



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
CURSO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

ÁQUILA FIGUEIREDO DE SOUSA

**FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
ORGÂNICOS: UMA REVISÃO**

PAU DOS FERROS

2021

ÁQUILA FIGUEIREDO DE SOUSA

**FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
ORGÂNICOS: UMA REVISÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharela em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Ricardo Paulo Fonseca Melo, Prof.
Dr.

PAU DOS FERROS

2021

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S719f Sousa, Áquila Figueiredo de.
Floculação iônica aplicada a remoção de
contaminantes orgânicos: uma revisão / Áquila
Figueiredo de Sousa. - 2021.
45 f. : il.

Orientador: Ricardo Paulo Fonseca Melo.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2021.

1. floculação iônica. 2. tensoativo. 3. corantes
têxteis. 4. fenol. 5. águas residuais. I. Fonseca
Melo, Ricardo Paulo, orient. II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

ÁQUILA FIGUEIREDO DE SOUSA

**FLOCULAÇÃO IÔNICA APLICADA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES
ORGÂNICOS: UMA REVISÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharela em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 28 / 05 / 2021

BANCA EXAMINADORA

RICARDO PAULO
FONSECA
MELO:05408862461

Assinado de forma digital por
RICARDO PAULO FONSECA
MELO:05408862461
Dados: 2021.05.28 14:04:57 -03'00'

Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo (UFERSA)
Orientador

SHIRLENE KELLY
SANTOS

Assinado de forma digital por
SHIRLENE KELLY SANTOS
CARMO:05656671496

CARMO:05656671496 Dados: 2021.05.28 20:07:47 +01'00'

Profa. Dra. Shirlene Kelly Santos Carmo (UFERSA)
Membro Examinadora

Cláwsio Rogério Cruz de
Sousa UFERSA/Campus Pau
dos Ferros SIAPE:1992242

Assinado de forma digital por Cláwsio
Rogério Cruz de Sousa UFERSA/Campus
Pau dos Ferros SIAPE:1992242
Dados: 2021.05.28 16:40:24 -03'00'

Prof. Dr. Cláwsio Rogério Cruz de Sousa (UFERSA)
Membro Examinador

“Todas as grandes coisas são difíceis e raras”

Spinoza

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me dado forças para chegar até aqui.

Agradeço profundamente a minha irmã, Aila, pela companhia e companheirismo, sem ela ao meu lado não haveria cor. Agradeço também a minha mãe, Gelza, por sempre ter batalhado e feito de tudo para que esta etapa da minha vida fosse concluída, além de ter entendido e buscado compreender os momentos em que me senti perdida no meio dessa estrada, ela, mais do que ninguém, sabe o quanto foi difícil dar início a construção desse sonho.

Aos meus tios, Francisca, Railda e Figueiredo por todo apoio e paciência.

Ao meu companheiro, Franklyn, pelo apoio dado durante todo esse tempo, pelas palavras de carinho e por acreditar no meu potencial mesmo quando eu desacreditava.

Aos meus amigos Roberta, Suyanne, Dayane, Pablo e Henrique que, mesmo quando tudo parecia difícil e sem fim, conseguiram com leveza fazer com que esses anos fossem absurdamente enriquecedores e importantes para o meu desenvolvimento como pessoa e aluna.

Agradeço, em especial, à Samona (clube das grey's) e Rayanne por sempre se fazerem presente em minha vida, torcendo para que eu conseguisse chegar onde cheguei, vibrando a cada pequena conquista mesmo estando distante.

Ao meu Orientador Ricardo Paulo Fonseca Melo pela oportunidade e pelo incentivo ao longo do projeto.

Ao Técnico Marcelo por me dar total apoio durante o período em que participei do grupo de pesquisa e que precisei de ajuda com as análises.

Ao grupo de pesquisa GPAQ pela oportunidade.

A todos sou muito grata!

RESUMO

A contaminação das águas por compostos orgânicos está associada, boa parte, à indústria têxtil, devido a geração de efluentes que, por sua vez, além de contaminar os corpos d'água, diminuem a demanda de oxigênio no ambiente acarretando danos aos animais que residem no meio. Esses efluentes descartados pelas indústrias têxteis se caracterizam por apresentarem alta carga de compostos químicos orgânicos, sendo os corantes os principais resíduos desses efluentes, compostos de difícil degradação e altamente tóxicos. Por outro lado, se tem a exploração de petróleo que durante sua produção gera algo chamado água de produção ou água separada do petróleo constituída por poluentes de difícil degradação. Dentro desse cenário encontra-se o fenol e seus derivados, altamente tóxicos e que necessitam de tratamento que vise a remoção das águas residuais assim como os corantes. Há uma extensa variedade de alternativa de tratamento visando a retirada desses contaminantes dos cursos d'água, entretanto, uma alternativa que tem ganhado espaço dentro desse contexto nos últimos anos é a floculação iônica, essa forma de tratamento é caracterizada, sobretudo, por ser de baixo custo porque utiliza matéria prima de fácil acesso e baixo valor econômico. A técnica consiste na adição de cálcio à solução contendo o contaminante e tensoativo carboxilado, essa reação entre tensoativo e cálcio origina um tensoativo insolúvel que, ao ser agitado, gera flocos de tensoativo capazes de atrair os compostos orgânicos presentes no meio. Dessa forma, esse trabalho objetivou a realização de uma análise sistemática da literatura de forma a avaliar os trabalhos que abordam estudos referentes a esta temática e como estes avaliam a eficiência de remoção de compostos orgânicos por meio da floculação iônica. A pesquisa realizada consistiu em um estudo do tipo exploratório, caracterizada por uma abordagem qualitativa e quantitativa. Cabendo, portanto, ao método quantitativo apresentar os dados encontrados, enquanto o método qualitativo buscou compreender e explicar tais dados. Em resultados principais a esse estudo, observou-se que os principais parâmetros estudados foram: concentração de tensoativo e corante, influência do pH, eletrólitos, tamanho da cadeia carbônica do tensoativo e temperatura. Notou-se que em concentrações baixas os tensoativos não garantem uma eficiência de remoção significativa, bem como em solução com a presença elevada de sais. Por outro lado, em efluentes cuja concentração de corante seja em torno de 10 ppm a remoção atinge valores consideráveis, além disso as avaliações mostraram que o processo sofre interferência da temperatura, indicando que em temperaturas elevadas a eficiência de remoção cai. Quanto ao tamanho da cadeia carbônica do tensoativo, os estudos confirmaram que o aumento da mesma diminui a formação de flocos de tensoativo que, conseqüentemente, diminui a remoção. Estes resultados foram bastante significativos indicando que o processo se configura como uma alternativa de tratamento eficiente no que se refere a remoção de corantes têxteis e na remoção de fenol de efluentes aquosos.

Palavras-Chave: Floculação iônica, tensoativo, corantes têxteis, águas residuais, fenol.

ABSTRACT

The water's contamination by organic composts is associated to textile industry due to the generation of effluents that decrease the oxygen's demand in the environment and damaging animals. These discarded effluents have a high load of organic chemical compounds. Among all the organic chemical compounds the dyes are the main waste of effluents, the dyes are very toxic and hard to decompose. On the other side, the exploration of petrol generates a compose called water separated from oil, this element is constituted by pollutants that are hard to decompose. On this context, phenol and its derivatives are high toxics chemical compounds which need a treatment to remove its residual waters such as the dyes. There is an extensive variety of alternatives of treatment looking for removal of this contaminants from water's course. However, an alternative is the ionic flocculation, this form of water treatment is characterized by its low cost because its raw material and easy access. The technique consists on the addition of calcium to the solution with contaminants and carboxylated surfactant, the process generates an insoluble surfactant which, when agitated, creates a surfactant flakes that could attract organic composts present in the environment. Thus, this work aimed to realize a systematic analysis of the state of the art trying to evaluate others studies with the same theme and how these studies analyzed the removal of organic composts by means of ionic flocculation. This research is exploratory one, characterized by a qualitative approach to understand the data collected and a quantitative approach to present them. According to the main results, this research could conclude that the main parameters was: concentration of surfactant and dye, influence of pH, electrolytes, size of the carbon chain of surfactant and temperature. This study observed that in low concentration the surfactant does not guarantee an efficiency of a significative removal, the same was observed in a solution with high concentration of salts. On the other side, in effluents which the concentration of dyes is around 10 ppm the removal achieves considerable values, furthermore the evaluations show that the process is influenced by the temperature which means that in high temperature the efficiency of the process decreases. As for the size of the surfactant carbon chain, the studies confirmed that the increase of the chain decrease the constitution of surfactant flakes which, consequently, reduce the efficiency of process of remotion. These results were very significant pointing out that the process could be an alternative to the efficient treatment of removal of textile dyes and in the removal of phenol from aqueous effluents.

Keywords: Ionic flocculation. Surfactant. Textile dyes. Waste water. Phenol.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Geral.....	17
2.2 Específicos.....	17
3 METODOLOGIA	18
3.1 Tipo de estudo	18
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
4.1 Corantes.....	20
4.1.2 Direct Yellow 27.....	21
4.1.3 Verde de Malaquita	22
4.1.4 Reactive Blue 19	23
4.1.5 Azul de Metileno.....	23
4.2 Fenol	24
4.3 Alternativas de tratamento de efluentes	25
4.3.1 Filtração por membrana.....	25
4.3.2 Processos oxidativos avançados.....	25
4.3.3 Adsorção	25
4.3.4 Coagulação-floculação	26
4.4 Tensoativo	26
4.4.1 Polaridade dos tensoativos	27
4.4.2 Tensoativos catiônicos	28
4.4.3 Tensoativos não-iônicos.....	28
4.4.4 Tensoativos aniônicos	28
4.4.4.1 Sabões	28
4.4.4.2 Sulfonados	29
4.4.4.3 Sulfatados	29
4.4.4.4 Fosfatados.....	29
4.4.4.5 Carboxilados.....	29
4.4.5 Tensoativos anfóteros.....	29
4.4.6 Concentração micelar crítica (c.m.c).....	30
4.4.7 Ponto de Krafft	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32

5.1 Parâmetros que afetaram a floculação iônica	33
5.1.1 Efeito da concentração de soluto	33
5.1.2 Efeito da concentração de tensoativo	33
5.1.3 Efeito do tamanho da cadeia carbônica e agregado micelar.....	37
5.1.4 Avaliação da presença de eletrólitos	38
5.1.5 Efeito do pH.....	39
5.2 Trabalhos que obtiveram a maior eficiência de remoção	39
6. CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS.....	42

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do Direct Yellow 27.	22
Figura 2: Estrutura química do Verde de Malaquita.....	22
Figura 3: Estrutura química do Reactive Blue 19.....	23
Figura 4: Estrutura química do azul de metileno.....	23
Figura 5: Reação de saponificação de um triglicéride com soda cáustica.	26
Figura 6: Grupos polares presentes em moléculas tensoativas.	27
Figura 7: Formação de micelas em meio aquoso.....	30
Figura 8: Solubilidade e c.m.c vs temperatura de um tensoativo em água.	31

ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
AR	Acid Red 57
c.m.c	Concentração Micelar Crítica
DY	Direct Yellow 27
RB	Reactive Blue 19
VM	Verde de Malaquita
SB	Sabão Base

TABELAS

Tabela 1. Alguns segmentos industriais poluentes e concentrações de fenol presentes nos rejeitos.....	24
Tabela 2. Resultados da eficiência de remoção em diferentes concentrações de poluente.....	33
Tabela 3. Remoção de corante sob diferentes temperaturas.	34
Tabela 4. Eficiência de remoção do fenol sob diferentes temperaturas.....	35
Tabela 5. Remoção do AR à vista do fator c.m.c e temperatura.	36
Tabela 6. Influência da concentração de tensoativo.	36
Tabela 7. Parâmetro de empacotamento e forma de micelas para os tensoativos C12, C14 e C16.	37
Tabela 8. Diâmetro dos agregados (nm) formados pelos tensoativos C12, C14 e C16, a diferentes temperaturas e com a adição do corante AR (200 ppm).....	37
Tabela 9. Remoção de corante em função da concentração de tensoativo para diferentes concentrações de NaCl.	38
Tabela 10. Influência do pH na solução contendo VM, DY, AM e Fenol, respectivamente...	39
Tabela 11. Trabalhos que apresentaram maiores percentuais de remoção para cada parâmetro analisado.....	40

QUADROS

Quadro 1: Classificação, características e corantes.	21
Quadro 2: Grupos iônicos e não iônicos.	27
Quadro 3: Trabalhos que estudaram o tratamento da floculação iônica.	32

1 INTRODUÇÃO

O IEMI (2015) afirma que a indústria têxtil possui uma das cadeias mais complexas da indústria de transformação, sendo composta por um vasto número de setores e subsetores para compor um ciclo de produção que se inicia com produção ou preparação das fibras têxteis, que são utilizadas para a produção de fios, as quais formarão os tecidos. Além de afirmar, também, que o Brasil vem se consolidando como um país importador de produtos têxteis e confeccionados.

Em contrapartida a isso se tem a geração de efluentes altamente tóxicos que têm contaminado os cursos d'água de forma bastante preocupante, por este motivo, torna-se inevitável pensar em tingimento sem lembrar do tratamento que esses efluentes receberão posteriormente. Além desses corantes, existem várias outras formas de contaminação do meio ambiente, resultantes também das atividades industriais, a exemplo disso se tem os compostos fenólicos que trazem preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição (BEKER et. al., 2010).

Para isso, tratamento biológico, precipitação química, adsorção e membranas tecnológicas são processos comumente aplicados (MELO, 2015), entretanto, apresentam desvantagens diversas. A partir daí, entra a utilização de tensoativos associados a alguma alternativa de tratamento desses contaminantes. Os tensoativos são moléculas que apresentam um grupo apolar ligado a um grupo polar, em vista disso, ele pode interagir com hidrocarbonetos, óleos e gorduras da mesma forma que interage com a água através de interações dipolo ou íon-dipolo. Em razão dessa estrutura química e das demais propriedades que possuem, os tensoativos são capazes de adsorver na interface líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial (TADROS, 2005; MELO, 2015).

Partindo desse ponto, é notório que novas técnicas precisam ser inseridas no mercado de modo que sejam mais eficientes que as anteriores. Um método de tratamento tem ganhado espaço neste cenário, inclusive por se mostrar um método bastante eficaz na remoção de contaminantes orgânicos conforme mostram pesquisas mais recentes (MELO et al., 2015; MELO et al., 2016; MELO et al., 2018), dá-se a este o nome de floculação iônica cuja técnica consiste em utilizar tensoativos aniônicos em solução contendo íons cálcio de modo que a reação química ao ocorrer origine um floco do tensoativo capaz de capturar o material orgânico em sua superfície, o qual pode ser removido do efluente por meio de uma etapa de filtração ou

sedimentação. Ao final, o trabalho do floco terá sido garantir a diminuição da concentração de corante na água (MELO, 2015).

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Realização de uma análise da eficiência de remoção da floculação iônica aplicada a remoção de compostos orgânicos, por meio de uma revisão sistemática da literatura dos últimos seis anos.

2.2 Específicos

- Identificar os principais tipos de poluentes estudados;
- Listar as principais variáveis que afetam o processo;
- Explanar qual a remoção obtida para cada tipo de poluente.

3 METODOLOGIA

3.1 Tipo de estudo

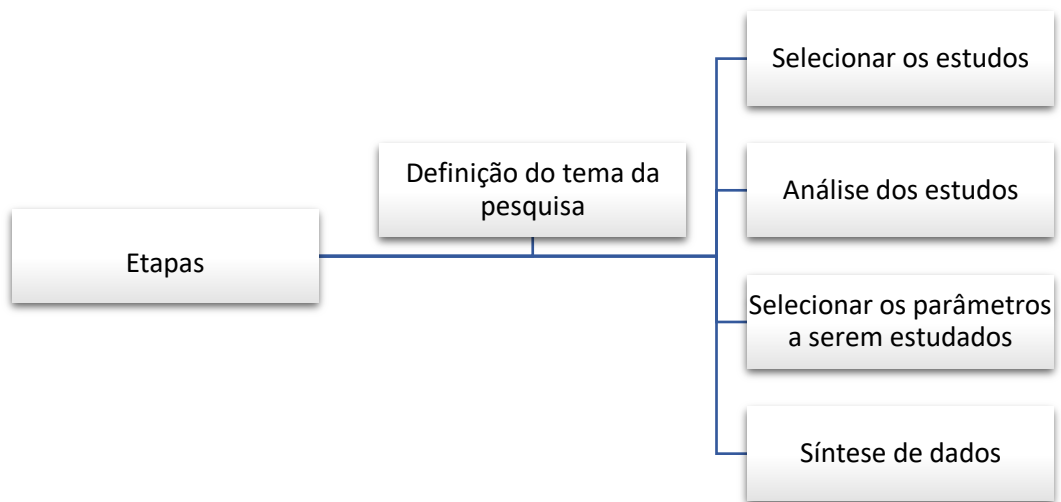
Esta pesquisa consistiu na utilização da floculação iônica como alternativa de tratamento de efluentes visando, desta forma, diminuir a concentração de contaminantes orgânicos no meio.

A pesquisa segue os preceitos de um estudo do tipo exploratório, por meio de pesquisa bibliográfica que, conforme aponta Gil (2008, p.50), “é desenvolvida com base em material já elaborado, constituído de livros e artigos científicos”. Para embasar o trabalho, foi realizada uma pesquisa no google acadêmico, de maneira a obter informações relevantes sobre o tema proposto. Ao fim da pesquisa bibliográfica filtrou-se as informações mais relevantes encontradas nos trabalhos feitos nos últimos seis anos e coletou-se os dados para discutir posteriormente.

O que caracteriza, em partes, essa pesquisa é o seu tipo de abordagem que, neste caso, é qualitativa e quantitativa. “O método quantitativo se configura dessa forma quando os pesquisadores se valem de amostras amplas e de informações numéricas, enquanto que no qualitativo essas amostras são reduzidas, os dados são analisados em seu conteúdo psicossocial e os instrumentos de coleta não são estruturados.” (LAKATOS; MARCONI, 2011. p. 269). Nesse sentido, cabe ao método quantitativo apresentar os dados numéricos, enquanto que o método qualitativo busca compreender e explicar os dados de maneira detalhada.

Após as buscas realizadas, foram selecionados 5 trabalhos publicados entre 2015-2019 cujos tipos variam desde monografia à tese. Para a escolha dos parâmetros a serem estudados, definiu-se que seriam analisados aqueles que foram semelhantes entre os trabalhos para que, dessa forma, os resultados acerca desse tema tivessem um potencial maior. O fluxograma (Gráfico 1) mostra as etapas que antecederam toda a pesquisa.

Gráfico 1. Representação esquemática de como se deu as etapas da pesquisa.



Fonte: O Autor.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Corantes

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja finalidade é conferir a uma certa fibra (substrato) determinada cor, sob condições de processo preestabelecidas. Durante a aplicação no substrato, o corante ou se dissolve ou tem sua estrutura cristalina destruída e é mantido no substrato por meio de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente. O pigmento, por sua vez, é insolúvel e não é afetado pelo substrato ao qual está incorporado. Essas características acabam refletindo em diferentes perfis toxicológicos e ambientais para estas substâncias (SHORE, 2002).

A maioria dos corantes são constituídos por moléculas orgânicas complexas que apresentam alta resistência a degradação (ZERESHKI, DARAEI & SHOKRI, 2018), quando as águas residuais contendo esse tipo de substância chegam aos rios ou lagos causam um impacto ambiental negativo de larga escala que se estende desde as atividades fotossintéticas até os danos aos organismos biológicos (LI et al., 2018).

A indústria têxtil faz uso de corantes ou pigmentos de cor em seus produtos finais, sendo o uso mais importante destes na coloração de fibras têxteis e tecidos (GUARATINI & ZANONI, 2000), usualmente, são classificados em corantes naturais e corantes sintéticos.

Os corantes naturais são derivados de fontes vegetais, tais como raízes, folhas, madeira e fungos e os sintéticos são compostos aromáticos sintetizados quimicamente (APPUSAMY et al., 2014), além disso, estes podem ser classificados em conformidade com sua natureza química, estrutura molecular, cor ou em concordância com o método que ele se fixa a fibra têxtil. Em termos de estrutura química, podem ser classificados em aniônicos, catiônicos e não iônicos. O Quadro 1 apresenta a classificação dos corantes em relação a sua estrutura molecular.

Quadro 1. Classificação, características e corantes.

Tipo	Principais características	Principais Aplicações	Corante
Ácido	Solúvel em água; se liga à fibra através de uma troca iônica.	Cosméticos, alimentos, couro, papel, tintas de impressão, nylon, seda e lã.	Acid Red 57
Direto	Solúvel em água; interage com a fibra através de interações de van der Waals.	Algodão, couro, nylon, seda e papel.	Direct Yellow 27
Reativo	Solúvel em água; estabelece uma ligação covalente com a fibra.	Algodão, nylon, seda e lã.	Reactive Blue 14
Básico	Solúvel em água; produzem cátions coloridos em solução que se ligam por interação iônica com a fibra.	Tintas, medicamentos, nylon modificado, poliéster, papel, seda, algodão e lã.	Azul de metileno
Disperso	Insolúvel em água; necessita de agentes dispersantes para facilitar o contato com a fibra.	Acetato, fibras acrílicas, celulose, nylon, poliamida, poliéster e plástico.	Disperse Red 4

Fonte: Guaratini & Zanoni (2000); Clark (2011); Katheresan, Kansedo & Lau (2018).

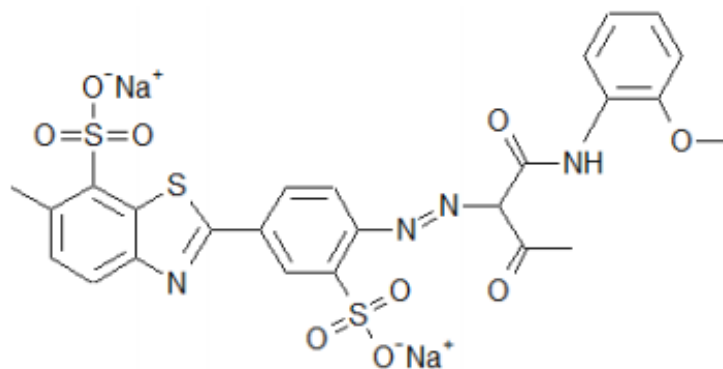
Em virtude de sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1 ppm. Ou seja, uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, no entanto, pode também ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARATINI; ZANONI, 2000). Deste modo, vê-se que métodos para remoção destes contaminantes dos corpos hídricos têm uma extrema importância e, por isso, têm recebido enorme atenção nos últimos anos (ZOLLINGER, 1991; ANLIKER, 1978).

4.1.2 Direct Yellow 27

O Direct Yellow 27 (DY), também conhecido como amarelo Solofenil 7GL, é um corante monoazo (HUNGER, 2003) cuja fórmula molecular é $C_{25}H_{20}N_4Na_2O_9S_3$ e massa

molecular é 662,62 g/mol. A Figura 1 apresenta a estrutura química da molécula deste composto.

Figura 1. Estrutura química do Direct Yellow 27.

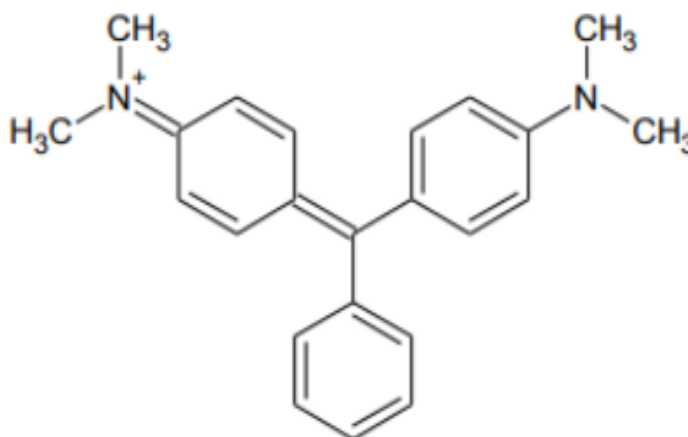


Fonte: Melo, 2015.

4.1.3 Verde de Malaquita

O corante Verde de Malaquita (*Malachite Green* – MG do inglês) é conhecido por verde básico, cuja estrutura química é representada na Figura 2. O Verde de Malaquita (VM) se apresenta em estado sólido em forma de cristal e sua grande utilização se dá no setor têxtil, entretanto, o mesmo possui uma vasta aplicação como fungicida e bactericida. Segundo Peruzzo (2003), o VM possui alta solubilidade em água e álcoois. Em pH extremo muda de cor, sendo amarelo quando o pH fica abaixo de 2, verde em pH igual a 2, verde azulada em pH 11.6 e incolor em pH 14. Sua fórmula molecular é $C_{23}H_{25}N_2$.

Figura 2. Estrutura química do Verde de Malaquita.

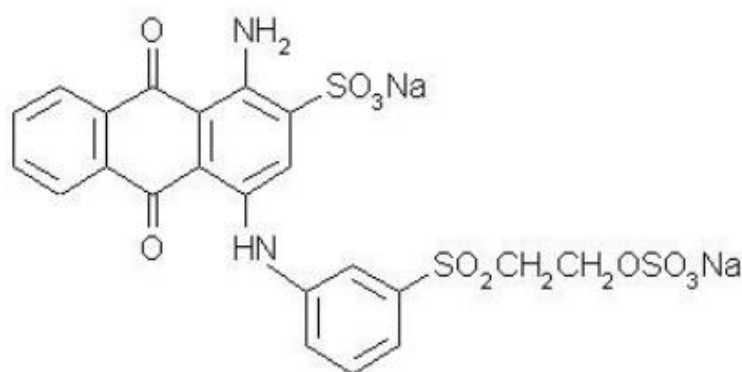


Fonte: Apolônio, 2015.

4.1.4 Reactive Blue 19

O Remazol Brilliant Blue R (RBBR), também conhecido como corante Reactive Blue 19 (RB19), cuja fórmula molecular é $C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$ representado estruturalmente na Figura 3, possui massa molecular 626,5 g/mol. O RB 19 é um corante aniônico amplamente empregado no tingimento de fibras celulósicas, devido sua tonalidade azul brilhante e excelente resistência à luz (ESTEVES e SILVA, 2004; HO, CHEN e YANG, 2011). É quimicamente estável, apresenta alta solubilidade em água (100 g/L) e baixa biodegradabilidade.

Figura 3. Estrutura química do Reactive Blue 19.

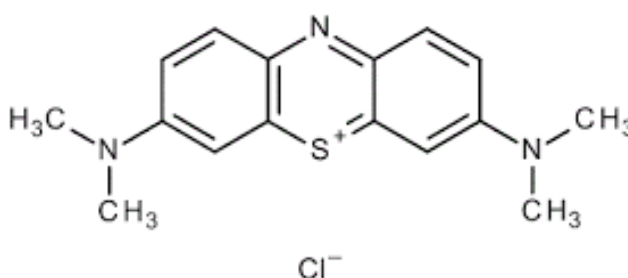


Fonte: Melo, 2015.

4.1.5 Azul de Metileno

O Azul de metileno (AM) (Figura 4) é um corante bastante utilizado no tingimento de tecidos do tipo algodão ou seda. Este corante sintético tem uma complexa estrutura molecular aromática, é inerte e de difícil degradação quando lançado a fluxos de resíduos. Devido ao seu forte caráter em aderir a superfícies sólidas, o AM torna-se bastante útil para estudos que visam a remoção de corantes presentes nos corpos hídricos (HAMEED e AHMAD, 2007).

Figura 4. Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Longhinotti *et. al*, 1995.

4.2 Fenol

O fenol, também conhecido como ácido carbólico é uma substância orgânica que se apresenta como um sólido cristalino, volátil, de odor característico e de fórmula molecular C_6H_6O . É tóxico, levemente ácido e solúvel em água de forma moderada, tem peso molecular de 94,1 g/mol. O fenol era produzido majoritariamente por técnicas que envolviam a cloração ou a sulfonilação do benzeno, o que era sustentado pela demanda da indústria de resinas fenólicas logo após a primeira guerra mundial (OLIVEIRA, 2015).

A oxidação em meio aquoso do fenol e compostos fenólicos é de grande interesse industrial por ser uma medida de descontaminação de águas residuais de refinarias, petroquímicas e carvão processado (DEVILLN; HARRIS, 1984). Sua presença em corpos d'água não se dá naturalmente, devendo-se principalmente aos despejos de origem industrial incluindo refinarias de petróleo, indústrias de plásticos, celulose, farmacêuticas, pesticidas e fertilizantes (BUSCA et. al, 2008). A Tabela 1 apresenta a concentração de fenol presentes nos rejeitos.

Tabela 1. Alguns segmentos industriais poluentes e concentrações de fenol presentes nos rejeitos.

Indústrias	Concentração (mg/L)
Refinarias	6-500
Processamento de carvão	9-6800
Petroquímica	2,8-1200
Farmacêuticas, tintas, plásticos, resinas	0,1-1600

Fonte: González – Munhoz et. al, 2003.

Com o propósito de abrandar os impactos ambientais negativos causados pelo descarte inadequado de fenóis nos corpos receptores, faz-se necessário encaminhar os efluentes contendo esses compostos para o devido processo de tratamento (CARDOSO et. al., 2011). Assim como há o tratamento voltado para a remoção de corantes dos cursos d'água, há também para o fenol. Nesse sentido, as tecnologias para a remoção de fenóis dos efluentes podem ser destacadas a precipitação química, filtração, eletro-deposição, adsorção por troca iônica, filtração por membranas e biodegradação (CAVALCANTE, 2016).

4.3 Alternativas de tratamento de efluentes

4.3.1 Filtração por membrana

A filtração está entre uma das técnicas usualmente utilizada para o tratamento de efluente têxtil apresentando uma alta eficiência de remoção, além de garantir economia no consumo de energia e reuso de água, bem como redução do consumo de produtos químicos visto que esta técnica evita adição de outras substâncias durante o tratamento. Dentro dessa categoria estão os processos: microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração.

A microfiltração tem o potencial de realizar a separação por membranas de partículas coloidais e em suspensão entre 0,05 – 10 microns, já a ultrafiltração permite remover partículas maiores que 10 ppm e utiliza pressão acima de 10 bar, a nanofiltração está a um passo à frente, pois é capaz de remover sais bivalentes e moléculas de 150 – 1000 Daltons sendo uma das únicas aplicada diretamente no tratamento de efluente com o intuito de promover o reuso do recurso hídrico. Os demais processos (microfiltração e ultrafiltração) geralmente são utilizados, respectivamente, na etapa de remoção de corantes coloidais do banho de tingimento e das lavagens seguintes e na remoção de produtos vindos do efluente que são provenientes das lavagens de fibras têxteis (MELO, 2015).

4.3.2 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos atuam degradando os materiais orgânicos através da oxidação com o radical hidroxila cujo teor oxidante é bastante elevado. Esses radicais são capazes de reagir com todos os compostos orgânicos presentes no meio, desencadeando reações até que estes cheguem ao estado de minério. Embora seja uma ótima alternativa, este tipo de processo possui uma desvantagem associada ao seu custo, pois para garantir a obtenção dos radicais de hidroxilas é preciso utilizar-se de processos baseados em ozônio e não baseados em ozônio (MELO, 2015). Ambos necessitam de uma demanda energética alta, além disso podem formar produtos mais tóxicos do que aqueles que já existem no meio ambiente.

4.3.3 Adsorção

Este processo é constituído por adsorvato e adsorvente. O adsorvato é a substância que está sendo removida a partir de uma fase líquida ou gasosa, enquanto que o adsorvente é sólido, líquido ou gás no qual se acumula o adsorvato. Esta é uma técnica bastante utilizada para

tratamento de efluentes, que se baseia na afinidade dos corantes pelo adsorvente, sendo interação corante-adsorvente, área superficial, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato os principais fatores que afetam seu processo (VERMA et al., 2012).

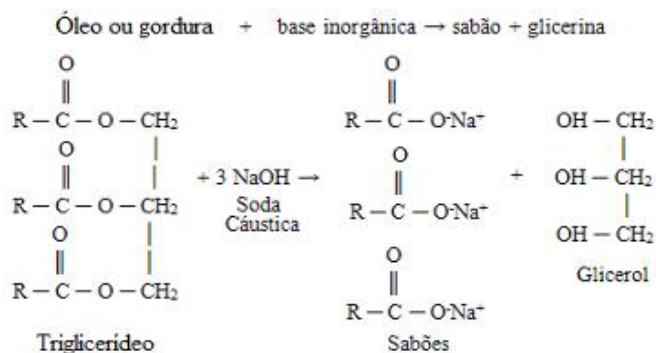
4.3.4 Coagulação-floculação

Geralmente, a coagulação e floculação são processos que ocorrem simultaneamente, por isso o nome coagulação-floculação. Separadamente, a coagulação é definida como um processo de desestabilização de partículas e a floculação como um processo de agregação e neutralização, assim afirma Santos (2011). Ambos consistem em um processo que é caracterizado pelo baixo custo, além de garantir uma eficiência de remoção alta, por este motivo estão entre uma das alternativas de tratamento que mais têm sido estudadas. Entretanto, não é muito viável sua utilização no tratamento de corantes solúveis devido à alta solubilidade dos mesmos (VERMA et al., 2012).

4.4 Tensoativo

Conforme Daltin (2011), o que caracteriza o tensoativo é a existência de uma parte polar e apolar em sua molécula. A parte polar compreende a região molecular que possui afinidade por água, enquanto que outra região possui afinidade por hidrocarbonetos em geral, como óleos e gorduras. Diariamente convive-se com esse tipo de substância, a exemplo se tem os sabões e detergentes cuja origem decorre de um processo conhecido como saponificação, conforme mostra a Figura 5, que consiste na hidrólise básica de ácidos graxos mediante a adição de uma base forte (NaOH ou KOH). Este processo, quando completo, forma um sal de ácido graxo que representa o tensoativo.

Figura 5. Reação de saponificação de um triglicéride com soda cáustica.



Fonte: Daltin, 2011.

4.4.1 Polaridade dos tensoativos

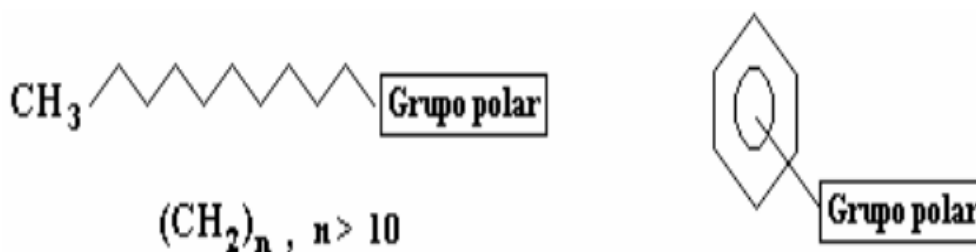
Tendo em vista que os tensoativos possuem dupla polaridade, logo imagina-se que há uma separação dessas substâncias com base em suas características, estas são separadas por grupos, são eles: apolares e polares. Compreendem os grupos polares aqueles grupos iônicos e não-iônicos, conforme está representado no Quadro 2 (CURBELO, 2006).

Quadro 2. Grupos iônicos e não iônicos.

Grupos iônicos	Grupos não-iônicos
Carboxilas – COO^-	Hidroxilas – OH^-
Grupos Sulfônicos – SO_3^-	Aminas – NH_2
Sulfatos – OSO_3^-	Cadeias Alcoxiladas – $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n - \text{H}$
Quaternários de amônio – NR_3^+	

As cadeias carbônicas com mais de 10 átomos, bem como os anéis aromáticos se enquadram nos grupos apolares. Abaixo, uma representação na Figura 6.

Figura 6. Grupos apolares presentes em moléculas tensoativas.



Fonte: Curbelo, 2006.

Antes de selecionar qualquer tensoativo para determinada aplicação é preciso saber a qual categoria ele pertence para verificar se sua aplicação será eficiente para a área de interesse, pois cada um confere propriedades diferentes em relação a compostos que não possuem afinidades hidrofílicas e hidrofóbicas simultaneamente. Desse modo, os principais tipos de tensoativos são mostrados a seguir.

4.4.2 Tensoativos catiônicos

São pouco utilizados no mercado, além de apresentarem altas toxicidades aquática. Em sua estrutura há grupo químico carregado positivamente que quando dissociados em água acabam formando cátions na parte polar do tensoativo (BARROS, 2019).

4.4.3 Tensoativos não-iônicos

Diferente dos catiônicos, os aniônicos não possuem carga em sua estrutura, por isso não ionizam em meio aquoso, além de possuírem efeito reduzido ao pH do meio e a influência da temperatura nas propriedades físico-químicas é considerável (MELO, 2015).

4.4.4 Tensoativos aniônicos

Representam a classe de tensoativos mais utilizada no mercado e são bastante influenciados pela presença de eletrólitos (DALTIM, 2011). Semelhante aos catiônicos estes tensoativos originam íons quando se encontram em meio aquoso, entretanto, neste caso, os íons são carregados negativamente, sendo os sais quaternários de amônio seus principais representantes. Os ânions, por sua vez, são formados na parte polar do tensoativo.

4.4.4.1 Sabões

São corriqueiramente utilizados no dia-a-dia e sua produção se dá pelo processo de saponificação de óleos vegetais ou gorduras animais ricas em triglicerídeos. Sabões produzidos com cadeia menores que 10 átomos de carbono são bastante solúveis em água e com mais de 20 são pouco solúveis, nesse sentido, infere-se que a quantidade de carbonos é capaz de influenciar no processo de limpeza. Daltin (2011) aponta que quando a solubilidade é muito alta, o tensoativo não se desloca da solução para a sujidade, já que é estável em água.

O ideal é que o tensoativo seja derivado de um ácido graxo com cadeia carbônica dentro da faixa de 10 a 14 átomos de carbono, porque dessa forma é garantida a solubilidade facilmente.

4.4.4.2 Sulfonados

A sulfonatação com SO_3 é a mais moderna forma de se obter tensoativos sulfatados, pois a reação com SO_3 é a mais completa em relação estequiométrica, o que resulta em menores quantidades de subprodutos (DALTIM, 2011), normalmente esta reação ocorre com hidrocarbonetos alquilarílicos. As propriedades desse tipo de tensoativo são influenciadas pela massa molecular média pelo número de carbonos do lado alquil da cadeia. Os efeitos na pele estão entre uma das principais desvantagens dos alquil benzeno sulfonatos lineares, por isso não podem ser usados em formulações de cuidados pessoais (TADROS, 2005).

4.4.4.3 Sulfatados

Álcoois sulfatados e álcoois etoxilados sulfatados constituem um grupo de grande importância dentro dessa classe de tensoativos e são normalmente utilizados em formulações de detergentes. Um dos tensoativos mais comuns é obtido baseado numa reação do álcool com ácido sulfúrico, proporcionando uma neutralização com hidróxido de sódio (DALTIM, 2011).

4.4.4.4 Fosfatados

Este tipo de tensoativo pode ser produzido a partir da reação do álcool graxo com um agente de fosfatação, usualmente pentóxido de fósforo. A reação gera monoésteres e diésteres do ácido fosfórico e a razão desses ésteres é dada pela relação entre os reagentes e pela quantidade de água. Eles também podem ser naturais, por exemplo, os fosfolipídios.

4.4.4.5 Carboxilados

São utilizados em tingimentos ou tratamentos têxteis de alcalinidade moderada, pois possuem solubilidade em água mesmo sob concentrações moderadas de eletrólitos e álcalis.

4.4.5 Tensoativos anfóteros

O que caracteriza esta classe é o duplo caráter iônico, levando os tensoativos a possuírem propriedades aniônicas e catiônicas. Estão, inclusive, entre as classes menos utilizada devido ao seu alto custo.

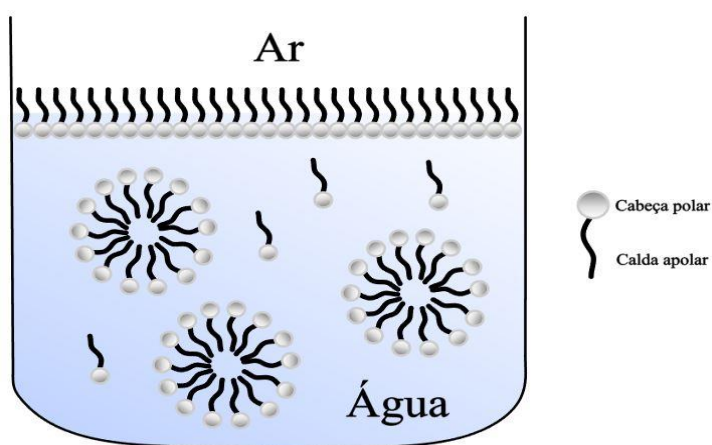
4.4.6 Concentração micelar crítica (c.m.c)

A formação de micelas (Figura 7) se dá em meio aquoso e, inclusive, em baixas concentrações. É sabido que à medida em que se aumenta a concentração de tensoativos as moléculas tensoativas passam a se reorganizar na forma de agregados conhecidos como micelas. A formação do agregado possibilita a aproximação das cabeças hidrofílicas do tensoativo, gerando repulsão eletrostática entre elas.

A c.m.c depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições do meio (concentração iônica, temperatura etc.) (JACQUIER *et. al.*, 1995; TESAROVÁ *et. al.*, 2001).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis. Importante salientar que cada tipo de tensoativo apresenta um valor de concentração capaz de garantir a formação de micelas, chamado de concentração micelar crítica (c.m.c), que irá depender principalmente da temperatura e da concentração do tensoativo (CARVALHO, 2019). As moléculas que formam as micelas mantêm-se com a parte apolar voltada para o interior da esfera e a parte polar direcionada para a superfície externa, conforme pode ser visualizado na Figura 7.

Figura 7. Formação de micelas em meio aquoso.



Fonte: Carvalho, 2019.

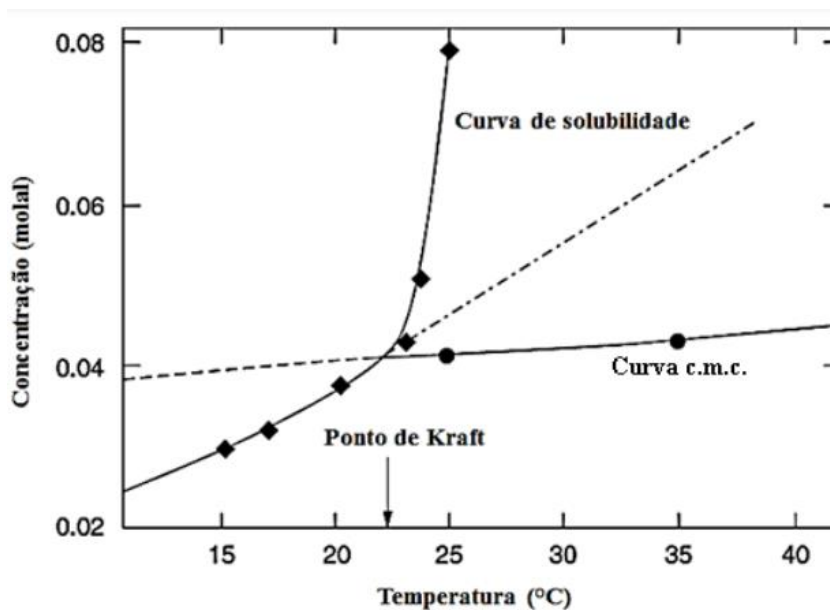
4.4.7 Ponto de Krafft

Ponto de Krafft significa o ponto no qual a curva de solubilidade cruza com a curva da c.m.c (Figura 8), isso para um tensoativo iônico (ROSEN & KUNJAPPU, 2012). Abaixo desse

ponto e em concentrações baixas de tensoativos se tem monômeros, agregados não são formados. Em concentrações mais elevadas, os tensoativos cristalizam sem haver a formação de micelas e em concentrações acima da temperatura de Krafft, ocorre a formação de soluções micelares. Já os tensoativos não iônicos se comportam de maneira diferente. A solubilidade diminui com o aumento da temperatura até se atingir o ponto de nuvem, onde a solução torna-se turva (SUMMERTON et al., 2017).

Nesse sentido, percebe-se que temperatura de Krafft é muito importante na aplicação de tensoativos. Conforme foi mencionado, a solubilidade de um tensoativo aumenta consideravelmente acima da temperatura de Krafft e muitas das aplicações industriais requerem tensoativos com uma baixa temperatura de Krafft (TADROS, 2006).

Figura 8. Solubilidade e c.m.c vs temperatura de um tensoativo em água.



Fonte: Tadros, 2006.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os trabalhos selecionados (Quadro 3) estudaram o efeito da floculação iônica com diferentes tipos de poluentes e analisaram parâmetros semelhantes como a influência da concentração de tensoativo, influência da concentração de corante, efeito do tamanho da cadeia carbônica do tensoativo, avaliação da presença de eletrólitos e efeito do pH. Sabendo disso, a discussão a seguir irá discorrer sobre esses principais fatores analisados e quais resultados foram obtidos.

Quadro 3. Trabalhos que estudaram o tratamento da floculação iônica.

Título do Trabalho	Autor	Ano	Tipo
Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica	MELO, R. P. F.	2015	Tese
Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica	CAVALCANTE, P. R. M.	2016	Dissertação
Utilização de tensoativo derivado de óleo de girassol no tratamento de efluente contaminado com azul de metileno	TEIXEIRA, Y. N.	2017	Monografia
Tratamento de efluente contaminado por verde de malaquita através da floculação iônica	TEIXEIRA, Y. N.	2019	Monografia
Floculação iônica através de tensoativos aniônicos na remoção de cobre e corantes	CARVALHO, G. K. G.	2019	Tese

Fonte: O Autor.

5.1 Parâmetros que afetaram a floculação iônica

5.1.1 Efeito da concentração de soluto

Na influência da concentração de corante, varia-se a concentração do mesmo e mantém-se fixa a concentração dos tensoativos. Dessa forma, conforme foi observado na pesquisa desenvolvida por Teixeira (2017; 2019) utilizando como poluentes modelo o Azul de Metileno e Verde de Malaquita, verificou-se que, embora se tenha trabalhado com concentrações de corante variando entre 10 ppm e 120 ppm, a eficiência de remoção foi melhor na concentração mais baixa (Tabela 2). Esse processo ocorreu porque o tensoativo tem um limite de adsorção que, consequentemente, aumenta sua eficiência de remoção em concentrações menores do poluente e diminui em concentrações maiores.

Tabela 2. Resultados da eficiência de remoção em diferentes concentrações de poluente.

Contaminante	Concentração	Remoção (valores aproximados)
Azul de Metileno	10 ppm	55 %
Verde de Malaquita	10 ppm	90 %
Fenol	100 ppm	65 %

Fonte: O Autor.

Para a remoção de fenol, foi observado que em concentrações inferiores e superiores a 100 ppm não houve boa remoção sendo, portanto, essa a concentração intermediária capaz de garantir a máxima remoção. A autora aponta que a grande quantidade de fenol pode competir com os flocos de tensoativo deixando essa superfície sólida menos estável do que o meio aquoso o que provoca a queda acentuada na eficiência do processo.

5.1.2 Efeito da concentração de tensoativo

Nesta etapa, o estudo da remoção de corantes por floculação iônica foi feito por meio de uma avaliação da variação da concentração de tensoativo e temperatura e, também, somente através da variação da concentração de tensoativo.

Os pesquisadores Melo (2015) e Carvalho (2019) determinaram quais concentrações deveriam ser estudadas, bem como o tipo de tensoativo. No que se refere à pesquisa de Melo, foi trabalhado a influência da concentração de tensoativo em temperaturas entre 30 °C e 70 °C e concentrações de tensoativo partindo de 220 ppm a 650 ppm para o estudo em que se utilizou o corante Direct Yellow, para o estudo utilizando Reactive Blue 19 as temperaturas partiram de 30 °C a 50 °C e as concentrações de tensoativo 390 ppm a 1300 ppm. Com isso, obteve-se os seguintes resultados para eficiência de remoção (Tabela 3) para cada temperatura trabalhada.

Tabela 3. Remoção de corante sob diferentes temperaturas.

Contaminante	Tensoativo	Concentração de tensoativo	Temperatura	Remoção (valores aproximados)
Direct Yellow 27	Dodecanoato de sódio – C12	650 ppm	60 °C	90 %
			70 °C	85 %
			80 °C	70 %
Direct Yellow 27	Hexadecanoato de sódio – C6	650 ppm	60 °C	90 %
			70 °C	70 %
			80 °C	65 %
Reactive Blue 19	Sabão Base (SB)	1300 ppm	30 °C	85,78 %

Fonte: O Autor.

Na Tabela 3 observou-se que a remoção é semelhante dentro da faixa de temperatura utilizada para ambos os tipos de tensoativos. Conforme pode ser visto, a eficiência de remoção é melhor, dentro da faixa de 650 ppm, quando há uma diminuição da temperatura. Nota-se que na Tabela 3 foi possível inferir que os valores de remoção máxima se encontram numa faixa de concentração de 650 ppm que, por sua vez, foi a maior concentração de tensoativo trabalhada. Isso pode estar associado a quantidade de tensoativo presente na solução. Além disso, no que se refere a presença de tensoativo SB a melhor eficiência foi na temperatura 30 °C significando, portanto, que a floculação iônica é eficiente em temperatura ambiente, as outras análises utilizando esse mesmo tensoativo apresentaram resultados também próximos de 80 %.

Pesquisadores como Teixeira (2017) apontam que o tensoativo tem uma concentração mínima capaz de garantir a formação de flocos de tensoativos, em sua pesquisa o autor

comprovou a partir de testes preliminares que em concentrações abaixo de 400 ppm a quantidade de tensoativo não é suficiente para garantir a formação de flocos que, posteriormente, seriam separados. Por isso, neste caso em específico, entende-se que as concentrações abaixo de 650 ppm não possuem quantidade significativa de tensoativo capaz de garantir uma eficiência de remoção maior do que a que foi encontrada.

O mesmo ocorreu nas análises realizadas por Cavalcante haja visto que a mesma trabalhou com uma faixa de 400-2500 ppm para as concentrações de tensoativo. Dentro da faixa de concentração trabalhada, os melhores resultados foram obtidos a uma concentração de 1500 ppm (Tabela 4), esse ponto em específico pode ser chamado como intermediário de remoção máxima uma vez que a autora verificou que a remoção aumentou bruscamente até essa faixa e em seguida caiu, provocando uma redução na remoção de fenol.

Segundo Cavalcante (2016) isso provavelmente deve ter ocorrido devido à grande quantidade de flocos de tensoativo formados, que competem com o fenol, o que pode ter impossibilitado a fixação do fenol em sua superfície.

Como pode ser visto na Tabela 4, em temperaturas baixas a eficiência de remoção se sobressai em relação as demais, isso ocorre tanto para a faixa de 1500 ppm quanto 1100 ppm corroborando, portanto, com a afirmativa de que o aumento da temperatura é capaz de influenciar no processo de remoção de contaminantes seja eles corantes ou compostos fenólicos.

Tabela 4. Eficiência de remoção do fenol sob diferentes temperaturas.

Contaminante	Concentração de tensoativo	Temperatura	Remoção
Fenol	1500 ppm	35 °C	60 %
		40 °C	60 %
		45 °C	35 %
Fenol	1100 ppm	30 °C	50 %
		50 °C	45%

Fonte: O Autor.

Uma vez que Melo e Cavalcante estudaram somente a influência que a temperatura tem sobre a remoção, Carvalho estudou a remoção do Acid Red 57 (AR) em função do fator c.m.c combinado com a temperatura. Nesse sentido, observa-se que o processo de floculação iônica

é afetado pela temperatura (Tabela 5), o aumento da temperatura reduz o percentual de corante removido.

Carvalho Barros, Melo & Barros Neto (2018) mostraram que o aumento da temperatura do sistema aumenta a solubilidade do floco ao passo que se aproxima do valor do ponto de Krafft. Portanto, o aumento da solubilidade do floco faz com que o corante retorne para o meio aquoso, diminuindo a eficiência de remoção por floculação iônica.

Tabela 5. Remoção do AR à vista do fator c.m.c e temperatura.

Corante	Cadeia carbônica do tensoativo	Fator CMC	Temperatura	Remoção (valores aproximados)
Acid Red 57	C12	3	40 °C	90 %
Acid Red 57	C14	3	50 °C	40 %
Acid Red 57	C16	3	60 °C	40 %

Fonte: O Autor.

Diferente dos autores anteriores, Teixeira (2017; 2019) buscou analisar unicamente a influência da concentração de tensoativo. A Tabela 6 apresenta os resultados do tratamento de efluente sem interferência da temperatura e, conforme pode ser notado, a remoção máxima obtida ficou na faixa de 1400 ppm utilizando o VM como poluente modelo.

Tabela 6. Influência da concentração de tensoativo.

Corante	Concentração	Eficiência de Remoção
Azul de Metileno	650 ppm	60 %
Verde de Malaquita	1400 ppm	96 %

Fonte: O Autor.

Em sua pesquisa utilizando o VM, o autor concluiu que a variação na concentração de tensoativo não altera consideravelmente a eficiência de remoção. Caracterizando, neste caso, a floculação iônica como independente da concentração de tensoativo para a faixa estudada (400 ppm a 2000 ppm). O processo utilizando o AM seguiu na mesma ideia “a floculação iônica independe da concentração de tensoativo para o tratamento de azul de metileno, tendo uma

eficiência média de 58,31% usando apenas os flocos de tensoativo sem nenhum ajuste” (TEIXEIRA, 2017).

5.1.3 Efeito do tamanho da cadeia carbônica e agregado micelar

O aumento do número de carbonos na cadeia do tensoativo induz a formação de diferentes formas micelares, como foi apresentado na Tabela 7. Observou-se que o aumento da cadeia carbônica faz com que o tensoativo adquira uma forma micelar diferente, mudando de lamelar para cilíndrica. Ao aumentar o número de carbonos do tensoativo, de 12 para 16, o parâmetro de empacotamento diminui de 0,913 para 0,468 (CARVALHO, 2019).

Tabela 7. Parâmetro de empacotamento e forma de micelas para os tensoativos C12, C14 e C16.

Tensoativo	P_e	Forma micelar
C12	0,913	Lamelar
C14	0,802	Lamelar
C16	0,468	Cilíndrica

Fonte: Carvalho, 2019.

Realizou-se uma análise dos diâmetros dos agregados formados, antes e depois da adição do corante (Tabela 8).

Tabela 8. Diâmetro dos agregados (nm) formados pelos tensoativos C12, C14 e C16, a diferentes temperaturas e com a adição do corante AR (200 ppm).

Cadeia carbônica	Tensoativo	Tensoativo + corante
C12 (40 °C)	114,8	211,7
C12 (60 °C)	63,6	119,7
C14 (50 °C)	47,5	76,8
C14 (60 °C)	41	56,8
C16 (60 °C)	54,8	85,8

Fonte: Carvalho, 2019.

Por uma análise da Tabela 8 Carvalho (2019) identificou que a adição do corante a solução contendo apenas tensoativo, a concentrações acima da c.m.c, provoca um aumento no diâmetro médio e que o aumento de temperatura provoca uma diminuição no diâmetro médio desse agregado, diminuindo a quantidade de corante possível de ser solubilizado no interior da estrutura e removido por floculação iônica. Além disso, ao aumentar o número de carbonos de 14 para 16 o diâmetro médio aumenta de 41 para 54,8 nm. Segundo a autora, essa mudança na estrutura faz com que as micelas cilíndricas do C16 se organizem de tal forma que sejam capazes de solubilizar uma maior quantidade de corante, potencializando o poder de remoção do tensoativo por floculação iônica.

5.1.4 Avaliação da presença de eletrólitos

Quatro dos trabalhos citados ao longo dessa discussão avaliaram a presença de eletrólitos no meio aquoso contendo poluente e tensoativo. Todos definiram concentrações para os sais entre 0,0M e 1M, no máximo. Analisando estes estudos, selecionou-se os valores em que se obteve a máxima eficiência de remoção frente a concentração de NaCl (Tabela 9).

Embora os autores tenham trabalhado com concentrações de tensoativo diferentes, o que influenciou os resultados da remoção foram as concentrações de sais. Percebe-se que para cada eficiência máxima a concentração de NaCl estudada é bastante baixa, isso porque o efeito da salinidade reduziu a eficiência de remoção. Quanto maior for o aumento da concentração de eletrólitos na solução maior será a redução da formação de flocos de tensoativo e, consequentemente, maior será a diminuição da eficiência do processo (MELO, 2015).

Tabela 9. Remoção de corante em função da concentração de tensoativo para diferentes concentrações de NaCl.

Concentração de tensoativo	Contaminante	Remoção	Concentração de NaCl
1000 ppm	Azul de Metileno	69 %	0,2M
1000 ppm	Verde de Malaquita	95 %	0,3M
650 ppm	Direct Yellow 57	90 %	0,0M
1300 ppm	Fenol	57,27 %	0,0M
1300 ppm	Reactive Blue 19	85,78 %	0,0M
		81,19 %	0,2M
		69,71 %	0,4M

Fonte: O Autor.

5.1.5 Efeito do pH

A avaliação do pH foi restrita a variação partindo de 7 a 13, no máximo, com exceção do estudo que envolve a remoção de fenol das águas residuais que variou a faixa de pH de 3 a 12,7. Os autores Teixeira (2017; 2019), Melo (2015) e Cavalcante (2016) notaram que em meios com o pH ácido ou neutro a tendência do tensoativo é sofrer uma desprotonação, consequentemente, parte do tensoativo vai continuar na sua estrutura estável e outra parte vai voltar ao seu estado de ácido graxo, formando uma emulsão óleo em água (MELO, 2015). Teixeira (2019) afirmou que dependendo da estrutura do tensoativo, o processo só é viável em pH igual a 9 ou acima disso. A Tabela 10 exibe os resultados encontrados nesta etapa e mostra que a remoção é afetada pelo pH.

Tabela 10. Influência do pH na solução contendo VM, DY, AM e Fenol, respectivamente.

Concentração de tensoativo	pH	Remoção
1000 ppm	12	67,12 %
650 ppm	11	97,58 %
1000 ppm	12,7	94,96 %
1300	9,7	60 %

Fonte: O Autor.

5.2 Trabalhos que obtiveram a maior eficiência de remoção

Para esta seção, selecionou-se os trabalhos que apresentaram resultados superiores aos demais de acordo com cada tipo de parâmetro estudado durante o processo de remoção. Nesse sentido, observando a Tabela 11 é possível visualizar que o trabalho de maior relevância foi o de Teixeira (2019) cujo tema voltou-se para o tratamento de efluente contaminado por verde de malaquita através da floculação iônica.

A pesquisa de Teixeira sobressaiu os demais ao passo que apresentou percentuais de remoção acima de 90 % para a maioria dos parâmetros avaliados nesta pesquisa. Logo atrás do trabalho deste autor, tem-se o trabalho publicado por Melo (2015) cujos percentuais de remoção também atingiram valores acima de 90%, contudo, para parâmetros como efeito da concentração de tensoativo e efeito do pH. Em terceiro se tem o trabalho de Carvalho (2019) que também, assim como Melo, conseguiu obter 90% de remoção para o parâmetro que avaliou o efeito da concentração de tensoativo em diferentes temperaturas.

Tabela 11. Trabalhos que apresentaram maiores percentuais de remoção para cada parâmetro analisado.

Parâmetro	Máxima remoção	Autor	Ano de publicação
Efeito da concentração de soluto	90 %	TEIXEIRA, Y. N	2019
Efeito da concentração de tensoativo em diferentes temperaturas	90 %	MELO, R. P. F.; CARVALHO, G. K. G.	2015; 2019
Efeito da concentração de tensoativo	96 %	TEIXEIRA, Y. N	2019
Influência da presença de eletrólitos	95%	TEIXEIRA, Y. N	2019
Efeito do pH	97,58 %	MELO, R. P. F.	2015

Fonte: O Autor.

6. CONCLUSÃO

Em resultados observou-se que a eficiência de remoção sofre interferências da concentração de soluto, haja visto que em concentrações mais baixas do poluente a remoção é consideravelmente maior.

Para o efeito da concentração de tensoativo, foi possível observar dois fatores importantes que influenciaram no processo de remoção, são eles: temperatura e concentração de tensoativo. O aumento da temperatura faz com que haja uma queda no percentual de remoção do poluente e no que se refere a concentração de tensoativo, notou-se que a melhor remoção se encontra na maior faixa de concentração trabalhada, indicando que para se obter uma maior eficiência de remoção é necessário haver uma maior concentração de tensoativo na solução.

A análise do percentual de remoção em função do comprimento da cadeia carbônica mostrou que para um mesmo arranjo micelar o aumento do número de carbonos na cadeia diminui a quantidade de corante removido e que, ao se aumentar o número de carbonos, o formato das micelas muda e isso faz com que elas sejam capazes de solubilizar uma quantidade maior de corante e removê-lo. Na avaliação da presença de eletrólitos percebeu-se que o aumento da concentração de sais no meio reduz a remoção do poluente por floculação iônica. Também se viu que o pH influencia neste processo contanto que a faixa do mesmo não seja muito ácida.

Nesse sentido, entende-se que a floculação iônica se mostra como uma alternativa de tratamento eficiente haja visto que alcançou percentuais de remoções significativas em todos os trabalhos.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. A.; AHMED, N. A. B.; ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S., Sorption Studies Of Methyl Red Dye Removal Using Lemon Grass (*Cymbopogon citratus*). *Chemical Data Collections*, p. 100249, 2019.
- ABIT. Perfil do Setor. 2019. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 3 março 2020.
- ANLIKER, R.; Ecotoxicology and Environmental Safety; 1, 211, *Chem. Abstr.* 1978, 88, 84102n.
- APOLÔNIO, L. F. Desenvolvimento de método para pré-concentração e determinação de leuco verde malaquita e verde malaquita em águas por análise de imagem digital em superfície adsorvente. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Viçosa – UFV, Viçosa – MG, 2015.
- APPUSAMY, A.; JOHN, I.; PONNUSAMY, K.; RAMALINGAM, A., Removal of crystal violet dye from aqueous solution using triton X-114 surfactant via cloud point extraction. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, v. 17, n. 3, p. 137-144, 2014.
- BARROS, E. L. B. Remoção de efluente têxtil sintético utilizando floculação iônica. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRN, Natal – RN, 2019.
- BEKER, U; GANBOLD, B; DERTLI, H; GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: influence of activation methods and solution pH. *Energy Conversion and Management*. V 51, p. 235-240, 2010.
- BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 265-288, 2008.
- CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; PINTO, I. S.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B. Application of cupuaçu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 1237-1247, 2011.
- CARVALHO, G. K. G. Floculação iônica através de tensoativos aniônicos na remoção de cobre e corantes. Tese de Doutorado, UFRN, Natal - RN, 2019.
- CARVALHO BARROS, G. K. G.; MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L., Removal of copper ions using sodium hexadecanoate by ionic flocculation. *Separation And Purification Technology*, v. 200, p. 294-299, 2018.
- CAVALCANTE, P. R. M. Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal – RN, 2016.
- CAVALCANTE, P. R. M.; MELO, R. P. F.; DANTAS, T. C.; NETO, A. D.; NETO, E. B.; MOURA, M. C. P., A. Removal of phenol from aqueous medium using micellar solubilization followed by ionic flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2778-2784, 2018.
- CLARK, M., Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes. *Elsevier*, 2011.

CURBELO, FABIOLA DIAS DA SILVA. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Tese de Doutorado, UFRN, Natal - RN, 2006.

DALTIN, D. Tensoativos, propriedades e aplicações. 1ª. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2011.

DEVILLN, H. R.; HARRIS, I. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 1984, 23, 387.

DO NASCIMENTO JÚNIOR, W. J.; AQUINO, R. V. S.; BARBOSA, A. A.; ROCHA, O. R., Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. *Journal of Water Process Engineering*, v. 31, p. 100823, 2019.

ESTEVEES, M. F.; SILVA, J. D. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 dye in textile wastewater. In: WORLD TEXTILE CONFERENCE. 4., 2004, Roubaix.

GIL, A. C. Métodos e Técnicas de Pesquisa Social. São Paulo: ed. Atlas, 2010.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, MJ.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J.R.; COCA, J. Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors. *Journal of Membrane Science*, v. 213, n. 1-2, p. 181-193, 2003.

GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. Corantes têxteis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 23, n.1, p.71-78, fev. 2000.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust. *Dyes and Pigments*, p. 143-149, dezembro 2007.

HO, C. H.; CHEN, L.; YANG, C. L. Electrochemical decomposition of Reactive Blue 19. *Environmental Engineering Science*, Nova Iorque, v. 28, n. 1, p. 53-61, 2011.

HUNGER, K. Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, 1 ed. WILEY - VHC Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2003.

INDI. Panaroma do setor têxtil de Minas Gerais. Belo Horizonte. 1995/1996.

JACQUIER, J. C.; DESBÈNE, P. L.; *J. Cromatogr., A* **1995**, 718, 16

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y., Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of environmental chemical engineering*, 2018.

LAKATOS, E. M; MARCONI, M. de A. Metodologia Científica. 6.ed. São Paul: Atlas, 2011.

LI, C.; LOU, T.; YAN, X.; LONG, Y. Z.; CUI, G.; Wang, X., Fabrication of pure chitosan nanofibrous membranes as effective absorbent for dye removal. *International journal of biological macromolecules*, v. 106, p. 768-774, 2018.

LONGHINOTTI, ELISANE; FURLAN, LÍGIA; LARANJEIRA, MM. C. M; VALFREDO, T. F. Adsorção de azul de metileno e croconato amarelo pelo biopolímero quitina. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. 1995.

MELO, R. P. F. Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal – RN, 2015.

MELO, R. P. F.; DE BARROS NETO, E. L.; DE ALENCAR MOURA, M. C. P.; DE CASTRO DANTAS, T. N.; NETO, A. A. D.; DA SILVA NUNES, S. K., Removal of Direct Yellow 27

Dye by Ionic Flocculation: The Use of an Environmentally Friendly Surfactant. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 20, n. 2, p. 459-465, 2016.

MELO, R. P. F.; NETO, E. B.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. C.; NETO, A. D.; OLIVEIRA, H. N. M., Removal of direct Yellow 27 dye using animal fat and vegetable oil-based surfactant. *Journal of Water Process Engineering*, v. 7, p. 196-202, 2015.

OLIVEIRA, P. H. R. D. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos. *Revista Virtual de Química*, v. 7, p. 15, abril 2015.

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. 2003. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

PIZATO, E. et al. Caracterização de efluente têxtil e avaliação da capacidade de remoção de cor utilizando o fungo *Lasiodiplodia Theobromae* MMPI. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 22, n. 5, p. 1027-1035, abril 2017.

PRESS Release: IEMI lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira: IEMI lança Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira. <https://www.iemi.com.br/>, 19 out. 2015. Disponível em: <https://www.iemi.com.br/press-release-iemi-lanca-relatorio-setorial-da-industria-textil-brasileira-2/>. Acesso em: 13 dez. 2019.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T., Surfactants and interfacial phenomena. 4^a ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.

SANTOS, G. R., Estudo de Clarificação de Água de Abastecimento Público e Otimização da Estação de Tratamento de Água / Gabriel Rosa Santos. – Rio de Janeiro, 2011. UFRJ/EQ, 2011.

SARAIVA, L. A. S. FACES DO DISCURSO EMPRESARIAL NO SETOR TÊXTIL MINEIRO. *Caderno de Pesquisas em Administração*, São Paulo, v. 8, n. 2, Abril 2001.

SHORE, J. Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties. V.1. 2 ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 2002.

SILVA, W. P. N.; DO NASCIMENTO, A. E. G.; DE ALENCAR MOURA, M. C. P.; DE OLIVEIRA, H. N. M.; DE BARROS NETO, E. L., Study of phenol removal by cloud point extraction: A process optimization using experimental design. *Separation and Purification Technology*, v. 152, p. 133-139, 2015.

SOUZA, A. F. D.; ROSADO, F. R. Utilização de Fungos Basidiomicetes em Biodegradação de Efluentes Têxteis. *Revista em Agronegócio e Meio Ambiente*, v. 2, 2009.

SUMMERTON, E.; ZIMBITAS, G.; BRITTON, M.; BAKALIS, S., Low temperature stability of surfactant systems. *Trends in food science & technology*, v. 60, p. 23-30, 2017.

TADROS, T. F. Applied Surfactants principles and applications, 1^a ed. WILEY – VHC Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2005.

TADROS, T. F., Applied surfactants: principles and applications. John Wiley & Sons, 2006.

TEIXEIRA, Y. N. Utilização de tensoativo derivado de óleo de girassol no tratamento de efluente contaminado com azul de metileno. Monografia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Pau dos Ferros – RN, 2017.

TEIXEIRA, Y. N Tratamento de efluente contaminado por verde de malaquita através da floculação iônica. Monografia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Mossoró – RN, 2019.

TESAROVÁ, E.; TUZAR, Z.; NÉSMERPAK, K.; BOSÁKOVÁ, Z. GÁS, B.; *Talanta* **2001**, 54, 643.

VERMA, A.K., DASH, R.R., BHUNIA, P., A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmentl Management*, v. 93, 154-168, 2012.

ZERESHKI, S.; DARAEI, P.; SHOKRI, A., Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane. *Journal of hazardous materials*, v. 356, p. 1-8, 2018.

ZHAO, C.; YANG, B.; HAN, J.; MENG, Y.; YU, L.; HOU, D.; SUN, X., Preparation of carboxylic multiwalled-carbon-nanotube–modified poly (m-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membranes with improved performance and application for dye removal. *Applied Surface Science*, v. 453, p. 502-512, 2018.

ZOLLINGER, H.; *Color Chemistry*, 2a ed., V. C. H. Publishers, New York, 1991.