

## Resumo

O objectivo principal deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização de alguns materiais naturais, contendo quitina, como adsorventes de corantes da indústria têxtil, também com o objectivo de valorização destes resíduos.

Foram seleccionados três materiais naturais contendo quitina, um biopolímero que tem revelado boas propriedades como adsorvente de corantes têxteis, a concha de *Anodonta* (*Anodonta cygnea*), o osso de Choco (*Sepia officinalis*) e a pena de Lula (*Loligo vulgaris*).

Os dois corantes utilizados neste estudo são habitualmente empregues no tingimento de fibras celulósicas, as mais usadas na indústria têxtil, o corante directo Verde Solophenyle BLE 155% (CI direct green 26) e o corante reactivo Verde Cibacrone T3G-E (CI reactive green 12).

Determinaram-se isotérmicas de equilíbrio para os vários sistemas, a duas temperaturas, 20 e 50°C e usando duas fracções granulométricas, <0,063 mm e 0,500-1,41 mm. Os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Freundlich e de Langmuir. Concluiu-se que o adsorvente com maior capacidade de adsorção era a pena de Lula, 1,2E-1 e 6,7E-2 g de corante por grama de adsorvente, respectivamente para o corante reactivo e para o corante directo (para a fracção granulométrica <0,063 mm, a 20°C), seguida do osso de Choco e da concha de *Anodonta*, o que pode ser relacionado com as respectivas áreas superficiais específicas e com o seu teor em quitina.

Nos sistemas estudados, verifica-se que a capacidade de adsorção correspondente à formação da monocamada diminui com o aumento da granulometria. As estimativas dos calores de adsorção, sugerem ser exotérmica a adsorção de ambos os corantes, excepto nos sistemas pena de Lula / corante directo e concha de *Anodonta* / corante reactivo, onde parece ser endotérmica. Os baixos calores de adsorção envolvidos ( <20 kcal/mol) indiciam que estamos, em princípio, na presença de adsorção física. A adsorção é favorecida a valores de pH baixos, tal como acontece com a maioria dos sistemas de adsorção em fase líquida.

A influência dos produtos auxiliares de tingimento parece ser diferente nos vários sistemas; no entanto, a presença simultânea desses produtos, como acontece normalmente num efluente real de tingimento, vem prejudicar a adsorção de qualquer dos corantes.

Realizaram-se ensaios em adsorvedor perfeitamente agitado e fez-se a respectiva simulação matemática usando um modelo de difusão nos poros, com o objectivo de determinar a resistência interna em cada um dos sistemas. Em termos de cinética do processo não se verificou influência significativa da temperatura nem da granulometria do adsorvente.

Realizaram-se também ensaios em coluna de leito fixo a 20°C, usando a granulometria de 0,500-1,41 mm, pois o uso de fracções granulométricas inferiores conduzia a perdas de carga na coluna demasiado elevadas para a instalação laboratorial disponível. Desenvolveu-se um modelo matemático para a simulação destes ensaios, incluindo uma resistência interna na partícula, uma resistência externa à transferência de massa (filme), dispersão axial e reacção química. As simulações matemáticas mostram que, em todos eles, a resistência na partícula é muito elevada, e é a resistência dominante.

Os ensaios em coluna de leito fixo com efluentes reais de tingimento mostram que a presença simultânea dos vários produtos auxiliares de tingimento prejudica a adsorção do corante, como já se tinha verificado nos ensaios de equilíbrio.

Em dois ensaios em coluna com o corante directo, usando concha de Anodonta e osso de Choco, detectou-se a ocorrência de degradação do corante, que se supõe de natureza biológica, também verificada nos correspondentes ensaios em adsorvedor perfeitamente agitado. Nas simulações matemáticas dos ensaios em coluna, considerando simultaneamente adsorção e reacção de degradação, verifica-se que esta última é dominante.

Estes materiais naturais, constituídos essencialmente por minerais, proteínas e quitina, mostraram melhorar muito as suas características como adsorventes, após tratamento químico: a desmineralização da concha de Anodonta e do osso de Choco, reflectiu-se num aumento da capacidade de adsorção destes materiais e numa importante diminuição da resistência interna, comprovadas respectivamente nos estudos Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina de equilíbrio e na simulação matemática dos ensaios em coluna; em relação à pena de Lula, devido ao seu elevado conteúdo em proteínas, foi a desproteínização o tratamento que se mostrou mais adequado a este material. Após tratamento químico, a pena de Lula continua a apresentar a capacidade de adsorção mais elevada, seguida do osso de Choco e da concha de Anodonta.

Pode concluir-se que os materiais tratados quimicamente, a concha de Anodonta e o osso de Choco desmineralizados e, principalmente, a pena de Lula desproteínizada, quanto à sua utilização como adsorventes em coluna de leito fixo, podem ser competitivos com a quitina, mas não com o carvão activado, embora as suas capacidades de adsorção sejam até superiores, porque, de facto, o que controla a adsorção em coluna de leito fixo é a resistência interna que parece ser bastante inferior nos sistemas com carvão activado.

Os ensaios de dessorção e regeneração realizados revelam que existe alguma possibilidade de reutilização da pena de Lula desproteínizada.

## **Abstract**

The main goal of this work was to evaluate the possibility of using some natural materials, containing chitin, as adsorbents of textile dyestuffs, reusing these wastes.

Three natural materials containing chitin, a biopolymer showing good properties as adsorbent for textile dyestuffs, have been selected, the Anodonta shell (*Anodonta cygnea*), the Sepia pen (*Sepia officinalis*) and the Squid pen (*Loligo vulgaris*).

The two dyestuffs selected for this study are commonly used in the dyeing of cellulosic fibers, the most used fibers in the textile industry, the direct dyestuff Solophenyl green BLE 155% (CI direct green 26) and the reactive dyestuff Cibacron T3G-E (CI reactive green 12).

Equilibrium isotherms have been determined for the several systems, at two different temperatures, 20 and 50°C and using two different grain sizes, <0,063 mm and 0,500-1,41 mm. The equilibrium data were fitted to the Freundlich and Langmuir models. It was concluded that the Squid pen is the adsorbent with higher adsorption capacities, 1,2E-1 e 6,7E-2 g dyestuff per gram of adsorbent, respectively for the reactive and direct dyestuffs (for the grain size <0,063 mm, at 20°C), followed by the Sepia pen and Anodonta shell, which can be related with their specific surface areas and their chitin contents.

In the studied systems it was verified that the adsorption capacity corresponding to monolayer coverage decreases with the increasing of the grain size. The estimates of the

adsorption heats suggest an exothermic adsorption of both dyestuffs, but for the systems Squid pen / direct dyestuff and Anodonta shell / reactive dyestuffs, where it seems to be endothermic. The low adsorption heats involved (<20 kcal/mol) indicate, in principle, that we are in the presence of physical adsorption. The adsorption is improved at low pH values, like in most liquid phase adsorption systems.

The influence of the auxiliary dyeing agents seems to vary with the system, although the simultaneous presence of those products, as usually occurs in a real dyeing effluent, decreases the adsorption of any of the dyestuffs.

Experiments in a continuous stirred adsorber were performed and their mathematical simulations were done using a pore diffusion model, in order to determine the internal resistance for each system. The influences of the temperature and of the grain size were not significant in the kinetic parameters.

Experiments were also performed into a fixed bed column, at 20°C, using the grain size 0,500-1,41 mm, since the use of lower grain sizes led to higher head losses than those admitted by the experimental set-up used. A mathematical model was developed to simulate these runs, including internal resistance inside the particles, external resistance in the film, axial dispersion and chemical reaction. Their mathematical simulations showed that the resistance in the particle is very high and is the controlling one.

Experiments in fixed bed column with real dyeing effluents show clearly that the simultaneous presence of the several auxiliary dyeing agents decreases the adsorption of the dyestuff, as already noticed in the equilibrium experiments.

In two column runs with the direct dyestuff, using Anodonta shell and Sepia pen, the occurrence of a degradation of the dyestuff was detected, thought to be of biological nature, also verified in the corresponding runs in the continuous stirred adsorber. The mathematical simulation of the column experiments, considering simultaneous adsorption and chemical reaction, shows that this last one is controlling the process.

These natural materials, essentially composed by minerals, proteins and chitin, showed great improvements as adsorbents, after chemical treatment: the demineralization of Anodonta shell and Sepia pen led to an increase in the adsorption capacity of these materials and an important decrease in the internal resistance, noticed respectively in the equilibrium and column studies; the deproteinisation was the best treatment for the Squid pen, due to its high proteins content. After chemical treatment, the Squid pen still presents the highest adsorption capacity, followed by the Sepia pen and by the Anodonta shell.

It can be concluded that the chemically treated materials, the demineralised Anodonta shell and Sepia pen, and mainly, the deproteinised Squid pen may compete with chitin when used into a packed column, but not with the activated carbon, although their adsorption capacities were higher, because the internal resistance, which controls the adsorption in a fixed bed column, is much lower for the systems with activated carbon.

The desorption and regeneration experiments showed the possibility of the reuse of the Squid pen after deproteinisation.