácido naftalenosulfônico é um desses produtos e exibe como comprimento de onda de máxima absorvância o 294 nm (Figura III.2). Portanto, existem duas substâncias (o corante e o ácido naftalenosulfônico) que exibem como comprimento de onda de máxima absorvância o 294 nm, por isso não se fez a leitura dos valores de absorvância neste comprimento de onda. Face ao exposto, todos os valores de absorvância das soluções aquosas de corante e das amostras de efluentes de tingimento reais usados para validação do método analítico foram conseguidos efetuando leituras com o espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 610 nm.

A curva de calibração apresentada na Figura IV.1 ( $\text{Abs} = 0,01054 C + 0,00067$ ), que se construiu com dezasseis padrões de concentração igualmente espaçada na gama de 3,00 a 48,00  $\text{mg.dm}^{-3}$ , possui um coeficiente de correlação linear próximo de 1 ( $r^2 = 0,99998$ ), indicando uma correlação fortíssima entre os valores de absorvância e a concentração de corante. Verificou-se que existe apenas uma pequena dispersão dos valores de absorvância em torno da curva analítica ( $S_{Y/X} = 0,00066$ ) (**Apêndice IV.1**). A curva de calibração foi construída com precisão, devido à pequena incerteza na determinação das concentrações de cada padrão, que diminuiu com o aumento da concentração do padrão, e também porque a propagação de erros das variáveis independentes (concentração e volume) foi baixa (**Apêndices IV.7.1 e IV.7.2**). Examinado os valores do desvio padrão do método ( $S_m = 0,062$ ) e do coeficiente de variação do método ( $\text{CV} (\%) = 0,245 \%$ ), constatou-se que o analista realizou o seu trabalho de construção da curva analítica com qualidade (**Apêndice IV.1**).

O método analítico é específico e seletivo (**Apêndice IV.2**), porque após aplicação do método de adição padrão a duas amostras de efluentes de tingimento reais verificou-se que as retas **padrão + amostra** e **padrão isento de amostra** (Figura IV.2) são paralelas e os declives semelhantes, ou seja, não houve interferências com outros compostos ou impurezas presentes nas amostras de efluentes reais. Desta forma, o comprimento de onda de máxima absorvância

na zona visível do espectro (610 nm) permite detetar o grupo cromóforo do corante na presença de outros compostos que existem nas amostras de efluentes de tingimento reais. O método analítico é pouco sensível (0,0105) (**Apêndice IV.3**).

Todos os pontos usados na construção da curva de calibração encontram-se dentro do intervalo linear do método, [3,00; 48,00] mg.dm<sup>-3</sup> (**Apêndice IV.4**). O teste de homogeneidade de variâncias permitiu concluir que as diferenças de variâncias não são significativas e que a gama de trabalho (3,00 a 48,00 mg.dm<sup>-3</sup>) está bem ajustada (**Apêndice IV.4.1**). O teste de Mandel evidenciou que a função de calibração, ou seja, a curva de calibração é linear, podendo ser designada por reta de calibração, pois a função de calibração não linear não conduz a uma melhoria significativa no ajuste dos pontos à função (**Apêndice IV.4.2**) e, também, porque o valor do termo quadrático da equação da função não linear é praticamente nulo (|-0,000001|).

Os limites de deteção (LD) e de quantificação (LQ) do método analítico são, respetivamente, 0,206 mg.dm<sup>-3</sup> e 0,624 mg.dm<sup>-3</sup> (**Apêndice IV.5**), situando-se abaixo da concentração do primeiro padrão usado na construção da reta de calibração. O intervalo de medição (**Apêndice IV.6**), no qual o método analítico pode ser aplicado com a precisão e a exatidão desejadas, é [3,00; 48,00] mg.dm<sup>-3</sup>.

O método é preciso, pois a estimativa do desvio padrão é pequena ( $s = 0,786$ ) e considera-se que o valor 3,08 % de RSD (%) ou CV (%) é aceitável (**Apêndice IV.7.1**), porque com este método analítico pretende-se determinar as pequenas quantidades de corante nos efluentes de tingimento. O intervalo de confiança da média é [24,99; 26,01] mg.dm<sup>-3</sup>. O método analítico apresenta repetibilidade (**Apêndice IV.7.4**), pois todas as soluções padrão preparadas e analisadas no estudo de repetibilidade têm valores de RSD (%) que se situam abaixo do intervalo correspondente a  $1/2$  e  $2/3$  do CV (%) da Trombeta de *Horwitz*. Utilizando o método simplificado (**Apêndice IV.7.5**), determinou-se o desvio padrão de precisão intermédia relativo (0,0017), que é pequeno e o CV (%) (0,912 %), que é inferior a 2,00 %. Estes valores mostram que o método analítico apresenta boa precisão intermédia. Os declives das retas de calibração obtidas por dois analistas diferentes são semelhantes. Os valores do  $S_m$  e do  $CV_m$  (%) obtidos para cada analista são semelhantes e pequenos, o que permite concluir que os analistas realizaram os ensaios com qualidade e precisão, alcançando resultados experimentais similares.

As soluções padrão de corante são estáveis no tempo e à temperatura ambiente (temperatura laboratorial entre 20° C e 25° C, garantida por um sistema de climatização pois o laboratório é acreditado) (**Apêndice IV.8**), porque após determinação experimental de seis curvas de

calibração, usando as mesmas soluções padrão, ao longo de dezasseis dias se verificou que os seus declives são muito semelhantes (Tabela IV.11).

Na análise da robustez do método analítico foram considerados três fatores de estudo que poderão influenciar o método (**Apêndices III.5.7 e IV.9**), nomeadamente o pH, a temperatura e a luz. Constatou-se que, destes três fatores, o pH é o que poderá influenciar o método analítico se forem provocadas grandes variações no seu valor, conforme resultados apresentados na Tabela IV.12. Porém, o estudo da robustez de um método pressupõe que se efetuem pequenas variações nos fatores de estudo. Foi comprovado que, para pequenas variações destes três fatores de estudo, o método analítico é robusto, pois analisando os valores do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico na Tabela IV.13 verificou-se que nenhum influencia o método, porque o CV (%) de cada um desses fatores é inferior a 2,00 %.

### 5.3 Conclusão

A curva analítica obtida no comprimento de onda de absorvância máxima (610 nm) está bem ajustada à gama de trabalho, apresenta linearidade com coeficientes de correlação superiores a 0,999 no intervalo de 3,00 a 48,00 mg.dm<sup>-3</sup>. O método é pouco sensível e as soluções são estáveis no tempo à temperatura ambiente (20° C a 25° C). Os limites de deteção e de quantificação são inferiores a 3,00 mg.dm<sup>-3</sup>, sendo respetivamente de 0,206 mg.dm<sup>-3</sup> e 0,624 mg.dm<sup>-3</sup>. Através do método de adição padrão verificou-se que o método analítico é específico e seletivo, pois consegue detetar o grupo cromóforo do corante reativo na presença de outros compostos ou impurezas presentes na matriz da amostra. O método analítico é preciso, apresenta repetibilidade e boa precisão intermédia. Para os fatores de estudo (temperatura, pH e luz) analisados experimentalmente verificou-se que o método analítico é robusto.

O método analítico proposto mostrou especificidade, seletividade, linearidade, precisão (repetibilidade, precisão intermédia), estabilidade das soluções, robustez e adequados limites de deteção e de quantificação. Portanto, o método analítico que quantifica o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* através de espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda 610 nm foi aprovado em todos os parâmetros analisados, sendo portanto, devidamente validado. Isto significa que atendendo às evidências objetivas que resultaram dos ensaios experimentais se comprovou que os requisitos específicos do método, para o uso pretendido,

são atendidos, conduzindo à sua validação. Consequentemente, os resultados gerados por este método analítico são seguros, confiáveis e facilmente interpretáveis.

# Estudos de Sorção

---

## 6.1 Introdução

O principal objetivo deste estudo foi realizar a sorção do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* nas raspas *wet-blue*, nas raspas *wet-white*, no canhão (pelo) e no carvão ativado comercial, de modo a obter várias informações acerca do processo de sorção, tais como as características dos sorventes e os aspetos dos equilíbrios e cinéticas de sorção.

Os ensaios de sorção são normalmente divididos em duas categorias: a cinética e o equilíbrio. O estudo da cinética de sorção permite conhecer a velocidade com a qual as moléculas de soluto (solvato) são capturadas e como se processa o mecanismo de difusão. Dos ensaios de equilíbrio de sorção são obtidas informações acerca da quantidade de soluto (solvato) removida, da composição das fases (líquida e sólida) no final do processo de sorção, da seletividade do sorvente, e algum conhecimento acerca das interações energéticas entre o sorvente e o solvato. Estas variáveis dependem de vários parâmetros relacionados com as características físico-químicas do solvato, sorvente e solução, e ainda das condições de ensaio. As interações energéticas entre o sorvente e o solvato são obtidas a partir dos parâmetros termodinâmicos do processo de sorção, nomeadamente da variação da entalpia de sorção ( $\Delta H^\circ$ ), da variação da energia livre de *Gibbs* ( $\Delta G^\circ$ ) e da variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), associados ao estado de equilíbrio, pois indicam as características do estado final do sistema de sorção. Os valores destes parâmetros revelam se a sorção ocorre de forma espontânea e se o processo de sorção liberta ou absorve energia. É ainda possível averiguar se a sorção é física ou química através do valor da energia de ativação de sorção ( $E_a$ ), determinada pela equação de *Arrhenius*, e do valor da variação da entalpia de sorção ( $\Delta H^\circ$ ). O conhecimento destas informações é essencial para conceber sistemas de tratamento de efluentes eficientes.

## 6.2 Estado de Arte

Estimativas apontam para a existência de mais de 100 mil tipos de corantes disponíveis para aplicação industrial, sendo muitos deles tóxicos e cancerígenos. Se libertados diretamente

para a natureza, eles podem reduzir a penetração da luz e a solubilidade dos gases, afetando todos os animais vivos e as plantas nesse habitat, conforme mencionado no **Subcapítulo 4.5**. Vários processos podem ser usados para remover corantes das águas residuais industriais, tal como referido no **Subcapítulo 4.6**. Cada um desses processos tem vantagens e inconvenientes. Entre estes, a sorção tem-se evidenciado uma opção viável e de baixo custo. Nos processos de sorção, um sólido poroso (sorvente) é usado para capturar substâncias solúveis presentes numa solução aquosa, o sorvato. Os estudos de sorção geralmente centram-se na seleção do sorvente e são inúmeras as publicações científicas que relatam esses estudos. Entre os vários tipos de tratamento de efluentes, a sorção usando carvão ativado é uma das técnicas à qual tem sido dada especial atenção devido ao seu sucesso na efetiva remoção de corantes presentes nos efluentes, conforme é relatado na literatura científica. Contudo, o carvão ativado possui um custo considerável de aquisição e regeneração (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007), por isso uma alternativa viável é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como sorventes de baixo custo e, para este fim, têm sido testados diversos materiais alternativos, como produtos naturais, biossorventes, resíduos orgânicos agrícolas e industriais, entre outros. Alguns dos materiais divulgados foram: argilas (bentonite e caulinite), zeólitos, materiais à base de silício (sílica, alunite e perlite), biossorventes (quitina, quitosana, trufa), resíduos agrícolas (bagaço de cana de açúcar, espiga de milho, casca de arroz, casca de coco), resíduos industriais (desperdícios de carvão, cinzas volantes, lamas, escórias), entre outros (amido, ciclodextrina, algodão) (Crini, 2008); (Royer, 2008)).

Segundo Crini & Badot (2008), um sorvente adequado para a sorção das moléculas de um corante deve reunir as seguintes condições: baixo custo; facilmente disponível; grande capacidade e velocidade de sorção; elevada seletividade para diferentes concentrações; e, eficiente para remover uma larga variedade de corantes. Deve, ainda, apresentar tolerância a uma vasta gama de parâmetros das águas residuais (Crini, 2005).

Dos vários sorventes propostos e testados para a remoção de corantes não é possível indicar um que seja considerado o melhor. Cada sorvente tem características físicas e químicas específicas, assim como vantagens e desvantagens inerentes ao tratamento de efluentes. Por outro lado, a variabilidade da capacidade de sorção depende das condições experimentais. Todavia, este tipo de materiais alternativos tem evidenciado possuir um forte potencial para a remoção de corantes, pois apresentam elevada capacidade e velocidade de sorção, elevada seletividade e uma boa cinética de sorção.

A Tabela 8 mostra algumas capacidades máximas de sorção,  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), de sorventes de

baixo custo usados na remoção de corantes reativos, encontradas na literatura científica ((Crini, 2005); (Gupta & Suhas, 2009)). De todos, a quitosana foi o material que conduziu a melhores resultados, tendo revelado uma excelente capacidade de remoção de certos corantes em comparação com o carvão ativado.

**Tabela 8** – Capacidades máximas de sorção,  $q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), de sorventes de baixo custo usados na remoção de corantes reativos ((Crini, 2008); (Gupta & Suhas, 2009)).

Sorvente	Nome do Corante no <i>Colour Index</i>	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Lamas de hidróxido de metais	Reactive red 2	62,5
Lamas de hidróxido de metais	Reactive red 141	56,18
Lamas de hidróxido de metais	Reactive red 120	48,31
Lamas de hidróxido de metais	Reactive blue 19	275
Resíduos de pele curtida (couro) contendo crômio	Reactive red XGBN Sandoz	48
Demolite carbonizada	Reactive dye E-4BA	950
Alunite calcinada	Reactive yellow 64	236
Alunite calcinada	Reactive blue 114	170,7
Sepiolite	Reactive yellow 176	169,1
Alunite calcinada	Reactive red 124	153
Sepiolite	Reactive black 5	120,5
Zeólita	Reactive red 239	111,1
Sepiolite	Reactive red 239	108,8
Zeólita	Reactive yellow 176	88,5
Zeólita	Reactive black 5	60,5
Hidrotalcite	Reactive yellow 208	47,8
Alunite	Reactive yellow 64	5
Alunite	Reactive blue 114	2,92
Alunite	Reactive red 124	2,85
Quitosana reticulada (tira)	Reactive blue 2	2498
Quitosana reticulada (tira)	Reactive red 2	2422
Quitosana reticulada (tira)	Reactive red 189	1936
Quitosana reticulada (tira)	Reactive yellow 86	1911
Quitosana (tira)	Reactive red 189	1189
Quitosana (caranguejo)	Reactive red 222	1106
Quitosana (lagosta)	Reactive red 222	1037
Quitosana (lasca, camarão)	Reactive red 222	494
Quitosana (lasca, lagosta)	Reactive red 222	398
Quitosana (lasca, caranguejo)	Reactive red 222	293
Biomassa <i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive black 5	588,2
Biomassa <i>Chlorella vulgaris</i>	Reactive red 5	555,6
Biomassa lamas ativadas	Reactive yellow 2	333,3
Biomassa lamas ativadas	Reactive blue 2	250
Biomassa <i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive orange 16	190

Sorvente	Nome do Corante no <i>Colour Index</i>	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )
Biomassa <i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive red 4	150
Biomassa <i>Rhizopus arrhizus</i>	Reactive blue 19	90
Yeasts	Reactive black 5	88,5
Algodão tratado	Reactive yellow 23	302
Anadonta shell	Reactive green 12	0,436
Sépie pens	Reactive green 12	3,46
Squid pens	Reactive green 12	39,8
Cinzas de cal	Reactive black 5	7,184

A Indústria de Curtumes produz uma quantidade apreciável de resíduos sólidos, entre os quais se incluem: pós, aparas e pedaços de pele curtida, resultantes das operações mecânicas de lixagem e rebaixamento; lamas com alto teor de crómio; e, pedaços de pele acabada. Atualmente, a maior parte destes resíduos sólidos tem como destino final a deposição em aterros concebidos para o efeito. Este método de eliminação apresenta custos operacionais consideráveis.

A reutilização destes resíduos sólidos como sorventes de outros contaminantes é uma alternativa interessante, pois elimina o seu efeito prejudicial sobre o meio ambiente e proporciona uma utilização rentável destes materiais (resíduos) (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007).

Existem alguns trabalhos que referem o uso de resíduos sólidos da Indústria de Curtumes, especificamente os resíduos sólidos curtidos (em *wet-blue*), como sorventes para remover contaminantes em meios aquosos (Fathima, Rao, & Nair, 2012), incluindo os corantes presentes em efluentes ( (Tahiri, et al., 2003); (Zhang & Shi, 2004); (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005); (Wang, Liao, Gu, Zhao, & Shi, 2006); (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007); (Gupta & Suhas, 2009); (Rafatullah, Sulaiman, Hashim, & Ahmad, 2010); (Zengin, Ozgunay, Ayan, & Mutlu, 2012); (Carpenter, Sharma, Sharma, & Verma, 2013)).

A Tabela 9 mostra um resumo da comparação de algumas das capacidades máximas de sorção,  $q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>), entre os sorventes de baixo custo obtidos a partir dos resíduos sólidos da Indústria de Curtumes e carvão ativado comercial usados na remoção de corantes, encontradas na literatura científica. Esses resultados revelam que os resíduos de pele curtida (em *wet-blue*), têm melhores capacidades de remoção de certos corantes em comparação com o carvão ativado comercial. Estas evidências são bastante interessantes, pois revelam que este material tem potencial para remover corantes e, portanto, proporcionam a possibilidade de acrescentar valor aos resíduos da pele em *wet-blue* através da sua utilização como sorventes.

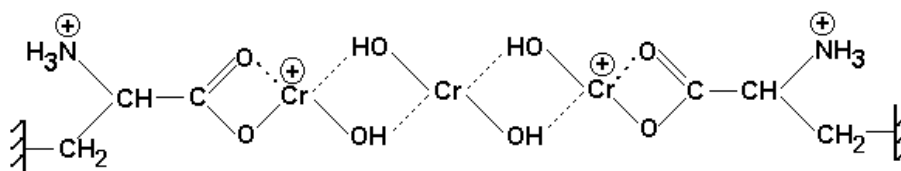
**Tabela 9** – Comparação das capacidades máximas de sorção ( $q_m$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) entre os sorventes obtidos a partir dos resíduos sólidos da Indústria de Curtumes e carvão ativado comercial (CAC).

Nome do Corante	Outro sorvente/ $q_m$	CAC/ $q_m$	Condições	Fonte bibliográfica
Reactive red XGBN Sandoz	Resíduos de pele curtida (couro) contendo crômio/163	CAC/48	pH = 7 Tempo = 24h T = 25° C [25-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Gupta & Suhas, 2009)
Methylene blue	Lamas de crômio/0,51	CAC/980,3	_____	(Rafatullah, Sulaiman, Hashim, & Ahmad, 2010)
Methylene blue	Pelo (cabelo)/120	CAC/980,3	_____	(Rafatullah, Sulaiman, Hashim, & Ahmad, 2010)
Vermelho drimarem	Pele (couro) em <i>wet-blue</i> /121,4	CAC/29,15	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Vermelho drimarem	Pele (couro) natural/92,0	CAC/29,15	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Amarelo cibacrone	Pele (couro) em <i>wet-blue</i> /135,4	CAC/129,6	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Amarelo cibacrone	Pele (couro) natural/32,8	CAC/129,6	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Azul procion	Pele (couro) em <i>wet-blue</i> /118,8	CAC/0	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Azul procion	Pele (couro) natural/36,3	CAC/0	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Índigo	Pele (couro) em <i>wet-blue</i> /109,8	CAC/164,6	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)
Índigo	Pele (couro) natural/78,1	CAC/164,6	pH = 5,5 Tempo = 24h T = 25° C [10-1000] $\text{mg.dm}^{-3}$	(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005)

A escolha de resíduos sólidos curtidos gerados na Indústria de Curtumes como sorventes em alguns estudos (Tahiri, et al., 2003), incluindo este, deve-se a diversas razões, nomeadamente:

- A dupla função das proteínas de colagénio devido aos grupos livres  $-\text{COO}^-$  e  $-\text{NH}_3^+$ , que em igual quantidade representam o ponto isoelétrico (P. I.) da estrutura fibrosa da pele, acima do qual a pele pode fixar catiões pelo grupo  $-\text{COO}^-$  e abaixo do qual os aniões são fixados por quaternização do grupo  $-\text{NH}_2$ ;

- A deslocalização dos eletrões livres de oxigénio e nitrogénio gerando dipolos, que também são adequados para fixar vários compostos;
- Depois da pele curtida ao crómio a sua estrutura molecular modifica (Figura 8), pois o crómio neutraliza as cargas negativas dos grupos carboxilo, tornando-se parte integrante da estrutura fibrosa da pele, e os grupos  $\text{NH}_3^+$  preservam a sua capacidade para fixar aniões.



**Figura 8** – Estrutura molecular da pele em *wet-blue* (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005).

Existem várias versões para a estrutura molecular da pele em *wet-blue*, porque quando termina o processo de curtume ao crómio estão estabelecidas certo tipo de ligações do crómio à estrutura proteica da pele, mas com o passar do tempo a pele em *wet-blue* vai desidratando e as ligações que o crómio estabelece com as cadeias proteicas da pele são alteradas uma vez que se vão libertando água e iões sulfato. A Figura 8 demonstra o carácter fortemente catiónico numa pele em *wet-blue*, que é adquirido num meio ácido ( $\text{pH}_{\text{meio}} < \text{P. I. da pele em } wet-blue$ ). Todavia, por vezes a pele em *wet-blue* está menos catiónica e por isso pode conter alguns grupos  $-\text{NH}_2$  que não foram ionizados. A função do crómio é conferir forte estabilidade às fibras da pele através das várias ligações que estabelece, mas em meio ácido ( $\text{pH}_{\text{meio}} < \text{P. I. da pele em } wet-blue$ ) tem carácter positivo permitindo a formação de ligações iónicas com compostos aniónicos. Portanto, a pele em *wet-blue* possui grande reatividade porque está catiónica e, ainda, porque podem existir outros grupos na sua estrutura (por exemplo, os grupos  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{OH}$ ) que possibilitam a formação de ligações com compostos não aniónicos. Apesar do elevado número de estudos e artigos publicados sobre diversos materiais alternativos que foram testados como sorventes de baixo custo de corantes em meio aquoso, estes materiais alternativos não têm sido aplicados à escala industrial. Existem várias razões para esse fato, as principais têm sido:

- O desempenho da sorção depende do tipo de material usado, ou seja, cada sorvente possui especificidade para uma determinada classe de corantes, o que dificulta a sua aplicação industrial, porque os efluentes líquidos são muito heterogéneos e imprevisíveis;
- A eficácia da sorção depende, não só das propriedades do sorvente e corante, mas também das condições do processo, tais como o pH, temperatura, presença de ligandos orgânicos e inorgânicos em solução, tempo de contato, concentração de corante e quantidade de sorvente;

- A sorção é uma tecnologia viável se o sorvente estiver pronto a ser usado. Porém, na maior parte dos casos, o material necessita de ser submetido a um pré-tratamento que, muitas vezes, não é economicamente viável à escala industrial;
- A inconstância de características e de disponibilidade desses materiais sorventes também desencorajam o seu uso a nível industrial;
- Existem poucos estudos comparativos entre sorventes. A comparação do desempenho da sorção depende das condições experimentais, do efluente e dos métodos analíticos usados. Assim, torna-se difícil uma comparação direta dos resultados obtidos para diferentes sorventes devido às diferentes formas como esses dados foram conseguidos;
- Existe pouca informação acerca da reprodutibilidade das condições de sorção, dos dados cinéticos de sorção e dos dados de equilíbrio de sorção. Portanto, conhecer os modelos cinéticos e de transferência de massa (difusão), assim como o comportamento do equilíbrio de sorção é essencial para prever o modelo de sorção mais adequado para o tratamento específico. O conhecimento da estabilidade físico-química dos materiais sorventes e a reprodutibilidade das condições de sorção são igualmente fundamentais para a sua aplicação a nível industrial.

### 6.3 Sorção

A sorção é um fenómeno físico-químico onde um componente de uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Atendendo às informações constantes na literatura, a sorção em fase líquida é um dos métodos mais populares, económicos e eficientes para remover os poluentes de efluentes líquidos.

O processo de sorção sólido-líquido explora a capacidade que certos sólidos têm para concentrar na sua superfície substâncias específicas presentes em soluções, possibilitando a separação dos componentes das soluções aquosas. Os componentes que se unem à superfície da fase sólida são designados por sorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o sorvato é chamada de sorvente. A remoção das espécies químicas fixadas na superfície do sorvente é designada por dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do sorvente, por isso o fenómeno de sorção é um processo de equilíbrio. Como o sorvato se concentra na superfície do sorvente, quanto maior for esta superfície de contato maior será a eficiência de sorção. Portanto, geralmente, os sorventes são partículas sólidas porosas.

A sorção é causada por interações entre três espécies químicas distintas: o sorvente, o sorvato

e o solvente. A interação entre o sorvato e o sorvente resulta da existência de forças atrativas entre os sítios ativos da superfície do sorvente e o sorvato, relacionadas com a afinidade entre ambos. As forças atrativas responsáveis pela sorção são, portanto, as forças de *Van der Waals*, as ligações iónicas, as ligações de hidrogénio e as ligações covalentes. Uma força atrativa adicional resulta do fato do sorvente apresentar comportamento liofóbico (isto é, tem pouca afinidade com o meio aquoso) e, portanto, os sorvatos com menor solubilidade são sorvidos mais facilmente. Dependendo da natureza das forças atrativas envolvidas, pode-se distinguir basicamente dois tipos de sorção: física ou fisissorção e química ou quimissorção (Figueiredo & Ribeiro, 1987). Todavia, em certas ocasiões os dois tipos de sorção podem ocorrer em simultâneo. É referido ainda na literatura a existência de um outro tipo de sorção, a sorção por permuta iónica (Santos, 2009).

A sorção física (fisissorção), ocorre quando as forças atrativas entre o sorvente e o sorvato são as forças de *Van der Waals* (interação de dispersão, interação dipolo-dipolo, por exemplo) (Atkins, 1999). O sorvato não penetra dentro da estrutura do sorvente, ou seja, as espécies sorvidas não se fixam em locais específicos da superfície do sorvente, mas ficam sujeitas a interações que envolvem a atração entre dipolos permanentes e/ou dipolos induzidos e, portanto, é comum dizer-se que ficam fisicamente presas ao sorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente sorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Não há alteração da natureza química das espécies sorvidas, pois nenhuma ligação química é quebrada ou feita, e por isso a espécie sorvida mantém a sua identidade (Atkins, 1999). O calor de sorção envolvido na fisissorção é baixo comparativamente com o da quimissorção. A sorção física é caracterizada por uma energia de sorção relativamente baixa e é favorecida a baixas temperaturas. O equilíbrio é estabelecido rapidamente, a menos que ocorra a difusão de sorvato através da estrutura porosa, tornando-o mais lento. Na sorção física podem formar-se camadas sobrepostas de sorvato na superfície do sorvente, verificando-se que a força de sorção diminui à medida que o número de camadas aumenta. A sorção física é um fenómeno reversível, por isso o sorvente pode ser regenerado e usado outras vezes. O sorvente apresenta baixa especificidade, pois toda a sua superfície está disponível (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A sorção química ou quimissorção, ocorre quando há formação de ligações químicas entre os eletrões de valência do sorvente e do sorvato, por isso o calor de sorção é da ordem de grandeza dos calores de reação e bem maior que o da fisissorção. A distância entre a superfície do sorvente e o átomo mais próximo do sorvato é menor na sorção química do que a mesma distância na sorção física (Atkins, 1999). A sorção química diz-se não-dissociativa

quando a espécie química é sorvida sem fragmentação. Quando a espécie química é sorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície do sorvente, o processo é dissociativo (Figueiredo & Ribeiro, 1987). A sorção química ocorre por rearranjo de forças de interação sorvato-sorvente, relativamente superiores quando comparadas com as observadas na sorção física, e é restrito à primeira camada superficial do sorvente, formando-se uma única camada sorvida (designada por monocamada) e a força de sorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueiredo & Ribeiro, 1987). Este comportamento é característico de sorção localizada, pois as espécies sorvidas fixam-se em locais específicos da superfície do sorvente e, frequentemente, é um processo irreversível, mas quando ocorre a dessorção verifica-se que a espécie sorvida sofreu uma alteração química (Treybal, 1980). A natureza das espécies envolvidas é que permite ou não a ocorrência de ligação química e, portanto, a sorção química torna-se específica, não ocorrendo igualmente para todas as espécies em solução. A sorção química é caracterizada por altas energias de sorção e favorecida, normalmente, por temperaturas elevadas.

Quando a quantidade de espécies químicas sorvidas diminui com o aumento da temperatura do sistema, o processo de sorção é exotérmico, de acordo com o Princípio de *Le Chatelier* (Figueiredo & Ribeiro, 1987). Se o aumento da temperatura do sistema permite que uma maior quantidade de espécies químicas seja sorvida, então a sorção é um processo endotérmico. Uma substância que para um dado sólido a temperaturas baixas sofre sorção física, pode, por vezes, exibir sorção química num outro sólido a temperaturas elevadas, podendo até ocorrer os dois tipos de sorção em simultâneo (Treybal, 1980). Aliás, a grande maioria dos processos que envolvem o fenómeno de sorção conjugam estes dois tipos, não sendo fácil distinguir entre sorção física e química.

## 6.4 Fatores que influenciam a Sorção

A sorção é influenciada por um conjunto de fatores, que é impossível de determinar sem recorrer a ensaios experimentais. Os fatores de maior relevância são: as propriedades físicas e químicas do sorvente e sorvato, incluindo o tamanho das suas partículas; a concentração e composição da fase líquida, incluindo a presença de outras espécies em solução; a temperatura do sistema; o pH; o tipo e tempo de contato entre as fases, que poderá incluir a agitação do sistema (Luís, 2009); e, as forças atrativas entre sorvato-sorvente que se estabelecem durante o processo de sorção.

As **características do sorvente** são as suas propriedades físicas e químicas, nomeadamente a

área superficial específica, a porosidade, o tamanho e distribuição dos poros e o tipo de grupos funcionais que existem na sua superfície. Como a sorção é um fenómeno de superfície, quanto maior a área de superfície específica disponível maior a capacidade de sorção do sorvente. Devido a isso, a quantidade de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente é tanto maior quanto maior for o estado de divisão e mais poroso for o sorvente (Luís, 2009). Durante a sorção podem estabelecer-se diferentes tipos de interações entre sorvente-sorvato. Conhecer os grupos funcionais do sorvente é essencial para compreender a sua afinidade para com o sorvato. A quantidade de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente é tanto maior quanto maior a afinidade e disponibilidade dos grupos funcionais na superfície do sorvente.

As **características do sorvato** são as suas propriedades físicas e químicas, nomeadamente a solubilidade, o tamanho molecular, a estrutura química e a polaridade. A solubilidade do sorvato no solvente influencia a sorção, pois quanto maior for a solubilidade mais fortes são as ligações sorvato-solvente e menor é a extensão da sorção, de acordo com a regra de *Lundelius* (Luís, 2009). Os fatores que afetam a solubilidade do sorvato são o tamanho da espécie ou molécula do sorvato, a capacidade do sorvato se ionizar e, a polaridade do sorvato, porque os compostos com maior polaridade são mais solúveis em água. Todavia, se o sorvente for apolar prefere um sorvato cujas moléculas tenham baixa polaridade relativamente a outro cujas moléculas apresentem elevada polaridade (Luís, 2009). As espécies químicas de maior tamanho molecular são mais sorvidas do que as menores (Geada, 2006). Contudo, é imprescindível que essas moléculas consigam chegar junto dos sítios ativos da superfície do sorvente e, portanto, o seu tamanho não deverá contribuir para o aumento da resistência à difusão (externa e/ou intrapartícula). Quando o sorvato são moléculas de corante, que têm estruturas diferentes e complexas, o seu comportamento durante a sorção está diretamente relacionado com a sua estrutura química, a dimensão das suas cadeias orgânicas e o número e posição dos grupos funcionais no corante (Crini & Badot, 2008). Por isso, a estrutura molecular do sorvato também afeta a sua sorção, porque dependendo do tipo e quantidade de grupos funcionais que o constituem poderá ter maior ou menor afinidade para com o sorvente. Ou seja, a quantidade de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente é tanto maior quanto maior a afinidade entre ambos. Essa afinidade depende não só do tipo e quantidade de grupos funcionais que existem quer no sorvato quer no sorvente, como também das inúmeras e diversas possibilidades de se estabelecerem interações entre ambos.

É de esperar que quanto maior for a **concentração de sorvato na fase líquida** maiores são as velocidade e capacidade de sorção, porque há uma maior força motriz (gradiente de

concentrações do sorvato entre as fases líquida e sólida) (Crini & Badot, 2008). Contudo, para maiores concentrações observam-se menores percentagens de remoção do sorvato do que para menores concentrações, que pode ser imputada à saturação dos sítios de sorção no sorvente (Luís, 2009), acompanhada pelo aumento da agregação do sorvato. Quando existem várias espécies químicas na fase líquida, estas podem ser conjuntamente sorvidas, sorvidas de forma independente ou interferir umas com as outras favorecendo ou prejudicando o processo de sorção. Normalmente, a presença de outras substâncias afeta de forma negativa a sorção de um dado sorvato, porque conduzem a uma saturação mais rápida do material sorvente (Luís, 2009), pois competem pelos sítios de sorção e/ou estabelecem interações com o sorvato e, conseqüentemente, observam-se menores percentagens de remoção desse sorvato.

Para a mesma concentração inicial de sorvato, aumentar a **quantidade de sorvente** aumenta a eficiência de remoção do sorvato, porque a área superficial específica disponível no sorvente para a sorção aumenta e também aumenta a velocidade de sorção (Luís, 2009). Porém, a capacidade de sorção do sorvente diminui. Para pequenas quantidades de sorvente, todos os sítios de sorção estão completamente expostos e são rapidamente saturados durante a sorção, exibindo valores mais elevados de capacidade de sorção. Contudo, aumentar a quantidade de sorvente significa aumentar os sítios disponíveis para sorção (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008). Se a quantidade de corante em solução for a mesma, o aumento da quantidade de sorvente não se traduz num aumento da quantidade de corante sorvida por unidade de massa de sorvente, mas numa maior eficiência de remoção de sorvato, que corresponde a aumentar a capacidade de sorção (Gottipati & Mishra, 2010). Para além disso, a quantidade de sorvente é importante, pois determina a extensão da sorção e também pode ser usada para prever o custo de sorvente por unidade de solução tratada (Crini & Badot, 2008).

Prolongando o **tempo de contato**, a capacidade de sorção e a eficiência de remoção de um sorvato por um sorvente aumentam até atingir um valor constante (Luís, 2009). Nesse momento, a quantidade de sorvato que está a ser sorvida no material sorvente está em equilíbrio dinâmico com a quantidade de sorvato que está a ser desorvida a partir do sorvente (Crini & Badot, 2008), e não se observa mais remoção de sorvato da fase líquida porque a sua concentração permanece constante. O tempo requerido para se atingir este estado de equilíbrio dinâmico é designado de tempo de equilíbrio e a quantidade de sorvato sorvida nesse tempo indica a capacidade máxima de sorção nessas condições. A sorção é mais rápida na fase inicial do processo e torna-se mais lenta próxima do equilíbrio, porque um grande número de sítios de sorção estão disponíveis durante a fase inicial e, depois de algum tempo, é difícil ocupar os sítios de sorção que permanecem livres devido às forças de repulsão entre as

moléculas de sorvato sorvido e as que subsistem na fase líquida. É referido na literatura científica (Crini & Badot, 2008), que o tempo de contato necessário para se atingir o equilíbrio e o comportamento dos corantes aniônicos durante o processo de sorção estão diretamente relacionados com a dimensão da estrutura orgânica do corante, com a quantidade e posição dos grupos sulfonatos na sua estrutura, e com a temperatura do sistema.

Quanto melhor for o **contato** superficial **entre o sorvato e o sorvente** mais extensa será a sorção. Ora, isso consegue-se promovendo uma mistura uniforme entre ambos, por exemplo através de agitação. A agitação influencia a distribuição da massa de sorvato em solução e a formação da camada limite de fluido na superfície externa do sorvente. Geralmente, a eficiência de remoção do sorvato é influenciada pelo grau de agitação e a capacidade de sorção aumenta com a velocidade de agitação. O aumento da agitação entre o sorvato e o sorvente diminui a resistência à transferência de massa de sorvato da solução através da camada limite de fluido que envolve cada partícula de sorvente (Crini & Badot, 2008). Quando esta resistência é um mecanismo limitante no processo de sorção, a sorção do sorvato é favorecida com o aumento da velocidade de agitação, que se traduz no aumento da capacidade de sorção do sorvente e da velocidade de sorção do sorvato e, conseqüentemente, no aumento da eficiência de remoção do sorvato.

O tipo de **forças atrativas** que se estabelecem **entre o sorvato e o sorvente** depende do tipo de sorção, que por sua vez está relacionado com as características de ambos, nomeadamente com o tipo de grupos funcionais que possuem na suas estruturas químicas. A sorção física ocorre através de forças de *Van der Waals* que se estabelecem entre os sítios ativos do sorvente e os grupos funcionais do sorvato. As interações que ocorrem entre o sorvente e o sorvato durante a sorção química são ligações químicas, tais como ligações iônicas, ligações de hidrogénio e ligações covalentes, dependendo dos grupos funcionais que os constituem. Esses grupos podem, por sua vez, em algumas situações, ser influenciados pelo pH do meio.

A capacidade de sorção de equilíbrio do sorvente para um determinado sorvato varia com a **temperatura**. Todavia, a influencia da temperatura na capacidade de sorção depende do sistema sorvato/sorvente. Um processo de sorção que ocorre com libertação de energia é exotérmico (formam-se interações sorvato–sorvente fracas) e a sua extensão aumenta com a diminuição da temperatura. Enquanto que a extensão de um processo de sorção endotérmico aumenta quando lhe é fornecida energia e, por isso, aumenta com a temperatura, porque durante a sorção estabelecem-se ligações sorvato–sorvente relativamente fortes, sendo necessário obter energia suficiente para que ocorram. Realizar um processo de sorção endotérmico a temperaturas elevadas, aumenta a energia total das moléculas de sorvato,

provocando um aumento da tendência que estas têm para estabelecer ligações com os sítios ativos do sorvente e intensificando a extensão da sorção (Crini & Badot, 2008). A sorção pode ser favorecida pelo aumento da temperatura, porque: aumenta a velocidade de difusão das moléculas de sorvato através da camada limite de fluido que envolve externamente o sorvente e dentro dos seus poros (Crini & Badot, 2008); um maior número de moléculas de sorvato pode adquirir energia suficiente para interagir com os sítios ativos da superfície do sorvente (Geadá, 2006) e um maior número de sítios na superfície do sorvente pode ser ativado; e, pode ocorrer a dilatação dos poros do sorvente permitindo uma maior penetração do sorvato e a diminuição da resistência à difusão intrapartícula (Crini & Badot, 2008).

O **pH da solução** onde se encontra o sorvato pode influenciar o processo de sorção e especificamente a capacidade de sorção, porque pode afetar não só as cargas na superfície do sorvente (Geadá, 2006), o grau de ionização das substâncias presentes na solução e a ionização dos grupos funcionais do sorvente em sítios ativos, como também a química do sorvato em solução (Crini & Badot, 2008). A extensão da sorção e o modo como se estabelecem as interações sorvato–sorvente durante o processo de sorção podem ser alteradas pelo pH da solução. Quando os sorvatos são corantes, que podem ter natureza catiónica ou aniónica, o pH do meio também afeta a sua estrutura, em particular a ionização dos seus sítios ionizáveis, e a sua sorção. Ou seja, o pH influencia a química dos corantes em solução: a hidrólise, a complexação com ligandos orgânicos e/ou inorgânicos, e as reações *redox* e de precipitação são fortemente influenciadas pelo pH; e por outro lado, influenciam fortemente a especiação e a disponibilidade de sorção dos corantes (Crini & Badot, 2008).

## 6.5 Equilíbrio de Sorção

Quando um sorvente está em contato com um fluido que possui uma composição específica, após um determinado tempo atinge-se o equilíbrio de sorção. Aqui, a velocidade a que as moléculas de sorvato sorvem na superfície do sorvente é igual à velocidade a que dessorvem. A capacidade de um sorvente para sorver certo sorvato envolve a relação entre três propriedades: a concentração do sorvato na fase fluida (**C**), a quantidade de sorvato na fase sólida (**q**) e a temperatura do sistema (**T**) (Luís, 2009). Se uma destas propriedades for mantida constante, as outras duas podem ser representadas graficamente caracterizando o equilíbrio de sorção. Na prática, é mais comum no estado de equilíbrio estabelecer-se a relação entre a quantidade sorvida **q<sub>e</sub>** e a concentração na fase fluida **C<sub>e</sub>**, mantendo a temperatura constante, por isso o processo de sorção é geralmente caracterizado pela respetiva

isotérmica de sorção (Falone & Vieira, 2004). O estudo das isotérmicas de sorção é essencial para perceber e projetar um sistema de sorção, pois estas indicam como o sorvente efetivamente sorverá o sorvato e se a purificação requerida pode ser obtida, dão uma estimativa da quantidade máxima de sorvato que o sorvente sorverá e informações que determinam se o sorvente pode ser economicamente viável para a purificação da fase fluida.

Na interface líquido-sólido, quando um sorvente é adicionado a uma solução binária, tanto ocorre a sorção do soluto como do solvente, por isso a sorção total não pode ser determinada, mas é avaliada a sorção aparente (Luís, 2009). Habitualmente, as isotérmicas de sorção são curvas obtidas a partir da quantidade de sorvato (mg) removido da fase aquosa por unidade de massa de sorvente (g), a uma temperatura constante, em função da concentração de sorvato na solução em equilíbrio (Falone & Vieira, 2004). Ou seja, mantém-se o volume de solução ( $V_{sol}$ ), a massa de sorvente ( $m_{solv}$ ) e a temperatura ( $T$ ) constantes, e faz-se variar a concentração de sorvato na solução ( $C_0$ ). Como resultado da sorção preferencial de sorvato, a sua concentração na solução diminui desde o valor inicial  $C_0$  até ao valor final de equilíbrio  $C_e$ . A capacidade de sorção aparente de sorvato no equilíbrio,  $q_e$ , negligenciando qualquer alteração do volume da solução, é obtida através da **Equação 3**.

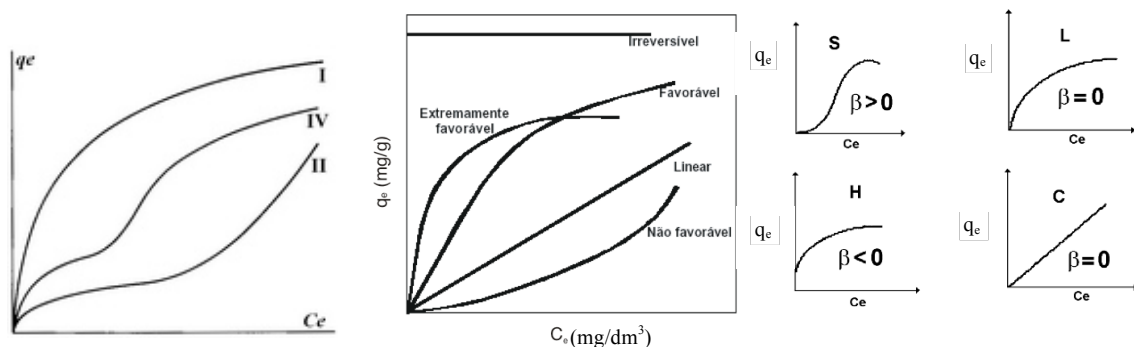
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Equação 3}$$

sendo satisfatória para soluções diluídas, quando a quantidade de solvente que pode ser sorvida é pequena (Treybal, 1980).

Dependendo do sistema sorvato/sorvente, segundo Figueiredo & Ribeiro (1987), as isotérmicas de equilíbrio de sorção podem ser classificadas em seis tipos característicos conhecidos por **tipos I a VI**. Os **tipos I, II e IV** (Figura 9–a) são os mais comuns para um sistema de sorção líquido-sólido com soluções diluídas (Treybal, 1980). Segundo McCabe *et al.* (1993), algumas das formas mais comuns das isotérmicas de equilíbrio de sorção (**isotérmica não favorável** ou **desfavorável**, **linear**, **favorável**, **extremamente favorável** e **sorção irreversível**) são as apresentadas na (Figura 9 – b)). De acordo com o referido por Falone & Vieira (2004), as isotérmicas de sorção foram divididas em quatro classes principais (Figura 9 – c)), atendendo à sua inclinação inicial, denominadas de **isotérmicas do tipo S** (“*Spherical*”), **L** (“*Langmuir*”), **H** (“*High affinity*”) e **C** (“*Constant partition*”).

O comportamento de um sistema sorvato/sorvente no equilíbrio pode ser caracterizado pela correlação entre os resultados experimentais e as equações teóricas, denominadas por isotérmicas de sorção. As isotérmicas de sorção são utilizadas para descrever matematicamente o processo de sorção quando o equilíbrio é atingido. Uma expressão

matemática exata da capacidade de sorção no equilíbrio é indispensável para prever com confiabilidade os parâmetros de sorção e efetuar a comparação quantitativa do comportamento de sorção entre diferentes sistemas sorvato/sorvente ou diferentes condições experimentais aplicadas ao mesmo sistema sorvato/sorvente (ex.: temperatura, agitação). Os parâmetros das isotérmicas de equilíbrio fornecem algumas informações sobre o mecanismos de sorção, propriedades superficiais e a afinidade entre sorvato/sorvente, para além disso permitem efetuar a comparação da eficiência e das características entre diferentes sistemas sorvato/sorvente. Portanto, é importante estabelecer e verificar qual é a correlação teórica que melhor se adequa às curvas de equilíbrio de sorção experimentais, para aperfeiçoar as condições e projetar o sistema de sorção.



a) Isotérmicas de sorção típicas para a sorção líquido-sólido com soluções diluídas (adaptado de (Treybal, 1980)).

b) Tipos de isotérmicas (McCabe, Smith, & Harriott, 1993).

c) Classificação das isotérmicas de equilíbrio de sorção (adaptado de (Falone & Vieira, 2004)).

**Figura 9** – Representação gráfica da classificação das isotérmicas de sorção.

Existem muitos modelos e equações teóricas para analisar os resultados experimentais de equilíbrio de sorção. Neste trabalho, foram testados os modelos de isotérmicas de equilíbrio de *Langmuir* e de *Freundlich* (Tabela 10), devido à sua simplicidade e ao seu bom ajuste aos resultados experimentais.

Na **isotérmica de Langmuir** (Tabela 10),  $K_L$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a constante de sorção de *Langmuir*, relacionada com a energia de sorção, que representa a afinidade entre o sorvente e o sorvato,  $Q_{\text{máx}}$  ( $\text{mg}_{\text{sorvato}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorvente}}$ ) é a massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente, formando uma monocamada completa na superfície do sorvente, ou seja, é a capacidade máxima de sorção do material sorvente assumindo a formação de uma monocamada de sorvato sobre o sorvente. Na prática,  $Q_{\text{máx}}$  representa a capacidade de sorção limite que corresponde à cobertura total da superfície do sorvente com moléculas de sorvato e, por isso, é um parâmetro útil para comparar o desempenho da sorção. A curva da isotérmica de *Langmuir* é uma forma de identificar o processo de sorção. Os parâmetros do modelo da isotérmica de *Langmuir* podem ser expressos em termos de um fator de separação

adimensional ou parâmetro de equilíbrio  $R_L$  (Equação 4), que é utilizado para prever se o processo de sorção é “favorável” ou “desfavorável” conforme a forma da curva da isotérmica.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot Q_{\max}} \quad \text{Equação 4}$$

A forma da curva da isotérmica é: desfavorável quando  $R_L > 1$ ; linear quando  $R_L = 1$ ; favorável quando  $0 < R_L < 1$ ; e, é irreversível quando  $R_L = 0$  ((Kumar, Varanasi, & Purushothaman, 2010); (Haddad, Mamouni, Saffaj, & Lazar, 2012)).

**Tabela 10** – Os dois modelos das isotérmicas de equilíbrio de sorção ((Ho, Porter, & McKay, 2002); (Crini, 2005); (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008); (Crini & Badot, 2008); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012)) usados neste trabalho.

Isotérmica	Equação	Forma linear	Hipóteses e suposições do modelo
<i>Langmuir</i>	$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{Q_{\max}} \times C_e$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sorção em monocamada.</li> <li>• A superfície do sorvente é constituída por um número finito de sítios de sorção nos quais as moléculas de sorvato se fixam, ou seja, o sorvato é quimicamente sorvido num número de sítios específicos bem definidos.</li> <li>• Cada sítio tem a capacidade de sorver somente uma única molécula de sorvato.</li> <li>• Todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes (possuem a mesma energia de sorção).</li> <li>• O sorvente é estruturalmente homogéneo.</li> <li>• Não existem interações entre as moléculas de sorvato sorvidas em sítios vizinhos (interações sorvato-sorvato).</li> <li>• Assume que as forças que atuam na sorção são similares em natureza àquelas que envolvem as reações químicas.</li> </ul>
<i>Freundlich</i>	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sorção em multicamada.</li> <li>• Modelo empírico, aplicado para descrever a sorção não ideal em superfícies heterogéneas, com interações entre as espécies químicas sorvidas (interações sorvato-sorvato).</li> <li>• A energia de sorção diminui exponencialmente com a extensão da sorção e prevê uma distribuição exponencial de vários sítios de sorção com energias diferentes.</li> </ul>

Onde  $q_e$  ( $\text{mg}_{\text{sorvato}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{sorvente}}$ ) é a massa de sorvato sorvida por unidade de massa de sorvente no equilíbrio e  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) é a concentração de sorvato no seio da fase líquida em equilíbrio com a sua concentração na superfície do sorvente.

Na isotérmica de *Freundlich* (Tabela 10),  $K_F$  [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1/n}$ ] é a constante de sorção de

*Freundlich*, relacionada com a capacidade de sorção e  $n$  (adimensional) é o expoente de *Freundlich*, constante relacionada com a intensidade de sorção ou com a heterogeneidade da superfície do sorvente (Haddad, Mamouni, Saffaj, & Lazar, 2012). Os parâmetros empíricos de *Freundlich* são constantes que dependem de diversos fatores experimentais, tais como a temperatura, a área superficial do sorvente e o sistema sorvato/sorvente em estudo. O valor de  $n$  indica se a isotérmica é “favorável” ou “desfavorável”. Valores de  $n$  contidos no intervalo de 1 a 10, representam condições de sorção favorável (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012). As isotérmicas são lineares (**tipo C**) quando  $1/n = 1$ , do **tipo L** quando  $1/n < 1$  e do **tipo S** para  $1/n > 1$  (Falone & Vieira, 2004). Quanto maior for o valor de  $K_F$  maior a capacidade de sorção. O modelo da isotérmica de *Freundlich*, equação exponencial (Tabela 10), assume que a concentração de sorvato na superfície do sorvente diminui com a concentração de sorvato. Teoricamente usando a equação deste modelo pode verificar-se uma capacidade de sorção infinita, pois ele não prevê a saturação da superfície do sorvente.

## 6.6 Parâmetros Termodinâmicos do Processo de Sorção

Os parâmetros termodinâmicos do processo de sorção, isto é,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta G^\circ$ , associados ao estado de equilíbrio, revelam se o processo de sorção liberta ou absorve energia e se a sorção ocorre de forma espontânea. A avaliação destes parâmetros fornece informações sobre os possíveis mecanismos de sorção de um sistema sorvato/sorvente (Crini & Badot, 2008).

Como a sorção é um processo de equilíbrio, a  $\Delta H^\circ$  pode ser determinada através da equação de *Van't Hoff* (Equação 5), que mostra a dependência entre a constante de equilíbrio de sorção ( $K$ ) e a temperatura do sistema ( $T$ ) ( (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998) (Shiau & Pan, 2004)).

$$\ln K = - \left( \frac{\Delta H^\circ}{R T} \right) + \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Para cada  $T$ , calculam-se os valores da  $K$  através da Equação 6 ( (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007); (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011); (Haddad, Mamouni, Saffaj, & Lazar, 2012); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)):

$$K = \frac{C_{e,\text{sorvente}}}{C_{e,\text{solução}}} \quad \text{Equação 6}$$

onde  $C_{e,\text{sorvente}}$  ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) é a concentração de sorvato na fase sólida (sorvente) no equilíbrio e

$C_{e,solução}$  ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) é a concentração de sorvato na fase líquida no equilíbrio.

A  $\Delta S^\circ$  pode ser determinada pela **Equação 7** (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998).

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad \text{Equação 7}$$

A  $\Delta G^\circ$  é calculada através da seguinte relação (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998):

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad \text{Equação 8}$$

O processo de sorção é exotérmico quando  $\Delta H^\circ$  é negativa e, portanto, a sorção ocorre com liberação de energia. O processo de sorção é endotérmico se ocorrer com absorção de energia e, portanto,  $\Delta H^\circ$  é positiva. A ordem de grandeza de  $\Delta H^\circ$  pode ser usada para distinguir o tipo de sorção (física ou química). Geralmente, a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) devida à sorção química ( $40\text{--}120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é significativamente superior à variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) devida à sorção física ( $< 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (Shiau & Pan, 2004). Para valores de  $\Delta G^\circ$  negativos, o processo de sorção é espontâneo (e irreversível, segundo (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998)), sugerindo que a sorção é favorável e que o processo é viável. Os valores positivos de  $\Delta G^\circ$  indicam que o processo de sorção não tem natureza espontânea (Chang, 1994). A variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ), para um sistema isolado, está associada à força motriz ou *driving force* (Crini & Badot, 2008). O valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica que o processo de sorção é espontâneo e reflete a afinidade entre sorvato e sorvente. No caso de  $\Delta S^\circ$  ser negativa constata-se que o processo é espontâneo na direção inversa (Chang, 1994).

## 6.7 Energia de Ativação de Sorção ( $E_a$ )

A energia de ativação de sorção ( $E_a$ ) é a energia mínima necessária para que se inicie o processo de sorção (Chang, 1994). O valor de  $E_a$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pode ser determinado através da equação de *Arrhenius* (**Equação 9**) (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011)), que mostra a dependência da constante de velocidade de sorção ( $k$ ) relativamente à temperatura da solução,  $T$  (K) (Ho & McKay, 1998).

$$k = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{R T}\right) \quad \text{Equação 9}$$

onde  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $A_0$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) é o fator pré-exponencial independente da temperatura, ou seja, é o fator de frequência de colisão entre as moléculas de sorvato e os sítios ativos da superfície do sorvente. A **Equação 10** pode ser escrita

sob a forma de uma relação linear:

$$\ln k = \left( -\frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad \text{Equação 10}$$

A magnitude da  $E_a$  é normalmente usada para distinguir entre sorção física e química. A sorção física é um fenômeno reversível, o equilíbrio é alcançado rapidamente e, portanto, requer uma pequena quantidade de  $E_a$  (5 a 40 kJ.mol<sup>-1</sup>), pois as forças envolvidas são fracas. A sorção química é específica, envolve forças mais fortes do que a sorção física, logo requer maiores  $E_a$ . Assim sendo, a  $E_a$  da sorção química é da mesma magnitude do calor das reações químicas (40 a 800 kJ.mol<sup>-1</sup>) ((Crini & Badot, 2008); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011)).

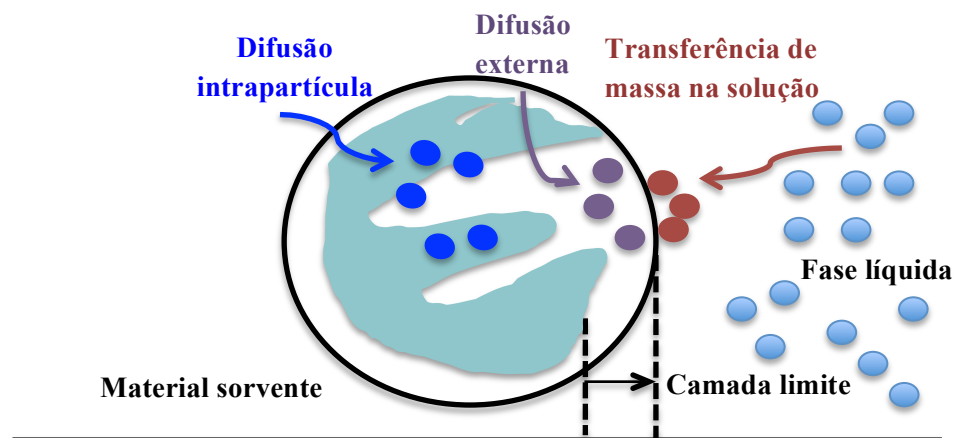
## 6.8 Cinética de Sorção

A cinética de sorção descreve a velocidade com que as moléculas de sorvato são sorvidas pelo sorvente, que, por sua vez, controla o tempo de residência para a remoção do sorvato. Esta velocidade depende das características físicas e químicas do sorvato (natureza do sorvato, peso molecular, solubilidade, etc.), do sorvente (natureza, estrutura e tamanho dos poros, etc.) e da solução (pH, temperatura e concentração de sorvato na fase líquida), assim como da agitação e da variabilidade e composição da solução e/ou do efluente. É indispensável prever a velocidade a que um determinado poluente é removido da fase fluida para desenvolver sistemas de tratamento de efluentes adequados, por isso é necessário estudar a cinética de sorção. Este estudo possibilita o cálculo de parâmetros cinéticos, permite avaliar a eficiência do processo de sorção e fornece informações sobre as reações e mecanismos deste processo, auxiliando na avaliação de mecanismos que o limitam.

Em termos gerais, o processo de sorção envolve as quatro etapas a seguir descritas, sendo as três primeiras os mecanismos de difusão do sorvato (Figura 10) ((Cheng, et al., 2008); (Crini & Badot, 2008); (Mori & Cassella, 2009); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)):

- (i) a transferência de massa na solução ou fase fluida:** uma molécula de sorvato, sob influência do gradiente de concentração, difunde-se desde o seio da solução até à camada limite de fluido que envolve a partícula de sorvente;
- (ii) a difusão externa:** a molécula de sorvato difunde-se através da camada limite de fluido que envolve a partícula de sorvente até à sua superfície;
- (iii) a difusão intrapartícula:** a molécula de sorvato difunde-se através dos poros da partícula de sorvente, por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do sorvente;

(iv) **a reação de sorção física e/ou química:** a molécula de sorvato liga-se num sítio ativo disponível do sorvente através de diferentes tipos de interações (atrações hidrofóbicas, forças de *Van der Waals*, ligações iónicas, ligações de hidrogénio, ligações covalentes).



**Figura 10** – Esquema das etapas de difusão envolvidas no processo de sorção.

O processo de dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

Na sorção física a ligação do sorvato ao sorvente é normalmente rápida, não sendo a etapa limitante da velocidade do processo de sorção ( (Vadivelan & Kumar, 2005); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)). Todavia, quando a sorção é química, o processo é mais complexo, sendo muitas vezes a ligação química do sorvato com o sítio ativo na superfície do sorvente o passo limitante da velocidade do processo de sorção (Luís, 2009). Para a sorção, a difusão ou transferência de massa na solução é um processo eficiente e muito rápido, pois é facilitado por uma agitação adequada da solução e, portanto, pode ser desprezado nos estudos cinéticos. Assim, a cinética do processo de sorção é sempre controlada pela difusão externa na camada limite de fluido ou pela difusão intrapartícula, isto é, uma destas etapas deve ser o passo limitante da velocidade do processo de sorção (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009). Desta forma, uma das etapas, difusão externa na camada limite de fluido, difusão intrapartícula e, no caso de sorção química, a ligação química do sorvato com o sítio ativo na superfície do sorvente, pode ocorrer mais lentamente e ser o passo limitante da velocidade do processo de sorção (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013), controlando a cinética do processo de sorção.

Existem vários modelos cinéticos desenvolvidos para analisar os dados de sorção líquido-sólido, que descrevem qual é o mecanismo ou etapa limitante do processo de sorção e para os quais se faz o ajuste aos resultados experimentais em relação ao tempo. De entre os principais e mais usados, os estudados neste trabalho, para perceber qual o mecanismo de cada processo de sorção, foram as cinéticas de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e *Elovich* (Tabela 11). Na cinética do processo de sorção, termo *pseudo* é utilizado para indicar que

diversas reações estão a acontecer simultaneamente, mas que para efeitos de estudo se considera este processo de forma isolada. Estes três modelos cinéticos consideram que o passo limitante do processo de sorção é a ligação da molécula de sorvato ao sítio ativo na superfície do sorvente, ou seja, a reação de sorção física e/ou química.

A literatura científica cita vários modelos construídos para descrever os processos de difusão externa na camada limite de fluido (ex.: modelo cinético de *Boyd*) e/ou de difusão intrapartícula (ex.: modelo de *Weber-Morris*). Foi estudado o modelo da difusão intrapartícula (Tabela 11), que considera como passo limitante a difusão intrapartícula. Este modelo mostra, ainda, se o processo de sorção é controlado simultaneamente pela difusão externa na camada limite de fluido e pela difusão intrapartícula (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009).

É preciso ter presente que mesmo quando os modelos se ajustam perfeitamente podem ser apenas expressões teóricas capazes de descrever os resultados experimentais, sem se basearem e representarem efetivamente os mecanismos do processo de sorção que realmente ocorrem num sistema sorvato/sorvente.

A Tabela 11 mostra os quatro modelos estudados neste trabalho, escolhidos devido à sua simplicidade de aplicação, e que são descritos posteriormente.

**Tabela 11** – Os três modelos cinéticos ((Ho & McKay, 2004); (Ho S. Y., 2006); (Crini & Badot, 2008); (Pinzón-Bedoya & V., 2009); (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009)) e o modelo de difusão ( (Mori & Cassella, 2009); (Zheng, Liu, Zheng, Liang, & Liu, 2009); (Gottipati & Mishra, 2010); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)) usados neste trabalho.

Modelo	Equação do modelo	Forma linear do modelo	Forma do modelo para ajuste
<i>Lagergren</i> ou cinética de pseudo-primeira ordem	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$	$q_t = q_e \left(1 - e^{-(k_1 \times t)}\right)$
<i>Ho e McKay</i> ou cinética de pseudo-segunda ordem	$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$
Cinética de <i>Elovich</i>	$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(1 + \alpha \beta t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$
<i>Weber e Morris</i> ou difusão intrapartícula	$k_{in} = \frac{q_t}{\sqrt{t}}$	$q_t = k_{in} t^{0,5} + I$	$q_t = k_{in} t^{0,5} + I$

Onde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante da velocidade de sorção de pseudo-primeira ordem ou de *Langergren*;  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de sorção de pseudo-segunda ordem;  $t$  (min.) é o tempo de sorção;  $q_e$  e  $q_t$  ( $\text{mg}_{\text{sorvato}}.\text{g}^{-1}_{\text{sorvente}}$ ) são as quantidades de sorvato sorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$ , respetivamente;  $\beta$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a constante que indica o

número de sítios ativos adequados para a sorção em cada sistema sorvato/sorvente (também relacionada com a extensão da cobertura da superfície do sorvente e com a energia de ativação para a quimissorção);  $\alpha$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) é a velocidade inicial de sorção;  $k_{in}$  é a constante da velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ );  $I$  é um parâmetro que fornece informações sobre o efeito da camada limite de fluido que envolve o sorvente.

### 6.8.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo de *Lagergren* (Tabela 11) é um modelo cinético de primeira ordem desenvolvido para o processo de sorção em sistemas líquido-sólido, baseado na capacidade de sorção do sólido (Ho Y. S., 2004). Geralmente, nos estudos dos sistemas de sorção a equação da cinética de pseudo-primeira ordem (Tabela 11) não se ajusta a todo o intervalo de tempo de contato, sendo normalmente aplicada nos momentos iniciais (primeiros 20 a 30 minutos) do processo de sorção (Kumar, Varanasi, & Purushothaman, 2010).

### 6.8.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tabela 11) supõe que a velocidade depende da capacidade de sorção e não da concentração de sorvato (Ho S. Y., 2006). Assume-se, portanto, que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados na superfície do sorvente. A velocidade da cinética de pseudo-segunda ordem depende de  $q_t$  e de  $q_e$  (Ho S. Y., 2006). A velocidade inicial de sorção,  $h_0$  ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ), pode ser calculada através da relação:  $h_0 = k_2 q_e^2$ .

A cinética de pseudo-segunda ordem (Tabela 11) tem a vantagem de permitir avaliar a capacidade de sorção efetiva,  $h_0$  e  $k_2$  sem conhecer nenhum parâmetro antecipadamente (Ho S. Y., 2006). Segundo este modelo cinético, a sorção química é a etapa limitante da velocidade de sorção (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009). Contrariamente à cinética de pseudo-primeira ordem, este modelo prevê o comportamento de sorção durante todo o tempo em que decorre o processo de sorção (Ho S. Y., 2006). Esta cinética é mais adequada para a sorção de íons metálicos, porque têm tamanho inferior ao das moléculas de corantes e apresentam menor tempo de contato para atingir o equilíbrio (Ho S. Y., 2006). No entanto, estão publicados, na literatura científica, vários trabalhos de investigação que concluíram que este modelo também pode ser aplicado à sorção de corantes, herbicidas, óleos

e substâncias orgânicas presentes em soluções aquosas (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009).

### **6.8.3 Modelo cinético de Elovich**

O modelo de *Elovich* (Tabela 11) também se baseia na capacidade de sorção do sólido. Este modelo, de aplicação geral em processos de quimissorção ( (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009); (Ho S. Y., 2006)), supõe que os sítios ativos do sorvente são heterogêneos e por isso exigem diferentes energias de ativação, baseia-se num mecanismo de reação de segunda ordem para um processo de reação heterogênea (Pinzón-Bedoya & V., 2009) e considera uma diminuição exponencial da velocidade de sorção com o aumento da quantidade de sorvato sorvida (Tabela 11). O modelo de *Elovich* é, geralmente, utilizado para determinar a cinética de quimissorção de gases em sorventes sólidos heterogêneos. Todavia, alguns estudos de sorção líquido-sólido apresentam resultados satisfatórios usando este modelo e identificam a sorção química como o mecanismo que controla a sorção ((Pinzón-Bedoya & V., 2009); (Ho Y. S., 1998); (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009)).

### **6.8.4 Modelo da difusão intrapartícula**

Este modelo considera que a etapa limitante do processo de sorção pode ser consequência da lenta difusão intrapartícula do sorvato ( (Mori & Cassella, 2009); (Gottipati & Mishra, 2010)). O parâmetro **I** da equação deste modelo (Tabela 11) fornece informações sobre o efeito da camada limite de fluido que envolve o sorvente ( (Gottipati & Mishra, 2010); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)). Quanto maior for **I** maior será o efeito da camada limite (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012), ou seja, maior é a resistência oferecida à difusão do sorvato na camada limite de fluido que envolve o sorvente e, portanto, menor é a difusão das moléculas de sorvato através dessa camada limite, fazendo com que esta etapa seja relevante no controle da velocidade do processo de sorção (Mori & Cassella, 2009). Se a reta obtida no ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos resultados experimentais passar pela origem (Tabela 11), **I** é nulo, indicando que, durante esse tempo, a difusão intrapartícula (em macro, meso e microporos do sorvente (Shiue, Ma, Ruan, & Chang, 2012)) controla ou limita a velocidade do processo de sorção e que a resistência na camada limite de fluido que envolve o sorvente é muito baixa, provavelmente devido à baixa concentração de sorvato

encontrada na interface solução-sorvente (Mori & Cassella, 2009). Portanto, esta baixa resistência resulta numa alta velocidade de difusão das moléculas de sorvato através dessa camada limite de fluido, fazendo com que o processo de difusão interfacial não seja, pelo menos durante esse tempo, relevante no controlo da cinética de sorção (Mori & Cassella, 2009). Se a reta obtida nesse ajuste for praticamente paralela ao eixo de  $t^{1/2}$  (ou seja, o declive é praticamente igual a zero, Tabela 11), o parâmetro **I** atinge o seu valor máximo, mostrando que existe uma elevada resistência na camada limite de fluido que envolve o sorvente, que impede a difusão de novas moléculas de sorvato através dessa camada limite. Neste caso, a difusão intrapartícula não desempenha um papel relevante no controlo da velocidade do processo de sorção (Mori & Cassella, 2009), sendo a difusão externa das moléculas de sorvato através da camada limite de fluido que envolve o sorvente a etapa que limita esta velocidade. Porém, existem vários casos em que o **I** não é nulo e o declive da reta de ajuste é diferente de zero, sendo a velocidade do processo de sorção controlada simultaneamente por difusão na camada limite de fluido que envolve o sorvente e por difusão intrapartícula (Qiu, LV, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009), sobretudo no caso da sorção física, em que se considera a própria sorção um processo instantâneo (Crini & Badot, 2008). Contudo, no caso da sorção química, apesar de **I** ser não nulo e do declive da reta de ajuste ser diferente de zero, a reação química entre as moléculas de sorvato e os sítios ativos disponíveis na superfície do sorvente pode interferir no controlo da velocidade do processo de sorção (Crini & Badot, 2008).

Vários investigadores mostraram que o ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos resultados experimentais apresenta uma forma de multilinearidade, esse comportamento caracteriza duas ou mais etapas envolvidas no processo de sorção (Cheng *et al.*, 2008). Os gráficos obtidos nesse ajuste são, geralmente, curvos na parte inicial e lineares na final. A parte inicial curva do gráfico pode ser atribuída ao efeito de difusão na camada limite de fluido, enquanto que a parte final linear pode ser devida ao efeito de difusão intrapartícula do sorvato (Valivelan & Kumar, 2005). Portanto, o declive da reta da parte linear é definido como a constante  $k_{in}$ , que é característica da sorção na região onde a difusão intrapartícula é uma etapa limitante do processo de sorção (Ho Y. S., 1998). De acordo com Martins *et al.* (2013), na curva destes gráficos podem observar-se três zonas diferentes, cada uma responsável por uma das etapas do processo de sorção, nomeadamente: a primeira zona da curva está relacionada com a difusão na superfície externa, que é geralmente a parte mais rápida do processo, em que o sorvato se difunde desde o seio da solução através da camada limite de fluido até à superfície da partícula de sorvente; quando a superfície de sorvente atinge a saturação, inicia-se a sorção gradual onde a difusão intrapartícula (difusão de sorvato

através de macro e mesoporos do sorvente) é a etapa que controla a velocidade do processo de sorção e forma-se a segunda zona da curva; e, a terceira zona da curva é o estado de equilíbrio final, no qual a difusão intrapartícula começa a diminuir devido às baixas concentrações de sorvato na solução, por isso o processo de sorção torna-se mais lento e atinge-se a sorção máxima ((Crini & Badot, 2008); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)).

Uma agitação adequada facilita o transporte do sorvato da solução até à camada limite de fluido que envolve o sorvente, tornando este processo eficiente e rápido e, portanto, nesta situação, a difusão ou transferência de massa na solução não é relevante no estudo da cinética de sorção, podendo inclusive diminuir a resistência à difusão do sorvato na camada limite de fluido que envolve o sorvente. Por outro lado, a difusão ou transferência de massa na solução pode controlar os processos de sorção nos sistemas que têm uma fraca agitação, uma pequena concentração de sorvato, tamanho reduzido das partículas de sorvente e uma maior afinidade do sorvato para o sorvente (Vadivelan & Kumar, 2005).

## **6.9 Comparação das isotérmicas de equilíbrio e dos modelos cinéticos de Sorção**

Podem ser realizadas várias comparações entre os diferentes modelos teóricos aplicados aos resultados experimentais de um sistema sorvato/sorvente para selecionar o que melhor representa esse processo de sorção. Na literatura científica, foram encontrados alguns estudos sobre as cinéticas de sorção que elegem o modelo cinético e/ou de difusão que melhor se ajusta aos resultados experimentais recorrendo apenas à análise dos valores de  $r^2$  dos respetivos modelos e/ou comparando os valores de  $q_e$  calculados através da equação do modelo teórico com o valor de  $q_e$  obtido experimentalmente ( (Zheng, Liu, Zheng, Liang, & Liu, 2009); (Hameed, Mahmoud, & Ahmad, 2008); (Shiau & Pan, 2004); (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007)). Foram também encontrados alguns estudos que selecionam o modelo da isotérmica de sorção que melhor se ajusta aos resultados experimentais usando apenas os valores de  $r^2$  (Won, H., & Yun, 2008). Porém, a seleção do modelo cinético e/ou de difusão que melhor se ajusta aos resultados experimentais deve ser um pouco mais exigente, assim como a seleção do modelo da isotérmica de sorção, pois esses modelos permitem prever o mecanismo do processo de sorção e descrever as interações entre o corante e o sorvente. Por isso, neste trabalho optou-se por comparar parâmetros estatísticos e funções erro determinadas para o ajuste dos resultados experimentais aos resultados calculados a partir das expressões

teóricas de cada modelo ((Ho, Porter, & Mckay, 2002); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)). Foram escolhidos cinco parâmetros estatísticos, conforme apresentado na Tabela 12, para avaliar a compatibilidade dos modelos cinéticos e de difusão com os resultados experimentais e selecionar o modelo que melhor se ajuste a esses resultados e, portanto, o mais adequado para descrever como ocorreu o processo de sorção. Para encontrar o modelo da isotérmica de equilíbrio de sorção que melhor represente os resultados experimentais e descreva o processo de sorção, optou-se pelo cálculo de três parâmetros estatísticos e três funções erro, conforme apresentado na Tabela 12.

**Tabela 12** – Parâmetros estatísticos e funções erro para comparação do ajuste dos modelos cinéticos de sorção e do ajuste das isotérmicas de equilíbrio de sorção aos resultados experimentais ((Ho, Ng, & Mckay, 2000); (Ho, Porter, & Mckay, 2002); (Cheng, et al., 2008); (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011); (Gottipati & Mishra, 2010); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)).

Parâmetro Estatístico e/ou Funções Erro	Abreviatura	Fórmula	Para comparar ...
Coefficiente de correlação linear	$r^2$	$r^2 = \frac{S_{xy}^2}{S_{xx} S_{yy}}$	Modelos cinéticos; Isotérmicas de equilíbrio
Variância	$s^2$	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (q_{\text{exp},i} - q_{\text{calc},i})^2}{n - p}$	Modelos cinéticos
Chi-quadrado	$\chi^2$	$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{\text{exp},i} - q_{\text{calc},i})^2}{q_{\text{calc},i}}$	Modelos cinéticos; Isotérmicas de equilíbrio
Percentagem do desvio padrão de Marquardt	<b>MDPM</b>	$\text{MDPM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{q_{\text{exp},i} - q_{\text{calc},i}}{q_{\text{exp},i}} \right)^2}{n - p}} \times 100$	Modelos cinéticos
Percentagem do desvio médio absoluto	<b>AAD (%)</b>	$\text{AAD} (\%) = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n \left  \frac{q_{\text{exp},i} - q_{\text{calc},i}}{q_{\text{exp},i}} \right $	Modelos cinéticos; Isotérmicas de equilíbrio
Soma dos erros absolutos	<b>SAE</b>	$\sum_{i=1}^n  q_{\text{e,cal}} - q_{\text{e,exp}} _i$	Isotérmicas de equilíbrio
Media relativa do erro	<b>ARE</b>	$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{e,exp}} - q_{\text{e,cal}})}{q_{\text{e,exp}}} \right]_i$	Isotérmicas de equilíbrio
Função erro fracionário composto	<b>HYBRD</b>	$\sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{\text{e,exp}} - q_{\text{e,cal}})^2}{q_{\text{e,exp}}} \right]_i$	Isotérmicas de equilíbrio

Onde  $n$  é o número de dados,  $q_{\text{e,exp}}$  são os resultados experimentais e  $q_{\text{e,calc}}$  são os valores calculados com a expressão teórica de cada modelo.

O modelo que exibir o melhor ajuste aos resultados experimentais terá valor de  $r^2$  próximo de

1 e  $\chi^2$  muito pequeno, porque um valor elevado de  $\chi^2$  indica que os resultados calculados com a expressão teórica do modelo se afastam dos resultados experimentais. E, quanto menores forem os valores de  $s^2$ , **MDPM**, **AAD (%)**, **SAE**, **ARE** e **HYBRD** maior é a compatibilidade entre o modelo teórico e os resultados experimentais.

## 6.10 Metodologia

Neste subcapítulo é apresentada uma breve caracterização do corante selecionado e dos sorventes estudados. É descrita a metodologia experimental de estudo, nomeadamente os estudos de remoção do corante, que envolvem os estudos das cinéticas de sorção e das isotérmicas de equilíbrio de sorção e o estudo dos fatores que influenciam a sorção.

### 6.10.1 Corante

O corante (de cor azul marinho) selecionado para os estudos de sorção é do tipo reativo. Este tipo de corantes é tipicamente usado no tingimento têxtil, todavia pretende-se otimizar a sua aplicação no tingimento da pele em *wet-blue*. O corante foi gentilmente cedido pela INDINOR S. A. (Porto).

O nome comercial do corante é *INDACID BLUE NAVY HER*, pertence à classe azo, tem como grupo reativo a monoclorotriazina (Figura 7) e apresenta como comprimento de onda de máxima absorvância, na região do visível, 610 nm (Figura III.1). Contudo, não é conhecida a estrutura do corante. O corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* foi usado nos ensaios experimentais com o grau de pureza com que é comercializado.

### 6.10.2 Sorventes

A sorção é um processo a nível molecular, daí ser fundamental conhecer as características físico-químicas dos sorventes usados. Para os estudos de sorção realizados neste trabalho foram selecionados como sorventes, resíduos da Indústria de Curtumes (raspas *wet-blue* e raspas *wet-white*) e da Indústria de Extração de Pelo Animal (pelo, normalmente designado por canhão), assim como o carvão ativado comercial para comparação de resultados.

A seguir, descrevem-se algumas das características físico-químicas dos sorventes usados.

O **carvão ativado comercial (Figura 11 – a)** que foi utilizado no estudo de sorção do corante

possui as características apresentadas na Tabela 13. O carvão ativado comercial foi previamente moído com um pilão num almofariz, de modo a aumentar a sua área de superfície de contato. Os carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafitica, obtidos através dos processos de queima e ativação. São empregues maioritariamente para fins de adsorção, daí a sua utilização neste trabalho com a finalidade de comparar os resultados obtidos com os dos outros sorventes.

**Tabela 13** – Propriedades físicas do carvão ativado comercial.

Tipo	Origem	Tamanho (mm)	Densidade (g.dm <sup>-3</sup> )	BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
SC45 cilíndrico	Mineral	4	530	700

As **raspas wet-blue** são resíduos produzidos pelas Indústrias de Curtumes situadas na zona de Alcanena. Este resíduo resulta da operação de rebaixamento, que consiste no acerto de espessura da pele já curtida com sulfato básico de crómio, ou seja, no estado *wet-blue*. Esta operação dá-se numa máquina de rolos, em que normalmente dois rolos de suporte forçam o *carnaz* (“avesso”) contra um rolo de lâminas que “raspa” até retirar o material necessário à redução de espessura pretendida. As características das raspas *wet-blue* (**Figura 11 – b**)), de uma forma geral, são as apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14** – Características químicas das raspas *wet-blue*.

Parâmetro	% (m/m)
Humidade	57
Matéria mineral (base seca)	9,4
Matéria orgânica (base seca)	90,6
Gordura (base seca)	3,3
Azoto proteico (base seca)	15,7
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (base seca)	3,8

As **raspas wet-white** também são resíduos da Indústria de Curtumes, que resultam da mesma operação que gera as raspas *wet-blue*. A diferença entre estes dois tipos de resíduos está na forma como a pele foi anteriormente curtida. No caso das raspas *wet-white*, o curtume, ao invés de ser efetuado com sais básicos de crómio, é realizado com glutaraldeído e taninos sintéticos. As características das raspas *wet-white* (**Figura 11 – c**)), de uma forma geral, são as apresentadas na Tabela 15.

O **pele** é um resíduo das Indústrias de Extração de Pelo Animal para produção de feltros. Este

resíduo queratínico, vulgarmente designado “**canhão**”, consiste na zona mais espessa da fibra que se encontra na ponta superior do pelo. O canhão usado neste estudo é constituído por uma mistura de pelo de várias origens animais, nomeadamente, coelho, lebre e castor. Este canhão (**Figura 11 – d**) tem uma constituição de praticamente 100% queratina.

**Tabela 15** – Características químicas das rasas *wet-white*.

Parâmetro	Valor
pH	4,0 – 9,0
Formaldeído (mg.kg <sup>-1</sup> )	300
Metais pesados extraíveis (mg.kg <sup>-1</sup> ):	
- Antimónio (Sb)	30,0
- Arsénio (As)	1,0
- Chumbo (Pb)	1,0
- Cádmio (Cd)	0,1
- Crómio Total (Cr)	2,0
- Crómio Hexavalente (Cr VI)	< (LD)
- Cobalto (Co)	4,0
- Cobre (Cu)	50,0
- Níquel (Ni)	4,0
- Mercúrio (Hg)	0,02
Metais pesados por amostras digeridas (mg.kg <sup>-1</sup> ):	
- Chumbo (Pb)	90,0
- Cádmio (Cd)	100,0
Pesticidas (mg.kg <sup>-1</sup> ):	
- PCP/TeCP	1,0
Fenóis clorados (mg.kg <sup>-1</sup> ):	
- Pentaclorofenol (PCP)	0,5
- Tetraclorofenol (TeCP)	0,5
Compostos orgânicos de estanho (mg.kg <sup>-1</sup> ):	
- TBT	1,0
- TPhT	1,0
- DBT	2,0
- DOT	2,0

### 6.10.3 Produtos auxiliares de tingimento

Durante o tingimento da pele em *wet-blue* com o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* foram usados, como produtos auxiliares de tingimento, o ácido naftalenosulfónico e o ácido fórmico a 85 %, conforme formulações de *foulon* (**Anexos VI.1 e VI.2**). Por isso, estes compostos estão presentes nas amostras dos efluentes reais do processo de tingimento usadas nestes estudos de sorção.

O ácido naftalenosulfónico é um sólido amarelado, que tem como principal função melhorar a penetração do corante da estrutura fibrosa da pele. Quando em solução aquosa, o ácido

naftalenosulfônico exibe como comprimento de onda de máxima absorvância o 294 nm (Figura III.2). O ácido fórmico a 85 % (líquido sem cor), é um ácido orgânico fraco, que ao baixar gradualmente o pH do banho de tingimento, aumenta as cargas positivas da estrutura fibrosa da pele curtida, tendo como função melhorar a fixação do corante na pele.

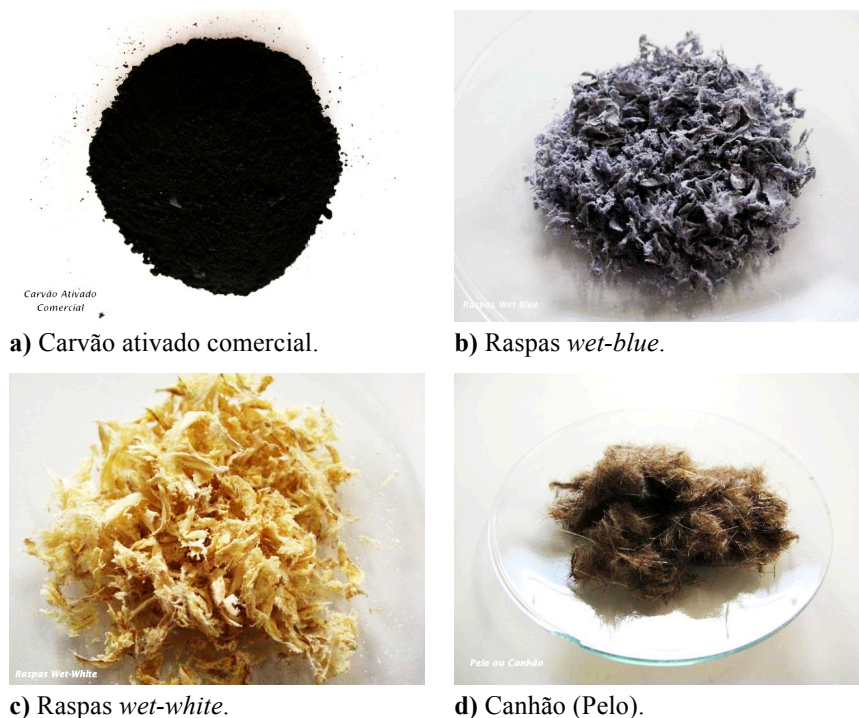


Figura 11 – Materiais sorventes usados neste estudo.

#### 6.10.4 Preparação de soluções de corante e efluentes reais

A preparação de **soluções aquosas de corante** foi efetuada por diluição de um determinado volume da solução padrão-mãe, preparada para validar o método analítico (**Anexo III.3**), num volume definido de água ultrapura, de modo a obter soluções de corante com as concentrações desejadas. Em determinados ensaios de sorção procedeu-se previamente ao acerto do pH das soluções de corante para os valores pretendidos, usando HCl (0,1 N) e NaOH (0,1 N).

Os **efluentes reais do processo de tingimento da pele em wet-blue** com o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* resultaram das formulações de *foulon* apresentadas nos **Anexos VI.1 e VI.2**.

#### 6.10.5 Métodos analíticos

A determinação das **concentrações de corante** em solução aquosa e em amostras de efluentes

reais do processo de tingimento da pele em *wet-blue* foi efetuada por espectrofotometria UV-Visível, de acordo com o método analítico desenvolvido e validado para o efeito (**Capítulo 5** e **Anexos II, III e IV**). Sempre que as soluções e amostras estiveram em contato com os sorventes, foi efetuada previamente a separação das duas fases (sólida e líquida) por centrifugação a 6 000 rpm e durante 1 a 20 minutos (dependendo do sorvente). Antes da determinação da concentração inicial das amostras de efluentes de tingimento reais, estas foram decantadas e, posteriormente, centrifugadas a 6 000 rpm durante 20 minutos.

Para investigar as interferências de outros compostos que existem nas amostras de efluentes de tingimento reais foram efetuadas **análises químicas** à solução aquosa de corante e às amostras de efluentes reais, antes e após o processo de sorção. Essas análises químicas são a determinação do CBO, do CQO, do crómio total, dos sulfuretos totais, do conteúdo em SST e, a avaliação do pH e da cor (**Anexo VII**).

### 6.10.6 Estudos sobre a remoção de corante

Os estudos de remoção do corante pelos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial foram realizados utilizando o processo descontínuo (*batch*) num banho sob agitação e temperatura constantes (Figura 12).



**Figura 12** – Ensaio de sorção realizados em processo descontínuo (*batch*).

A capacidade de sorção de cada sorvente,  $q$ , ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) foi calculada através da **Equação 11**:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V_{\text{sol}}}{m_{\text{sor}}} \quad \text{Equação 11}$$

onde  $V_{\text{sol}}$  ( $\text{dm}^3$ ) é o volume da solução de corante,  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) é a concentração inicial da solução de corante,  $C_f$  ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo  $t$  e  $m_{\text{sor}}$  (g) é a massa de sorvente utilizada.

A eficiência de remoção do corante (ou eficiência de sorção) foi calculada através da **Equação**

12, onde **R** (%) é a eficiência de remoção ou sorção.

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 12}$$

### 6.10.7 Estudos Cinéticos de Sorção

Os estudos cinéticos de sorção foram realizados com 0,40 g de sorvente (raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial) em 0,50 dm<sup>3</sup> de solução aquosa de corante com concentração 30,0 mg.dm<sup>-3</sup> e sem correção do pH inicial (6,0–7,0), agitada a 100 rpm e à temperatura de 40° C, até a concentração de corante em solução ser constante, ou seja, até se atingir o equilíbrio de sorção, o que ocorreu ao fim de 8 horas. Ao longo das 8 horas de ensaio foram-se efetuando as leituras dos valores de absorvância, de acordo com o apresentado no **Anexo V.1** (Tabela V.1, Tabela V.2, Tabela V.3 e Tabela V.4), de forma a calcular a concentração de corante em solução (usando a equação curva de calibração exibida na Figura IV.1) e a quantidade de corante sorvido por unidade de massa de sorvente no decurso do ensaio (através da **Equação 11**). Para cada sorvente, os ensaios do estudo das cinéticas de sorção foram conduzidos em triplicado, a fim de confirmar se os valores de absorvância obtidos, quando é atingido o equilíbrio de sorção, são reprodutíveis.

### 6.10.8 Estudos de Equilíbrio de Sorção

Os estudos de equilíbrio de sorção foram conduzidos de modo a determinar as isotérmicas de equilíbrio de sorção. Os ensaios foram realizados com 0,40 g de sorvente (raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial) em 0,50 dm<sup>3</sup> de solução aquosa de corante com concentrações que variaram de 6,0 mg.dm<sup>-3</sup> a 48,0 mg.dm<sup>-3</sup> e sem correção do pH inicial (6,0–7,0), agitados a 100 rpm e à temperatura de 40° C, até se alcançar o equilíbrio, isto é, durante 8 horas. Posteriormente, procedeu-se à leitura dos respetivos valores de absorvância, apresentados no **Anexo V.2** (Tabela V.7 e Tabela V.8) e calculou-se a concentração de corante que permaneceu em solução e a quantidade de corante sorvido por unidade de massa de sorvente no equilíbrio. Este estudo foi realizado com as raspas *wet-blue*, porque este sorvente apresentou a melhor eficiência de sorção nas condições de ensaio adotadas nos estudos cinéticos de sorção. Para comparar os resultados obtidos com este sorvente foram, também, efetuados ensaios com o carvão ativado comercial. No caso das raspas *wet-blue* os ensaios foram realizados em

quadruplicado e com o carvão ativado comercial em triplicado, a fim de se averiguar a reprodutibilidade dos resultados obtidos experimentalmente.

### 6.10.9 Estudo dos fatores que influenciam a Sorção

O estudo dos fatores que influenciam a sorção foi realizado com as raspas *wet-blue*, porque este sorvente apresentou a melhor eficiência de sorção nas condições de ensaio adotadas nos estudos cinéticos de sorção. Para comparar os resultados obtidos com as raspas *wet-blue*, os estudos do efeito da temperatura e da velocidade de agitação foram também realizados com o carvão ativado comercial.

Os estudos dos efeitos da concentração inicial da solução aquosa de corante ( $C_0$ ), da quantidade de sorvente ( $m_{\text{sor}}$ ), da temperatura (T), da velocidade de agitação e do pH inicial da solução aquosa de corante consistiram na realização de ensaios cujas condições são apresentadas na Tabela 16 até se atingir o equilíbrio, isto é, durante 8 horas.

**Tabela 16** – Planeamento e apresentação das condições dos ensaios realizados para estudar os fatores que influenciam a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial.

Estudo do efeito (sorvente)	n.º ensaios	$V_{\text{sol}}$ (dm <sup>3</sup> )	pH inicial	$C_0$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	$m_{\text{sorv}}$ (g)	T (° C)	Velocidade de agitação (rpm)
$C_0$ (raspas <i>wet-blue</i> )	5	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	18,0; 24,0; 30,0; 36,0; 42,0	0,40	40	100
$m_{\text{sorv.}}$ (raspas <i>wet-blue</i> )	5	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	30,0	0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60	40	100
T (raspas <i>wet-blue</i> )	6	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	30,0	0,40	35; 40; 45; 50; 55; 60	100
T (carvão ativado)	3	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	30,0	0,40	40; 50; 60	100
Velocidade de agitação (raspas <i>wet-blue</i> )	2	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	30,0	0,40	40	100; 150
Velocidade de agitação (carvão ativado)	2	0,50	Sem alteração do valor (6-7)	30,0	0,40	40	100; 150
pH <sup>1</sup> (raspas <i>wet-blue</i> )	4	0,50	3,0; 5,1; 7,1 e 9,9	30,0	0,40	40	100

<sup>1</sup> Em cada ensaio, antes da solução aquosa de corante ser colocada em contato com as raspas *wet-blue*, procedeu-se ao acerto do seu valor de pH com HCl (0,10 N) e NaOH (0,10 N).

Em cada ensaio, ao longo das 8 horas foram-se efetuando as leituras dos valores de absorvância, de acordo com o apresentado no **Anexo V.3** (Tabela V.10), no **Anexo V.4** (Tabela V.14), no **Anexo V.5** (Tabela V.18 e Tabela V.22), no **Anexo V.6** (Tabela V.30 e Tabela V.34) e no **Anexo V.7** (Tabela V.38), de forma a calcular a concentração de corante em solução e a quantidade de corante sorvido por unidade de massa de sorvente no decurso do ensaio. Cada um dos ensaios foi executado em triplicado, a fim de averiguar se os valores de absorvância obtidos, quando é atingido o equilíbrio de sorção, são reprodutíveis.

O estudo do efeito da temperatura foi realizado com as raspas *wet-blue* e com o carvão ativado, porque os resultados obtidos são necessários para determinar os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) e a energia de ativação de sorção ( $E_a$ ) de cada um dos sistemas corante/raspas *wet-blue* e corante/carvão ativado comercial, fundamentais para compreender e interpretar o processo de sorção nesses sistemas.

### **6.10.10 Estudos de remoção de corante reativo em amostras de efluentes de tingimento reais e de interferências**

Utilizando duas amostras de efluentes de tingimento reais (resultantes do tingimento da pele em *wet-blue* aplicando as formulações de *foulon* que se encontram nos **Anexos VI.1** e **VI.2**), **amostras 1** e **2**, foram realizados ensaios de sorção com as raspas *wet-blue* e o carvão ativado comercial. Nestes ensaios utilizaram-se 0,40 g de sorvente e 0,50 dm<sup>3</sup> de amostra, agitados a 100 rpm e à temperatura de 40° C, durante 8 horas. Depois, procedeu-se à leitura dos respetivos valores de absorvância e calculou-se a concentração de corante que permaneceu na fase fluida usando a equação da curva de calibração (Figura IV.1).

Posteriormente, foi realizado outro conjunto de ensaios de sorção das **amostras 1** e **2** nas raspas *wet-blue* durante as 8 horas, tendo-se procedido previamente à decantação das amostras de efluentes reais e ao ajuste do seu valor de pH (3,3 e 3,0 para as **amostras 1** e **2**, respetivamente) com adição de ácido fórmico 85 % (diluído 1:10). De seguida, efetuou-se a leitura dos valores de absorvância e calculou-se a concentração de corante não sorvido, que permaneceu nas **amostras 1** e **2**.

O estudo das interferências de outros compostos que constituem as amostras de efluentes de tingimento reais no processo de sorção com as raspas *wet-blue* e com o carvão ativado comercial, foi realizado comparando as eficiências de remoção do corante obtidas com as amostras de efluentes reais e com as obtidas com as soluções aquosas de corante. Para

complementar este estudo foram realizadas várias análises químicas (CBO, CQO, Crômio Total, Sulfuretos Totais, SST, pH e cor) às soluções aquosas de corante e às amostras de efluentes de tingimento reais, antes e após a sorção nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial.

## 6.11 Resultados e discussão

Neste subcapítulo são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios realizados para estudar a cinética e a eficiência de remoção do corante com quatro sorventes: raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial. São analisados os efeitos da concentração inicial da solução de corante ( $C_0$ ), da quantidade de sorvente ( $m_{\text{sorv}}$ ), da temperatura (T), da velocidade de agitação e do pH inicial da solução no processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue*. Como termo de comparação são também analisados os efeitos da temperatura (T) e da velocidade de agitação no processo de sorção do corante no carvão ativado comercial. São, ainda, apresentados e discutidos os resultados obtidos na determinação das isotérmicas de equilíbrio de sorção, os valores das energias de ativação ( $E_a$ ) e dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) de sorção nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial, assim como os resultados conseguidos após a sorção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais com estes dois sorventes.

### 6.11.1 Estudos da Cinética de Sorção

Um bom sorvente deve ter grande capacidade de sorção e rápida velocidade de sorção. Por conseguinte, a velocidade de sorção é um fator importante para a seleção do material sorvente e, por isso, deve estudar-se a cinética de sorção, que explica o quão rápido ocorre a reação de sorção física e/ou química e, ainda, fornece informações sobre as etapas que afetam a velocidade de reação (Crini & Badot, 2008) e a quantidade de sorvato que pode ser removida pelo material sorvente. Ou seja, fornece informações essenciais sobre o mecanismo de sorção, indicando se um sorvente é viável para remover um sorvato de soluções aquosas e/ou efluentes líquidos.

Para investigar o mecanismo de sorção do corante nos quatro sorventes estudados foram utilizados os modelos cinéticos e o modelo de difusão apresentados na Tabela 11.

Com os resultados experimentais apresentados na Tabela V.1, na Tabela V.2, Tabela V.3 e na

Tabela V.4 efetuaram-se os ajustes aos modelos cinéticos e ao modelo de difusão (Tabela 11), para os sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial. No ajuste dos resultados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem construiu-se, para cada sorvente, o gráfico linear  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  (Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7). A partir do declive e da interseção da reta com o eixo dos  $yy$  (Tabela V.5) determinaram-se os valores de  $k_1$  e  $q_1$ , respetivamente. No ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, para cada sorvente, traçou-se o gráfico  $(t/q_t)$  versus  $t$  (Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7) e calcularam-se os valores de  $q_2$  e  $k_2$  através dos valores dos coeficientes angular e linear da reta obtida (Tabela V.5), respetivamente. Calculou-se a velocidade inicial de sorção,  $h_0$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ), para cada sorvente, através da relação entre  $q_2$  e  $k_2$ . No ajuste dos resultados experimentais ao modelo cinético de *Elovich* construiu-se, para cada sorvente, o gráfico linear  $q_t$  versus  $\ln(t)$  (Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7) e determinaram-se os valores de  $\beta$  e  $\alpha$  a partir dos valores dos coeficientes angular e linear da reta obtida (Tabela V.5), respetivamente. No ajuste dos resultados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula, para cada sorvente, traçou-se o gráfico linear  $q_t$  versus  $t^{1/2}$  (Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7). O valor de  $k_{in}$  é o coeficiente angular da reta obtida após o ajuste e  $I$  corresponde ao valor da interseção dessa reta com o eixo dos  $yy$  (Tabela V.5). Recorreu-se à ferramenta “*solver*” do excel para otimizar o ajuste de cada modelo aos resultados experimentais obtidos com cada sorvente, obtendo-se os valores das constantes de cada modelo apresentados na Tabela 17.

**Tabela 17** – Constantes de cada modelo para cada um dos sorventes ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Sorvente	Cinética de Pseudo-primeira ordem			Cinética de Pseudo-segunda ordem			
	$r^2$	$q_1$	$k_1$	$r^2$	$q_2$	$k_2$	$h_0$
Raspas <i>wet-blue</i>	0,986	28,91	0,0085	0,970	36,79	0,0002	0,308
Raspas <i>wet-white</i>	0,978	26,82	0,0052	0,956	38,07	0,0001	0,155
Canhão ou pelo	0,987	8,93	0,0104	0,990	10,90	0,0010	0,124
Carvão ativado	0,987	7,491	0,0103	0,994	9,32	0,0011	0,098
Sorvente	Cinética de <i>Elovich</i>			Difusão Intrapartícula			$q_e \text{ exp}$
	$r^2$	$\beta$	$\alpha$	$r^2$	$k_{in}$	$I$	
Raspas <i>wet-blue</i>	0,940	0,147	0,911	0,997	1,458	1,051	31,83
Raspas <i>wet-white</i>	0,903	0,168	0,498	0,996	1,149	0,000	25,883
Canhão ou pelo	0,985	0,448	0,311	0,985	0,429	0,940	9,479
Carvão ativado	0,983	0,490	0,213	0,941	0,373	0,547	7,497

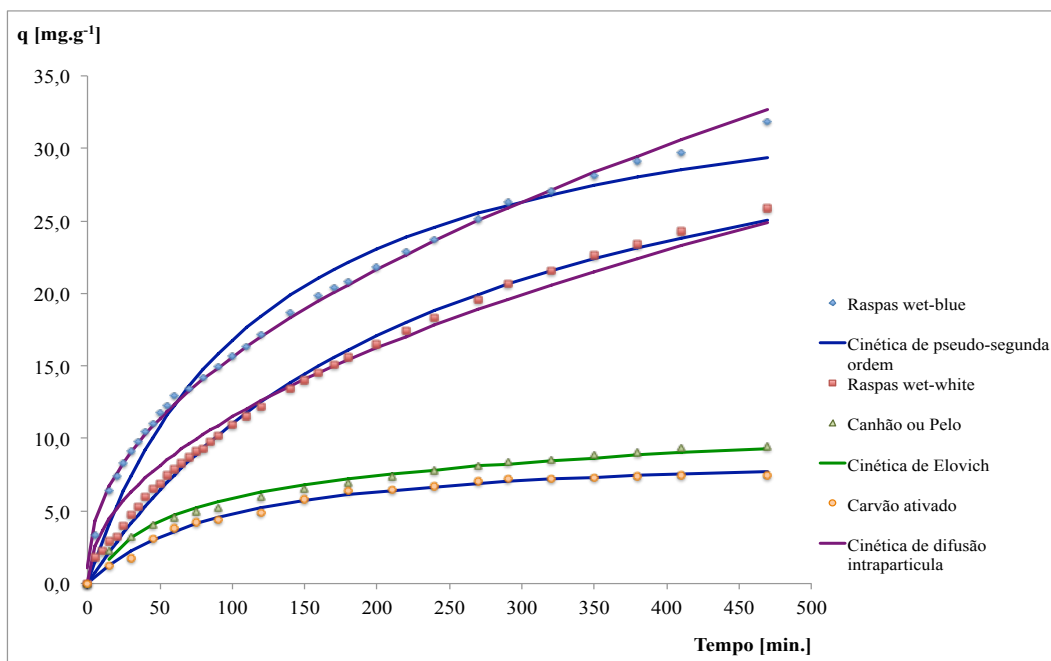
Observando a Tabela V.5 e a Tabela 17, constatou-se que os modelos cinéticos e o modelo de difusão usados neste estudo apresentaram um bom ajuste aos resultados experimentais. Neste estudo, foram calculados parâmetros estatísticos (Tabela 12 e Tabela V.6) para selecionar o modelo cinético e/ou de difusão que exibir o melhor ajuste a esses resultados experimentais. Contudo, para analisar a forma como os mecanismos de difusão interferem com a velocidade do processo de sorção, são, ainda, discutidas as particularidades do modelo de difusão intrapartícula referidas na literatura científica.

Analisando os valores dos parâmetros estatísticos que foram determinados (Tabela V.6), pode concluir-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos com os sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e carvão ativado comercial, enquanto que o modelo cinético de *Elovich* foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos com o canhão (pelo). Todavia, verificou-se ainda que a sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e canhão (pelo) foi influenciada pela difusão do corante (difusão na camada limite de fluido que envolve o sorvente e/ou difusão intrapartícula) (Tabela 17, Tabela V.6 e Figura 13).

A Figura 13 mostra os modelos cinéticos e de difusão que melhor se ajustaram aos resultados experimentais obtidos para cada um dos sorventes em análise.

### **6.11.1.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem**

Os ajustes do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos resultados experimentais obtidos com os sorventes estudados (Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5, Figura V.7, Tabela V.5 e Tabela 17) apresentaram uma correlação linear fortíssima. Contudo, uma observação mais atenta desses ajustes, nomeadamente da Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7, sugere que a aplicação da equação linear do modelo é inapropriada para os resultados experimentais não lineares obtidos 1 h a 2 h após o início do processo de sorção, dependendo do sorvente em estudo. Portanto, este modelo consegue ajustar-se aos resultados experimentais na primeira fase (1 h a 2 h) do processo de sorção. Além disso, a concordância entre os valores de  $q_e$  observados experimentalmente e os valores de  $q_1$  determinados usando a equação do modelo é pobre, pois este modelo subestima o valor de  $q_1$  (Tabela 17) conforme é referido na literatura científica ((Chiou, Kuo, & Li, 2003); (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008)). Isto sugere que a sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial não seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem (Figura V.2, Figura V.4, Figura V.6 e Figura V.8).



**Figura 13** – Representação dos modelos das cinéticas de sorção que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos na sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão ou pelo e carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{solv} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

### 6.11.1.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

As Figura V.1, Figura V.3, Figura V.5 e Figura V.7 e os resultados apresentados na Tabela V.5 e na Tabela 17 mostram os ajustes do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais obtidos com os sorventes estudados, evidenciando uma boa correlação linear.

Os valores de  $r^2$  obtidos com este modelo para os sorventes raspas *wet-blue* e raspas *wet-white* não são melhores que os obtidos com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Todavia, os ajustes deste modelo cinético aos resultados experimentais obtidos com estes sorventes geraram menores valores dos parâmetros estatísticos (Tabela V.6), sugerindo que a sorção do corante seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem (Figura V.2 e Figura V.4). Para o carvão ativado comercial obteve-se um valor de  $r^2$  mais próximo de 1,0 e os valores dos parâmetros estatísticos calculados após o ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem foram menores que os obtidos com os ajustes aos outros modelos cinéticos (Tabela V.6), sugerindo que a sorção do corante neste sorvente também seguiu esta cinética (Figura V.8).

A velocidade inicial de sorção,  $h_0 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$ , foi maior com as raspas *wet-blue* e menor com o carvão ativado comercial (Tabela 17). A capacidade de sorção no equilíbrio,  $q_2$ , determinada através da equação teórica deste modelo, foi significativamente diferente para

cada sorvente (Tabela 17), assim como os valores de  $q_e$ , indicando que estes sorventes apresentaram diferentes eficiências de remoção do corante (Tabela 18). O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados na superfície do sorvente (Ho S. Y., 2006). Atendendo aos valores de  $q_e$  (Tabela 17), pode deduzir-se que as raspas *wet-blue* e as raspas *wet-white* apresentaram um maior número de sítios ativos ocupados na sua superfície do que o carvão ativado comercial.

Vários estudos de sorção de corantes usando diferentes sorventes mostraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem descreveu o seu processo de sorção (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013). Observando atentamente o ajuste deste modelo cinético aos resultados experimentais (Figura V.1, Figura V.3 e Figura V.7), verificou-se que na fase inicial (até 30 a 45 min., dependendo do sorvente) do processo de sorção os resultados experimentais apresentaram uma ligeira falta de linearidade. Este fato sugere a possibilidade do processo de sorção do corante nestes sorventes ter seguido na fase inicial uma cinética de pseudo-primeira ordem e posteriormente uma cinética de pseudo-segunda ordem.

Considerando que os resultados obtidos sugerem que a sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue* e raspas *wet-white* seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem, supõem-se que as moléculas de corante foram sorvidas na superfície destes sorventes através de ligações químicas (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011) e, portanto, existe o pressuposto de que a etapa limitante destes processos de sorção possa ser a quimissorção ( (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007); (Crini & Badot, 2008)), que envolve forças mais fortes devido à partilha e/ou troca de eletrões de valência entre o sorvente e o corante. Foram encontrados na literatura científica resultados semelhantes para a sorção de corantes reativos por outros sorventes ((Ho & Mckay, 1998); (Chiou & Li, 2003); (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)).

Supõe-se que, em meio ácido, as raspas *wet-blue* contêm como possíveis sítios ativos os grupos funcionais  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-NH_3^+$  e crómio com carácter positivo (Figura 8). Pressupõem-se que, exceto o crómio com carácter positivo, as raspas *wet-white* possuem sítios ativos idênticos aos das raspas *wet-blue*, porque o curtume da pele no estado *wet-white* ao invés de ser efetuado com sais básicos de crómio, é realizado com glutaraldeído e taninos sintéticos. O corante reativo, devido ao grupo eletrofílico, tem a possibilidade de estabelecer ligações covalentes com os grupos  $-NH_2$  e  $-OH$  presentes nas raspas *wet-blue* e nas raspas *wet-white*. Todavia, esta classe de corantes, devido à presença de grupos sulfonatos na sua estrutura molecular, exhibe carácter aniónico responsável por ligações iónicas com as raspas *wet-blue* (grupos  $-NH_3^+$  e crómio com carácter positivo) e com as raspas *wet-white* (grupos  $-NH_3^+$ )

(Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005). A sorção de corantes por materiais sorventes envolve várias forças atrativas, mas as ligações covalentes só estão presentes entre as fibras e os corantes reativos. Dependendo do tipo de corante, uma ou mais dessas forças vão atuar durante o processo de sorção, e dependendo da fibra e das condições de sorção poderá ou não haver a predominância de uma dessas forças atrativas (Luís, 2009). Portanto, supõe-se que, durante a sorção, o corante reativo em análise se ligou quimicamente às raspas *wet-blue* e às raspas *wet-white* através de ligações iónicas e de ligações covalentes. Segundo Covington (2011), no tingimento a fixação de um corante reativo à pele curtida pode ocorrer através de ligações covalentes, de ligações iónicas e de ligações de hidrogénio. Como a fixação do corante reativo durante o processo de sorção nas raspas *wet-blue* é semelhante à fixação desse corante no processo de tingimento da pele curtida, corrobora-se a hipótese da sorção do corante nas raspas *wet-blue* ser uma sorção química, uma vez que envolve a formação de ligações químicas entre o corante e o sorvente. Observam-se as mesmas ilações para a sorção do corante nas raspas *wet-white*, pois também são formadas ligações covalentes e iónicas, mas nas ligações iónicas não intervém o crómio com carácter positivo porque as raspas *wet-white* não o contêm na sua estrutura molecular. Portanto, o carácter aniónico conferido ao corante reativo, devido à presença de iões sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ) na sua estrutura, torna viável a remoção destes corantes através de ligações iónicas com sorventes que apresentam cargas positivas como sítios ativos para sorção. Os sorventes que são constituídos por grupos funcionais como o  $-\text{NH}_2$  e o  $-\text{OH}$  também podem remover os corantes reativos, através de ligações covalentes com o seu grupo eletrofílico.

O meio onde se processa a sorção nem sempre viabiliza a formação de ligações covalentes, porque o pH influencia as cargas de superfície e a ativação dos grupos funcionais do sorvente, assim como a química do corante. Portanto, sugere-se que a sorção do corante reativo nas raspas *wet-blue* e nas raspas *wet-white* ocorreu principalmente devido às ligações iónicas, que de acordo com Covington (2011), se processam segundo um mecanismo de segunda ordem.

Na literatura científica, é sugerido que a sorção do corante reativo vermelho X6BN (*colour index* número 18286) na pele em *wet-blue* e nos resíduos sólidos de pele em *wet-blue* segue um mecanismo de primeira ordem em relação à concentração dos sítios sorventes na superfície da pele em *wet-blue* ( (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005); (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007)). Foi ainda encontrado na literatura científica que, a sorção de corantes em resíduos de pele curtida contendo crómio e em resíduos de pele em *wet-white* carregada com Fe (III) pode ser descrita pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem ( (Zhang & Shi, 2004); (Wang, Liao, Gu, Zhao, & Shi,

2006)).

O resultado obtido neste estudo para a sorção de um corante reativo no carvão ativado está de acordo com o citado na literatura científica, ou seja, seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem ( (Amin, 2008); (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013)). Foram encontrados na literatura vários estudos de sorção de corantes em diversos sorventes que mostraram descrever uma cinética de pseudo-segunda ordem (Martins, Schimmel, Santos, & Silva, 2013).

### **6.11.1.3 Modelo cinético de *Elovich***

O ajuste do modelo cinético de *Elovich* aos resultados experimentais obtidos com o canhão (pelo) é apresentado na Figura V.5, Tabela V.5 e Tabela 17. Este ajuste apresentou os menores valores dos parâmetros estatísticos (Tabela V.6), sugerindo que a sorção do corante no canhão (pelo) seguiu o modelo cinético de *Elovich*, apesar do ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais ter o melhor valor de  $r^2$ .

Para melhor compreender como se processa a sorção do corante no canhão (pelo) é fundamental conhecer a constituição deste sorvente, nomeadamente quais os sítios ativos para sorção. De seguida, apresenta-se uma breve descrição da constituição do pelo e da forma como provavelmente o corante se ligou ou fixou nos sítios ativos do canhão (pelo).

O canhão ou pelo é maioritariamente constituído por uma proteína fibrosa, designada por queratina (proteína insolúvel), composta por longas cadeias de aminoácidos (o cisteína é o mais abundante). Estes aminoácidos encontram-se ligados uns aos outros através de ligações peptídicas, formando cadeias de polipeptídeos. As ligações que se estabelecem entre as cadeias de polipeptídeos do pelo são ligações de hidrogénio, interações iónicas e pontes de dissulfureto. As ligações de hidrogénio são fisicamente fracas e, por isso, podem ser facilmente quebradas por água ou calor. As interações iónicas são também fisicamente fracas e podem ser facilmente quebradas por soluções básicas ou ácidas e por mudanças de pH. As pontes de dissulfureto são mais fortes e existem em menor número que as outras, não podendo ser quebradas através do calor ou da água. Estas pontes consistem na ligação entre dois átomos de enxofre de cisteína para formar a cistina. Portanto, o aminoácido cisteína, que contém enxofre, tem o grupo funcional –SH que tende a associar-se a outro grupo –SH de outro aminoácido cisteína e, por meio de oxidação, formam uma ligação covalente entre enxofre-enxofre (ponte de dissulfureto). Ora, essas pontes de dissulfureto, embora em menor número, são essenciais para conferir resistência e durabilidade ao pelo, pois contribuem para a insolubilidade da queratina, exceto quando ocorre a sua dissociação com agentes redutores.

Considerando os grupos funcionais do pelo e as suas ligações, supõe-se que: as reações entre o grupo funcional –SH do pelo e o grupo reativo eletrofilico do corante reativo, com a formação de ligações covalentes; e, as reações entre o corante e as cadeias de polipeptídeos do pelo, com a formação de ligações de hidrogénio e/ou interações iónicas, serão as responsáveis pelo processo de sorção (quimissorção). Como as pontes de dissulfureto no pelo são ligações fortes que envolvem grupos –SH, conferindo-lhe elevada resistência e durabilidade, estas não serão destruídas e responsáveis pela sorção do corante, porque durante o processo de sorção não foi adicionado nenhum agente redutor e constatou-se que o canhão (pelo) manteve a sua elevada resistência após os ensaios de sorção. Portanto, sugere-se que o corante durante a sorção se ligou quimicamente ao pelo através de interações mais fracas como as ligações de hidrogénio e as interações iónicas. Como o corante reativo possui carácter aniónico é possível que a formação de interações ou ligações iónicas tenha prevalecido sobre as ligações de hidrogénio.

Considerando que os resultados sugerem que a sorção do corante no canhão (pelo) seguiu o modelo cinético de *Elovich*, pressupõe-se que este processo de sorção tem como etapa limitante a quimissorção (Crini & Badot, 2008) e que os sítios ativos do sorvente são heterogéneos, exibindo diferentes energias de ativação. Este modelo baseia-se num mecanismo de reação de segunda ordem para um processo de reação heterogénea (Pinzón-Bedoya & V., 2009) e tem sido aplicado com sucesso em processos de cinética de sorção lenta, como parece ser o caso.

Neste modelo cinético,  $\alpha$  está relacionada com a velocidade inicial de sorção, e  $\beta$  com o grau de cobertura e com a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção. Portanto, a baixa eficiência de remoção do corante no canhão (pelo) (Tabela 18) deveu-se provavelmente aos baixos valores destas constantes (Tabela 17), como resultado das fracas ligações entre o corante e o canhão (pelo) e/ou à sorção ter ocorrido em condições menos propícias para a formação de uma maior número dessas interações.

Não foi encontrado na literatura científica qualquer modelo cinético que descreva a sorção de corantes reativos e/ou outro tipo de corantes no canhão (pelo) para comparação.

#### **6.11.1.4 Modelo de difusão intrapartícula**

O modelo de difusão intrapartícula apresentou um bom ajuste aos resultados experimentais obtidos com as raspas *wet-blue* (Figura V.1 e Tabela V.5), conforme é evidenciado pelos pequenos valores dos parâmetros estatístico calculados (Tabela V.6), sugerindo que a difusão

intrapartícula do corante foi a etapa que limitou a velocidade do processo de sorção (Figura V.2). Contudo, observando a Tabela 17 verificou-se que  $I$  não é igual a zero para o sistema corante/raspas *wet-blue*. Aliás, dos quatro sorventes estudados, as raspas *wet-blue* foi o que apresentou o maior valor de  $I$ . Ora, este valor de  $I$  sugere que, para além da difusão intrapartícula, existe outra etapa de difusão que controlou a velocidade do processo de sorção, nomeadamente a difusão das moléculas de corante através da camada limite de fluido que envolve as raspas *wet-blue* (Crini & Badot, 2008). Portanto, analisando o valor de  $I$ , sugere-se que a difusão das moléculas de corante através da camada limite de fluido que envolve as raspas *wet-blue* e a difusão intrapartícula controlaram a velocidade de sorção. Conforme sugerido pelo ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais (Figura V.1 e Tabela V.6), a sorção do corante nas raspas *wet-blue* seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem, logo a quimissorção foi outra etapa que limitou a velocidade do processo de sorção. Ponderando estas hipóteses e analisando o ajuste dos modelos teóricos (Tabela 11) aos resultados experimentalmente obtidos com as raspas *wet-blue* (Figura V.1, Tabela 17 e Tabela V.6), sugere-se que a difusão das moléculas de corante na camada limite de fluido que envolve as raspas *wet-blue*, a difusão intrapartícula e a quimissorção foram as etapas que contribuíram para limitar a velocidade do processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue* (Figura V.2). Porém, realizar mais ensaios de sorção sob outras condições e ajustar outros modelos cinéticos e de modelos de difusão aos resultados experimentais contribuiria para melhor identificar as etapas que controlaram a velocidade do processo de sorção no sistema corante/raspas *wet-blue*.

Analisando os valores dos parâmetros estatísticos calculados para o sistema de sorção corante/raspas *wet-white* (Tabela V.6), verificou-se que não existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados através da equação teórica do modelo de difusão intrapartícula (Figura V.3). Porém, observando a Tabela 17 constatou-se que  $I$  é nulo, sugerindo que a difusão intrapartícula controlou a velocidade do processo de sorção (Figura V.4) (Oladoja, Aboluwoye, & Oladimeji, 2008) e que a difusão das moléculas de corante através da camada limite de fluido que envolve as raspas *wet-white* não foi relevante no controlo desta velocidade. Conforme sugerido pelo ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais (Tabela V.6), a sorção do corante nas raspas *wet-white* seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem, logo a quimissorção foi outra etapa que limitou a velocidade do processo de sorção. Analisando os resultados obtidos (Figura V.3, Tabela 17 e Tabela V.6) e ponderando estas hipóteses, sugere-se que as etapas quimissorção e difusão intrapartícula limitaram a velocidade do processo de sorção do corante nas raspas *wet-white* (Figura V.4).

O modelo de difusão intrapartícula apresentou um ajuste razoável aos resultados experimentais obtidos com o canhão (pelo) (Figura V.5, Tabela 17), tal como o modelo cinético de *Elovich*, conforme é evidenciado pelos valores dos parâmetros estatísticos (Tabela V.6), sugerindo que a difusão intrapartícula do corante e a quimissorção foram as etapas que limitaram a velocidade do processo de sorção neste sorvente (Figura V.6).

Analisando os valores dos parâmetros estatísticos calculados para o sistema de sorção corante/carvão ativado comercial (Tabela V.6), verificou-se que não existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e os calculados através da equação teórica do modelo de difusão intrapartícula (Figura V.7). Portanto, conforme sugerido pelo ajuste dos modelos cinéticos aos resultados experimentais, a reação de sorção física entre as moléculas de corante e os sítios ativos do carvão ativado comercial foi a etapa que limitou a velocidade do processo de sorção (Figura V.7, Figura V.8 e Tabela 17).

### 6.11.2 Estudos sobre a eficiência de remoção de corante

Na Tabela 18 são apresentados os resultados dos estudos de remoção do corante pelos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial.

**Tabela 18** – Resultados da eficiência de remoção do corante pelos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Sorvente	Massa (g)	$C_0$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>e</sub>	s	$\overline{\text{Abs}}$	RSD (%)	$C_e$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	Eficiência Média (%)	pH <sub>e</sub>
<b>Raspas <i>wet-blue</i></b>	0,402	30,211	0,0495	<b>0,0020</b>	0,0483	<b>4,243</b>	4,630	<b>85,05</b>	4,25
	0,406	30,211	0,0459				4,293		4,20
	0,403	30,211	0,0495				4,628		4,15
<b>Raspas <i>wet-white</i></b>	0,402	30,363	0,1013	<b>0,0051</b>	0,1072	<b>4,777</b>	9,548	<b>66,71</b>	4,26
	0,403	30,363	0,1096				10,339		4,30
	0,402	30,363	0,1106				10,433		4,33
<b>Canhão ou pelo</b>	0,402	30,609	0,2439	<b>0,0041</b>	0,2481	<b>1,664</b>	23,080	<b>23,32</b>	3,60
	0,403	30,609	0,2522				23,863		3,57
	0,403	30,609	0,2480				23,469		3,61
<b>Carvão ativado</b>	0,402	30,028	0,2536	<b>0,0003</b>	0,2539	<b>0,119</b>	23,996	<b>19,99</b>	9,73
	0,406	30,028	0,2540				24,031		9,75
	0,404	30,028	0,2542				24,053		9,79

Analisando a Tabela 18, verificou-se que os valores dos desvios padrão (s) são pequenos e que os valores de RSD (%) são inferiores a 5 %, o que permitiu concluir que os resultados obtidos experimentalmente são precisos e reprodutíveis. Sob as condições em que os ensaios de

sorção foram realizados, as raspas *wet-blue* foi o sorvente que apresentou a melhor eficiência de remoção do corante (85,05 %), seguindo-se as raspas *wet-white* (66,71 %). O carvão ativado comercial utilizado neste estudo apresentou uma eficiência de sorção relativamente baixa (19,99 %) quando comparada com a das raspas *wet-blue*. O canhão (pelo) também mostrou uma pequena eficiência de remoção do corante (23,32 %), e, por isso, sob as condições de ensaio adotadas nos estudos cinéticos de sorção, não será um bom sorvente para remover o corante de uma solução aquosa e/ou efluente líquido.

É possível observar na Tabela 18 que o  $\text{pH}_e$  das soluções foi diferente, dependendo o tipo de sorvente usado. Quando se usou as raspas *wet-blue* ou as raspas *wet-white*, o pH da solução diminuiu durante o processo de sorção e no final mostrou uma tendência para se aproximar do P. I. da pele em *wet-blue* e/ou em *wet-white*, respetivamente, logo o meio era ácido. Porém, verificou-se que o meio era básico após a sorção com o carvão ativado comercial, o que condicionou a quantidade de corante sorvido por este sorvente e a eficiência de remoção do corante. Devido à presença de grupos sulfonatos na estrutura molecular do corante, este adquire caráter aniônico em solução aquosa e, por isso, o meio alcalino não favorece a sua sorção, daí a baixa eficiência de remoção do corante com o carvão ativado comercial (Tabela 18). Apesar do  $\text{pH}_e$  no final da sorção do corante com o canhão ser ácido, a sua eficiência de remoção do corante foi baixa (Tabela 18), porque as interações químicas que se formaram durante a sorção são fracas e a sorção foi influenciada pela difusão intrapartícula do corante.

Os resultados obtidos sugerem que as ligações químicas entre os sítios ativos das raspas *wet-blue* e os grupos funcionais do corante reativo aniônico foram significativas e que na superfície deste sorvente existia uma quantidade apreciável de sítios ativos para sorção, justificando a boa eficiência de remoção do corante (Tabela 18) e a melhor  $q_e$  (Tabela 17). A diferença entre a eficiência de remoção do corante com as raspas *wet-blue* e a obtida com as raspas *wet-white* residiu no fato destes resíduos sólidos possuírem diferentes quantidades de crómio, 3,8 % (m/m) e 0,2 % (m/m) de crómio, respetivamente (Tabela 14 e Tabela 15). A função do crómio na pele no estado *wet-blue* é a de atuar como intermediário, interligando os grupos proteicos da pele, de modo a proporcionar uma maior estabilidade química e mecânica ao produto final (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005). Ora, a presença de crómio, com o seu caráter positivo, mesmo depois da sua ligação com as fibras de colagénio da pele, intensificou a capacidade de se estabelecerem interações entre as raspas *wet-blue* e o corante reativo aniônico. Portanto, experimentalmente obteve-se a maior capacidade de sorção (Tabela 17) e a maior eficiência de remoção do corante (Tabela 18) com as raspas *wet-blue*. Como as raspas *wet-white* praticamente não continham crómio (Tabela 15), a  $q_e$  foi menor (Tabela 17) e,

por isso, apresentou menor eficiência de remoção do corante (Tabela 18). Estes estudos de sorção evidenciaram que a capacidade de sorção do corante aumenta com a concentração de crómio presente na estrutura fibrosa da pele, assim como a eficiência de remoção. Sem o crómio, a capacidade de sorção das raspas *wet-white* fica limitada às ligações químicas estabelecidas entre os grupos funcionais do corante (grupo reativo e  $-\text{SO}_3^-$ ) e os sítios ativos das fibras de colagénio (grupos  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}_3^+$ ) (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005).

### 6.11.3 Estudos de Equilíbrio de Sorção

As isotérmicas de equilíbrio de sorção fornecem informações sobre o equilíbrio e o processo de sorção, descrevendo como o corante interage com os sorventes, estimam a quantidade máxima de corante que cada sorvente consegue remover da fase fluida e, ainda, permitem verificar se a purificação requerida pode ser obtida e se os sorventes são economicamente viáveis para purificar a fase fluida. Portanto, estudar o equilíbrio de sorção e estabelecer a correlação mais apropriada para a curva de equilíbrio de sorção é fundamental para otimizar um sistema de sorção (Crini & Badot, 2008).

O estudo das isotérmicas de equilíbrio de sorção dos sistemas corante/raspas *wet-blue* e corante/carvão ativado comercial foi realizado com diferentes concentrações iniciais da solução aquosa de corante ( $C_0$ ). Efetuaram-se os ajustes dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* (Tabela 10) aos resultados experimentais (Tabela V.7 e Tabela V.8) da sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial. No ajuste do modelo da isotérmica de *Langmuir* construiu-se, para cada sorvente, o gráfico linear  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  (Figura V.9 e Figura V.11). A partir do declive e da interseção da reta com o eixo dos  $yy$  determinaram-se os valores de  $Q_{\text{máx}}$  e  $K_L$ , respetivamente. Posteriormente, calculou-se  $R_L$  através da Equação 4. No ajuste do modelo da isotérmica de *Freundlich* construiu-se, para cada sorvente, o gráfico linear  $\ln q_e$  versus  $\ln C_e$  (Figura V.9 e Figura V.11). A partir do declive e da interseção da reta com o eixo dos  $yy$  determinaram-se os valores de  $1/n$  e  $K_F$ , respetivamente. Recorreu-se à ferramenta “*solver*” do excel para otimizar o ajuste de cada isotérmica de equilíbrio aos resultados experimentais. A Tabela 19 mostra as equações dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* e os respetivos parâmetros, determinados para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial.

Examinando a Figura V.9, a Figura V.11 e a Tabela 19, verificou-se que os modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* exibem um bom ajuste aos resultados

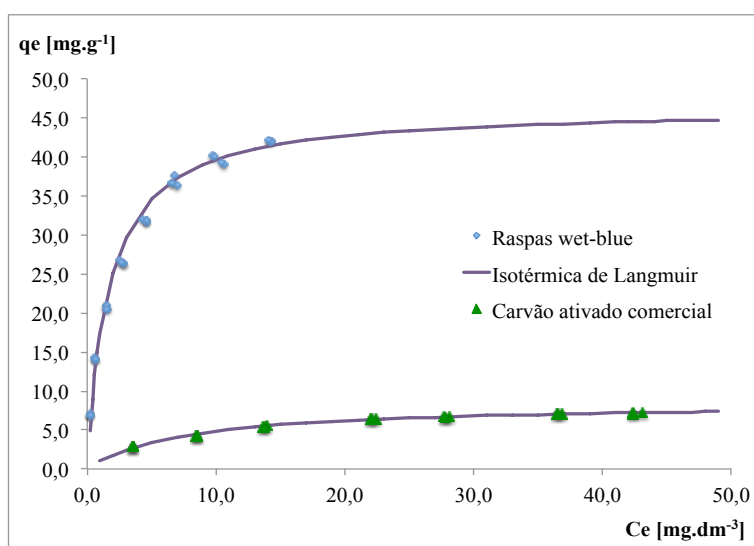
experimentais. A Figura V.10 e a Figura V.12 mostram a representação dos ajustes desses modelos aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial. Ao observar essas figuras parece que o modelo da isotérmica de *Langmuir* foi o que melhor se ajustou a esses resultados. Porém, para efetivamente selecionar o modelo da isotérmica de equilíbrio que exibir o melhor ajuste, foram calculados parâmetros estatísticos e funções erro (Tabela 12 e Tabela V.9). Os valores desses parâmetros e funções (Tabela V.9), sugerem que o modelo da isotérmica de *Langmuir* foi o que melhor se ajustou aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial.

**Tabela 19** – Equações dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich*, ajustados aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial, e respectivos parâmetros.

Sorvente	Isotérmica de <i>Langmuir</i>			Isotérmica de <i>Freundlich</i>		
Raspas <i>wet-blue</i>	$\frac{C_e}{q_e} = 0,022 C_e + 0,036$			$\ln q_e = 0,423 \ln C_e + 2,760$		
	$r^2 = 0,996$			$r^2 = 0,965$		
	Parâmetros			Parâmetros		
	$Q_{máx}$	$K_L$	$R_L$	$K_F$	$1/n$	$n$
	46,296	0,592	0,035	15,798	0,423	2,363
Carvão ativado comercial	$\frac{C_e}{q_e} = 0,118 C_e + 0,877$			$\ln q_e = 0,367 \ln C_e + 0,664$		
	$r^2 = 0,998$			$r^2 = 0,972$		
	Parâmetros			Parâmetros		
	$Q_{máx}$	$K_L$	$R_L$	$K_F$	$1/n$	$n$
	8,467	0,135	0,467	1,943	0,367	2,726

A Figura 14 mostra o modelo da isotérmica de *Langmuir* sugerido para descrever a sorção do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* em ambos os sorventes. As isotérmicas de equilíbrio de sorção exibidas na Figura 14 são do **tipo L** (*Langmuir*) segundo Falone & Vieira (2004), **favoráveis** de acordo com o mencionado por McCabe *et al.* (1993) e do **tipo I** considerando a classificação de Treybal (1980) – Figura 9. O modelo da isotérmica de *Langmuir*, ao assumir que as forças que atuam na sorção são semelhantes em natureza àquelas que envolvem reações químicas, é representativo da sorção química e o valor limite da capacidade de sorção corresponde à formação de uma monocamada de corante sobre o sorvente ( (Treybal, 1980); (McCabe, Smith, & Harriott, 1993); (Falone & Vieira, 2004)). De acordo com Crini & Badot (2008), o modelo da isotérmica de *Langmuir* sugere que existe uma forte competição entre o corante e o solvente para ocupar os sítios ativos disponíveis no

sorvente. O modelo da isotérmica de *Langmuir*, conforme pode ser observado na Figura 14, é caracterizado por um aumento acentuado da capacidade de sorção (indicando uma grande afinidade do sorvente para o corante, especialmente das raspas *wet-blue*), seguido de um patamar que representa a capacidade máxima de sorção do sorvente, correspondendo à saturação da monocamada de corante sobre o sorvente. A Figura 14 e os resultados da Tabela 19 mostram que as raspas *wet-blue* possuem maior capacidade máxima de sorção (46,296 mg.g<sup>-1</sup>) do que o carvão ativado comercial (8,467 mg.g<sup>-1</sup>), à semelhança do que é referido na literatura científica ( (Zhang & Shi, 2004); (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007)). Os valores de  $R_L$ , para ambos os sorventes (Tabela 19), situam-se entre 0 e 1, indicando que a sorção no sistema corante/raspas *wet-blue* foi muito favorável e quase irreversível, e que no sistema corante/carvão ativado comercial a sorção foi favorável.



**Figura 14** – Representação das isotérmicas de equilíbrio de sorção que melhor se ajustaram aos resultados experimentais obtidos na sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{solv} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Devido ao bom ajuste da isotérmica de *Langmuir* aos resultados experimentais obtidos com ambos os sorventes, supõe-se que a sorção do corante nestes sorventes seguiu este modelo e, por isso, sugere-se que: a sorção ocorre com formação de uma monocamada de corante sobre o sorvente; a sorção do corante ocorre em sítios específicos do sorvente; cada molécula de corante ocupa um sítio específico bem definido; todos os sítios específicos do sorvente são idênticos e energeticamente equivalentes; o sorvente é estruturalmente homogêneo; e, o sorvente tem uma capacidade de sorção finita para o corante (Crini & Badot, 2008).

Os resultados obtidos neste estudo de equilíbrio de sorção do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* nas raspas *wet-blue* estão de acordo com o referido na literatura científica, ou

seja, que a sorção de corantes (por exemplo, dos tipos reativo, ácido e direto) na pele em *wet-blue* e nos resíduos sólidos (pó e raspas) de pele em *wet-blue* é descrita pelo modelo da isotérmica de *Langmuir* ( (Tahiri, et al., 2003); (Zhang & Shi, 2004); (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005); (Oliveira, Goncalves, Oliveira, Guerreiro, Guilherme, & Dallago, 2007)).

A retenção de corantes reativos pelos materiais sorventes, nomeadamente as fibras, envolve ligações covalentes e ligações iónicas. De acordo com Dallago *et al.* (2005), a pele curtida é um material constituído por longas cadeias poliméricas de monómeros de alfa-amino-ácidos {RCH (NH<sub>2</sub>) COOH, onde R é um grupo orgânico}, unidos por ligações amídicas (-CO-NH-). As características químicas destes grupos, tais como a hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, acidez ou basicidade, servem como possíveis sítios específicos de interação entre as raspas *wet-blue* e os corantes (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005). Logo, as forças atrativas responsáveis pela retenção de corantes reativos nas raspas *wet-blue* são ligações químicas, comprovando-se o que é assumido pelo modelo da isotérmica de *Langmuir*, ou seja, que ocorreu a sorção química. A elevada correlação linear deste modelo sugere que a sorção química ocorreu com E<sub>a</sub> constante, sendo a etapa predominante deste processo de sorção (Crini & Badot, 2008).

A literatura refere que a sorção de corantes no carvão ativado comercial também é descrita pelo modelo da isotérmica de *Langmuir* ((Crini, 2005); (Gupta & Suhas, 2009); (Bertolini & Fungaro, 2011)), o que está de acordo com os resultados obtidos neste estudo. Martins *et al.* (2013), sugerem que a sorção de um corante reativo no carvão ativado segue diferentes modelos de isotérmicas de equilíbrio a diferentes valores de pH. É ainda citado na literatura que a sorção de diversos tipos de corantes em diversos materiais sorventes de baixo custo segue o modelo da isotérmica de *Langmuir* ( (Vadivelan & Kumar, 2005); (Hameed, Mahmoud, & Ahmad, 2008); (Zheng, Liu, Zheng, Liang, & Liu, 2009); (Haddad, Mamouni, Saffaj, & Lazar, 2012); (Hilal, Ahmed, & Badr, 2012); (Shiue, Ma, Ruan, & Chang, 2012)). Foram encontrados na literatura, estudos que referem que a sorção de corantes reativos em certos sorventes segue o modelo da isotérmica de *Freundlich* (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007), enquanto que a sorção de outros corantes reativos em diferentes sorventes é descrita pelo modelo da isotérmica de *Langmuir* ( (Won, H., & Yun, 2008); (Rocha, Nascimento, Campos, Silva, & Duarte, 2012)), baseando-se apenas nos valores de r<sup>2</sup> para selecionar o modelo da isotérmica de equilíbrio que melhor se ajusta aos resultados experimentais.

Todavia, é necessário ter presente que o modelo de uma isotérmica de equilíbrio de sorção pode ajustar-se com precisão aos resultados experimentais obtidos sob um conjunto de condições (ex.: pH, temperatura), mas falhar inteiramente sob outro conjunto de condições. Além disso, não existe um único modelo de isotérmica de sorção de aplicação geral. O que é

compreensível face aos pressupostos associados aos respetivos desvios (Crini & Badot, 2008).

## **6.11.4 Efeito dos fatores que influenciam a Sorção**

### **6.11.4.1 Efeito da concentração inicial de corante ( $C_0$ )**

A Tabela V.10 e a Figura V.13 mostram os resultados dos ensaios de sorção do corante nas raspas *wet-blue* realizados com diferentes  $C_0$ . Verificou-se que a quantidade de corante sorvido aumentou com o tempo de contato e que  $C_e$  aumentou com  $C_0$ , para a mesma quantidade de sorvente ( $m_{sor}$ ). Analisando a Figura V.14 e a Tabela V.11, constatou-se que a difusão intrapartícula se tornou mais relevante para o controlo da velocidade do processo de sorção com o aumento de  $C_0$ , enquanto que o contributo da reação de sorção química foi diminuindo. Para os maiores valores de  $C_0$  (36 e 42  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), a difusão intrapartícula controlou a velocidade do processo de sorção, pois  $I$  é igual a zero. Os valores de  $k_2$  diminuíram com o aumento de  $C_0$ , porque existiu maior competição entre as moléculas de corante pelos sítios ativos disponíveis na superfície das raspas *wet-blue* e aumentou o efeito da difusão intrapartícula. A velocidade inicial de sorção,  $h_0$ , aumentou com  $C_0$  (Tabela V.11 e Figura V.15), porque para concentrações mais elevadas a *driving-force* (gradiente de concentrações de corante entre o seio da solução e a superfície das raspas *wet-blue*) aumentou (Hameed, Mahmoud, & Ahmad, 2008). A capacidade de sorção aumentou com  $C_0$  (Tabela V.11), para as condições de ensaio adotadas. Todavia, a eficiência de remoção do corante (Tabela V.12) diminuiu com o aumento de  $C_0$ , porque para maiores concentrações pode ocorrer a saturação dos sítios de sorção no sorvente (Luís, 2009), acompanhada pelo aumento da agregação das moléculas de corante (Crini & Badot, 2008) e da resistência à difusão intrapartícula, que contribuiu para limitar a velocidade do processo de sorção. Estes resultados sugerem que o processo de sorção foi favorecido pela diminuição de  $C_0$ .

Concluindo, para a mesma quantidade de raspas *wet-blue* e volume da solução de corante: quanto menor for  $C_0$  menor é  $C_e$  (Figura V.13) e maior é a eficiência de remoção do corante (Tabela V.12); e, quanto maior for  $C_0$  maior é a capacidade de sorção (Tabela V.11), o que significa que a  $m_{sor}$  usada nestes ensaios ( $\approx 0,40$  g) não ficou completamente saturada com moléculas de corante quando se usaram soluções de corante com menores  $C_0$  (Figura V.14). Portanto, com estes ensaios é possível ter uma noção de qual será a  $C_0$  que será praticamente removida sempre que se utilizam 0,40 g de raspas *wet-blue*.

Apesar dos estudos realizados com diferentes  $C_0$ , selecionou-se a concentração  $30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  para ser usada nos restantes ensaios, porque as amostras de efluentes de tingimento reais usadas nesses ensaios de sorção contêm uma concentração próxima desse valor.

#### **6.11.4.2 Efeito da quantidade de sorvente ( $m_{\text{sor}}$ )**

A Tabela V.14 e a Figura V.16 mostram os resultados dos ensaios de sorção do corante nas raspas *wet-blue* realizados com diferentes  $m_{\text{sor}}$ . Observou-se que, para a mesma  $C_0$ , a quantidade de corante sorvido aumentou com o tempo de contato e  $C_e$  diminuiu com o aumento de  $m_{\text{sor}}$ . Da análise da Figura V.17 e da Tabela V.15, verificou-se que aumentado a  $m_{\text{sor}}$  a reação de sorção química contribuiu mais para o controlo da velocidade do processo de sorção, enquanto que a difusão intrapartícula foi diminuindo a sua influencia sobre o processo de sorção, pois os valores de  $I$  aumentaram. Os valores de  $k_2$  e de  $h_0$  também aumentaram com a  $m_{\text{sor}}$  (Tabela V.15), porque a área superficial específica disponível para a sorção aumentou (Luís, 2009), e, portanto, a eficiência de remoção do corante aumentou (Tabela V.16). Os resultados obtidos com a menor  $m_{\text{sor}}$  ( $\approx 0,20 \text{ g}$ ) revelaram que a difusão intrapartícula controlou a velocidade do processo de sorção, pois  $I$  é igual a zero (Tabela V.15).

Observando a Figura V.17 e a Tabela V.15, constatou-se que a quantidade de corante sorvida por unidade de massa de raspas *wet-blue* diminuiu com o aumento de  $m_{\text{sor}}$ . Aumentar a  $m_{\text{sor}}$  significa aumentar a área de superfície disponível das raspas *wet-blue*, ou seja, o número de sítios ativos para sorção (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008). Se a quantidade de corante em solução for a mesma, o aumento de  $m_{\text{sor}}$  não se traduz num aumento da quantidade de corante sorvida por unidade de massa de sorvente, mas em maior eficiência de sorção ou remoção (Tabela V.16). Ora, este aumento da eficiência de sorção ou remoção com o aumento de  $m_{\text{sor}}$  não é mais do que o aumento da capacidade de sorção (Gottipati & Mishra, 2010). Quanto menor for a  $m_{\text{sor}}$  mais saturada se encontra a superfície do sorvente com corante, exibindo maiores valores de capacidade de sorção (Figura V.17 e Tabela V.15), e maior é a  $C_e$  (Figura V.16 e Tabela V.16).

Examinando os valores de eficiência de remoção do corante e de  $C_e$  para as  $m_{\text{sor}}$  usadas neste estudo (Tabela V.16), considerou-se que a eficiência de 85,05 % é um bom valor e que usar uma maior  $m_{\text{sor}}$  não representará um aumento significativo na relação entre o custo e a eficiência conseguida, apesar das raspas *wet-blue* serem um resíduo, por isso nos restantes ensaios foi usada como quantidade de sorvente cerca de 0,40 g de raspas *wet-blue*.

### 6.11.4.3 Efeito da temperatura (T)

A temperatura é um parâmetro importante no controlo dos processos de sorção. A Tabela V.18 e a Figura V.18 mostram os resultados dos ensaios de sorção do corante nas raspas *wet-blue* realizados a diferentes temperaturas (entre 35°C e 60° C). Observou-se que, para a mesma  $C_0$ , a quantidade de corante sorvido aumentou com o tempo de contato e a  $C_e$  diminuiu com o aumento de temperatura. A Figura V.19 mostra que a capacidade de sorção das raspas *wet-blue* aumentou com a temperatura. Verificou-se que a capacidade de sorção do carvão ativado comercial também aumentou com a temperatura (Figura V.21). Portanto, é evidente que o processo de sorção depende da temperatura do sistema, sendo favorecido pelo aumento desta em ambos os sorventes. Este efeito pode dever-se: ao aumento do movimento das moléculas de corante a temperaturas mais elevadas (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007), porque aumenta a velocidade de difusão das moléculas de corante através da camada limite de fluido que envolve o sorvente e dentro dos seus poros (Crini & Badot, 2008), devido à dilatação destes (Geada, 2006); e, ao aumento do número de moléculas de corante que adquirem energia suficiente para interagir com os sítios ativos do sorvente.

Da análise da Figura V.19 e da Figura V.21 prevê-se que a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial seja endotérmica, dado que a capacidade de sorção e os valores de  $k_2$  aumentaram com a temperatura (Tabela V.19 e Tabela V.23). Na Tabela V.20 e na Tabela V.24 verificou-se que a eficiência de remoção do corante por ambos os sorventes aumentou com a temperatura, indicando que o processo de sorção foi favorecido com o aumento da temperatura. Analisando a Figura V.19 e a Tabela V.19, constatou-se que a reação de sorção química se tornou mais significativa para o controlo da velocidade do processo de sorção com o aumento da temperatura, enquanto que o contributo da difusão intrapartícula foi diminuindo, pois os valores de  $I$  e de  $k_{in}$  aumentaram. Quando o processo de sorção foi conduzido à temperatura mais baixa (35° C), a difusão intrapartícula controlou a velocidade do processo de sorção, pois  $I$  é igual a zero (Tabela V.19). Contudo, quando o processo foi realizado à temperatura mais elevada (60° C), verificou-se que a reação de sorção química foi a etapa que mais limitou a velocidade do processo de sorção, atendendo ao bom ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais (Tabela V.21). Por isso, os valores de  $k_2$  e de  $h_0$  aumentaram com a temperatura (Tabela V.19), devido ao aumento do potencial químico das raspas *wet-blue* (Crini & Badot, 2008) e, conseqüentemente, a reação de sorção química passou a controlar o processo de sorção.

A Figura V.21 e a Tabela V.25 mostram que os resultados experimentais obtidos com o carvão ativado comercial se ajustaram melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Tabela V.23). Da análise da Tabela V.23 foi possível verificar que a difusão intrapartícula diminuiu a sua contribuição para a velocidade do processo de sorção com o aumento de temperatura, pois os valores de  $k_{in}$  e de  $I$  aumentaram.

Nestes estudos obteve-se maior capacidade de sorção e eficiência de remoção de corante à temperatura de 60° C. Mas, decidiu fazer-se os restantes ensaios a 40° C, porque os custos de sorção aumentam com a temperatura e pretende-se consumir a menor quantidade de energia.

#### 6.11.4.3.1 Parâmetros Termodinâmicos

Considerando a equação de *Van't Hoff* (Equação 5) representou-se, para cada sorvente, os valores de  $\ln(K)$  versus  $1/T$  e construiu-se o gráfico da Figura V.22. Os valores de  $\Delta H^\circ$  e de  $\Delta S^\circ$  foram determinados a partir dos declives e das ordenadas na origem das retas exibidas nesse gráfico, respetivamente. Na construção dessas retas usaram-se os valores de  $K$  calculados, para as diferentes temperaturas, através da Equação 6 (Tabela V.26 e Tabela V.27) supondo que o equilíbrio é atingido no sistema descontinuo (*batch*). Os valores de  $\Delta G^\circ$  foram calculados usando a Equação 8.

Os valores de  $\Delta H^\circ$  obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial foram 74,70 kJ.mol<sup>-1</sup> e 11,21 kJ.mol<sup>-1</sup>, respetivamente (Tabela V.28 e Tabela V.29). Estes valores indicam que a sorção do corante em ambos os sorventes foi endotérmica (Chang, 1994). Constatou-se que o valor de  $\Delta H^\circ$  para as raspas *wet-blue* foi superior ao do carvão ativado, e, por isso, supõe-se que existiam ligações fortes entre o corante e as raspas *wet-blue* (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008). Analisando os valores de  $\Delta H^\circ$  calculados para cada sistema corante/sorvente no intervalo de temperaturas considerado (35° C a 60° C para as raspas *wet-blue* e 40° C a 60° C para o carvão ativado comercial), verificou-se que é provável que a sorção do corante nas raspas *wet-blue* tenha ocorrido devido à quimissorção, enquanto que a sorção do corante no carvão ativado comercial foi devida à fisissorção (Shiau & Pan, 2004). O valor de  $\Delta H^\circ$  para a sorção do corante no carvão ativado comercial indica que não ocorreram alterações nas estruturas das substâncias envolvidas nesse processo (sorção física). Já o valor de  $\Delta H^\circ$  para a sorção do corante nas raspas *wet-blue*, revela que ocorreram mudanças nas estruturas das substâncias durante o processo de sorção (química).

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  para as raspas *wet-blue* (Tabela V.28) indicam que a sorção foi espontânea (Shiau & Pan, 2004) e que o grau de espontaneidade aumentou com a temperatura. Estes valores revelam que a sorção foi irreversível (Gerthsen, Kneser, & Vogel, 1998) e favorável, e ainda sugerem a viabilidade do processo de sorção (Gottipati & Mishra, 2010). Verificou-se que os valores de  $\Delta G^\circ$  são mais negativos para as temperaturas mais elevadas (Tabela V.28), o que implica uma maior força motriz para a sorção a essas temperaturas, tornando o processo de sorção mais fácil (Crini & Badot, 2008). No entanto, para o carvão ativado comercial os valores de  $\Delta G^\circ$  são positivos (Tabela V.29), apesar de diminuir com o aumento da temperatura, o que indica que este processo de sorção não tem natureza espontânea (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007). Os valores de  $\Delta G^\circ$  diminuíram com o aumento da temperatura para ambos os sorventes, mostrando que o aumento da temperatura favoreceu o processo de sorção (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008).

Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial,  $0,253 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  e  $0,024 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , respectivamente (Tabela V.28 e Tabela V.29), refletem a afinidade dos sorventes para o corante e mostram o aumento da aleatoriedade na interface líquido-sólido durante a sorção com o aumento da temperatura (Gottipati & Mishra, 2010). Existiu maior afinidade e aleatoriedade entre as raspas *wet-blue* e o corante, por isso este sorvente apresentou maior eficiência de remoção do corante do que o carvão ativado comercial. Os pequenos valores de  $\Delta S^\circ$  do sistema corante/carvão ativado indicam que não ocorreram mudanças significativas na sua entropia. Contudo, como os valores de  $\Delta S^\circ$  são mais elevados para o sistema corante/raspas *wet-blue* sugerem que ocorreram mudanças significativas na sua entropia (Crini & Badot, 2008).

#### **6.11.4.3.2 Energia de Ativação de Sorção ( $E_a$ )**

A  $E_a$  foi calculada através da equação *Arrhenius* escrita na forma linear (**Equação 10**). Portanto, representou-se, para as raspas *wet-blue* e para o carvão ativado comercial, os valores de  $\ln(k_2)$  versus  $1/T$  e construiu-se o gráfico da Figura V.23, que mostra uma relação linear entre a constante de velocidade de sorção ( $k_2$ ) e a temperatura. A partir dos declives das retas exibidas nesse gráfico calcularam-se os valores de  $E_a$  para ambos os sorventes. Na construção dessas retas usaram-se os valores de  $k_2$  determinados, para as diferentes temperaturas, a partir do ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos resultados experimentais (Tabela V.19 e Tabela V.23), pois foi o modelo que exibiu o melhor ajuste (Tabela V.21 e Tabela V.25).

Os valores de  $E_a$  determinados para a sorção do corante nas *raspas wet-blue* e no carvão ativado comercial foram  $41,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e  $7,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , respetivamente. Segundo Borarai *et al* (2010), o valor de  $E_a$  obtido para as *raspas wet-blue* sugere que o corante foi quimicamente sorvido na sua superfície. Já o valor de  $E_a$  estimado para o carvão ativado comercial indica que o corante foi fisicamente sorvido na sua superfície (Boparai, Joseph, & O'Carroll, 2011).

#### **6.11.4.4 Efeito da velocidade de agitação**

Num sistema de sorção líquido-sólido, a velocidade de transferência do sorvato para o sorvente é afetada pela espessura da camada limite de fluido que envolve o sorvente, que por sua vez depende da velocidade de agitação (Shiau & Pan, 2004). Foram realizados ensaios de sorção do corante nas *raspas wet-blue* e no carvão ativado comercial a 100 rpm e a 150 rpm (Tabela V.30 e Figura V.24, Tabela V.34 e Figura V.26). A Figura V.25 mostra que a velocidade de agitação influenciou a velocidade de sorção do corante nas *raspas wet-blue*. Com o aumento da velocidade de agitação, a espessura da camada limite de fluido que envolve as partículas de sorvente diminuiu e a quantidade de corante sorvida nas *raspas wet-blue* aumentou durante o processo de sorção. Os resultados obtidos com as *raspas wet-blue* (Figura V.25 e Tabela V.31) mostraram que a 100 rpm a difusão intrapartícula contribuiu de forma significativa para o controlo da velocidade do processo de sorção, enquanto que a 150 rpm a reação de sorção química passou a ter uma contribuição mais expressiva para o controlo dessa velocidade. Este efeito era esperado porque a agitação diminuiu a espessura da camada limite de fluido que envolve as *raspas wet-blue*, passando a oferecer menor resistência à difusão das moléculas de corante e, conseqüentemente, o valor da velocidade de difusão ( $k_{in}$ ) aumentou (Tabela V.31). Por isso, a capacidade de sorção (Tabela V.31) e a eficiência de remoção do corante nas *raspas wet-blue* (Tabela V.32) aumentaram com a velocidade de agitação.

Observando a Figura V.27 verificou-se que a velocidade de agitação só influenciou a velocidade de sorção do corante no carvão ativado comercial no início do processo de sorção, porque no equilíbrio as quantidades de corante sorvidas por unidade de massa desse sorvente para as diferentes velocidades de agitação são próximas (Figura V.27 e Tabela V.35). Conseqüentemente, a eficiência de remoção do corante no carvão ativado comercial (Tabela V.36) teve um aumento praticamente insignificante com a velocidade de agitação.

Selecionou-se para ser usada nos restantes ensaios a velocidade de agitação de 100 rpm, porque se pretende consumir a menor quantidade de energia com os estudos de sorção.

#### 6.11.4.5 Efeito do pH

O pH inicial da solução é um fator importante que deve ser considerado nos estudos do processo de sorção do corante (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007), pois a capacidade de sorção é influenciada por esse valor. Essa influencia deve-se ao fato do pH do meio afetar a carga da superfície do sorvente, o grau de ionização das espécies presentes na solução, a ionização dos grupos funcionais do sorvente em sítios ativos e a química do corante em solução ( (Babalola, Babarinde, Oninla, & Popoola, 2008); (Crini & Badot, 2008)).

A Tabela V.38 e a Figura V.28 mostram os resultados dos ensaios de sorção do corante nas raspas *wet-blue* realizados com soluções de corante que possuem diferentes valores de pH inicial (na gama entre 3,0 e 9,9). Na Figura V.29 e na Tabela V.39 observou-se que a capacidade de sorção das raspas *wet-blue* para remover o corante aumentou com a diminuição do pH inicial da solução. O aumento da capacidade de sorção com a diminuição do pH inicial da solução pode ser explicado pelo fato de corante ser do tipo reativo e de base azo, combinando diferentes tipos de grupos funcionais que podem reagir com os sítios ativos das raspas *wet-blue* (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007), e pode ser devido a um maior número de sítios ativos disponíveis na superfície do sorvente. O pH 3,0 pode corresponder à máxima ionização da molécula de corante. Além disso, a esse pH é possível que as cargas positivas das raspas *wet-blue* se liguem às moléculas de corante ionizadas através de ligações iônicas (Ncibi, Mahjoub, & Seffen, 2007). Aliás, a diminuição da capacidade de sorção em meio básico pode ser atribuída à diminuição das cargas positivas nas raspas *wet-blue*. Concluindo, o aumento da acidez da fase fluida é acompanhado pelo aumento do número de cargas positivas nas raspas *wet-blue*, fomentando o aumento da capacidade de sorção do sorvente e da eficiência de remoção do corante. Todavia, o aumento da basicidade dos meios aquosos produz uma diminuição do número de cargas positivas e um aumento das cargas negativas ( $\text{COO}^-$ ) nas raspas *wet-blue*, traduzindo-se na diminuição da capacidade de sorção e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência de remoção. Isso pode ser explicado pelo fato das cargas negativas das raspas *wet-blue* exercem um efeito repulsivo sobre as moléculas ionizadas do corante reativo de caráter aniônico. Desta forma, o pH da solução pode afetar a extensão da sorção e o modo como o corante e o sorvente se ligam, porque os grupos funcionais das raspas *wet-blue* podem ionizar-se em diferentes sítios ativos consoante o pH do meio e, portanto, o mecanismo da reação de sorção química pode ser alterado (Crini & Badot, 2008).

A máxima capacidade de sorção do sorvente ( $36,04 \text{ mg.g}^{-1}$ ) foi obtida a pH 3,0, para uma  $C_0$

de 30,0 mg.dm<sup>-3</sup> e 0,40 g de raspas *wet-blue*, e a eficiência de remoção do corante foi de 97,20 % (Tabela V.39 e Tabela V.40). Estes resultados estão de acordo com estudos publicados na literatura (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005), pois, segundo os seus autores, em pH 3,0 observou-se a maior capacidade de sorção de corante na pele em *wet-blue*. O que pode ser explicado pelo fato da acidez do meio afetar o equilíbrio químico dos grupos iônicos presentes quer nas raspas *wet-blue* ( $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$ ) quer no corante ( $-\text{SO}_3^-$ ), influenciando as suas ligações iônicas. Valores de pH abaixo do ponto isoelétrico da pele em *wet-blue* (pH entre 4,2–4,5) conduzem a um aumento significativo do seu caráter catiónico, devido à ionização dos grupos  $-\text{NH}_2$  em grupos  $-\text{NH}_3^+$ , favorecendo a sorção dos corantes de caráter aniônico, com o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*. Este efeito é potenciado pelo deslocamento do equilíbrio dos grupos carboxílicos (aniônicos), presentes na pele em *wet-blue*, para a sua forma molecular ( $-\text{COOH}$ ). A sorção do corante diminuiu em meio alcalino (por exemplo a pH = 9,9) e também num meio com pH acima do ponto isoelétrico da pele em *wet-blue*, porque houve uma redução do número de grupos  $-\text{NH}_3^+$  nas raspas *wet-blue* ou tornaram-se inexistentes, diminuindo as suas ligações iônicas com os grupos  $-\text{SO}_3^-$  do corante (Dallago, Smaniotto, & Oliveira, 2005) e houve um aumento do número de cargas negativas ( $-\text{COO}^-$ ) nas raspas *wet-blue*, que exerceram um efeito repulsivo sobre os grupos  $-\text{SO}_3^-$  do corante. Nas raspas *wet-blue* estão presentes um ou mais sítios ativos (entre  $-\text{NH}_3^+$  e  $-\text{COO}^-$ , crômio com caráter positivo,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{COOH}$ ) para sorção dependendo do pH do meio. Portanto, nas raspas *wet-blue* existem sítios ativos onde é possível ocorrer a ligação iônica com o corante reativo aniônico e outros onde é possível estabelecer-se a ligação covalente com esse corante, dependendo do pH do meio e do caráter da superfície das raspas *wet-blue*. Porém, apesar de outros grupos poderem contribuir para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* em meio ácido, não existem dúvidas de que os grupos  $-\text{NH}_3^+$  e crômio com caráter positivo das raspas *wet-blue* e os grupos  $-\text{SO}_3^-$  do corante reativo aniônico são os que mais contribuem para esse processo, formando ligações iônicas, que de acordo com Covington (2011) ocorrem segundo um mecanismo de segunda ordem (Covington, 2011).

Analisando os resultados do efeito do pH inicial da solução no processo de sorção do corante, constatou-se que o pH da solução diminuiu durante a sorção, conforme pode ser observado na Figura V.30. Ou seja, durante o processo de sorção verificou-se a variação do valor de pH do meio. Na Tabela V.38 e na Figura V.30 verificou-se que quanto maior foi o pH inicial da solução de corante maior foi a diminuição deste valor durante a sorção. Todavia, para pH inicial 3,0 não foi verificada qualquer variação de pH no processo de sorção (Tabela V.38). A Tabela V.1, Tabela V.10, Tabela V.14, Tabela V.18 e Tabela V.30 também mostram que após a

sorção do corante o pH diminuiu, evidenciando uma tendência para  $pH_e$  entre 4,0 e 4,3. Observou-se que o pH da solução diminuiu ainda mais quando se aumentou a quantidade de raspas *wet-blue* (Tabela V.14) e quando se aumentou a temperatura (Tabela V.18). Estes resultados sugerem que durante a sorção, mesmo em meio ácido, se o pH da solução for superior ao ponto isoelétrico da pele em *wet-blue* pode ocorrer a desprotonação dos grupos amino das raspas *wet-blue*, causando a diminuição do pH da fase fluida, uma vez que os íons de hidrogênio passam para essa fase, e, um possível aumento do pH das raspas *wet-blue*, estabelecendo-se um equilíbrio de pH no final do processo de sorção. Nesta situação, é provável que a capacidade de sorção do sorvente e a eficiência de remoção do corante diminuam, relativamente ao que era esperado, mas só será possível averiguar esta hipótese realizando ensaios de sorção a pH constante. Contudo, se o pH da solução for inferior ao ponto isoelétrico da pele em *wet-blue*, os íons hidrogênio em solução poderão protonar os grupos amino das raspas *wet-blue* e assim causar o aumento do pH da fase fluida. Constatou-se, portanto, que o processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue* foi mais favorável em meio ácido (com pH inferior ao P. I. da pele em *wet-blue*), pois obteve-se maior capacidade de sorção do sorvente e maior eficiência de remoção do corante (pH = 3,0). Ora, estes resultados sugerem que este processo de sorção está associado à ionização dos grupos funcionais da estrutura proteica das raspas *wet-blue* e do corante e, portanto, que durante a sorção do corante nas raspas *wet-blue* se estabeleceram ligações iônicas entre ambos.

Apesar do pH 3,0 ser o valor ótimo para se realizar os estudos de sorção, nos restantes ensaios foram usados valores de pH entre 6,0 e 7,0, ou seja, não foi realizado qualquer acerto do pH inicial da solução, já que com estes valores de pH se conseguiram eficiências de remoção de corante na ordem dos 85,05 % e uma capacidade de sorção de 32,49 mg.g<sup>-1</sup>. Pensando numa possível aplicação industrial deste processo de sorção, a existência de uma etapa para acertar o pH dos efluentes a tratar e o consumo de reagentes para esse efeito, tornarão o processo mais complexo e caro. Contudo, na possível aplicação industrial deste processo de sorção será necessário ter em conta o pH dos efluentes tratados, pois deve-se cumprir os valores estipulados pela legislação (Tabela 4).

### **6.11.5 Estudo das interferências na Sorção do corante**

Verificou-se que usando as raspas *wet-blue* a eficiência de remoção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais diminuiu relativamente à eficiência de remoção do corante em solução aquosa (de 86,0 % para 41,5 % e 39,0 % (Tabela V.42)). Essa diminuição

deveu-se à presença de outras espécies químicas nessas amostras que competiram com a sorção do corante e/ou que inibiram a sua fixação neste sorvente, traduzindo-se numa interferência negativa para o processo de sorção. As espécies químicas que podem ter interferido com a sorção do corante são: os dispersantes, introduzidos na etapa de tingimento para melhorar a difusão do corante para o interior da estrutura fibrosa da pele antes da sua fixação e, portanto, presentes nos efluentes deste processo; as gorduras e proteínas presentes na pele em *wet-blue*, que se soltaram para o banho aquando do seu tingimento; o crómio, o sal e outros produtos químicos usados em operações anteriores ao tingimento fixados à pele em *wet-blue* e que durante o tingimento quebraram as suas ligações com a pele. Todas estas espécies químicas podem ter interferido no processo de sorção, impedindo que algumas das moléculas do corante se fixassem nas raspas *wet-blue* e reduzindo a eficiência de remoção do corante. A diminuição do pH das amostras de efluentes reais antes do processo de sorção (para 3,3 e 3,0) conduziu a um aumento da eficiência de remoção do corante (Tabela V.43), o que significa que o pH tem efeito sobre a sorção do corante, conforme é referido na literatura científica (Zhang & Shi, 2004). Portanto, o pH ótimo para a sorção do corante deve situar-se no intervalo 3,0–3,3, mas não pode ser inferior a 3,0, pois corre-se o risco das raspas *wet-blue* serem descurtidas (libertação do crómio retido na estrutura proteica da pele para a fase fluida) (Zhang & Shi, 2004), diminuindo a eficiência de remoção do corante, porque a presença de crómio nas raspas *wet-blue* contribui para aumentar essa eficiência.

Usando o carvão ativado comercial constatou-se que a eficiência de remoção do corante presente nas amostras de efluentes reais diminuiu relativamente à eficiência de remoção do corante a partir de uma solução aquosa (de 18,0 % para 14,5 % e 12,5 % (Tabela V.42)). Todavia, essa diminuição não é tão significativa como a observada quando se usou as raspas *wet-blue*. A competição de outras espécies químicas presentes nas amostras de efluentes reais pelos sítios ativos do carvão ativado comercial também existiu, mas não foi tão expressiva porque neste sorvente ocorreu a sorção física do corante.

A presença de outras espécies químicas nas amostras de efluentes reais foi comprovada pelas análises químicas realizadas (Tabela VII.1 e Tabela VII.2), nomeadamente CBO, CQO, Crómio Total e Sólidos Suspensos Totais. A comparação entre os valores desses parâmetros analíticos apresentados na Tabela VII.1 e na Tabela VII.2, permitiu verificar que os valores de CQO, Crómio Total e Sólidos Suspensos Totais são significativamente mais elevados nas amostras de efluentes de tingimento reais do que na solução aquosa de corante. Também foi possível constatar que a presença de espécies químicas que conferem cor e/ou turvação às amostras de efluentes reais contribuíram de forma significativa para valores mais elevados de CQO.

Foi comprovado que existiam outras espécies químicas nas amostras de efluentes de tingimento reais e que estas interferiram no processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial. Verificou-se que a sorção é um processo específico, nomeadamente a sorção nas raspas *wet-blue* (sorção química), permitindo reduzir especificamente a cor de uma solução ou efluente, conforme é possível observar através dos resultados das análises químicas que são apresentados na Tabela VII.1 e na Tabela VII.2.

### 6.11.6 Estudo de lixiviação de crómio

Após os ensaios de sorção com a solução aquosa de corante e com as amostras de efluentes de tingimento reais, as fases fluidas remanescentes foram submetidas à análise ao teor de Crómio Total, por espectroscopia de absorção atómica. Para a solução aquosa de corante analisada, verificou-se que após sorção com as raspas *wet-blue* a concentração de Crómio Total foi de  $0,33 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Tabela VII.1), valor inferior ao valor máximo admissível na legislação em vigor (Tabela 4), todavia foi superior ao valor da solução inicial ( $< 0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Relativamente às amostras de efluentes de tingimento reais, constatou-se que apresentaram concentrações de Crómio Total superiores a  $12,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Tabela 4 e Tabela VII.2) e que após o processo de sorção esse valor aumentou cerca de 3,0 a  $4,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Quanto aos resultados das análises ao teor de Crómio Total realizadas à solução aquosa de corante e às amostras de efluentes de tingimento reais após sorção com o carvão ativado comercial, foi possível averiguar que a concentração de Crómio Total manteve-se relativamente ao teor inicial (Tabela VII.1 e Tabela VII.2). Estes resultados comprovam que não existiu lixiviação de crómio quando se realizou a sorção no carvão ativado, todavia evidenciam a existência de alguma lixiviação de crómio quando esse processo foi realizado nas raspas *wet-blue*, devido à sua constituição.

Segundo o que é referido na literatura científica (Jian, et al., 2012), o crómio pode ser libertado da pele em *wet-blue* nos processos de pós-curtume como a lavagem, recurtume, tingimento, engorduramento, devido à existência de crómio livre e instável combinado com a pele em *wet-blue*, principalmente como resultado da incompleta absorção de crómio pela pele na etapa de curtume. Os resultados obtidos neste estudo (Tabela VII.1 e Tabela VII.2) também sugerem, à semelhança do referido na literatura (Jian, et al., 2012), que a partir das raspas *wet-blue* é possível que se liberte o crómio livre e instável durante o processo de sorção do corante reativo, que é um processo semelhante ao tingimento da pele em *wet-blue* com esse mesmo corante. Tal como é referido na literatura científica (Jian, et al., 2012), devido à libertação de crómio nos processos de tingimento da pele em *wet-blue* e de sorção do corante nas raspas

*wet-blue*, deve ser analisado o teor de Crômio Total em todos os efluentes líquidos gerados por estes processos. Se os valores obtidos não cumprirem com o limite estabelecido na legislação em vigor (Tabela 4), esses efluentes devem ser recolhidos para se proceder à recuperação do crômio, e assim poderão cumprir com o disposto na mesma.

## 6.12 Conclusões

Os resultados obtidos nos estudos cinéticos de sorção mostraram que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu as cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e carvão ativado comercial, enquanto que a cinética de sorção do corante no canhão (pelo) seguiu o modelo cinético de *Elovich*. Ambos os modelos cinéticos pressupõem que a etapa limitante dos processos de sorção foi a quimissorção. A constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $k_2$ ) foi de  $0,0002 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ,  $0,0001 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  e  $0,0011 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , para as raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e carvão ativado comercial, respetivamente. Após o ajuste dos resultados experimentais ao modelo de difusão intrapartícula, verificou-se que a sorção do corante nas raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e canhão (pelo) foi influenciada pela difusão do corante (difusão na camada limite de fluido que envolve o sorvente e/ou difusão intrapartícula).

As raspas *wet-blue* foi o sorvente que apresentou a melhor eficiência de remoção do corante (85,05 %), enquanto o carvão ativado comercial apresentou o menor valor de eficiência de sorção (19,99 %), sob as condições em que foram realizados os ensaios da cinética de sorção. Com as raspas *wet-white* foi obtida uma menor eficiência de remoção de corante (66,71 %) do que com as raspas *wet-blue*, porque estes resíduos sólidos tinham diferentes quantidades de crômio. A presença de crômio, com o seu caráter positivo, nas raspas *wet-blue* intensificou a capacidade de se estabelecerem interações com o corante, aumentando a capacidade de sorção e a eficiência de remoção do corante. Como os melhores resultados de eficiência de remoção de corante foram obtidos com as raspas *wet-blue*, usou-se este sorvente nos restantes estudos. Os resultados obtidos no estudo das isotérmicas de equilíbrio de sorção dos sistemas corante/raspas *wet-blue* e corante/carvão ativado comercial, sugerem que o equilíbrio de sorção do corante, em ambos os sorventes, seguiu o modelo da isotérmica de *Langmuir*. A elevada correlação linear do modelo da isotérmica de *Langmuir* sugere que a reação de sorção química ocorreu com energia de ativação constante e que foi a etapa predominante do processo de sorção. As isotérmicas são do tipo L e favoráveis (considerando os valores de  $R_L$ ). Pode considerar-se que a sorção do corante nas raspas *wet-blue* foi quase irreversível,

devido ao baixo valor de  $R_L$ . As raspas *wet-blue* apresentaram maior capacidade máxima de sorção ( $Q_{m\acute{a}x}$ ) do que o carvão ativado comercial,  $46,296 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $8,467 \text{ mg.g}^{-1}$ , respetivamente. Supõe-se que durante a sorção ocorreu a formação de uma monocamada de corante sobre os sorventes, em sítios específicos, tendo cada molécula de corante ocupado um sítio específico bem definido. Os sítios específicos do sorvente são todos idênticos e energeticamente equivalentes, logo o sorvente é estruturalmente homogêneo.

O estudo dos fatores que influenciam a sorção permitiu concluir que:

- A capacidade de sorção das raspas *wet-blue* aumentou com a concentração inicial da solução de corante ( $C_0$ ), mas a eficiência de remoção do corante diminuiu. Provavelmente, devido a uma maior competição entre as moléculas de corante pelos sítios ativos do sorvente nas soluções mais concentradas ou devido à saturação da superfície do sorvente. A difusão intrapartícula tornou-se mais relevante para o controlo da velocidade do processo de sorção com o aumento da  $C_0$ , enquanto que o contributo da reação de sorção química foi diminuindo.
- A quantidade de corante sorvida por unidade de massa de sorvente diminuiu com o aumento da quantidade de raspas *wet-blue* ( $m_{\text{sor}}$ ). Contudo, aumentar a quantidade de raspas *wet-blue* significa aumentar a área de superfície disponível do sorvente, que pode ser traduzida por uma maior eficiência de remoção do corante. Como, neste estudo, a eficiência de remoção do corante aumentou com a quantidade de raspas *wet-blue*, então também aumentou a capacidade de sorção. A difusão intrapartícula foi diminuindo a sua influencia sobre a velocidade do processo de sorção com o aumento da quantidade de raspas *wet-blue*, enquanto que a reação química entre as moléculas de corante e os sítios ativos do sorvente aumentou o seu contributo para o controlo dessa velocidade.
- O aumento da temperatura diminuiu a contribuição da difusão intrapartícula para o controlo da velocidade do processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue*, à medida que o contributo da reação de sorção química se tornou mais significativo. A difusão intrapartícula diminuiu a sua contribuição para a velocidade do processo de sorção do corante no carvão ativado comercial com o aumento de temperatura, pois os valores de  $k_{\text{in}}$  e de  $I$  aumentaram. O processo de sorção foi favorecido pelo aumento da temperatura em ambos os sorventes, porque a velocidade de difusão das moléculas de corante aumentou e o número de moléculas de corante que adquirem energia suficiente para interagir com os sítios ativos da superfície do sorvente também aumentou. Desta forma, para ambos os sorventes, a capacidade de sorção e a eficiência de remoção do corante aumentaram com a temperatura. Verificou-se que é possível reduzir o tempo do processo de sorção, pois, sob

- as condições de ensaio adotadas, a sorção do corante nas raspas *wet-blue* a 60° C foi concluída em 4,5 h.
- Os valores de  $\Delta H^\circ$  obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial foram 74,70 kJ.mol<sup>-1</sup> e 11,21 kJ.mol<sup>-1</sup>, respetivamente. Portanto, a sorção do corante em ambos os sorventes foi endotérmica e é possível que se tenham estabelecido ligações fortes entre o corante e as raspas *wet-blue*. A sorção do corante no carvão ativado comercial foi devida a um processo de sorção física, indicando que não ocorreram alterações nas estruturas das substâncias envolvidas neste processo. Contudo, a sorção do corante nas raspas *wet-blue* foi atribuída a um processo sorção química, indicando que podem ter ocorrido mudanças nas estruturas das substâncias durante este processo.
  - O processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue* foi considerado viável, pois os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam tratar-se de sorção espontânea e favorável, cujo grau de espontaneidade aumentou com a temperatura. Porém, para o carvão ativado comercial os valores de  $\Delta G^\circ$  são positivos, indicando que este processo não tem natureza espontânea.
  - Os valores positivos de  $\Delta S^\circ$  obtidos para a sorção do corante em ambos os sorventes mostram que a afinidade e a aleatoriedade na interface líquido-sólido aumentaram com a temperatura. Como os valores de  $\Delta S^\circ$  são mais elevados para o sistema corante/raspas *wet-blue* é possível que tenham ocorrido mudanças significativas na sua entropia, pois existiu maior afinidade e aleatoriedade entre as raspas *wet-blue* e o corante.
  - Os valores de  $E_a$  para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial foram 41,75 kJ.mol<sup>-1</sup> e 7,76 kJ.mol<sup>-1</sup>, respetivamente. Estes valores sugerem que o corante foi quimicamente sorvido na superfície das raspas *wet-blue* e fisicamente sorvido na superfície do carvão ativado comercial.
  - A capacidade de sorção e a eficiência de remoção do corante nas raspas *wet-blue* aumentaram com a velocidade de agitação. A 100 rpm a difusão intrapartícula contribuiu de forma significativa para o controlo da velocidade do processo de sorção, enquanto que a 150 rpm a reação de sorção química passou a ter uma contribuição mais expressiva para o controlo dessa velocidade. Portanto, a velocidade de agitação influenciou a velocidade do processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue*, porque diminuiu a espessura da camada limite de fluido que envolve as partículas do sorvente. Com o carvão ativado comercial, a velocidade de agitação só influenciou a velocidade do processo de sorção do corante no início desse processo, porque no equilíbrio as quantidades de corante sorvidas por unidade de massa de sorvente para as diferentes velocidades de agitação são próximas.
  - Verificou-se que a capacidade de sorção das raspas *wet-blue* e a eficiência de remoção do

corante aumentaram com a diminuição do pH inicial da solução de corante. Portanto, o meio ácido foi favorável à sorção do corante reativo aniônico nas raspas *wet-blue*, porque o número de cargas positivas nas raspas *wet-blue* aumentou. Ou seja, o número de sítios ativos nas raspas *wet-blue* aumentou num meio ácido, com pH menor que o ponto isoelétrico da pele em *wet-blue*, como resultado da protonação dos grupos amino pelos íons de hidrogénio presentes na solução e porque o número de átomos de crómio com carácter positivo também aumentou. As máximas capacidades de sorção do sorvente ( $36,04 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e eficiência de remoção do corante (97,20 %) foram obtidas a pH 3,0. Foram principalmente os grupos  $-\text{NH}_3^+$  e o crómio com carácter positivo, das raspas *wet-blue* e os grupos  $-\text{SO}_3^-$ , do corante reativo aniônico que contribuíram para a sorção química, formando ligações iónicas. Verificou-se que durante o processo de sorção o pH inicial da solução diminuiu, situando-se entre 4,0 e 4,3 no final deste processo, sugerindo que foi atingido um equilíbrio de pH entre as raspas *wet-blue* e a fase fluida.

Verificou-se, para ambos os sorventes, que a eficiência de remoção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais diminuiu (para 41,5 % e 39,0 % nas raspas *wet-blue* e para 14,5 % e 12,5 % no carvão ativado comercial). Contudo, esta redução na eficiência de remoção do corante é menos significativa para o carvão ativado comercial, porque ocorreu a sorção física do corante. A diminuição na eficiência de remoção do corante deveu-se à presença de outras espécies químicas nas amostras de efluentes reais que competiram com a sorção do corante e/ou que inibiram a sua fixação nestes sorventes, traduzindo-se em interferências negativas para o processo de sorção. A diminuição do pH das amostras de efluentes reais antes do processo de sorção (para 3,3 e 3,0) conduziu a um aumento da eficiência de remoção do corante, o que significa que o pH influencia a sorção do corante. Contudo, o pH do meio não pode ser inferior a 3,0, pois corre-se o risco das raspas *wet-blue* serem descurtidas, diminuindo a eficiência de remoção do corante.

A determinação dos parâmetros químicos CBO, CQO, Crómio Total e SST permitiu confirmar a presença de outras espécies químicas nas amostras de efluentes reais. Constatou-se que a presença de corantes nas soluções e/ou águas residuais contribuiu para os valores de CQO. Verificou-se que a sorção é um processo específico, nomeadamente a sorção nas raspas *wet-blue* (sorção química), permitindo reduzir especificamente a cor de uma solução e/ou efluente. Os resultados do parâmetro químico Crómio Total evidenciaram a existência de alguma lixiviação de crómio quando se realizou a sorção nas raspas *wet-blue*, devido à existência de crómio livre e instável combinado com este material.

## ***Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro***

---

### **7.1 Conclusões**

A remoção de corantes dos efluentes industriais, incluindo os da Indústria de Curtumes, apresenta-se como um problema ambiental devido à elevada estabilidade dos corantes e à complexidade dos poluentes presentes nesses efluentes, que dificultam a remoção dessas espécies químicas através dos sistemas de tratamento convencionais. A sorção com materiais sorventes naturais de baixo custo, alternativos ao carvão ativado, tem sido considerada uma técnica promissora, pois são imensos os estudos que reportam a sua aplicação com sucesso no tratamento e remoção de diversos corantes presentes em efluentes industriais, contribuindo para minimizar o impacto ambiental provocado por este tipo de poluentes.

Este trabalho teve como objetivos realizar estudos e testar soluções de valorização de resíduos sólidos (raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e pelo (canhão)) e de tratamento de efluentes líquidos da Indústria de Curtumes, que possam minimizar os problemas ambientais causados por esta indústria. Estes objetivos foram concretizados através do estudo do processo de sorção do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente nos efluentes de tingimento da pele em *wet-blue*, usando como materiais sorventes os resíduos sólidos supracitados.

Para que os resultados deste estudo de sorção fossem considerados credíveis foi desenvolvido e validado um método analítico para quantificar o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente numa solução aquosa e nas amostras de efluentes reais do processo de tingimento. De acordo com os critérios estabelecidos nas Guias Oficiais (USP, ICH, FDA, EUROCHEM, USEPA) foram realizados vários ensaios para determinar os parâmetros de desempenho necessários à validação desse método. O método analítico proposto mostrou especificidade, seletividade, linearidade, precisão (repetibilidade, precisão intermédia), estabilidade das soluções, robustez e adequados limites de detecção e de quantificação. Portanto, considerando as evidências objetivas que resultaram desses ensaios comprovou-se que os requisitos específicos do método são atendidos, o que conduziu à sua validação.

Os resultados obtidos no estudo da cinética de sorção sugerem que a sorção do corante nas raspas *wet-blue*, nas raspas *wet-white* e no carvão ativado comercial seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem, enquanto que a sorção no canhão (pelo) seguiu a cinética de *Elovich*.

De acordo com estes modelos cinéticos, foi sugerido que a velocidade do processo de sorção teve como etapa limitante a quimissorção. Porém, a difusão intrapartícula também influenciou essa velocidade na sorção do corante pelas raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e canhão (pelo). O sorvente que apresentou a melhor eficiência de remoção do corante foi as raspas *wet-blue* (85,05 %), sob as condições em que foram realizados os ensaios da cinética de sorção. Verificou-se que a presença de crômio nas raspas *wet-blue* contribuiu para aumentar a capacidade de se estabelecerem interações entre este sorvente e o corante reativo aniônico, e, portanto, para aumentar a capacidade de sorção e a eficiência de remoção do corante.

Os resultados obtidos no estudo das isotérmicas de equilíbrio de sorção sugerem que a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial seguiu o modelo da isotérmica de *Langmuir*. As elevadas correlações lineares deste modelo sugerem que a reação de sorção química ocorreu com energia de ativação constante e que foi a etapa predominante do processo de sorção. Atendendo aos valores de  $R_L$ , o processo de sorção foi favorável em ambos os sorventes e quase irreversível nas raspas *wet-blue*. As raspas *wet-blue* apresentaram maior capacidade máxima de sorção ( $Q_{m\acute{a}x}$ ) do que o carvão ativado comercial, sendo  $46,296 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $8,467 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Foram determinados os valores dos parâmetros termodinâmicos ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ) para os sistemas corante/raspas *wet-blue* e corante/carvão ativado comercial. Os valores de  $\Delta H^\circ$  ( $74,70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o sistema corante/raspas *wet-blue* e  $11,21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o sistema corante/carvão ativado comercial) sugerem que a sorção do corante em ambos os sorventes foi endotérmica e, portanto, foi favorecida com o aumento da temperatura. Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  para as raspas *wet-blue* indicam tratar-se de sorção espontânea e favorável, sugerindo que o processo é viável. Porém, os valores positivos de  $\Delta G^\circ$  para o carvão ativado comercial indicam que este processo não teve natureza espontânea. Para ambos os sorventes foram obtidos valores positivos de  $\Delta S^\circ$ , mostrando que existiu afinidade e aleatoriedade entre estes sorventes e o corante, e que essas aumentaram com o aumento da temperatura. Os valores de  $E_a$  obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial foram  $41,75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $7,76 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente. Os valores de  $E_a$  e de  $\Delta H^\circ$  sugerem que o corante foi quimicamente sorvido na superfície das raspas *wet-blue* e fisicamente sorvido na superfície do carvão ativado comercial.

O estudo dos fatores que podem influenciar o processo de sorção do corante permitiu concluir que: a capacidade de sorção das raspas *wet-blue* aumentou com a concentração inicial da solução de corante, mas a eficiência de remoção do corante diminuiu; a quantidade de corante sorvida por unidade de massa de sorvente diminuiu com o aumento da quantidade de raspas

*wet-blue*, mas a eficiência de remoção do corante aumentou; a sorção do corante nas raspas *wet-blue* e no carvão ativado comercial foi favorecida pelo aumento da temperatura, pois verificou-se o aumento da capacidade de sorção e da eficiência de remoção; a capacidade de sorção e a eficiência de remoção do corante nas raspas *wet-blue* aumentaram com a velocidade de agitação, mas esta velocidade só influenciou a velocidade de sorção do corante no carvão ativado comercial no início do processo; a capacidade de sorção das raspas *wet-blue* e a eficiência de remoção do corante aumentaram com a diminuição do pH inicial da solução de corante, mas durante o processo de sorção o pH da fase fluida diminuiu e no final situou-se entre 4,0 e 4,3, suspeitando-se que foi alcançado um equilíbrio de pH entre as raspas *wet-blue* e a fase fluida. Portanto, obteve-se uma maior eficiência de sorção para a menor concentração inicial da solução de corante (18,00 mg.dm<sup>-3</sup>), a maior quantidade de raspas *wet-blue* (0,60 g), a maior temperatura (60° C), a maior velocidade de agitação (150 rpm) e o menor valor de pH (3,0). Conforme é mostrado pelos resultados da análise estatística, nas primeiras quatro situações a velocidade do processo de sorção foi majoritariamente controlada pela reação de sorção química. Desta forma, sugere-se que é possível otimizar o processo de sorção aumentando a permeabilidade das raspas *wet-blue* ao corante, ou seja, diminuindo os efeitos da difusão, e diminuindo a resistência à reação de sorção química, ativando mais sítios ativos para sorção nas raspas *wet-blue*. Ou seja, se o processo de sorção do corante reativo aniônico nas raspas *wet-blue* for majoritariamente controlado pela reação de sorção química, esta pode ser favorecida baixando o pH do meio para 3,0 e aumentando a temperatura do sistema, possibilitando a otimização do processo de sorção do corante nas raspas *wet-blue*.

Verificou-se que, para ambos os sorventes, a eficiência de remoção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais diminuiu devido à presença de outras espécies químicas nessas amostras, que competiram com a sorção do corante e/ou que inibiram a sua fixação nestes sorventes, traduzindo-se em interferências negativas para o processo de sorção. Constatou-se que a presença de corantes nas soluções e/ou efluentes líquidos industriais também contribuiu para os valores de CQO. Verificou-se que a sorção é um processo específico, nomeadamente a sorção nas raspas *wet-blue* (sorção química), permitindo reduzir especificamente a cor de uma fase fluida. A análise química do parâmetro Crômio Total, permitiu comprovar que não existiu lixiviação de crômio quando se realizou a sorção no carvão ativado comercial. Todavia, evidenciou a existência de alguma lixiviação de crômio quando esse processo foi realizado nas raspas *wet-blue*, porque existia crômio livre e instável combinado com as raspas *wet-blue*, como resultado da incompleta absorção de crômio pela pele na etapa de curtume.

Consegui provar-se que um resíduo sólido da Indústria de Curtumes (raspas *wet-blue*) pode ser valorizado e usado no tratamento de efluentes líquidos resultantes do processo de tingimento destas indústrias, através da remoção do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente nesses efluentes.

## 7.2 Artigos a publicar

Com os resultados da validação do método analítico e dos estudos e testes de valorização dos resíduos sólidos (raspas *wet-blue*, raspas *wet-white* e canhão (pelo)), ir-se-ão redigir-se artigos científicos para submeter a publicação na conceituada revista científica JALCA – *Journal of American Leather Chemists Association* e/ou numa outra revista científica da área.

## 7.3 Sugestões para trabalho futuro

Propõem-se de seguida algumas opções de desenvolvimento do trabalho realizado:

- Efetuar uma caracterização físico-química e estrutural mais completa dos sorventes usados neste estudo, especialmente das raspas *wet-blue*;
- Determinar o ponto isoelétrico das raspas *wet-blue* e das raspas *wet-white*;
- Determinar os espectros de infravermelho dos sorventes usados neste estudo, de modo a identificar e caracterizar os grupos funcionais ativos nas suas superfícies;
- Determinar os espectros de infravermelho das raspas *wet-blue* antes e após a saturação com o corante, de modo a identificar e caracterizar os grupos funcionais na superfície deste material envolvidos na sorção;
- Realizar análises HPLC-MS ao corante, de modo a determinar a sua estrutura e grau de pureza, e a identificar os seus grupos funcionais e a sua quantidade na estrutura do corante.
- Estudar e analisar a forma como os grupos reativos deste tipo de corantes são inativados;
- Realizar mais ensaios da cinética de sorção com as raspas *wet-blue* em diferentes condições (por exemplo, para outros valores de pH e de velocidade de agitação);
- Realizar um ensaio da cinética de sorção do corante nas raspas *wet-blue* usando os valores de pH, temperatura e velocidade de agitação com os quais se conseguiu as melhores capacidades de sorção do sorvente e/ou eficiência de remoção do corante. Realizar um ensaio idêntico, mas adicionando uma solução tampão para que o processo de sorção se realize a pH constante. Verificar quais as cinéticas de sorção que melhor se ajustam e quais

- os mecanismos de difusão que controlam a velocidade do processo de sorção. Efetuar o ajuste dos resultados experimentais aos modelos cinéticos e de difusão usados neste trabalho e a outros modelos teóricos;
- Realizar mais ensaios de equilíbrio de sorção, de modo a verificar qual a isotérmica que melhor se ajusta aos resultados experimentais obtidos a diferentes valores de temperatura, para certos valores de pH. Poderá ponderar-se a adição de uma solução tampão às soluções aquosas de corante, de modo a manter o pH constante durante o processo de sorção. Determinar os parâmetros termodinâmicos e a energia de ativação de sorção;
  - Estudar o efeito da presença de produtos auxiliares de tingimento no equilíbrio de sorção, determinando as isotérmicas de sorção para as soluções de corante às quais se adicionam esses produtos, usando concentrações variáveis desses produtos;
  - Estudar as interferências no processo de sorção usando outros efluentes reais do processo de tingimento. Porém, os ensaios devem ser realizados nas condições ótimas, isto é, nas condições que se obteve a melhor capacidade de sorção do sorvente e/ou eficiência de remoção do corante. Realizar análises químicas às amostras de efluentes reais, antes e após o processo de sorção, de modo a identificar a sua composição e as espécies químicas que foram removidas pelas raspas *wet-blue*. Após a sorção, determinar os espectros de infravermelho das raspas *wet-blue* saturadas com o corante e/ou outras espécies químicas presentes nessas amostras;
  - Desenvolver e validar um método analítico, usando HPLC, para determinar as concentrações de corantes (reativos, ácidos, etc.) em soluções aquosas e em efluentes líquidos industriais;
  - Realizar estudos de sorção utilizando as raspas *wet-blue*, provenientes das Indústrias de Curtumes da zona de Alcanena (depois de misturadas, prensadas e trituradas, e após caracterização físico-química e estrutural), para conhecer os mecanismos de sorção deste sorvente na remoção de vários corantes ácidos em solução aquosa e nos efluentes de tingimento reais. Este estudo envolve o conhecimento da cinética de sorção, dos mecanismos de difusão durante o processo de sorção, do equilíbrio de sorção, dos parâmetros termodinâmicos e da energia de ativação de sorção. Estudar as interferências que ocorrem nestes processos de sorção e a lixiviação de crómio. Caso se verifique que o processo de sorção é técnico-economicamente viável, projetar e conceber uma instalação que torne possível a sua aplicação à escala industrial;
  - Realizar estudos de sorção com as raspas *wet-blue*, para verificar se é viável a sua utilização na remoção de outros poluentes presentes nas águas residuais.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

## **Bibliografia**

---

ABNT. (1994). Gestão da qualidade e garantia da qualidade. Terminologia. In A. (. 8402:1994, *Gestão da qualidade e garantia da qualidade. Terminologia.* (p. 15). Rio de Janeiro.

Ahmed, M., Idris, A., & Omar, S. R. (2007). Physicochemical Characterization of Compost of the Industrial Tannery Sludge. *Journal of Engeneering Science and Technology* , 2 (1), pp. 81-94.

Alptekin, E., Canakci, M., & Sanli, H. (2012). Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. *Fuel* , 95 (1), pp. 214-220.

Amin, N. K. (2008). Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith. *Desalination* , 223 (1-3), pp. 152-161.

Ananias, E. A., & Pacca, S. A. (2009). Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). 2.<sup>a</sup> *International Workshop Advances in Cleaner Production* (pp. 1-10). São Paulo: Key Elements for a Sustainable World: Energy, Water and Climate Change.

Antonietti, A. J., & Silva, C. V. (2011). Simulação numérica dos processos de combustão de combustíveis gasosos: gás de gaseificação de resíduos de biomass. *Vivências* , 7 (12), pp. 136-152.

APIC, & CTIC. (2003). *Directório das Indústrias do Couro*. Alcanena: Couro de Portugal.

Atkins, P. W. (1999). *Físico-Química* (6.<sup>a</sup> ed., Vol. 3). (L. T. Editora, Ed.) Rio de Janeiro.

AUSTRALIA. (2006). *AUSTRALIA - Infraestrutura ETAR*. Retrieved julho 18, 2013, from AUSTRALIA - Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena: <http://www.austra.com.pt/etar.php>

Babalola, J. O., Babarinde, N. A., Oninla, V. O., & Popoola, O. A. (2008). Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics Studies of the Biosorption of Lead (II) and Chromium (III) by Basella alba L. *The Pacific Journal of Science and Technology* , 9 (2), pp. 610-620.

Beal, L. L., & Monteggia, L. O. (2001). II-119- Tratamento Anaeróbio de Efluente de Curtume de Acabamento auxiliado com Membranas. *21.º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental* (pp. 1-8). Petrópolis, Brasil: ABES.

- Belgiorno, V., Feo, G. D., Rocca, C. D., & Napoli, R. M. (2003). Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management* , 23 (1), pp. 1-15.
- Beltrame, L. T. (2006). *Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Têxteis*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química. Natal: UFRGN.
- Bertolini, T. C., & Fungaro, D. A. (2011). Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leve e pesada de carvão e . *3rd International Workshop Advances in Cleaner Production* (pp. 1-10). São Paulo: Cleaner Production Initiatives and Challenges for a Sustainable World.
- Boparai, H. K., Joseph, M., & O'Carroll, D. M. (2011). Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials* , 186 (1), pp. 458-465.
- Bressolle, F., M., B.-P., & M., A. (1996). Validation of liquid chromatographic and gas chromatographic methods. Applications to pharmacokinetics. *Journal of Chromatography. B, Biomedical Sciences and Applications* , 686 (1), pp. 3-10.
- Brito, N. M., Amarante, O. P., Polese, L., & Ribeiro, M. L. (2003). Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. *Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba* , 13 (1), pp. 129-146.
- Butler, E., Hung, Y. T., Yeh, R. Y., & Ahmad, M. (2011). Review: Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water* , 3 (2), pp. 495-525.
- Cardoso, N. F. (2010). *Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre: UFRGS.
- Carpenter, J., Sharma, S., Sharma, A. K., & Verma, S. (2013). Adsorption of Dye by Using the Solid Waste from Leather Industry as an Adsorbent. *International Journal of Engineering Science Invention* , 2 (1), pp. 1-6.
- Chang, R. (1994). *Química* (5.<sup>a</sup> ed.). Lisboa: McGraw-Hill.
- Cheng, W., Wang, S. G., Lu, L., Gong, W. X., Liu, X. W., Gao, B. Y., et al. (2008). Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal* , 39 (3), pp. 538-546.
- Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* , 50 (1), pp. 1095-1105.
- Chiou, M. S., Kuo, W. S., & Li, H. Y. (2003). Removal of reactive dye from wastewater by adsorption using ECH cross-linked Chitosan beads as medium. *Journal os Environmental Science and Health: Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* , A38 (11), pp. 2621-2631.

Contreras-Ramos, S. M., Alvarez-Bernal, D., Trujillo-Tapia, N., & Dendooven, L. (2004). Composting of tannery effluent with cow manure and wheat straw. *Bioresource Technology* , 94 (2), pp. 223-228.

Covington, A. D. (2011). Prediction in Leather Processing: A Dark Art or a Clear Possibility? *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* , 95 (6), pp. 231-242.

Crini, G. (2005). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* , 97 (9), pp. 1061-1085.

Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science* , 33 (4), pp. 399-447.

Crispim, A., Sampaio, A., Ramalho, E., Ramos, L., Caetano, N. S., Silva, P. C., et al. (2010). Biodiesel from fleshings. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* , 94 (1), pp. 39-41.

CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro. (2012). *CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro*. Retrieved julho 29, 2013, from CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro: <http://www.ctic.pt/>

CTIC. (2003). *VERICA - Valorização Energética dos Resíduos da Indústria de Curtumes*. *VERICA - Valorização Energética dos Resíduos da Indústria de Curtumes* . Alcanena: CTIC.

Dallago, R. M., Smaniotto, A., & Oliveira, L. C. (2005). Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova* , 28 (3), pp. 433-437.

Erden, E., Kaymaz, Y., & Pazarlioglu, N. K. (2011). Biosorption kinetics of a direct azo dye Sirius Blue K-CFN by *Trametes versicolor*. *Electronic Journal of Biotechnology* , 14 (2), pp. 1-10.

EURACHEM. (1998). *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics*.

European Commission, JRC. (2009). *Integrated Pollution Prevention and Control: Tanning of Hides and Skines*. Sevilla - Spain: Institute of Prospective Technological Studies.

Falona, S. Z., & Vieira, E. M. (2004). Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. *Química Nova* , 27 (6), pp. 849-854.

Fathima, N., Rao, R., & Nair, B. U. (2012). Tannery solid waste to treat toxic liquid wastes: a new holistic paradigm. *Environmental Engineering Science* , 29 (6), pp. 363-372.

Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. R. (1987). *Catálise heterogénea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

- Figueiredo, S. A. (2002). *Remoção de Corantes Têxteis em Solução Aquosa usando Materiais Naturais Contendo Quitina*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. Porto: FEUP.
- Gaião, J., & Crispim, F. (2013). *Manual de Apoio: Ação de Formação de UFCD 1999 - Química dos Corantes - Tinturaria*. Alcanena: CTIC.
- Geadá, O. (2006). *Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Resíduos Agrícolas da Produção de Milho*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. Porto: FEUP.
- Gerthsen, C., Kneser, & Vogel, H. (1998). *Física* (2.<sup>a</sup> ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Getahun, E., & Gabiyye, N. (2013). Experimental investigation and characterization of biodiesel production from leather industry fleshing wastes. *International Journal of Renewable and Sustainable Energy* , 2 (3), pp. 120-129.
- Gil, R. R., Girón, R. P., Ruiz, B., Lozano, M. S., Martín, M. J., & Fuente, E. (2009). Valorization of Solid Wastes from the Leather Industry: Preparation of Activated Carbon by Thermochemical Processes. *1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco - Energy*, (pp. 25-28). Madrid, Spain.
- Gottipati, R., & Mishra, S. (2010). Application of biowaste (waste generated in biodiesel plant) as an adsorbent for the removal of hazardous dye - Methylene blue - from aqueous phase. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* , 27 (2), pp. 357-367.
- Guaratini, C. C., & Zanoni, M. V. (2000). Corantes têxteis. *Química Nova* , 23 (1), 71-78.
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management* , 90 (8), pp. 2313-2342.
- Haddad, M. E., Mamouni, R., Saffaj, N., & Lazar, S. (2012). Adsorptive Removal of Basic Dye Rhodamine B from Aqueous Media onto Animal Bone Meal as New Low Cost Adsorbent. *Global Journal of Human Social Science Geography & Environmental GeoSciences* , 12 (10), pp. 18-29.
- Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., & Ahmad, A. (2008). Equilibrium model and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials* , 158 (1), pp. 65-72.
- Heidemann, E. (1993). *Fundamentals of Leather Manufacture*. Darmstadt: Roetherdruck.
- Hilal, N. M., Ahmed, I. A., & Badr, E. E. (2012). Removal of acid dye (AR37) by adsorption onto potatoes and egg husk: A comparative study. *Journal of American Science* , 8 (2), pp. 341-348.
- Ho, S. Y. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* , 136 (3), pp. 681-689.

Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics* , 59 (1), pp. 171-177.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE* , 76 (Part B), pp. 183-191.

Ho, Y. S., & McKay, G. (2004). Sorption of copper (II) from aqueous solution by peat. *Water, Air, and Soil Pollution* , 158 (1), pp. 77-97.

Ho, Y. S., Ng, J. C., & McKay, G. (2000). Kinetics of Pollutant Sorption by Biosorbents: Review. In Y. S. Ho, J. C. Ng, & G. McKay, *Separation and Purification Methods* (Vol. 29, pp. 189-232). Marcel Dekker, Inc.

Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, Soil Pollution* , 141 (1-4), pp. 1-33.

Jain, S. K., Purkait, M. K., De, S., & Bhattacharya, P. K. (2006). Treatment of Leather Plant Effluent by Membrane Separation Processes. *Separation Science and Technology* , 41 (15), pp. 3329-3348.

Jesus, A. (2010). *Utilização de Humina como um Material Alternativo na Adsorção/Dessorção de Corantes Reativos*. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão: UFS.

Jian, Z., Shuxiang, H., Ya-Nan, W., Qiang, H., Xueping, L., Wenhua, Z., et al. (2012). Release of Chrome in Chrome Tanning and Post Tanning Processes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* , 96 (4), pp. 157-162.

Karcher, S., Kornmuller, A., & Jekel, M. (2002). Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textil wastewaters. *Water Research* , 36 (19), pp. 4717-4724.

Kasiri, M. B., Modirshahla, N., & Mansouri, H. (2013). Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology. *International Journal of Industrial Chemistry* , 4 (3), pp. 1-10.

Klimiuk, E., Filipkowska, U., & Libeck, B. (1999). Coagulation of Wastewater Containing Reactive Dyes with the Use of Polyaluminium Chloride (PAC). *Polish Journal of Environmental Studies* , 8 (2), pp. 81-88.

Kolomaznik, K., Pecha, J., Barinova, M., Sanek, L., Furst, T., & Janacova, D. (2012). Potential of Tannery Fleshings in Biodiesel Production and Mathematical Modeling of the Fleshing Pre-Treatment. *International Journal of Mathematics and Computers in Simulation* , 6 (5), pp. 456-464.

Kumar, R. P., Varanasi, S., & Purushothaman, V. (2010). Investigation of the biosorption mechanisms of Methylene blue onto press mud through kinetic modeling analysis. *Indian Journal of Science and Technology* , 3 (1), pp. 44-47.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, A. G., & Durán, N. (2002). Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova*, 25 (1), pp. 78-82.

Kyzas, G. Z., Kostoglou, M., Lazaridis, N. K., & Bikiaris, D. N. (2013). Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents - An Overview. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing* (pp. 177-206). INTECH.

LaGrega, M. D., Buckingham, P. L., & Evans, J. C. (2001). *Hazardous Waste Management and Environmental Resources Management* (2.<sup>a</sup> ed.). New York: McGraw-Hill.

Lambert, J., Vega, M. M., Chavez, E. I., & Hernandez, J. M. (2013). Ozone and Electrocoagulation Processes for Treatment of Dye in Leather Industry Wastewater: A Comparative Study. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3 (7), pp. 1-9.

Lefebvre, O., Vasudevan, N., Torrijos, M., Thanasekaran, K., & Moletta, R. (2006). Anaerobic Digestion of Tannery Soak Liquor with an Aerobic Post-treatment. *Water Research*, 40 (7), pp. 1492-1500.

Letterman, R. D. (1999). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies* (5.<sup>a</sup> ed., Vol. 1). New York: MacGraw-Hill: American Water Works Association.

Lofrano, G., Belgiorno, V., Gallo, M., Raimo, A., & Meriç, S. (2006). Toxicity Reduction in Leather Tanning Wastewater by Improved Coagulation Flocculation Process. *Global NEST Journal*, 8 (2), pp. 151-158.

Luís, P. (2009). *Remoção de Cor em Efluentes Têxteis por Adsorção em Materiais Inorgânicos de Origem Natural*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. Porto: FEUP.

Marcilla, A., Garcia, A. N., León, M., Matínez, P., & Bañón, E. (2011). Recycling os tannery wastes by pyrolysis in a vertical lab scale reactor. *6th International Symposium on Feedstock of Polymeric Materials* (pp. 63-64). Toledo, Spain: ISFR.

Martins, T. D., Schimmel, D., Santos, J. B., & Silva, E. A. (2013). Reactive Blue 5G Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (1), pp. 106-114.

Math, M. C., Kumar, S. P., & Chetty, S. V. (2010). Optimization of biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Indian Journal of Science and Technology*, 3 (3), pp. 318-321.

McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineeing* (5.<sup>a</sup> ed.). New York: McGraw-Hill International Editions.

Midha, V., & Dey, A. (2008). Biological Treatment of Tannery Wastewater for sulfide removal - A review. *International Journal of Chemistry Science*, 6 (2), pp. 472-486.

- Morais, L. C. (2005). *Avaliação da Tratabilidade de Efluentes da Indústria de Curtumes por Oxidação Química e Biológica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. Porto: FEUP.
- Morais, L. C., Freitas, O. M., Gonçalves, E. P., Vasconcelos, L. T., & Beça, C. G. (1999). Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research* , 33 (4), pp. 979-988.
- Mori, M., & Cassella, R. J. (2009). Estudo da sorção do corante catiónico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Química Nova* , 32 (8), pp. 2039-2045.
- Morrison, R., & Boyd, R. (1993). *Química Orgânica* (10ª ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Ncibi, M. C., Mahjoub, B., & Seffen, M. (2007). Adsorptive removal of textil reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass. *International Journal of Environmental Science & Technology* , 4 (4), pp. 433-440.
- Oladoja, N. A., Aboluwoye, C. O., & Oladimeji, Y. B. (2008). Kinetics and Isotherm Studies on Methylene Blue Adsorption onto Ground Palm Kernel Coat. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences* , 32 (5), pp. 303-312.
- Oliveira, L. C., Goncalves, M., Oliveira, D. Q., Guerreiro, M. C., Guilherme, L. R., & Dallago, R. M. (2007). Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *Journal of Hazardous Materials* , 141 (1), pp. 344-347.
- Oliveira, N. S. (2012). Apontamentos da Unidade Curricular "Avaliação dos Parâmetros Ambientais". Leiria: ESTG - Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.
- Pinto, L. N. (2006). *Conversão a baixa temperatura de Blend de resíduos industriais*. Universidade Federal Fluminense, Centro de Estudos Gerais do Instituto de Química. Niterói: UFF.
- Pinzón-Bedoya, M. L., & V., V. L. (2009). Kinetic modeling biosorption of Cr(III) using orange shell. *Dyna* , 76 (160), pp. 95-106.
- Qiu, H., LV, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zheijiang University SCIENCE A* , 10 (5), pp. 716-724.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *Journal of Hazardous Materials* , 177 (1-3), pp. 70-80.
- Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. (2000). *Guia Relacre 13 - Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química*. Lisboa: Relacre.

Ribani, M., Bottoli, C. B., Collins, C. H., Jardim, I. C., & Melo, L. F. (2004). Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. *Química Nova*, 27 (5), pp. 771-780.

Rocha, O. R., Nascimento, G. E., Campos, N. F., Silva, V. L., & Duarte, M. M. (2012). Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. *Química Nova*, 35 (7), pp. 1369-1374.

Romeiro, G. A., Marques, I. P., Figueiredo, M. K., Silveira, A. L., Schroeder, P., Pinto, P. A., et al. (2008). Conversão à baixa temperatura: uma alternativa para resíduos sólidos. 31.<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (p. 1). Niterói - Rio de Janeiro: SBQ.

Rosa, S. (2009). *Adsorção de Corantes Reativos Utilizando Sal Quaternário de Quitosana como Adsorvente*. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Florianópolis: UFSC.

Royer, B. (2008). *Remoção de Corantes Têxteis Utilizando Casca de Semente de Araucaria Angustifolia como Biossorvente*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre: UFRGS.

Santos, S. C. (2009). *Adsorção de corantes têxteis em materiais naturais e resíduos de matriz orgânica*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química. Porto: FEUP.

Sekaran, G., Swarnalatha, S., & Srinivasulu, T. (2007). Solid Waste Management in Leather Sector. *Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 1 (1), pp. 47-52.

Shiau, C. Y., & Pan, C. C. (2004). Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution by Various Adsorbents. *Separation Science and Technology*, 39 (8), pp. 1733-1750.

Shiue, A., Ma, C. M., Ruan, R. T., & Chang, C. T. (2012). Adsorption kinetics and isotherms for the removal methyl orange from wastewaters using copper oxide catalyst prepared by the waste printed circuit boards. *Sustainable Environment Research*, 22 (4), pp. 209-215.

Silva, J. D., Leal, T. T., Araújo, A. S., Araújo, R. M., Gomes, R. L., Melo, W. J., et al. (2010). Effect of different tannery sludge compost amendment rates on growth, biomass accumulation and yield responses of Capsicum plants. *Waste Management*, 30 (10), pp. 1976-1980.

Silva, N. (2009). *Manual de Boas Práticas para a Indústria de Curtumes*. Alcanena: CTIC.

Silver, F. H. (2009). The importance of collagen fibers in vertebrate biology. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 4 (2), pp. 9-17.

Singh, J., & Kalamdhad, A. S. (2012). Reduction of Heavy Metals during Composting - A Review. *International Journal of Environmental Protection*, 2 (9), pp. 36-43.

Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. (2001). Coagulation and Anaerobic Digestion of Tannery Wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 79 (B1), pp. 23-28.

- Tahiri, S., Messaoudi, A., Albizane, A., Azzi, M., Bouhria, M., Younssi, S. A., et al. (2003). Removal of Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Chrome-Tanned Solid Wastes Generated in the Leather Industry. *Water Quality Research Journal of Canada* , 38 (2), pp. 393-411.
- Tamilchelvan, P., & Dhinakaran, M. (2012). Anaerobic Digestion Treatment of Tannery Waste Water. *International Journal of Engineering Research and Applications* , 2 (3), pp. 932-936.
- Tehrani-Bagha, A. R., & Amini, F. L. (2010). Decolorization of a Reactive Dye by UV-Enhanced Ozonation. *Progress in Color, Colorants and Coatings* , 3 (1), pp. 1-8.
- Treybal, R. E. (1980). *Mass Transfer Operations* (3.<sup>a</sup> ed.). New York: McGraw-Hill.
- Vadivelan, V., & Kumar, K. V. (2005). Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice hush. *Journal of Colloid and Interface Science* , 286 (1), pp. 90-100.
- Wang, Y. L., Liao, X. P., Gu, Y. C., Zhao, S. L., & Shi, B. (2006). Alternative utilization of skin wastes: preparation of Fe(III)-loaded adsorbent for anionic dyes in aqueous solution. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* , 90 (5), pp. 205-210.
- Wenzel, B. M., & Marcilio, N. R. (2011). Avaliação integrada do tratamento térmico de resíduos de couro. *X Oktoberforum - PPGEQ* (pp. 1-10). Rio Grande do Sul: UFRGS.
- Won, S. W., H., H. M., & Yun, Y. S. (2008). Different binding mechanisms in biosorption of reactive dyes according to their reactivity. *Water Research* , 42 (19), pp. 4847-4855.
- World Health Organization International Agency for Research on Cancer. (2010). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures* (Vol. 99). Lyon, France: World Health Organization International Agency for Research on Cancer.
- Zahrim, A., & Hilal, N. (2013). Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation–sand filtration and nanofiltration. *Water Resources and Industry* , 3, pp. 23-34.
- Zengin, G., Ozgunay, H., Ayan, E. M., & Mutlu, M. M. (2012). Determination of Dyestuffs Remaining in Dyeing Processes of Vegetable-Tanned Leathers and Their Removal Using Shavings. *Polish Journal of Environmental Studies* , 21 (2), pp. 499-508.
- Zerdani, I., Faid, M., & Malki, A. (2004). Digestion of Solid Tannery Wastes by Strains of Bacillus Sp Isolated from Compost in Morocco. *International Journal of Agriculture & Biology* , 6 (5), pp. 758-761.
- Zhang, M., & Shi, B. (2004). Adsorption of dyes from aqueous solution by chromium-containing leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* , 88 (6), pp. 236-241.

Zheng, H., Liu, D., Zheng, Y., Liang, S., & Liu, Z. (2009). Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials* , 167 (1-3), pp. 141-147.

Zonoozi, M. H., Moghaddam, M. R., & Arami, M. (2008). Removal of Acid Red 398 Dye from Aqueous Solutions by Coagulation/Flocculation Process. *Environmental Engineering and Management Journal* , 7 (6), pp. 695-699.

# **Apêndice I – Processo Produtivo de uma Unidade Industrial de Curtumes**

---

Neste Apêndice descreve-se, resumidamente, o processo produtivo de uma unidade industrial de curtumes de pele curtida ao crómio (Figura 4).

## **I.1. Receção**

As peles, normalmente adquiridas no *estado verde salgado* (*peles em bruto* submetidas a um processo de conservação por salga, por salmoura, por secagem, ou secagem e salga após a esfolia, manual ou mecânica), são recepcionadas através de um controlo adequado da sua qualidade, do peso total e do peso por pele. Após a receção e quando necessário, as peles são aparadas e agrupadas em lotes com base na sua origem, no tamanho, no peso da peça ou qualidade, assim como por sexo (Silva N. , 2009).

## **I.2. Fase de Ribeira**

Nesta fase, a pele é submetida a uma sequência de processos físico-químicos e operações mecânicas para limpeza, rehidratação e remoção do pelo e tecidos adiposos, com o objetivo de preparar as peles para o curtume. Parte destas operações processam-se em meio aquoso (por via húmida) dentro de *foulons*. Os principais processos desta fase são: molho/remolho, pelame e caleiro, e descarna mecânica.

### **I.2.1. Molho/Remolho**

O remolho ou molho é a primeira operação a que se submetem as peles dos animais. Nesta operação as peles são submersas num banho aquoso para: rehidratar as fibras da pele, repondo a água perdida no processo de conservação e fazendo com que voltem a ter um grau de hidratação semelhante ao da pele pós-esfolia (*pele fresca*); separar as fibras, fibrilas, etc., que nas operações de conservação se uniram mais ou menos entre si; eliminar a máxima quantidade possível de componentes que não sejam fibras de colagénio, epiderme e pelo ou lã

e que são as proteínas globulares, sais (adicionadas à pele para a sua conservação), gorduras, sujidade (como o sangue, bosta, etc. que são suscetíveis de degradação), etc. (Gaião & Crispim, 2013).

Geralmente, no remolho ou molho a lavagem inicial é realizada com 200 % de água a 20° C. Os produtos químicos, designados de aditivos, habitualmente usados no remolho ou molho são: ácidos ou bases, com o objetivo de acelerar a operação de remolho; sais neutros, como por exemplo o cloreto de sódio, usado em peles frescas ou secas que não tenham sido salgadas, com a finalidade de solubilizar as proteínas globulares que as peles contêm; produtos liotrópicos, para quebrar as pontes de hidrogénio entre fibras de colagénio, contribuindo para acelerar a absorção de água; agentes tensioativos, para diminuírem a tensão superficial da água e com isso facilitarem a sua penetração na pele e, para emulsionar as gorduras naturais da pele; produtos enzimáticos, para acelerar o processo de remolho, atuando especificamente sobre as substâncias interfibrilares; e, antissépticos (bactericidas ou fungicidas), que são usados como desinfetantes, para prevenir ou minimizar o efeito de degradação durante o molho, evitando os problemas do crescimento bacteriano (destroem as bactérias, pois criam condições no meio que inibem o seu crescimento ou que as impedem de atuar) (Gaião & Crispim, 2013). A duração desta etapa pode variar entre 6 a 48 horas.

### **I.2.2. Pelame e Caleiro**

Nesta etapa pretende-se: separar ou eliminar a lã ou cabelo (pelo) da pele; eliminar a epiderme; eliminar as proteínas não colagénicas e outros produtos interfibrilares solúveis em meio alcalino, ou degradáveis pelo efeito da alcalinidade; provocar um inchamento na pele, que produza um enfraquecimento da estrutura reticular fibras/fibrilas; atacar quimicamente o colagénio, provocando parcialmente a sua hidrólise, o que aumenta a quantidade de pontos reativos; saponificar as gorduras naturais da pele, convertendo-as em sabões e álcoois mais facilmente solúveis em água e por isso elimináveis; dar grossura suficiente à pele para que possa ser descarnada e, se for caso disso, dividida (Gaião & Crispim, 2013).

O pelame/caleiro pode-se subdividir em duas operações distintas: a depilação ou pelame, que consiste numa ação química que degrada a epiderme e o pelo ou lã, permitindo assim a sua eliminação, para a qual também contribui o efeito mecânico dentro do *foulon* (paredes do *foulon*); e, o caleiro, que consiste numa ação química, isto é, um ataque que se produz sobre os componentes da derme, que vai provocar alterações físicas (subdivisão das fibras em fibrilas) e químicas (aumento da quantidade de pontos reativos da pele, alterando o ponto

isoeletrico da pele de 7,0 para 5,5 e alteração da temperatura de contração de aproximadamente 60° C para 45° C) na pele (Gaião & Crispim, 2013). As operações de depilação e caleiro fazem-se quase sempre em conjunto e os seus efeitos estão interligados, uns com maior intensidade que outros.

No processo de depilação (ou pelame), as peles dos animais são mergulhadas numa solução alcalina que rompe a estrutura do pelo no seu ponto mais fraco, que é a raiz, removendo o cabelo da superfície da pele, ou seja, procedendo à depilação da pele, conforme desejado. A queratina do cabelo e da lã é sujeita ao ataque da solução alcalina, que vai quebrar (por hidrólise) a ligação covalente enxofre-enxofre na ligação em cadeia da cistina que constitui a queratina (ponte dissulfureto). O cabelo ou lã é atacado primeiro na raiz, que é a sua forma imatura. Depois da pele estar um certo tempo mergulhada numa solução alcalina (hidróxido de cálcio) e num agente redutor, normalmente o sulfureto de sódio e/ou o sulfidrato de sódio, as raízes do cabelo ou lã são dissolvidas, e o cabelo ou lã pode ser removido. Nesta operação, para além da remoção completa do cabelo ou lã, as propriedades da proteína da pele sofrem alterações, pois este colagénio torna-se quimicamente modificado e incha, deixando a estrutura mais aberta (Gaião & Crispim, 2013). Nem todas as peles passam por este processo, pois as peles que são trabalhadas com pelo não passam pela operação de pelame.

Quando se pretende eliminar a lã ou cabelo (pelo) da pele, como a pele é mais valiosa que a lã ou cabelo, é essencial que esta separação ocorra sem danificar a pele. Contudo, quando se pretende separar e recuperar a lã, surge o problema de separar duas substâncias semelhantes (cujas proteínas envolvidas são a queratina e o colagénio), sem danificar qualquer uma delas.

Existe outro tratamento que se aplica às peles das quais se pretende aproveitar a lã, que é considerada uma etapa intermédia denominada “oleado” (Silva N. , 2009). Portanto, no processamento das peles de ovelha e de cordeiro, a solução alcalina e de sulfureto é aplicada no interior da pele (lado da carne ou *carnaz*), permitindo que a solução penetre através das peles, atacando as raízes da lã, que podem ser removidas “puxando-as” da pele, que tem por objetivo depilar a pele, mas que não implica a eliminação do processo caleiro. Neste caso, a solução alcalina reage com o colagénio (numa reação de substituição nucleofílica), diminuindo a concentração de iões hidróxido na solução de sulfureto de sódio (dado que estes atravessam a pele e reagem com o colagénio), a pele também absorve água e incha. É importante que a solução atravessasse a pele num período de tempo razoável de modo a que atinja as raízes da lã com um pH de pelo menos 12,5.

Os produtos químicos utilizados na operação de caleiro são semelhantes aos da depilação. É usada a solução de cal (hidróxido de cálcio) e de sulfureto de sódio (também pode ser

utilizado o hidróxido de cálcio e sulfidrato de sódio) e as peles são imersas nesta solução durante o tempo necessário para produzir os efeitos desejados. O processo de depilação é completo durante o caleiro, e ocorrem alterações apreciáveis nas fibras de colagénio devido à ação da solução alcalina. Na proteína da pele como resultado da ação da solução alcalina ocorre: a hidrólise parcial dos grupos amina das fibras de colagénio, devido à ação dos grupos hidroxilo da base; o aumento ou inchaço da estrutura fibrosa da pele, devido ao efeito da pressão osmótica, permitindo a separação entre as fibras e fibrilas, e a abertura de toda a estrutura; a saponificação das gorduras indesejadas; e, a remoção do material indesejado da estrutura do colagénio, nomeadamente as proteínas globulares e outras substâncias interfibrilares, que é hidrolisado e removido nos processos subsequentes, como a lavagem, desengalagem e purga. Portanto, no caleiro, o relaxamento da estrutura fibrosa da pele também ocorre devido à saponificação de parte da sua gordura natural (Gaião & Crispim, 2013).

Normalmente, no pelame/caleiro opera-se com 150 % de água a 25° C, cuja duração pode variar entre 16 a 48 horas com rodagens e repousos intermitentes. Esta etapa é seguida de uma lavagem com água e agentes sequestrantes, para eliminar as substâncias provenientes da depilação e caleiro. Conforme já foi referido, os produtos químicos mais utilizados são o hidróxido de cálcio, o sulfureto de sódio, o sulfidrato de sódio e enzimas. No final do pelame/caleiro a pele apresenta um pH de 12,0-14,0 (Silva N. , 2009).

### **I.2.3. Descarna mecânica**

A descarna mecânica é uma operação mecânica que tem como finalidade remover as gorduras aderentes à pele e o tecido subcutâneo, efetuada no lado *carnaz* pela ação cortante das lâminas afiadas de um rolo de lâminas cilíndrico. Esta operação é fundamental numa fase inicial do processo de curtume, pois diminui as barreiras à penetração na pele dos produtos químicos utilizados nas operações seguintes (Silva N. , 2009).

Esta operação pode ser executada imediatamente a seguir ao remolho/molho, designada por descarna em cabelo ou pode ser efetuada após o pelame e caleiro, designando-se por descarna em tripa. Também se aplica a descarna nas peles de ovinos após a piquelagem.

### **I.2.4. Divisão**

Esta operação é realizada quando as peles são provenientes de animais de grande porte, como

é o caso dos bovinos, não sendo usual em animais de pequeno porte. A divisão é uma operação mecânica, efetuada na máquina de dividir ou serrar, em que se separa ou secciona a pele em duas camadas, uma interior (parte do lado *carnaz*), denominada *crute* e outra exterior, designada por *flor*. A *camada flor* é a principal, sendo a que continua na linha de produção. O *crute* é um subproduto, que dependendo da sua espessura pode ser mais ou menos aproveitável. Esta operação tem ainda como objetivo regularizar (isto é, equalizar) a espessura da pele, devendo por isso ser adaptada ao fim pretendido (Silva N. , 2009). A divisão da pele nesta fase, denominada divisão em tripa, é uma operação tecnicamente complicada, sendo por isso frequentemente realizada numa fase posterior do processo, após o curtume. A vantagem de realizar a divisão em tripa consiste na produção de menor quantidade de resíduos curtidos (Silva N. , 2009). A realização da divisão da pele num ou noutro estado tem as suas vantagens e inconvenientes, nomeadamente ao nível do tipo de máquinas requerido, da facilidade ou dificuldade em manusear as peles em determinados estados e da produção ou não de maiores ou menores quantidades de certos resíduos sólidos (Gaião & Crispim, 2013).

As peles encontram-se no denominado *estado tripa* após as operações da **fase de Ribeira**, designando-se por *peles em tripa*.

### **I.3. Fase de Curtume**

Nesta fase, as *peles em tripa*, provenientes da fase anterior, são tratadas com agentes de curtume (principalmente o sulfato básico de crómio), para ficarem termicamente estáveis, estabilizadas quimicamente e resistentes à putrefação, ou seja, ocorre a transformação das peles em *peles curtidas*. Os principais processos desta fase são: desencalagem, purga, piquelagem, desengorduramento e curtume.

#### **I.3.1. Desencalagem**

A desencalagem é uma operação imprescindível, porque as peles após o pelame e caleiro ficam muito alcalinas (com pH de 12,0 a 13,0), muito inchadas e contêm: hidróxido de cálcio (cal) livre, formando lodos entre as fibras; hidróxido de sódio; sabões de cálcio; e, sais de cálcio combinados com o colagénio.

Esta operação tem como objetivos: eliminar o excesso da cal que a pele contenha, transformando a cal em sais facilmente solúveis; remover os produtos químicos absorvidos na estrutura fibrilar ou unidos quimicamente à pele (que foram adicionados nas etapas

anteriores); eliminar o inchaço alcalino proveniente do pelame, que é conseguido através da descida do pH da pele (provocando um esgotamento das reservas alcalinas da *pele em tripa*, minimizando o seu inchaço), do aumento da temperatura (permitindo reduzir a resistência das fibras inchadas) e do aumento da agitação mecânica do banho (Gaião & Crispim, 2013).

A desencalagem é efetuada num banho aquoso, recorrendo a lavagens com água e com produtos químicos desencalantes (como os sais de amónio, o bissulfito de sódio e os ácidos orgânicos fracos, etc.), cuja função é originar compostos solúveis em água de modo a que possam ser eliminados nas lavagens posteriores. Assim, consegue-se a remoção de uma parte substancial dos agentes alcalinos retidos na pele sem que esta perca a estrutura adquirida no caleiro (Silva N. , 2009). A operação inicia-se com uma lavagem inicial, com velocidade lenta e a uma temperatura de 35° C, para remover a cal residual que não se encontra combinada com a pele, sendo o banho despejado. Esta lavagem deve ser efetuada de forma cuidada, para evitar os danos relacionados com a falta de flexibilidade das peles inchadas e para que a pele não danifique a *flor* por roçamento ( (Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)). Posteriormente, é preparado um novo banho com 150 % a 200 % de água no qual se adicionam os produtos químicos desencalantes. O tipo de desencalagem a aplicar na pele depende dos objetivos da produção (Silva N. , 2009) e do tipo de pelame/caleiro utilizado (Gaião & Crispim, 2013). Portanto, quando se pretende produzir artigos macios e flexíveis recorre-se a uma desencalagem em profundidade e, quando se pretende produzir artigos mais rígidos e de reduzida flexibilidade aplica-se uma desencalagem deliberadamente insuficiente, que deixa uma gama de pH mais elevada no interior da pele ( (Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)). A duração da desencalagem varia entre 35 a 120 minutos, dependendo do grau de desencalagem pretendido, da velocidade de rotação do *foulon*, do volume do banho, etc., a uma temperatura de 35° C (Gaião & Crispim, 2013). No final desta operação o pH da pele é menor ou igual a 8,2 (Gaião & Crispim, 2013), dado que esta correção, ou seja, neutralização do pH da pele é necessária para a etapa seguinte – Purga. Ou então, um pH de aproximadamente 5,0 quando se pretende realizar uma desencalagem/piquelagem, executada no curtume vegetal.

### **I.3.2. Purga (ou “Lixo”)**

A purga, também designada por “lixo”, é um processo que consiste no tratamento das peles com produtos enzimáticos (considerados como catalisadores de origem biológica), que têm uma atividade específica (ou seja, que atuam só sobre alguma(s) substância(s)). Nesta

operação, depois da ação fortemente alcalina do caleiro, a estrutura da pele é mais aberta por tratamento com enzimas (normalmente usa-se uma misturas das enzimas: proteases e lipases), permitindo a remoção do material não desejado que não foi completamente removido nas operações anteriores.

A purga é um processo de digestão enzimática que continua o processo de limpeza iniciada pela ação alcalina, e que tem como objetivos: limpar a *flor da pele*; eliminar os resíduos das queratinas; eliminar os restos das bolsas das glândulas sebáceas e sudoríferas; atacar as fibras elásticas de forma mais ou menos intensa, sobretudo na *flor da pele*, melhorando a sua elasticidade, ou seja, deixando-a menos retrátil, evitando que se encolha ao ser exposta à ação do calor – porque antes a *capa de flor* estava tensa e após esta operação fica lisa e mais elástica; eliminar as proteínas não fibrosas que envolvem as proteínas de colagénio, através da sua degradação (Gaião & Crispim, 2013). Portanto, a purga/lixo relaxa a estrutura da pele (dando macieza, elasticidade e flexibilidade aos produtos finais) e elimina os restos de epiderme, pelo e gorduras (Silva N. , 2009).

O tipo de purga/lixo a aplicar à pele também depende dos objetivos de produção, pois quanto mais aberto, caído ou macio se quer um artigo mais intensa e profunda terá de ser a purga. Esse efeito mais profundo ou superficial da purga resulta do tipo das enzimas usadas e da sua concentração (Gaião & Crispim, 2013). Os produtos enzimáticos usados na purga/lixo podem ser naturais (como os excrementos de cão, de pombo, etc.) e artificiais (de origem animal, vegetal ou bacteriana) (Gaião & Crispim, 2013). Cada produto enzimático possui uma gama de pH ótimo para desenvolver a sua atividade enzimática máxima. Por isso, deve escolher-se cuidadosamente o produto enzimático apropriado de forma a que realize a sua atividade enzimática no pH do banho da purga/lixo.

A purga/lixo é geralmente realizada a um pH de 9,0-10,0. Os valores de pH desejados são obtidos por tratamento com sais de ácido (cloreto de amónio ou sulfato de amónio) ou dióxido de carbono. A hidrólise é continuada pelo processo enzimático e ocorre a dissolução do material indesejado. A principal rede fibrosa, constituída por fibras de colagénio, é limpa e o seu inchaço é reduzido. Normalmente, este tratamento é efetuado no mesmo banho da desencalagem, durante cerca de 15 a 60 minutos. Para finalizar esta operação efetuam-se sempre uma ou duas lavagens à pele.

### **I.3.3. Piquelagem**

Esta operação é essencial porque nas operações de desencalagem e purga/lixo não se elimina

todo o hidróxido de cálcio (cal) que a pele absorve no caleiro. No final da desencalagem o pH é de aproximadamente 8,0, e esta operação permitiu a eliminação da cal não combinada que se encontra nos líquidos interfibrilares da pele, mas não o hidróxido de cálcio que está combinado com o colagénio (Gaião & Crispim, 2013).

A piquelagem da pele tem como principais objetivos: eliminar os restos de cal e/ou alcalinidade na pele, inclusivamente a combinada com as fibras de colagénio, de forma a completar a desencalagem; interromper quase definitivamente o processo enzimático da purga/lixo; preparar a pele para a posterior operação de curtume, baixando o pH da pele, da zona neutra para a zona ácida (entre 3,0 a 3,5); produzir uma pequena hidrólise do colagénio e das fibras que envolvem as células gordas, de modo a facilitar, se necessário, a sua remoção em posterior desengorduramento; produzir uma desidratação das fibras; e, no caso de piquel de conservação, deixar as peles em condições de poder ser armazenadas e transportadas, por um tempo indefinido (Gaião & Crispim, 2013).

A piquelagem é o processo de acidificação principal. As *peles em tripa* são agitadas num banho aquoso composto por uma solução de sal (cloreto de sódio) e ácido sulfúrico (e/ou ácido fórmico) até que estejam próximo do equilíbrio a um valor de pH de 2,5-4,5, preparando-as para o curtume, criando as condições necessárias para a eficiente difusão do agente de curtume que se utilizar posteriormente. Com esta acidificação garante-se que o colagénio se encontra com um pH suficientemente baixo de modo a que o agente de curtume possa penetrar sem que ocorra uma reação imediata de fixação à superfície da pele (Silva N. , 2009). A acidificação da pele é feita com ácido forte para preparar as fibras da pele para uma melhor penetração dos agentes de curtume e tem ainda a importante ação de interromper definitivamente a etapa da purga, conforme supracitado. No entanto, as condições ácidas podem causar na pele um inchaço e podem também danificá-la permanentemente. Normalmente, é utilizado o ácido sulfúrico, uma vez que é barato e eficaz, mas também pode ser usado o ácido fórmico. O inchaço que seria causado pelo ácido é evitado e controlado através da adição de sal comum, cloreto de sódio. O procedimento usual é adicionar o sal nos *foulons* e depois do sal estar dissolvido, introduzir as peles. As peles contêm ainda uma quantidade considerável de água (designada de licor de pele) e durante a piquelagem ocorrem difusões até que o licor de pele e o licor de piquel (banho da piquelagem) contenham a mesma concentração de sal, isto é, até que o equilíbrio seja estabelecido. Isso resulta numa diminuição da densidade do licor de piquel, que pode ser verificada recorrendo a um densímetro (Heidemann, 1993).

Nesta operação, é adicionado ácido e a presença do sal reprime o inchaço desde o início.

Contudo, é necessário adicionar um fungicida para prevenir o crescimento de fungos, que pode ocorrer mesmo na presença do ácido. O ácido difunde-se para o interior da pele reagindo em primeiro lugar com o hidróxido de cálcio remanescente formando sulfato de cálcio. A pele devidamente desengordurada deverá conter uma pequena quantidade de cal e a quantidade de sulfato de cálcio produzida, embora não seja muito solúvel, pode ser facilmente removida utilizando um grande volume de água. O sulfato de cálcio formado, mas não removido, nas peles mal desengorduradas e piqueladas, confere-lhe uma textura áspera. Posteriormente, o ácido combina-se quimicamente com o colagénio da mesma forma que com o hidróxido de cálcio (cal). Assim, a acidez do licor da pele não aumenta até as duas reações estarem completas. Em seguida, o pH diminui até o equilíbrio entre a pele e os licores de piquel ser restabelecido (Heidemann, 1993). A ação mecânica ou rotação deve ser continuada durante cerca de três horas para se atingir este objetivo. As peles podem então ser retiradas, classificadas, escorridas e embaladas. O processo da piquelagem é tão crítico como qualquer outro e a composição do licor da pele na embalagem deve ser controlado para assegurar a preservação. Se o equilíbrio foi estabelecido, a composição do licor da pele será a mesma que a do licor de piquel, que pode ser facilmente analisado pelo teor de sal e ácido que contém.

A duração total do processo de piquelagem depende da temperatura, do efeito mecânico e da quantidade e tipo de ácidos utilizados, mas geralmente a sua duração pode variar entre 4 a 6 horas (Silva N. , 2009).

Outro objetivo da piquelagem é satisfazer a estabilidade à armazenagem das peles tratadas. Neste caso, a piquelagem assume a função de técnica de conservação. Neste tipo de conservação, particularmente comum em peles de ovino, as peles piqueladas com ácido e sal (apresentam maior resistência à putrefação do que utilizando apenas sal) podem suportar períodos de armazenagem de vários meses até cerca de um ano, ou mais. A piquelagem preserva as peles de duas formas: pelo pH reduzido e pela desidratação obtida. No entanto, de modo geral, as peles não deverão ser armazenadas por períodos superiores a cerca de 6 meses.

### **I.3.4. Desengorduramento**

O desengorduramento só se realiza no processamento de alguns tipos de peles, como as de suínos, ovinos e caprinos, não se estendendo às peles de bovinos. As peles que passam por esta operação contêm grandes quantidades de gordura natural, pelo que são submetidas a um tratamento com produtos tensoativos específicos, denominados desengordurantes, ou outro tipo de produtos. Os três métodos mais usuais no desengorduramento são o

desengorduramento em meio aquoso com solventes orgânicos, desengorduramento em meio aquoso com detergentes não iônicos e desengorduramento em meio solvente (Silva N. , 2009).

### I.3.5. Curtume

O curtume é um processo quimicamente complexo, que tem como objetivo transformar as peles em *peles curtidas* através de estabilização da estrutura fibrosa da pele na sua forma aberta por ligações dos grupos carboxilo do colagénio com os iões complexos do agente de curtume (por exemplo, o crómio), reticulando, sem provocar alteração na estrutura natural das fibras, evitando a sua putrefação e conferindo-lhe estabilidade térmica, resistência e outras propriedades específicas. Este processo é realizado por meio de agentes de curtume, isto é, de agentes minerais, vegetais e sintéticos ( (Gaião & Crispim, 2013); (Silva N. , 2009)).

Normalmente, este processo é efetuado no mesmo banho da piquelagem, com o agente de curtume adequado a conferir ao artigo final as propriedades e características específicas desejadas (estabilidade térmica, resistência, entre outras propriedades mais específicas de cada caso) (Silva N. , 2009).

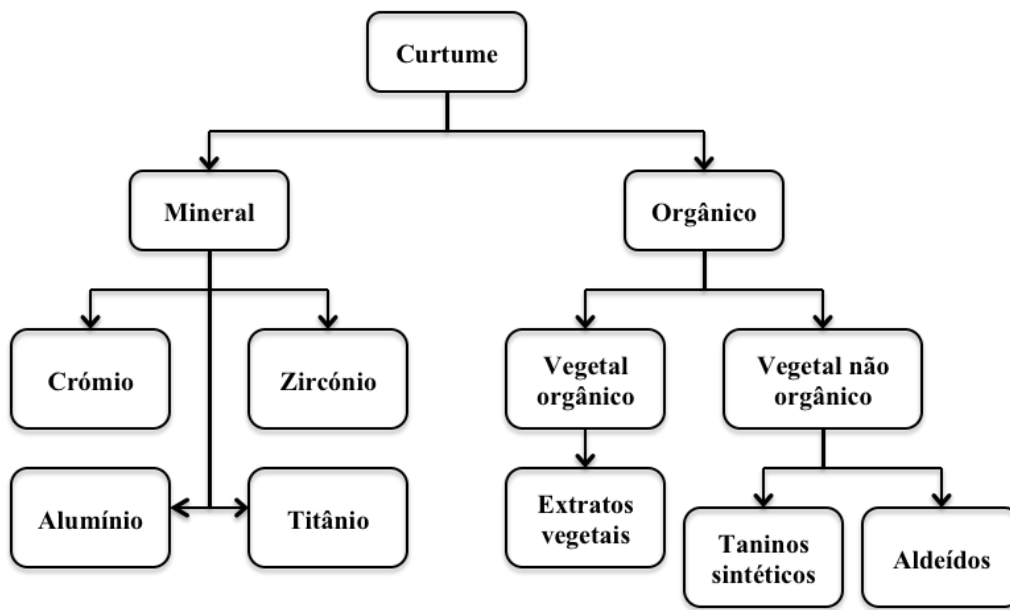
Dependendo dos compostos usados, a cor e textura da *pele curtida* mudam. Em alguns casos, normalmente nas peles de ovinos, este processo é precedida de uma operação de desengorduramento (Silva N. , 2009). A duração do processo de curtume pode variar entre 10 horas (mais usual) e algumas semanas (dependendo da finalidade da *pele curtida*).

Quando a pele está curtida, é capaz de “respirar” e de resistir à água em ebulição a 100° C (no caso de curtume ao crómio), para além de ser muito mais flexível do que a pele morta não tratada. Portanto, uma medida prática do grau de curtume da pele com crómio é a estabilidade térmica da *pele curtida*. Depois de se completar o processo de curtume da pele, a *pele curtida* é testada para ver a que temperatura, sob condições de humidade, se mantém estável. Se a *pele curtida* resistir a 100° C (ponto de ebulição da água), considera-se que está satisfatoriamente curtida (Gaião & Crispim, 2013). A *pele curtida* com agentes de curtume vegetais apresenta uma menor resistência à temperatura, sob condições de humidade, isto é, a sua temperatura de contração é aproximadamente 77° C a 78° C.

Os agentes de curtume são geralmente classificados da seguinte forma: **agentes de curtume orgânicos vegetais** ou **agentes de curtume vegetais**, também designados por **taninos vegetais**, como os hidrolisáveis (castanheiro, mirabolano, etc.) e condensados (quebracho, mimosa, etc.); **agentes de curtume minerais** (inorgânicos), como as polibases (sais de crómio, sais de alumínio, sais de zircónio, etc.) e os poliácidos (ácido fosfórico, ácido silício,

etc.); e, **agentes de curtume orgânicos não vegetais**, como os agentes de curtume sintéticos (fenólicos e não fenólicos) e os agentes de curtume alifáticos (formaldeído, dialdeído glutárico, metilol-ureia, acrilatos, sulfocloreto de parafina, óleos de peixe, etc.) (Gaião & Crispim, 2013).

Os métodos de curtume assumem diferentes designações de acordo com o agente de curtume utilizado, conforme apresentado na Figura I.1.



**Figura I.1** – Principais métodos ou tipos de curtume de peles e respetivos agentes de curtume utilizados.

Muitos dos métodos de curtume não costumam ser utilizados sós, como método de curtume propriamente dito, mas sim combinados com outro método, com o objetivo de completar ou adicionar algumas características especiais às peles e, por isso, designam-se por métodos de curtume combinados ou mistos.

De todos os métodos de curtume citados, os mais utilizados são o curtume mineral, principalmente o curtume ao crómio, e o curtume vegetal orgânico, ou seja, o curtume com extratos ou taninos vegetais (Gaião & Crispim, 2013). Portanto, o principal agente de curtume mineral é o sulfato de crómio trivalente (sal básico), mas também se podem usar os sais de titânio, alumínio, zircónio, etc. conforme já foi mencionado. Com a crescente preocupação ambiental têm vindo a ser desenvolvidos agentes de curtume alternativos ao crómio, baseados noutros minerais e na utilização de agentes de curtume mineral e vegetal em simultâneo (Silva N. , 2009). Os agentes de curtume orgânico (extratos vegetais) e não orgânico (taninos sintéticos e aldeídos) são na sua grande maioria de natureza aniónica e, por isso, são essencialmente similares aos agentes de curtume mineral na sua ação sobre a proteína da pele. Estes agentes são muito utilizados para modificar as propriedades da pele curtida ao crómio.

Os processos químicos do curtume ao crómio e do curtume vegetal são idênticos, diferenciando-se apenas em pormenores de aspeto técnico.

No curtume vegetal, o método mais antigo de curtume, são utilizados diversos tipos de extratos vegetais como agentes de curtume, sendo os mais conhecidos os de mimosa, castanheiro e quebracho. A fixação dos extratos vegetais é efetuada por aumento da temperatura e com tempo. Por isso, este método de curtume é mais demorado, devido à necessidade de elevados tempos de permanência, não acompanhando as atuais exigências dos processos de fabricos modernos. Utilizam-se, por vezes, produtos especiais, chamados agentes de pré-curtume, como aceleradores do processo. Atualmente, o processo de curtume vegetal ainda é utilizado na produção de solas, porque confere à pele elevada dureza e resistência mecânica (Silva N. , 2009).

O curtume mineral ao crómio é, sem dúvida, o mais importante e utilizado, em Portugal estima-se que cerca de 90 % da *pele curtida* produzida seja curtida com sais básicos de crómio. No final do processo de curtume da pele com crómio, a pele apresenta uma coloração azul-esverdeada resultante do crómio III ( $\text{Cr}^{3+}$ ) que tem ligado à sua estrutura, designando-se genericamente por *wet-blue*, que não é mais do que pele curtida com crómio no estado húmido. Este tipo de curtume confere à pele a resistência desejada à putrefação e permite ter uma base (*wet-blue*) com a versatilidade necessária para que no recurtume, tingimento e engorduramento se confira o conjunto de propriedades e características desejadas no produto final ( (Gaião & Crispim, 2013); (Silva N. , 2009)).

Conforme for referido, atualmente o curtume mineral é o mais utilizado, nomeadamente o curtume ao crómio, devido às notáveis características deste agente de curtume. Os sais básicos de crómio são excelentes agentes de curtume, porque o crómio, elemento de transição que forma complexos de coordenação usando as orbitais 3d para acomodar os eletrões extra, forma complexos de natureza básica ou alcalina associando grupos hidroxilo aos seus núcleos (Heidemann, 1993). Há duas características principais da química do crómio que lhe permitem atuar como agente de curtume por excelência (conseguindo conferir à *pele curtida* excelentes características, nomeadamente a resistência às elevadas temperaturas). Em primeiro lugar, os complexos formados são de estabilidade intermédia, e portanto a troca dos ligantes de coordenação ocorre com relativa facilidade. Em segundo lugar, o crómio tem a capacidade de formar complexos polinucleares em que estão envolvidas pontes Cr–O–Cr. Por meio destas unidades polinucleares, as lacunas entre as cadeias do colagénio na estrutura da pele podem ser ultrapassadas ocorrendo o curtume, pois o crómio exhibe uma forte tendência para formar compostos de coordenação com moléculas que contêm grupos carboxilo

(-COOH) e o complexo crómio-colagénio é bastante estável, porque o ligante presente no complexo de crómio é substituído pelo colagénio (Heidemann, 1993).

Há inúmeras maneiras do processo de curtume poder ter lugar, e apesar de inicialmente poder ser formado um composto iónico, parece certo que a ação química principal ocorre por meio de complexos de coordenação ou de ligações covalentes. Também parece certo que os grupos carboxilo livres na estrutura de colagénio são os mais importantes na formação de compostos de coordenação com o crómio, no entanto os grupos amina não poderão ser excluídos. Esta teoria está implícita principalmente pela ação de curtume a vários valores de pH, pois para o crómio a ação de curtume aumenta à medida que o pH aumenta, o que não acontece para outros agentes de curtume quando os grupos -COOH das moléculas de colagénio são protonados (Heidemann, 1993).

Para penetrar na estrutura fibrosa da pele o complexo de coordenação de crómio deve ter o tamanho adequado. Isto pode ser obtido por um baixo pH e uma baixa basicidade do sal de crómio. Após a penetração do complexo de coordenação de crómio na estrutura fibrosa da pele é requerido um elevado pH; o que liberta os grupos carboxilo do colagénio, deixando-os livres para coordenação com os iões de crómio do complexo e ajudar na formação dos complexos polinucleares de crómio-colagénio. Quando a pele começa a ficar curtida, fica mais resistente ao calor e a temperatura pode ser aumentada. Na prática, o curtume requer levar a pele a ser curtida sob condições ácidas, obtendo-se a penetração do complexo de crómio na sua estrutura fibrosa a um pH baixo, e finalmente aquece-se e eleva-se o pH do meio ácido para obter a máxima fixação do crómio.

Os sais de crómio que normalmente se utilizam são à base de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), atendendo à natureza do anião. A associação do anião  $\text{SO}_4^{2-}$  no sal de crómio está envolvida na ponte entre os átomos de crómio. O anião  $\text{SO}_4^{2-}$  tem a maior capacidade para formar esta ponte, conferindo ao sal maior capacidade para curtir a pele.

A basicidade do sal de crómio é outro fator essencial no processo de curtume mineral ao crómio. A basicidade dá uma indicação do número total de valências primárias do átomo de crómio no complexo que estão ocupadas por grupos hidroxilo (-OH) (Gaião & Crispim, 2013) e também permite ter uma noção do tamanho molecular médio do complexo de coordenação do crómio. Se existe um grupo hidroxilo por cada átomo de crómio do complexo a basicidade do sal é de 33,33 %. Contudo, com uma basicidade de aproximadamente 30-40 %, isto é, na gama de pH 3,0-3,4, o tamanho molecular médio do complexo de coordenação do sal de crómio é de cerca de 2-4 núcleos de crómio. Ora, normalmente usam-se sais de crómio com basicidades de 33 %, o que significa que os complexos de coordenação de crómio contêm 3

núcleos de crómio, cada um com uma valência primária ocupada por um grupo hidroxilo. O tamanho deste complexo parece ser ótimo para o curtume da pele, pois assim consegue penetrar na estrutura fibrosa do colagénio e estabelecer as ligações com as fibras de colagénio. Para basicidades mais baixas o tamanho molecular é muito pequeno e os complexos de coordenação de crómio não podem fazer a ponte entre as fibras de colagénio e, para basicidades mais elevadas o tamanho molecular é tal que o complexo não consegue penetrar na estrutura fibrosa do colagénio (Heidemann, 1993).

Ambos os processos de curtume (ao crómio e com extratos vegetais) podem ser complementados com outros produtos químicos, tais como gorduras, resinas, agentes mascarantes e outros, com objetivos técnicos específicos (Gaião & Crispim, 2013). Os sais neutros usados nos processos de curtume também têm um efeito na ação de curtume, mas não é significativa.

Os agentes complexantes e mascarantes têm uma grande importância, pois o tipo de *pele curtida* depende muito dos agentes presentes durante este processo. Estes agentes tendem a diminuir a ação de curtume. Por exemplo, quando se usa o oxalato, o ligante de coordenação de crómio não pode ser substituído pelo colagénio, e assim uma solução que contém mais de duas moléculas de oxalato por uma de crómio não irá curtir a pele. Uma solução de oxalato de sódio irá remover o crómio do crómio usado para curtir a pele. Do ponto de vista prático os agentes complexantes importantes são o sulfato, formiato, acetato, ftalato, sulfito e os ácidos dicarboxílicos. O sulfato tem baixa estabilidade, daí o uso de sulfato de crómio em pó. O formiato é monodentado, sendo amplamente utilizado, pois retarda o curtume apenas o suficiente para dar no acabamento da pele certas qualidades desejadas. O acetato tem um efeito importante na cor, pois quando é usado como agente mascarante ocorrem as ligações simples entre as cadeias, produz-se *pele curtida* plana e suave, o teor de crómio não é muito elevado e tem uma cor azul-verde pálida (adequada para o branqueamento obtendo-se *pele curtida* branca). O ftalato é bidentado (ocupa dois sítios de coordenação nos núcleos do crómio), por isso o uso deste agente mascarante aumenta a absorção de crómio, uma vez que deixa menos locais de coordenação com o substrato de colagénio e há mais ligações dentro das cadeias individuais. Neste caso, produz-se uma *pele curtida* mais completa, não é tão plana, que contém um maior teor de crómio e é de cor verde.

### **I.3.6. Escorrimento mecânico**

O escorrimento mecânico é uma operação mecânica efetuada às peles depois de descarregadas

do *foulon* e após um descanso que permite escorrer parte do banho. As peles são escorridas utilizando uma máquina com feltros e, portanto, passam entre dois feltros rotativos retirando o excesso de água, para o manuseamento mais fácil em todas as operações mecânicas que se seguem (Silva N. , 2009).

### **I.3.7. Divisão e Rebaixamento**

A divisão e o rebaixamento são duas operações mecânicas em que se procede à regularização da espessura da pele, uniformizando-a e deixando-a com a espessura precisa, definida de acordo com os requisitos do artigo final a produzir (Silva N. , 2009).

Na operação de divisão a *pele curtida* é dividida pela espessura em duas partes com recurso a uma lâmina de aço. A parte superior da pele, constituída pela *flor da pele*, cuja espessura se pretende acertar é a zona mais nobre; a outra parte, lado da carne (*carnaz*), poderá ainda ser aproveitada após adequada aparação. Esta operação de divisão também pode ser efetuada com a *pele em tripa* (isto é, realizada após caleiro e descarna mecânica) (Silva N. , 2009).

O rebaixamento não é uma operação de divisão suficientemente precisa. Nesta operação, a parte nobre da pele, a que contém a *flor da pele*, anteriormente dividida que ainda não apresenta uma espessura uniforme, é raspada do lado da carne (*carnaz*) por um rolo de lâminas até se obter a espessura realmente pretendida, o que equivale praticamente à espessura final da pele (Silva N. , 2009).

As peles encontram-se no denominado *estado wet-blue* ou *wet-white* após as operações da **fase de Curtume**, dependendo do tipo de agente de curtume usado.

### **I.4. Fase de Recurtume ou Pós-Curtume**

Nesta fase, as *peles em wet-blue* ou *wet-white*, dependendo do agente de curtume usado, passam por um conjunto de processos que podem ser muito elaborados ou não, dependendo de diversos fatores, tais como o tipo de pele, a sua origem e qualidade, assim como a espessura, o toque, a macieza, a compacidade e o tipo de tingimento, etc. desejados para a *pele acabada*. Os principais processos desta fase são: neutralização, recurtume, tingimento, engorduramento, escorrimento e alisamento mecânico, e a secagem.

### **I.4.1. Neutralização**

A neutralização tem como principais objetivos: eliminar os ácidos fortes residuais do processo de curtume, convertendo-os em sais neutros ou então em ácidos mais fracos, que são menos prejudiciais (podem até ser vantajosos para a pele, porque têm pontos de ebulição mais baixos permitindo a sua eliminação durante a secagem), para prevenir a deterioração da pele durante o processo de secagem; modificar a carga da pele, pois o aumento do pH da pele diminui a sua densidade catiónica e, conseqüentemente, a pele reduz a sua afinidade para com os produtos aniônicos, tais como a maioria dos produtos de recurtume, corantes e gorduras, conseguindo regularizar e favorecer a penetração desses produtos nas operações seguintes; facilitar a penetração dos produtos aniônicos adicionados nas operações posteriores, após o tratamento da pele com produtos sintéticos neutros (sais de ácidos fracos, agentes mascarantes e fracos agentes de curtume) aniônicos, cujo poder de neutralizar os ácidos é fraco (sobem pouco o pH da pele), mas por serem muito mascarantes e aniônicos modificam a carga da pele e do crómio nela fixado (Gaião & Crispim, 2013).

As *peles curtidas* ao crómio apresentam geralmente um valor de pH entre 3,5-4,0 e nesta operação ajusta-se o pH para valores que permitam os tratamentos posteriores, isto é, para valores de pH compreendidos entre 4,5-6,0 (Silva N. , 2009).

Normalmente, a neutralização consiste nas seguintes etapas: lavagens iniciais antecedentes à adição de produtos, para eliminar o crómio dissolvido (não fixado às fibras) e em excesso nos espaços interfibrilares da pele, de modo a evitar que precipite no banho quando se neutraliza acima do pH 4,1-4,2; tratamento com os agentes neutralizantes (produtos apenas neutralizantes (ex.: carbonato e bicarbonato de sódio e de amónio), que proporcionam uma neutralização superficial; produtos neutralizantes e agentes mascarantes (ex.: formiato de sódio e cálcio), que proporcionam uma neutralização mais profunda; produtos neutralizantes e agentes de curtume (ex.: taninos sintéticos auxiliares)), que dependendo da espessura e tipo da pele a neutralizar e do grau de neutralização (pH final de neutralização) pretendido, pode ser feito quase a seco ou em banhos de 100 % a 200 % de água, a uma temperatura de 25° C a 35° C; lavagens posteriores, para eliminar os sais formados durante a neutralização e preparar a pele para as operações seguintes (Gaião & Crispim, 2013).

Os agentes de neutralização mais frequentemente utilizados são o formiato e o bicarbonato de sódio (sais relativamente baratos), que em solução se dissociam formando bases suaves, que têm algum efeito sobre o complexo de crómio.

A operação de neutralização pode durar entre 30 a 120 minutos.

## I.4.2. Recurtume

O recurtume tem como principal objetivo tornar tão uniforme quanto possível as características desejáveis de aparência e manuseamento da pele (Heidemann, 1993). Portanto, modifica as propriedades e o aspeto da pele, em relação ao que teria se fosse somente curtido ao crómio, conferindo-lhe determinadas características (textura, aptidão para lixagem, enchimento, etc.), dependendo dos requisitos do artigo final a que o produto se destina (Silva N. , 2009). Muitas vezes tenta-se que essas modificações ocorram sem provocar alterações fundamentais na estrutura da *pele curtida* ao crómio (Gaião & Crispim, 2013).

O recurtume proporciona uma base para o tingimento e engorduramento, mas normalmente tem início na neutralização (Heidemann, 1993).

A sequência das operações de recurtume é definida pelos requisitos do produto final, que determina que as diferentes operações (neutralização, recurtume, tingimento e engorduramento) poderão ser executadas em sequência variável (Silva N. , 2009). Portanto, os produtos de recurtume poderão ser adicionados nas operações de neutralização, recurtume, tingimento e engorduramento, dependendo dos requisitos de produto final.

Os produtos químicos utilizados são muito diversificados, com finalidades técnicas muito específicas. Os principais tipos de produtos de recurtume são os extratos vegetais, sintéticos de substituição, sintéticos auxiliares ácidos, sintéticos neutros, sintéticos contendo crómio, sintéticos de branco, sintéticos resínicos ou resinas e resinas aniónicas (Gaião & Crispim, 2013). Porém, os mais usuais são os extratos vegetais, os taninos sintéticos, resinas diversas, aldeídos, sais de alumínio, entre outros (Silva N. , 2009).

A duração da operação de recurtume pode variar entre 1 a 4 horas.

## I.4.3. Tingimento

O processo de tingimento da *pele em wet-blue* foi explicado de forma detalhada no **Subcapítulo 2.4.1** (com corantes do tipo ácido) e no **Subcapítulo 4.4.2** (com corantes do tipo reativo).

#### **I.4.4. Engorduramento**

O engorduramento tem como objetivo substituir parcialmente a água que existe entre as fibras de colagénio por gordura (diferente da gordura natural da pele), para que a pele fique macia, evitando que durante a secagem da pele se formem enlaces transversais entre as fibras (Gaião & Crispim, 2013).

No engorduramento, a pele é tratada com óleos e gorduras reativas (gorduras de base animal, vegetal e sintética, que são diferentes da gordura natural da pele) que se ligam à sua estrutura fibrosa e encham o espaço entre as fibras, impedindo que estas se fixem umas às outras, com o fim de lubrificar a *flor* e a estrutura interna da pele, para que a pele ao secar não fique dura, melhorando a sua maleabilidade e flexibilidade, elasticidade e maciez, assim como para lhe dar um determinado toque ao mesmo tempo que lhe confere resistências mecânicas (ao rasgo, à tração e à rotura, etc.) (Silva N. , 2009).

Os produtos de engorduramento utilizados são óleos de pata de boi, lanolinas, óleos de peixe, óleos de mamíferos marinhos, gorduras e óleos vegetais, óleos sintéticos. Atendendo à sua natureza química, estes produtos podem classificar-se em hidrocarbonetos, ésteres e produtos modificados (gorduras catiónicas e gorduras aniónicas). Às vezes os produtos naturais não têm capacidade de fixação suficiente e através de sulfonação, sulfatação ou sulfitação consegue-se modificá-los para que sejam solúveis em água e para que aumentem a sua capacidade de fixação (Gaião & Crispim, 2013). As quantidades dos produtos utilizados (gorduras e óleos) dependem do artigo que se pretende obter, assim como das operações anteriores, do tipo de pele, da sua espessura e do tipo de gorduras utilizadas.

Por norma, estas gorduras precisam de se fixar à pele, o que é feito com adição de ácidos, normalmente o ácido fórmico, num *foulon*, com uma emulsão de água e óleo, a 50° C-60° C, e durante cerca de 30 a 90 minutos (Silva N. , 2009). O pH ideal para o engorduramento situa-se entre os valores de 4,5 a 6,5 (Gaião & Crispim, 2013). Esta operação pode ser precedida de lavagem com 100 % água.

A partir desta fase acabam os processos físico-químicos em meio aquoso, que ocorrem numa máquina tipo tambor rotativo, designada por *foulon* ou fulão.

#### **I.4.5. Repousar, Escorrer e Estirar**

Uma vez que todo o processo de recurtume e tingimento é efetuado em meio aquoso, é necessário proceder à secagem das peles. Portanto, terminados os processos no *foulon*, a que

vulgarmente se chama de fase húmida, as peles devem repousar empilhadas em cavaletes ou em paletes durante algumas horas. Com este repouso pretende-se aumentar a concentração de produtos na pele, através do escorrimento natural da água em excesso, melhorando assim a sua fixação. Este repouso é fundamental para uma boa qualidade da pele (Silva N. , 2009).

As operações de escorrer e de estirar podem ser realizadas numa máquina para o efeito ou podem ser feitas em separado, cada uma numa máquina específica. O que se pretende é retirar o excesso de água à pele (reduzir a sua humidade, espremendo-a), atenuar as rugas e outras irregularidades da pele, alisando o *lado de flor*, preparando-se assim a pele para a secagem (Silva N. , 2009).

#### **I.4.6. Secagem**

Na operação de secagem a água é removida da pele e as suas propriedades químicas são estabilizadas, preparando a pele para a chamada fase seca, na qual são realizados os acabamentos. Através da secagem por vazio, ao ambiente, em estufa, etc., reduz-se a humidade da pele (Silva N. , 2009).

Esta operação varia muito com o tipo de curtume e é extremamente importante. Normalmente, inicia-se com uma pré-secagem em vazio em que, por aquecimento e vácuo, se retira à pele a maior quantidade de água, após a qual se segue a secagem ao ar, sendo as peles penduradas em varas fixas ou móveis. Noutros casos, as peles são introduzidas em túneis de secagem em que, por meio de ventilação e calor, se acelera o processo de secagem. Existem outros tipos de secagem efetuadas com máquinas específicas (Silva N. , 2009).

No caso da *pele curtida* ao crómio, a secagem é realizada em duas fases: primeiro a pele é seca num secador por vácuo a 70° C, durante 2 a 5 minutos; e depois a pele é colocada num túnel de secagem.

No caso da *pele curtida* com agentes de curtume vegetal, a secagem deve ser controlada devido às características deste tipo de curtume. Com estas peles nunca deve ser utilizada a secagem por vácuo, devido às suas condicionantes técnicas, sendo a principal a temperatura de contração da pele (que poderá ser atingida, caso se use a secagem por vácuo) (Gaião & Crispim, 2013).

Após esta fase a pele é normalmente designada por pele em *estado crust* (*pele crust*).

## **I.5. Fase de Acabamento**

Nesta fase a pele é submetida a uma série de operações e tratamentos, fundamentalmente de superfície (como é o caso de revestimento com pigmentos ou corantes ligados a um composto orgânico (acrílico, butadieno ou poliuretano) ou a proteínas médias (caseína)), para eliminar defeitos ainda existentes (como as cicatrizes, os danos causados pelos chifres, etc.), melhorar as suas qualidades naturais e valorizar e melhorar o seu aspecto final (por exemplo, garantir uma cor e textura uniforme), com o fim de tornar a pele mais resistente superficialmente (por exemplo, melhorar a sua capacidade ao desgaste, melhorar a sua resistência ao calor, à água, à luz, à fricção, às flexões, etc.) e conferir-lhe os efeitos pretendidos de acordo com a moda e/ou a sua utilização, como o tato, o brilho ou lustro, a textura, a igualização da cor, entre outros ( (Gaião & Crispim, 2013); (Silva N. , 2009)).

Por exemplo, é nesta operação que a camurça é desbastada de modo a conferir-lhe um acabamento diferenciado e a produzir geralmente uma textura uniforme.

Os principais requisitos para o acabamento são a uniformidade e a reprodutibilidade da cor, o desgaste adequado e as propriedades dos sentidos (textura, maleabilidade ao tato, o toque, etc.). Refere-se em seguida algumas dessas operações: amaciar, pregar, aparação, lixagem, prensar, gravar e revestimento da superfície (por exemplo, pigmentar).

### **I.5.1. Amaciar e Pregar**

Amaciar é uma operação mecânica que tem como objetivo conferir à pele um toque uniformemente mais macio, isto é, mais maleável ao tato já que após a secagem a pele fica rígida e seca, apresentando um toque muito duro. É uma operação de batimento mecânico da pele em máquinas, que consistem num conjunto de pinos que pressionam as peles à medida que estas passam por eles (Gaião & Crispim, 2013).

Pregar consiste em esticar as peles segurando-as com pinças, numa máquina com o mesmo nome. Esta operação aumenta a superfície da pele, dando mais rendimento, já que as peles estão esticadas. Pregar as peles de maior espessura prejudica-as, no que concerne ao tato e quebra de *flor*, por isso aplica-se apenas a artigos específicos (Silva N. , 2009).

## **I.5.2. Aparação**

Esta operação consiste numa ligeira aparação da pele para melhorar o seu aspeto e facilitar algumas das operações mecânicas seguintes.

## **I.5.3. Lixagem**

A lixagem é uma operação realizada por ação mecânica de uma lixa apropriada, que é aplicada sobre o *carnaz* (lado da carne) ou sobre a *flor da pele* (lado do pelo), de forma a conferir um aspeto característico ao artigo em causa ou a preparar a pele para a aplicações posteriores de acabamentos, aumentando a superfície de contato da pele (Gaião & Crispim, 2013). Esta operação também é aplicada para remover e corrigir defeitos superficiais da pele, dando-lhe uma superfície mais uniforme e o menos rugosa possível (Silva N. , 2009).

## **I.5.4. Prensar e Gravar**

Nestas operações coloca-se a pele numa prensa, dotada de uma chapa metálica, sob uma determinada pressão (50 a 200 kgf/cm<sup>2</sup>), temperatura (80° C a 120° C) e tempo de aplicação da pressão (0 a 10 s), adequadas ao efeito pretendido, com conferir à pele certos efeitos superficiais, brilho, gravação, tato, aumento da resistência à fricção, entre outros, etc. ( (Silva N. , 2009); (Gaião & Crispim, 2013)).

A operação prensar é realizada quando a chapa metálica é lisa. Esta operação tem como principais objetivos: aumentar o brilho; aumentar a resistência à fricção e a suavidade ao toque; e, reticular as camadas de base, preparando a superfície para melhor receber as camadas seguintes (por exemplo, revestimentos) (Gaião & Crispim, 2013).

A gravação ocorre quando a chapa metálica tem um determinado padrão. Tem como objetivos moldar a superfície da pele a um padrão decorativo pré-determinado e tapar defeitos naturais da *flor da pele* (Gaião & Crispim, 2013).

## **I.5.5. Revestimento da superfície (Pigmentar)**

Existe uma grande variedade de composições de acabamento (revestimento da superfície), sendo as mais importantes: impregnações, fundo (tintas), fixadores, aprestos e tingimentos.

A aplicação das composições de acabamento (revestimento da superfície) pode ser efetuada de diversas formas, conforme o artigo em causa e o objetivo pretendido. Normalmente, as máquinas para aplicação de composições são: máquinas de cortina, que aplicam soluções de impregnação ou tintas; máquina de rolos, que aplicam soluções de impregnação, tintas, estampagem de soluções coradas e aprestos de tato (óleos e ceras); e, pistolas, que aplicam tingimentos, tintas, aprestos e fixadores (Gaião & Crispim, 2013).

Os produtos químicos aplicados no revestimento da superfície são muito variados, entre os quais: produtos formadores de filmes, como ligantes resínicos e ligantes proteínicos; pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos; corantes; lacas; e, produtos auxiliares (Gaião & Crispim, 2013).

Na fase de acabamento, dependendo das características desejadas para o produto final, pode ainda realizar-se a pintura das peles em cabines de pintura.

No final destas operações a pele encontra-se no estado de *pele acabada* propriamente dito.

### **I.5.6. Seleção, medição e empacotamento**

Nesta etapa as *peles acabadas* são selecionadas, atividade realizada atendendo aos critérios de cada empresa, efetuando-se escolhas de qualidade para cada tipo de artigo consoante as suas qualidades/defeitos.

A comercialização das peles é efetuada por área de superfície do artigo ( $\text{ft}^2$ ), mas em artigos específicos é usado o peso (kg), por isso é necessário proceder à sua medição.

O empacotamento é a etapa final, na qual as peles são agrupadas e embaladas em pacotes para serem comercializadas (Silva N. , 2009).

## ***Apêndice II – Definição dos Parâmetros de Desempenho para Validação do Método Analítico***

---

Neste Apêndice define-se, resumidamente, os parâmetros de desempenho avaliados para proceder à validação do método analítico, que permite quantificar o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em soluções aquosas e nos efluentes líquidos do processo de tingimento da pele em *wet-blue*.

### **II.1. Seletividade e Especificidade**

A seletividade de um método analítico pode ser definida como a capacidade de avaliar, isto é, de identificar e distinguir, de forma inequívoca, a(s) substância(s) em análise na presença de outros componentes que podem interferir com a sua determinação, e que constituem a matriz de uma amostra complexa (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004). Esta característica depende do tipo de compostos a analisar e é essencialmente função do princípio de medida utilizado (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

A seletividade avalia o grau de interferência de componentes como impurezas ou outros que possuam propriedades semelhantes que, porventura, possam estar presentes na matriz da amostra em análise. Portanto, um método analítico seletivo garante que a resposta ou sinal do instrumento de análise é exclusivamente devida à presença da substância de interesse, daí que produz resposta para vários analitos que se podem distinguir entre si.

Se a seletividade de um método analítico não for assegurada, a linearidade, a exatidão e a precisão do método analítico estarão seriamente comprometidas ( (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004); (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003)), por isso a seletividade é o primeiro passo no desenvolvimento e validação de métodos analíticos e deve ser reavaliada continuamente durante a validação e subsequente uso do método (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Pode avaliar-se a seletividade de um método analítico de várias maneiras, nomeadamente: comparando a matriz isenta da substância de interesse com a matriz à qual foi adicionada uma

concentração conhecida desta substância (padrão); usando o método de adição padrão, comparação de amostras que contêm a substância de interesse com amostras às quais se adicionou uma concentração conhecida da substância em análise (padrão), se as duas curvas analíticas obtidas forem paralelas, pode dizer-se que não há interferência da matriz na determinação da substância de interesse e, portanto, o método é seletivo; usando outros métodos e técnicas comprobatórias para analisar a substância de interesse presente numa amostra; ou através da comparação com um padrão externo ou com padrões ou materiais de referência ( (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004); (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003)).

A especificidade, termo muitas vezes utilizado como sinónimo de seletividade, define a capacidade do método analítico em detetar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz da amostra (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003), enquanto a seletividade se refere à capacidade do método analítico identificar a substância de interesse (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003). Para evitar alguma confusão entre esses termos, a IUPAC (“*International Union of Pure and Applied Chemistry*”) sugeriu a utilização somente do termo seletividade. No entanto, geralmente, a especificidade é considerada como 100 % de seletividade (EURACHEM, 1998).

Um método analítico diz-se específico quando permite discriminar o analito relativamente a outras substâncias, que possam eventualmente estar presentes na amostra a analisar, ou seja, quando oferece garantias de que a grandeza medida é devida exclusivamente ao analito (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Portanto, será necessário averiguar as possíveis interferências de outras substâncias eventualmente presentes na amostra, utilizando para o efeito uma amostra com vários componentes. Para avaliar as interferências de outras substâncias poder-se-á realizar um teste de recuperação com o método de adição padrão utilizando algumas amostras, com diferentes matrizes, em que se faz variar a concentração do analito em proporções bem conhecidas ao longo de toda a gama de trabalho. Estas amostras devem ser analisadas em duplicado e em condições de repetibilidade.

Portanto, diz-se que o método analítico é específico se produz uma resposta para uma única substância de interesse e que é seletivo se produz resposta para vários compostos químicos, com uma característica comum (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Considera-se que um método analítico é aplicável (específico e seletivo) quando na prática, após a realização de testes de recuperação com o método de adição padrão, se verificar que os declives das retas (absorvância versus concentração) são semelhantes (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

## II.2. Curvas ou Retas de Calibração

A relação entre o sinal medido (absorvância) e a concentração do analito é expressa por uma equação matemática, designada por curva de calibração. Para definir adequadamente a relação entre a concentração e a resposta (absorvância) é necessário recorrer à preparação de um número mínimo de padrões (6 soluções padrão no mínimo, sem incluir o branco), devendo abranger toda a gama de concentrações esperadas e ter concentrações distribuídas equitativamente pela gama de trabalho. Posteriormente, estes padrões de calibração são medidos num equipamento analítico (no caso, o espectrofotómetro UV-Vis) nas mesmas condições da amostra a analisar (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Com os valores obtidos estabelece-se um gráfico de calibração (sinal do equipamento, isto é, a absorvância, em função da concentração do analito) e determina-se a concentração do analito nas amostras, por interpolação.

Os procedimentos analíticos mais comuns utilizam o modelo linear, através do método dos mínimos quadrados, e neste caso a curva de calibração representa uma função polinomial do primeiro grau, isto é, uma reta, daí a comum designação de reta de calibração. Nesta abordagem, a variável independente ( $x$ ) é a concentração e a variável dependente ( $y$ ) a resposta do espectrofotómetro UV-Vis (absorvância), assumindo que os erros associados aos valores de  $x$  são desprezáveis face aos de  $y$  e pressupondo que os erros têm uma distribuição normal e que existe homogeneidade de variâncias ao longo da reta de calibração (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). A forma algébrica da equação da reta de calibração é dada por:

$$Y = a + b X \qquad \text{Equação II.1}$$

Que neste caso se traduz em:

$$\text{Abs} = a + b \cdot C \qquad \text{Equação II.2}$$

Em que  $a$  representa a ordenada na origem e  $b$  o declive da reta.

O cálculo do coeficiente de correlação ( $r$ ) pode ser usado como um dos parâmetros para avaliar uma calibração analítica (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), e é dado pela **Equação II.3**:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sqrt{\left\{ \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \right\}}}$$

**Equação II.3**

Em que  $\bar{x}$  é a média de valores de  $x$  (concentração dos padrões utilizados) e  $\bar{y}$  é a média dos valores de  $y$  (sinal instrumental, que neste caso é a absorvância).

As retas de calibração, geralmente, devem ter valores de coeficientes de correlação superiores a 0,995 para que a correlação entre a resposta do equipamento (absorvância) e a concentração dos padrões seja o mais forte possível, tal como apresentado na Tabela II.1 (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003). Quanto mais próximo de 1,0 estiver o valor do coeficiente de correlação ( $r$ ) menor é a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor é a incerteza dos coeficientes de regressão estimados, portanto este é um parâmetro que permite uma estimativa da qualidade da reta obtida (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

**Tabela II.1** – Caracterização dos coeficientes de correlação da curva de calibração (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003).

<b>Coefficiente de correlação</b>	<b>Caracterização</b>
$r = 1,0$	Correlação perfeita
$0,91 < r < 0,99$	Correlação fortíssima
$0,61 < r < 0,91$	Correlação forte
$0,31 < r < 0,60$	Correlação média
$0,01 < r < 0,30$	Correlação fraca
$r = \text{zero}$	Correlação nula

Nas retas de calibração obtidas pelo método dos mínimos quadrados demonstra-se que os coeficientes  $a$  (ordenada na origem) e  $b$  (declive) da reta de regressão de  $y$  em  $x$ ,  $Y = a + b X$ , são dados por (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

$$b = \frac{\sum_{i=1}^N [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

**Equação II.4**

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x}$$

**Equação II.5**

sendo:

$x_i$  – valores individuais de concentração;

$y_i$  – valores individuais de sinal instrumental (absorvância)

$\bar{x}$  – média de valores de  $x$  (concentração dos padrões utilizados)

$\bar{y}$  – média de valores de  $y$  (absorvância)

Os coeficientes  $a$  e  $b$  dão uma estimativa da verdadeira função que é limitada pela dispersão inevitável do método. A precisão da estimativa é quantificada pelo desvio padrão residual ( $S_{Y/X}$ ) da reta de regressão ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Oliveira N. S., 2012)):

$$S_{Y/X} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} \quad \text{Equação II.6}$$

Este desvio padrão exprime a dispersão dos valores do sinal instrumental (absorvância) em torno da reta de calibração.

Os desvios padrão do declive  $b$  e da ordenada na origem  $a$ , são dados por ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Oliveira N. S., 2012)):

$$S_b = \frac{S_{Y/X}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação II.7}$$

$$S_a = S_{Y/X} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação II.8}$$

e podem ser usados para calcular os limites de confiança de  $a$  e de  $b$ :

$$a \pm t \cdot S_a \quad \text{e} \quad b \pm t \cdot S_b$$

sendo  $t$  o valor da variável de *Student* para o nível de confiança desejado com  $(N - 2)$  graus de liberdade.

A concentração do analito na amostra ( $x_0$ ) pode ser obtida a partir das equações seguintes:

a) Valor obtido a partir de um sinal instrumental  $y_0$ :  $\bar{x} = \frac{y_0 - a}{b}$

b) Valor médio obtido a partir de uma série de replicados, independentes,  $\bar{y}_0$  sobre uma

mesma amostra:  $\bar{x} = \frac{\bar{y}_0 - a}{b}$

A incerteza do valor interpolado de uma concentração  $x_0$  qualquer, é a combinação da incerteza da determinação do valor medido e a incerteza da estimativa dos coeficientes de regressão. Da propagação dos erros, segue-se que para cada valor de concentração  $x_0$ , existe um intervalo de confiança do verdadeiro valor de  $y_0$ , cujos limites descrevem duas hipérbolas

que envolvem a reta de calibração. Assim, o desvio padrão estimado para uma concentração qualquer  $x_0$  é dado por (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

$$S_{x_0} = \frac{S_{y/x}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{Equação II.9}$$

Sendo  $n$  o número de ensaios independentes (replicados) efetuados para a amostra.

Os limites de confiança de  $x_0$  podem ser calculados pela equação:

$$x_0 \pm t \cdot S_{x_0} \quad \text{Equação II.10}$$

em que  $t$  representa a variável de Student para  $(N - 2)$  graus de liberdade, a determinado nível de confiança.

O desvio padrão do método ( $S_m$ ) é uma característica que permite ao analista verificar a qualidade do seu trabalho (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

$$S_m = \frac{S_{y/x}}{b} \quad \text{Equação II.11}$$

O coeficiente de variação do método,  $CV_m$ , expresso em %, é dado por:

$$CV_m = \frac{S_m}{\bar{x}} \cdot 100 \quad \text{Equação II.12}$$

### II.3. Sensibilidade

A sensibilidade avalia a capacidade de um método (ou equipamento) para distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004), isto é, representa a capacidade do método em distinguir amostras com concentrações de analito próximas. Assim, a sensibilidade é definida como sendo a derivada de primeira ordem da curva de calibração nessa zona de concentração. Do ponto de vista prático, traduz-se no quociente entre o acréscimo do valor lido  $\Delta Y$  e a variação da concentração  $\Delta C$  correspondente àquele acréscimo, dado pela **Equação II.13**:

$$\text{Sensibilidade} = \frac{\Delta Y}{\Delta C} \quad \text{Equação II.13}$$

Se a curva de calibração for definida por um modelo linear, a sensibilidade será constante ao longo de toda a gama de trabalho e igual ao declive dessa reta de calibração (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Se a curva de calibração for

definida por uma função quadrática (polinómio do 2º grau do tipo  $Y = c \cdot X^2 + d \cdot X + e$ ), a sensibilidade será dada por  $Y = 2 \cdot c \cdot X + d$  nesse ponto de concentração.

Em métodos sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito causa grande variação no valor do sinal medido (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003). No entanto, convém salientar que este conceito de sensibilidade (associado à magnitude do sinal), não deve ser confundido com limite de deteção (associado à resolução do sinal) (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

## II.4. Linearidade

A linearidade traduz a capacidade do um método analítico fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em análise, dentro de um intervalo determinado, designado por intervalo linear ( Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004); (EURACHEM, 1998)).

As equações das curvas ou retas de calibração que evidenciam a correlação entre o sinal medido no instrumento de análise e a concentração da substância a ser quantificada, obtidas por regressão linear ( $Y = a + b X$ ), e o respetivo coeficiente de correlação ( $r$ ) permitem estimar a linearidade do método no intervalo de concentrações considerado (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Para avaliar a linearidade do método analítico devem ainda ser realizados o teste de homogeneidade de variâncias, para garantir que a gama de trabalho é adequada e o teste de Mandel, que permite verificar se a função de calibração é ou não linear (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

### II.4.1. Linearidade e Intervalo Linear

A linearidade do método é a capacidade do método analítico gerar resultados diretamente proporcionais à concentração de analito, dentro de um intervalo analítico especificado. Este parâmetro pode ser demonstrado através do estudo estatístico dos parâmetros da reta ( $Y = a + b X$ ): o declive ( $b$ ), a ordenada na origem ( $a$ ) e o coeficiente de correlação ( $r$ ). Assim, o declive deve ter um valor estatisticamente diferente de zero, a ordenada na origem não deverá ser estatisticamente diferente de zero e o coeficiente de correlação da reta de calibração não deve ser significativamente diferente de 1,0 (Bressolle, M., & M., 1996). Se o

coeficiente de correlação ( $r$ ), obtido após o ajuste por regressão linear dos pontos experimentais à reta de calibração, for superior a 0,999 considera-se que existem evidências de linearidade.

Em qualquer técnica ou método, a relação linear simples, descrita pela equação  $Y = a + b X$ , só é válida para um determinado intervalo de concentração da espécie medida. Este intervalo de concentrações, no qual se pode construir uma curva de calibração linear, é designado por intervalo linear e é estabelecido quando se confirma que o método apresenta um grau aceitável de linearidade, exatidão e precisão, para as concentrações compreendidas entre os valores especificados. Portanto, o cálculo dos coeficientes de regressão de uma curva analítica deve ser acompanhado de uma verificação de que todos os pontos usados estão dentro do intervalo linear correspondente (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

De forma a verificar se todos os pontos (absorvância *versus* concentração) utilizados na construção da curva de calibração fazem parte do intervalo linear, constrói-se um gráfico com as respostas (absorvância) a dividir pela correspondente concentração no eixo  $y$  e as respetivas concentrações em escala logarítmica no eixo  $x$ . Traça-se nesse gráfico a linha da mediana dos valores de absorvância/concentração, representados no eixo  $y$ , que é horizontal sobre todo o intervalo linear. São ainda desenhadas outras linhas horizontais paralelas, para 95 % e 105 % da linha mediana do intervalo linear (Oliveira N. S., 2012). Conclui-se que o método analítico é linear até ao ponto onde a resposta relativa (valores de absorvância/concentração) intercepta a linha de 95 % ou 105 % (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004). Neste gráfico, os pontos experimentais que se situem entre as linhas 95 % e 105 % da linha mediana são válidos e fazem parte do intervalo linear, os restantes pontos são eliminados. Caso se eliminem pontos deve voltar-se a determinar a curva de calibração, sem os pontos eliminados, obtendo-se também um novo valor para o coeficiente de correlação (Oliveira N. S., 2012). Os extremos do intervalo linear são definidos pelas concentrações inferior e superior correspondentes aos pontos experimentais situados entre as linhas 95 % e 105 % da linha mediana, que permitem delimitar o intervalo linear.

#### **II.4.2. Teste de Homogeneidade das Variâncias**

Quando se utiliza uma metodologia que envolve o traçado de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade das variâncias (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Recomenda-se o uso da norma ISO 8466-1 para modelos lineares e a norma ISO 8466-2 para modelos polinomiais de 2.º

grau.

De acordo com a norma ISO 8466-1 são recomendados no mínimo dez pontos de calibração, distribuídos de igual modo na gama de concentrações, sendo o primeiro e o último padrão analisados em dez réplicas independentes.

Determinam-se as variâncias associadas ao primeiro e ao último padrão ( $S_{P_1}^2$  e  $S_{P_i}^2$ ) do seguinte modo:

$$S_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{16} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad \text{Equação II.14}$$

sendo:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{16} y_{ij}}{n_i} \quad \text{Equação II.15}$$

onde:

i – o número do padrão (neste trabalho, i vai de 1 a 16);

j – o número de repetições efetuadas para cada padrão.

As variâncias são testadas para examinar se existem diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho efetuando o cálculo do valor teste PG:

a)  $PG = \frac{S_{16}^2}{S_1^2}$  quando  $S_{16}^2 > S_1^2$  **Equação II.16**

b)  $PG = \frac{S_1^2}{S_{16}^2}$  quando  $S_1^2 > S_{16}^2$  **Equação II.17**

c) Posteriormente, compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de *Snedecor/Fisher*, para n-1 graus de liberdade (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

- **Se  $PG \leq F$ :** as diferenças de variâncias não são significativas e a gama de trabalho está bem ajustada.
- **Se  $PG > F$ :** as diferenças de variâncias relativas ao primeiro e ao último padrão são significativas e a gama de trabalho deve ser reduzida até que a diferença entre as variâncias relativas ao primeiro e último padrão permitam obter  $PG \leq F$ .

### II.4.3. Teste de Mandel

A linearidade pode ser avaliada através de um modelo estatístico, de acordo com a norma ISO 8466-1. A partir de um conjunto de pares ordenados, calcula-se a função de calibração linear

(ISO 8466-1) e a função de calibração não linear (ISO 8466-2), assim como os desvios padrão residuais,  $S_{Y/X}$  e  $S_{Y^2}$  (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

A diferença das variâncias ( $DS^2$ ) é calculada pela equação seguinte:

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{Y/X}^2 - (N - 3) \cdot S_{Y^2}^2 \quad \text{Equação II.18}$$

em que N é o número de padrões de calibração.

Calcula-se o valor teste, PG:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{Y^2}^2} \quad \text{Equação II.19}$$

Posteriormente, compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F de *Snedecor/Fisher*, para n-1 graus de liberdade:

- **Se  $PG \leq F$ :** a função de calibração é linear.
- **Se  $PG > F$ :** a função de calibração é não linear.

No caso de  $PG > F$ , deve-se avaliar a possibilidade de reduzir a gama de trabalho.

Outra forma de avaliar a linearidade do método analítico, consistem na representação gráfica da função juntamente com o cálculo e análise do coeficiente de correlação. No entanto, este teste de linearidade deve ser bem interpretado, pois os coeficientes de correlação são bons indicadores de correlação, mas não necessariamente de linearidade (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

A análise da gama de trabalho e da linearidade, tal como descrito anteriormente, deve ser encarada como um estudo que deve ser realizado durante a fase de validação/implementação do método de ensaio, ou sempre que se justifique.

## II.5. Limiares Analíticos do Método Analítico

Apresentam-se de seguida as formas de calcular os limiares analíticos do método, isto é, o limite de deteção (LD) e o limite de quantificação (LQ).

### II.5.1. Limite de Deteção (LD)

O limite de deteção (LD) é a menor concentração de um analito na matriz que pode ser identificada com nível de confiança especificado (EURACHEM, 1998); isto é, corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar (analito) que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato, sob as condições

experimentais estabelecidas.

Contudo, quando se obtém uma leitura inferior ao limite de detecção não significa a ausência do analito a medir. Pode apenas dizer-se que, com uma probabilidade definida, a concentração da substância em causa será inferior a um certo valor, que é o limite de detecção.

Em termos qualitativos, o conceito de limite de detecção corresponde à concentração mínima que é possível distinguir do branco (amostra que contém a mesma matriz mas não contém o analito) (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

Experimentalmente, o limite de detecção pode ser obtido por vários procedimentos, de entre os quais: o método visual, o método da relação sinal-ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004). E, portanto, pode ser determinado através da relação sinal/ruído, pelo desvio padrão da resposta e do coeficiente angular e por processos estatísticos (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003).

Conforme citado no *Guia Relacre 13 – Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química* (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), em termos quantitativos o limite de detecção é obtido por:

a) Caso geral:

$$LD = \bar{x}_0 + K \cdot S_0 \quad \text{Equação II.20}$$

em que:

- $\bar{x}_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos ou padrões vestígio (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- $S_0$  representa o desvio padrão associado a  $\bar{x}_0$ .

Se a lei de probabilidade de  $\bar{x}_0$  é suficientemente conhecida e partindo do princípio que é gaussiana (distribuição normal de erros), então toma-se o valor de  $K \cong 3,3$  para um nível de confiança de 99,7%.

Assim, 
$$LD \cong \bar{x}_0 + 3,3 \cdot S_0 \quad \text{Equação II.21}$$

b) Caso em que o método envolve a utilização de uma calibração linear:

$$LD = \frac{[3,3 \cdot S_{Y/X}]}{b} \quad \text{Equação II.22}$$

em que:

- $S_{Y/X}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração;
- $b$  é o declive da curva de calibração.

## II.5.2. Limite de Quantificação (LQ)

O limite de quantificação (LQ) é definido como a menor concentração medida a partir da qual é possível quantificar o analito, com exatidão e precisão aceitáveis ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003)). Geralmente, na prática é normal corresponder ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Este limite, após ter sido determinado, deve ser testado para averiguar se a exatidão e a precisão conseguidas são satisfatórias. Este teste pode ser realizado através da passagem, em condições de precisão intermédia, de uma série de padrões internos, cuja concentração é próxima ou igual ao limite de quantificação. Segundo as recomendações da IUPAC, o coeficiente de variação (desvio padrão a dividir pela média dos valores encontrados) para estes padrões não deve exceder 10 %.

Quantitativamente o limite de quantificação é determinado por (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

a) Caso geral:

$$LQ = \bar{x}_0 + 10 \cdot S_0 \quad \text{Equação II.23}$$

em que:

- $\bar{x}_0$  é a média aritmética do teor medido de uma série de brancos (entre 10 a 20 ensaios), preparados de forma independente e lidos ao longo de vários dias de trabalho, isto é, reproduzindo o mais possível a situação de rotina;
- $S_0$  representa o desvio padrão associado a  $\bar{x}_0$  :

b) Caso de padrão vestígio em branco fortificado (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

Poder-se-á utilizar para estimar o LQ um conjunto de padrões vestígio ou brancos fortificados, independentes, testados em condições de precisão intermediária e sobre os quais serão feitos estudos de exatidão e de precisão (erro relativo em relação ao padrão vestígio e coeficiente de variação, respetivamente). Adotar-se-á como estimativa do LQ, a concentração utilizada, desde que os parâmetros anteriormente citados revelem níveis aceitáveis (por exemplo: inferiores ou iguais a 10 %).

c) Caso em que o método envolve a utilização de uma calibração linear:

Neste caso ter-se-á:

$$LQ = \frac{[10 \cdot S_{Y/X}]}{b} \quad \text{Equação II.24}$$

em que:

- $S_{Y/X}$  é o desvio padrão residual da curva de calibração;
- $b$  é o declive da curva de calibração.

Este limite é utilizado preferencialmente nos relatórios de ensaio, devendo ser identificado e quantificado de forma clara.

A atualização destes Limites (Detecção e Quantificação) deverá ser efetuada:

- Sempre que ocorram alterações de factores de influência tais como analista, reagentes, equipamento, ambiente, entre outros;
- Sempre que se faz nova curva de calibração e se utilize a alínea c), poderá ser feito um estudo ao longo do tempo e adotar-se como limiares analíticos a média aritmética dos limites de detecção e de quantificação de uma série significativa de curvas de calibração, desde que se observe estabilidade nos valores de limiares obtidos.

Nos casos em que se utiliza, no traçado de uma curva de calibração, escalas não lineares, como é o caso de gráficos semi-logarítmicos, os limiares analíticos deverão ser avaliados de forma diferente e caso a caso.

## **II.6. Intervalo de Medição**

Para qualquer método analítico quantitativo, existe um intervalo de medição de concentrações do analito no qual o método pode ser aplicado, observando os requisitos de precisão, exatidão e linearidade desejados. Este intervalo de medição deve abranger o intervalo de aplicação para o qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, situar-se no centro deste intervalo.

Na literatura são encontradas várias recomendações para a definição do intervalo de medição, nomeadamente: a ANVISA especifica um intervalo compreendido entre 80 % – 120 % da concentração mais esperada da amostra; e, a IUPAC recomenda que os pontos da curva de calibração devem ser igualmente espaçados sobre o intervalo de concentrações de interesse, que deve compreender entre 0 % – 150 % ou 50 % – 150 % da concentração mais esperada da amostra, dependendo de qual destas duas opções for a mais adequada ( (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004); (Oliveira N. S., 2012)).

Geralmente, define-se o intervalo de medição com base nos valores de concentração do analito que se desejam analisar e, depois com base na curva de calibração, determina-se se a relação entre o sinal e a concentração de analito é linear (Brito, Amarante, Polese, & Ribeiro, 2003).

O limite inferior do intervalo de medição, geralmente é o valor do limite de quantificação (LQ). Contudo, quando o valor do LQ é inferior à concentração do primeiro padrão usado para a construção da curva de calibração, o limite inferior do intervalo de medição toma o valor da concentração desse padrão (Oliveira N. S., 2012).

Quando o método envolve o traçado de uma curva de calibração, dentro do intervalo de medição pode existir um intervalo de relação linear entre o sinal do método e a concentração do analito. Essa linearidade pode ser avaliada pelo teste de homogeneidade das variâncias mencionado no **ponto II.4.2** deste **Apêndice** (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). E, neste caso o limite superior do intervalo de medição é, geralmente, o valor do limite superior do intervalo linear.

## II.7. Precisão

A precisão de um método analítico é o parâmetro que pretende avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos sobre uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, obtidos sob condições específicas, em torno de um valor médio (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

Esta dispersão pode ser estimada através da repetibilidade, da reprodutibilidade e da precisão intermédia. A precisão pode ainda ser avaliada através do desvio padrão absoluto ( $\sigma$ ), da variância ( $\sigma^2$ ), do intervalo de confiança da média e da estimativa do desvio padrão relativo (RSD (%)) ou coeficiente de variação (CV (%)) (Oliveira N. S., 2012). No entanto, convém salientar que geralmente a precisão de um método varia com a gama de concentrações.

### II.7.1. Precisão

A precisão é avaliada pelo desvio padrão absoluto ( $\sigma$ ), que é determinado utilizando um número significativo de medições, bastante superior a 20. Contudo, na prática, em validação de métodos analíticos, o número de medições é mais pequeno, daí que o que efetivamente se calcula é a estimativa do desvio padrão absoluto (s) (Ribani, 2004), dado por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{Equação II.25}$$

onde:

$\bar{x}$  – é a média aritmética de um pequeno número de medições;

$x_i$  – é o valor individual de uma medição;

$n$  – é o número de medições.

Contudo, quando se faz um pequeno número de observações, a estimativa do desvio padrão ( $s$ ) não dá, por si mesma, a medida da proximidade em que a média da amostra  $\bar{x}$  pode estar da verdadeira medida. É, no entanto, possível calcular um intervalo de confiança para estimar o intervalo dentro do qual se espera encontrar a média, que é designado por intervalo de confiança da média. Os limites deste intervalo de confiança, conhecidos como limites de confiança (Oliveira N. S., 2012), são dados pela expressão:

$$\bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação II.26}$$

onde:

$t$  – é o valor da variável de *Student* para  $(n - 1)$  graus de liberdade e com o nível de confiança desejado;

$s$  – é a estimativa do desvio padrão absoluto;

$n$  – é o número de medições.

O desvio padrão relativo (RSD (%)) também conhecido como coeficiente de variação (CV (%)), que traduz o desvio padrão associado à média de um conjunto de ensaios independentes (Oliveira N. S., 2012), é calculado através da expressão:

$$\text{RSD (\%)} \text{ ou } \text{CV (\%)} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad \text{Equação II.27}$$

onde  $\bar{x}$  é o valor médio do conjunto de resultados e  $s$  é o desvio padrão associado.

O RSD (%) é um parâmetro estatístico que quantifica a incidência de erros acidentais ou aleatórios num dado resultado analítico. Estes erros ocorrem de acordo com as leis do acaso e são responsáveis pelo aparecimento de uma dispersão de valores isolados em torno do respetivo valor médio.

Geralmente, nos métodos de análise que quantificam grandes quantidades de analito exigem-se valores de RSD (%) de cerca de 1 % a 2 %. No entanto, para os métodos analíticos que determinam quantidades residuais de analito são aceites valores de RSD (%) até cerca de 20 % (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004), dependendo da complexidade da amostra. Contudo, a precisão do método pode ser melhorada se se aumentar o número de réplicas medidas.

## II.7.2. Incerteza Padrão Combinada

A incerteza padrão combinada,  $u_c(y)$ , é usada para expressar a incerteza do resultado de uma medição  $y$ , quando este resultado é obtido por meio de valores de várias outras grandezas, traduzindo assim a propagação de erros das variáveis independentes  $x_i$ . Neste caso, a incerteza padrão combinada  $u_c(y)$  é dada pela equação seguinte (Oliveira N. S., 2012):

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \sigma^2(x_i)} \quad \text{Equação II.28}$$

em que  $\sigma(x_i)$  é a incerteza padrão associada à variável independente  $x_i$ .

As derivadas parciais são calculadas no ponto  $x_i$  e são designadas por coeficientes de sensibilidade, pois descrevem como a estimativa de  $y$  varia com pequenas mudanças nos valores das estimativas das variáveis independentes ( $x_1, x_2, \dots, x_N$ ).

Portanto, a incerteza padrão combinada da concentração dos padrões ou soluções preparadas nos ensaios de validação do método analítico é determinada através da **Equação II.29**:

$$u_c(C_f) = \frac{\sigma_{C_f}}{C_f} = \sqrt{\left( \frac{\sigma_{C_i}}{C_i} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{V_i}}{V_i} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{V_f}}{V_f} \right)^2} \quad \text{Equação II.29}$$

sabendo que:

$$C_f = \frac{C_i \times V_i}{V_f} \quad \text{Equação II.30}$$

onde  $C_i$ ,  $V_i$  e  $C_f$ ,  $V_f$  são as concentrações e volumes iniciais e finais, respectivamente e,  $\sigma_{C_i}$ ,  $\sigma_{V_i}$ ,  $\sigma_{C_f}$  e  $\sigma_{V_f}$  são as incertezas associadas a cada uma destas variáveis.

## II.7.3. Incerteza Expandida

A incerteza expandida ( $U$ ) é obtida multiplicando a incerteza padrão combinada,  $u_c(y)$ , por um fator  $k$  (Oliveira N. S., 2012), conforme a expressão:

$$U = u_c(y) \times k \quad \text{Equação II.31}$$

sendo  $k$  o fator de expansão, cujo valor é escolhido com base no nível de confiança requerido. Em geral,  $k$  é usado com os valores 2 e 3, correspondendo a níveis de confiança de 95 % e de 99 %, respectivamente.

Para calcular a incerteza expandida  $U$  da concentração dos padrões ou soluções preparadas

nos ensaios de validação do método analítico, multiplica-se a respetiva incerteza padrão combinada pelo fator k, de acordo com a **Equação II.32**:

$$U = u_c(C_f) \times k \quad \text{Equação II.32}$$

Portanto, para determinar a incerteza expandida U com 95 % de nível de confiança, k assume o valor 2.

#### II.7.4. Repetibilidade

A repetibilidade exprime a precisão de um método analítico, representando a concordância entre os resultados de medições sucessivas usando o mesmo método efetuadas em condições idênticas (condições de repetibilidade), isto é, refere-se a ensaios efetuados sobre uma mesma amostra, em condições tão estáveis quanto possível, tais como: mesmo laboratório; mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo equipamento, usado sob as mesmas condições; mesmo tipo de reagentes; e, em curtos intervalos de tempo ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004)).

A repetibilidade pode ser quantitativamente expressa em termos da dispersão dos resultados experimentais e pode ser determinada através de um ensaio interlaboratorial ou a partir de ensaios intralaboratoriais (no próprio laboratório), com base na análise de padrões, materiais de referência ou adição ao branco em várias concentrações do intervalo de medição.

Portanto, para determinar a repetibilidade de um método analítico efetuam-se, no mínimo, seis medições a uma concentração similar ao valor esperado ou três vezes três determinações, isto é, três medições sobre três padrões (zona mínima, zona média e zona máxima), de modo a abranger todo o intervalo de medição, em condições de repetibilidade (Oliveira N. S., 2012). Utilizando o procedimento três vezes três determinações é necessário preparar nove padrões, três para cada valor de concentração.

Com os resultados obtidos determina-se a estimativa do desvio padrão (s), utilizada para calcular a estimativa do desvio padrão relativo (RSD (%)), parâmetro estatístico usado na avaliação da repetibilidade do método analítico.

Determina-se o coeficiente de variação (CV (%)) da Trombeta de *Horwitz* (Oliveira N. S., 2012), através da expressão:

$$CV (\%) = 2^{(1 - 0,5 \cdot \log C)} \quad \text{Equação II.33}$$

onde C é a fração mássica de analito expressa sob a forma de uma potência de base 10 (para 1 mg.g<sup>-1</sup> o C = 10<sup>-3</sup> g.g<sup>-1</sup>).

Posteriormente, calcula-se  $1/2$  e  $2/3$  do CV (%) da Trombeta de *Horwitz*, valores limite usados na comparação com o RSD (%) de repetibilidade obtido a partir dos resultados experimentais.

Quando o valor de RSD (%) da repetibilidade se situar entre  $1/2$  e  $2/3$  do CV (%) da Trombeta de *Horwitz* ou for inferior a  $1/2$  do CV (%) da Trombeta de *Horwitz* e não for superior ao CV (%) da reprodutibilidade, o método analítico está conforme e apresenta repetibilidade (Oliveira N. S., 2012).

Caso o estudo de repetibilidade seja satisfatório deve efetuar-se o estudo da precisão intermédia.

### **II.7.5. Precisão Intermédia**

A precisão intermédia refere-se à precisão avaliada, sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório ou em laboratórios diferentes, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como: diferentes analistas; diferentes equipamentos; diferentes épocas; com ou sem verificação da calibração ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Oliveira N. S., 2012)). Esta precisão indica o efeito das variações dentro do laboratório e, por isso, é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados num laboratório, daí ser a mais aconselhável a determinar. A validação da precisão intermédia tem como objetivo verificar que no mesmo laboratório o método analítico permite obter os mesmos resultados (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Na determinação da precisão intermédia de um método, efetuam-se  $n$  medições em replicado, duplicado, ou em ensaio único, sobre a amostra, nas condições experimentais pré-definidas, pois existem vários métodos para estudar este tipo de precisão (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Quando aplicável, este procedimento é repetido sobre outras amostras, abrangendo outras gamas de concentração.

Geralmente, o valor da precisão intermédia depende da gama de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos resultados aberrantes. Por isso, é útil a visualização gráfica desses resultados para melhor identificar os valores aberrantes.

Dependendo do método analítico e do tipo de aplicação do estudo da precisão intermédia, existem vários métodos para determinação o seu valor, nomeadamente através da expressão

(Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

$$S_{i(\ )} = \sqrt{\frac{1}{t(n-1)} \sum_{j=1}^t \sum_{k=1}^n (y_{jk} - \bar{y}_j)^2} \quad \text{Equação II.34}$$

sendo:

$S_{i(\ )}$  – desvio padrão de precisão intermédia (onde os símbolos relativos às condições intermédias de precisão podem aparecer entre parêntesis, como por exemplo  $S_{i(T.O.)}$  significa tempo e operadores diferentes);

$t$  – número de amostras ensaiadas (não confundir com  $t$  de *Student*);

$n$  – número de ensaios efetuados por amostra;

$j$  – número da amostra (que vai de 1 a  $t$  amostras);

$k$  – número do resultado obtido para a amostra  $j$  (que vai de 1 a  $n$ );

$y_{jk}$  – resultado individual ( $k$ ) para a amostra  $j$  de 1 a  $t$ ;

$\bar{y}_j$  – representa a média aritmética dos resultados da amostra  $j$  de 1 a  $t$ .

Neste caso, o cálculo da precisão intermédia é feito através da recolha de  $t$  valores de  $n$  ensaios de amostras ou padrões. A precisão intermédia, tal como mostra a expressão de cálculo, é baseada na dispersão entre ensaios. É recomendado que o valor de “ $t(n-1)$ ” seja, pelo menos, igual a 15 (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

Quando  $n = 2$ , a Equação II.34 toma a forma:

$$S_{i(\ )} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot t} \cdot \sum_{j=1}^t (y_{j1} - y_{j2})^2} \quad \text{Equação II.35}$$

sendo:

$y_{j1}$  – primeiro resultado obtido para a amostra  $j$ ;

$y_{j2}$  – segundo resultado obtido para a amostra  $j$ .

Um método simplificado para estimar a precisão intermédia baseia-se na execução de  $n$  medições ( $n \geq 15$ ), em condições pré-definidas, sobre: uma mesma amostra; amostras supostamente idênticas; e/ou, padrões .

A estimativa da precisão intermédia  $S_{i(\ )}$ , neste caso, é dada pela expressão:

$$S_{i(\ )} = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \cdot \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad \text{Equação II.36}$$

em que  $S_{i(\ )}$  é o desvio padrão de precisão intermédia relativo a essa gama e onde os símbolos relativos às condições intermédias de precisão podem aparecer entre parêntesis, como por exemplo em  $S_{i(T,O)}$  onde T. significa tempo e O. significa operadores diferentes.

sendo:

n – número de amostras/padrões;

$y_k$  – resultado individual obtido;

$\bar{y}$  – representa a média aritmética dos resultados individuais obtidos.

## II.8. Estabilidade da Solução

Para garantir que o método analítico gera resultados confiáveis e reprodutíveis, é necessário verificar se as amostras, os padrões e os reagentes usados são estáveis por um período razoável (a definição de período razoável depende da necessidade, pode ser por exemplo um dia, uma semana, um mês, etc.).

A estabilidade dos padrões e amostras é relevante em termos de temperatura e de tempo. Se a solução não é estável à temperatura ambiente, pode aumentar-se a sua estabilidade diminuindo a temperatura. Contudo, é desejável que as soluções sejam estáveis no tempo, nomeadamente ao longo de vários dias ou meses. Em alguns casos é necessário preparar soluções cada vez que se realizam as análises (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Na validação de um método analítico avalia-se a estabilidade dos padrões e amostras para se ter a noção do seu tempo de armazenamento e da necessidade ou não de reduzir a sua temperatura de conservação, de modo a que estas soluções não sofram alterações antes de serem usadas nos ensaios analíticos.

A avaliação da estabilidade dos padrões, amostras e reagentes pode ser efetuada, por exemplo, através da realização de vários ensaios com os mesmos padrões, amostras e reagentes ao longo de um período de tempo definido como aceitável (por exemplo, 1 dia, 5 dias, 10 dias, 15 dias ou mais), conservando-os à temperatura ambiente ou a outras temperaturas, caso se verifique ser imprescindível. Os padrões e amostras dizem-se estáveis, no tempo e temperaturas estipuladas, quando se constata que não ocorrem variações significativas dos resultados experimentais obtidos.

## II.9. Robustez

A robustez de um método analítico mede a sensibilidade que este tem para resistir a pequenas variações durante a sua execução (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Este parâmetro deve ser investigado na etapa de desenvolvimento do método. Os testes de robustez avaliam essencialmente a alteração a parâmetros identificados à partida como críticos para o método. Deste modo, se o teste de robustez for bem conduzido, permite evidenciar as etapas do método em que o rigor é crítico e aquelas em que poderá haver alguma tolerância.

Um método analítico diz-se robusto se se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando este está a ser executado ( (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000); (Oliveira N. S., 2012)).

Para determinar a robustez de um método analítico pode-se utilizar o teste de YOUNDEN. É um teste simples, que permite, para além de, avaliar a robustez do método, descrever a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência (por excesso ou por defeito) de cada uma dessas variações (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000). Convém salientar que quanto maior for a robustez de um método, maior será a confiança desse relativamente à sua precisão (Ribani, Bottoli, Collins, Jardim, & Melo, 2004).

Este teste consiste na realização de um determinado número de ensaios sobre uma amostra (normalmente até oito, pois acima deste número a análise da robustez torna-se difícil), executados segundo um plano de controlo de fatores (até um máximo de sete), suscetíveis de influenciarem o método. Estes ensaios devem ser realizados em replicados, para não se fazerem interpretações erradas. Os parâmetros cujos efeitos de flutuação se pretendem quantificar através dos resultados destes ensaios designam-se por fatores de estudo. Assim, é avaliado o efeito de cada fator em estudo, através da análise dos resultados experimentais.

A preparação do teste de YOUNDEN (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000) é realizada de acordo com o procedimento seguinte:

- a) Analisar de forma pormenorizada as prescrições do método analítico e a experiência pessoal e histórica, para seleccionar sete fatores (A, B, C, D, ..., G) ou três fatores de interesse (A, B, C), independentes entre si e suscetíveis de influenciarem os resultados finais das determinações.

- b) Fixar os valores nominal e alternativo para a quantificação dos desvios dos fatores em relação aos valores prescritos. Representa-se normalmente o valor nominal por “1” e o valor alternativo por “-1”.
- c) Fixar as condições de realização da série de ensaios, tais como: procedimentos de ensaio; e, registos de resultados.
- d) Elaborar um quadro típico para o plano de ensaios (conforme a Tabela II.2).
- e) Tratar os resultados experimentais obtidos, nas condições de aplicação do teste e calcular os efeitos através das expressões seguintes:

$$R_i = \frac{\sum Re_i(1) - \sum Re_i(-1)}{\sum Re_i(1)} \quad \text{Equação II.37}$$

ou

$$R_i = \frac{\sum Re_i(1) - \sum Re_i(-1)}{Z} \quad \text{Equação II.38}$$

em que:

$RE_i$  – resultado experimental obtido pela combinação do ensaio  $i$ ;

A, B, C, ..., G – fatores em análise (valor nominal/valor alternativo);

$R_i$  (A, ..., G) – efeitos de cada fator ( $i$ );

Z – corresponde a metade do número de ensaios (para o caso de sete fatores e oito ensaio,  $Z = 4$ ).

Resolve-se o sistema de equações lineares para cada fator/nível, atendendo ao número de fatores de interesse e de ensaios realizados, de forma a calcular os valores de  $R_i$ .

f) Ordenar os valores de efeito obtidos.

g) Criticar os valores obtidos.

h) Controlar de forma mais rigorosa os fatores de maior influência.

**Tabela II.2** – Planificação dos ensaios de robustez de acordo com o Teste de YOUNDEN (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

Ensaio	Temperatura	pH	Luz
1.º Ensaio	1	1	1
2.º Ensaio	-1	-1	1
3.º Ensaio	1	-1	-1
4.º Ensaio	-1	1	-1

É importante lembrar que o teste de YOUNG assenta nos seguintes pressupostos (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000):

- um elevado conhecimento do método em estudo e de todos os fatores que potencialmente o podem influenciar, os quais devem ser os escolhidos nesta análise;
- não entrar em linha de conta com a variabilidade associada ao método de ensaio em estudo;
- o laboratório deverá garantir que todos os fatores, que não foram objeto de estudo, se mantêm constantes.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# **Apêndice III – Metodologia Experimental para Validação do Método Analítico**

---

Neste Apêndice descreve-se a metodologia experimental que foi realizada para desenvolver e validar o método analítico, que permite quantificar o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em soluções aquosas e nos efluentes do processo de tingimento da pele em *wet-blue*.

## **III.1 Reagentes**

O corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* foi fornecido pela empresa INDINOR S.A. (Porto). Porém, não foi facultada a sua fórmula química ou composição (presença ou não de impurezas).

Utilizou-se água ultrapura, ácido fórmico (85 %), ácido clorídrico (1,0 N e 0,10 N) e hidróxido de sódio (1,0 N e 0,10 N).

## **III.2 Equipamentos**

Os espectros nas regiões do ultravioleta e do visível, assim como a leitura dos valores da absorvância foram obtidos num Espectrofotómetro UV-Vis, modelo *Thermo Electron Corporation Evolution 300 & 600*, que mede no intervalo de comprimentos de onda 190 nm a 900 nm.

A massa de corante foi determinada numa balança analítica, modelo *Mettler AT 200*, de quantidade máxima 205 g.

Os valores de pH foram obtidos com um medidor de pH, modelo *ORION EA 940*.

A água ultrapura foi obtida através de um sistema de purificação da água, modelo *Purelab ultra ELGA*.

## **III.3 Preparação das soluções**

Preparou-se uma solução padrão-mãe de concentração  $6,00 \text{ g.dm}^{-3}$  de corante reativo

INDACID BLUE NAVY HER por dissolução de 6,001 g de corante em 1,0 dm<sup>3</sup> de água ultrapura. Posteriormente, foram preparadas soluções padrão de corante por diluição de 10,0 cm<sup>3</sup> da solução padrão-mãe num balão volumétrico de 1,0 dm<sup>3</sup> (C = 0,060 g.dm<sup>-3</sup>).

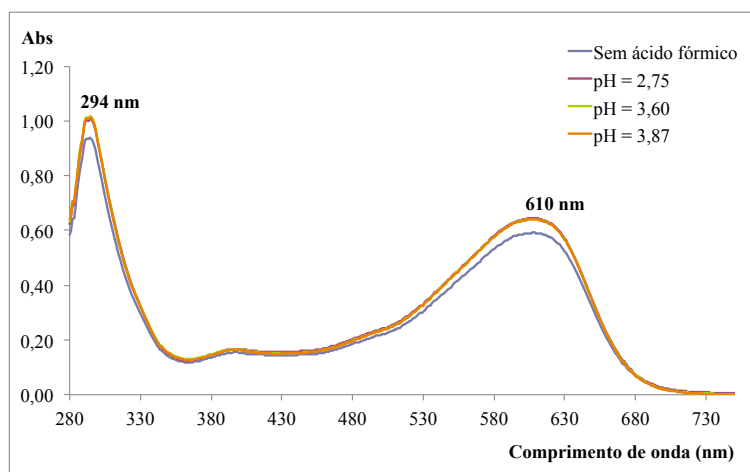
Como o pH é um parâmetro que pode influenciar o comportamento do corante em solução, foram ainda preparadas outras três soluções padrão e o seu pH foi ajustado com ácido fórmico 85 % diluído (1:100), a 20° C, de acordo com a Tabela III.1.

**Tabela III.1** – Soluções padrão e respectivos valores de pH.

Solução padrão (0,060 g.dm <sup>-3</sup> )	pH
1	5,50 <sup>2</sup>
2	2,75
3	3,60
4	3,87

### III.4 Medições no Espectrofotômetro UV-Vis

A Figura III.1 mostra o varrimento espectral de quatro soluções padrão com diferentes valores de pH efetuado com o Espectrofotômetro UV-Vis na faixa de absorção de 280 nm a 750 nm. Nesta figura é possível identificar e verificar que, nessas quatro soluções de corante, os dois comprimentos de onda que exibem os valores máximos de absorvância são 294 nm e 610 nm.



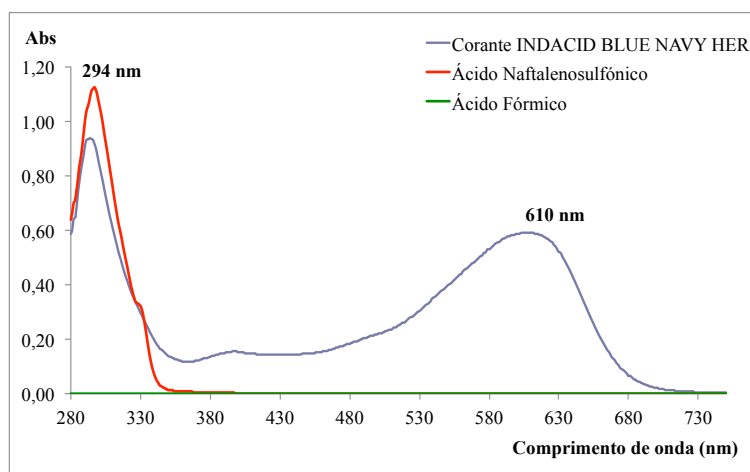
**Figura III.1** – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm de quatro soluções padrão com diferentes valores de pH<sup>3</sup>.

No processo de tingimento da pele em *wet-blue*, para além de água e corante, é comum usar-se um agente dispersante à base de ácido naftalenosulfônico, para melhorar a difusão do

<sup>2</sup> Solução padrão sem ajuste de pH com ácido fórmico.

<sup>3</sup> O pH de três dessas soluções padrão foi ajustado com ácido fórmico 85 % diluído 1:100.

corante para o interior da estrutura fibrosa da pele e o ácido fórmico, para fixar o corante na pele. Para verificar se estas substâncias, quando presentes nos efluentes de tingimento da pele em *wet-blue*, absorvem nos comprimentos de onda 294 nm e/ou 610 nm interferindo com a quantificação do corante, fez-se o varrimento espectral das suas soluções com o Espectrofotômetro UV-Vis na faixa de absorção de 280 nm a 750 nm, como mostra a Figura III.2.

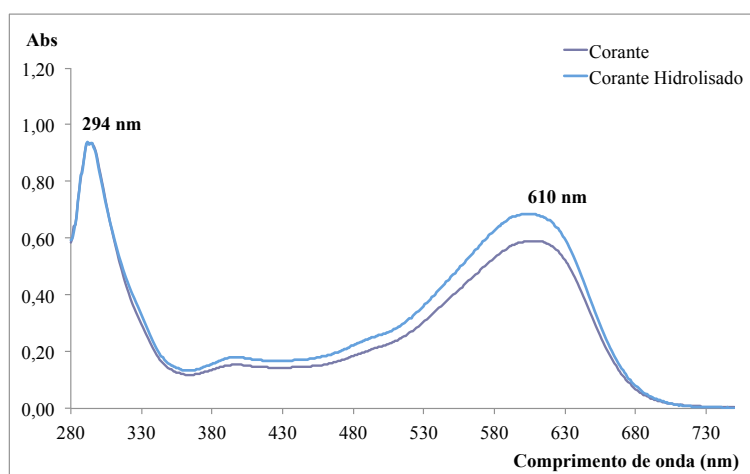


**Figura III.2** – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm da **solução padrão 1** (Tabela III.1), da solução aquosa de dispersante (ácido naftalenosulfônico) e da solução aquosa de ácido fórmico.

Examinando a Figura III.2 é possível identificar um comprimento de onda de máxima absorvância a 294 nm para a solução aquosa de ácido naftalenosulfônico. O comprimento de onda de máxima absorvância do ácido naftalenosulfônico coincide com um dos comprimentos de onda de máxima absorvância do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*. Concluiu-se, portanto, que não é viável usar o comprimento de onda 294 nm para identificar e quantificar o corante presente nos efluentes de tingimento, porque existe outra substância nesses efluentes que também apresenta máxima absorvância a 294 nm e, portanto, que também será quantificada se esse comprimento de onda for usado. Deste modo, para identificar e quantificar o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em soluções aquosas e nos efluentes de tingimento da pele em *wet-blue* usam-se as leituras dos valores de absorvância efetuadas no comprimento de onda 610 nm.

Foi referido na literatura científica que os corantes reativos presentes nos efluentes de tingimento têxtil estão hidrolisados (Morais, Freitas, Gonçalves, Vasconcelos, & Beça, 1999). Ora, a hidrólise destes corantes deve-se ao fato do tingimento têxtil ocorrer em meio alcalino (pH entre 9 a 10), com adição de NaOH, e a temperaturas elevadas (superiores a 60° C, por vezes a 90° C). A hidrólise do corante inativa os seus grupos reativos, substituindo-os pelo grupo hidróxido (-OH) (Karcher, Kornmuller, & Jekel, 2002). Por isso, é possível encontrar

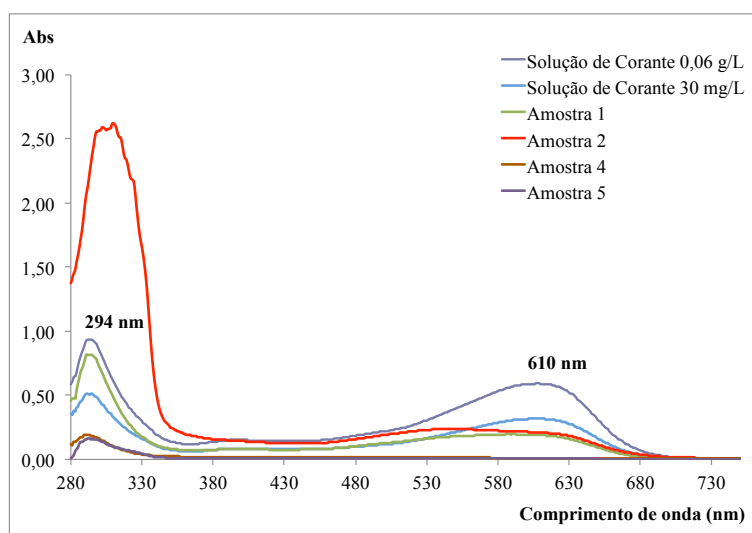
grandes quantidades de corantes reativos nos efluentes do processo de tingimento têxtil. Contudo, o tingimento da pele em *wet-blue*, por questões técnicas, é realizado em meio ácido (pH entre 3,5 a 3,8), com adição de HCOOH, e a temperaturas mais baixas (cerca de 30° C). Mesmo assim, foi preparada uma solução padrão de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* hidrolisado com uma concentração de 0,060 g.dm<sup>-3</sup>, de modo a verificar se exibe os mesmos comprimentos de onda de máxima absorvância da **solução padrão 1** (294 nm e 610 nm). Essa solução padrão de corante hidrolisado foi preparada da seguinte forma: dissolveu-se 0,060 g de corante em água ultrapura e ferveu-se a solução durante 20 minutos; adicionou-se 1,948 g de NaOH sólido e deixou-se ferver por mais 20 minutos; posteriormente, após arrefecimento, neutralizou-se a solução com HCl (0,10 N) e perpez-se o seu volume até 1,0 dm<sup>3</sup>. A Figura III.3 mostra o varrimento espectral da **solução padrão 1** (Tabela III.1) e da solução padrão de corante hidrolisado, efetuado com o Espectrofotômetro UV-Vis na faixa de absorção de 280 nm a 750 nm. Ao analisar a Figura III.3 constatou-se que os comprimentos de onda que exibem os valores máximos de absorvância continuam a ser os mesmos na solução de corante hidrolisado. Observam-se pequenas diferenças nos valores de absorvância dessas duas soluções, lidos a 610 nm, mas foram consideradas não significativas porque os efluentes a analisar resultam do tingimento da pele em *wet-blue* (que é realizado em diferentes condições, isto é, em meio ácido e a temperaturas mais baixas).



**Figura III.3** – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm da **solução padrão 1** (Tabela III.1) e da solução padrão de corante hidrolisado.

Este método analítico, conforme referido, será usado para quantificar a concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente nas amostras de efluentes reais do processo de tingimento da pele em *wet-blue*. Portanto, para confirmar se as amostras de efluentes reais apresentam 294 nm e 610 nm como comprimentos de onda com valores máximos de absorvância à semelhança da solução padrão de corante reativo *INDACID BLUE*

*NAVY HER* que será usada para validar o método analítico, fez-se o varrimento espectral da **solução padrão 1** (Tabela III.1), da solução de corante com uma concentração de  $30 \text{ mg.dm}^{-3}$  e de quatro amostras de efluentes reais com o Espectrofotômetro UV-Vis na faixa de absorção de 280 nm a 750 nm (Figura III.4). Observando a Figura III.4, constatou-se que os comprimentos de onda que exibem os valores máximos de absorvância continuam a ser os mesmos. Todavia, a amostra à qual foi adicionado o dispersante (ácido naftalenosulfônico) durante o processo de tingimento (**amostra 2**) exibe um valor de absorvância muito elevado no comprimento de onda 294 nm, comparativamente com as outras amostras e com a **solução padrão 1**. Por este motivo, conforme referido, as leituras de absorvância neste comprimento de onda não foram usadas na validação do método analítico, uma vez que para além de quantificar o corante também quantificam o ácido naftalenosulfônico que possa estar presente nas amostras.



**Figura III.4** – Varrimento espectral na faixa de absorção 280 nm a 750 nm da **solução padrão 1** (Tabela III.1) e de quatro amostras de efluentes reais de tingimento da pele em *wet-blue*.

### III.5 Planeamento e descrição dos ensaios realizados para Validação do Método Analítico

Conforme foi referido no **Capítulo 5**, para validar um método analítico é necessário realizar vários ensaios, planificados de acordo com os critérios estabelecidos nas Guias Oficiais (USP, ICH, FDA, EUROCHEM, USEPA), de forma a obter resultados que conduzam à determinação dos parâmetros de validação do método.

### III.5.1 Curva ou Reta de Calibração

A curva ou reta de calibração foi construída após a leitura dos valores de absorvância de dezasseis padrões, preparados a partir da **solução padrão 1** (referida na Tabela III.1), com concentrações igualmente espaçadas no intervalo de 3,00 a 48,00 mg.dm<sup>-3</sup> de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* (de acordo com a Tabela III.2), no comprimento de onda 610 nm.

Tabela III.2 – Preparação dos padrões para determinar a reta de calibração.

Padrão	Volume de solução padrão num balão volumétrico de 100,0 cm <sup>3</sup> (cm <sup>3</sup> )	Concentração do padrão (mg.dm <sup>-3</sup> )
P1	5,0	3,00
P2	10,0	6,00
P3	15,0	9,00
P4	20,0	12,00
P5	25,0	15,00
P6	30,0	18,00
P7	35,0	21,00
P8	40,0	24,00
P9	45,0	27,00
P10	50,0	30,00
P11	55,0	33,00
P12	60,0	36,00
P13	65,0	39,00
P14	70,0	42,00
P15	75,0	45,00
P16	80,0	48,00

### III.5.2 Seletividade e Especificidade

O estudo da seletividade e da especificidade do método analítico foi efetuado recorrendo ao método de adição padrão. O método de adição padrão foi realizado sobre duas amostras de efluentes distintas. A **amostra 1** resultou da etapa de tingimento na qual se usou água, corante *INDACID BLUE NAVY HER* e ácido fórmico. A **amostra 2** resultou da etapa de tingimento na qual se usou água, corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*, dispersante (ácido naftalenosulfónico) e ácido fórmico.

Para a **amostra 1**, o método de adição padrão foi executado da seguinte forma: preparou-se 1,0 dm<sup>3</sup> de solução padrão; num balão volumétrico de 100,0 cm<sup>3</sup> colocou-se 5,0 cm<sup>3</sup> de **amostra 1** e perpez-se o seu volume até 100,0 cm<sup>3</sup> com água ultrapura; em dezassete balões

volumétricos de 100,0 cm<sup>3</sup> colocou-se 5,0 cm<sup>3</sup> de **amostra 1**, depois em cada um destes balões volumétricos foi adicionado um volume conhecido de solução padrão, conforme Tabela III.2 e fez-se o seu volume até 100,0 cm<sup>3</sup> com água ultrapura; e, procedeu-se à leitura dos valores de absorvância de cada uma destas soluções no comprimento de onda 610 nm.

O método de adição padrão foi realizado de forma semelhante para a **amostra 2**, mas usou-se 1,0 cm<sup>3</sup> de **amostra 2** em vez de 5,0 cm<sup>3</sup> de amostra.

### III.5.3 Linearidade e Intervalo Linear

Para estudar a linearidade do método analítico com o teste de homogeneidade das variâncias (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000) foram preparadas dez soluções do padrão **P1** e dez soluções do padrão **P16**. De seguida, leu-se os valores de absorvância destas vinte soluções padrão no comprimento de onda 610 nm.

O estudo da linearidade com o Teste de Mandel (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000) foi realizado com os valores de absorvância lidos para os dezasseis padrões, preparados a partir da **solução padrão 1** da Tabela III.1 de acordo com a Tabela III.2.

### III.5.4 Precisão: Repetibilidade

O estudo da repetibilidade do método foi efetuado de duas formas. Num primeiro estudo (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), preparou-se sete vezes os dezasseis padrões e após a preparação de cada série de dezasseis padrões leu-se os valores de absorvância desses padrões no comprimento de onda 610 nm e construiu-se as respetivas retas de calibração. Num outro estudo, preparou-se três padrões **P1**, três padrões **P9** e três padrões **P16**, e procedeu-se à leitura dos respetivos valores de absorvância no comprimento de onda 610 nm.

### III.5.5 Precisão: Precisão Intermédia

No estudo da precisão intermédia, dois analistas diferentes, **LS** e **DD**, prepararam os dezasseis padrões e efetuaram a leitura dos valores de absorvância, com os quais construíram as respetivas curvas de calibração. Posteriormente, cada analista preparou padrões **P6** e fez a

respetiva leitura dos valores de absorvância no comprimento de onda 610 nm ao longo de quinze dias, tendo sido preparados vinte padrões **P6** e obtidos vinte valores de absorvância (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

### III.5.6 Estabilidade da Solução

Para estudar a estabilidade da solução de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* leu-se os valores da absorvância, no comprimento de onda 610 nm, dos dezasseis padrões usados para construir a primeira reta de calibração (Figura IV.1), em seis dias diferentes e ao longo de dezasseis dias. Estas soluções foram mantidas à temperatura ambiente, entre 20° C a 25° C, controlada por um sistema de climatização pois o laboratório é acreditado.

### III.5.7 Robustez

Os ensaios de robustez foram realizados de acordo com o teste de YOUNG. Escolheu-se três fatores de estudo de maior interesse que poderão influenciar o método, isto é, a temperatura, o pH e a luz. Os ensaios de robustez foram planificados de acordo a Tabela II.2.

A realização dos ensaios de robustez consistiu na preparação de 1,0 dm<sup>3</sup> do padrão **P9**, seguida da preparação de um conjunto de quatro ensaios em balões volumétricos de 100,0 cm<sup>3</sup> de acordo com a Tabela II.2 e a Tabela III.3, procedendo-se ao ajuste do pH dos 2.º e 3.º ensaios com HCl (1 N).

**Tabela III.3** – Valores dos fatores de estudo em cada ensaio de robustez do primeiro conjunto de ensaios.

Ensaio	T (° C) (24 h)	pH	Luz
1.º	22,0	5,90	UV e Visível (0 h)
2.º	41,5	3,55	UV e Visível (0 h)
3.º	22,0	3,55	UV e Visível (48 h)
4.º	41,5	5,90	UV e Visível (48 h)

Atendendo às variações efetuadas em cada um dos três fatores de estudo e aos resultados obtidos com o primeiro conjunto de quatro ensaios de robustez, surgiu a necessidade de se preparar outro conjunto de quatro ensaios conforme apresentado na Tabela III.4, procedendo-se ao ajuste do pH dos 6.º e 7.º ensaios com HCl (1 N).

**Tabela III.4** – Valores dos fatores de estudo em cada ensaio de robustez do segundo conjunto de ensaios.

<b>Ensaio</b>	<b>T (° C) (24 h)</b>	<b>pH</b>	<b>Luz</b>
<b>5.º</b>	22,0	5,00	UV e Visível (0 h)
<b>6.º</b>	41,5	4,22	UV e Visível (0 h)
<b>7.º</b>	22,0	4,22	UV e Visível (48 h)
<b>8.º</b>	41,5	5,00	UV e Visível (48 h)

### **III.6 Quantificação da concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente nas amostras de efluentes reais do processo de tingimento da pele em *wet-blue*.**

Este método analítico foi, posteriormente, usado para quantificar a concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em cinco amostras reais, resultantes do processo de tingimento de peles em *wet-blue* com diferentes formulações *Foulon*.

Primeiro centrifugou-se as amostras dos efluentes reais e depois com a respectiva parte sobrenadante efetuou-se a leitura dos correspondentes valores de absorvância no comprimento de onda 610 nm.

A concentração de corante nessas amostras foi, posteriormente, calculada através da equação da curva de calibração, construída conforme descrito no **ponto III.5.1 do Apêndice III**.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# **Apêndice IV – Apresentação e Discussão dos Resultados dos Ensaios para Validação do Método Analítico**

---

Neste Apêndice são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais, assim como os cálculos dos parâmetros de desempenho para a validação do método analítico, que permite quantificar o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em soluções aquosas e nos efluentes do processo de tingimento da pele em *wet-blue*.

## **IV.1 Curva ou Reta de Calibração**

Para a construção da curva ou reta de calibração procedeu-se à leitura dos valores de absorvância dos dezasseis padrões, preparados conforme a Tabela III.2, no comprimento de onda 610 nm. A reta de calibração foi obtida com a construção do gráfico apresentado na Figura IV.1 usando os valores da Tabela IV.1, assim como o respetivo coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ).

Observando a reta de calibração na Figura IV.1, constata-se que o método analítico permite fornecer resultados diretamente proporcionais às concentrações de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presentes nas soluções padrão, dentro de um intervalo linear. Isso é explicado considerando que, de acordo com o exposto na Tabela II.1, o coeficiente de correlação ( $r$ ) obtido é superior a 0,99 e, portanto, a correlação entre a absorvância e a concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* é fortíssima.

Foram calculados os desvios padrão e os limites de confiança do declive (**b**) e da ordenada na origem (**a**) da reta de calibração. Analisando esses valores verifica-se uma pequena dispersão dos valores de absorvância em torno dessa reta ( $S_{y/x} = 0,00066$ ). Os limites de confiança do declive (**b**) e da ordenada na origem (**a**) da reta de calibração são, respetivamente,  $0,0105 \pm 2,624 \times 0,00001$  e  $0,0007 \pm 2,624 \times 0,00020$ , com 99 % de nível de confiança e 14 graus de liberdade. Estes limites são bons, porque os desvios padrão do declive ( $S_b = 0,00001$ ) e da ordenada na origem ( $S_a = 0,00020$ ) são pequenos.

O desvio padrão do método ( $S_m$ ) é 0,062 e o coeficiente de variação do método ( $CV_m$  (%)) é

0,245 %. Examinando estes valores é possível confirmar que o analista realizou o seu trabalho de uma forma adequada e com qualidade.

**Tabela IV.1** – Valores de absorvância obtidos para a construção da curva ou reta de calibração do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*.

<b>Padrões</b>	<b>[Padrão] (mg.dm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Abs<sub>med</sub></b>
<b>P1</b>	3,00	0,0325
<b>P1</b>	3,00	0,0312
<b>P1</b>	3,00	0,0330
<b>P2</b>	6,00	0,0651
<b>P2</b>	6,00	0,0634
<b>P2</b>	6,00	0,0631
<b>P3</b>	9,00	0,0957
<b>P3</b>	9,00	0,0950
<b>P3</b>	9,00	0,0945
<b>P4</b>	12,00	0,1279
<b>P4</b>	12,00	0,1270
<b>P4</b>	12,00	0,1268
<b>P5</b>	15,00	0,1605
<b>P5</b>	15,00	0,1588
<b>P5</b>	15,00	0,1580
<b>P6</b>	18,00	0,1907
<b>P6</b>	18,00	0,1907
<b>P6</b>	18,00	0,1900
<b>P7</b>	21,00	0,2211
<b>P7</b>	21,00	0,2218
<b>P7</b>	21,00	0,2223
<b>P8</b>	24,00	0,2547
<b>P8</b>	24,00	0,2540
<b>P8</b>	24,00	0,2540
<b>P9</b>	27,00	0,2845
<b>P9</b>	27,00	0,2847
<b>P9</b>	27,00	0,2851
<b>P10</b>	30,00	0,3170
<b>P10</b>	30,00	0,3167
<b>P10</b>	30,00	0,3173
<b>P11</b>	33,00	0,3493
<b>P11</b>	33,00	0,3482
<b>P11</b>	33,00	0,3484
<b>P12</b>	36,00	0,3810
<b>P12</b>	36,00	0,3797
<b>P12</b>	36,00	0,3810
<b>P13</b>	39,00	0,4114
<b>P13</b>	39,00	0,4118
<b>P13</b>	39,00	0,4120
<b>P14</b>	42,00	0,4436

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>
P14	42,00	0,4438
P14	42,00	0,4435
P15	45,00	0,4745
P15	45,00	0,4744
P15	45,00	0,4743
P16	48,00	0,5051
P16	48,00	0,5070
P16	48,00	0,5070

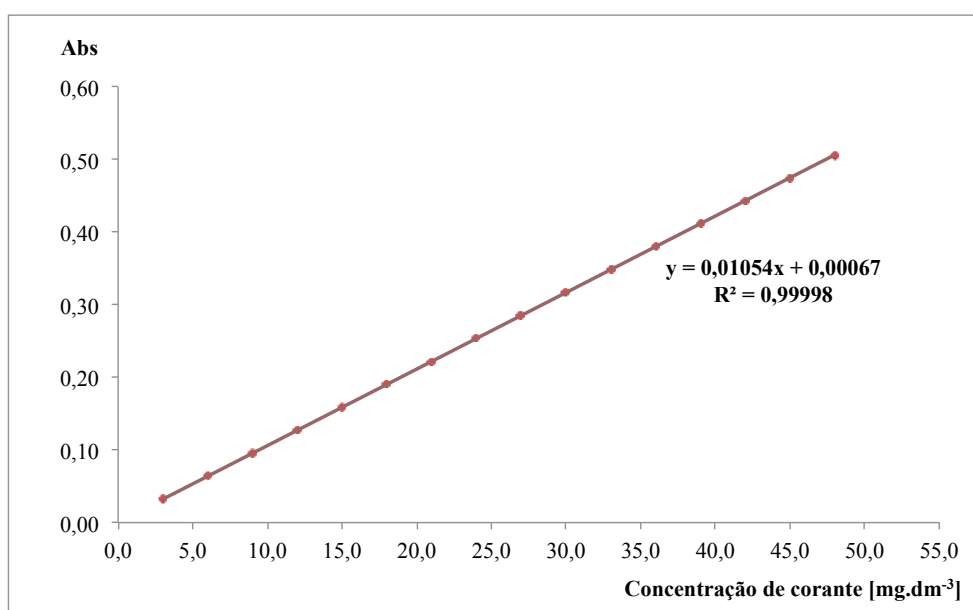


Figura IV.1 – Curva ou reta de calibração do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*.

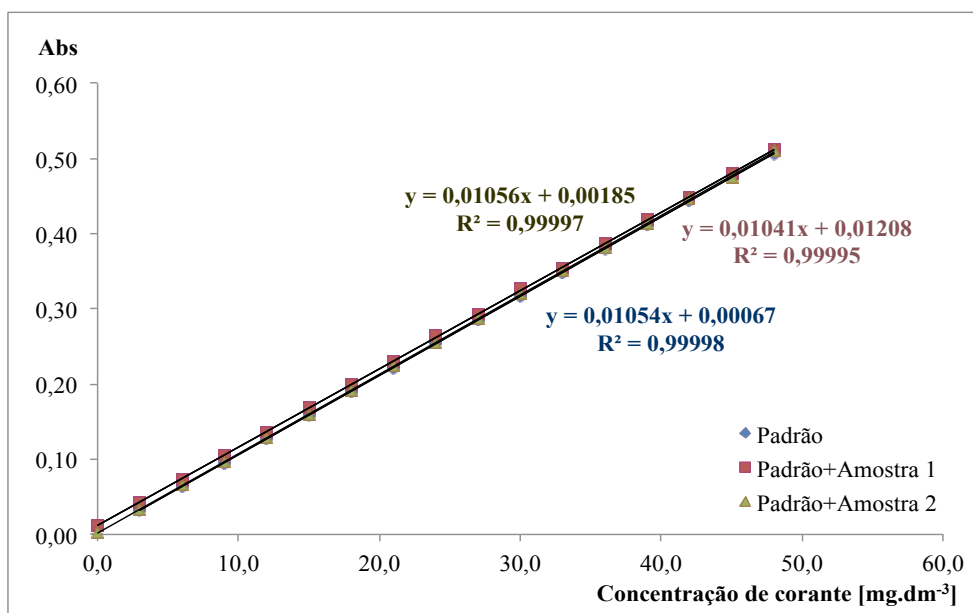
## IV.2 Seletividade e Especificidade

Procedeu-se à avaliação qualitativa da especificidade e da seletividade do método analítico em estudo, tendo-se concluído que:

- o método é **específico**, pois consegue detetar, de forma inequívoca, o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* na presença de outros compostos ou impurezas que estão na matriz das amostras de efluentes, fazendo a leitura dos valores de absorvância num comprimento de onda específico (610 nm), que foi determinado após o varrimento nas regiões UV e Visível do espectro eletromagnético usando um espectrofotómetro UV-Vis, tendo-se detetado um pico de absorvância máxima nesse comprimento de onda, permitindo assim identificar o grupo cromóforo do corante (grupo que confere a cor ao corante) a 610 nm;

- o método é **seletivo**, pois consegue garantir que a sua resposta (absorvância), no comprimento de onda 610 nm, se deve exclusivamente à presença desse grupo no corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* em solução aquosa e/ou numa amostra de efluente.

A seletividade do método foi avaliada recorrendo ao método de adição padrão. O método da adição de padrão aplicado a duas amostras de efluentes reais do processo de tingimento, conforme referido no **ponto III.5.2 do Apêndice III**, permitiu obter resultados experimentais para construir o gráfico apresentado na Figura IV.2.



**Figura IV.2** – Método de Adição Padrão para as amostras 1 e 2.

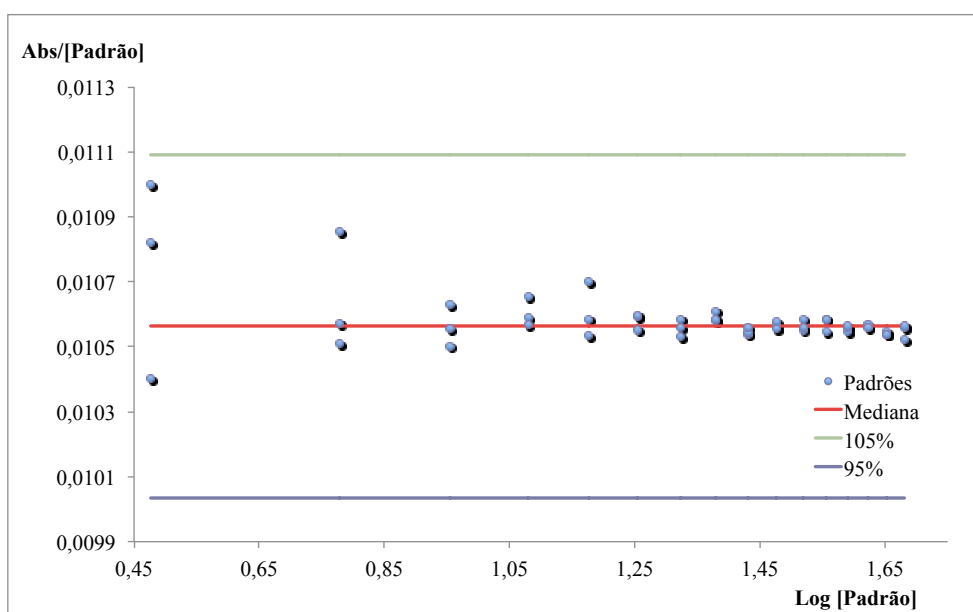
Observando a Figura IV.2, pode comparar-se os declives das retas de **padrão + amostra 1** e **padrão + amostra 2** com a reta de calibração do **padrão isento de amostra**. Como essas retas são paralelas, isto é, têm declives semelhantes, pode dizer-se que o método é seletivo, pois não há interferência da matriz das amostras, ou seja, não há interferência com outros compostos ou impurezas presentes nas **amostras 1 e 2**.

### IV.3 Sensibilidade

A sensibilidade do método analítico é 0,0105. Como a sensibilidade do método é pequena, pois o declive da reta de calibração (Figura IV.1) é pequeno, portanto uma pequena diferença na concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* causa uma pequena variação nos valores da absorvância medida e, conseqüentemente, o método é **pouco sensível**.

## IV.4 Linearidade e Intervalo Linear

Atendendo ao mencionado no **ponto II.4.1 do Apêndice II**, existem evidências de linearidade do método analítico, pois no ajuste por regressão linear dos pontos experimentais à reta de calibração obteve-se um coeficiente de correlação ( $r$ ) superior a 0,999. Observando a Figura IV.3, verifica-se que todos os pontos usados na construção da curva analítica se encontram dentro do intervalo linear correspondente. Pode, portanto, concluir-se que o método analítico é linear, sendo [3,00; 48,00] mg.dm<sup>-3</sup> de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* o intervalo de linearidade ou intervalo linear.



**Figura IV.3** – Intervalo de linearidade ou intervalo linear.

### IV.4.1 Teste de Homogeneidade das Variâncias

O estudo da linearidade do método envolve a realização do teste de homogeneidade das variâncias (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), cujos valores de absorvância obtidos nos ensaios experimentais e as respetivas variâncias se encontram na Tabela IV.2. Posteriormente, com os valores das variâncias determinou-se o valor teste PG, conforme o referido no **ponto II.4.2 do Apêndice II**.

**Tabela IV.2** – Valores de absorvância dos padrões **P1** e **P16** e respectivas variâncias, tendo em conta a realização de três réplicas, isto é, três leituras da absorvância de cada padrão.

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>			$\overline{\text{Abs}}$	S <sub>y</sub> <sup>2</sup>
		1. <sup>a</sup> Réplica	2. <sup>a</sup> Réplica	3. <sup>a</sup> Réplica		
<b>P1-1</b>	3,00	0,0366	0,0362	0,0364	0,0337	1,557x10 <sup>-06</sup>
<b>P1-2</b>	3,00	0,0360	0,0348	0,0356		
<b>P1-3</b>	3,00	0,0350	0,0352	0,0344		
<b>P1-4</b>	3,00	0,0347	0,0340	0,0337		
<b>P1-5</b>	3,00	0,0344	0,0340	0,0341		
<b>P1-6</b>	3,00	0,0329	0,0327	0,0331		
<b>P1-7</b>	3,00	0,0331	0,0338	0,0329		
<b>P1-8</b>	3,00	0,0343	0,0330	0,0327		
<b>P1-9</b>	3,00	0,0329	0,0330	0,0326		
<b>P1-10</b>	3,00	0,0336	0,0329	0,0335		
<b>P16-1</b>	48,00	0,5069	0,5061	0,5056	0,5084	0,941x10 <sup>-06</sup>
<b>P16-2</b>	48,00	0,5080	0,5076	0,5082		
<b>P16-3</b>	48,00	0,5088	0,5079	0,5080		
<b>P16-4</b>	48,00	0,5080	0,5079	0,5083		
<b>P16-5</b>	48,00	0,5095	0,5094	0,5098		
<b>P16-6</b>	48,00	0,5083	0,5081	0,5088		
<b>P16-7</b>	48,00	0,5088	0,5086	0,5087		
<b>P16-8</b>	48,00	0,5083	0,5092	0,5089		
<b>P16-9</b>	48,00	0,5099	0,5084	0,5081		
<b>P16-10</b>	48,00	0,5095	0,5092	0,5093		

Determinando o valor teste PG, obtém-se:

$$PG_{610 \text{ nm}} = \frac{P_1}{P_{16}} = \frac{S_Y^2(P_1)}{S_Y^2(P_{16})} = \frac{1,557 \times 10^{-06}}{0,941 \times 10^{-06}} = 1,655$$

O F<sub>crítico</sub> para 99 % de nível de confiança, 29 graus de liberdade para o **P1** e 29 graus de liberdade para o **P16** é:

$$F_{\text{crítico}}(0,99; 29; 29) = 2,423$$

O teste de homogeneidade das variâncias mostrou que o valor teste PG (1,655) é inferior ao F<sub>crítico</sub> (2,423), determinado para 99 % de nível de confiança e 29 graus de liberdade para cada padrão (**P1** e **P16**). Conclui-se, portanto, conforme mencionado no **ponto II.4.2** do **Apêndice II**, que as diferenças de variâncias não são significativas e que a gama de trabalho (3,00 a 48,00 mg.dm<sup>-3</sup>) está bem ajustada.

## IV.4.2 Teste de Mandel

O Teste de Mandel (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000) consiste em verificar a linearidade do método analítico, nomeadamente se a função de calibração é ou não linear. Os resultados obtidos estão reunidos na Tabela IV.3 e na Tabela IV.4. Posteriormente, determinou-se o valor teste PG, conforme o referido no **ponto II.4.3 do Apêndice II**.

**Tabela IV.3** – Resultados do Teste de Mandel admitindo que a função de calibração é linear ( $Abs = 0,0105 [Padr\tilde{a}o] + 0,0007$ ).

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sub>calc</sub>	(Abs <sub>med</sub> - Abs <sub>calc</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>y/x</sub>
P1	3,00	0,0325	0,0323	2,919x10 <sup>-08</sup>	0,0012
P1	3,00	0,0312	0,0323	1,176x10 <sup>-06</sup>	
P1	3,00	0,0330	0,0323	5,065x10 <sup>-07</sup>	
P2	6,00	0,0651	0,0639	1,510x10 <sup>-06</sup>	
P2	6,00	0,0634	0,0639	2,166x10 <sup>-07</sup>	
P2	6,00	0,0631	0,0639	7,340x10 <sup>-07</sup>	
P3	9,00	0,0957	0,0955	1,738x10 <sup>-08</sup>	
P3	9,00	0,0950	0,0955	2,998x10 <sup>-07</sup>	
P3	9,00	0,0945	0,0955	1,009x10 <sup>-06</sup>	
P4	12,00	0,1279	0,1272	5,108x10 <sup>-07</sup>	
P4	12,00	0,1270	0,1272	1,147x10 <sup>-08</sup>	
P4	12,00	0,1268	0,1272	9,655x10 <sup>-08</sup>	
P5	15,00	0,1605	0,1588	2,994x10 <sup>-06</sup>	
P5	15,00	0,1588	0,1588	3,157x10 <sup>-10</sup>	
P5	15,00	0,1580	0,1588	5,404x10 <sup>-07</sup>	
P6	18,00	0,1907	0,1904	6,890x10 <sup>-08</sup>	
P6	18,00	0,1907	0,1904	1,216x10 <sup>-07</sup>	
P6	18,00	0,1900	0,1904	1,903x10 <sup>-07</sup>	
P7	21,00	0,2211	0,2220	8,110x10 <sup>-07</sup>	
P7	21,00	0,2218	0,2220	6,093x10 <sup>-07</sup>	
P7	21,00	0,2223	0,2220	8,950x10 <sup>-07</sup>	
P8	24,00	0,2547	0,2536	1,098x10 <sup>-06</sup>	
P8	24,00	0,2540	0,2536	1,235x10 <sup>-07</sup>	
P8	24,00	0,2540	0,2536	1,537x10 <sup>-07</sup>	
P9	27,00	0,2845	0,2853	5,366x10 <sup>-07</sup>	
P9	27,00	0,2847	0,2853	3,214x10 <sup>-07</sup>	
P9	27,00	0,2851	0,2853	3,654x10 <sup>-08</sup>	
P10	30,00	0,3170	0,3169	1,312x10 <sup>-08</sup>	
P10	30,00	0,3167	0,3169	1,945x10 <sup>-08</sup>	
P10	30,00	0,3173	0,3169	1,842x10 <sup>-07</sup>	
P11	33,00	0,3492	0,3485	5,696x10 <sup>-07</sup>	
P11	33,00	0,3482	0,3485	7,235x10 <sup>-08</sup>	
P11	33,00	0,3484	0,3485	4,176x10 <sup>-09</sup>	
P12	36,00	0,3810	0,3801	8,458x10 <sup>-07</sup>	

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sub>calc</sub>	(Abs <sub>med</sub> - Abs <sub>calc</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>y/x</sub>
P12	36,00	0,3797	0,3801	1,748x10 <sup>-07</sup>	
P12	36,00	0,3810	0,3801	8,192x10 <sup>-07</sup>	
P13	39,00	0,4114	0,4117	1,069x10 <sup>-07</sup>	
P13	39,00	0,4118	0,4117	5,344x10 <sup>-09</sup>	
P13	39,00	0,4120	0,4117	8,381x10 <sup>-08</sup>	
P14	42,00	0,4436	0,4434	7,682x10 <sup>-08</sup>	
P14	42,00	0,4438	0,4434	2,396x10 <sup>-07</sup>	
P14	42,00	0,4435	0,4434	3,623x10 <sup>-08</sup>	
P15	45,00	0,4746	0,4750	1,793x10 <sup>-07</sup>	
P15	45,00	0,4744	0,4750	3,863x10 <sup>-07</sup>	
P15	45,00	0,4743	0,4750	4,395x10 <sup>-07</sup>	
P16	48,00	0,5051	0,5066	2,119x10 <sup>-06</sup>	
P16	48,00	0,5069	0,5066	1,218x10 <sup>-07</sup>	
P16	48,00	0,5070	0,5066	1,628x10 <sup>-07</sup>	

**Tabela IV.4** – Resultados do Teste de Mandel admitindo que a função de calibração é polinomial, isto é, que se ajusta a uma função quadrática (polinómio de 2.º grau). (Abs = -0,000001 [Padrão]<sup>2</sup> + 0,010574 [Padrão] + 0,000365)

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sup>2</sup>	[Padrão] x Abs	[Padrão] <sup>2</sup> x Abs	S <sub>y<sup>2</sup></sub>
P1	3,00	0,0325	0,0011	0,0974	0,2921	0,0012
P1	3,00	0,0312	0,0010	0,0936	0,2808	
P1	3,00	0,0330	0,0011	0,0990	0,2970	
P2	6,00	0,0651	0,0042	0,3908	2,345	
P2	6,00	0,0634	0,0040	0,3807	2,284	
P2	6,00	0,0631	0,0040	0,3783	2,270	
P3	9,00	0,0957	0,0092	0,8610	7,749	
P3	9,00	0,0950	0,0090	0,8548	7,694	
P3	9,00	0,0945	0,0089	0,8507	7,657	
P4	12,00	0,1279	0,0163	1,534	18,41	
P4	12,00	0,1270	0,0161	1,525	18,29	
P4	12,00	0,1268	0,0161	1,522	18,26	
P5	15,00	0,1605	0,0258	2,408	36,11	
P5	15,00	0,1588	0,0252	2,381	35,72	
P5	15,00	0,1580	0,0250	2,371	35,56	
P6	18,00	0,1907	0,0363	3,432	61,77	
P6	18,00	0,1907	0,0364	3,433	61,80	
P6	18,00	0,1900	0,0361	3,419	61,55	
P7	21,00	0,2211	0,0489	4,643	97,51	
P7	21,00	0,2218	0,0492	4,657	97,80	
P7	21,00	0,2223	0,0494	4,669	98,04	
P8	24,00	0,2547	0,0649	6,112	146,7	
P8	24,00	0,2540	0,0645	6,096	146,3	
P8	24,00	0,2540	0,0645	6,097	146,3	
P9	27,00	0,2845	0,0810	7,682	207,4	
P9	27,00	0,2847	0,0810	7,687	207,5	
P9	27,00	0,2851	0,0813	7,697	207,8	
P10	30,00	0,3170	0,1005	9,510	285,3	

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sup>2</sup>	[Padrão] x Abs	[Padrão] <sup>2</sup> x Abs	S <sub>Y<sup>2</sup></sub>
P10	30,00	0,3167	0,1003	9,502	285,1	
P10	30,00	0,3173	0,1007	9,519	285,6	
P11	33,00	0,3492	0,1220	11,53	380,3	
P11	33,00	0,3482	0,1213	11,49	379,2	
P11	33,00	0,3484	0,1214	11,50	379,4	
P12	36,00	0,3810	0,1452	13,72	493,8	
P12	36,00	0,3797	0,1442	13,67	492,1	
P12	36,00	0,3810	0,1452	13,72	493,8	
P13	39,00	0,4114	0,1693	16,04	625,7	
P13	39,00	0,4118	0,1696	16,06	626,4	
P13	39,00	0,4120	0,1698	16,07	626,7	
P14	42,00	0,4436	0,1968	18,63	782,6	
P14	42,00	0,4438	0,1970	18,64	782,9	
P14	42,00	0,4435	0,1967	18,63	782,4	
P15	45,00	0,4746	0,2252	21,35	961,0	
P15	45,00	0,4744	0,2250	21,35	960,6	
P15	45,00	0,4743	0,2250	21,34	960,5	
P16	48,00	0,5051	0,2552	24,25	1163,8	
P16	48,00	0,5069	0,2570	24,33	1168,0	
P16	48,00	0,5070	0,2570	24,34	1168,1	

Determinando a diferença de variâncias (DS<sup>2</sup>):

$$DS^2 = (N - 2) \cdot S_{Y/X}^2 - (N - 3) \cdot S_{Y^2} = (16 - 2) \cdot 0,0012^2 - (16 - 3) \cdot 0,0012^2 = 1,440 \times 10^{-06}$$

E, calculando o valor teste PG obtém-se:

$$PG_{610 \text{ nm}} = \frac{DS^2}{S_{Y^2}^2} = \frac{1,440 \times 10^{-06}}{0,0012^2} = 1,000$$

O F<sub>crítico</sub> para 99% de nível de confiança, 2 graus de liberdade no numerador e 2 graus de liberdade no denominador é:

$$F_{\text{crítico}}(0,99; 2; 2) = 99,000$$

O teste de Mandel evidenciou que o valor teste PG (1,000) é inferior ao F<sub>crítico</sub> (99,000), determinado para 99 % de nível de confiança, 2 graus de liberdade no numerador e 2 graus de liberdade no denominador. Conclui-se, desta forma, conforme exposto no **ponto II.4.3 do Apêndice II**, que a função de calibração é linear, pois a função de calibração não linear não conduz a uma melhoria significativa no ajuste dos pontos à função (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000).

Observando o valor do termo quadrático da equação da função não linear (Tabela IV.4), isto é, observando o valor |-0,000001|, também se pode concluir que a equação é linear, pois este termo quadrático é praticamente nulo.

## IV.5 Limites de Detecção e de Quantificação

Os limiares analíticos do método (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), isto é, o limite de deteção (LD) e o limite de quantificação (LQ) e os parâmetros usados para a sua determinação são apresentados na Tabela IV.5.

O valor de LD indica que a quantidade mínima detetável com uma incerteza aceitável é **0,206 mg.dm<sup>-3</sup>**. Enquanto que o valor de LQ indica que a menor concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* que pode ser determinada com exatidão e precisão aceitáveis, sob as condições experimentais, é **0,624 mg.dm<sup>-3</sup>**. Analisando os valores de LD e de LQ, constata-se que todos os padrões têm concentrações superiores a esses limites.

**Tabela IV.5** – Parâmetros para avaliação do limite de deteção (LD) e do limite de quantificação (LQ).

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sub>calc</sub>	(Abs <sub>med</sub> - Abs <sub>calc</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>y/x</sub>	LD (mg.dm <sup>-3</sup> )	LQ (mg.dm <sup>-3</sup> )
P1	3,00	0,0325	0,0323	2,919x10 <sup>-08</sup>	0,0007	<b>0,206</b>	<b>0,624</b>
P1	3,00	0,0312	0,0323	1,176x10 <sup>-06</sup>			
P1	3,00	0,0330	0,0323	5,065x10 <sup>-07</sup>			
P2	6,00	0,0651	0,0639	1,510x10 <sup>-06</sup>			
P2	6,00	0,0634	0,0639	2,166x10 <sup>-07</sup>			
P2	6,00	0,0631	0,0639	7,340x10 <sup>-07</sup>			
P3	9,00	0,0957	0,0955	1,738x10 <sup>-08</sup>			
P3	9,00	0,0950	0,0955	2,998x10 <sup>-07</sup>			
P3	9,00	0,0945	0,0955	1,009x10 <sup>-06</sup>			
P4	12,00	0,1279	0,1272	5,108x10 <sup>-07</sup>			
P4	12,00	0,1270	0,1272	1,147x10 <sup>-08</sup>			
P4	12,00	0,1268	0,1272	9,655x10 <sup>-08</sup>			
P5	15,00	0,1605	0,1588	2,994x10 <sup>-06</sup>			
P5	15,00	0,1588	0,1588	3,157x10 <sup>-10</sup>			
P5	15,00	0,1580	0,1588	5,404 x10 <sup>-07</sup>			
P6	18,00	0,1907	0,1904	6,890x10 <sup>-08</sup>			
P6	18,00	0,1907	0,1904	1,216x10 <sup>-07</sup>			
P6	18,00	0,1900	0,1904	1,903x10 <sup>-07</sup>			
P7	21,00	0,2211	0,2220	8,110x10 <sup>-07</sup>			
P7	21,00	0,2218	0,2220	6,093x10 <sup>-08</sup>			
P7	21,00	0,2223	0,2220	8,950x10 <sup>-08</sup>			
P8	24,00	0,2547	0,2536	1,098x10 <sup>-06</sup>			
P8	24,00	0,2540	0,2536	1,235x10 <sup>-07</sup>			
P8	24,00	0,2540	0,2536	1,537x10 <sup>-07</sup>			
P9	27,00	0,2845	0,2853	5,366x10 <sup>-07</sup>			
P9	27,00	0,2847	0,2853	3,214x10 <sup>-07</sup>			
P9	27,00	0,2851	0,2853	3,654x10 <sup>-08</sup>			
P10	30,00	0,3170	0,3169	1,312x10 <sup>-08</sup>			
P10	30,00	0,3167	0,3169	1,945x10 <sup>-08</sup>			
P10	30,00	0,3173	0,3169	1,842x10 <sup>-07</sup>			

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	Abs <sub>calc</sub>	(Abs <sub>med</sub> - Abs <sub>calc</sub> ) <sup>2</sup>	S <sub>y/x</sub>	LD (mg.dm <sup>-3</sup> )	LQ (mg.dm <sup>-3</sup> )
P11	33,00	0,3492	0,3485	5,696x10 <sup>-07</sup>			
P11	33,00	0,3482	0,3485	7,235x10 <sup>-08</sup>			
P11	33,00	0,3484	0,3485	4,176x10 <sup>-09</sup>			
P12	36,00	0,3810	0,3801	8,458x10 <sup>-07</sup>			
P12	36,00	0,3797	0,3801	1,748x10 <sup>-07</sup>			
P12	36,00	0,3810	0,3801	8,192x10 <sup>-07</sup>			
P13	39,00	0,4114	0,4117	1,069x10 <sup>-07</sup>			
P13	39,00	0,4118	0,4117	5,344x10 <sup>-09</sup>			
P13	39,00	0,4120	0,4117	8,381x10 <sup>-08</sup>			
P14	42,00	0,4436	0,4434	7,682x10 <sup>-08</sup>			
P14	42,00	0,4438	0,4434	2,396x10 <sup>-07</sup>			
P14	42,00	0,4435	0,4434	3,623x10 <sup>-08</sup>			
P15	45,00	0,4746	0,4750	1,793x10 <sup>-07</sup>			
P15	45,00	0,4744	0,4750	3,863x10 <sup>-07</sup>			
P15	45,00	0,4743	0,4750	4,395x10 <sup>-07</sup>			
P16	48,00	0,5051	0,5066	2,119x10 <sup>-06</sup>			
P16	48,00	0,5069	0,5066	1,218x10 <sup>-07</sup>			
P16	48,00	0,5070	0,5066	1,628x10 <sup>-07</sup>			

## IV.6 Intervalo de Medição

Como o limite de quantificação (LQ) é inferior à concentração do primeiro padrão (P1) utilizado para construir a reta de calibração, então considera-se que o limite inferior do intervalo de medição é a concentração do primeiro padrão (P1), isto é, **3,00 mg.dm<sup>-3</sup>**. O limite superior do intervalo de medição, considerando o intervalo linear conforme foi demonstrado no **ponto IV.4 do Apêndice IV**, é **48,00 mg.dm<sup>-3</sup>**, correspondendo à máxima concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* utilizada para construir a reta de calibração com uma incerteza aceitável para as várias soluções padrão analisadas experimentalmente neste estudo.

Portanto, neste estudo, o intervalo de medição do método analítico, correspondente ao intervalo de concentrações entre os valores inferior e superior do analito no qual o método pode ser aplicado com a precisão e a exatidão desejadas, é **[3,00; 48,00] mg.dm<sup>-3</sup>**.

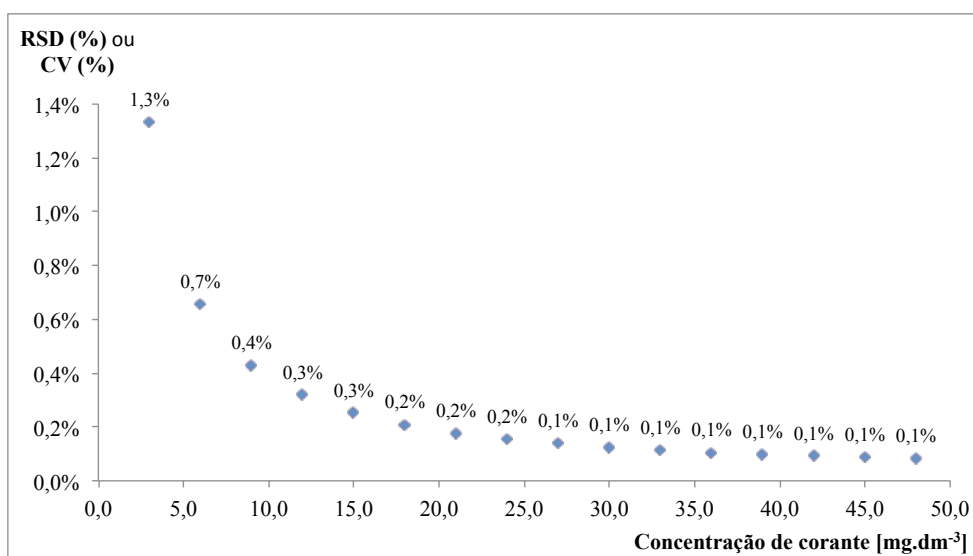
## IV.7 Precisão

### IV.7.1 Precisão

Pode considerar-se que o método analítico é **preciso**, pois a estimativa do desvio padrão é

pequena ( $s = 0,786$ ) e apresenta valores de RSD (%) ou CV (%) aceitáveis (3,08 %), dado que com este método se pretende determinar as pequenas quantidades de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* nos efluentes líquidos do processo de tingimento. O intervalo de confiança da média é [24,99; 26,01]  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

As incertezas de cada um dos padrões preparados para construir a reta de calibração, dadas pelos respetivos desvios padrão relativos (RSD (%)) ou coeficientes de variação (CV (%)) obtidos após o cálculo das estimativas dos desvios padrão para cada concentração dos padrões, são apresentadas na Figura IV.4.



**Figura IV.4** – Desvio Padrão Relativo (RSD (%)) ou Coeficiente de Variação (CV (%)) dos Padrões.

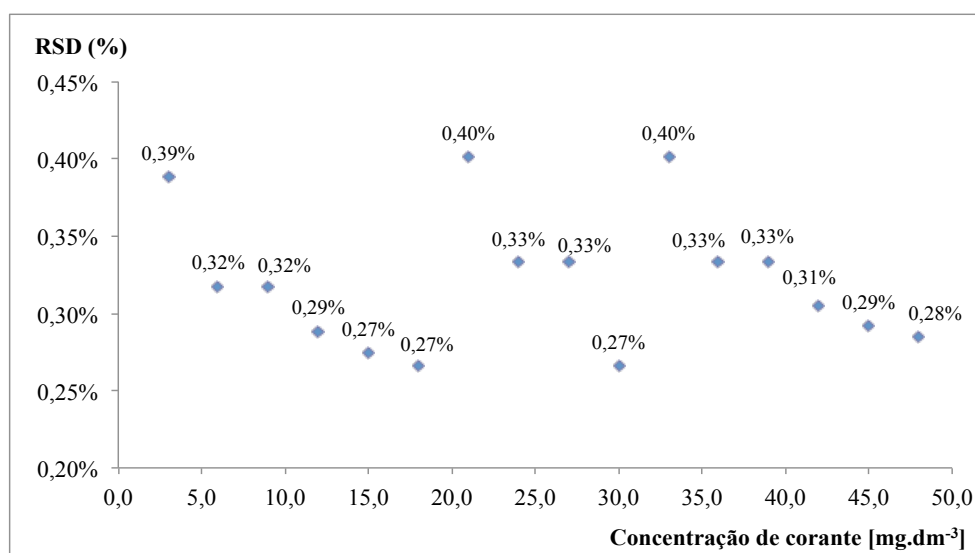
Observando a Figura IV.4 verifica-se que a incerteza na determinação das concentrações de cada um dos padrões é pequena e diminui com o aumento da concentração do padrão, tal como era esperado. Atendendo ao baixo valor do desvio padrão relativo (RSD (%)) de cada um dos padrões comprova-se que a reta de calibração foi construída com precisão.

## IV.7.2 Incerteza Padrão Combinada

As incertezas padrão combinadas das concentrações das soluções padrão usadas na validação do método analítico estão representadas na Figura IV.5. As incertezas dos equipamentos de medição usadas na determinação dessas incertezas são apresentados na Tabela IV.6.

**Tabela IV.6** – Os erros ou incertezas dos equipamentos de medição utilizados para preparar os padrões usados na construção das retas de calibração.

Equipamento de medição	Incerteza/Erro
Balança analítica	± 0,1 mg
Balão volumétrico de 1000,0 mL	± 0,6 mL
Balão volumétrico de 100,0 mL	± 0,1 mL
Pipeta volumétrica de 5,0 mL	± 0,015 mL
Pipeta volumétrica de 10,0 mL	± 0,020 mL
Pipeta volumétrica de 15,0 mL	± 0,030 mL
Pipeta volumétrica de 20,0 mL	± 0,030 mL
Pipeta volumétrica de 25,0 mL	± 0,030 mL
Pipeta volumétrica de 30,0 mL	± 0,030 mL
Pipeta volumétrica de 50,0 mL	± 0,050 mL



**Figura IV.5** – Representação das incertezas padrão combinadas das concentrações dos padrões preparados.

Na Figura IV.5 pode observar-se que as incertezas padrão combinadas são pequenas, permitindo verificar que a propagação de erros das variáveis independentes (concentrações e volumes) foi reduzida. Pode, portanto, concluir-se que as soluções padrão foram preparadas com precisão. Porém, os valores das incertezas padrão combinadas são maiores para os padrões em que se utilizou pipetas volumétricas de menor volume, nomeadamente as pipetas de 5,0 mL, 10,0 mL e 15,0 mL.

### IV.7.3 Incerteza Expandida

A incerteza expandida, com 95 % de nível de confiança (dada por:  $U_c = s \times 2$ ), obtida para a

concentração das soluções padrão usadas na validação do método analítico está representada na Figura IV.6.

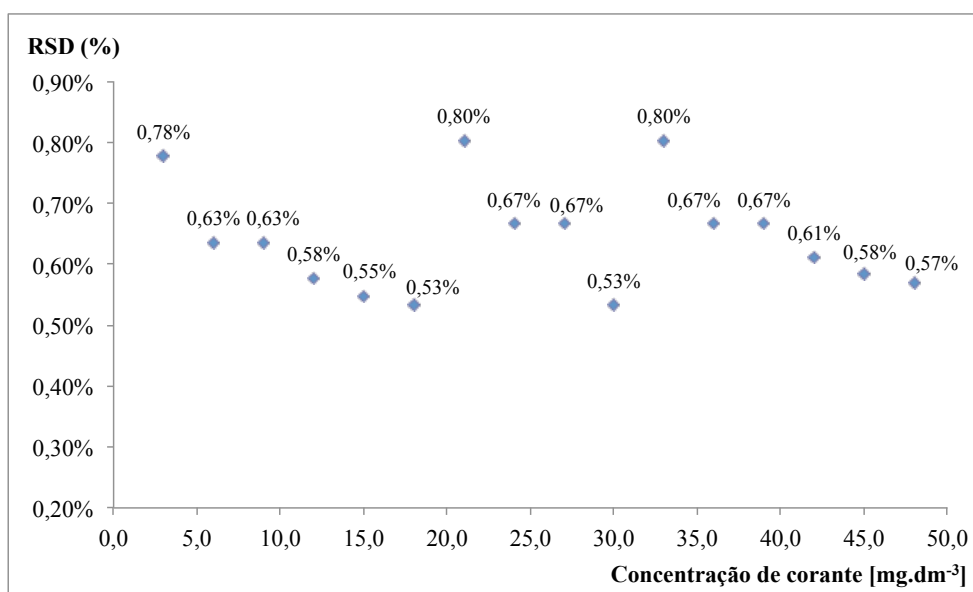


Figura IV.6 – Representação da incerteza expandida da concentração dos padrões preparados.

#### IV.7.4 Repetibilidade

No estudo da repetibilidade do método construiu-se sete retas de calibração a partir de sete preparações diferentes de cada um dos dezasseis padrões, e obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela IV.7. Examinando essa tabela, confirma-se que as retas de calibração têm declives semelhantes pois são paralelas, e apresentam uma correlação fortíssima entre a absorvância e a concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* (com  $r^2 > 0,99$ ), o que permite supor que o método analítico apresenta repetibilidade.

Tabela IV.7 – Retas de calibração das sete preparações diferentes dos dezasseis padrões.

Retas de calibração	$r^2$
$Abs = 0,01066 \times C + 0,00063$	0,99997
$Abs = 0,01063 \times C + 0,00109$	0,99997
$Abs = 0,01066 \times C + 0,00218$	0,99997
$Abs = 0,01065 \times C + 0,00093$	0,99997
$Abs = 0,01052 \times C + 0,00114$	0,99979
$Abs = 0,01056 \times C - 0,00325$	0,99997
$Abs = 0,01057 \times C + 0,00189$	0,99998

Para determinar as repetibilidades do método (Relacre - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000), um mesmo analista, no mesmo laboratório, com o mesmo equipamento, mesmo tipo de reagentes e em curtos intervalos de tempo, efetuou a leitura dos valores de absorvância no comprimento de onda 610 nm, de: três padrões **P1**, três padrões **P9** e três padrões **P16**. Os resultados destas medições são apresentados na Tabela IV.8, juntamente com o cálculo dos parâmetros necessários à determinação das repetibilidades do método.

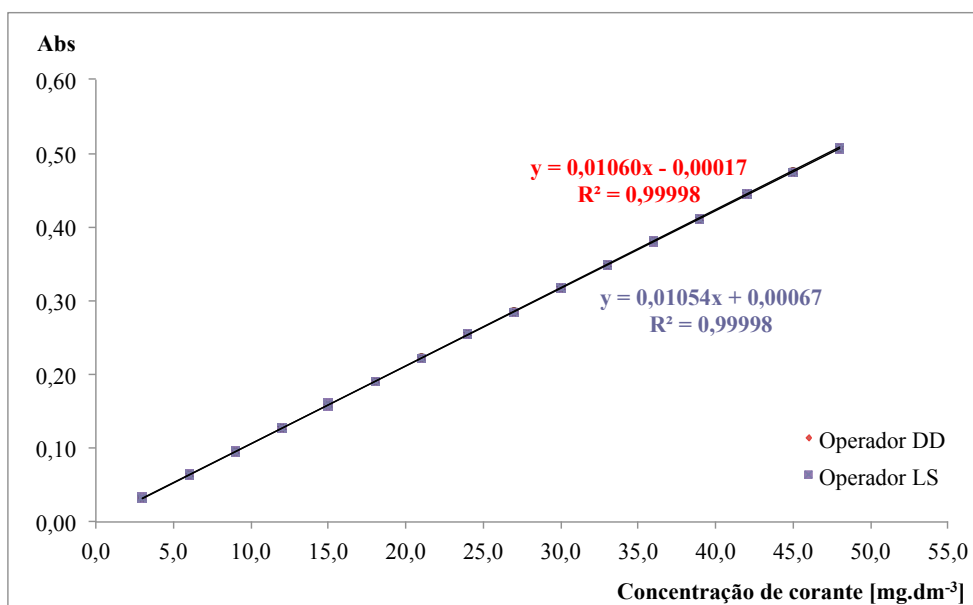
**Tabela IV.8** – Parâmetros para avaliação da repetibilidade do método com três padrões (**P1**, **P9** e **P16**).

[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>med</sub>	$\overline{[Padrão]_{calc}}$ (mg. dm <sup>-3</sup> )	$([Padrão]_{inic} - [Padrão]_{med})^2$	S <sub>x</sub>	RSD (%)	CV(%) da Trombeta de Horwitz	1/2 do CV(%) da Trombeta de Horwitz	2/3 do CV(%) da Trombeta de Horwitz
<b>P1</b> 3,00	0,0321	2,944	1,668x10 <sup>-03</sup>	0,0446	<b>1,516</b>	4,808	2,404	3,206
	0,0312		2,550x10 <sup>-03</sup>					
	0,0318		1,328x10 <sup>-04</sup>					
	0,0319		5,817x10 <sup>-04</sup>					
	0,0311		2,849x10 <sup>-03</sup>					
	0,0308		6,473x10 <sup>-03</sup>					
	0,0319		2,232x10 <sup>-04</sup>					
	0,0317		0,000x10 <sup>+00</sup>					
	0,0313		1,462x10 <sup>-03</sup>					
<b>P9</b> 27,00	0,2847	26,951	0,000x10 <sup>+00</sup>	0,0587	<b>0,218</b>	3,445	1,723	2,297
	0,2844		1,292x10 <sup>-03</sup>					
	0,2846		9,375x10 <sup>-05</sup>					
	0,2848		3,088x10 <sup>-05</sup>					
	0,2856		6,762x10 <sup>-03</sup>					
	0,2852		1,792x10 <sup>-03</sup>					
	0,2846		2,673x10 <sup>-04</sup>					
	0,2860		1,397x10 <sup>-02</sup>					
	0,2841		3,316x10 <sup>-03</sup>					
<b>P16</b> 48,00	0,5066	48,061	3,534x10 <sup>-03</sup>	0,0993	<b>0,207</b>	3,158	1,579	2,105
	0,5064		6,391x10 <sup>-03</sup>					
	0,5061		1,229x10 <sup>-02</sup>					
	0,5072		0,000x10 <sup>+00</sup>					
	0,5076		9,052x10 <sup>-04</sup>					
	0,5070		6,004x10 <sup>-04</sup>					
	0,5095		4,483x10 <sup>-02</sup>					
	0,5074		2,529x10 <sup>-04</sup>					
	0,5083		1,014x10 <sup>-02</sup>					

A repetibilidade do método analítico foi comprovada, pois, para todas as soluções padrão preparadas e analisadas, os valores de RSD (%) situam-se abaixo do intervalo correspondente a 1/2 e 2/3 do CV (%) da Trombeta de *Horwitz* conforme pode ser observado na (Tabela IV.8), de acordo com o referido no **ponto II.7.4 do Apêndice II**.

### IV.7.5 Precisão Intermédia

O estudo da precisão intermédia foi realizado comparando as retas de calibração obtidas por dois analistas diferentes, utilizando o mesmo método e o mesmo laboratório, e determinando o valor da precisão intermédia, considerando o exposto no **ponto II.7.5 do Apêndice II**. Na Figura IV.7 pode verificar-se que as retas de calibração obtidas por dois analistas diferentes possuem declives semelhantes.



**Figura IV.7** – Retas de calibração do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* de dois operadores diferentes (DD e LS).

Os valores da precisão intermédia do método analítico, isto é, o desvio padrão de precisão intermédia relativo ( $S_i$  (T.O.)) e o CV (%), foram determinados pelo método simplificado, utilizando o mesmo método e o mesmo laboratório e fazendo variar os *operadores* (DD e LS) e o *tempo* (quinze dias), a partir dos valores de absorvância de vinte medições em replicado sobre soluções do padrão **P6** preparadas pelos operadores (dez soluções por cada operador), que podem ser consultados na Tabela IV.9. O valor do desvio padrão de precisão intermédia relativo é 0,0017 e 0,912 % é o valor de CV (%). Analisando estes valores, verifica-se que o método analítico apresenta boa precisão intermédia, pois o desvio padrão de precisão intermédia relativo é pequeno e o CV (%) é inferior a 2,00 %.

**Tabela IV.9** – Valores de absorvância do padrão **P6**, fazendo variar o *operador* (**DD** e **LS**) e o *tempo* (**15 dias**), utilizadas na determinação da precisão intermédia.

Padrões	[Padrão] (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs	
		Operador DD	Operador LS
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1916	0,1889
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1909	0,1905
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1910	0,1918
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1906	0,1954
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1907	0,1944
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1914	0,1946
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1901	0,1906
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1909	0,1910
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1908	0,1931
<b>P6</b>	<b>18,00</b>	0,1905	0,1920

Para avaliar a precisão intermédia do método analítico foram também determinados os valores de  $S_{y/x}$ ,  $S_m$  ou  $S_x$  e  $CV_m$  (%), os quais são apresentados na Tabela IV.10.

**Tabela IV.10** – Outros parâmetros para avaliação da precisão intermédia do método analítico.

Parâmetros	Operador DD	Operador LS
$S_{y/x}$	0,0007	0,0007
$S_x$ ou $S_m$	0,0676	0,0624
$CV_m$ (%)	0,2652	0,2449

Observando a Tabela IV.10 verifica-se que os resultados são semelhantes. As retas de calibração obtidas são precisas, porque os valores de  $S_{y/x}$  são pequenos. Os operadores executaram os ensaios experimentais com qualidade, pois os valores de  $S_m$  e  $CV_m$  (%) são pequenos. Desta forma, pode dizer-se que não é só o método analítico que tem precisão intermédia, mas os operadores também realizaram os ensaios com qualidade e precisão, tendo conseguido alcançar resultados experimentais similares.

Todos os resultados obtidos comprovam que este método analítico apresenta uma boa precisão intermédia e, portanto, que os resultados auferidos para a construção de retas de calibração ou determinação da concentração do corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* em solução aquosa e/ou nas amostras de efluentes são precisos, independentemente do operador que use este método analítico.

## IV.8 Estabilidade da Solução

Com os dados do estudo da estabilidade da solução foram construídas as retas de calibração apresentadas na Tabela IV.11. Analisando essas retas de calibração, verifica-se que os seus declives são muito semelhantes. O fato das retas serem paralelas permite concluir que os padrões são estáveis ao longo do tempo, isto é, que a solução é estável no tempo. Este estudo foi conduzido à temperatura ambiente, pois não se sentiu a necessidade de conservar os padrões, soluções e amostras de efluentes a uma temperatura diferente da temperatura laboratorial (20° C a 25° C), controlada por um sistema de climatização pois o laboratório é acreditado.

**Tabela IV.11** – Seis retas de calibração do padrão de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* obtidas por leitura dos valores de absorvância dos mesmos dezasseis padrões ao longo de 16 dias.

Dia	Retas de calibração	r <sup>2</sup>
1.º	Abs = 0,01054 C + 0,00067	0,99998
3.º	Abs = 0,01054 C + 0,00033	0,99998
8.º	Abs = 0,01057 C + 0,00015	0,99992
10.º	Abs = 0,01053 C + 0,00108	0,99997
13.º	Abs = 0,01054 C + 0,00010	0,99996
16.º	Abs = 0,01042 C - 0,00078	0,99983

## IV.9 Robustez

Os valores médios de absorvância lida para o primeiro conjunto de quatro ensaios de robustez e o corresponde efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico podem ser consultados na Tabela IV.12.

Atendendo ao exposto no **ponto II.9** do **Apêndice II**, avaliou-se o efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico através da seguinte expressão:

$$R_i = \frac{\sum Re_i(1) - \sum Re_i(-1)}{\sum Re_i(1)} \quad \text{Equação IV.1}$$

Estes valores foram, posteriormente, comparados com o CV (%), calculado a partir da **Equação IV.2**:

$$CV (\%) = \frac{R_i}{Re_i} \times 100 \quad \text{Equação IV.2}$$

Considera-se que os fatores de estudo não têm efeito sobre o método se o CV (%) do respectivo  $R_i$  ( $R_T$ ,  $R_{pH}$ ,  $R_{Luz}$ ) for inferior a 2,00 % e, conseqüentemente, considera-se que o método analítico é robusto.

**Tabela IV.12** – Valores de absorvância, de concentração e do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico do primeiro conjunto de quatro ensaios de robustez.

Ensaio	T (° C)	pH	Luz (UV e Visível)	RE <sub>i</sub>	C (RE <sub>i</sub> )
1.º	22,0	5,90	0 h	<b>0,2883</b>	27,29
2.º	41,5	3,55	0 h	<b>0,2858</b>	27,05
3.º	22,0	3,55	48 h	<b>0,2860</b>	27,07
4.º	41,5	5,90	48 h	<b>0,2874</b>	27,20
$R_i$	$R_T$	$R_{pH}$	$R_{Luz}$	Média RE <sub>i</sub>	
	<b>0,0020</b>	<b>0,0069</b>	<b>0,0012</b>	<b>0,2867</b>	
CV (%)	<b>0,7038</b>	<b>2,3899</b>	<b>0,4335</b>		

Examinando o efeito de cada fator de estudo (Tabela IV.12) sobre o método analítico verificou-se que, dos três fatores de estudo, o pH é o fator que influencia o método, pois o CV (%) do  $R_{pH}$  é superior a 2,00 %. A variação de pH que se testou no primeiro conjunto de quatro ensaios de robustez foi de cerca de 40 %, portanto para uma variação de pH desta ordem de grandeza pode considerar-se que o valor de CV (%) obtido (2,39 %) é baixo, logo crê-se que o método é robusto para os três fatores de estudo (temperatura, luz e pH).

Para confirmar a robustez do método analítico foi realizado outro conjunto de quatro ensaios, cujos valores médios de absorvância lida para cada ensaio e o corresponde efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico são apresentados na Tabela IV.13.

Analisando os valores do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico (Tabela IV.13), constata-se que nenhum dos três fatores de estudo influencia o método, pois o CV (%) de cada um desses fatores é inferior a 2,00 %. Comprova-se, portanto, que o método analítico é robusto para os três fatores de estudo (temperatura, luz e pH).

**Tabela IV.13** – Valores de absorvância, de concentração e do efeito de cada fator de estudo sobre o método analítico do segundo conjunto de quatro ensaios de robustez.

Ensaio	T (° C)	pH	Luz (UV e Visível)	RE <sub>i</sub>	C (RE <sub>i</sub> )
5.º	22,0	5,00	0 h	<b>0,2872</b>	27,19
6.º	41,5	4,22	0 h	<b>0,2852</b>	27,00
7.º	22,0	4,22	48 h	<b>0,2854</b>	27,02
8.º	41,5	5,00	48 h	<b>0,2863</b>	27,09
$R_i$	$R_T$	$R_{pH}$	$R_{Luz}$	Média RE <sub>i</sub>	
	<b>0,0020</b>	<b>0,0049</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,2858</b>	
CV (%)	<b>0,6939</b>	<b>1,7203</b>	<b>0,4668</b>		

#### **IV.10 Quantificação da concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presente em amostras de efluentes reais do processo de tingimento de peles em *wet-blue***

Procedeu-se à recolha de amostras após o tingimento de peles em *wet-blue* com várias formulações *foulon*. A concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* presentes nessas amostras (Tabela IV.14) foi calculada usando a equação da reta de calibração apresentada na Figura IV.1.

**Tabela IV.14** – Concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* em cada uma das amostras de efluentes analisadas.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração de corante reativo <i>INDACID BLUE NAVY HER</i> (mg.dm<sup>-3</sup>)</b>
<b>1</b>	23,21
<b>2<sup>4</sup></b>	17,52
<b>3</b>	1,07
<b>4</b>	0,80
<b>5</b>	0,31

Analisando os resultados apresentados na Tabela IV.14 constata-se que as amostras de efluentes apresentam diferentes valores de concentração de corante, porque também foram adicionadas diferentes quantidades de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* no processo de tingimento.

---

<sup>4</sup> Do conjunto destas cinco amostras, a amostra 2 foi a única em que se adicionou dispersante na operação de tingimento. O dispersante usado foi o ácido naftalenosulfônico.

## ***Apêndice V – Resultados dos Ensaios e Estudos de Sorção***

---

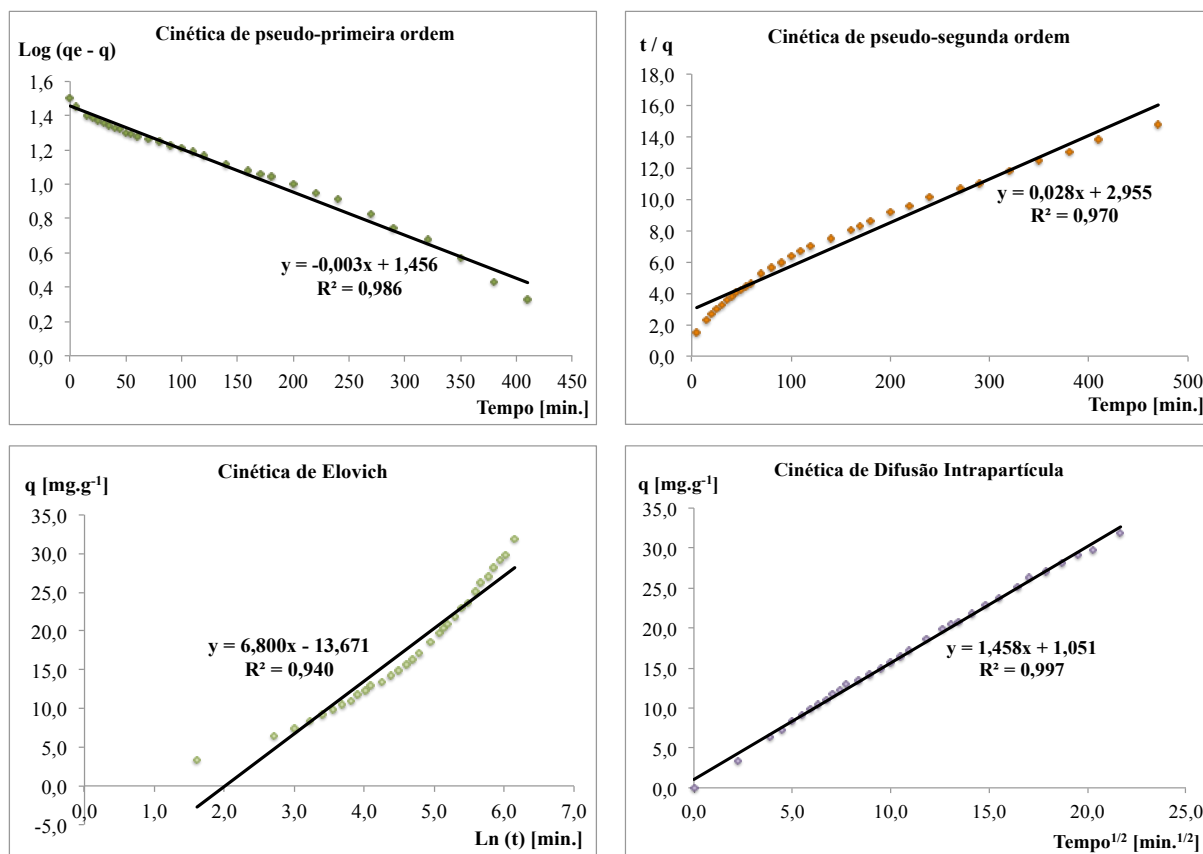
Neste Apêndice são apresentados os resultados dos ensaios e estudos de sorção com os sorventes raspa *wet-blue*, raspa *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial.

## V.1. Ensaio Cinéticos

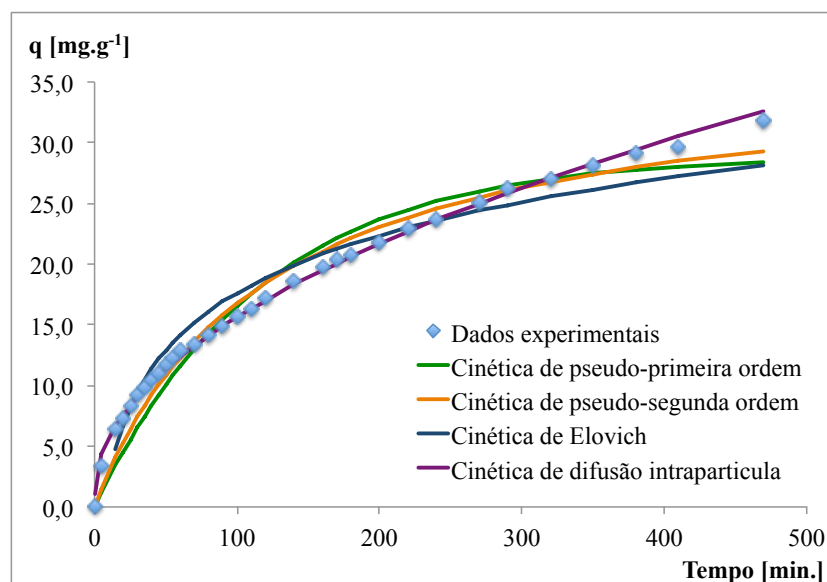
### V.1.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.1** – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	Abs (610 nm)	pH	C [mg.dm <sup>-3</sup> ]	q <sub>t</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]
0	0,3191	6,46	30,211	0,000
5	0,2909		27,537	3,327
15	0,2646		25,045	6,428
20	0,2568		24,297	7,360
25	0,2485		23,515	8,332
30	0,2415		22,853	9,156
35	0,2361		22,337	9,798
40	0,2303		21,784	10,486
45	0,2259		21,368	11,004
50	0,2192		20,730	11,798
55	0,2152		20,359	12,260
60	0,2097		19,829	12,919
70	0,2056		19,443	13,400
80	0,1993		18,843	14,146
90	0,1925		18,196	14,951
100	0,1864		17,619	15,669
110	0,1804		17,055	16,371
120	0,1736		16,402	17,183
140	0,1610		15,210	18,667
160	0,1514		14,300	19,800
170	0,1460		13,788	20,436
180	0,1428		13,481	20,818
200	0,1340		12,650	21,853
220	0,1251		11,802	22,909
240	0,1184		11,173	23,691
270	0,1063		10,018	25,128
290	0,0965		9,093	26,279
320	0,0900		8,478	27,045
350	0,0811		7,631	28,098
380	0,0722		6,788	29,148
410	0,0674		6,331	29,716
470	0,0495	4,25	4,630	31,833



**Figura V.1** – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

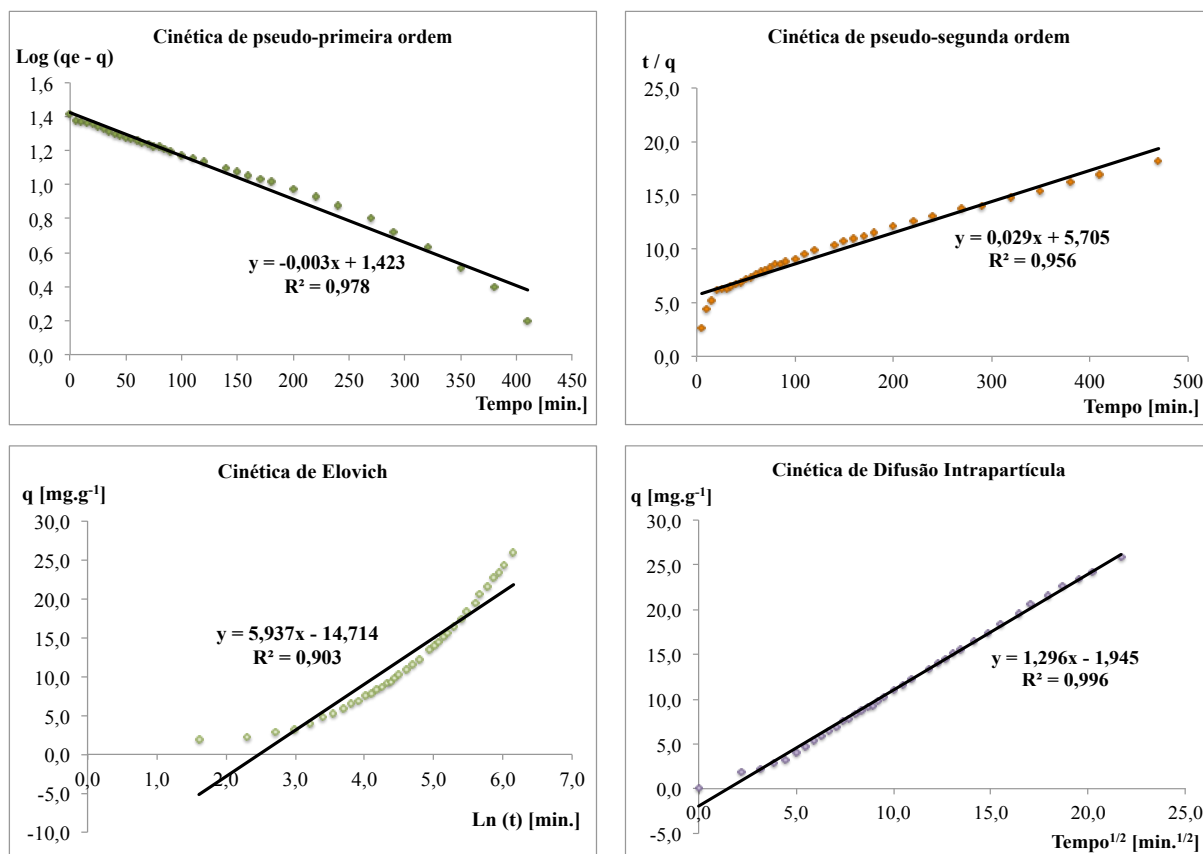


**Figura V.2** – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

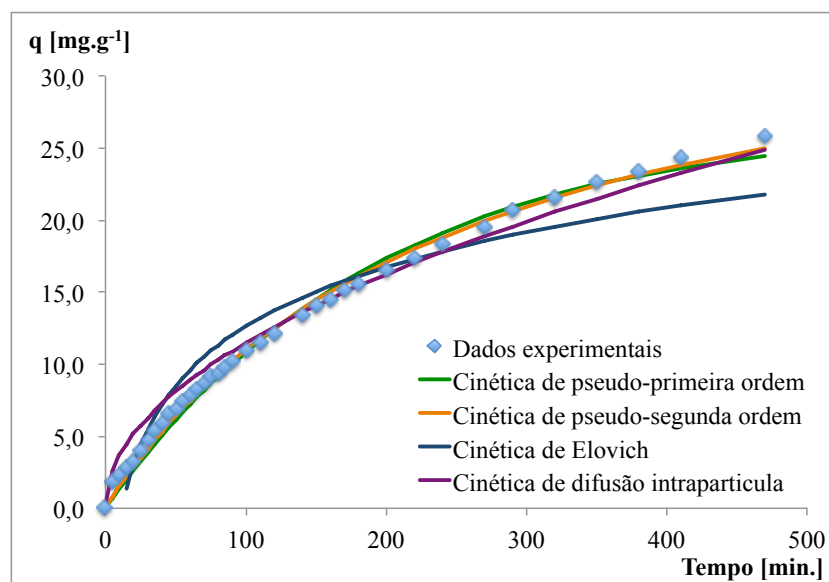
## V.1.2. Raspas *wet-white*

**Tabela V.2** – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de raspas *wet-white* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} = 0,4021 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	Abs (610 nm)	pH	C [mg.dm <sup>-3</sup> ]	q <sub>t</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]
0	0,3207	6,38	30,363	0,000
5	0,3048		28,857	1,872
10	0,3017		28,559	2,243
15	0,2964		28,054	2,872
20	0,2931		27,745	3,256
25	0,2869		27,158	3,986
30	0,2804		26,537	4,757
35	0,2754		26,068	5,340
40	0,2703		25,578	5,950
45	0,2654		25,117	6,523
50	0,2620		24,796	6,923
55	0,2573		24,352	7,474
60	0,2541		24,049	7,852
65	0,2506		23,711	8,272
70	0,2471		23,385	8,677
75	0,2435		23,040	9,106
80	0,2418		22,880	9,305
85	0,2375		22,471	9,814
90	0,2341		22,152	10,211
100	0,2279		21,557	10,949
110	0,2232		21,115	11,500
120	0,2175		20,571	12,176
140	0,2069		19,562	13,431
150	0,2017		19,075	14,037
160	0,1976		18,682	14,525
170	0,1925		18,196	15,129
180	0,1887		17,841	15,571
200	0,1810		17,112	16,477
220	0,1733		16,381	17,386
240	0,1651		15,603	18,353
270	0,1550		14,644	19,546
290	0,1457		13,759	20,646
320	0,1376		12,993	21,599
350	0,1288		12,156	22,640
380	0,1225		11,557	23,384
410	0,1148		10,827	24,293
470	0,1013	4,26	9,548	25,883



**Figura V.3** – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante nas raspas *wet-white* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4021 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

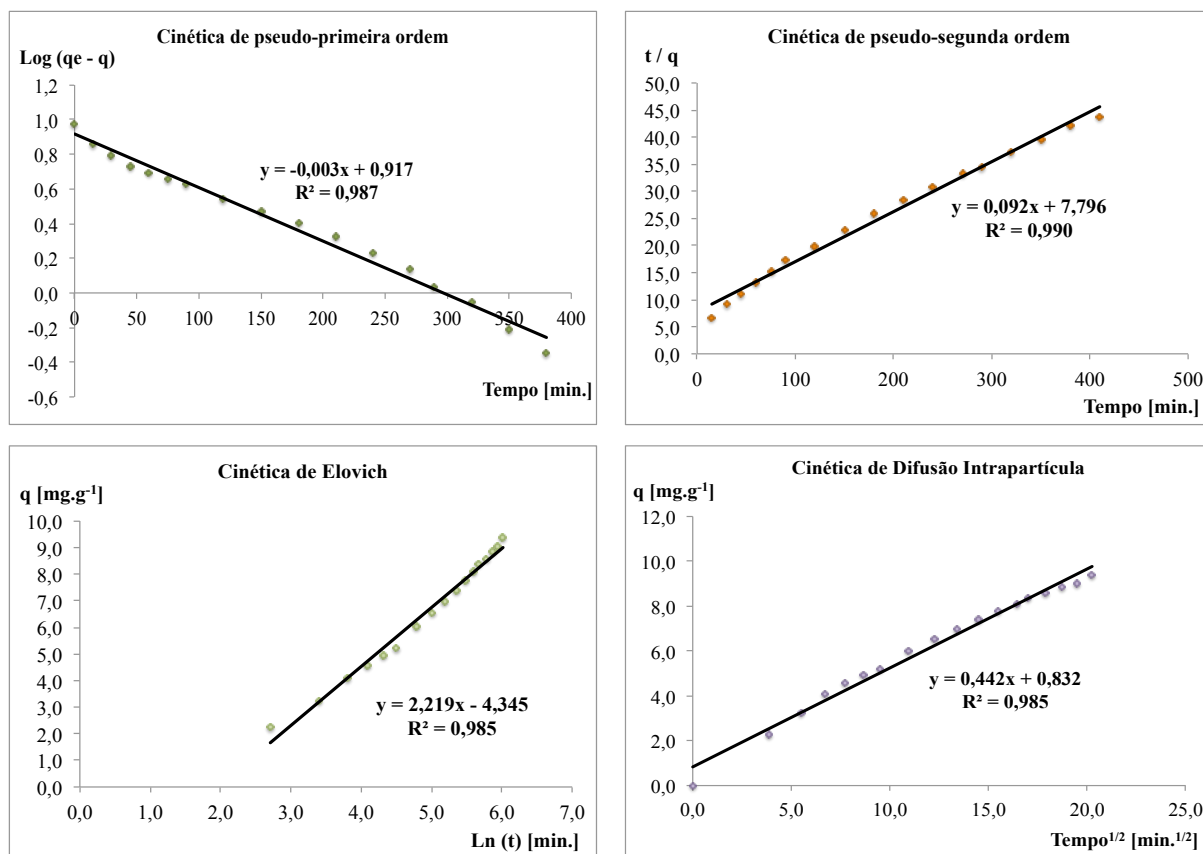


**Figura V.4** – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante nas raspas *wet-white* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4021 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

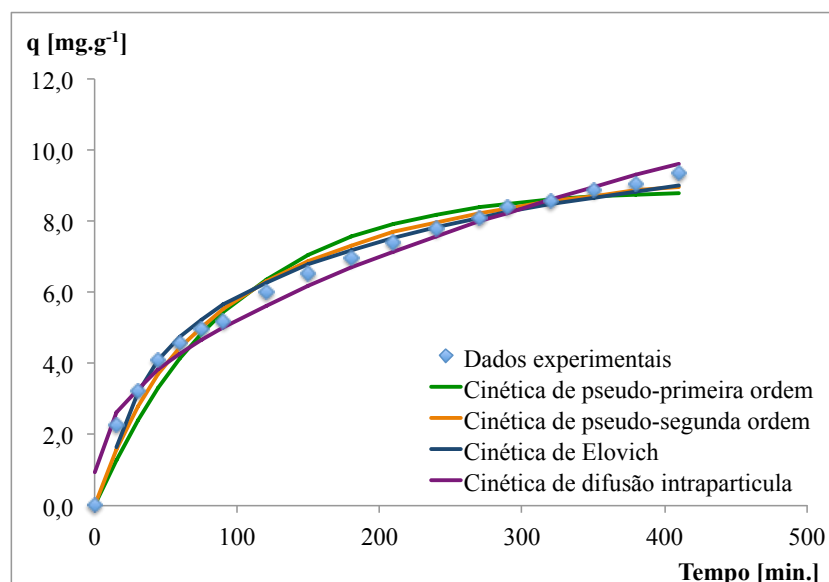
### V.1.3. Canhão (Pelo)

**Tabela V.3** – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de canhão (pelo) ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} = 0,4022 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	Abs (610 nm)	pH	C [mg.dm <sup>-3</sup> ]	q <sub>t</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]
0	0,3233	6,29	30,609	0,000
15	0,3040		28,781	2,272
30	0,2957		27,996	3,248
45	0,2885		27,305	4,107
60	0,2847		26,944	4,556
75	0,2813		26,625	4,953
90	0,2792		26,422	5,205
120	0,2723		25,772	6,013
150	0,2677		25,339	6,551
180	0,2642		25,007	6,964
210	0,2607		24,670	7,383
240	0,2573		24,345	7,787
270	0,2545		24,085	8,110
290	0,2522		23,861	8,389
320	0,2505		23,703	8,586
350	0,2482		23,482	8,860
380	0,2467		23,345	9,030
410	0,2439		23,080	9,359
470	0,2429	3,46	22,984	9,479



**Figura V.5** – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante no canhão (pelo) ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} = 0,4022 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

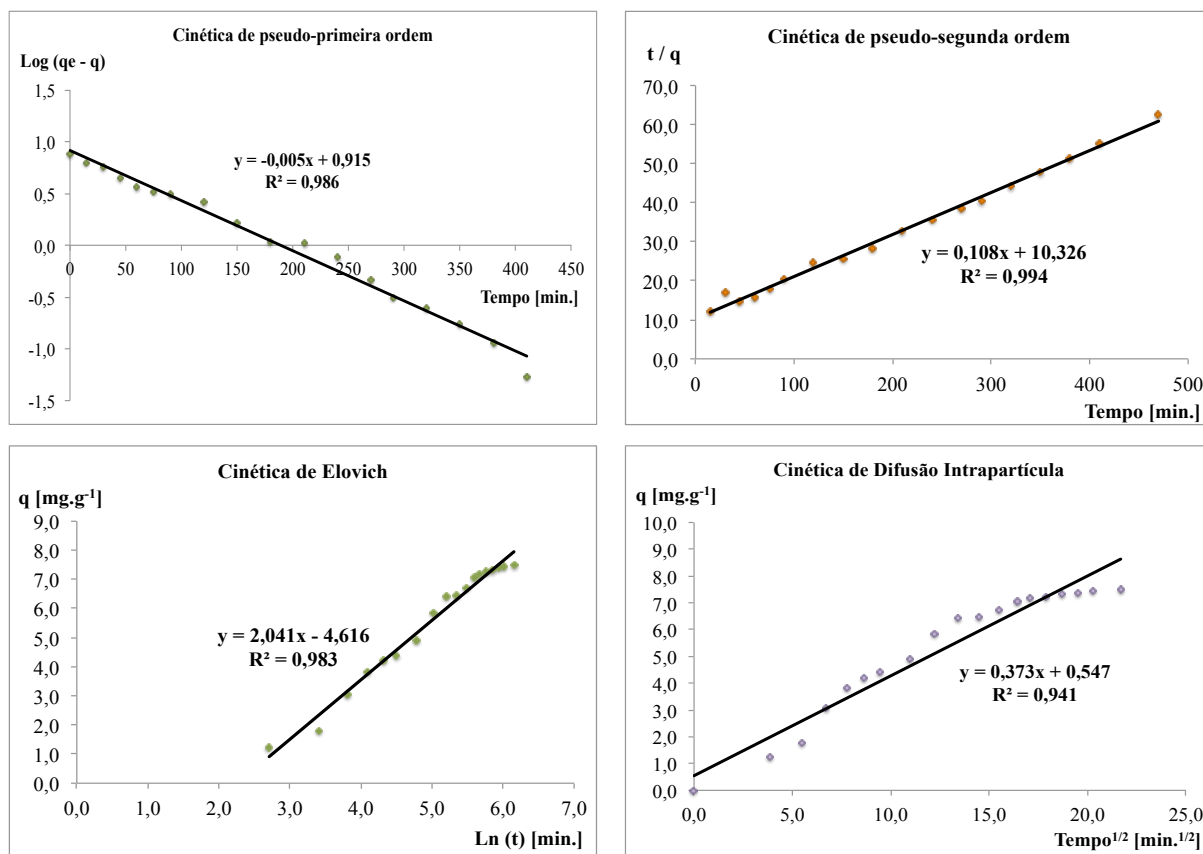


**Figura V.6** – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante no canhão (pelo) ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} = 0,4022 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

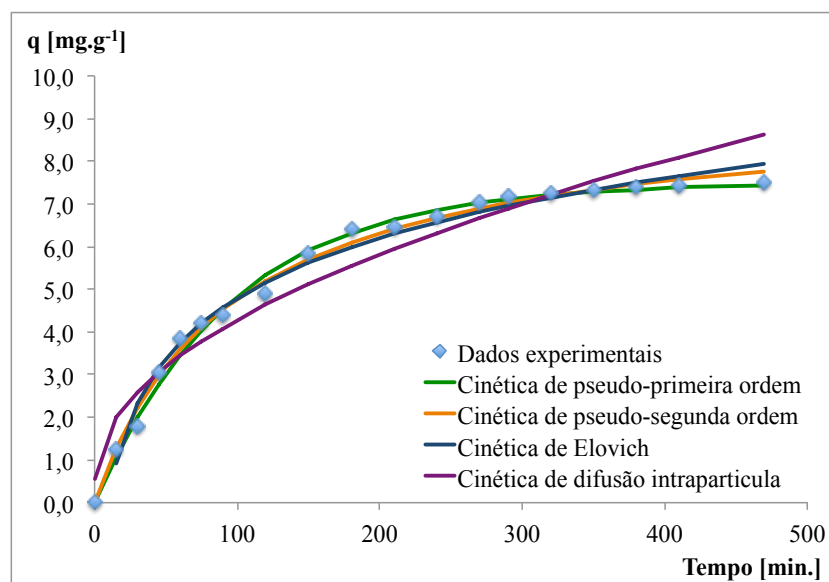
#### V.1.4. Carvão ativado comercial

**Tabela V.4** – Evolução da quantidade de corante sorvido por unidade de massa de carvão ativado comercial ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} = 0,4023 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	Abs (610 nm)	pH	C [mg.dm <sup>-3</sup> ]	q <sub>t</sub> [mg.g <sup>-1</sup> ]
0	0,3172	6,47	30,028	0,000
15	0,3067		29,035	1,234
30	0,3021		28,600	1,775
45	0,2913		27,571	3,054
60	0,2846		26,937	3,842
75	0,2815		26,641	4,209
90	0,2799		26,495	4,391
120	0,2757		26,098	4,885
150	0,2676		25,328	5,841
180	0,2628		24,873	6,407
210	0,2625		24,838	6,451
240	0,2602		24,622	6,719
270	0,2575		24,363	7,041
290	0,2563		24,250	7,182
320	0,2557		24,197	7,247
350	0,2550		24,134	7,325
380	0,2546		24,087	7,383
410	0,2540		24,039	7,443
470	0,2536	9,73	23,996	7,497



**Figura V.7** – Ajuste dos modelos cinéticos de sorção aos resultados experimentais obtidos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4023 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.8** – Representação do ajuste dos modelos das cinéticas de sorção aos resultados experimentais obtidos durante a sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} = 0,4023 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

### V.1.5. Resultados dos Ensaio Cinéticos com os quatro sorventes

**Tabela V.5** – Formas lineares dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e *Elovich* e do modelo de difusão intrapartícula, obtidas após o ajuste aos resultados experimentais dos ensaios de sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial, e os respectivos coeficientes de correlação.

Modelo	Sorventes			
	Raspas <i>wet-blue</i>	Raspas <i>wet-white</i>	Canhão (Pelo)	Carvão ativado comercial
Pseudo-primeira ordem	$y=-0,003x+1,456$	$y=-0,003x+1,423$	$y=-0,003x+0,917$	$y=-0,005x+0,915$
	$r^2 = 0,986$	$r^2 = 0,978$	$r^2 = 0,987$	$r^2 = 0,987$
Pseudo-segunda ordem	$y=0,028x+2,955$	$y=0,029x+5,705$	$y=0,092x+7,796$	$y=0,108x+10,326$
	$r^2 = 0,970$	$r^2 = 0,956$	$r^2 = 0,990$	$r^2 = 0,994$
<i>Elovich</i>	$y=6,800x-1,761$	$y=5,937x-14,714$	$y=2,219x-4,345$	$y=2,041x-4,616$
	$r^2 = 0,940$	$r^2 = 0,903$	$r^2 = 0,985$	$r^2 = 0,983$
Difusão Intrapartícula	$y=1,458x+1,051$	$y=1,296x-1,945$	$y=0,442x+0,832$	$y=0,373x+0,547$
	$r^2 = 0,997$	$r^2 = 0,996$	$r^2 = 0,985$	$r^2 = 0,941$

**Tabela V.6** – Parâmetros estatísticos ( $r^2$ ;  $s^2$ ;  $\chi^2$ ; MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais da sorção do corante em cada sorvente: raspas *wet-blue*, raspas *wet-white*, canhão (pelo) e carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

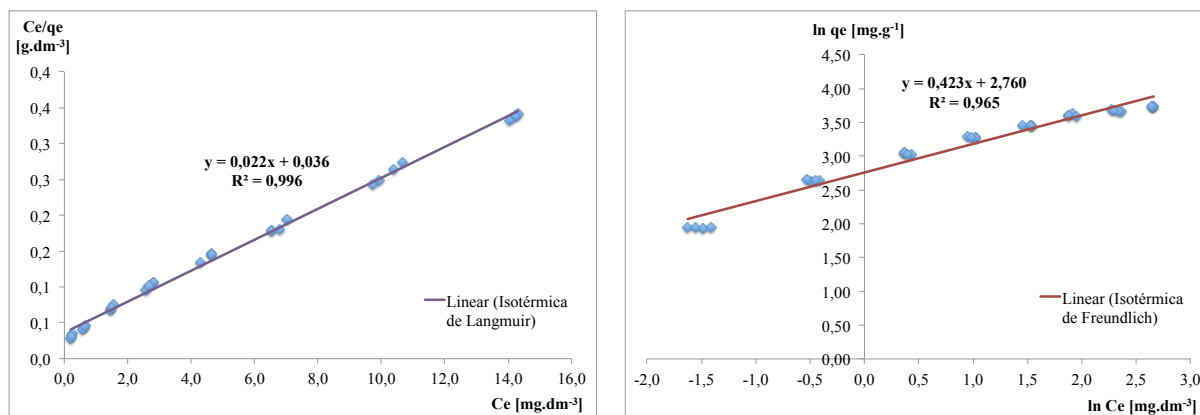
Sorventes	Modelos	Parâmetros estatísticos				
		$r^2$	$s^2$	$\chi^2$	MDPM	AAD (%)
Raspas <i>wet-blue</i>	Pseudo-primeira ordem	0,986	3,265	14,506	20,443	13,539
	Pseudo-segunda ordem	0,970	<b>1,695</b>	<b>7,190</b>	<b>15,740</b>	<b>9,977</b>
	<i>Elovich</i>	0,940	3,699	17,421	35,180	13,734
	Difusão Intrapartícula	<b>0,997</b>	<b>0,171</b>	<b>1,447</b>	<b>5,742</b>	<b>2,449</b>
Raspas <i>wet-white</i>	Pseudo-primeira ordem	0,978	0,475	4,696	16,091	9,495
	Pseudo-segunda ordem	0,956	<b>0,241</b>	<b>2,942</b>	<b>13,549</b>	<b>7,028</b>
	<i>Elovich</i>	0,903	4,673	28,431	71,235	27,981
	Difusão Intrapartícula	<b>0,996</b>	0,992	4,933	22,434	14,218
Canhão (pelo)	Pseudo-primeira ordem	0,987	0,270	1,541	14,498	8,927
	Pseudo-segunda ordem	<b>0,990</b>	0,101	0,535	9,299	5,504
	<i>Elovich</i>	0,985	<b>0,071</b>	<b>0,352</b>	7,748	<b>4,108</b>
	Difusão Intrapartícula	0,985	0,138	1,197	<b>5,635</b>	4,374
Carvão ativado comercial	Pseudo-primeira ordem	0,987	<b>0,038</b>	0,177	<b>6,251</b>	3,999
	Pseudo-segunda ordem	<b>0,994</b>	0,039	<b>0,176</b>	7,254	<b>3,807</b>
	<i>Elovich</i>	0,983	0,074	0,367	10,754	5,915
	Difusão Intrapartícula	0,941	0,326	1,790	20,266	12,322

## V.2. Isotérmicas de Equilíbrio de Sorção

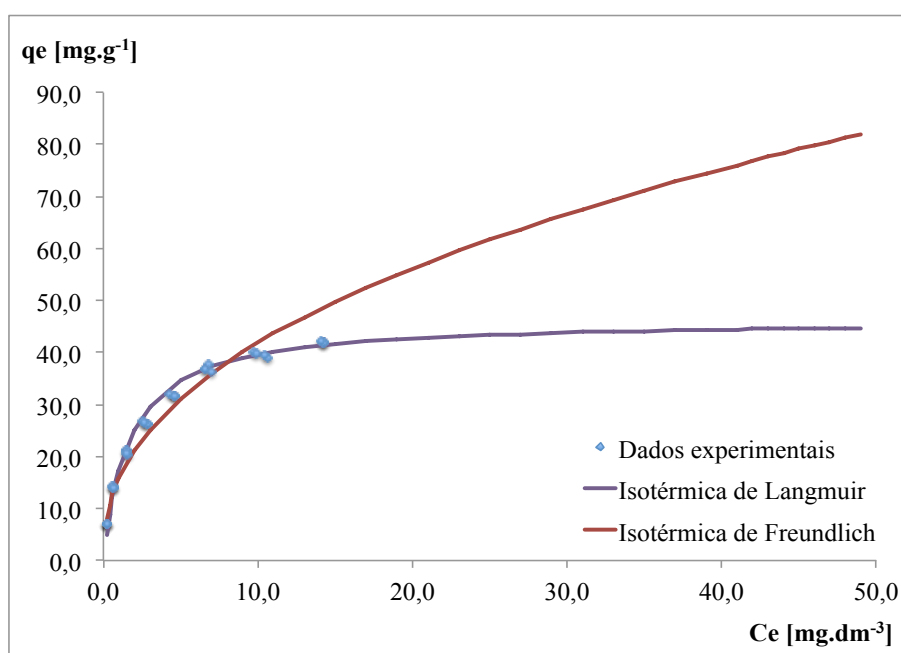
### V.2.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.7** – Valores experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Massa (g)	Abs <sub>inicial</sub>	Abs <sub>equilíbrio</sub>	C <sub>0</sub> (mg.dm <sup>-3</sup> )	C <sub>e</sub> (mg.dm <sup>-3</sup> )	q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
0,4061	0,0619	0,0031	5,8094	0,226	6,874
0,4044	0,0625	0,0027	5,8620	0,197	7,005
0,4032	0,0625	0,0032	5,8620	0,243	6,968
0,4037	0,0619	0,0029	5,8094	0,212	6,932
0,4080	0,1266	0,0071	11,9464	0,609	13,893
0,4027	0,1273	0,0076	12,0139	0,659	14,099
0,4018	0,1273	0,0069	12,0139	0,589	14,217
0,4034	0,1266	0,0074	11,9464	0,634	14,021
0,4036	0,1946	0,0158	18,4016	1,436	21,017
0,4022	0,1896	0,0169	17,9217	1,537	20,369
0,4035	0,1946	0,0158	18,4016	1,440	21,018
0,4044	0,1911	0,0163	18,0667	1,478	20,510
0,4045	0,2545	0,0301	24,0823	2,793	26,315
0,4044	0,2567	0,0278	24,2935	2,575	26,853
0,4046	0,2545	0,0301	24,0823	2,793	26,309
0,4017	0,2535	0,0289	23,9874	2,679	26,522
0,4040	0,3188	0,0497	30,1843	4,649	31,602
0,4018	0,3191	0,0495	30,2109	4,630	31,833
0,4058	0,3191	0,0459	30,2109	4,293	31,935
0,4027	0,3191	0,0495	30,2109	4,628	31,764
0,4035	0,3819	0,0697	36,1729	6,554	36,703
0,4046	0,3937	0,0722	37,2904	6,787	37,695
0,4036	0,3819	0,0697	36,1729	6,554	36,694
0,4033	0,3832	0,0748	36,2972	7,035	36,278
0,4012	0,4432	0,1131	41,9811	10,665	39,028
0,4024	0,4434	0,1033	42,0039	9,733	40,099
0,4011	0,4432	0,1101	41,9811	10,381	39,392
0,4015	0,4432	0,1051	41,9811	9,906	39,944
0,4039	0,5081	0,1499	48,1419	14,155	42,073
0,4034	0,5081	0,1515	48,1419	14,307	41,937
0,4018	0,5063	0,1507	47,9701	14,238	41,976
0,4025	0,5063	0,1486	47,9701	14,033	42,158



**Figura V.9** – Ajuste dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

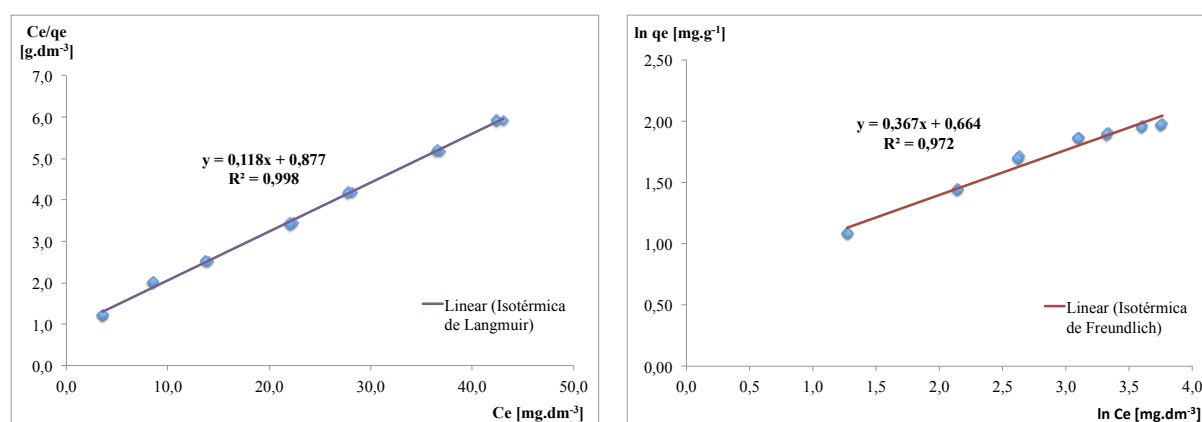


**Figura V.10** – Representação do ajuste dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

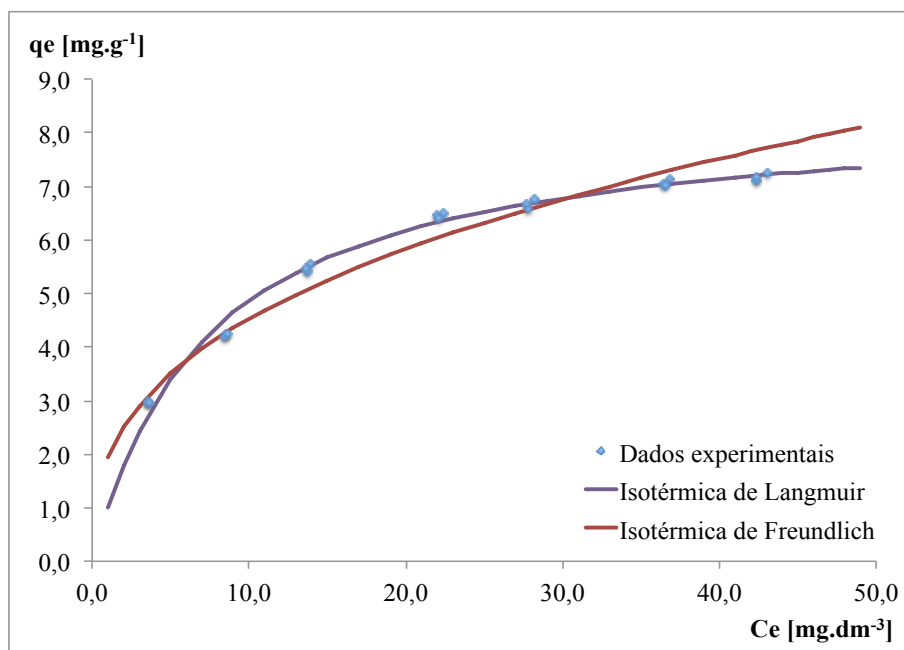
## V.2.2. Carvão ativado comercial

**Tabela V.8** – Valores experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Massa (g)	Abs <sub>inicial</sub>	Abs <sub>equilíbrio</sub>	$C_0$ ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$C_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	$q_e$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
0,4039	0,0633	0,0381	5,9416	3,555	2,955
0,4043	0,0637	0,0384	5,9842	3,576	2,979
0,4018	0,0637	0,0387	5,9842	3,610	2,954
0,4050	0,1259	0,0901	11,8853	8,487	4,196
0,4042	0,1272	0,0909	12,0011	8,560	4,257
0,4017	0,1272	0,0913	12,0011	8,594	4,241
0,4028	0,1951	0,1478	18,4469	13,961	5,569
0,4033	0,1914	0,1453	18,0924	13,725	5,415
0,4035	0,1914	0,1448	18,0924	13,677	5,471
0,4031	0,2914	0,2362	27,5791	22,351	6,485
0,4036	0,2877	0,2326	27,2281	22,007	6,468
0,4033	0,2877	0,2333	27,2281	22,069	6,396
0,4010	0,3545	0,2974	33,5703	28,154	6,754
0,4015	0,3493	0,2935	33,0808	27,786	6,593
0,4026	0,3493	0,2927	33,0808	27,710	6,670
0,4043	0,4497	0,3888	42,6025	36,827	7,142
0,4032	0,4449	0,3848	42,1429	36,449	7,061
0,4026	0,4449	0,3853	42,1429	36,497	7,012
0,4034	0,5163	0,4546	48,9213	43,068	7,255
0,4025	0,5078	0,4474	48,1132	42,383	7,118
0,4022	0,5078	0,4470	48,1132	42,346	7,169



**Figura V.11** – Ajuste dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.12** – Representação do ajuste dos modelos das isotérmicas de *Langmuir* e de *Freundlich* aos resultados experimentais obtidos nos ensaios de equilíbrio de sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

### V.2.3. Resultados dos parâmetros estatísticos e funções erro determinados para as Isotérmicas de Equilíbrio de Sorção

**Tabela V.9** – Parâmetros estatísticos e funções erro ( $r^2$ ;  $\chi^2$ ; SAE; ARE; AAD (%) e HYBRD) determinados para cada modelo de isotérmica de equilíbrio de sorção e sorvente (raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial).

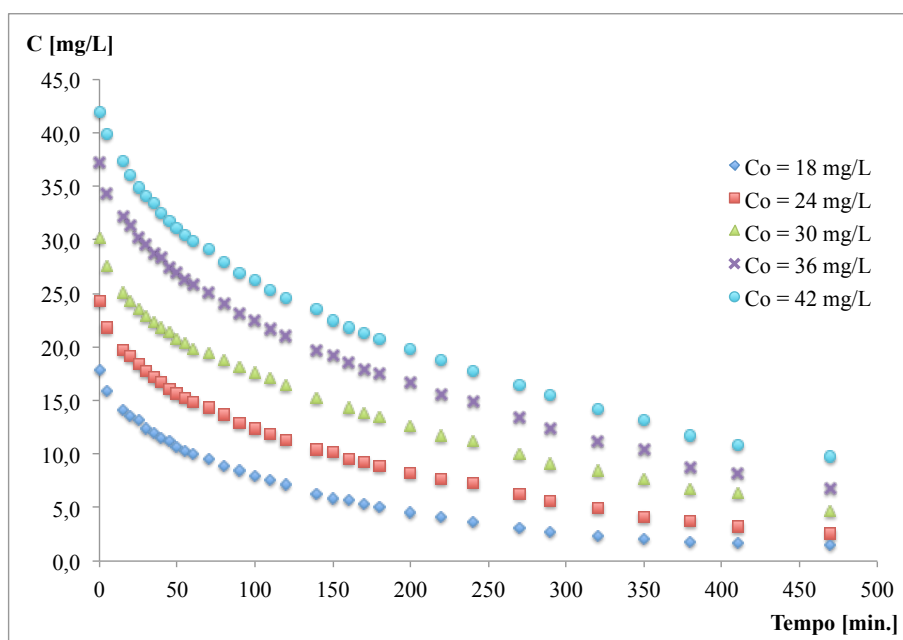
Isotérmica	Parâmetro estatístico ou função erro	Sorvente	
		Raspas <i>wet-blue</i>	Carvão ativado comercial
<i>Langmuir</i>	$r^2$	0,996	0,998
	$\chi^2$	4,461	0,120
	SAE	39,055	2,439
	ARE	2,276	0,564
	AAD (%)	32,517	8,058
	HYBRD	0,583	0,179
<i>Freundlich</i>	$r^2$	0,965	0,972
	$\chi^2$	8,362	0,320
	SAE	77,170	5,328
	ARE	3,136	0,910
	AAD (%)	44,800	12,997
	HYBRD	0,636	0,231

## V.3.Efeito da concentração inicial da solução de corante (C<sub>0</sub>)

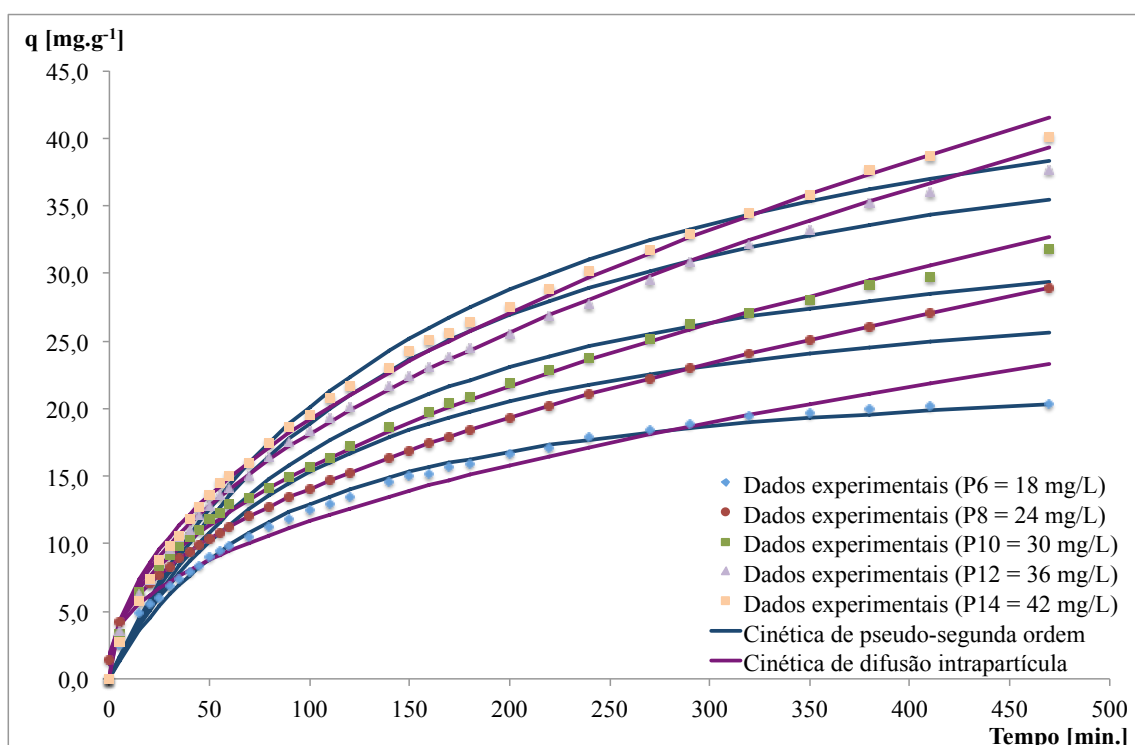
### V.3.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.10** – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas *wet-blue* para diferentes concentrações iniciais da solução de corante (V<sub>sol</sub> = 0,5 dm<sup>3</sup>; sem alteração do pH inicial; m<sub>sor</sub> ≈ 0,40 g; T = 40° C; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	C <sub>0</sub> ≈ 18,0 mg.dm <sup>-3</sup>		C <sub>0</sub> ≈ 24,0 mg.dm <sup>-3</sup>		C <sub>0</sub> ≈ 30,0 mg.dm <sup>-3</sup>		C <sub>0</sub> ≈ 36,0 mg.dm <sup>-3</sup>		C <sub>0</sub> ≈ 42,0 mg.dm <sup>-3</sup>	
	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH
0	0,1896	6,19	0,2567	6,16	0,3191	6,46	0,3937	6,59	0,4434	6,58
5	0,1686		0,2302		0,2909		0,3636		0,4205	
15	0,1487		0,2091		0,2646		0,3399		0,3947	
20	0,1432		0,2023		0,2568		0,3315		0,3806	
25	0,1391		0,1951		0,2485		0,3186		0,3687	
30	0,1316		0,1883		0,2415		0,3115		0,3605	
35	0,1267		0,1823		0,2361		0,3040		0,3537	
40	0,1219		0,1768		0,2303		0,2997		0,3435	
45	0,1184		0,1703		0,2259		0,2901		0,3360	
50	0,1133		0,1658		0,2192		0,2845		0,3280	
55	0,1091		0,1616		0,2152		0,2778		0,3212	
60	0,1059		0,1577		0,2097		0,2728		0,3160	
70	0,1009		0,1517		0,2056		0,2655		0,3077	
80	0,0942		0,1451		0,1993		0,2536		0,2952	
90	0,0894		0,1373		0,1925		0,2444		0,2850	
100	0,0837		0,1318		0,1864		0,2372		0,2776	
110	0,0796		0,1258		0,1804		0,2293		0,2674	
120	0,0755		0,1208		0,1736		0,2221		0,2601	
140	0,0658		0,1106		0,1610		0,2092		0,2483	
160	0,0615		0,1011		0,1514		0,1965		0,2305	
170	0,0566		0,0983		0,1460		0,1899		0,2256	
180	0,0544		0,0944		0,1428		0,1849		0,2194	
200	0,0482		0,0872		0,1340		0,1763		0,2096	
220	0,0445		0,0816		0,1251		0,1644		0,1990	
240	0,0383		0,0779		0,1184		0,1575		0,1879	
270	0,0335		0,0669		0,1063		0,1425		0,1746	
290	0,0298		0,0601		0,0965		0,1312		0,1639	
320	0,0250		0,0533		0,0900		0,1195		0,1512	
350	0,0229		0,0450		0,0811		0,1106		0,1400	
380	0,0199		0,0400		0,0722		0,0931		0,1240	
410	0,0178		0,0342		0,0674		0,0869		0,1153	
470	0,0169	4,30	0,0278	4,33	0,0495	4,25	0,0722	4,31	0,1033	4,25



**Figura V.13** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas *wet-blue* para diferentes concentrações iniciais da solução de corante ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



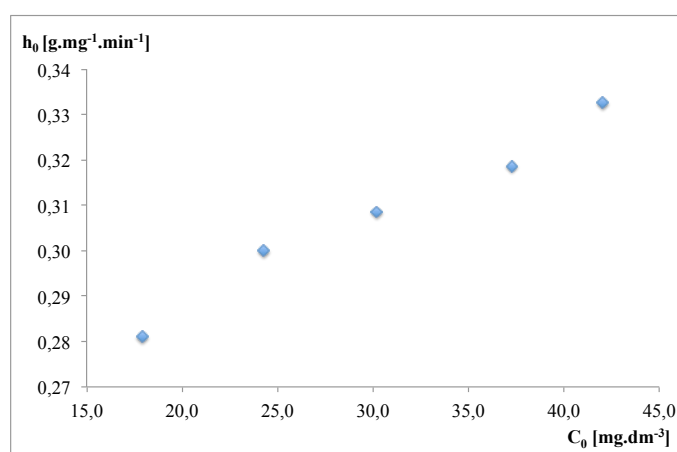
**Figura V.14** – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue* que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com diferentes concentrações iniciais da solução de corante ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.11** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Constantes	$C_0 \approx 18,0$ $\text{mg.dm}^{-3}$	$C_0 \approx 24,0$ $\text{mg.dm}^{-3}$	$C_0 \approx 30,0$ $\text{mg.dm}^{-3}$	$C_0 \approx 36,0$ $\text{mg.dm}^{-3}$	$C_0 \approx 42,0$ $\text{mg.dm}^{-3}$
<b>Valor Experimental</b>	<b><math>q_e \text{ exp}</math></b>	<b>20,369</b>	<b>26,853</b>	<b>31,833</b>	<b>37,695</b>	<b>40,099</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	$r^2$	<b>0,952</b>	<b>0,969</b>	<b>0,986</b>	<b>0,965</b>	<b>0,959</b>
	$q_1$	19,430	24,825	28,914	35,589	38,475
	$k_1$	0,011	0,010	0,009	0,007	0,007
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	$r^2$	<b>0,993</b>	<b>0,983</b>	<b>0,970</b>	<b>0,970</b>	<b>0,980</b>
	$q_2$	23,996	31,236	36,786	46,547	50,776
	$k_2$	$4,88 \times 10^{-04}$	$3,07 \times 10^{-04}$	$2,28 \times 10^{-04}$	$1,47 \times 10^{-04}$	$1,29 \times 10^{-04}$
	$h$	0,281	0,300	0,308	0,319	0,333
<b>Cinética de Elovich</b>	$r^2$	<b>0,971</b>	<b>0,957</b>	<b>0,940</b>	<b>0,935</b>	<b>0,944</b>
	$\beta$	0,213	0,168	0,147	0,119	0,108
	$\alpha$	0,755	0,845	0,911	0,946	0,961
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$r^2$	<b>0,970</b>	<b>0,990</b>	<b>0,997</b>	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>
	$k_{in}$	0,993	1,269	1,458	1,814	1,917
	$I$	1,751	1,375	1,051	0,000	0,000

**Tabela V.12** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
0,4022	17,922	0,0169				1,537		4,30
0,4035	18,402	0,0158	<b>0,0005</b>	0,0163	<b>3,164</b>	1,440	<b>91,81</b>	4,27
0,4044	18,067	0,0163				1,478		4,26
0,4044	24,294	0,0278				2,575		4,33
0,4046	24,082	0,0301	<b>0,0012</b>	0,0289	<b>3,974</b>	2,793	<b>88,88</b>	4,29
0,4017	23,987	0,0289				2,679		4,27
0,4018	30,211	0,0495				4,630		4,25
0,4058	30,211	0,0459	<b>0,0020</b>	0,0483	<b>4,243</b>	4,293	<b>85,05</b>	4,20
0,4027	30,211	0,0495				4,628		4,15
0,4046	37,290	0,0722				6,787		4,31
0,4036	36,173	0,0697	<b>0,0025</b>	0,0723	<b>3,514</b>	6,554	<b>81,43</b>	4,28
0,4033	36,297	0,0748				7,035		4,29
0,4024	42,004	0,1033				9,733		4,25
0,4011	41,981	0,1101	<b>0,0035</b>	0,1061	<b>3,331</b>	10,381	<b>76,17</b>	4,28
0,4015	41,981	0,1051				9,906		4,23



**Figura V.15** – Velocidades iniciais de sorção,  $h_0$ , do corante nas raspas *wet-blue* para diferentes concentrações iniciais da solução de corante,  $C_0$ , ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.13** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da concentração inicial da solução de corante na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

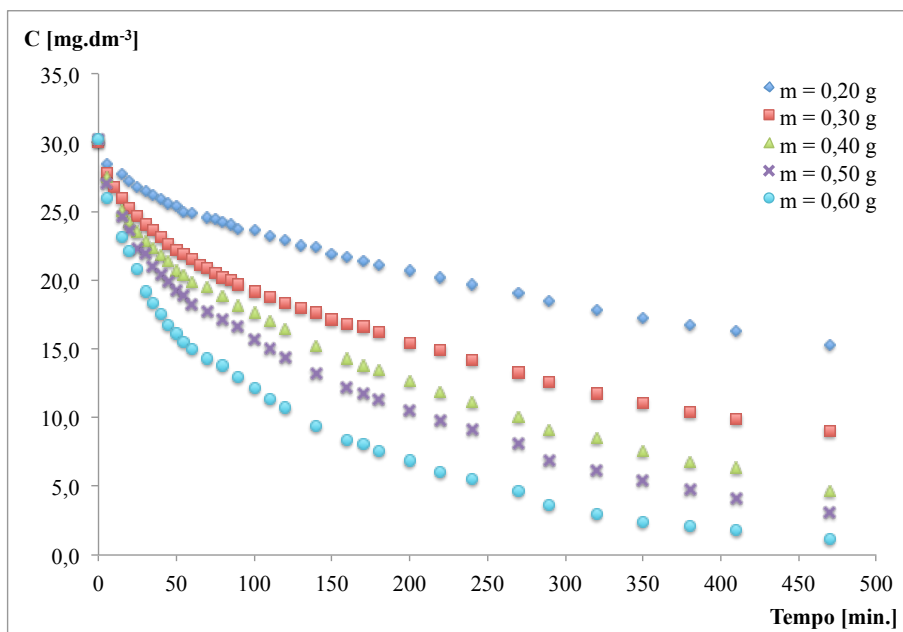
Modelo	Parâmetros estatísticos	$C_0 = 18,0$ mg.dm <sup>-3</sup>	$C_0 = 24,0$ mg.dm <sup>-3</sup>	$C_0 = 30,0$ mg.dm <sup>-3</sup>	$C_0 = 36,0$ mg.dm <sup>-3</sup>	$C_0 = 42,0$ mg.dm <sup>-3</sup>
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,952</b>	<b>0,969</b>	<b>0,986</b>	<b>0,965</b>	<b>0,959</b>
	$s^2$	0,810	1,855	3,265	3,141	2,646
	$\chi^2$	5,403	9,710	14,506	12,770	7,967
	MDPM	15,593	17,976	20,443	18,791	15,724
	AAD (%)	9,403	11,462	13,539	12,079	10,556
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,993</b>	<b>0,983</b>	<b>0,970</b>	<b>0,970</b>	<b>0,980</b>
	$s^2$	<b>0,242</b>	0,751	1,695	1,563	1,147
	$\chi^2$	<b>1,932</b>	4,234	7,190	6,439	3,288
	MDPM	<b>10,671</b>	13,195	15,740	14,552	11,114
	AAD (%)	<b>5,259</b>	<b>7,560</b>	<b>9,977</b>	<b>8,592</b>	<b>6,997</b>
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,971</b>	<b>0,957</b>	<b>0,940</b>	<b>0,935</b>	<b>0,944</b>
	$s^2$	0,793	1,948	3,699	5,988	6,237
	$\chi^2$	12,916	15,107	17,421	19,847	17,738
	MDPM	26,668	31,163	35,180	44,613	60,384
	AAD (%)	9,257	11,208	13,734	15,889	18,368
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,970</b>	<b>0,990</b>	<b>0,997</b>	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>
	$s^2$	0,929	<b>0,478</b>	<b>0,171</b>	<b>0,207</b>	<b>0,475</b>
	$\chi^2$	3,914	<b>2,387</b>	<b>1,447</b>	<b>0,405</b>	<b>1,548</b>
	MDPM	12,868	<b>7,742</b>	<b>5,742</b>	<b>4,264</b>	<b>12,505</b>
	AAD (%)	<b>7,345</b>	<b>4,558</b>	<b>2,449</b>	<b>2,419</b>	<b>5,368</b>

## V.4.Efeito da quantidade de sorvente ( $m_{sor}$ )

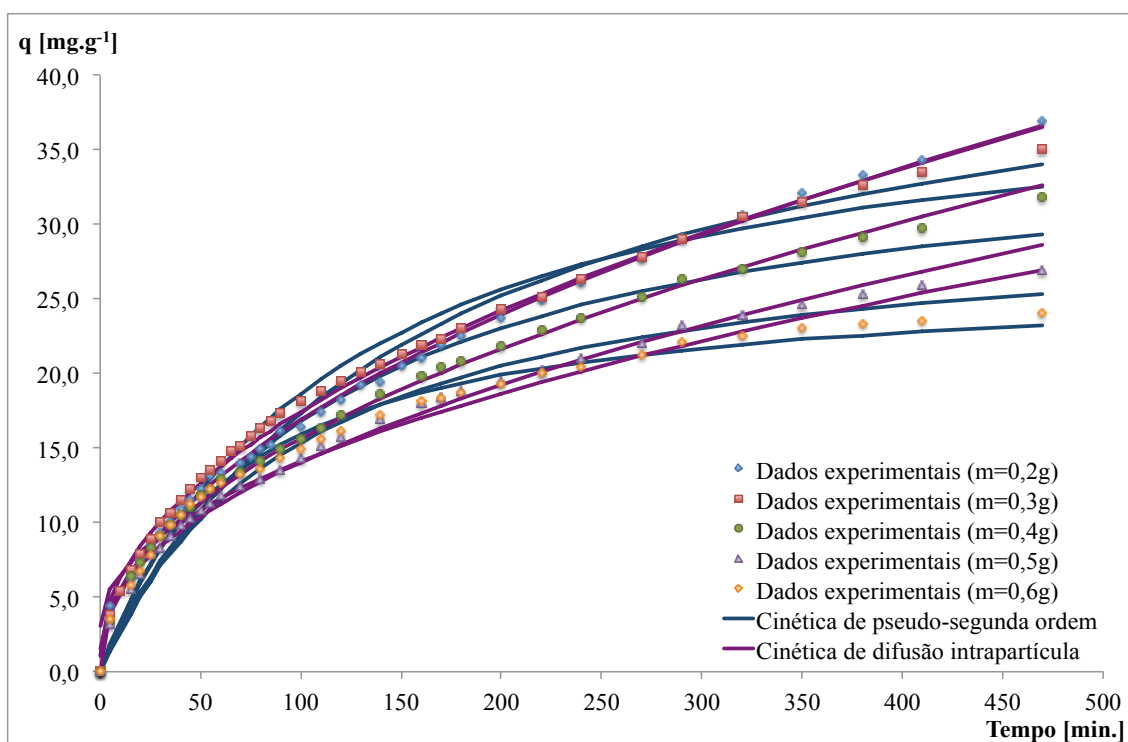
### V.4.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.14** – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas *wet-blue* para diferentes quantidades de sorvente ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	$m_{sor} = 0,2014 \text{ g}$		$m_{sor} = 0,3009 \text{ g}$		$m_{sor} = 0,4018 \text{ g}$		$m_{sor} = 0,5034 \text{ g}$		$m_{sor} = 0,6036 \text{ g}$	
	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3195	6,30	0,3173	6,29	0,3191	6,46	0,3193	6,39	0,3193	6,30
5	0,3005		0,2933		0,2909		0,2851		0,2746	
15	0,2931		0,2742		0,2646		0,2502		0,2449	
20	0,2874		0,2670		0,2568		0,2356		0,2337	
25	0,2835		0,2604		0,2485		0,2313		0,2200	
30	0,2796		0,2538		0,2415		0,2224		0,2028	
35	0,2769		0,2497		0,2361		0,2155		0,1938	
40	0,2731		0,2442		0,2303		0,2101		0,1851	
45	0,2702		0,2396		0,2259		0,2040		0,1768	
50	0,2675		0,2348		0,2192		0,1996		0,1707	
55	0,2636		0,2317		0,2152		0,1934		0,1638	
60	0,2627		0,2274		0,2097		0,2502		0,1583	
70	0,2597		0,2212		0,2056		0,1880		0,1515	
80	0,2557		0,2139		0,1993		0,1817		0,1456	
90	0,2507		0,2077		0,1925		0,1754		0,1372	
100	0,2494		0,2027		0,1864		0,1668		0,1291	
110	0,2451		0,1981		0,1804		0,1586		0,1203	
120	0,2419		0,1938		0,1736		0,1523		0,1136	
140	0,2367		0,1865		0,1610		0,1393		0,0999	
160	0,2296		0,1781		0,1514		0,1282		0,0891	
170	0,2261		0,1757		0,1460		0,1242		0,0863	
180	0,2235		0,1712		0,1428		0,1199		0,0807	
200	0,2182		0,1633		0,1340		0,1121		0,0730	
220	0,2131		0,1582		0,1251		0,1042		0,0646	
240	0,2081		0,1502		0,1184		0,0963		0,0589	
270	0,2014		0,1407		0,1063		0,0854		0,0490	
290	0,1954		0,1332		0,0965		0,0727		0,0383	
320	0,1887		0,1240		0,0900		0,0652		0,0327	
350	0,1824		0,1174		0,0811		0,0579		0,0265	
380	0,1773		0,1106		0,0722		0,0502		0,0223	
410	0,1729		0,1048		0,0674		0,0439		0,0195	
470	0,1619	4,28	0,0954	4,28	0,0495	4,25	0,0335	4,05	0,0133	3,90



**Figura V.16** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas *wet-blue* para diferentes quantidades de raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.17** – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue* que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com diferentes quantidades de raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.15** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da quantidade de raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Constantes	$m \approx 0,20 \text{ g}$	$m \approx 0,30 \text{ g}$	$m \approx 0,40 \text{ g}$	$m \approx 0,50 \text{ g}$	$m \approx 0,60 \text{ g}$
<b>Valor Experimental</b>	$q_e \text{ exp}$	<b>36,939</b>	<b>34,989</b>	<b>31,833</b>	<b>26,937</b>	<b>24,049</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	$r^2$	<b>0,974</b>	<b>0,969</b>	<b>0,986</b>	<b>0,976</b>	<b>0,983</b>
	$q_1$	34,725	31,999	28,914	24,618	22,059
	$k_1$	0,007	0,009	0,009	0,010	0,013
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	$r^2$	<b>0,944</b>	<b>0,969</b>	<b>0,970</b>	<b>0,980</b>	<b>0,993</b>
	$q_2$	45,875	40,793	36,786	30,778	26,563
	$k_2$	$1,33 \times 10^{-04}$	$2,06 \times 10^{-04}$	$2,28 \times 10^{-04}$	$3,24 \times 10^{-04}$	$5,60 \times 10^{-04}$
	$h$	0,279	0,344	0,308	0,307	0,395
<b>Cinética de Elovich</b>	$r^2$	<b>0,903</b>	<b>0,940</b>	<b>0,940</b>	<b>0,955</b>	<b>0,981</b>
	$\beta$	0,128	0,134	0,147	0,171	0,193
	$\alpha$	0,880	1,026	0,911	0,872	1,066
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$r^2$	<b>0,999</b>	<b>0,996</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>	<b>0,963</b>
	$k_{in}$	1,691	1,632	1,458	1,250	1,103
	$I$	0,000	1,121	1,051	1,559	3,070

**Tabela V.16** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da quantidade de raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
0,2024	30,249	0,1619				15,296		4,28
0,2040	30,363	0,1610	<b>0,0045</b>	0,1589	<b>2,805</b>	15,212	<b>49,92</b>	4,26
0,2020	29,295	0,1538				14,525		4,24
0,3009	30,044	0,0954				8,987		4,28
0,3014	29,295	0,1002	<b>0,0029</b>	0,0968	<b>3,000</b>	9,442	<b>69,47</b>	4,24
0,3030	30,363	0,0949				8,944		4,27
0,4018	30,211	0,0495				4,630		4,25
0,4058	30,211	0,0459	<b>0,0020</b>	0,0483	<b>4,243</b>	4,293	<b>85,05</b>	4,20
0,4027	30,211	0,0495				4,628		4,15
0,5037	30,232	0,0335				3,111		4,05
0,5031	30,242	0,0311	<b>0,0015</b>	0,0317	<b>4,718</b>	2,886	<b>90,27</b>	4,12
0,5039	30,449	0,0307				2,848		4,09
0,6036	30,232	0,0133				1,199		3,90
0,6033	30,123	0,0139	<b>0,0006</b>	0,0133	<b>4,357</b>	1,256	<b>96,02</b>	3,98
0,6044	30,123	0,0127				1,145		3,95

**Tabela V.17** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da quantidade de raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

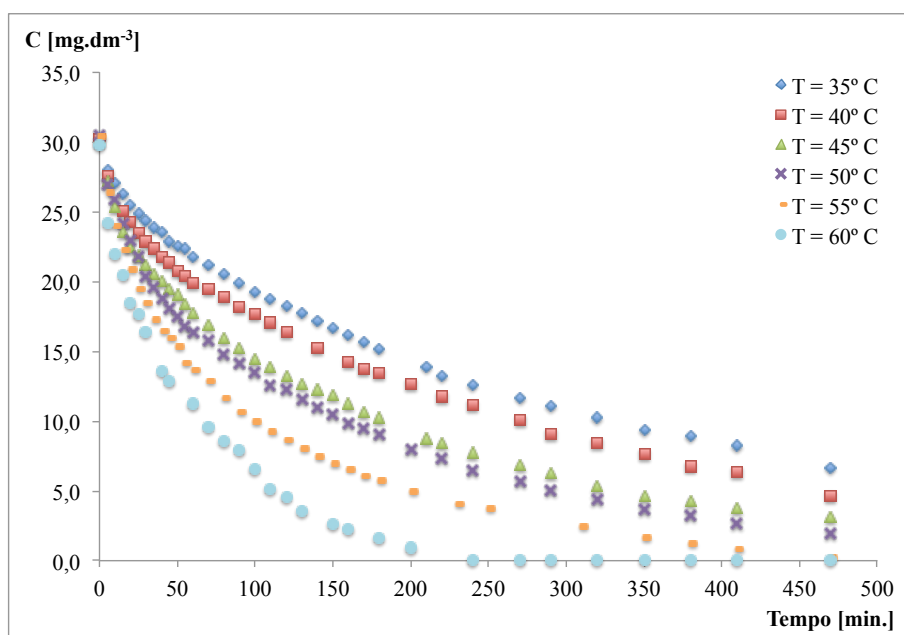
Modelo	Parâmetros estatísticos	$m \approx 0,20 \text{ g}$	$m \approx 0,30 \text{ g}$	$m \approx 0,40 \text{ g}$	$m \approx 0,50 \text{ g}$	$m \approx 0,60 \text{ g}$
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,974</b>	<b>0,969</b>	<b>0,986</b>	<b>0,976</b>	<b>0,983</b>
	$s^2$	3,938	3,576	3,265	2,360	1,762
	$\chi^2$	23,178	17,838	14,506	11,267	7,611
	MDPM	21,488	20,046	20,443	19,128	16,005
	AAD (%)	13,804	13,031	13,539	12,794	10,745
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,944</b>	<b>0,969</b>	<b>0,970</b>	<b>0,980</b>	<b>0,993</b>
	$s^2$	2,474	1,800	1,695	1,067	<b>0,535</b>
	$\chi^2$	14,476	8,888	7,190	5,072	<b>2,613</b>
	MDPM	17,963	15,469	15,740	14,146	<b>10,607</b>
	AAD (%)	<b>10,928</b>	<b>9,239</b>	<b>9,977</b>	<b>8,870</b>	<b>6,052</b>
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,903</b>	<b>0,940</b>	<b>0,940</b>	<b>0,955</b>	<b>0,981</b>
	$s^2$	7,367	4,234	3,699	2,048	0,670
	$\chi^2$	25,784	23,833	17,421	16,304	83,218
	MDPM	37,208	31,902	35,180	29,385	18,268
	AAD (%)	15,727	13,493	13,734	11,002	6,132
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,999</b>	<b>0,996</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>	<b>0,963</b>
	$s^2$	<b>0,089</b>	<b>0,279</b>	<b>0,171</b>	<b>0,400</b>	1,456
	$\chi^2$	<b>0,273</b>	<b>0,725</b>	<b>0,395</b>	<b>0,855</b>	2,796
	MDPM	<b>3,152</b>	<b>5,855</b>	<b>5,742</b>	<b>7,721</b>	13,261
	AAD (%)	<b>1,803</b>	<b>3,196</b>	<b>2,449</b>	<b>4,179</b>	7,948

## V.5.Efeito da temperatura (T)

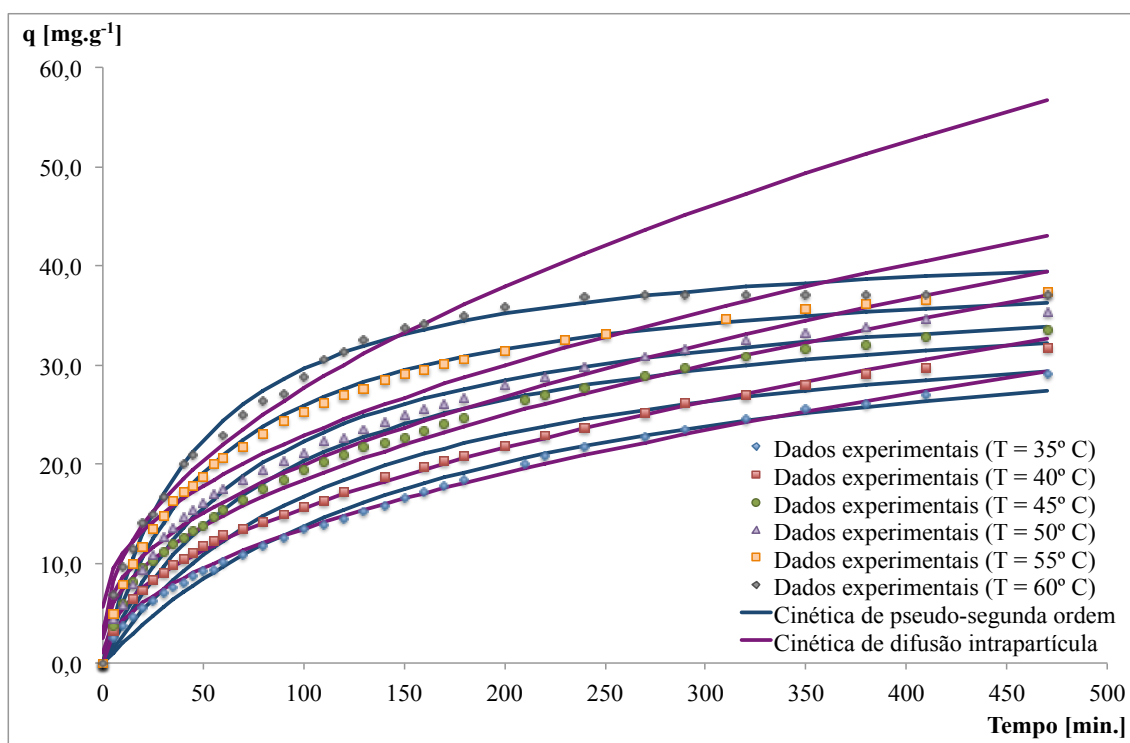
### V.5.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.18** – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas *wet-blue* a diferentes temperaturas ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	T = 35° C		T = 40° C		T = 45° C		T = 50° C		T = 55° C		T = 60° C	
	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3167	6,15	0,3191	6,46	0,3186	6,08	0,3223	6,11	0,3203	6,16	0,3144	6,19
5	0,2954		0,2909		0,2871		0,2850		0,2788		0,2557	
15	0,2773		0,2646		0,2486		0,2556		0,2356		0,2164	
20	0,2695		0,2568		0,2379		0,2428		0,2208		0,1950	
25	0,2632		0,2485		0,2307		0,2296		0,2061		0,1871	
30	0,2571		0,2415		0,2235		0,2149		0,1951		0,1727	
35	0,2519		0,2361		0,2173		0,2064		0,1821		0,1439	
40	0,2490		0,2303		0,2121		0,1984		0,1742		0,1365	
45	0,2421		0,2259		0,2056		0,1913		0,1689		0,3144	
50	0,2380		0,2192		0,2014		0,1850		0,1621		—	
60	0,2304		0,2097		0,1881		0,1731		0,1449		0,1193	
70	0,2240		0,2056		0,1787		0,1665		0,1363		0,1017	
80	0,2172		0,1993		0,1693		0,1566		0,1240		0,0909	
90	0,2105		0,1925		0,1618		0,1499		0,1126		0,0846	
100	0,2032		0,1864		0,1533		0,1430		0,1057		0,0697	
110	0,1986		0,1804		0,1466		0,1331		0,0981		0,0546	
120	0,1934		0,1736		0,1401		0,1299		0,0918		0,0484	
130	0,1879		—		0,1345		0,1222		0,0857		0,0386	
140	0,1820		0,1610		0,1302		0,1163		0,0792		—	
150	0,1762		—		0,1261		0,1106		0,0737		0,0288	
160	0,1714		0,1514		0,1197		0,1045		0,0702		0,0240	
170	0,1655		0,1460		0,1134		0,1008		0,0645		—	
180	0,1602		0,1428		0,1088		0,0958		0,0609		0,0185	
200	—		0,1340		—		0,0844		0,0528		0,0108	
220	0,1409		0,1251		0,0901		0,0780		—		—	
230	—		—		—		—		0,0438		—	
240	0,1327		0,1184		0,0828		0,0686		—		—	
250	—		—		—		—		0,0398		—	
270	0,1234		0,1063		0,0734		0,0606		—		0,0007	
290	0,1169		0,0965		0,0665		0,0542		—		0,0007	
320	0,1085		0,0900		0,0567		0,0468		—		0,0007	
350	0,0996		0,0811		0,0500		0,0393		0,0179		0,0007	
380	0,0953		0,0722		0,0457		0,0346		0,0137		0,0007	
410	0,0879		0,0674		0,0397		0,0288		0,0098		0,0007	
470	0,0709	4,28	0,0495	4,25	0,0337	4,26	0,0216	4,21	0,0032	4,18	0,0007	3,89



**Figura V.18** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas *wet-blue* obtida a diferentes temperaturas ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.19** – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue* que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes temperaturas ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.19** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Const.	Temperatura					
		35° C	40° C	45° C	50° C	55° C	60° C
Valor Exp.	$q_e \text{ exp}$	<b>29,020</b>	<b>31,833</b>	<b>33,535</b>	<b>35,431</b>	<b>37,366</b>	<b>36,977</b>
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,990</b>	<b>0,986</b>	<b>0,975</b>	<b>0,982</b>	<b>0,990</b>	<b>0,991</b>
	$q_1$	28,018	28,914	31,030	32,308	34,067	35,019
	$k_1$	0,007	0,009	0,011	0,012	0,015	0,020
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,960</b>	<b>0,970</b>	<b>0,986</b>	<b>0,991</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>
	$q_2$	37,392	36,786	38,276	39,370	40,536	43,377
	$k_2$	$1,57 \times 10^{-04}$	$2,28 \times 10^{-04}$	$2,95 \times 10^{-04}$	$3,33 \times 10^{-04}$	$4,40 \times 10^{-04}$	$4,96 \times 10^{-04}$
	$h$	0,219	0,308	0,432	0,516	0,723	0,932
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,922</b>	<b>0,940</b>	<b>0,966</b>	<b>0,979</b>	<b>0,991</b>	<b>0,978</b>
	$\beta$	0,158	0,147	0,137	0,130	0,126	0,115
	$\alpha$	0,707	0,911	1,244	1,415	1,932	2,432
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>	<b>0,983</b>	<b>0,972</b>	<b>0,933</b>	<b>0,976</b>
	$k_{in}$	1,354	1,458	1,592	1,666	1,722	2,486
	$I$	0,000	1,051	2,487	3,321	5,649	2,795

**Tabela V.20** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

T (° C)	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
35	0,4018	29,986	0,0709	<b>0,0005</b>	0,0713	<b>0,699</b>	6,666	<b>77,64</b>	4,28
	0,4027	29,986	0,0712				6,689		4,26
	0,4029	29,986	0,0719				6,757		4,24
40	0,4018	30,211	0,0495	<b>0,0020</b>	0,0483	<b>4,243</b>	4,630	<b>85,05</b>	4,25
	0,4058	30,211	0,0459				4,293		4,20
	0,4027	30,211	0,0495				4,628		4,15
45	0,4030	30,167	0,0337	<b>0,0014</b>	0,0353	<b>3,958</b>	3,138	<b>89,11</b>	4,26
	0,4030	30,167	0,0364				3,392		4,24
	0,4018	30,167	0,0358				3,330		4,27
50	0,4026	30,514	0,0216	<b>0,0006</b>	0,0222	<b>2,484</b>	1,985	<b>93,26</b>	4,21
	0,4064	30,223	0,0223				2,053		4,23
	0,4036	30,223	0,0227				2,088		4,25
55	0,4025	30,323	0,0032	<b>0,0002</b>	0,0034	<b>5,777</b>	0,244	<b>99,13</b>	4,18
	0,4039	30,323	0,0036				0,281		4,19
	0,4029	30,323	0,0035				0,264		4,17
60	0,4025	29,767	0,0007	<b>0,0000</b>	0,0007	<b>1,471</b>	0,000	<b>100,00</b>	3,89
	0,4033	29,767	0,0007				0,001		3,90
	0,4030	29,767	0,0007				0,002		3,92

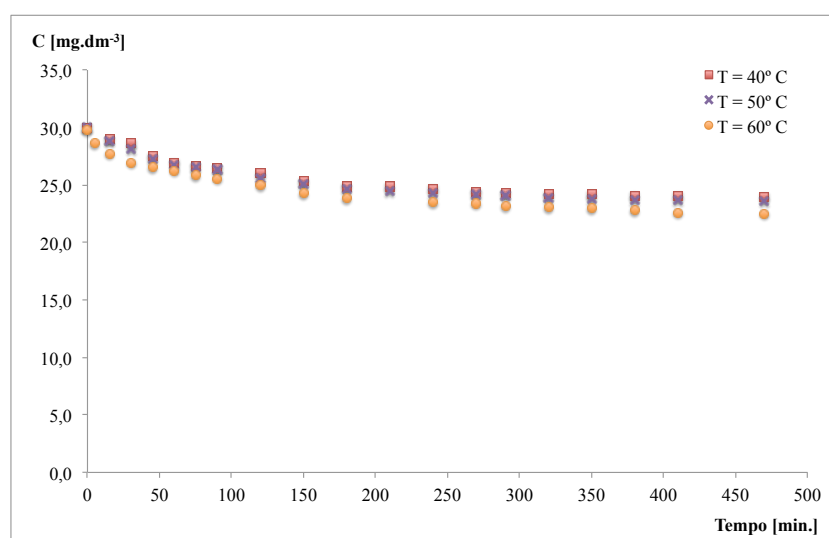
**Tabela V.21** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Parâmetros estatísticos	Temperatura					
		35° C	40° C	45° C	50° C	55° C	60° C
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,990</b>	<b>0,986</b>	<b>0,975</b>	<b>0,982</b>	<b>0,990</b>	<b>0,991</b>
	$s^2$	1,534	3,265	3,456	3,614	3,349	3,047
	$\chi^2$	11,774	14,506	15,430	12,178	9,368	7,363
	MDPM	20,799	20,443	19,216	16,997	14,862	15,908
	AAD (%)	12,794	13,539	12,153	11,417	9,475	8,997
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,960</b>	<b>0,970</b>	<b>0,986</b>	<b>0,991</b>	<b>0,997</b>	<b>0,992</b>
	$s^2$	0,875	1,695	1,428	1,145	0,608	<b>1,140</b>
	$\chi^2$	6,726	7,190	6,180	3,880	2,036	<b>2,802</b>
	MDPM	16,991	15,740	13,588	10,814	8,223	<b>10,857</b>
	AAD (%)	<b>9,842</b>	<b>9,977</b>	<b>7,791</b>	<b>6,634</b>	<b>4,340</b>	<b>5,411</b>
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,922</b>	<b>0,940</b>	<b>0,966</b>	<b>0,979</b>	<b>0,991</b>	<b>0,978</b>
	$s^2$	4,426	3,699	2,412	1,620	0,760	2,024
	$\chi^2$	28,910	17,421	24,254	42,037	7,803	6,584
	MDPM	47,677	35,180	24,957	20,888	13,053	14,495
	AAD (%)	20,217	13,734	10,697	7,534	4,861	7,203
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>	<b>0,983</b>	<b>0,972</b>	<b>0,933</b>	<b>0,976</b>
	$s^2$	<b>0,170</b>	<b>0,171</b>	<b>1,316</b>	<b>2,526</b>	<b>6,402</b>	2,653
	$\chi^2$	<b>0,608</b>	<b>0,395</b>	<b>2,373</b>	<b>4,551</b>	<b>8,284</b>	1,789
	MDPM	<b>6,174</b>	<b>5,742</b>	<b>12,525</b>	<b>15,180</b>	<b>20,299</b>	7,274
	AAD (%)	<b>4,039</b>	<b>2,449</b>	<b>5,581</b>	<b>8,696</b>	<b>11,308</b>	<b>5,521</b>

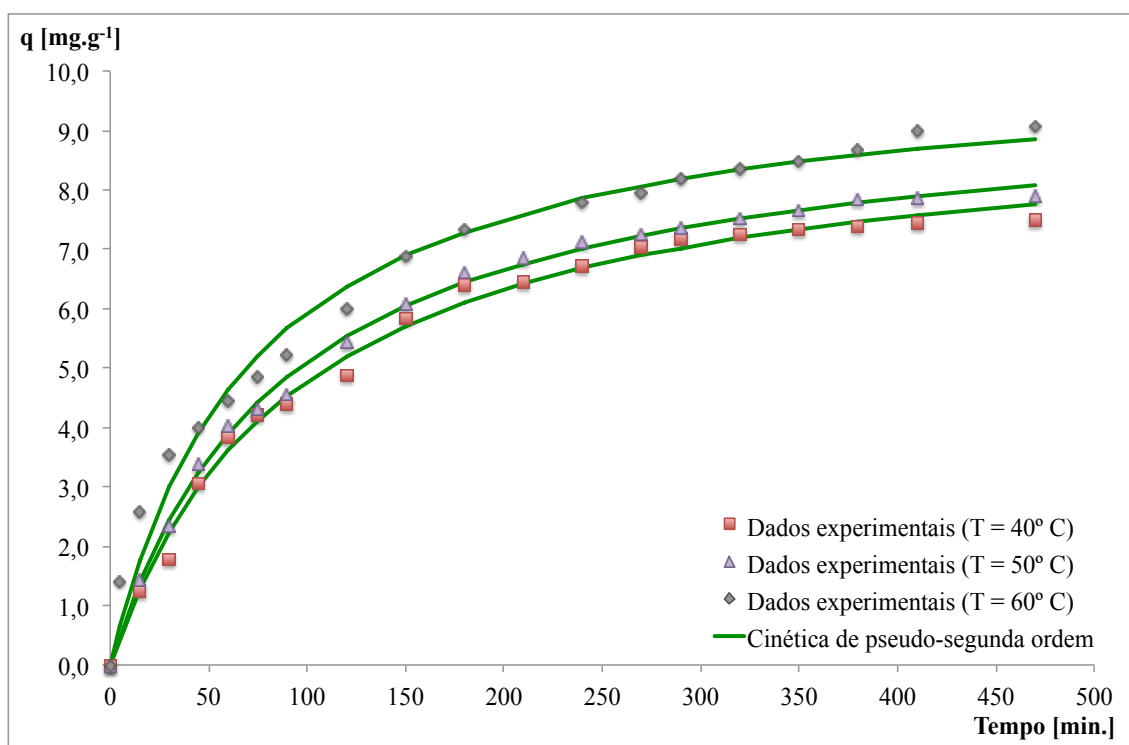
## V.5.2. Carvão ativado comercial

**Tabela V.22** – Valores experimentais da sorção do corante no carvão ativado comercial a diferentes temperaturas ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	T = 40° C		T = 50° C		T = 60° C	
	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3172	6,47	0,3167	6,47	0,3144	6,44
15	0,3067		0,3044		0,3026	
30	0,3021		0,2968		0,2927	
45	0,2913		0,2881		0,2845	
60	0,2846		0,2824		0,2806	
75	0,2815		0,2800		0,2768	
90	0,2799		0,2779		0,2735	
120	0,2757		0,2705		0,2703	
150	0,2676		0,2650		0,2637	
180	0,2628		0,2606		0,2564	
210	0,2625		0,2584		0,2525	
240	0,2602		0,2561		0,2487	
270	0,2575		0,2550		0,2473	
290	0,2563		0,2542		0,2454	
320	0,2557		0,2529		0,2439	
350	0,2550		0,2517		0,2427	
380	0,2546		0,2501		0,2411	
410	0,2540		0,2498		0,2385	
470	0,2536	9,73	0,2496	9,53	0,2378	9,53



**Figura V.20** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção no carvão ativado comercial obtida a diferentes temperaturas ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.21** – Representação das cinéticas de sorção do corante no carvão ativado comercial que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes temperaturas ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.23** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Constantes	T = 40° C	T = 50° C	T = 60° C
<b>Valor Experimental</b>	<b><math>q_e \text{ exp}</math></b>	<b>7,497</b>	<b>7,903</b>	<b>9,068</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,987</b>	<b>0,942</b>	<b>0,937</b>
	<b><math>q_1</math></b>	7,491	7,791	8,573
	<b><math>k_1</math></b>	0,010	0,011	0,012
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,994</b>	<b>0,999</b>	<b>0,990</b>
	<b><math>q_2</math></b>	9,323	9,589	10,223
	<b><math>k_2</math></b>	$1,13 \times 10^{-03}$	$1,19 \times 10^{-03}$	$1,35 \times 10^{-03}$
	<b><math>h</math></b>	0,098	0,109	0,141
<b>Cinética de Elovich</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,983</b>	<b>0,990</b>	<b>0,968</b>
	<b><math>\beta</math></b>	0,490	0,485	0,536
	<b><math>\alpha</math></b>	0,213	0,243	0,466
<b>Difusão Intrapartícula</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,941</b>	<b>0,949</b>	<b>0,972</b>
	<b><math>k_{\text{in}}</math></b>	0,373	0,383	0,411
	<b>I</b>	0,547	0,722	1,051

**Tabela V.24** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

T (° C)	Massa (g)	$C_0$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	Abs <sub>e</sub>	s	$\overline{\text{Abs}}$	RSD (%)	$C_e$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	Eficiência Média (%)	pH <sub>e</sub>
40	0,4023	30,028	0,2536	0,0003	0,2539	0,119	23,996	19,99	9,73
	0,4058	30,028	0,2540				24,031		9,75
	0,4039	30,028	0,2542				24,053		9,79
50	0,4028	29,981	0,2496	0,0004	0,2492	0,171	23,615	21,36	9,53
	0,4024	29,981	0,2487				23,534		9,48
	0,4028	29,981	0,2492				23,578		9,52
60	0,4007	29,767	0,2378	0,0002	0,2377	0,076	22,500	24,46	9,53
	0,4026	29,767	0,2375				22,467		9,51
	0,4033	29,767	0,2377				22,493		9,55

**Tabela V.25** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da temperatura na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Parâmetros estatísticos	T = 40° C	T = 50° C	T = 60° C
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	0,987	0,942	0,937
	$s^2$	0,036	0,037	0,275
	$\chi^2$	0,177	0,201	3,221
	MDPM	6,251	6,601	21,471
	AAD (%)	3,999	4,043	11,218
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	0,994	0,999	0,990
	$s^2$	0,039	0,014	0,129
	$\chi^2$	0,176	0,048	1,419
	MDPM	7,254	2,728	16,295
	AAD (%)	3,807	1,952	7,719
Cinética de Elovich	$r^2$	0,983	0,990	0,968
	$s^2$	0,074	0,043	0,180
	$\chi^2$	0,367	0,174	2,673
	MDPM	10,754	6,222	18,916
	AAD (%)	5,915	3,755	8,823
Difusão Intrapartícula	$r^2$	0,941	0,949	0,972
	$s^2$	0,326	0,296	0,246
	$\chi^2$	1,243	0,952	0,596
	MDPM	20,266	15,603	11,541
	AAD (%)	12,322	9,895	7,154

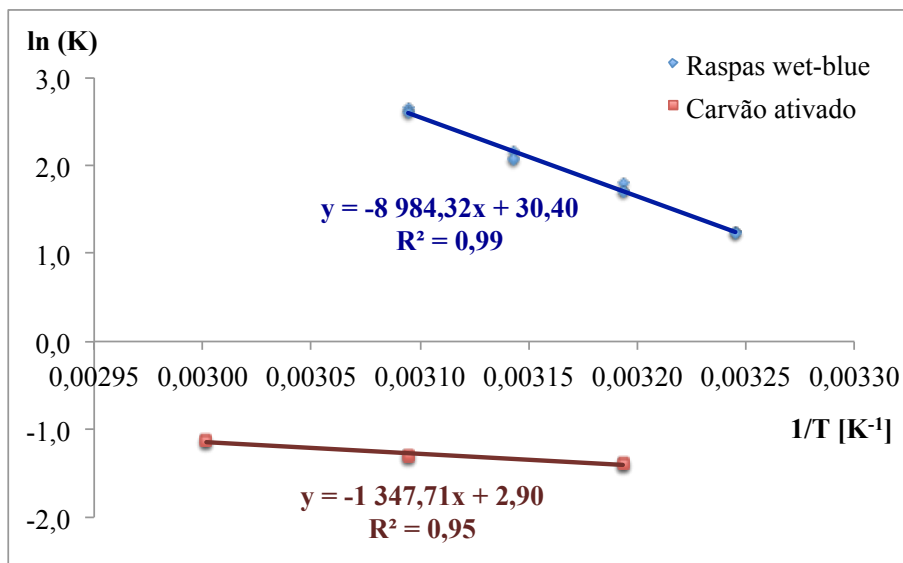
### V.5.3. Parâmetros Termodinâmicos

**Tabela V.26** – Valores experimentais usados na determinação dos parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Temperatura (K)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ (solução) ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ (sólido) ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	K
308,15	29,986	6,666	23,321	29,020	3,499
308,15	29,986	6,689	23,298	28,927	3,483
308,15	29,986	6,757	23,230	28,828	3,438
313,15	30,211	4,630	25,581	31,833	5,525
313,15	30,211	4,293	25,918	31,935	6,038
313,15	30,211	4,628	25,583	31,764	5,527
318,15	30,167	3,138	27,029	33,535	8,614
318,15	30,167	3,392	26,775	33,219	7,894
318,15	30,167	3,330	26,836	33,395	8,058
323,15	30,514	1,985	28,529	35,431	14,372
323,15	30,223	2,053	28,170	34,658	13,719
323,15	30,223	2,088	28,135	34,856	13,476

**Tabela V.27** – Valores experimentais usados na determinação dos parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Temperatura (K)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ (solução) ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ (sólido) ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	K
313,15	30,028	23,996	6,032	7,497	0,251
313,15	30,028	24,031	5,997	7,389	0,250
313,15	30,028	24,053	5,975	7,397	0,248
323,15	29,981	23,615	6,366	7,903	0,270
323,15	29,981	23,534	6,447	8,011	0,274
323,15	29,981	23,578	6,403	7,948	0,272
333,15	29,767	22,500	7,267	9,068	0,323
333,15	29,767	22,467	7,300	9,066	0,325
333,15	29,767	22,493	7,274	9,018	0,323



**Figura V.22** – Representação da equação de *Van't Hoff* para determinar os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  de sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

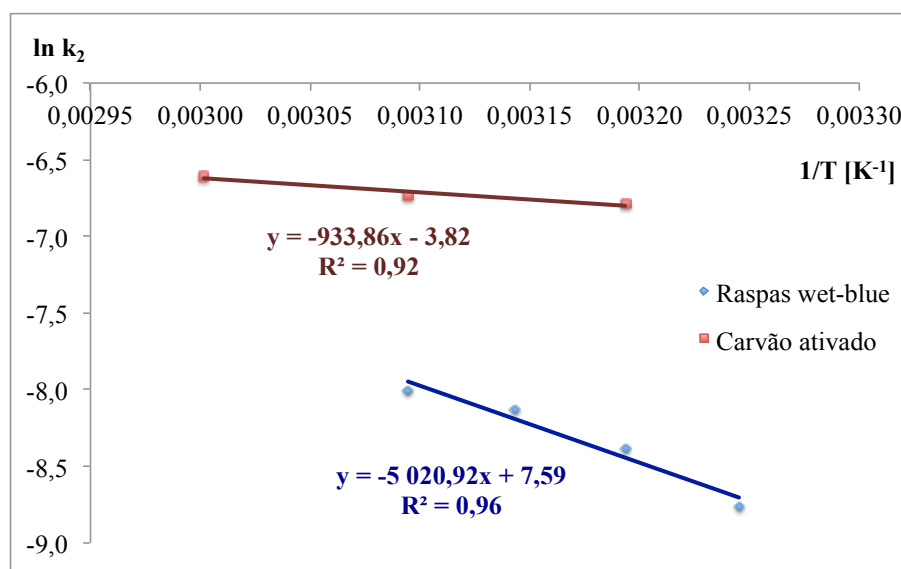
**Tabela V.28** – Parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Temperatura (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
308,15	74,700	-3,209	0,253
308,15		-3,197	
308,15		-3,164	
313,15		-4,450	
313,15		-4,682	
313,15		-4,452	
318,15		-5,696	
318,15		-5,465	
318,15		-5,520	
323,15		-7,161	
323,15		-7,036	
323,15		-6,988	

**Tabela V.29** – Parâmetros termodinâmicos para a sorção do corante no carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Temperatura (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
273,15	11,205	3,595	0,024
273,15		3,614	
273,15		3,626	
273,15		3,522	
273,15		3,479	
273,15		3,502	
273,15		3,130	
273,15		3,114	
273,15		3,127	

#### V.5.4. Energia de Ativação de Sorção ( $E_a$ )



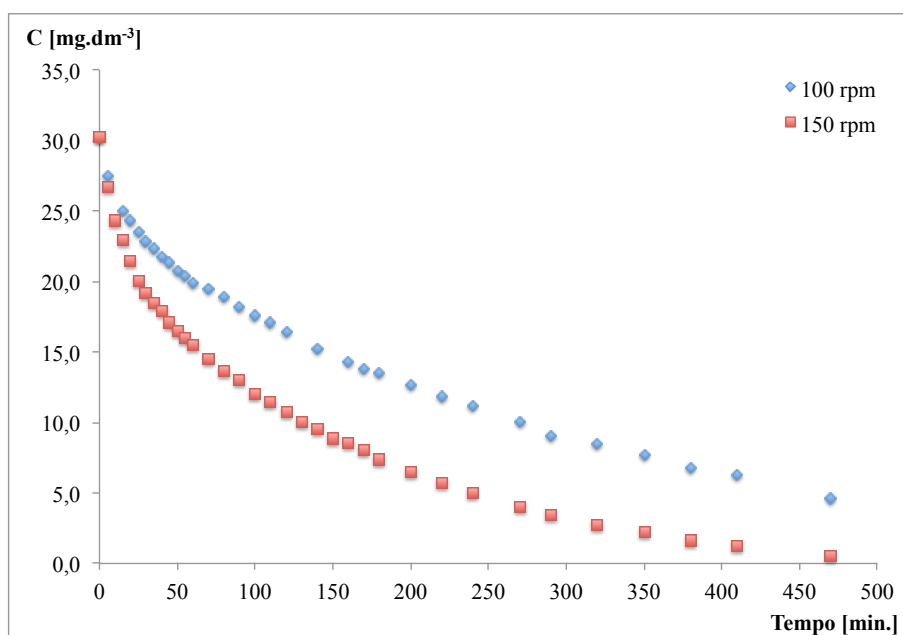
**Figura V.23** – Representação da equação de Arrhenius na forma linear para determinar a energia de ativação de sorção do corante nos sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

## V.6.Efeito da velocidade de agitação

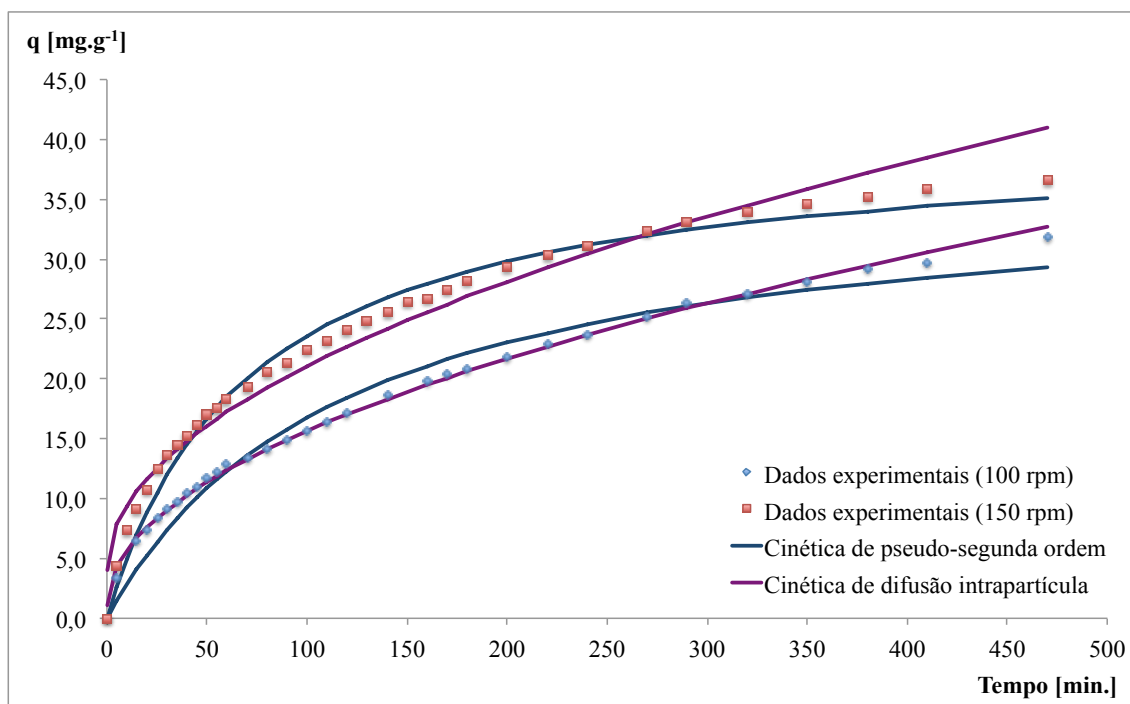
### V.6.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.30** – Valores experimentais da sorção do corante nas raspas *wet-blue* a diferentes velocidades de agitação ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Tempo [min.]	Velocidade de agitação			
	100 rpm		150 rpm	
	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3191	6,46	0,3196	6,40
5	0,2909		0,2826	
15	0,2646		0,2421	
20	0,2568		0,2272	
25	0,2485		0,2123	
30	0,2415		0,2027	
35	0,2361		0,1952	
40	0,2303		0,1896	
45	0,2259		0,1813	
50	0,2192		0,1744	
55	0,2152		0,1692	
60	0,2097		0,1637	
70	0,2056		0,1542	
80	0,1993		0,1439	
90	0,1925		0,1376	
100	0,1864		0,1279	
110	0,1804		0,1214	
120	0,1736		0,1138	
140	0,1610		0,1015	
160	0,1514		0,0913	
170	0,1460		0,0853	
180	0,1428		0,0785	
200	0,1340		0,0689	
220	0,1251		0,0607	
240	0,1184		0,0537	
270	0,1063		0,0432	
290	0,0965		0,0370	
320	0,0900		0,0294	
350	0,0811		0,0243	
380	0,0722		0,0183	
410	0,0674		0,0133	
470	0,0495	4,25	0,0061	4,29



**Figura V.24** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas *wet-blue* obtida a diferentes velocidades de agitação ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).



**Figura V.25** – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue* que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes velocidades de agitação ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

**Tabela V.31** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Modelo	Constantes	Velocidade de agitação de 100 rpm	Velocidade de agitação de 150 rpm
Valor Experimental	$q_e \text{ exp}$	<b>31,833</b>	<b>36,664</b>
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,986</b>	<b>0,986</b>
	$q_1$	28,914	33,411
	$k_1$	0,009	0,013
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,970</b>	<b>0,991</b>
	$q_2$	36,786	40,368
	$k_2$	$2,28 \times 10^{-04}$	$3,49 \times 10^{-04}$
	$h$	0,308	0,569
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,940</b>	<b>0,981</b>
	$\beta$	0,147	0,128
	$\alpha$	0,911	1,583
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,997</b>	<b>0,970</b>
	$k_{in}$	1,458	1,704
	$I$	1,051	4,030

**Tabela V.32** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Vel. Agit.	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
100 rpm	0,4018	30,211	0,0495	<b>0,0020</b>	0,0483	<b>4,243</b>	4,630	<b>85,05</b>	4,25
	0,4058	30,211	0,0459				4,293		4,20
	0,4027	30,211	0,0495				4,628		4,15
150 rpm	0,4056	30,259	0,0061	<b>0,0003</b>	0,0061	<b>5,508</b>	0,517	<b>98,29</b>	4,29
	0,4006	30,351	0,0065				0,549		4,25
	0,4057	30,259	0,0058				0,485		4,30

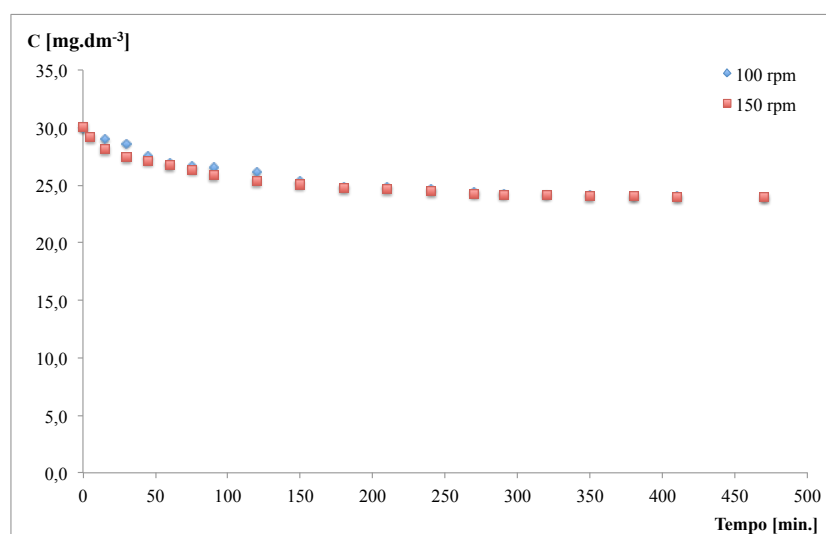
**Tabela V.33** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros estatísticos</b>	<b>Velocidade de agitação de 100 rpm</b>	<b>Velocidade de agitação de 150 rpm</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	$r^2$	<b>0,986</b>	<b>0,986</b>
	$s^2$	3,265	4,405
	$\chi^2$	14,506	14,829
	MDPM	20,443	17,792
	AAD (%)	13,539	11,717
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	$r^2$	<b>0,970</b>	<b>0,991</b>
	$s^2$	1,695	<b>1,496</b>
	$\chi^2$	7,190	<b>4,823</b>
	MDPM	15,740	<b>11,448</b>
	AAD (%)	<b>9,977</b>	<b>6,969</b>
<b>Cinética de Elovich</b>	$r^2$	<b>0,940</b>	<b>0,981</b>
	$s^2$	3,699	1,572
	$\chi^2$	17,421	184,187
	MDPM	35,180	18,355
	AAD (%)	13,734	7,204
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$r^2$	<b>0,997</b>	<b>0,970</b>
	$s^2$	<b>0,171</b>	2,771
	$\chi^2$	<b>0,395</b>	4,314
	MDPM	<b>5,742</b>	16,013
	AAD (%)	<b>2,449</b>	7,859

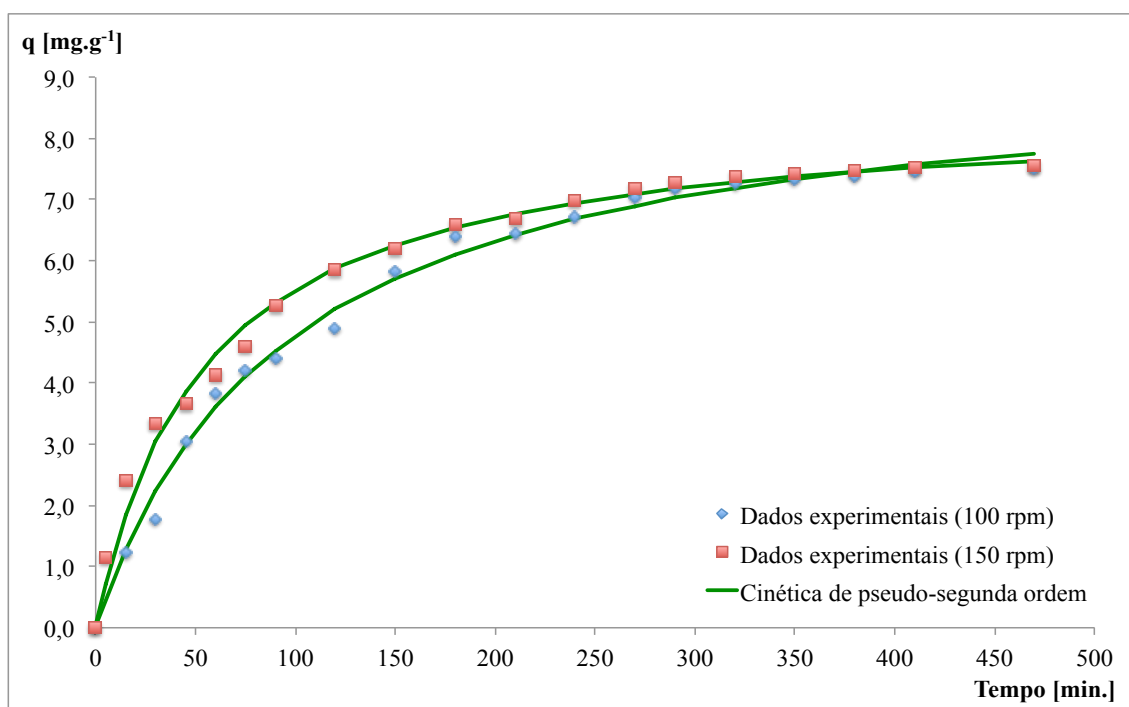
## V.6.2. Carvão ativado comercial

**Tabela V.34** – Valores experimentais da sorção do corante no carvão ativado comercial a diferentes velocidades de agitação ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Tempo [min.]	Velocidade de agitação			
	100 rpm		150 rpm	
	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3172	6,47	0,3179	6,46
15	0,3067		0,2973	
30	0,3021		0,2893	
45	0,2913		0,2866	
60	0,2846		0,2827	
75	0,2815		0,2786	
90	0,2799		0,2729	
120	0,2757		0,2679	
150	0,2676		0,2650	
180	0,2628		0,2617	
210	0,2625		0,2608	
240	0,2602		0,2583	
270	0,2575		0,2568	
290	0,2563		0,2559	
320	0,2557		0,2550	
350	0,2550		0,2546	
380	0,2546		0,2541	
410	0,2540		0,2536	
470	0,2536	9,73	0,2534	9,60



**Figura V.26** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção no carvão ativado comercial obtida a diferentes velocidades de agitação ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).



**Figura V.27** – Representação das cinéticas de sorção do corante no carvão ativado comercial que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos a diferentes velocidades de agitação ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

**Tabela V.35** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Modelo	Constantes	Velocidade de agitação de 100 rpm	Velocidade de agitação de 150 rpm
<b>Valor Experimental</b>	<b><math>q_e \text{ exp}</math></b>	<b>7,497</b>	<b>7,561</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	$r^2$	<b>0,987</b>	<b>0,975</b>
	$q_1$	7,491	7,319
	$k_1$	0,010	0,015
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	$r^2$	<b>0,994</b>	<b>0,997</b>
	$q_2$	9,323	8,503
	$k_2$	$1,13 \times 10^{-03}$	$2,19 \times 10^{-03}$
	$h$	0,098	0,158
<b>Cinética de Elovich</b>	$r^2$	<b>0,983</b>	<b>0,983</b>
	$\beta$	0,490	0,635
	$\alpha$	0,213	0,489
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$r^2$	<b>0,941</b>	<b>0,925</b>
	$k_{in}$	0,373	0,346
	$I$	0,547	1,250

**Tabela V.36** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

Vel. Agit.	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
100 rpm	0,4023	30,028	0,2536	0,0003	0,2539	0,119	23,996	19,99	9,73
	0,4058	30,028	0,2540				24,031		9,75
	0,4039	30,028	0,2542				24,053		9,79
150 rpm	0,4044	30,097	0,2534	0,0004	0,2530	0,162	23,982	20,45	9,60
	0,4044	30,097	0,2530				23,942		9,61
	0,4019	30,097	0,2526				23,904		9,49

**Tabela V.37** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito da velocidade de agitação na sorção com o carvão ativado comercial ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ; sem alteração do pH inicial;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ).

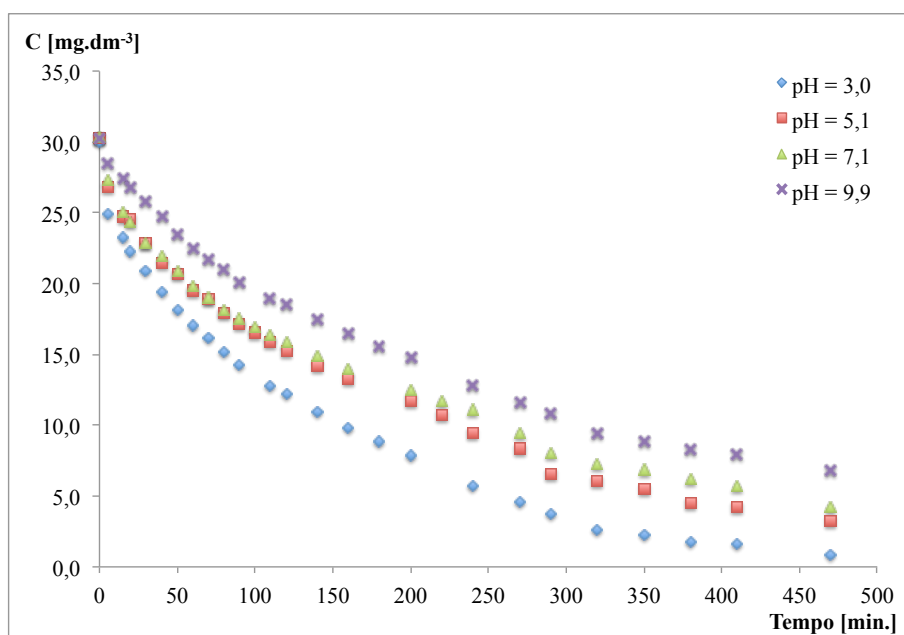
Modelo	Parâmetros estatísticos	Velocidade de agitação de 100 rpm	Velocidade de agitação de 150 rpm
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	0,987	0,987
	$s^2$	0,036	0,138
	$\chi^2$	0,177	1,690
	MDPM	6,251	17,492
	AAD (%)	3,999	8,648
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	0,994	0,997
	$s^2$	0,039	0,052
	$\chi^2$	0,176	0,534
	MDPM	7,254	11,409
	AAD (%)	3,807	5,380
Cinética de Elovich	$r^2$	0,983	0,983
	$s^2$	0,074	0,069
	$\chi^2$	0,367	0,505
	MDPM	10,754	11,076
	AAD (%)	5,915	5,532
Difusão Intrapartícula	$r^2$	0,941	0,925
	$s^2$	0,326	0,393
	$\chi^2$	1,243	1,200
	MDPM	20,266	19,456
	AAD (%)	12,322	10,917

## V.7.Efeito do pH

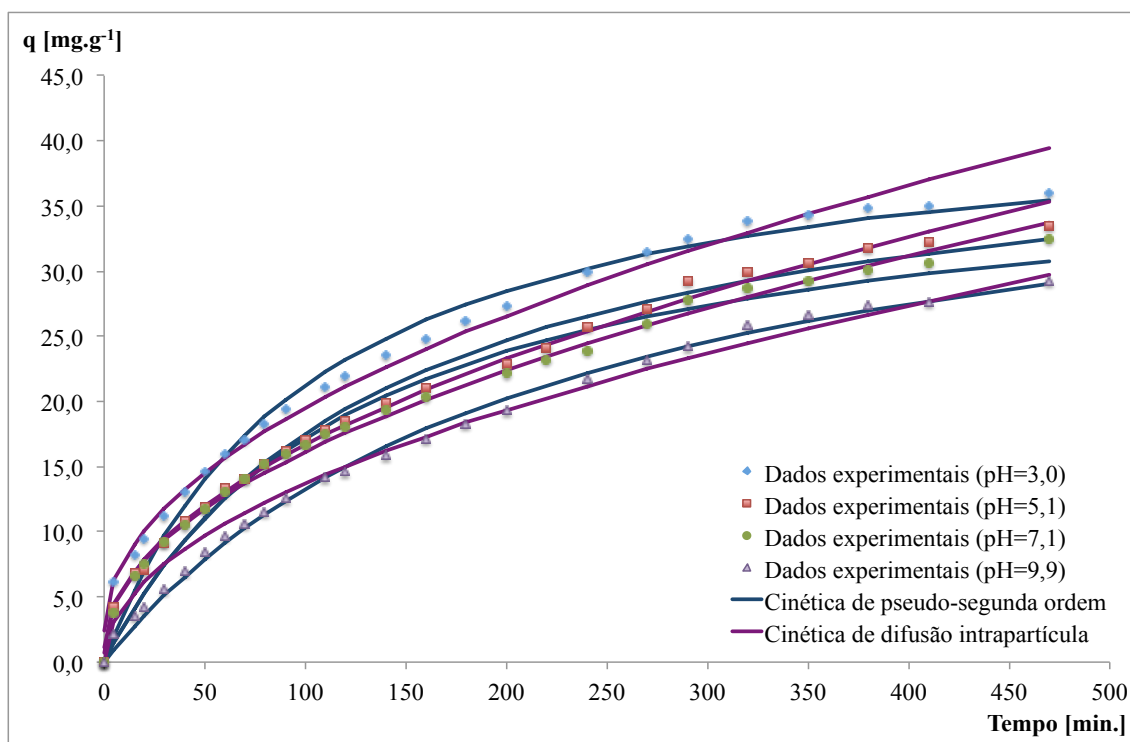
### V.7.1. Raspas *wet-blue*

**Tabela V.38** – Valores experimentais da sorção de corante nas raspas *wet-blue* em soluções de corante com diferentes valores de pH ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Tempo [min.]	pH $\approx$ 3,0		pH $\approx$ 5,1		pH $\approx$ 7,1		pH $\approx$ 9,9	
	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH	Abs	pH
0	0,3164	3,04	0,3200	5,13	0,3210	7,13	0,3197	9,88
5	0,2636		0,2836		0,2888		0,3014	
15	0,2459		0,2611		0,2646		0,2901	
20	0,2353		0,2593		0,2570		0,2837	
30	0,2214		0,2422		0,2420		0,2725	
40	0,2053		0,2272		0,2319		0,2611	
50	0,1918		0,2187		0,2213		0,2480	
60	0,1801		0,2062		0,2099		0,2371	
70	0,1714		0,1996		0,2012		0,2294	
80	0,1607		0,1902		0,1918		0,2217	
90	0,1507		0,1812		0,1855		0,2129	
110	0,1358		0,1681		0,1729		0,2000	
120	0,1296		0,1619		0,1679		0,1956	
140	0,1160		0,1505		0,1574		0,1850	
160	0,1048		0,1409		0,1483		0,1746	
180	0,0936		0,1244		0,1329		0,1644	
200	0,0839		0,1142		0,1237		0,1561	
240	0,0611		0,1007		0,1179		0,1356	
270	0,0489		0,0888		0,1002		0,1230	
290	0,0399		0,0700		0,0851		0,1145	
320	0,0283		0,0644		0,0770		0,1007	
350	0,0239		0,0581		0,0727		0,0935	
380	0,0195		0,0486		0,0660		0,0875	
410	0,0178		0,0449		0,0610		0,0849	
470	0,0093	3,04	0,0343	4,16	0,0450	4,30	0,0719	5,56



**Figura V.28** – Evolução da concentração de corante em solução durante a sorção nas raspas *wet-blue* obtida com soluções de corante a diferentes valores de pH ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).



**Figura V.29** – Representação das cinéticas de sorção do corante nas raspas *wet-blue* que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos com soluções de corante a diferentes valores de pH ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

**Tabela V.39** – Constantes de cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito do pH inicial da solução na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

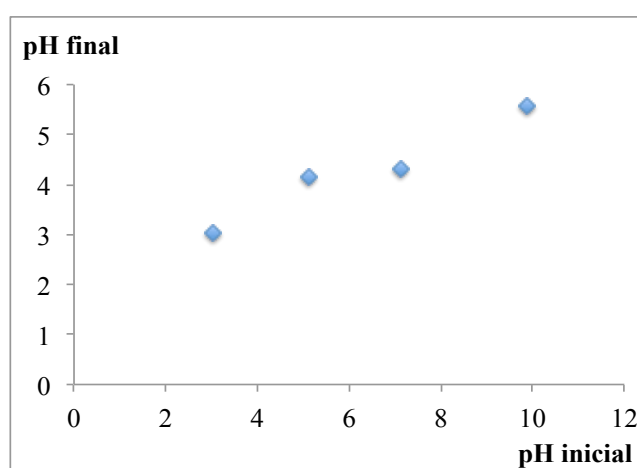
Modelo	Constantes	pH $\approx 3,0$	pH $\approx 5,1$	pH $\approx 7,1$	pH $\approx 9,9$
<b>Valor Experimental</b>	<b><math>q_e \text{ exp}</math></b>	<b>36,042</b>	<b>33,478</b>	<b>32,487</b>	<b>29,240</b>
<b>Cinética de Pseudo-primeira ordem</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,982</b>	<b>0,969</b>	<b>0,982</b>	<b>0,978</b>
	<b><math>q_1</math></b>	34,763	32,503	30,512	30,670
	<b><math>k_1</math></b>	0,009	0,008	0,008	0,006
<b>Cinética de Pseudo-segunda ordem</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,981</b>	<b>0,967</b>	<b>0,970</b>	<b>0,968</b>
	<b><math>q_2</math></b>	43,373	42,139	39,015	42,670
	<b><math>k_2</math></b>	$2,21 \times 10^{-04}$	$1,69 \times 10^{-04}$	$2,02 \times 10^{-04}$	$1,06 \times 10^{-04}$
	<b><math>h</math></b>	0,415	0,300	0,307	0,193
<b>Cinética de Elovich</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,939</b>	<b>0,923</b>	<b>0,934</b>	<b>0,914</b>
	<b><math>\beta</math></b>	0,128	0,136	0,144	0,144
	<b><math>\alpha</math></b>	1,346	0,989	0,992	0,641
<b>Difusão Intrapartícula</b>	<b><math>r^2</math></b>	<b>0,987</b>	<b>0,996</b>	<b>0,996</b>	<b>0,995</b>
	<b><math>k_{\text{in}}</math></b>	1,708	1,595	1,506	1,369
	<b><math>I</math></b>	2,415	0,712	1,087	0,000

**Tabela V.40** – Valores de  $s$ , RSD (%) e eficiência de sorção obtidos com os resultados experimentais relativos ao estudo do efeito do pH inicial da solução na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{\text{sol}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{\text{sor}} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

pH	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$Abs_e$	$s$	$\overline{Abs}$	RSD (%)	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência Média (%)	$pH_e$
<b>3</b>	0,4042	29,953	0,0093	<b>0,0003</b>	0,0095	<b>2,837</b>	0,817	<b>97,2</b>	3,04
	0,4020	29,953	0,0094				0,827		3,04
	0,4033	29,953	0,0098				0,866		3,05
<b>5</b>	0,4049	30,298	0,0343	<b>0,0009</b>	0,0343	<b>2,501</b>	3,187	<b>89,5</b>	4,16
	0,4018	30,298	0,0334				3,110		4,13
	0,4025	30,298	0,0352				3,273		4,18
<b>7</b>	0,4030	30,393	0,0450	<b>0,0018</b>	0,0470	<b>3,725</b>	4,209	<b>85,5</b>	4,30
	0,4046	30,393	0,0483				4,523		4,23
	0,4018	30,393	0,0477				4,460		4,27
<b>10</b>	0,4020	30,264	0,0719	<b>0,0011</b>	0,0726	<b>1,572</b>	6,755	<b>77,5</b>	5,56
	0,4041	30,264	0,0720				6,765		5,55
	0,4028	30,264	0,0739				6,947		5,55

**Tabela V.41** – Parâmetros estatísticos ( $s^2$ ,  $\chi^2$ , MDPM e AAD (%)) determinados para cada modelo que foi ajustado aos resultados experimentais obtidos no estudo do efeito do pH inicial da solução na sorção com as raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40 \text{ }^\circ \text{C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Modelo	Parâmetros estatísticos	pH $\approx 3,0$	pH $\approx 5,1$	pH $\approx 7,1$	pH $\approx 9,9$
Cinética de Pseudo-primeira ordem	$r^2$	<b>0,982</b>	<b>0,969</b>	<b>0,982</b>	<b>0,978</b>
	$s^2$	4,029	3,041	3,133	0,658
	$\chi^2$	21,496	15,815	13,741	3,810
	MDPM	21,878	21,866	21,501	16,685
	AAD (%)	11,935	12,552	12,725	9,277
Cinética de Pseudo-segunda ordem	$r^2$	<b>0,981</b>	<b>0,967</b>	<b>0,970</b>	<b>0,968</b>
	$s^2$	2,173	1,773	1,715	<b>0,344</b>
	$\chi^2$	12,219	9,523	7,542	<b>2,312</b>
	MDPM	17,814	18,253	17,397	<b>13,947</b>
	AAD (%)	<b>8,719</b>	<b>9,678</b>	<b>9,575</b>	<b>6,746</b>
Cinética de Elovich	$r^2$	<b>0,939</b>	<b>0,923</b>	<b>0,934</b>	<b>0,914</b>
	$s^2$	5,684	6,229	4,745	6,518
	$\chi^2$	49,178	22,422	19,738	16,448
	MDPM	27,072	37,079	35,343	76,421
	AAD (%)	12,590	16,500	15,237	27,833
Difusão Intrapartícula	$r^2$	<b>0,987</b>	<b>0,996</b>	<b>0,996</b>	<b>0,995</b>
	$s^2$	<b>1,340</b>	<b>0,345</b>	<b>0,339</b>	0,980
	$\chi^2$	<b>3,323</b>	<b>0,341</b>	<b>0,410</b>	2,878
	MDPM	<b>4,274</b>	<b>3,013</b>	<b>4,442</b>	19,486
	AAD (%)	<b>3,527</b>	<b>2,008</b>	<b>2,875</b>	11,167



**Figura V.30** – Relação entre pH inicial da solução e pH final da solução durante a sorção do corante nas raspas *wet-blue* ( $V_{sol} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 \approx 30,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ ;  $m_{sor} \approx 0,40 \text{ g}$ ;  $T = 40^\circ \text{C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

## V.8. Estudo das interferências na Sorção do corante

**Tabela V.42** – Resultados do processo de sorção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais com os sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial ( $V_{\text{amostra}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm).

Sorvente	Amostras	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência de remoção (%)	$q_e$ (mg/g)
<b>Raspas <i>wet-blue</i></b>	<b>1 (pH<sub>i</sub> = 4,6)</b>	0,4013	30,14	17,64	<b>41,5</b>	15,58
	<b>2 (pH<sub>i</sub> = 3,6)</b>	0,4046	27,43	16,74	<b>39,0</b>	13,21
<b>Carvão ativado comercial</b>	<b>1 (pH<sub>i</sub> = 4,6)</b>	0,4027	30,14	25,75	<b>14,5</b>	5,44
	<b>2 (pH<sub>i</sub> = 3,6)</b>	0,4019	27,43	24,01	<b>12,5</b>	4,26

**Tabela V.43** – Resultados do processo de sorção do corante presente nas amostras de efluentes de tingimento reais com as raspas *wet-blue* ( $V_{\text{amostra}} = 0,5 \text{ dm}^3$ ;  $T = 40^\circ \text{ C}$ ; velocidade de agitação = 100 rpm), após diminuição dos valores de pH das amostras.

Sorvente	Amostras	Massa (g)	$C_0$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$C_e$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	Eficiência de remoção (%)	$q_e$ (mg/g)
<b>Raspas <i>wet-blue</i></b>	<b>1 (pH<sub>i</sub> = 3,3)</b>	0,4032	21,35	11,11	<b>48,0</b>	12,70
	<b>2 (pH<sub>i</sub> = 3,0)</b>	0,4042	27,39	15,33	<b>44,0</b>	14,91

## ***Apêndice VI – Formulações de Foulon***

---

Neste Apêndice são apresentadas duas formulações de *foulon* da fase de recurtume, que mostram como se efetuou o tingimento de pele de bovino no estado *wet-blue* com o corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER*.

Recolheu-se o efluente de cada operação de tingimento para quantificar a concentração de corante reativo *INDACID BLUE NAVY HER* que permaneceu na fase fluida com o método analítico validado, estudar a sua tratabilidade através do processo de sorção com os sorventes raspa *wet-blue* e carvão ativado comercial e as interferências que os produtos químicos e substâncias presentes nestes efluentes possam ter sobre a sorção do corante por esses sorventes, assim como a lixiviação de crómio durante estes ensaios.

## VI.1. Formulação de *Foulon* da Amostra 1 dos Estudos de Sorção



### FORMULAÇÃO DE FOULON

Projecto / Cliente: Newalk
Data: 05/03/2013
Massa de pele: 2095 g

Côr: Azul marinho

Formulação de Foulon	FFSQ018/13
Ordem de Fabrico	---
Designação da formulação	Fetos-Camurça-Reativo
Foulon de ensaio	G2
N.º de entrada	---
Espessura	1,0-1,2 mm
Observações	Tingimento com corante reativo da Indinor em fetos no estado wet-blue. Teste com auxiliares de tingimento nas mesmas condições que FFSQ001/13.

Fase	%	Produto	Quantidade / g ou mL (água)	T / °C	Tempo	Controlo
Lavagem	800	Água	16760	30	Roda noite a v rot. Baixa	pH = 3,484
	0,4	Ácido oxálico (1:10)	8,38			
Despejar banho						
Neutralização	200	Água	4190	30	Roda 20'	pH (> 5,0) = 5,879
	3	Formiato de sódio	62,85			
	0,6	Bicarbonato de sódio	12,57			
Despejar banho						
Lavagem	400	Água	8380	30	Roda 5'	
Despejar banho						
Tingimento	100	Água	2095	30	Roda 20'	Corte = Não atravessou
	4	Ácido naftalenosulfónico	83,80			
	2	Ácido naftalenosulfónico	41,90			
	3	Azul M Reavil Her	62,85			
+	100	Água	2095	30	Roda 60'	Corte = Atravessamento incompleto
	1	Ácido Fórmico (1:10)	20,95			
+	100	Água	2095	30	Roda 10'	pH = 3,802
	1	Ácido Fórmico (1:10)	20,95			
Despejar banho						
Lavagem	400	Água	8380	60	Roda 5'	
Despejar banho						
Engorduramento	200	Água	4190	60	Roda 20'	pH = 3,365
	8	Polímero acrílico amaciador (1:3)	167,60			
	2	Mistura de estér fosfórico e tensoativos (1:3)	41,90			
	16	Mistura de óleo animal e ester fosfórico (1:3)	335,20			
	1	Ácido Fórmico (1:10)	20,95			
+	0,5	Sal básico de zircónio	10,48	30	Roda 30'	
	0,5	Sal básico de zircónio	10,48			
Despejar banho						
Lavagem	400	Água	8380,00	frio	Roda 20'	
	4	Polímero acrílico catiónico (1:3)	83,80			
Despejar banho - Secar Ambiente						

## VI.2. Formulação de *Foulon* da Amostra 2 dos Estudos de Sorção



### FORMULAÇÃO DE FOULON

Projecto / Cliente: Newalk
Data: 04/06/2013
Massa de pele: 2375 g

Côr: Azul marinho

Formulação de Foulon	FFSQ022/13
Ordem de Fabrico	---
Designação da formulação	Bovino-Camurça-Reativo
Foulon de ensaio	G2
N.º de entrada	---
Espessura	1,0-1,2 mm
Observações	Tingimento com corante reativo da Indinor em bovino no esatdo wet-blue. Teste com auxiliares de tingimento nas mesmas condições que FFSQ018/13.

Fase	%	Produto	Quantidade / g ou mL (água)	T / °C	Tempo	Controlo
Lavagem	800	Água	19000	30	Roda noite a v rot. Baixa	pH = 3,391
	0,4	Ácido oxálico (1:10)	9,50			
Despejar banho						
Neutralização	200	Água	4750	30	Roda 20'	pH (> 5,0) = 5,653
	3	Formiato de sódio	71,25			
	0,6	Bicarbonato de sódio	14,25			
Despejar banho						
Lavagem	400	Água	9500	30	Roda 5'	
Despejar banho						
Tingimento	100	Água	2375	30	Roda 20'	Corte = Praticamente atravessado
	4	Ácido naftalenosulfónico	95,00			
	2	Ácido naftalenosulfónico	47,50			
	5	Azul M Reavil Her	118,75			
	100	Água	2375			
	1	Ácido Fórmico (1:10)	23,75			
0,75	Ácido Fórmico (1:10)	17,81	30	Roda 10'	pH = 3,706	
					Roda 20'	pH = 3,584
Recolher Efluente / Despejar banho						
Lavagem	400	Água	9500	60	Roda 5'	
Despejar banho						
Engorduramento	200	Água	4750	60	Roda 20'	pH = 3,402
	8	Polímero acrílico amaciador (1:3)	190,00			
	2	Mistura de estér fosfórico e tensioativos (1:3)	47,50			
	16	Mistura de estér fosfórico e gordura animal (1:3)	380,00			
	1	Ácido Fórmico (1:10)	23,75			
	0,5	Sal básico de zircónio	11,88			
Recolher Efluente / Despejar banho						
Lavagem	400	Água	9500,00	frio	Roda 20'	
	4	Polímero acrílico catiónico (1:3)	95,00			
Despejar banho - Secar Ambiente						

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# **Apêndice VII – Métodos e Resultados das Análises Químicas às Soluções de Corante e às Amostras de Efluentes de Tingimento Reais**

---

Neste Apêndice são apresentados os métodos e os resultados das análises químicas às soluções aquosas de corante e às amostras de efluentes de tingimento reais antes e após os ensaios de sorção com os sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial.

## **VII.1. Métodos de análise química**

- **Determinação da carência bioquímica de oxigênio (CBO):** PE 4016/3 (ISO 5815-1:2003 – Qualidade da Água – Determinação da Carência Bioquímica de Oxigênio após n dias (CBO<sub>n</sub>), Parte 1: Método por diluição e inoculação com adição de alitiourea).
- **Determinação da carência química de oxigênio (CQO):** PE 4017/3 (DIN 38409 Part 41:1995 – *Determination of the Chemical Oxygen Demand (COD)*). Quando se justificar, pode remover-se previamente os cloretos conforme descrito na norma ISO 6060:1995.
- **Determinação do crômio total:** PE 4113/3 (método SMEWW 3120B – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, AWWA, WEF, Edição 22, 2012 e ISO 11885 – *Water Quality – Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP – OES)*).
- **Determinação dos sulfuretos totais:** PE 4028/1 (método SMEWW 4500-S2 F – *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA, AWWA, WEF, Edição 22, 2012).
- **Determinação do conteúdo em sólidos suspensos totais (SST):** PE 4004/3 (EN 872:2005 – *Water Quality. Determination of Suspended Solids – Method by filtration through glass fibre filters*).
- **Avaliação do pH:** PE 4012/2 (NP 411:1966 – Água – Determinação do valor de pH).
- **Avaliação da cor:** PE 4045/2 (NP 627:1972 – Determinação da cor verdadeira de uma água).

## VII.2. Resultados para a solução aquosa de corante

Tabela VII.1 – Resultados das análises químicas às soluções aquosas de corante antes e após os ensaios de sorção com os sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial.

Parâmetros	Solução aquosa de corante		
	Sem tratamento	Sorção com ...	
		Carvão ativado	Raspas <i>wet-blue</i>
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	2	2	2
CQO (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	10	5	7
Crômio Total (mg.dm <sup>-3</sup> )	< 0,1	< 0,1	0,33
Sulfuretos Totais (mg S <sup>2-</sup> .dm <sup>-3</sup> )	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SST (mg.dm <sup>-3</sup> )	0	0	0
pH	6,7	10	5,3
Cor	Visível	Visível	Não visível

## VII.3. Resultados para as amostras de efluentes de tingimento reais

Tabela VII.2 – Resultados das análises químicas às amostras de efluentes de tingimento reais antes e após os ensaios de sorção com os sorventes raspas *wet-blue* e carvão ativado comercial.

Parâmetros	Amostra 1			Amostra 2		
	Sem tratamento	Sorção com ...		Sem tratamento	Sorção com ...	
		Carvão ativado	Raspas <i>wet-blue</i>		Carvão ativado	Raspas <i>wet-blue</i>
CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	131	48	83	27	5	5
CQO (mg O <sub>2</sub> .dm <sup>-3</sup> )	2688	2496	2592	5088	5136	4800
Crômio Total (mg.dm <sup>-3</sup> )	34	34	37	39	39	43
Sulfuretos Totais (mg S <sup>2-</sup> .dm <sup>-3</sup> )	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SST (mg.dm <sup>-3</sup> )	102	130	86	134	60	54
pH	4,6	6,0	5,4	3,6	3,7	3,6
Cor	Visível	Visível	Visível	Visível	Visível	Visível

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*