



**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI  
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**Milene Marcela Macedo Barbosa**

**EXTRAÇÃO DE CORANTES A PARTIR DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
TÊXTEIS UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

**Diamantina  
2016**

**Milene Marcela Macedo Barbosa**

**EXTRAÇÃO DE CORANTES A PARTIR DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
TÊXTEIS UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como  
requisito parcial à conclusão do curso de  
Licenciatura em Química.

Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos.

**Diamantina  
2016**

**Milene Marcela Macedo Barbosa**

**EXTRAÇÃO DE CORANTES A PARTIR DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS  
TÊXTEIS UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como  
requisito parcial à conclusão do curso de  
Licenciatura em Química.

Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos.

Data de aprovação: \_\_ / \_\_ / \_\_\_\_

---

Helen Rose de Castro Silva Andrade  
UFVJM

---

Wbiratan Cesar Macedo de Oliveira  
UFVJM

---

Leandro Rodrigues de Lemos  
UFVJM

Diamantina

## RESUMO

As legislações ambientais têm se tornado cada vez mais rígidas no que tange ao descarte de resíduos (gasosos, líquidos e sólidos). Em termos de resíduos líquidos, umas das indústrias que mais poluem são as têxteis. Os efluentes oriundos destes parques industriais possuem alta taxa de corantes e outros poluentes, que prejudicam fortemente os recursos hídricos. Neste sentido, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias limpas para a extração de corantes em efluentes. Os Sistemas Aquosos Bifásicos– SABs – surgem como uma possibilidade para a remoção deste analito em diversas matrizes, pois possuem vantagens como o uso de componentes de baixo custo e atóxicos, rapidez e simplicidade, além de serem ambientalmente seguros. Neste trabalho foram estudados parâmetros que influenciam na partição de espécies nesses sistemas como: comprimento de linha de amarração, natureza do cátion e ânion formador do sistema, massa molar e natureza do polímero e pH. Os resultados mostraram que os SABs são eficientes para aplicação para a remoção de corantes, haja vista que os coeficientes de partição atingiram valores de até 20.000, enquanto a porcentagem de corantes residuais na Fase Inferior – FI – chegou a valores menores que 1%. O SAB otimizado (PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) foi aplicado a amostras reais de efluentes extraindo mais de 99% dessas espécies para a Fase Superior – FS. Os estudos de pré-concentração mostraram que é possível utilizar uma pequena quantidade de FS em relação à FI e, dessa forma, retirar o corante de um volume grande de efluentes para um pequeno volume receptor. Assim, os SABs se mostraram eficientes e robustos para aplicação na remoção de corantes a partir de efluentes de indústrias têxteis.

Palavras-chave: Extração de corantes. Efluentes têxteis. Sistemas Aquosos Bifásicos.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Corante vermelho reativo .....	10
Figura 2 – Corante amarelo reativo.....	11
Figura 3 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal.....	12
Figura 4 – Efeito do ânion formador de SAB sobre o comportamento de partição do VR (a) e do AR (b): (■) PEO1500 + Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O; (●) PEO1500 + Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O e (▲) PEO1500 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O.....	21
Figura 5 – Efeito do pH do corante residual VR (a) e AR (b): (■) PEO1500 + MgSO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (CLA = 40.12 %m/m); (●) PEO1500 + Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (CLA = 41.71 %m/m), (▲) PEO1500 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (CLA = 40,10 %m/m) e (▼) PEO1500 + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O (CLA = 42,04 %m/m).....	22
Figura 6 – Efeito da natureza do polímero no corante residual VR (a) e AR (b): (■) PEO1500 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O; (●) PEO4000 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O; (▲) L64 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O.....	23
Figura 7 – Espectro UV/Vis do efluente da indústria têxtil em vários fatores de diluição.....	24
Figura 8 – Aplicação do SAB otimizado (PEO1500 + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O) para remoção de corantes presentes em uma amostra de efluente de indústria têxtil.....	25
Figura 9 – Estudo da pré-concentração dos corantes na FS do SAB utilizando razões mássicas (FI/FS) igual a 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 e 20:1.....	25

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das fases dos diagramas.....	17
--	----

## LISTA DE SIGLAS

AR – Amarelo reativo (HE4R)

CLA – Comprimento da linha de amarração

DBO – Demanda bioquímica

DBQ – Demanda química

ELL – Extração Líquido-Líquido

FI – Fase inferior

FS – Fase superior

ILA – Inclinação da linha de amarração

K – Coeficiente de partição

LA – Linha de Amarração

SABs – Sistemas Aquosos Bifásicos

VR – Vermelho reativo (HE7B)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 Objetivos Geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>16</b>
3.1 Instrumentação.....	16
3.2 Reagentes.....	16
3.3 Estudo da participação dos corantes em SAB .....	17
3.4 Efeito do ânion formador do SAB .....	19
3.5 Efeito do cátion formador do SAB .....	19
3.6 Efeito do polímero formador do SAB .....	19
3.7 Efeito do pH .....	19
3.8 Aplicação à amostra real.....	20
<b>4 RESULTADOS E DICUSSÃO.....</b>	<b>21</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>27</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>28</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A Química tem sido reconhecida na sociedade contemporânea, haja vista sua importância enquanto ciência que contribui para o desenvolvimento econômico, a partir de tecnologias e produtos fabricados para serem empregados na siderurgia, informática, artes, construção civil, agricultura e demais áreas. Nesse sentido, salienta-se a sua relevância notadamente para as indústrias, que por um lado necessitam produzir cada vez mais e, lado outro, são pressionadas pela sociedade civil e governamental para proporcionarem um desenvolvimento consciente e que não prejudique o meio ambiente. Os problemas ambientais têm se tornado mais frequentes, o que pode ser explicado pelo aumento da população, bem como pelo crescimento da atividade industrial, ensejando a preocupação dos indivíduos quanto à qualidade do meio ambiente.

Nessa perspectiva, é preciso destacar o setor têxtil, especialmente no Brasil onde há um grande parque industrial que origina grandes volumes de efluentes que, por sua vez, podem causar contaminação ambiental (KUNZ *et al.*, 2002). Um dos setores industriais que mais poluem são as atividades têxteis, que geram enormes quantidades de efluentes contendo corantes e outras moléculas tóxicas. Devido à diversidade desses resíduos contendo corantes que não se fixam durante o processo de tingimento e às legislações que exigem tratamentos eficientes, buscam-se novas tecnologias que garantam a eliminação da toxidade e a qualidade do ambiente (MONTEIRO *et al.*, 2005).

Isso porque os corantes são compostos químicos de difícil degradação, que poluem tanto a água quanto o solo e têm sido usados indiscriminadamente, ocasionando riscos, inclusive para a saúde do homem. As substâncias presentes nos corantes são cancerígenas, mutagênicas e alergênicas, facilmente perceptíveis na água, ainda que em baixa concentração, influenciando na sua cor e textura (GHAREHBAGHI; SHEMIRANI, 2012).

Os efluentes com a presença de corantes são coloridos devidos a não fixação do corante durante o processo de tingimento. A indústria têxtil gera efluentes líquidos com elevadas concentrações de demanda bioquímica (DBO) e química (DBQ) de oxigênio, contendo quantidades consideráveis de corantes orgânicos. Efluentes industriais contendo corantes representam um grave problema ambiental devido à coloração e potencial toxidade. Os dados publicados

são alarmantes, sendo que de 10% a 20% de corante do setor têxtil é desperdiçado em águas residuais como causa da incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras.(BORGES, 2014).

Mesmo em baixas concentrações os corantes são muito visíveis e indesejáveis no meio aquático, reduzindo a penetração da luz, inibindo a fotossíntese e, conseqüentemente, alterando a atividade biológica na vida aquática. De tal modo, eles conduzem às restrições em relação à quantidade de matéria orgânica no meio (BORGES, 2014). Deve-se ressaltar que alguns corantes podem ser tóxicos e/ou cancerígenos para mamíferos e animais (GUARATINI, ZANONI, 2000). Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. No Brasil, aproximadamente 20 t/ano de corantes são consumidos pela indústria têxtil e cerca de 20% são desperdiçados.

Os corantes insolúveis geralmente apresentam facilidade de remoção por métodos clássicos. No entanto, os corantes solúveis em água são muito difíceis de serem eliminados dos efluentes, gerando um problema para a indústria têxtil (FERREIRA, 2001). A utilização dos corantes têxteis vem desde os primórdios da civilização humana, cuja presença deles detectada em hieróglifos da civilização egípcia datado de 2500 a.C. Porém, até a metade do século XIX, eram utilizados apenas corantes naturais; somente a partir de 1.856, com a sintetização do primeiro corante por William H. Perkin, a produção de corantes alavancou-se. Segundo a Colour Index existem catalogados mais de 8.000 corantes sintéticos associados à indústria têxtil (ZANONI; CORDEIRO, 2001). Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual são coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos (KIMURA *et al*, 1999). Os corantes são classificados de acordo com a sua estrutura química (antraquinona, azo, diazo etc.), ou devido à maneira como eles se fixam a fibra ;desse modo, podem ser reativos, diretos, azóicos, aniônicos, a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (ZANONI; CORDEIRO, 2001).

Os corantes reativos são corantes que contém um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com

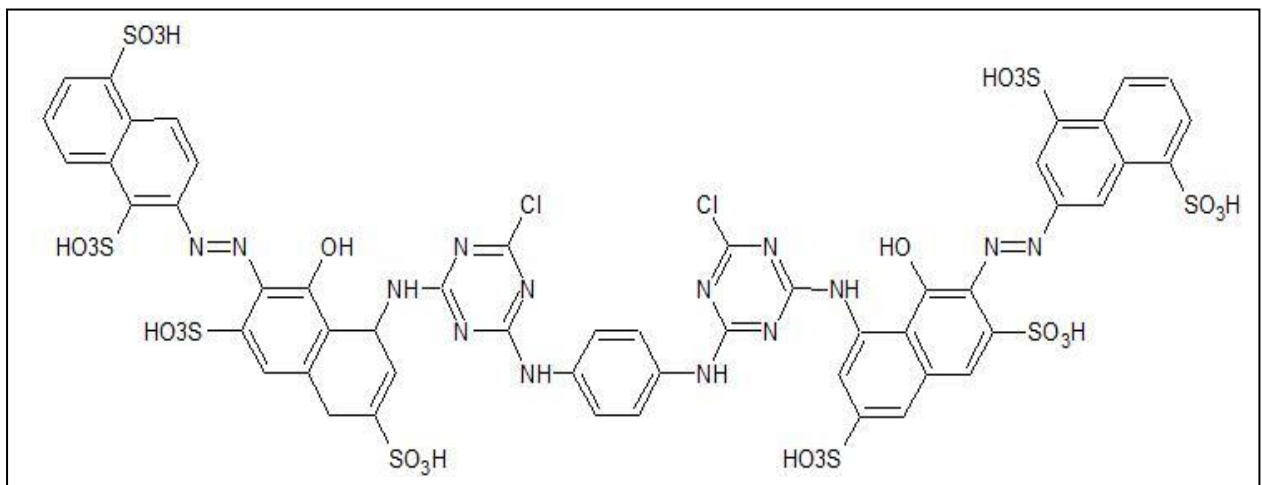
grupos proteicos das poliamidas. Dentre os diversos tipos de corantes reativos destacam-se os corantes com a função azo e antquinona com grupos cromóforos, clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (KIMURA, 2001). Uma molécula de corante reativo segue uma característica estrutural, descrita em um esquema com as seguintes unidades (ASPLAND, 1992):

### S - C - L - R - X

sendo, (C) o cromóforo da unidade, (S) o grupo solubilizante, (L) o grupo de ligação que junta a parte reativa com a parte solúvel colorida da molécula, (R) o grupo reativo e (X) o grupo de saída (ASPLAND, 1992). Em torno de 80% dos corantes reativos apresentam em sua estrutura o grupo cromogênico azo(-N=N-). (KIMURA, 2001).

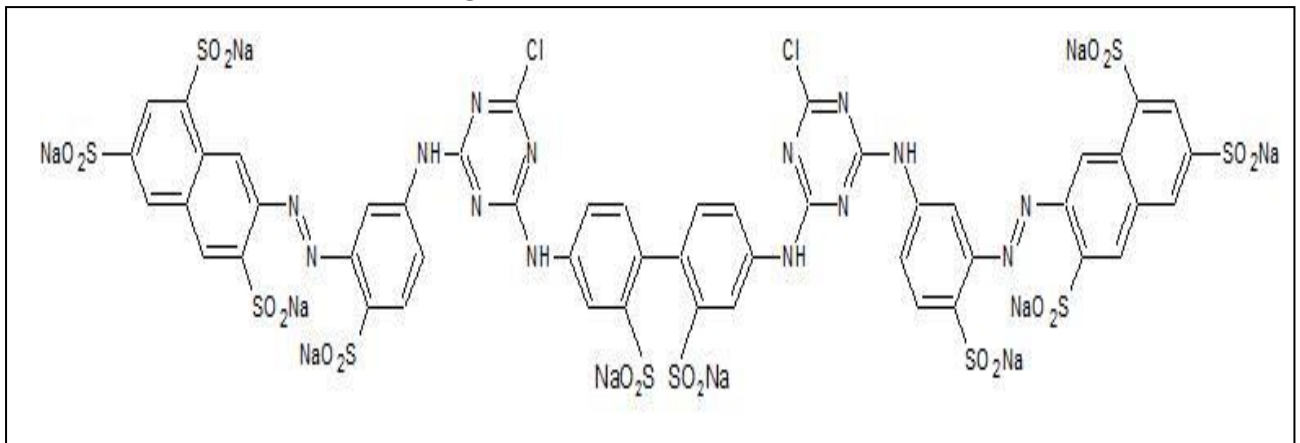
A Figura 1 representa a estrutura geralmente apresentada por um corante vermelho e amarelo reativo, que são as moléculas estudadas no presente trabalho. Pode-se observar a presença do grupo cromogênico azo (-N=N-), e grupos sulfônicos que o tornam solúvel em água;

**Figura 1 – Corante vermelho reativo**



Fonte: Chemisket, 2016.

Figura 2 – Corante amarelo reativo



Fonte: Chemisket, 2016.

O tratamento de efluentes deve ser feito na saída da indústria, pois assim são facilitados os processos de tratamento do poluente. Desse modo, o gasto será substancialmente inferior quando comparado aos tratamentos terciários (após atingir os mananciais), nos quais essas moléculas se encontrarão em baixo nível de concentração e na presença de inúmeros outros concomitantes. Para a remoção de corantes em efluentes são muitos os processos técnicos e analíticos que estão sendo desenvolvidos. A coagulação/floculação pode ser utilizada para removê-los dos rejeitos antes de lançá-los nos corpos d'água, porém nesse processo utiliza-se um excesso de polieletrólito, como o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , que por si só acrescenta um resíduo potencial no efluente (GUARATINI, ZANONI, 2000).

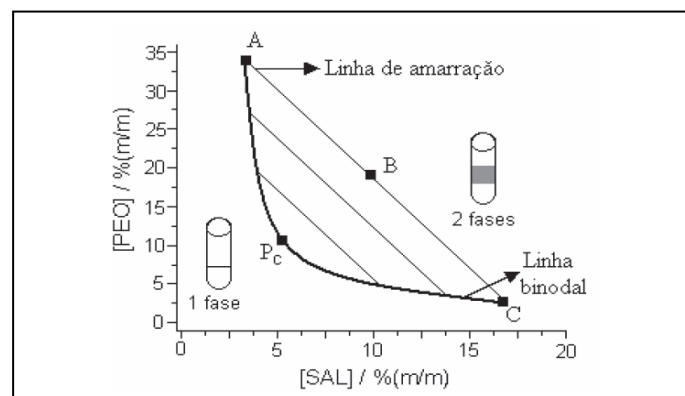
Os processos oxidativos baseiam-se na remoção da cor do efluente por meio da oxidação e clivagem das moléculas do corante. Esses métodos podem ser aplicados para grandes volumes de efluentes, sendo razoavelmente rápidos, porém com custo muito elevado. A degradação fotoquímica tem efeito reduzido sobre a remoção de corantes, uma vez que a maioria apresenta alta estabilidade à luz. Os métodos biológicos se utilizam de micro-organismos capazes de mineralizar os corantes, entretanto, os sistemas naturais de micro-organismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação desse tipo de composto sob condições aeróbicas. Sob condições anaeróbicas, no entanto, a degradação do corante se processa muito lentamente. (GUARATINI, ZANONI, 2000).

Em virtude do apresentado, percebe-se que é fundamental o desenvolvimento de novos métodos para a remoção de corantes a partir de

efluentes industriais, que sejam economicamente viáveis, ambientalmente seguros e que permitam o tratamento rápido e satisfatório de grandes volumes de água. Assim, os Sistemas Aquosos Bifásicos – SABs – se apresentam como excelente alternativa, tendo em vista que são compostos majoritariamente por água, sendo os demais componentes não tóxicos, biodegradáveis e de baixo custo e, por conseguinte, emergindo como um meio para a remoção dos corantes dos efluentes das indústrias têxteis.

A formação espontânea de um SAB ocorre quando dois polímeros quimicamente diferentes e hidrossolúveis, ou um polímero e um sal inorgânico são misturados em água, desde que determinadas condições termodinâmicas críticas sejam estabelecidas, isto é, em uma faixa específica de temperatura, pressão e composição dos constituintes (MURARI *et al.*, 2015). Para um SAB formado por polímero, sal e água, produzido a partir de uma determinada composição global, geralmente definida em termos de porcentagem massa/massa, % (m/m), observa-se que uma das fases formadas será rica em polímero e a outra, rica em sal. A composição química das duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico é geralmente representada em um diagrama de fase retangular (Figura 3). Esta representação gráfica é de grande importância para os estudos de partição, pois é utilizada inicialmente como ferramenta básica para o desenvolvimento de um processo de extração. Os dados de equilíbrio apresentados nesses diagramas estão relacionados à variação da energia livre de *Gibbs* do sistema, e auxiliam na compreensão dos fatores que governam a partição de um soluto qualquer nos SAB. (SILVA *et al.*, 2006)

**Figura 3 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB formado por um polímero e um sal.**



Fonte: Oring, 2016.

Nesse diagrama de fase, a abscissa representa a concentração de sal e a ordenada, a concentração do polímero presente no sistema. Dessa forma, o diagrama informa em quais composições globais o sistema é homogêneo e em quais é heterogêneo, sendo essas duas regiões separadas pela linha binodal ( $AP_cC$ ). A posição da binodal varia de acordo com o tipo e a massa molar do polímero, a natureza química do sal, a temperatura e o pH do meio. Existem diferentes métodos para obtenção da linha binodal, sendo geralmente utilizados os de titulação turbidimétrica e de análise da composição das fases. (LEMOS *et al.*, 2010). No diagrama de fase (Figura 2) são também representadas as linhas de amarração (ex: linha ABC) que, para determinada composição global do sistema (ponto B), fornece a concentração dos solutos nas duas fases em equilíbrio, representadas pelos pontos A (fase superior) e C (fase inferior). A obtenção das linhas de amarração é de grande importância, pois todas as misturas com composições globais representadas por pontos, pertencentes a uma mesma linha de amarração, fornecerão fases superiores com propriedades termodinâmicas intensivas (ex.: composição) idênticas, porém com propriedades extensivas (ex.: volume) diferentes. O mesmo princípio aplica-se às fases inferiores. Um parâmetro termodinâmico, comumente utilizado para medir a diferença das propriedades intensivas entre as fases em equilíbrio é o comprimento da linha de amarração (CLA). Este parâmetro é calculado em função das diferenças nas concentrações dos componentes em cada fase e está representado na Equação:

$$CLA = [(C_p^s - C_p^1)^2 + (C_s^2 - C_s^1)^2]^{1/2}$$

À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composição entre as fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência na extração e/ou partição do soluto de interesse. (LEMOS *et al.*, 2011).

Nas últimas décadas, os Sistemas Aquosos Bifásicos têm sido amplamente utilizados na separação, partição, concentração e/ou purificação de proteínas, enzimas, antibióticos, contaminantes, entre outras moléculas de interesse (CARDOSO *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2010; LIMA *et al.*, 2002; ALBERTSSON, 1986 apud SOUSA, 2015). Essa técnica pode ser aplicada com benefícios também na partição de outras moléculas, devido à sua versatilidade, alta eficiência, seletividade, baixo custo e simplicidade tecnológica (CLÁUDIO *et al.*, 2010; MALPIEDI *et al.*, 2009 apud SOUSA, 2015), vantagens que se

contrapõem ao alto custo da aplicação de técnicas convencionais, como a de extração em fase sólida, cromatografia, entre outras (ANH *et al.*, 2004 apud SOUZA, 2015).

Apesar da grande variedade de sistemas de duas fases aquosas, a quantidade de sistemas realmente aplicáveis para extração líquido-líquido fica reduzida basicamente aos formados por PEG-sal (fosfato/citrato/sulfato) e PEG-DEX, quando se levam em considerações fatores importantes do ponto de vista industrial, como custo e possibilidade de reciclagem dos reagentes, tempo de separação das fases, possibilidade de esterilização, a toxicidade e faixa de aplicação. Devido a tais fatores, os estudos mais recentes tendem a se concentrar mais nesses dois tipos de SAB, sendo o sistema PEG-sal o mais estudado devido ao seu baixo custo e menor tempo de separação das fases em relação sistema PEG-DEX (COIMBRA, 1995). Porém, com a descoberta dos SABs constituídos por copolímeros tribloco, amplificou-se a gama de sistemas com propriedades interessantes na aplicação industrial. (RODRIGUES *et al.*, 2008).

Acredita-se que a remoção dos efluentes oriundos de processos industriais têxteis é uma área ainda em crescimento, todavia apresenta estudos promissores que podem colaborar para a minimização da poluição e toxidade advinda desses compostos. Assim sendo, o objetivo do presente trabalho é demonstrar como um método de baixo custo e ambientalmente seguro, que atenda aos princípios da “Química Verde” – Sistemas Aquosos Bifásicos – pode ser empregado para a remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver um método de baixo custo e ambientalmente seguro dentro dos princípios da Química Verde para a remoção de corantes presentes em efluentes de indústrias têxteis, utilizando os Sistemas Aquosos Bifásicos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Estudar o comportamento de partição dos corantes sintéticos: vermelho reativo HE7B, amarelo reativo HE4R, que são amplamente utilizados em indústrias têxteis; em Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs), formados por polímeros e sais orgânicos ou inorgânicos.

- Investigar a influência das seguintes variáveis termodinâmicas sobre a partição das espécies: comprimento da linha de amarração (CLA); pH do meio; composição global dos SABs; natureza química do eletrólito formador do SAB; natureza química da macromolécula, com a finalidade de se obter as melhores condições de operação desses sistemas.

- Após a otimização do processo, aplicar a uma amostra real (Efluente industrial).



### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Instrumentação

Foi utilizado um pHmetro (pH/ion meter 781 - Metrohm) para medida dos valores de pH das soluções. Os SABs foram preparados através de concentrações mássicas utilizando-se uma balança analítica (AUX220 - SHIMADZU) com incerteza de  $\pm 0,0001\text{g}$ . Também foram utilizados uma centrífuga (SPINLAB), um banho termostático (MA184 - MARCONI) para controle da temperatura e um agitador magnético (MS-H280-Pro/LAB1000). As concentrações do analito nas fases foram determinadas através de análise química via Espectrofotômetro na região do UV/Vis (VARIAN MODELO PROBE50) Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Deionizador GEHAKA).

#### 3.2 Reagentes

O copolímero tribloco L64 com massa molar média de  $2900\text{ g mol}^{-1}$  e composição [(polióxido de etileno)<sub>13</sub>(polióxido de propileno)<sub>30</sub>(polióxido de etileno)<sub>13</sub>] foi adquirido da Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA). Os sais, (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), Sulfato de Magnésio, ((Na<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>) Sulfato de amônio, (Na<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) Tartarato de Sódio, (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>), Citrato de Sódio, (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Sulfato de Sódio, (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), Sulfato de Lítio, (NaOH) , hidróxido de sódio e (HNO<sub>3</sub>), ácido nítrico foram obtidos da Synth (Diadema, Brasil). Os polímeros polietileno glicol MM = 1500 (PEO1500) e MM = 4000 (PEO4000) foram adquiridos junto a Synth (Diadema, Brasil). Os corantes a serem utilizados, vermelho reativo e amarelo reativo nos experimentos de partição e adsorção foram cedidos por diferentes empresas. Todos os reagentes foram usados como recebidos, sem nenhuma etapa de purificação.

### 3.3 Estudo da partição dos corantes em SAB

Os SABs para partição dos corantes foram preparados em diferentes comprimentos de linha de amarração, formados pela mistura de soluções aquosas de polímero e sal (SAB estoque), de acordo com os dados da Tabela 1.

TABELA 1- Composição das fases dos diagramas

diagramas

Composição SAB % (m/m)				LA	CLA
Fase Superior		Fase Inferior			
POL	SAL	POL	SAL		
<u>PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>					
32,36	2,84	2,47	15,63	1	81,90
34,51	2,16	2,12	17,77	2	80,11
37,94	1,95	1,86	19,45	3	78,69
43,41	1,64	1,03	21,71	4	77,26
46,28	1,20	0,59	23,58	5	75,83
<u>PEO1500 + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>					
31,60	5,13	5,25	18,53	1	29,57
40,80	3,41	3,80	23,36	2	42,04
47,60	2,38	4,07	28,56	3	50,79
56,04	1,76	4,84	32,45	4	59,70
59,88	1,32	4,78	35,44	5	64,80
<u>PEO 1500 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>					
34,44	5,30	6,35	15,54	1	77,61
39,18	4,15	6,60	16,85	2	76,55
44,40	3,25	5,91	19,32	3	74,77
48,38	2,58	5,68	20,63	4	73,69
53,26	2,15	5,60	22,12	5	72,28
<u>PEO 1500 + Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub></u>					
28,62	6,60	2,73	19,09	1	28,73
32,65	5,51	1,54	21,43	2	34,94
37,65	4,30	0,90	24,10	3	41,74
42,92	3,38	0,85	27,20	4	48,34
44,25	3,15	0,71	28,15	5	50,21
<u>PEG1500 + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub></u>					

25,17	6,35	1,84	18,78	1	28,04
32,31	4,39	0,46	22,29	2	37,90
37,06	3,02	0,18	24,88	3	44,51
42,24	2,13	0,01	28,28	4	51,67
45,63	1,70	0,01	30,29	5	55,78
<u>PEG1500 + MgSO<sub>4</sub></u>					
37,27	1,63	6,75	16,18	1	77,07
42,80	1,16	6,29	17,77	2	75,92
45,72	0,81	5,84	18,82	3	75,34
47,95	0,56	5,34	21,04	4	73,62
52,24	0,38	4,83	22,70	5	72,47
<u>L64 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O</u>					
34,31	3,10	1,21	8,58	1	33,55
41,73	2,23	0,55	9,60	2	41,83
47,49	1,76	0,47	10,46	3	47,83
48,83	1,33	0,55	11,37	4	50,29
54,12	1,19	0,37	12,50	5	54,93

Fonte:

Após o alcance do equilíbrio termodinâmico, as fases superiores e inferiores do SAB estoque foram coletadas e em seguida, em tubos de ensaio foram adicionadas 3,0 g de cada fase, sendo que na FSHAVIA o corante solubilizado (~10000 mg/kg), em replicata. Foram realizados também ensaios em branco. Os tubos de ensaio foram levados para um banho termostático, na temperatura 25°C, por no mínimo 24 horas. Posteriormente, as fases foram coletadas, sendo a FI recolhida através do septo selado com silicone para evitar a contaminação pela FS. Em seguida, as fases foram diluídas, sendo a FS por um fator de 500 e a FI por um fator de 1,2. A eficiência de extração dos corantes foi avaliada pelo coeficiente de partição ( $K$ ), descrito na equação 2:

$$K = \frac{[\text{Corante}]_{FS}}{[\text{Corante}]_{FI}} \quad (2)$$

e pela porcentagem residual (%R) de corante, descrita na equação 3:

$$\%R = \frac{n \text{ mols corante FI}}{n \text{ mols corante total}} \times 100 \quad (3)$$

### 3.4 Efeito do ânion formador do SAB

Para o estudo do efeito do ânion formador do SAB sobre o comportamento de partição dos corantes, foi utilizado um SAB formado por PEO1500 + sais de sódio (tartarato, citrato ou sulfato) + água, nas concentrações exibidas na Tabela 1. Todo o procedimento posterior é semelhante ao descrito no item 3.3.

### **3.5 Efeito do cátion formador do SAB**

Para o estudo do efeito do cátion formador do SAB sobre o comportamento de partição dos corantes foi utilizado um SAB formado por PEO1500 + sais de sulfato (Magnésio, Lítio, Sódio ou Amônio) + água, nas concentrações exibidas na Tabela 1. Todo o procedimento posterior é semelhante ao descrito no item 3.3.

### **3.6 Efeito do polímero formador do SAB**

No estudo do efeito do polímero formador do SAB sobre o comportamento de partição dos corantes foi utilizado um SAB formado por polímero (PEO1500, PEO4000 ou L64) + sulfato de sódio + água, nas concentrações exibidas na Tabela 1. Todo o procedimento posterior é semelhante ao descrito no item 3.3.

### **3.7 Efeito do pH**

No estudo do efeito do pH do SAB sobre o comportamento de partição dos corantes foi realizado ajustando o pH (1, 3, 6, 9 e 11) da água utilizada como solvente no preparo das soluções de polímero e sal. Todo o procedimento posterior é semelhante ao descrito no item 3.3.

### **3.8 Aplicação à amostra real**

Com o processo otimizado, foi possível a aplicação à amostra real. Inicialmente, a amostra de efluente de uma indústria têxtil foi caracterizada por absorção molecular. Posteriormente, ela foi utilizada como solvente para o preparo das fases, utilizando o

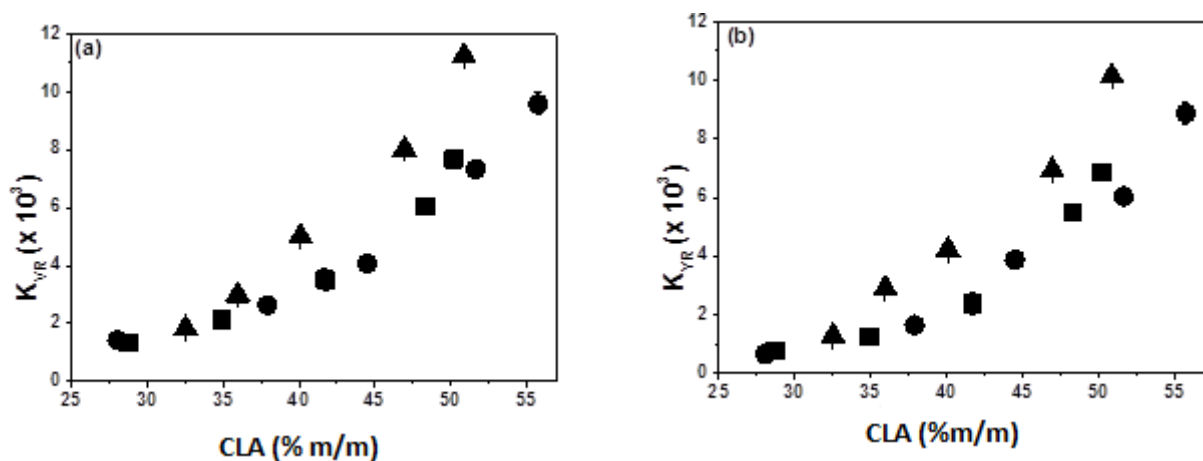
procedimento descrito no item 3.3, e avaliação do potencial do SAB em remover os corantes presentes neste tipo de resíduo. A curva analítica utilizada foi matrizada. Além disso, foi realizado um estudo de pré-concentração do corante, no qual a razão entre as fases foi variada entre 1 e 20.

#### 4 RESULTADOS E DICUSSÃO

O Sistema Aquoso Bifásico é constituído por duas fases aquosas, sendo que a fase superior é rica em polímero e pobre em eletrólito e a fase inferior tem comportamento inverso; salienta-se que o componente majoritário em ambas as fases é água. Assim, a adição de um soluto no SAB faz com que este analito interaja preferencialmente com uma das fases, transferindo-se para este local. Grosseiramente, solutos hidrofílicos interagem preferencialmente na FI, já que esta é rica em eletrólito; e, solutos hidrofóbicos interagem preferencialmente na FS que é constituída por polímero. Portanto, variando-se os componentes do SAB e as condições físicas do processo, altera-se a extensão das interações; modulando o sistema para um determinado objetivo. Neste caso, o objetivo é extrair os corantes para a FS já que a maioria dos concomitantes permanece na FI do SAB.

Para otimizar o SAB e extrair os corantes, o primeiro estudo realizado foi verificar o efeito do ânion formador do SAB sobre a %E dos corantes Vermelho Reativo (VR) e Amarelo Reativo (AR), exibidos na Figura 3.

**Figura 4 – Efeito do ânion formador de SAB sobre o comportamento de partição do VR (a) e do AR (b):**  
 (■) PEO1500 + Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O; (●) PEO1500 + Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O e (▲) PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O



Fonte: Oring, 2016.

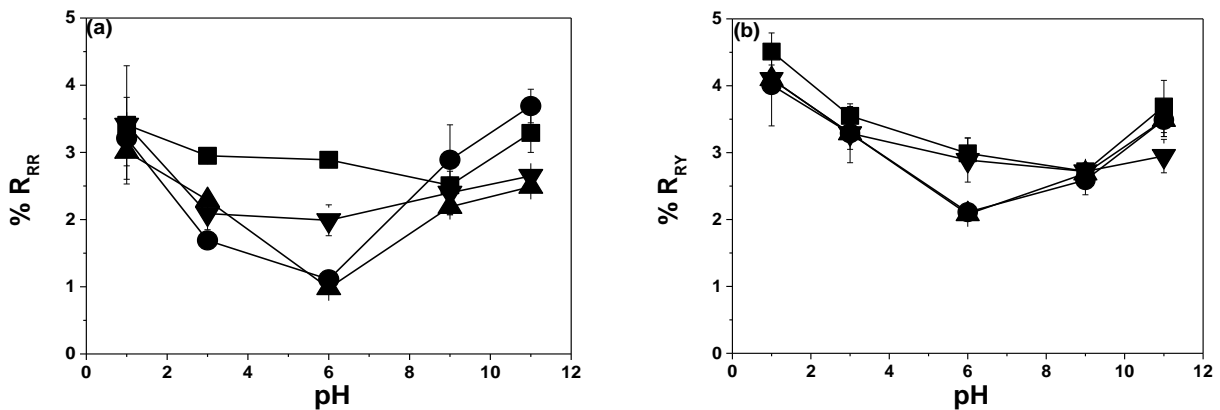
Observa-se que os valores de  $K$  obtidos para os solutos estão na faixa de 600 a 11000, mostrando a tendência dessas moléculas em interagir na FS do SAB. Nota-se, inicialmente, que com o aumento do CLA há um incremento na partição do corante para a FS, devido a maior interação entre os corantes e os componentes da FS do SAB. Notadamente os corantes estudados tem certo caráter hidrofóbico, interagindo preferencialmente com as

cadeias poliméricas na FS. Assim, com o aumento do valor do CLA, a FS fica mais rica nos seus componentes intrínsecos incrementando a partição de espécies que interagem com estas moléculas. Esse é um comportamento geral em SAB.

Além disso, observa-se que ânion sulfato promove uma maior transferência dos corantes para a FS. Provavelmente os analitos interagem mais fortemente com os ânions orgânicos, que estão presentes preponderantemente na FI. Assim, o analito fica retido nesta fase. Portanto, os sistemas formados por sais de sulfato promovem uma partição maior dos corantes para a FS e serão utilizados nos estudos seguintes.

Para avaliar o efeito do cátion e do pH formador do SAB, foi realizado um estudo variando o cátion formador do SAB, com diferentes sais de sulfato, em diferentes valores de pH. A Figura 4.2 mostra a porcentagem residual (%R) dos corantes na FI.

**Figura 5 – Efeito do pH do corante residual VR (a) e AR (b): (■) PEO1500 + MgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (CLA = 40.12 %m/m); (●) PEO1500 + Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (CLA = 41.71 %m/m), (▲) PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (CLA = 40,10 %m/m) e (▼) PEO1500 + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (CLA = 42,04 %m/m)**



Fonte: Oring, 2016.

Nota-se um valor mínimo de %R (ou seja, valores máximos de extração para a FS) dos corantes para o sistema formado por cátions Li<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> em pH = 6,0. O efeito do cátion é devido a formação do pseudopolicátion. Mageste *et al.*(2009) mostraram que os cátions formadores do SAB interagem com o segmento óxido de etileno da macromolécula, formando uma espécie polimérica carregada positivamente. O cátion de Li<sup>+</sup> interage mais fortemente com o polímero, em seguida vem o cátion de Na<sup>+</sup>. Assim, esta espécie carregada e concentrada na FS, interage com o corante. Os cátions fazem a mediação entre a interação do polímero com o corante. Portanto, os pseudopolicátion das espécies citadas são mais carregados interagindo de forma mais efetiva com o corante, proporcionando extrações mais

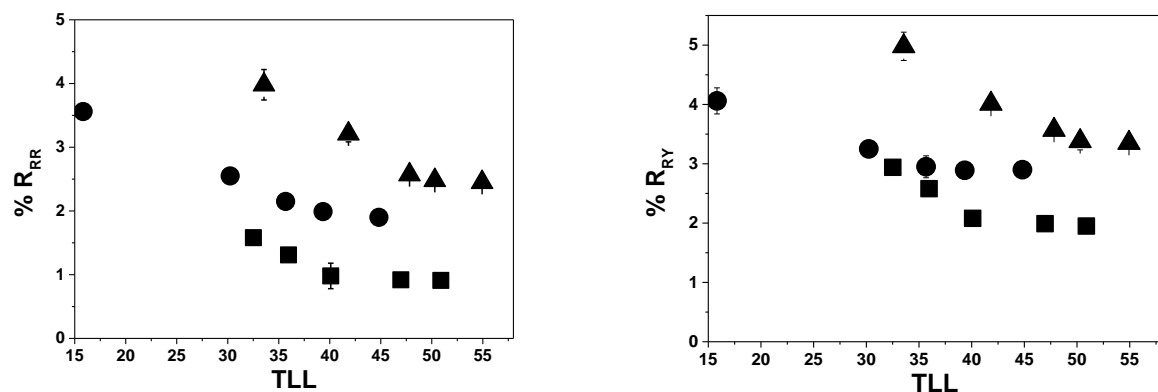
efetivas. Nos estudos posteriores foi escolhido o sulfato de lítio em detrimento do sulfato de sódio, já que aquele é mais barato do que este.

Os valores do pH influenciam na protonação do corante e do ânion formador do SAB. Assim em valores de pH mais baixos, a molécula do corante e o ânion formador do SAB estão protonados, enquanto em valores de pH altos estas espécies estão desprotonadas. Portanto, a resultante de carga mudará e conseqüentemente o tipo de interação que estas espécies promovem no meio reacional também irá variar. No balanço destes equilíbrios e nas possíveis interações supracitadas o valor de pH mais efetivo para a transferência das moléculas de corante para a FS foi o 6,0.

Ainda em busca de uma otimização do processo foi estudado o efeito do polímero formador do SAB. Nesse estudo, foram utilizados dois polímeros de poli óxido de etileno de massas molares diferentes (1500 e 4000 g mol<sup>-1</sup>). Quanto maior o valor da massa molar maior é a hidrofobicidade da solução resultante do respectivo polímero. Além disso, foi estudada uma macromolécula de natureza diferente: um copolímero tribloco. Essa macromolécula é formada por três blocos: dois blocos periféricos formados por poli óxido de etileno e um bloco central formado por poli óxido de propileno, esse com propriedades mais hidrofóbica do que o primeiro. Em solução, a macromolécula se aglomera formando um agregado chamado de micela (LEMOS, 2012). O interior deste agregado é formado por poli óxido de propileno, sendo, portanto hidrofóbico; a parte externa, que interage com a água, é formado por poli óxido de etileno. Assim o interior da micela é um ambiente favorável para solubilização de espécies hidrofóbicas em solução aquosa.

A Figura 5 exibe os resultados da variação do polímero formador do SAB sobre o comportamento de partição dos corantes.

**Figura 6 – Efeito da natureza do polímero no corante residual VR (a) e AR (b): (■) PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O; (●) PEO4000 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O; (▲) L64 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O**



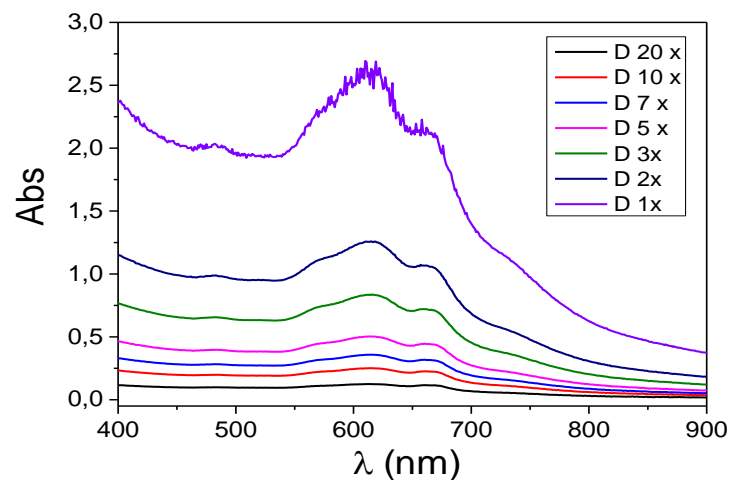


Fonte: Oring, 2016.

Observa-se que o polímero (PEO1500) com características mais hidrofílicas promove uma maior extração do corante para a FS. Isso mostra que as interações entre os corantes e os componentes da FS não são totalmente hidrofóbicas, e um balanço entre as polaridades das espécies é responsável por este resultado; haja vista que o próprio corante é solúvel em água. O copolímero L64 foi menos efetivo na extração do corante, mostrando que o analito não interage de maneira efetiva com interior altamente hidrofóbico da micela. Portanto o SAB que apresentou os melhores resultados na remoção dos corantes VR e AR é composto por PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O em pH = 6,0.

Com o SAB otimizado, pode-se aplicá-lo à amostra real. Uma alíquota do efluente da indústria têxtil foi inicialmente caracterizado. A Figura 6 exibe os espectros eletrônicos do efluente em diversos fatores de diluição.

**Figura 7 – Espectro UV/Vis do efluente da indústria têxtil em vários fatores de diluição**

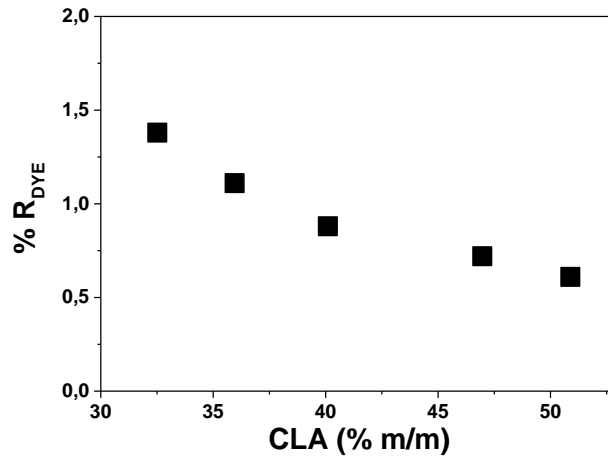


Fonte: Oring, 2016.

O espectro obtido é complexo, sendo a amostra, portanto, complexa, indicando a presença de diversas moléculas no meio. Além de uma mistura de diversos corantes, temos neste meio a presença de eletrólitos, surfactantes e outros.

Portanto, o SAB foi aplicado para a remoção dos corantes presentes em um efluente de indústria têxtil. A fase inferior do sistema foi preparada utilizando como solvente o efluente. O sistema de PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O foi utilizado para o estudo do efluente e os resultados são exibidos na Figura 7.

**Figura 8 – Aplicação do SAB otimizado (PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O) para remoção de corantes presentes em uma amostra de efluente de indústria têxtil**

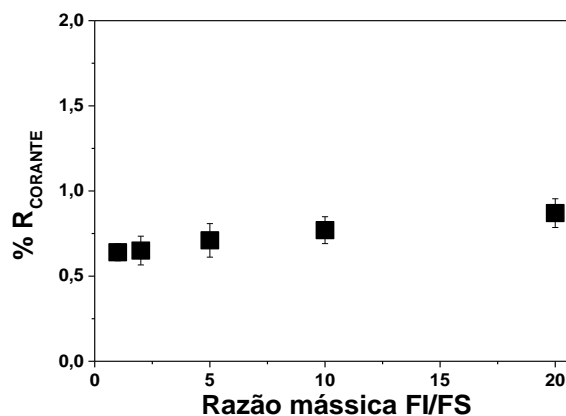


Fonte: Oring, 2016.

Os resultados mostram uma alta remoção do corante utilizando os SAB. A quantidade remanescente dos corantes na FI é menor que 0,5 %, o que demonstra a robustez destes sistemas para aplicação em amostras reais.

Além disso, foi realizado um estudo de pré-concentração dos corantes no SAB. A Figura 8 exibe os resultados da remoção de corantes do efluente utilizando SAB, variando a razão mássica entre a FI e a FS.

**Figura 9 – Estudo da pré-concentração dos corantes na FS do SAB utilizando razões mássicas (FI/FS) igual a 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 e 20:1.**



Fonte:Oring, 2016.

Os resultados apontam que o SAB é muito eficiente para remover os corantes. O analito concentra-se na FS mesmo esta estando em uma proporção muito menor que a FI.

Este estudo foi realizado até uma proporção de 1/20 (FS/FI), mas pelo comportamento obtido este resultado provavelmente pode ser extrapolado. Assim, todo corante presente em uma grande quantidade de efluente pode ser concentrado em uma pequena quantidade de FS.

Os estudos mostraram que o SAB é robusto e eficiente para aplicação na remoção de corantes a partir de efluentes de indústria têxtil.

## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que o SAB é uma técnica eficiente para remoção de moléculas orgânicas, como os corantes a partir de resíduos industriais líquidos. Os Sistemas Aquosos Bifásicos possuem várias vantagens sobre as tradicionais extrações com solventes orgânicos, pois fazem o uso de componentes atóxicos, biodegradáveis e recicláveis, facilidade de uso, baixo custo e separação de fase rápida sem a formação de emulsões estáveis.

O desenvolvimento de processos de extração de analitos utilizando o SAB requer a compreensão dos aspectos fundamentais destes sistemas. Por isso, aspectos como CLA, eletrólito (cátion e ânion) formador do sistema, massa molar e natureza da macromolécula e pH foram avaliados mostrando a influência destes parâmetros sobre a remoção dos corantes. O sistema otimizado é formado por PEO1500 + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O atingindo remoções superiores a 99%.

Assim, o SAB foi aplicado a amostras reais de efluentes de indústria têxtil. Os resultados mostraram que esta técnica é eficiente e robusta para remoção de corantes destas matrizes. Além disso, o estudo de pré-concentração indicou que a metodologia desenvolvida é capaz de concentrar o corante na FS, mesmo estando em uma proporção muito menor que a FI.

O método desenvolvido foi eficiente para extração e pré-concentração do analito a partir de resíduos líquidos, além disso, a técnica utilizada é baseada nos princípios da química verde.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASPLAND, J. R. Reactive dyes and their application. **Textile Chemist and Colorist**. v. 24, n. 5, p. 31-36, mai. 1992.

Borges, A. G. Dissertação (Mestrado Em Química) - Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

COIMBRA, J.S.R. **Desempenho de um extrator tipo Grasser na separação de proteínas do soro de queijo usando sistemas aquosos bifásicos**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1995.

FERREIRA, O. P. **Desenvolvimento de materiais porosos bidimensionais, à base de  $Al+3eM2+(Zn, Mg)$ , para uso na remediação de efluentes de indústrias têxteis**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GHAREHBAGHI, M.; SHEMIRANI, F. A Novel method for dyeremoval: ionicliquid-baseddispersiveliquid-liquidextraction (IL-DLLE). **Research Article, Clean – Soil, Air, Water**, v. 40 (3), p. 290–297, 2012.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M.V. B. Corantes têxteis. **Rev. Química Nova**, v. 23, n.1, p. 71-78, 2000.

KIMURA, I. Y *et al.* Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Ciência Tecnológica**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 51-57, set. 1999.

KIMURA, I. Y. **Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana**. 2001. 72f. (doutorado em química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Rev. Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 78-82, 2002.

LEMOS, L. R. *et al.* Phase Compositions of Aqueous Two-Phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 1193-1199, 2010.

LEMOS, L. R. *et al.* Liquidâ "liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly(ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>): Experimental and correlation. **FluidPhaseEquilibria** , v. 305, p. 19-24, 2011.

LEMOS, L. R. *et al.* Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. **Journal of Hazardous Materials**, 2012, 237, 209-214.

MAGESTE, A. B. *et al.* Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine. **Journal of Chromatography**, 2009, 1216 (45), 7623-7629.

MONTEIRO, R. T. R. *et al.* Biodegradação de efluentes têxtil por Pleurotussajor-caju. **Rev. Química Nova**, v. 28, p. 629-632, 2005.

MURARI, G. F. *et al.* Phase diagrams of aqueous two-phase systems formed by polyethylene glycol+ammonium sulfate+water: equilibrium data and thermodynamic modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 406, p. 61-69, 2015.

RODRIGUES, G. D. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 687-693, 2008.

SILVA, M. C. H *et al.* Sistema Aquoso Bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Rev. Quim. Nova**, Vol. 29, No. 6, 1332-1339, 2006.

SOUSA, K. M. **Aplicação de novos Sistemas Aquosos Bifásicos baseados em tetrahydrofurano na partição de diuron**. 2015. 90 f. (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2015.

ZANONI, M.V.B.; CORDEIRO, Patrícia A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência hoje**. São Paulo, v. 29, n. 174, p. 61-68, ago. 2001.