

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**Centro de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA  
DETERMINAÇÃO E EXTRAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM  
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Tese apresentada por **Vitor de  
Cinque Almeida** ao Programa de Pós-  
Graduação em Química do Departamento  
de Química do Centro de Ciências Exatas  
da Universidade Estadual de Maringá  
como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Ciências.

**Orientador: Prof. Dr. Jorge Nozaki**

**MARINGÁ, MARÇO/2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

## AGRADECIMENTOS

- À Deus
  
- Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá, pela realização deste trabalho.
  
- Ao Professor Dr. Jorge Nozaki, pela orientação, dedicação e amizade.
  
- Ao meu amigo e Professor Dr. Claudio Celestino de Oliveira pela orientação e incentivo.
  
- Ao meu amigo de sala Professor Dr. Willian Ferreira da Costa pelo companheirismo.
  
- Ao Professor Dr. Ervim Lenzi e a Professora Luzia Otília Bortotti Fávero, com quem eu iniciei minha carreira acadêmica.
  
- Ao Giovani, gerente da indústria em estudo, pela confiança e ajuda a mim depositada.
  
- Aos meus amigos de laboratório: Edson, Julio, Alessandro, Juliana, Janaina, Marcela, Eliane, Solange, Alexandre, André pela ajuda e amizade.
  
- À secretaria de Pós-Graduação: Claudemir e Cristina.
  
- À todas as pessoas, professores, funcionários e colegas que, de alguma forma, me auxiliaram para a conclusão deste trabalho.

## **DEDICATÓRIA**

**Aos meus pais José e  
Irene e a minha querida Tais  
eu dedico este trabalho.**

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xii
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
2.1. Corantes.....	05
2.1.1 Classificação dos corantes.....	07
2.1.2 Corantes reativos.....	09
2.2. Efluentes têxteis.....	11
2.2.1 Tratamento de efluentes têxteis.....	13
2.3. Resinas.....	17
2.4. Géis de Sephadex.....	20
2.5. Métodos analíticos.....	22
2.6. Determinação de corantes.....	24
2.6.1 Agregação de corantes.....	25
2.6.2. Espectrometria derivativa.....	27
2.7. Sistema de análise química em fluxo.....	28
2.7.1. Sistema de linha única.....	30
2.7.2. Sistema de duas ou mais linhas.....	30
3. OBJETIVOS.....	33
3.1. Objetivo geral.....	33
3.2. Objetivos específicos.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. PARTE I.....	34

4.1.1. Corantes.....	34
4.1.2. Influência do pH.....	34
4.1.3. Estudo de interferentes.....	35
4.1.4. Diagrama de fluxo.....	35
4.1.5. Seleção de Parâmetros experimentais.....	36
4.1.6. Limite de detecção e de quantificação.....	37
4.1.7. Procedimento para coleta e preparação das amostras <i>in naturas</i> ..	37
4.2. PARTE II.....	38
4.2.1. Corantes e soluções.....	38
4.2.2. Equipamentos.....	38
4.2.3. Influência do pH.....	39
4.2.4. Efeito de aquecimento.....	39
4.2.5. Efeito da força iônica.....	40
4.2.6. Método espectrofotométrico derivativo.....	41
4.2.7. Limite de detecção e quantificação.....	42
4.2.8. Procedimento para amostras reais e <i>in naturas</i> .....	42
4.2.9. Estimativa da eficiência do processo industrial.....	43
4.3. PARTE III.....	43
4.3.1. Corantes e soluções.....	43
4.3.2. Influência do pH.....	43
4.3.3. Resina de troca aniônica.....	44
4.3.4. Estudos cinéticos-Sephadex.....	44
4.3.5. Estudos cinéticos-Dowex.....	44
4.3.6. Retenção dos corantes na resina.....	45
4.3.7. Estudo da força iônica para adsorção do corante RN.....	45
4.3.8. Determinação do pK <sub>a</sub> dos corantes.....	46
4.4.9. Processo de filtração.....	46
4.3.10. Procedimento de amostras reais e <i>in naturas</i> .....	46

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6. CONCLUSÕES.....	100
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01.</b> Estrutura química do corante Azul Procion HEGN e Amarelo Procion HE-4R.....	<b>10</b>
<b>Figura 02.</b> Estruturas químicas dos corantes Vermelho Procion HE-7B e Azul Remazol Brilhante RN.....	<b>11</b>
<b>Figura 03.</b> Estrutura típica das resinas produzidas por condensação de fenóis com formaldeído.....	<b>17</b>
<b>Figura 04.</b> Estrutura típica das resinas sulfonadas, produzidas pela condensação de fenóis com formaldeído.....	<b>18</b>
<b>Figura 05.</b> Polimerização e sulfonação das resinas com base no estireno-divinilbenzeno.....	<b>20</b>
<b>Figura 06.</b> Estrutura parcial de uma dextrana com ligações cruzadas (Sephadex).....	<b>21</b>
<b>Figura 07.</b> Diagrama de um sistema FIA.....	<b>29</b>
<b>Figura 08.</b> Esquema experimental com confluência.....	<b>32</b>
<b>Figura 09.</b> Diagrama de fluxo.....	<b>36</b>
<b>Figura 10.</b> Esquema do procedimento experimental para análise do efeito de aquecimento.....	<b>40</b>
<b>Figura 11.</b> Procedimento experimental para análise do efeito de aquecimento em meio básico.....	<b>40</b>
<b>Figura 12.</b> Procedimento experimental para preparação das soluções trabalho..	<b>42</b>
<b>Figura 13.</b> Espectro dos corantes (Azul Remazol – Rn; Preto Remazol – Pr; Marinho Procion – Mp; Azul BBB – Abb; Azul Procion HEGN – Ap).....	<b>48</b>
<b>Figura 14.</b> Efeito do pH na agregação do corante HEGN.....	<b>49</b>
<b>Figura 15.</b> Efeito da concentração do tampão citrato no sinal analítico obtido para o HEGN.....	<b>49</b>
<b>Figura 16.</b> Efeito da concentração de sal (NaCl) no sinal analítico obtido para o HEGN.....	<b>51</b>



<b>Figura 17.</b> Efeito da interferência do corante Preto Remazol (Pr) no espectro do agregado do corante Azul Procion HEGN (Ap).....	<b>51</b>
<b>Figura 18.</b> Fiagrama.....	<b>52</b>
<b>Figura 19.</b> Espectro de ordem zero das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER em pH 10,0.....	<b>54</b>
<b>Figura 20.</b> Espectro derivativo de primeira ordem para os corantes HE-4R, HE-7B e HER em pH 10,0.....	<b>56</b>
<b>Figura 21.</b> Influência do pH sobre os valores de absorvância das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER .....	<b>57</b>
<b>Figura 22.</b> Espectro de ordem zero da solução do corante (30 mg L <sup>-1</sup> ) e NaCl (1,6 g L <sup>-1</sup> ) não processada; processada e processada com a adição de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (400 mg L <sup>-1</sup> ).....	<b>59</b>
<b>Figura 23.</b> Sinal da derivada primeira para as soluções dos corantes processadas (aquecimento 85°C) com Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (20 g L <sup>-1</sup> ) e NaCl (80 g L <sup>-1</sup> ) com diluição de 1:50.....	<b>60</b>
<b>Figura 24.</b> Efeito da força iônica.....	<b>61</b>
<b>Figura 25.</b> Sinal da Primeira Derivada do espectro da solução mistura padrão processada com diluição de 1:50 (HE-4R, HE-7B e HER, 30 mg L <sup>-1</sup> ) e de uma amostra coletada da saída do tingimento.....	<b>63</b>
<b>Figura 26.</b> Valores de absorvância no $\lambda_{\text{máx}}$ para os corantes RN, HE-4R e HE-7B entre valores de pH de 1,0 a 13,0.....	<b>66</b>
<b>Figura 27.</b> Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 1,0 (A), 2,0 (B) e 3,0 (C).....	<b>68</b>
<b>Figura 28.</b> Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 4,0 (A), 5,0 (B) e 6,0 (C).....	<b>69</b>
<b>Figura 29.</b> Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em Sephadex G-10; G-15; G-25; G75 e LH-60 em pH 7,0 (A), 8,0 (B) e 9,0 (C).....	<b>70</b>
<b>Figura 30.</b> Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em Sephadex G-10; G-15; G-25; G75 e LH-60 em pH 10,0 (A), 11,0 (B) e 12,0 (C).....	<b>71</b>
<b>Figura 31.</b> Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em Sephadex G-10; G-15; G-25; G75 e LH-60 em pH 13,0.....	<b>72</b>

<b>Figura 32.</b> Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em Sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 1,0.....	<b>73</b>
<b>Figura 33.</b> Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em Sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 2,0 (A), 3,0 (B), e 4,0 (C).....	<b>74</b>
<b>Figura 34.</b> Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em Sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 05 (A), 06 (B) e 07 (C).....	<b>75</b>
<b>Figura 35.</b> Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em Sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C).....	<b>76</b>
<b>Figura 36.</b> Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em Sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 11,0 (A), 12,0 (B) e 13,0 (C).....	<b>77</b>
<b>Figura 37.</b> Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em Sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 1,0 (A), 2,0 (A) e 3,0 (C)...	<b>79</b>
<b>Figura 38.</b> Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em Sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 4,0 (A), 5,0 (B) e 6,0 (C)....	<b>80</b>
<b>Figura 39.</b> Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em Sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 7,0 (A), 8,0 (B) e 9,0 (C)....	<b>81</b>
<b>Figura 40.</b> Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em Sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 10,0 (A), 11,0 (B) e 12,0 (C).....	<b>82</b>
<b>Figura 41.</b> Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em Sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 13,0.....	<b>83</b>
<b>Figura 42.</b> Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em Dowex 2X8 em pH 1,0 e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.....	<b>85</b>
<b>Figura 43.</b> Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 2,0 (A), 3,0 (B) e 4,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.....	<b>86</b>
<b>Figura 44.</b> Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em	

pH 5,0 (A), 6,0 (B) e 7,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.....	87
<b>Figura 45.</b> Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.....	88
<b>Figura 46.</b> Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 11,0 (A), 12,0 (B) e 13,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.....	89
<b>Figura 47.</b> Efeito do pH na remoção dos corantes Azul Remazol RN (100 mg L <sup>-1</sup> ), Amarelo Procion HE-4R (70 mg L <sup>-1</sup> ) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg L <sup>-1</sup> ).....	90
<b>Figura 48.</b> Porcentagem de remoção do corante Amarelo Procion HE-4R em alíquotas de 10 mL de solução com concentração de 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0, 40,0 e 45,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 3,0.....	91
<b>Figura 49.</b> Porcentagem de remoção do corante Vermelho Procion HE-7B em alíquotas de 10 mL de solução com concentração de 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0, 40,0 e 50,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 3,0.....	92
<b>Figura 50.</b> Porcentagem de remoção do corante Azul Remazol RN em alíquotas de 20 mL de solução com concentração de 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0; 100,0; 130,0, 150,0 e 17,0 mg L <sup>-1</sup> em pH 3,0.....	93
<b>Figura 51.</b> Efeito da força iônica na remoção do corante Azul Remazol RN.....	94
<b>Figura 52.</b> Capacidade de adsorção do corante Azul Remazol RN e efeito do tamanho das partículas.....	96
<b>Figura 53.</b> Espectros de absorvância de alíquotas de uma amostra que passou pelo processo de filtração com Dowex 2X8 em intervalo de tempo de 0-15 min.....	98

**Figura 53.** Sinais de absorvância em  $\lambda = 591$  nm para amostras que passaram pelo processo de filtração; tempos 3, 6, 9, 12 e 15 min.....**98**

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 01.** Alguns tipos de Sephadex e respectivos limites de exclusão.....**22**
- Tabela 02.** Determinação por injeção em fluxo do corante Azul Procion HEGN em efluentes de indústrias têxteis ( $\text{mg L}^{-1}$ ).....**51**
- Tabela 03.** Equação da reta das curvas de calibração, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação para os corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER.....**62**
- Tabela 04.** Concentrações dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER em amostras coletadas no banho de tingimento diluídas 1:50 e o ensaio de recuperação ( $n=3$ ).....**64**
- Tabela 05.** Concentração dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER nos efluentes e a estimativa da eficiência do equipamento de tingimento.....**63**
- Tabela 06.** Tendências de maior retenção dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Azul Remazol RN, Vermelho Procion HE-7B em géis de filtração (Sephadex).....**83**

## RESUMO

Dois métodos analíticos para determinação de corantes têxteis foram desenvolvidos e estudos de adsorção destes corantes em diferentes fases sólidas foram realizados. O efeito de agregação do corante Azul Procion HEGN em pH ácido promove o deslocamento do espectro eletromagnético, efeito este que pode ser utilizado para desenvolver método analítico para determinação deste corante. A mudança para comprimentos de ondas maiores elimina as interferências espectrais de outros corantes presentes na amostra. O  $\lambda_{\text{máx}}$  foi observado em 776 nm quando o pH era fixado em 3,0. O sistema de análise química por injeção em fluxo foi projetado e aplicado para determinação do corante HEGN em amostras de efluentes têxteis, apresentando frequência analítica de 80 medidas por hora, com consumo de 20 mg de citrato de sódio e 125  $\mu\text{L}$  da amostra. Os ensaios de recuperação apresentaram valores entre 95 e 105 %. A espectrofotometria derivativa foi usada para desenvolver um método para determinação de corantes têxteis em misturas binárias e ternárias de efluentes industriais. Os efeitos do pH do meio, aquecimento e força iônica sobre os espectros eletromagnéticos dos corantes foram estudados. Modificações espectrais foram constatadas quando soluções dos corantes passam por processo de aquecimento e aquecimento em meio básico. Curvas padrões foram feitas utilizando as condições otimizadas de acordo com o processo industrial, e os pontos de medida do sinal derivativo para determinação das misturas dos corantes foram 395,0; 603,96; 659,06 nm para o HE-4R, HE-7B e HER, respectivamente. Ensaios de recuperação para o método apresentaram resultados próximos a 100 % e a aplicação do método para determinação de corantes em banhos de tingimento de indústria têxtil permitiu estimar perdas de corantes para o efluente têxtil de até 28%. Foram também realizados estudos de adsorção dos corantes HE-4R, HE-7B e RN em Sephadex (G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60) e resina de troca aniônica Dowex 2X8. Dentre os géis de filtração (Sephadex), o LH-60 é o que apresentou a maior adsorção para os três corantes estudados e assim como os demais géis o pH do meio interferiu no processo de adsorção. A resina Dowex adsorveu

significativamente os corantes em estudo, principalmente em valores de pH ácidos. A adsorção para o corante RN é maior que para o HE-4R e HE-7B.

## ABSTRACT

Two analytical methods for the determination of textile dyes were developed and the adsorption studies of these colorant dyes in different solid phases were carried out. The aggregation effect of the dye Blue Procion HEGN in acidic pH, promotes the displacement of the electromagnetic spectrum, and this effect can be exploited to the development of an analytical method. The change to larger wavelengths eliminates the spectral interferences of other dyes present in the sample. The  $\lambda_{\max}$  was observed in 776 nm at pH 3.0. A flow injection system was projected and applied for HEGN determination in samples of textile effluents. The analytical method presented analytic frequency of 80 measurements per hour, with consumption of 20 mg of sodium citrate and 125  $\mu\text{L}$  of sample. The recovery test presented values between 95 and 105 %. The derivative spectrophotometry was used to develop a method for the textile dyes determination in binary and ternary mixtures of industrial effluent. The pH, heating, and ionic strength effects on the dyes electromagnetic spectra were studied. Spectral modifications were observed when dyes solutions were submitted to heating process, and heating in basic medium. Analytical straight lines were performed with the optimized conditions according to the industrial process, and the derivative signals were measure at 395.0; 603.96; 659.06 nm for HE-4R, HE-7B and HER, respectively. Recovery tests presented values closed to 100% and the application of the method to textile colorants determination in industrial bath permitted to estimate the dyes losses to the effluent as 28%. The dyes adsorption studies were too performed with HE-4R, HE-7B and RN on Sephadex (G-10, G-15, G-25, G-75 and LH-60) and anionic Dowex 2X8 resin. Among the filtration gels (Sephadex), the LH-60 presented the largest adsorption for the three dyes and, as well as the rest of gels, the pH interfered in the adsorption process. The Dowex resin adsorbed significantly the dyes, mostly in acidic pH. The adsorption of RN dye was greater than the HE-4R and HE-7B.



## **1. INTRODUÇÃO**

O fascínio pelos corantes é tão intenso que parece ser impossível imaginar as indústrias têxteis, alimentícias e de cosméticos sem corantes. Muitos dos velhos tecidos encontrados em múmias egípcias eram coloridos (Dallago & Smaniotto, 2005). Até a metade do século 19, as substâncias que proporcionavam cores aos diversos materiais eram constituídas basicamente de pigmentos naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, cujas fórmulas de extrações e aplicações eram guardadas secretamente.

O primeiro corante artificial surgiu em 1856; William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou a mauveína a qual passou a ser o primeiro corante sintético já produzido. A síntese da mauveína foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos em grande escala. Hoje, mais de 90 % dos corantes empregados são sintéticos, (<http://quark.qmc.ufsr.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>; 01/09/2005).

A disponibilidade comercial é enorme, aproximadamente 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são usados industrialmente. Estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil (Guaratini & Zanoni, 2000). Esta diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas.

Os corantes têxteis apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias. As moléculas dos corantes apresentam um grupo cromóforo; o que dá cor ao composto pela absorção de uma parte da energia radiante, conhecido como azo, antraquinona, nitro; e grupos auxiliares que propiciam sua afinidade pela fibra têxtil, sendo esta natural ou sintética (Alcântara & Daltin, 1996, *apud* Kuz & Peralta-Zamora, 2002).

A fixação do corante à fibra ocorre através de reações químicas, envolvendo basicamente quatro tipos de interações: ligação iônica, de hidrogênio, de van der Waals e covalentes. Os corantes costumam ser

classificados de acordo com a maneira como se fixam à fibra. (Kuz & Zamora, 2002).

O processo de tingimento de tecidos consta de três etapas: a montagem do tecido junto à máquina, a fixação e o tratamento final (Alcântara & Daltin, 1996). A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas que ocorrem em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. O tratamento final envolve a lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante não fixado.

O setor têxtil merece destaque devido à geração de grandes volumes de efluentes contendo corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, valores estes estimados entre 10 e 15 % do total de corante usado no processo (Al-Ghouti et al., 2003). A descarga desse efluente para os corpos d'água afeta não só os valores estéticos do meio, mas a cor interfere na penetração da luz solar na água, retardando a fotossíntese, inibindo o crescimento da biota aquática e interferindo na solubilidade de gases no corpo d'água (Garg et al., 2004a). Alguns corantes e seus subprodutos da classe dos azos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Vandevivere et. al., 1998). Adicionalmente torna-se preocupante o fato que os corantes da classe dos reativos são os mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão.

Devido às implicações ambientais, novas tecnologias têm sido extensivamente investigadas para a degradação ou imobilização destes compostos a partir de filtro, lodo ativado, coagulação química, adsorção e processos de foto-degradação (Wong et al., 2004). Entre tais processos, a adsorção tem sido estudada a partir de vários materiais alternativos (Garg et al., 2004a; Garg et al., 2004b; Malik 2004; Wong et al., 2004; Yu et al., 2004; Al-Ghouti et al., 2003; Métivier-Pignon et al., 2003; Robinson et al., 2002).

Assim como o tratamento do efluente têxtil é de suma importância para a proteção ambiental, a detecção, identificação e quantificação dos corantes presentes no mesmo se tornam necessários. No entanto, o monitoramento e as análises quantitativas e qualitativas dos corantes têxteis são difíceis. A técnica espectrofotométrica é limitada pelo fato de que compostos podem apresentar

absorção na mesma região do espectro eletromagnético o que, conseqüentemente, causa interferências espectrais (Zanoni et al., 1999). Métodos cromatográficos possuem a vantagem que após o processo de separação os corantes podem ser identificados e quantificados sem interferências espectrais, mas a separação se torna difícil para corantes têxteis que apresentam em sua estrutura grupos sulfônicos (Reemtsma, 2003), característica que tornam os compostos menos voláteis, limitando a exploração da cromatografia gasosa (Pinheiro et al., 2004). A presença desses grupos sulfônicos torna o composto muito solúvel em água, apresentando assim baixa afinidade pela fase sólida apolar (C18) e alta afinidade pela fase móvel polar, limitando o uso da cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa.

Os espectros UV-VIS de soluções aquosas de corantes básicos ou catiônicos apresentam características que são dependentes da formação de espécies de agregados. As constantes de equilíbrio de agregação, por sua vez, dependem do solvente, da temperatura e da força iônica do meio. Os espectros eletrônicos destes agregados são diferentes dos corantes na forma monomérica. As interações entre as moléculas do corante geram níveis eletrônicos com energias diferentes que, por sua vez, resultam em modificações nos espectros (Neumann et al., 2000). Estudos envolvendo os efeitos de agregação de corantes têm sido realizados (Takahashi et al., 2005; Hihara et al., 2000; Sikurova & Cunderlikova, 1997) e o deslocamento do espectro de absorção para outras regiões de comprimento de onda a partir do efeito de agregação, pode fornecer condições para o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de corantes em efluentes têxteis.

Outro método alternativo que pode ser utilizado para a determinação de misturas binárias e ternárias de corantes é utilizar a técnica espectrofotométrica explorando a espectrofotometria derivativa (ED), que está sendo bastante aplicada no campo farmacêutico, clínico e bioquímico. Este método é baseado no, então chamado, espectro derivativo, o qual é gerado a partir de sinais de ordem zero. A derivação do espectro de ordem zero possibilita a separação do sinal sobreposto e a eliminação do sinal de fundo causado pela presença de outros compostos.

Assim sendo, a quantificação de um ou mais analitos sem prévia separação e purificação é possível (Karpinska, 2004; Ojeda & Rojas, 2004). Trabalhos têm sido realizados utilizando-se métodos espectrofotométricos derivativos de 1<sup>a</sup> ordem (Karpinska & Szostak, 2005; Gumus et al., 2005; Jin et al., 2005; Popovic et al., 2003; Blanco et al., 1996; Ferreira et al., 1996), 2<sup>a</sup> ordem (Sözgen & Tütem, 2004) e 4<sup>a</sup> ordem (Sharma et.al, 2005).

O objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos analíticos para determinações de corantes têxteis a partir da técnica espectrofotométrica, envolvendo análises químicas por injeção em fluxo, efeito de agregação de corantes e a espectrofotometria derivativa; e realizar estudos de extração de corantes têxteis utilizando diferentes fases sólidas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. CORANTES

O uso de corantes pelo homem começou a mais de 20000 anos atrás. Os caçadores do Período Glacial pintavam as paredes das cavernas com fuligem, criando obras que resistiram milênios. O primeiro corante conhecido pela humanidade foi o negro-de-fumo ou *carbon-black*. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos e assim colorindo o meio que cercava o homem.

Existem dois meios de se colorir um objeto. O primeiro consta da cobertura de um material por uma determinada substância, e o segundo o material reage com a substância. Isto define por sua vez a diferença entre pigmentos de corantes solúveis. Pigmentos são corpúsculos de corantes insolúveis que se misturados com aglutinantes (vernizes), produzem tintas para coberturas. Enquanto o corante solúvel, não apenas empresta a coloração, mas também reage com o material (têxtil) ([http://www.geocities.com/quimica\\_hp/corante.htm](http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm)). (10/01/2006)

Dois grandes grupos de corantes são mencionados, corantes orgânicos e inorgânicos, sendo que esses por sua vez são subdivididos em compostos sintéticos e naturais.

Atualmente mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos. A maior parte dos corantes fabricados vai para a indústria têxtil; mas as indústrias de artefatos de couro ou de papel, indústrias alimentícias, de cosméticos, tintas e plásticos também são usuários importantes.

Nem todas as substâncias orgânicas são coloridas; para tanto, são necessárias algumas particularidades estruturais da molécula. A cor de um determinado corante ou pigmento depende da absorção de radiação eletromagnética na faixa da luz visível pelos compostos (A radiação eletromagnética é constituída por fótons, e o espectro eletromagnético se expande

numa longa faixa de comprimentos de onda). As cores estão relacionadas com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) particulares.

Os compostos com várias ligações duplas conjugadas na sua estrutura química é que são capazes de absorver radiação na faixa da luz visível. É a maneira e frequência onde ocorre a absorção que define a cor do composto: a cor observada é a complementar à cor absorvida; a cor preta absorve radiação em toda a faixa visível, enquanto que o branco reflete toda a luz visível, assim sendo, quanto mais estreita for a faixa de absorção, mais intensa e brilhante será a cor apresentada. Os corantes naturais, em geral, resultavam em produtos com uma cor difusa e opaca (<http://quimicadascor.es.ubbihp.com.br/>). (09/01/2006).

Nos últimos 100 anos, milhões de compostos coloridos têm sido sintetizados, sendo que 10.000 são produzidos em escala industrial. Entre estes, estima-se que 20 % estão disponíveis para a industrial têxtil. Isto porque cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias (Guaratini & Zanoni, 2000).

As moléculas dos corantes utilizadas para o tingimento das fibras têxteis podem ser divididas em duas partes, grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários tipos de grupos cromóforos, antraquinona, nitro e azo, no entanto, o grupo mais largamente usado pertence a famílias dos azocorantes (60 %), estes grupos caracterizam-se por apresentarem um ou mais agrupamentos -N-N- ligados a aromáticos (Kunz & Peralta-Zamora, 2002). Embora os cromóforos forneçam cores às substâncias, a sua intensidade ou o brilho da cor depende da presença de um ou mais grupos químicos, denominados auxocromos. Esses auxocromos também podem fornecer liga química, que fixa o corante à fibra ([http://www.sebrae.com.br/br/parasuempresa/ideiasdenegocios\\_969.asp](http://www.sebrae.com.br/br/parasuempresa/ideiasdenegocios_969.asp)).

(12/01/2006). Por definição, um *auxocromo* é um grupo funcional que por si só não absorve na região ultravioleta, mas tem o feito de deslocar picos do cromóforo para comprimentos de onda maiores, bem como aumentar suas intensidades.

As fibras têxteis podem ser divididas e classificadas em naturais e sintéticas. As fibras naturais são de origem animal, a seda e lã, compostas por polímeros de queratina; vegetal, algodão, linho juta, que são complexos compostos por diferentes aminoácidos. As sintéticas que são comercializadas como viscose (xantato de celulose obtida da madeira), acetato de celulose (triacetato de celulose obtido da madeira), poliamida (condensação do ácido adípico e hexametileno diamina), poliéster (polímero de ácido tereftálico e etilenoglicol) e acrílico (polimerização da acrilonitrila) (Alcântara & Daltin, 1996).

Os corantes são aplicados, geralmente, através de um banho do tecido em uma solução aquosa do corante. Este deve migrar para a fase sólida (tecido) e não sair com adição de água (senão a roupa desbotaria a cada lavada!). A retenção das partículas do corante pelas fibras do tecido envolve várias forças atrativas, incluindo interação iônica, forças de van der Waals e ligação de hidrogênio.

Os tingimentos baseados em interações entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos que estão presentes na fibra e a carga da molécula do corante são denominados **interações iônicas** (tintura da lã, seda e poliamida). A interação de **van der Waals** constitui de uma aproximação entre os orbitais  $\pi$  do corante e da molécula da fibra, de forma que a molécula do corante se interage com a fibra, sem formar uma ligação propriamente dita (tintura de lã e poliéster). **Interações de hidrogênio** são ligações entre átomos de hidrogênio e pares de elétrons livres de átomos presentes na fibra (tintura de lã, seda e fibras sintéticas). E a ligação entre grupos eletrofílicos do corante e nucleofílicos da fibra constitui uma **interação covalente**; tintura de algodão; (Guaratini & Zanoni, 2000).

### 2.1.1. Classificação de Corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado a fibra têxtil (Abrahant, 1977 *apud* Guaratini & Zanoni, 2000).

*Corantes Reativos:* são corantes contendo um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilas das fibras celulósicas, com grupos aminos, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos aminos das poliamidas. Entre os corantes reativos os principais possuem o grupo cromóforo azo e antraquinona e grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila.

*Corantes Diretos:* são corantes solúveis em água os quais se ligam às fibras a partir de interações de van der Waals. Estes corantes caracterizam-se por possuir mais de que um grupo azo em sua estrutura.

*Corantes Azóicos:* são compostos insolúveis em água, que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Neste processo utiliza-se um agente de acoplamento (naftol) que se impregna na fibra de celulose e em seguida adiciona-se um sal de diazônio que reage com o mesmo.

*Corantes Ácidos:* são corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos tornam o corante solúvel em água. No processo de tintura, o corante neutralizado se liga á fibra através de uma troca iônica envolvendo par de elétrons livres do grupo amino e carboxilato das fibras protéicas (lã, seda).

*Corantes Sulfurosos:* são corantes que após a aplicação se caracteriza por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ( $-S_n^-$ ) os quais são altamente solúveis em água. Estes compostos têm sido utilizados na tintura de fibras celulósicas, conferindo as cores: preto, verde oliva, azul marinho.

*Corantes Dispersos:* são corantes insolúveis em água aplicados através de suspensão. Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre acetato de celulose, nylon, polyester e poliacrilonitrila.

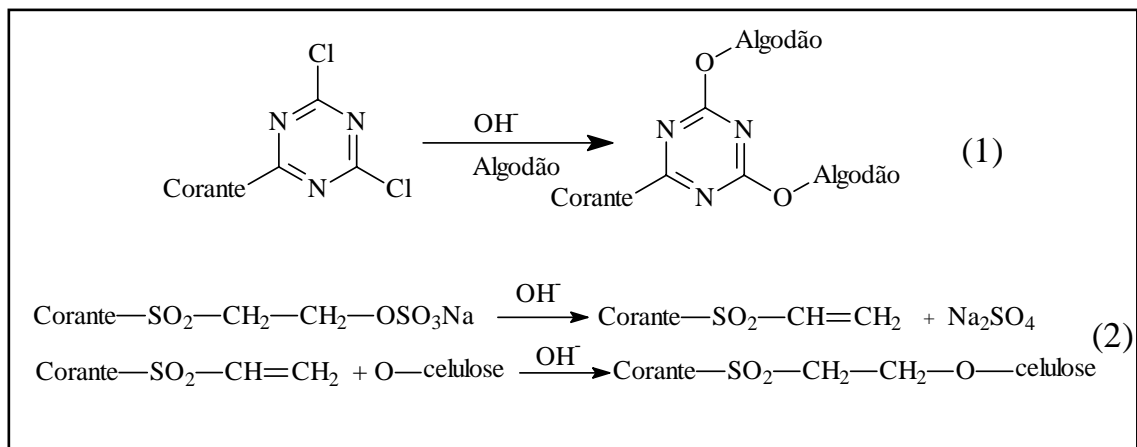
*Corantes pré-metalizados:* são corantes que apresentam grupos hidroxila ou carboxila na posição ortho em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tintura ocorre a partir da interação dos metais com os grupos portadores de pares de elétrons livres presentes nas fibras protéicas.



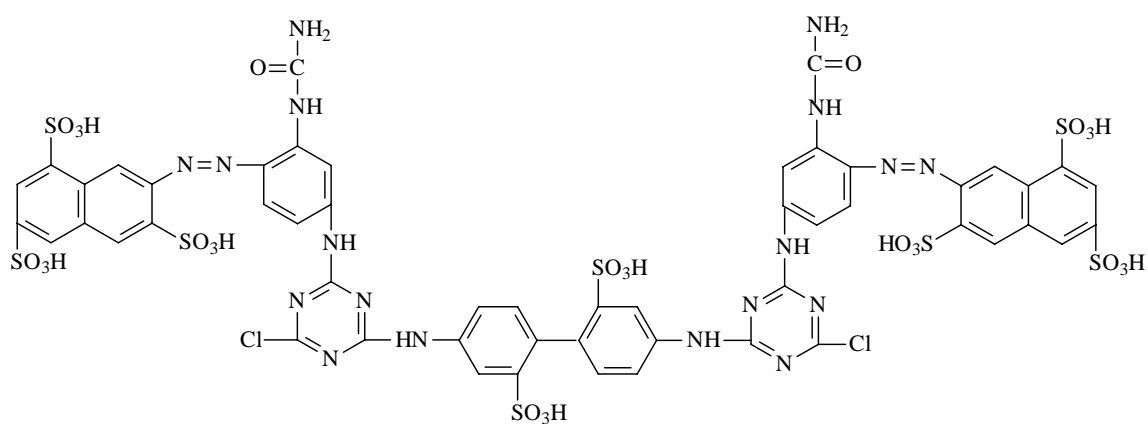
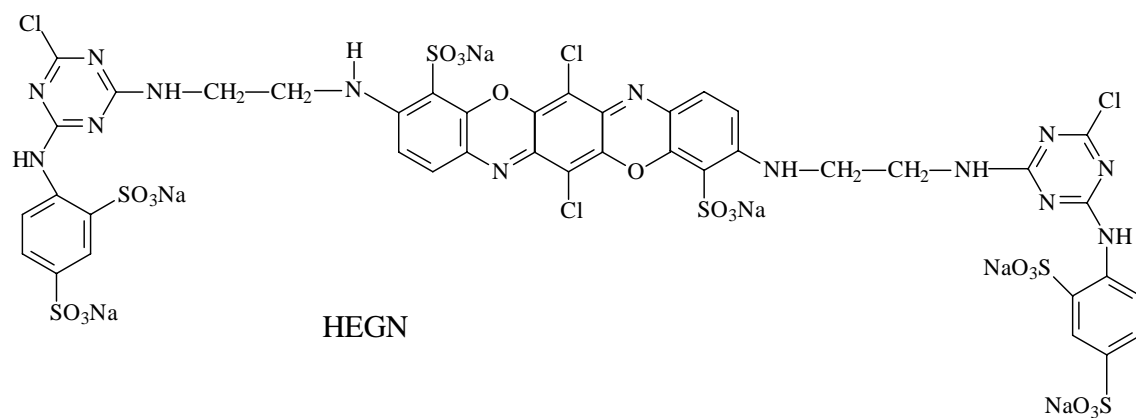
*Corantes básicos:* são corantes catiônicos que interagem com as fibras, principalmente sintéticas, por interações eletrostáticas.

### 2.1.2 Corantes Reativos

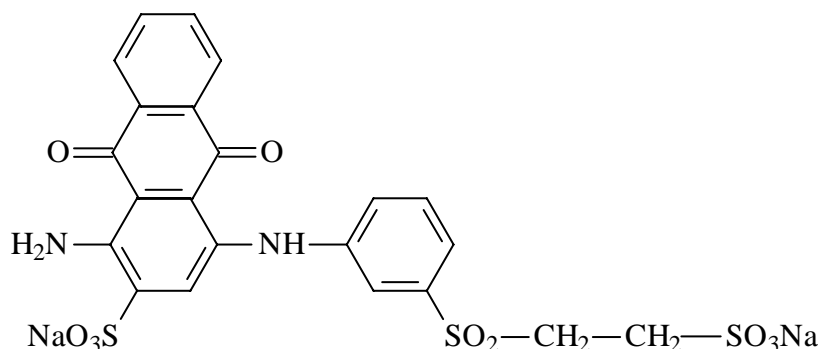
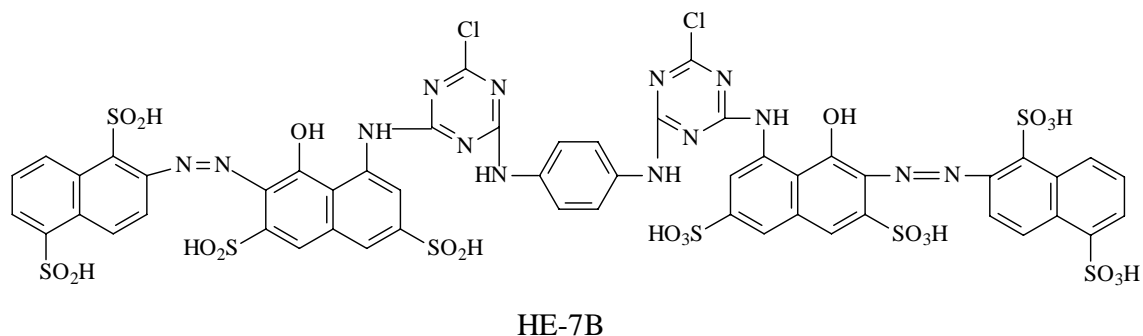
Os corantes reativos merecem destaque pelo fato destes pertencerem à classe de corante mais utilizada no país para a tintura do algodão. No Brasil, 64 % de toda fibra consumida é natural, sendo que o algodão é o principal produto (Furtado, 1996 *apud* Ferreira, 2001). Os corantes reativos possuem em sua estrutura um grupo diclorotriazina (heterocíclico com 3 átomos de carbono e 3 de nitrogênio). No processo de tingimento a ligação covalente entre a celulose e o corante acontece quando os átomos de cloro são substituídos por grupos –OH (1). Outro grupo reativo onde as moléculas dos corantes são ligadas é o vinilsulfona. Da mesma forma que o diclorotriazina este forma uma ligação covalente com os grupos hidroxila das fibras celulósicas (2).



As figuras a seguir apresentam as estruturas moleculares de alguns corantes utilizados na indústria têxtil para o tingimento de fibras de algodão.



**Figura 01. Estrutura química do corante Azul Procion HEGN e Amarelo Procion HE-4R.**



**Figura 02. Estruturas químicas dos corantes Vermelho Procion HE-7B e Azul Remazol Brillante RN.**

## 2.2. Efluentes Têxteis

Estima-se que 10.000 t/ano de corantes sejam produzidos no mundo (Forgacs et al., 2004). No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20 % são descartados como efluentes. Isto se deve a fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Dallago et. al., 2005).

O maior problema ambiental dos corantes está relacionado à falta de remoção destes dos efluentes. Efluentes não tratados podem ser altamente

coloridos e assim descartados para os cursos de água (Zollinger, 1991). A presença de corantes é facilmente detectável mesmo em concentrações relativamente baixas (Nigam et al., 2000 *apud* Robinson et al., 2002). Além do fator estético, a coloração da água pelos corantes pode ter efeito inibidor sobre a fotossíntese afetando o ecossistema aquático. A diminuição da fotossíntese é devido à interferência da coloração na penetração da radiação solar sobre a água, inibindo o crescimento da biota e a solubilidade dos gases (Garg et al., 2004 A).

Adicionalmente, certos corantes são tóxicos para alguns organismos. O uso expandido de corantes azos tem mostrado que produtos de suas reações tais como aminas aromáticas são altamente carcinogênicas (Malik, 2004). Estas aminas podem ser geradas a partir da quebra anaeróbica das estruturas dos corantes, que são produzidas em sedimentos devido à degradação incompleta pelas bactérias (Juang et al., 1996 *apud* Robinson et al., 2002). Estudos realizados também mostram que corantes sintéticos apresentam atividade biológica (Oros et al., 2001 *apud* Forgacs et al., 2004), a formação de aminas carcinogênicas a partir do corante Azul direto 14 pela bactéria da pele humana e a atividade antifúngica de 13 corantes diazobenzeno foram constadas.

Como levantamento da toxicidade oral, uma medida de 50 % de dose letal ( $LD_{50}$ ) demonstrou que de 4461 corantes testados, somente 44 tinham  $LD_{50} < 250$  mg/Kg, e 3669 praticamente não exibiram toxicidade ( $LD > 5$  g/Kg). A avaliação química destes corantes tóxicos mostrou que em sua maioria são corantes catiônicos e diazo (Zollinger, 1991).

A tecnologia de tratamento de água residuária tradicional tem se mostrado ineficiente para os efluentes de corantes têxteis sintéticos, por causa da estabilidade química destes corantes. Verificou-se que, dentre 18 corantes estudados 11 passaram através do processo de lodo ativado praticamente não tratados, 4 foram adsorvidos pelo lodo ativado residual e 3 foram biodegradáveis (Shaul et al., 1991 *apud* Forgacs et al., 2004)

Devido às implicações ambientais com o despejo de efluentes têxteis não tratados, a legislação ambiental tem imposto limites estreitos sobre a

concentração destes poluentes que podem ser descartados como efluentes (Tsui et al., 2001)

### 2.2.1. Tratamentos de Efluentes Têxteis

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pela indústria têxtil. Sendo assim, um grande número de métodos tem sido desenvolvido para a remoção dos corantes sintéticos. As tecnologias basicamente envolvem a adsorção sobre matrizes orgânicas e inorgânicas, descoloração por fotocatalise, decomposição enzimática ou microbiológica entre outros (Hao et al., 2000 *apud* Forgacs et al., 2004).

A aplicação de microorganismos para a biodegração de corantes sintéticos é um método atrativo para operação. No entanto, os mecanismos biológicos podem ser complexos. Isto porque a maioria dos corantes é quimicamente estável e resistente ao ataque microbiológico. A grande vantagem está relacionada ao custo do processo o qual é relativamente barato e o produto da mineralização completa não é tóxico. Nos últimos anos tem havido um aumento significativo nos estudos de fungos que tem a capacidade de degradar vários tipos de compostos incluindo corantes, estes fungos produzem enzimas lignolíticas extracelulares (Hamedani et al., 2006). Young & Yu (1997) realizaram estudos de descoloração de corantes sintéticos (azo, antraquinona) a partir da oxidação catalisada pela ligninase e Wong & Yu (1999) realizaram estudos com fungos que produzem a enzima laccase.

Um método alternativo para o tratamento de efluentes é o processo de oxidação baseada na geração de espécies reativas tais como radicais hidroxilas, os quais oxidam um grande número de poluentes orgânicos. Exemplo é a oxidação fotocatalítica usando um semicondutor como o  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  é irradiado por uma fonte de luz com comprimento de onda abaixo de 380 nm, os fótons excitam os elétrons da camada de valência através “*band-gap*” dentro da camada de condução, deixando buracos atrás da camada de valência. Os buracos

no  $\text{TiO}_2$  reagem com as moléculas de água e íons hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ) e então produzem radicais hidroxilos (Crittenden et al., 1996 *apud* Kuo & Ho, 2001). O oxigênio é usualmente fornecido como aceptor de elétrons. Este método é eficiente na descoloração e oxidação de corantes orgânicos em efluentes, contudo, existem problemas relacionados com a separação das partículas de  $\text{TiO}_2$  a partir da água purificada e a necessidade de uma fonte de luz artificial, o que proporciona um aumento no custo da operação e que, conseqüentemente, constituem-se obstáculos para a aplicação prática (Kuo & Ho, 2001).

Com o objetivo de descoloração de corantes, várias tecnologias estão sendo desenvolvidas. O ferro metálico é um agente redutor de baixo custo que tem sido utilizado na redução de alguns compostos, dentre estes, corantes do tipo azo (Feng et al., 2000). O ferro elementar reduz substratos orgânicos por transferência de elétrons e forma  $\text{Fe}^{2+}$  na solução. A descoloração está relacionada com a redução do grupo cromóforo. No entanto, o processo não permite a mineralização, o que pode acontecer a partir de um processo combinado entre a reação de  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio, o qual gera radical hidroxilo (Souza & Zamora, 2005).

O ozônio é um agente oxidante muito poderoso e pode ser usado no tratamento de efluentes têxteis. A oxidação dos efluentes pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na direta, o ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer nos átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou nas ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio. Na oxidação indireta, o ozônio pode reagir através de reação radicalar ( $\cdot\text{OH}$ ) que é gerado pela decomposição do ozônio. (Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

Outras tecnologias de tratamento de efluentes baseadas em transferências de fases também podem ser empregadas. Destas técnicas destaca-se a que utiliza o processo de adsorção. A adsorção de corantes sintéticos sobre materiais sólidos eficientes e baratos é considerada um método de tratamento físico-químico simples e viável economicamente. Adsorção sobre carvão ativado na forma de grãos ou em pó é um processo bem conhecido para a remoção de micropoluentes

(Métivier-Pignon et al., 2003) e que vem sendo intensamente estudado. Agentes alternativos utilizando-se de biomassa como adsorventes de corantes vêm sendo pesquisados; além do carvão ativado, a sílica gel, alguns minerais, resinas de troca-iônica, derivados de celulose entre outros (Guaratini & Zanoni, 2000).

Neumann et al. (2000) realizou estudos com corantes catiônicos os quais foram adicionados a suspensão de argilominerais. Inicialmente constataram que as moléculas dos corantes se adsorvem e se agregam na superfície externa dos argilominerais.

Garg et al. (2004a) trabalhou com corante básico (azul de metileno) que foi adsorvido sobre serragem da roseira da india pré-tratada com formaldeído e ácido sulfúrico.

Corantes diretos foram adsorvidos sobre carvão ativado desenvolvido a partir de serragem. Os resultados mostraram que o pH do meio exerce grande influência no processo de adsorção. A adsorção máxima de corante foi observada em pH 3. Este efeito pode ser explicado pelo fato da superfície do carvão adquirir um caráter básico a temperaturas elevadas durante o pré-tratamento. O pH baixo leva a um aumento na concentração de íons  $H^+$  no sistema e a superfície do carbono se torna positivamente carregada a pH baixo, ocorrendo forte atração eletrostática entre a superfície do carvão e molécula de corante aniônica permitindo adsorção máxima do corante (Malik, 2004).

O uso de resíduos agrícolas para a remoção de corantes foi investigado por Robinson et al., (2002). Casca da cevada foi usada como adsorvente de corantes reativos. Os resultados mostraram remoção superior a 90 % de corantes de um efluente artificial e que o tamanho das partículas dos adsorventes está diretamente relacionado com a percentagem e a velocidade da remoção. O uso de resíduos agro-industriais também foi estudado por Garg et al. (2004a) e aplicado para remoção do corante verde malachita.

Estudos recentes propõem o tratamento de efluentes têxteis com o uso de resíduo sólido oriundo do processo de beneficiamento do couro com cromo. O couro é um material constituído por longas cadeias poliméricas de monômeros de alfa-amino-ácidos ( $RCH(NH_2)COOH$ , onde R é um grupo orgânico), unidos por

ligações amídicas (-CO-NH-). As características químicas destes grupos, como hidrofiliabilidade, hidrofobicidade, acidez ou basicidade, servem como possíveis sítios de interações entre o material adsorvente e os corantes. O cromo possui a função de ponte, interligando os grupos protéicos do couro, proporcionando maior estabilidade e conseqüentemente ampliando as possibilidades de interações iônicas entre o couro e os corantes (Dallago et al., 2005).

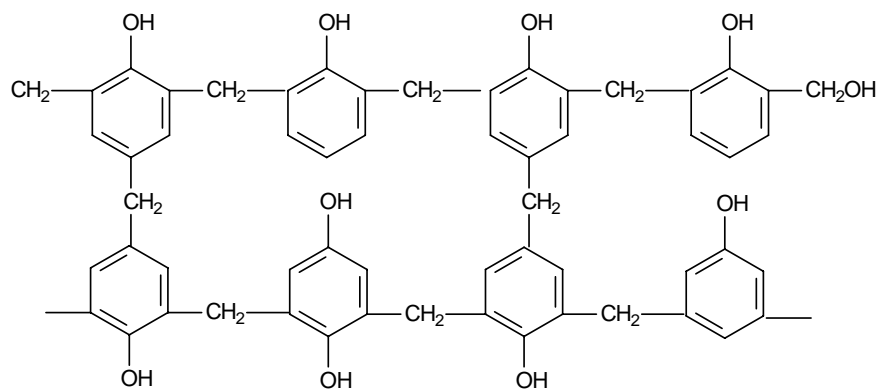
Cestari et al. (2004) e Wong et al. (2004) realizaram estudos de adsorção de corantes aniônicos sobre quitosana. A quitosana é um polissacarídeo obtido a partir do tratamento básico da quitina a qual é um polissacarídeo não tóxico e biodegradável largamente encontrado em invertebrados terrestres e marinhos bem como também nos fungos. Em soluções aquosas ácidas, os grupos aminos da quitosana são facilmente protonados e assim adsorvem fortemente os corantes aniônicos por atração eletrostática. No entanto, a quitosana forma géis em valores de pH abaixo de 5,5, desta forma, efluentes ácidos podem limitar o uso de quitosana como adsorvente. Por outro lado, quitosanas com ligações cruzadas não só são insolúveis em meio ácido, como possuem grande área superficial e forte propriedade mecânica. Alguns reagentes de ligações cruzadas são usados como a epícloridrina. Polissacarídeos com ligações cruzadas contendo grupos aminos terciários foram utilizados por Delval et al. (2002) em estudos de adsorção para vários tipos de corantes, entre esses, corantes ácidos, básicos, reativos e dispersos. Os resultados mostraram que esse polímero apresenta alta capacidade de adsorção e que a cinética de adsorção depende da presença de grupos aminos e também da natureza do corante.

Há pouco estudo na literatura sobre o método de adsorção de corantes em resinas sintetizadas. Yu et al. (2004) apresentou o comportamento de adsorção de cinco corantes sobre uma resina funcionalizada. Os resultados mostraram que as velocidades de adsorções de cinco corantes estudados são controladas por difusão de filme líquido e difusão de partícula.



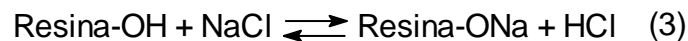
### 2.3. Resinas

Em 1935, Adams e Holmes desenvolveram resinas com propriedades trocadoras e bastante insolúveis. Estas resinas foram obtidas por condensação de fenóis polihídricos com formaldeídos (Fig. 03). O trabalho destas pesquisas deu início a uma fase tecnológica de grande amplitude, possibilitando a produção de matrizes, de vários graus de porosidade, trocadoras de cátions e de ânions.

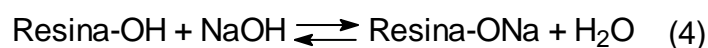


**Figura 03. Estrutura típica das resinas produzidas por condensação de fenóis com formaldeído.**

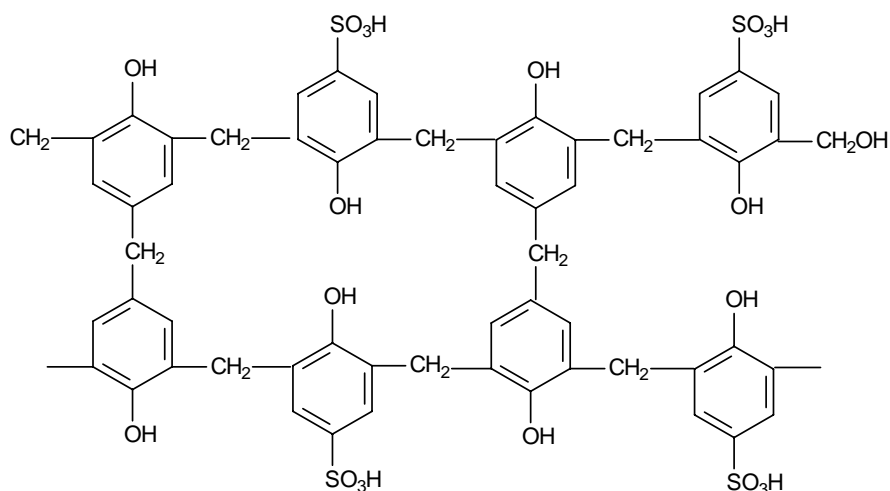
O grupo responsável pela troca iônica é o  $-OH$ , que funciona como indica a equação, em meio ácido e neutro.



E, com maior eficiência, em valores de pH mais elevados:



Contudo, tais resinas apresentam pequena capacidade de troca, devido a baixa tendência do  $H^+$  em se desligar do grupo OH. Para aumentar a capacidade de troca destas resinas foram introduzidos grupos sulfônicos, em ataques a determinados sítios nos anéis aromáticos. A estrutura molecular típica destas resinas é apresentada na Fig. 04.



**Figura 04. Estrutura típica das resinas sulfonadas, produzidas pela condensação de fenóis com formaldeído (Collins, 1993).**

Desta maneira, a resina passou a ser multifuncional com grupos trocadores sulfônicos e hidroxílicos, sendo que, em condições ácidas e neutras, somente o primeiro apresenta efetiva capacidade de troca; em meio básico, os grupos OH contribuem também na troca de cátions.

D´Alelio, 1942 sintetizou resinas com base no estireno cruzado com divinilbenzeno, obtendo pequenos grânulos. As resinas trocadoras ácidas (catiônicas) foram preparadas por sulfonação do anel benzênico com ácidos sulfúrico concentrado ou com ácido clorosulfônico. Elas têm maior quantidade de grupos sulfônicos, em comparação aos citados anteriormente, em conseqüência, maior capacidade de troca.

A Fig. 05 mostra o esquema do preparo desta resina. As unidades divinilbenzeno estabelecem uniões com outras cadeias. O grau de ligações cruzadas (porosidade) é dado pela quantidade de divinilbenzeno presente na mistura polimerizante, sendo que percentagens típicas são de 1, 2, 3, 4, 8, 12, e 16. A porosidade é selecionada conforme o propósito a que se destina a resina, sendo comumente designada por X-1, X-2, X-12, etc. onde o número indica a porcentagem em divinilbenzeno no polímero. Por exemplo, Dowex 1-X4, contendo 4 % de divinilbenzeno, e Bio-Rad AG 50W-X12 contendo 12 % de divinilbenzeno.

As resinas de troca aniônicas são preparadas por clorometilação seguida por uma reação com uma amina terciária ou outro reativo apropriado. A estrutura deste tipo de trocador pode ser imaginada com base na Fig. 05, substituindo-se grupos sulfônicos ( $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ ) por  $-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{R}_3$  com  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$ . Além das resinas poliestirênicas e polifenólicas, outras são obtidas usando o metacrilato como matéria básica de construção, dando origem a um polímero com grupo carboxila.

A resina torna-se mais rígida e menos porosa com o aumento das ligações cruzadas. Resinas levemente cruzadas permitem um equilíbrio rápido do soluto entre o interior e exterior da partícula. Por outro lado, resinas com poucas ligações cruzadas se intumescem em água. Essa hidratação diminui tanto a densidade dos sítios de troca iônica como a seletividade da resina para íons diferentes. Resinas com alto grau de ligações cruzadas exibem menor grau de intumescimento e alta capacidade de troca e seletividade, mas necessitam de longos intervalos de tempo para atingir o equilíbrio. A densidade de carga dos trocadores iônicos de poliestireno é tão grande que moléculas altamente carregadas tais como as proteínas podem ser ligadas irreversivelmente (Collins, 1993).

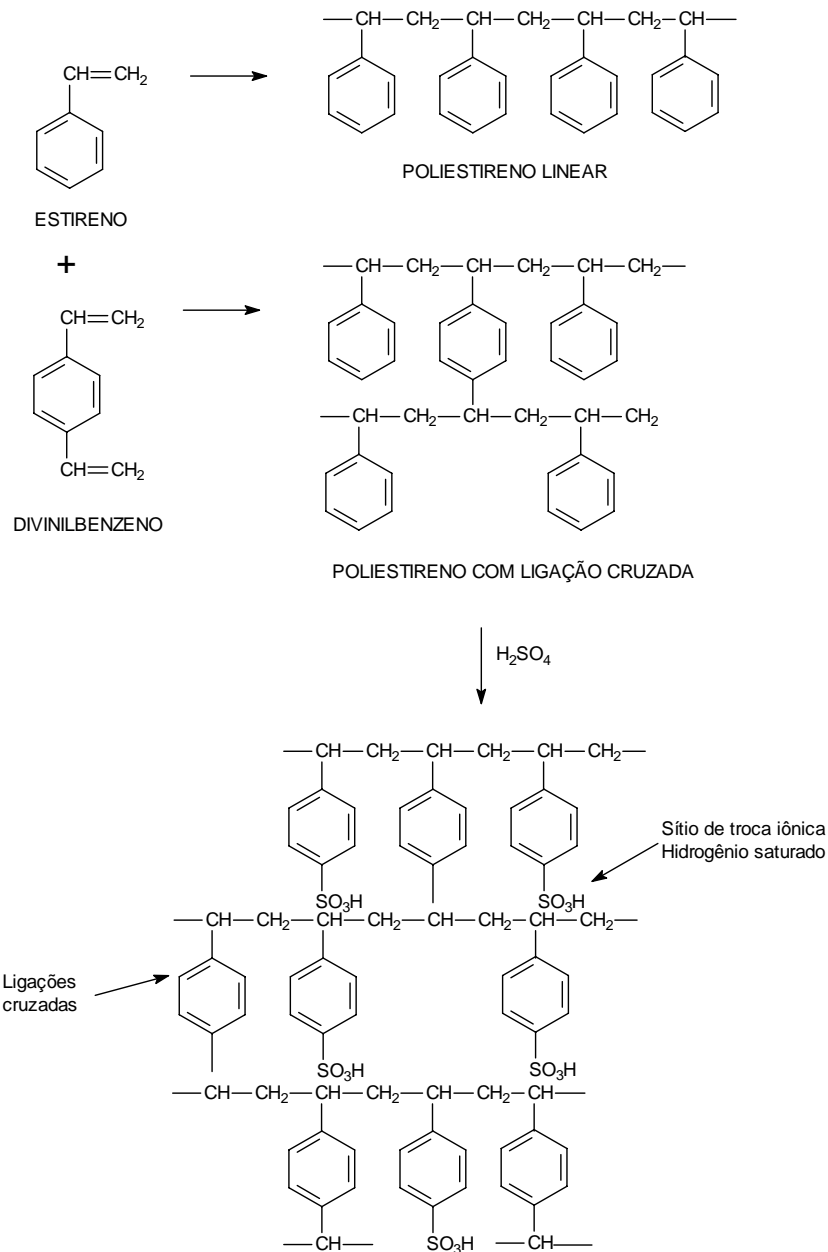
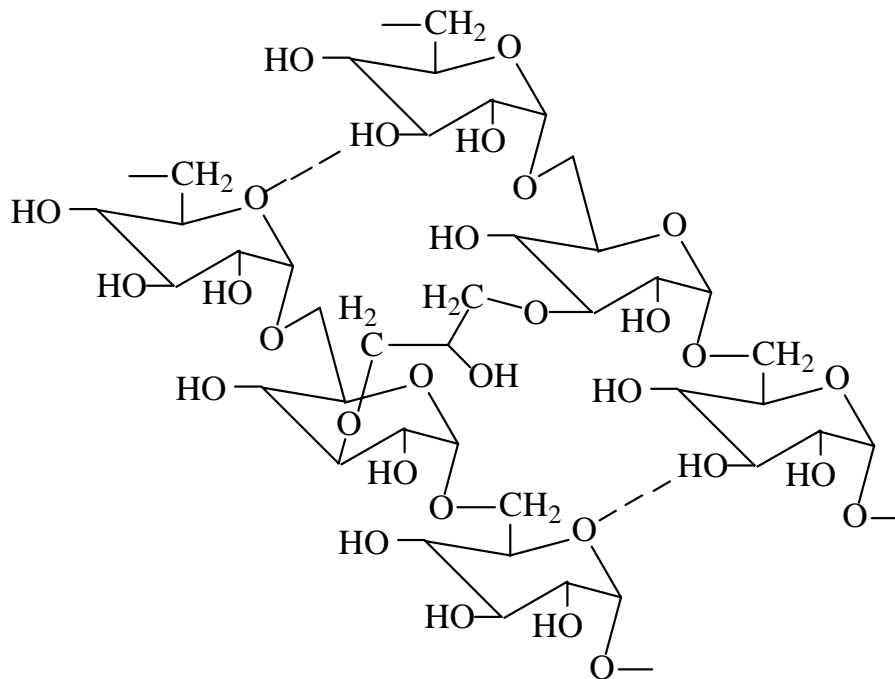


Figura 05. Polimerização e sulfonação das resinas com base no estireno-divinilbenzeno (Collins, 1993).

## 2.4. Géis de Sephadex

A *Dextrana* é um biopolímero formado por unidades de glicose predominantemente por ligações  $\alpha$ -D (1-) e produzido por bactérias (*Leuconostoc misenteroides*, *Leuconostoc dextranicium*), tendo como

substrato inicial a sacarose. Sob o nome comercial de Sephadex (Pharmacia) é produzido um polímero modificado de dextrana (Fig. 05), onde as macromoléculas apresentam ligações cruzadas de ponte de hidrogênio entre as cadeias, obtendo assim uma estrutura porosa tridimensional. Por causa do seu alto conteúdo de grupos hidroxílicos, o Sephadex é fortemente hidrofílico e as partículas esféricas, produzidas deste material, são capazes de inchar consideravelmente em contato com a água, sendo possível formar vários tipos de poros conforme a sua capacidade de absorver água. Pode ser usada no fracionamento de proteínas.



**Figura 06. Estrutura parcial de uma dextrana com ligações cruzadas (Sephadex) (Collins, 1993).**

Comercialmente encontram-se preparações de géis de Sephadex com vários tamanhos de poro permitindo separar moléculas de diferentes massas molares. A Tabela 01 indica vários tipos de Sephadex utilizados.

**Tabela 01. Alguns tipos de Sephadex e respectivos limites de exclusão.**

Tipos de Sephadex	Peso Molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	
	Limite Inferior	Limite Superior
G-10	--	700
G-15	--	1500
G-25	1000	5000
G-50	1500	30000
G-75	3000	70000
G-100	4000	150000
G-150	5000	400000
G-200	5000	800000

## 2.5. Métodos Analíticos

Os métodos analíticos geralmente são classificados como sendo *clássicos* ou *instrumentais*. Esta classificação é em parte histórica, pois os métodos clássicos precederam por um século ou mais os métodos instrumentais.

Nos métodos clássicos para análises qualitativas os componentes são separados com determinados reagentes e os produtos por sua vez podem ser reconhecidos por suas cores, pontos de ebulição e/ou fusão, solubilidades, odores, atividades ópticas ou índices de refração. Para análise quantitativa, as quantidades do analito podem ser determinadas por medidas titulométricas ou gravimétricas.

Os métodos instrumentais são considerados métodos mais modernos de separação e determinação de espécies químicas que exploram as propriedades físicas dos analitos tais como: condutividade, potencial de eletrodo, emissão ou absorção da radiação eletromagnética, razão massa/carga e fluorescência.

A espectrometria de absorção molecular é um método moderno de análise estando baseada na medida da transmitância  $T$  ou absorvância  $A$  de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho óptico de  $b$  cm. De forma comum, a concentração  $c$  de um analito absorvente está relacionada linearmente à absorvância (Skoog et al., 2002).

A luz é constituída de partículas, denominadas *fótons*, quando uma determinada molécula absorve um fóton, a energia da molécula aumenta. Desta forma, dizemos que a molécula é promovida a um estado excitado. Se uma molécula emite um fóton, a energia da molécula diminui, a este estado de menor energia é denominado estado fundamental.

Quando um feixe de luz monocromática (único comprimento de onda), com energia radiante  $P_0$  atinge uma amostra de espessura  $b$ , esta por sua vez absorve esta energia e a energia que sai do outro lado, energia transmitida, da amostra é denominada  $P$ .

*Transmitância:* fração da luz original que passa pela amostra

$$T = P/P_0.$$

*Absorvância: densidade óptica*

$$A = \log (P_0/P) = -\log T$$

A absorvância é proporcional à concentração da espécie que absorve a luz e esta relação é expressa a partir da *Lei de Beer*:

$$A = \epsilon bc$$

Onde  $A$  é absorvância a qual é uma medida adimensional,  $c$  é a concentração expressa em mol L<sup>-1</sup>;  $b$  caminho óptico expresso em centímetros e  $\epsilon$  é a absorvidade molar que é expressa em unidades mol L<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> (Harris, 2005).

## 2.6. Determinação de Corantes

Devido a sua própria natureza, os corantes quando em solução podem ser detectados a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações relativamente baixas. Desta forma, uma pequena quantidade de corante lançada a um ambiente aquático pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios.

Na literatura pertinente não há trabalhos relacionados quanto à determinação destes corantes em águas residuárias são encontrados. A efetividade da remoção de cor é avaliada a partir de padrão espectrofotometricamente permitido (Guaratini & Zanoni, 2000).

Processos baseados na análise de espectro de absorção UV-vis são métodos instrumentais mais freqüentemente usados no laboratório. Sua principal vantagem é por ser um processo simples, barato e de fácil acesso instrumental. A principal desvantagem é sua baixa seletividade. A limitação está relacionada com o fato de certos compostos poderem apresentar absorção na mesma região no espectro eletromagnético, o que, conseqüentemente, causa interferências espectrais. Melhora na sensibilidade e seletividade pode ser conseguida pelo uso de reagentes espectrofotometricamente seletivos, reações com agentes mascarantes ou pela separação do analito a partir da matriz. Contudo, introduções de operações adicionais aumentam os riscos de contaminação e perda do analito (Karpinska, et al., 2005a).

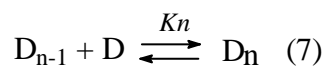
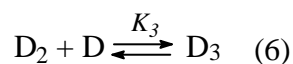
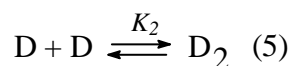
A cromatografia opera sob os mesmos princípios do processo de extração, mas uma fase é mantida fixa enquanto a outra fase se desloca através da primeira. A amostra pode ser transportada por uma *fase móvel*, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é então forçada através de uma *fase estacionária* imiscível fixa, colocada na coluna ou em uma superfície sólida. As duas fases são escolhidas de modo que os componentes da amostra se distribuam entre as fases móvel e estacionária em vários graus. Os componentes que são mais fortemente retidos na fase estacionária movem-se muito lentamente no fluxo da fase móvel. Ao contrário, os componentes que se ligam mais



fracamente à fase estacionária, movem-se mais rapidamente. A diferença de mobilidade é que permite a separação e conseqüente quantificação dos componentes (Skoog et al., 2002). Para a determinação de corantes, os métodos cromatográficos possuem a vantagem que depois do processo de separação os corantes podem ser identificados e quantificados sem interferências espectrais, mas a separação se torna difícil para os corantes têxteis que apresentam em sua estrutura alguns grupos sulfônicos (Reemstma, 2003), características que tornam os compostos menos voláteis, limitando a exploração da cromatografia gasosa (Pinheiro et al., 2004). A presença desses grupos sulfônicos torna o composto muito solúvel em água apresentando baixa afinidade pela fase sólida (C18) e alta afinidade por fase estacionária polar, limitando, assim, o uso da cromatografia líquida de alta eficiência.

### 2.6.1. Agregação de Corantes

A maior razão para sorção dos corantes sobre as fibras ou outros materiais é a associação da molécula ou íon do corante com o substrato polimérico. Esta associação se deve as ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, forças de van der Waal's e interações hidrofóbicas. Uma outra interação também acontece entre uma associação de corante-corante em solução, este fenômeno é chamado de *agregação*. Na agregação de corantes, equilíbrios múltiplos são considerados, entre esses agregados pode-se formar dímeros (5), trímeros (6) e agregados de maior ordem (7).



O fenômeno de agregação de corantes em solução tem sido investigado por vários métodos: calorimetria, polarografia, solubilidade entre outros, e mais freqüentemente por absorção de luz visível. O aumento na temperatura resulta na diminuição no valor da constante de agregação, em contra partida, o aumento na força iônica torna a agregação do corante mais dominante (Zollinger, 1991).

Na indústria de tingimento o fenômeno de agregação é de grande importância no processo. Considera-se que a adição de cloreto de sódio no banho de tingimento tem o efeito de aumentar o grau de agregação das moléculas de corantes via efeito do íon comum. Isto teria o efeito de promover a saturação do corante sobre a fibra, assim a contenção da ionização do corante em solução efetivamente reduz sua solubilidade através dos grupos sulfônicos. Essa redução na solubilidade modifica o equilíbrio da solução em favor do movimento dos agregados de corantes a partir da solução à fibra. Na prática, o objetivo é usar uma quantidade ótima de sal para produzir o nível desejado de exaustão; em quantidade pequena, este efeito não será observado; por outro lado, uma quantidade muito grande pode promover a precipitação (Hamlin et al., 1999).

A formação de agregados tais como dímeros, e de ordem maiores é influenciada por alguns fatores dentre os quais, a concentração, pH, temperatura e a natureza do solvente. O uso da espectrofotometria permite diferenciar os espectros de absorção eletrônicos das diversas formas de agregados (Ghanadzadeh et al., 2002). As interações entre as moléculas dos corantes e agregados geram níveis eletrônicos com energias diferentes que, por sua vez, resultam em modificações nos espectros (Neumann et al., 2000). A agregação promove uma conjugação dos grupos cromóforos dos corantes, e os picos máximos de absorção envolvidos nestas transições eletrônicas são deslocados para  $\lambda$  maiores (efeito batocrômico ou deslocamento para o vermelho).

Estudos envolvendo os efeitos de agregação de corantes têm sido realizados (Eisfel & Briggs, 2005; Takahashi et al., 2005; Hihara et al., 2000; Sikurová & Curndelíková, 1997) e o deslocamento do espectro de absorção para outras regiões ( $\lambda$ ), pode fornecer condições para o desenvolvimento de métodos analíticos na determinação de corantes em efluentes têxteis.

### 2.6.2. Espectrofotometria Derivativa

A absorção de radiação visível e de ultravioleta de maior  $\lambda$  está restrita a um número limitado de grupos funcionais (*cromóforos*) que contém elétrons de valência não ligantes e energia de excitações baixas. Os espectros eletrônicos de moléculas contendo cromóforo são normalmente complexos, porque a superposição de transições vibracionais com transições eletrônicas leva a uma combinação intrincada de linhas superpostas; o resultado é uma banda larga que freqüentemente parece ser contínua.

As determinações simultâneas de multielementos pelo uso de técnicas espectrofotométricas são difíceis sem qualquer processo de separação por causa da sobreposição dos espectros de absorvâncias (Sözgen & Tütem, 2004).

A espectrofotometria derivativa (ED) é uma das técnicas espectrofotométricas modernas avançadas. Na ED, os espectros são obtidos colocando-se em gráfico os valores da primeira ou segunda derivada do espectro de ordem zero em função do  $\lambda$ . Esta técnica possibilita: *a)* separação do sinal sobreposto; *b-*) eliminação do sinal de fundo causado pela presença de outros compostos; *c-*) a quantificação de um ou mais analitos sem prévia separação e purificação (Karpinsk & Szostak, 2005, Ojeda & Rojas, 2004). A desvantagem do método restringe-se apenas no fato de que se faz necessário o uso de equipamentos mais caros, digitais, os quais são controlados por microprocessador.

Baseado na literatura científica os seguintes seguimentos de aplicações podem ser discutidos:

- Análise de multielementos. Este método consiste da determinação de um ou mais analitos em matrizes de amostras complexas. Há processos que permitem o aumento da seletividade, sensibilidade e precisão.
- Determinação de equilíbrio de reações, cálculos de constantes físico-químicas e de complexação.
- Investigação de cinética de reação.

A técnica ED é uma ferramenta adicional que ajuda a resolver problemas analíticos. Foram encontradas aplicações em muitos campos da ciência, principalmente no campo farmacêutico, clínico e bioquímico (Karpinska et al., 2005a). Trabalhos recentes têm sido realizados utilizando-se ED de primeira ordem (Karpinska et al., 2005b; Jin et al., 2005; Popovic et al., 2004; ; Ferreira et al., 1996 Gumus et al., 1996;), segunda (Sözgen & Tütem, 2003) e quarta (Sharma et al., 2004).

Ferreira et al., (1996) utilizaram-se da ED para eliminar a interferência do cobalto na determinação espectrofotométrica de níquel. Sharma et al., 2005 desenvolveu um método para determinação do fungicida tetrametilditiocarbamato a partir ED de quarta ordem.

No campo alimentício a ED tem sido empregada para a determinação de corantes sintéticos ou naturais. Blanco et al., 1996 descreveram um método barato e sensível para a determinação de uma mistura de dois corantes azos sintéticos que podem ser utilizados em alimentos.

## **2.7. Sistema de análise química por injeção em fluxo (FIA)**

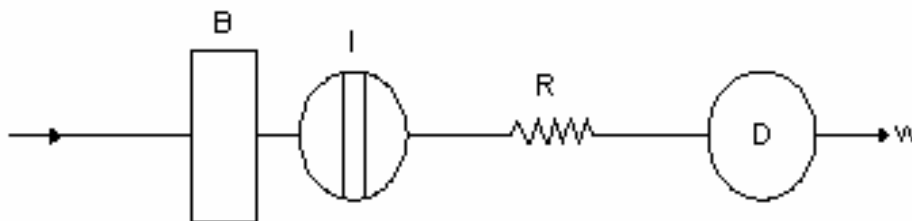
Métodos analíticos explorando análises químicas por injeção em fluxo foram primeiramente descrito por Ruzicka e Hansen em meados de 1970. Esse método baseou-se nos princípios dos processos de fluxo segmentado o qual foi largamente utilizado entre os anos de 1960 e 1970 em laboratórios clínicos para determinações de rotina de amostras de sangue e urina. Em sistemas de fluxo segmentado, as amostras são conduzidas através de um sistema a um detector por um fluxo de soluções aquosas contidas em um espaço fechado por bolhas de ar. O propósito da bolha é prevenir a dispersão da amostra, promover a mistura entre as amostras e os reagentes assim como a prevenção de intercontaminação entre amostras (Skoog et al., 1996).

A análise química por injeção em fluxo é baseada na intercalação de uma amostra líquida dentro de um fluxo por onde passa o líquido transportador. A

amostra injetada forma uma zona que é então transportada até um detector, o qual continuamente grava a absorvância, potencial de eletrodo, ou outros parâmetros físicos.

O sistema de injeção em fluxo consiste de uma bomba, a qual é usada para pulsionar o transportador através de um fino tubo (Tygon), um injetor pelo meio do qual um volume bem definido de solução de amostra é introduzido dentro de um fluxo transportador de uma maneira bem reproduzível e um reator no qual a amostra interage homogêneaemente com os componentes do transportador (Fig. 06), formando espécies químicas sensíveis a um detector, permitindo o registro contínuo de um sinal analítico. A detecção é uma forma de pico onde a altura é proporcional à concentração do analito.

A diferença básica entre análise em fluxo segmentado e análise por injeção em fluxo é a ausência das bolhas de ar, a que concede algumas importantes vantagens a medidas realizadas em sistemas de análise por injeção em fluxo dentre essas: maior frequência analítica e ganho no tempo de resposta, o volume de amostra pode ser de 1 a 200  $\mu\text{L}$ , o que requer não mais do que meio mL de reagente por amostra. Assim sendo isto torna o FIA uma estratégia micro-química automatizada, capaz de ter uma frequência de amostragem de aproximadamente 100 determinações/h, com um mínimo consumo de reagente (Ruzicka e Hansen, 1981).



**Figura 07. Diagrama de um Sistema FIA:** B- bomba peristáltica; I – injetor; R – reator; D - detector; w – resíduo.

### **2.7.1. Sistema FIA de linha única.**

O sistema FIA simples consiste de um único tubo através do qual o fluido transportador é bombeado em direção ao detector. Dependendo do volume de amostra injetada, do comprimento do tubo e a geometria do sistema pode-se obter um grau de dispersão alto, médio ou limitado da amostra.

Uma grande dispersão pode ser obtida por meio de uma câmara de mistura, a qual é usada em titulações em sistemas de análises químicas por injeção em fluxo. A dispersão limitada tem sido usada para medidas de pH, onde a composição original da solução da amostra deve ser analisada.

Os sistemas com dispersão média são os mais freqüentemente usados, assim eles são capazes de acomodar um grande número de processos nos quais soluções de reagentes e amostras são misturadas para formar produtos coloridos, fluorescentes, eletroativos, ou outros, os quais são, então, sensíveis a um detector. Exemplo é a determinação de cloretos, onde a amostra é injetada diretamente para dentro do reagente transportador.

Um dos grandes problemas do sistema em linha única está relacionado com a diferença do índice de refração entre as soluções, a interface entre os fluidos de índices de refração diferentes pode atuar como um espelho onde a luz emitida se dispersa, proporcionando ruídos no espectro, a este fenômeno se dá o nome de efeito Schilieren.

### **2.7.2. Sistema FIA de duas ou mais linhas**

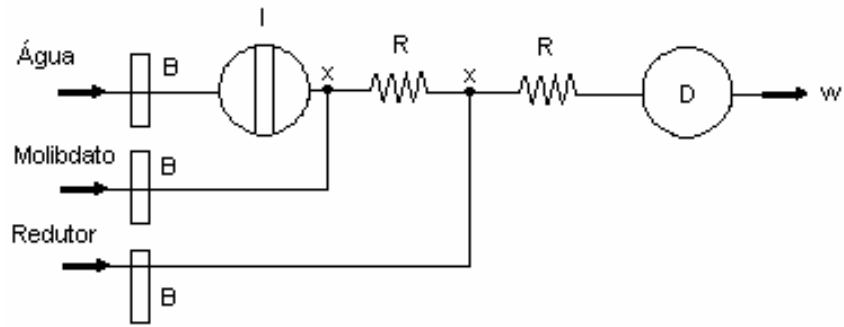
Freqüentemente um método analítico requer a adição de dois ou mais reagentes, os quais podem ser pré-misturados antes do uso ou adicionados seqüencialmente. Portanto, se somente o sistema de linha única pode ser empregado, a extensão prática do sistema FIA pode ser limitada. Isto logo se tornou aparente que a adição de alguns reagentes em seqüência fosse possível, e

a teoria da dispersão confirmou que para realizar as análises sucessivamente, a amostra e o reagente não têm que ser completamente misturados.

Bergamin et al. (1980) propuseram o sistema de análise química por injeção em fluxo com confluência; as amostras são intercaladas na solução transportadora inerte e os reagentes são adicionados por confluência ao fluxo.

Pré-misturas de reagentes imediatamente antes da injeção da amostra é uma técnica muito usual em casos onde uma mistura de reagente pode degenerar-se durante o armazenamento. Um exemplo é a determinação de cálcio por meio de o-cresolfetaleína, baseado na formação de um complexo de cálcio púrpura o qual absorve fortemente a luz em 580 nm. A reação é conduzida a pH 11,0 em uma solução contendo 8-hidroxiquinolina, a qual mascara o magnésio. Para esse propósito dois reagentes são usados, o reagente cromogênico e o reagente básico, os quais não são estáveis, quando misturados. Assim as duas soluções têm que ser bombeadas separadamente e combinadas em um reator onde a temperatura do transportador combinado é também ajustada; então a solução de cálcio é injetada e o complexo o-cresolfetaleína de cálcio é formado durante a passagem por um segundo reator e, conseqüentemente, medido o sinal analítico no detector (Ruzicka & Hansen, 1981).

No sistema de confluência de Jansen et al. (1983 *apud* Ruzicka & Hansen, 1981) o fosfato foi determinado pelo método do azul de heteropolymolibdênio. Depois da injeção da amostra a qual foi intercalada em um transportador inerte (água), um complexo amarelo é formado com heptamolibdato de amônio em meio ácido. A redução acontece com um segundo reagente (ácido ascórbico) onde o complexo de azul de molibdênio é formado (Figura 07).



**Figura 08. Sistema FIA com confluência:** B – bomba peristáltica, I – injetor comutador, x ponto de confluência, R – reator; D – detector, w – resíduo.



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Desenvolver métodos analíticos para determinação de corantes têxteis e propor um método para o tratamento dos efluentes de indústrias de tingimento.

#### 3.2. Objetivos Específicos

**Parte I:** Desenvolver um método espectrofotométrico para determinação do corante Azul Procion HEGN em efluentes têxteis, envolvendo análises químicas por injeção em fluxo e o efeito de agregação de corantes.

**Parte II:** Desenvolver um método analítico para a determinação simultânea de três corantes têxteis reativos (Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER) em amostras de misturas ternárias e binárias do banho de tingimento da indústria têxtil, a partir da espectrofotometria derivativa, estimando a eficiência do processo de tingimento.

**Parte III:** Realizar estudos de extração de corantes em diferentes fases sólidas.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

**4.1. Parte I:** *Desenvolvimento de um método espectrofotométrico para determinação do corante Azul Procion HEGN em efluentes têxteis, envolvendo análises químicas por injeção em fluxo e o efeito de agregação de corantes.*

### 4.1.1. Corantes

Os corantes estudados foram fornecidos pela indústria de tingimento MR malharia, Maringá-PR. Os corantes são: Azul Procion HEGN, Azul Brilhante Remazol R, Preto Remazol B, Marinho Procion HER e Azul Remazol BB, os quais são classificados como reativos e utilizados para o tingimento de tecidos de algodão.

As soluções padrão de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de cada corante foram preparadas a partir da massa seca de 0,100 g de cada corante dissolvido em água desionizada, sendo o volume completado para 100 mL. As soluções trabalho foram preparadas a partir da diluição adequadas das soluções padrão.

### 4.1.2. Influência do pH

Para determinar a influência do pH na absorvidade molar do corante HEGN, soluções aquosas de mesma concentração de corante ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas e ajustadas a valores de pH entre 2,0-9,0, em meio tamponado. Os espectros de absorvância feitos entre 350 e 1000 nm, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Cary 50 (Varian) usando uma cubeta com 1 cm de caminho ótico.

### **4.1.3. Estudo dos Interferentes**

Para analisar as interferências espectrais, espectros de absorvância foram obtidos para soluções ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) dos corantes Azul Procion HEGN, Azul Brillhante Remazol, Preto Remazol B, Azul Remazol BB e Marinho Procion HER ajustadas a pH 3,0 com ácido cítrico e a pH 6,0 com o tampão fosfato.

Para analisar a interferência do corante Preto Remazol B no sinal do corante HEGN, em balões de 25 mL foram preparadas soluções contendo os corantes Preto Remazol na concentração de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ , HEGN em concentrações crescentes de  $1,0$ - $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $2,0 \text{ ml}$  de ácido cítrico ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 3,0$ ) usado como agente tamponante. Espectros de absorvância foram obtidos entre  $350$  e  $1000 \text{ nm}$ .

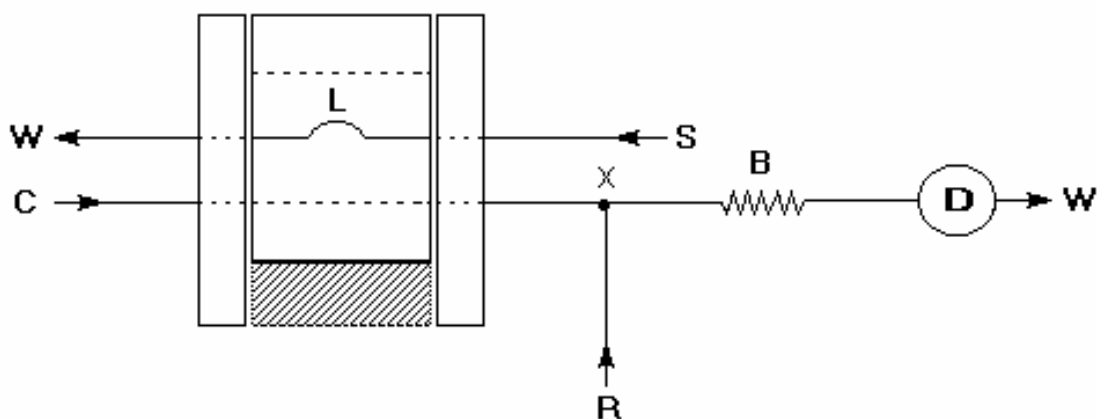
### **4.1.4. Diagrama de Fluxo**

Os valores de absorvância para a determinação do corante azul procion HEGN foram medidos a partir de um sistema de análises químicas por injeção em fluxo contendo uma bomba peristáltica Millikan com tubo de bombeamento de Tygon, um espectrofotômetro Femto 600 Plus, com uma célula de fluxo tubular (caminho óptico  $10 \text{ mm}$ , volume interno de  $100 \mu\text{L}$ ), injetor comutador operado manualmente (Camargo et al., 1998) e um programa de aquisição de dados. O sistema foi construído com tubos de polietileno de  $0,8 \text{ mm}$  de diâmetro, conectores de formato T e acessórios.

O sistema FIA (Fig. 08) foi usado para investigar a influência dos principais parâmetros envolvidos: vazão da solução transportadora e do reagente e o volume da amostra. A amostra é aspirada para preencher a alça de amostragem (L) no injetor comutador, sendo posteriormente injetada em fluxo transportador de água (C). Durante o transporte da amostra pelo percurso analítico, a solução tampão (citrato) é adicionada no ponto de confluência x e a mistura é homogeneizada no reator B. O agregado formado é monitorado em D

( $\lambda$ ) e posteriormente descartado (W). Os dados são registrados como um pico, cuja altura é proporcional à concentração de corante contido na solução injetada.

As influências das razões de vazão e volume da amostra foram estudadas pela variação da rotação da bomba e o tamanho do comprimento da alça de amostragem, respectivamente.



**Figura 09. Diagrama de fluxo.** S – amostra a  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; R – solução tampão de citrato a  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ ; C - transportador de amostra (água) a  $2,8 \text{ mL min}^{-1}$ ; L - alça de amostragem de 25 cm ( $125 \text{ } \mu\text{L}$ ); B – reator enrolado de 50 cm; D – espectrofotômetro a  $776 \text{ nm}$ ; x – ponto de confluência; W – resíduo. A área retangular é o injetor-comutador e a área tracejada corresponde à posição futura do injetor.

#### 4.1.5. Seleção dos Parâmetros Experimentais

Para a determinação da concentração ideal da solução tampão no sistema FIA, foram preparadas soluções de ácido cítrico monohidratado nas concentrações de  $5,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,0 \cdot 10^{-2}$ ; 0,1;  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  a  $\text{pH} = 3,0$ . Os sinais analíticos de uma solução do corante HEGN  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  a  $\text{pH} 8,91$  foram obtidos variando-se as concentrações do agente tamponante. A solução trabalho do corante foi preparada em valor de  $\text{pH}$  básico, porque as amostras dos efluentes apresentam valores de  $\text{pH}$  entre 8,0 e 9,0.

Para o estudo do efeito da força iônica foram feitas leituras de soluções contendo o corante HEGN na concentração de  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  com adições crescentes de NaCl nas concentrações de  $0,0$ ;  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $4,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $6,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $8,0 \cdot 10^{-3}$  e  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### **4.1.6. Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)**

O LD foi estimado a partir de dez leituras obtidas no sistema FIA de um padrão do corante HEGN ( $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). O valor do LD foi estimado multiplicando-se por três o desvio padrão dos sinais da solução padrão e calculando-se a concentração correspondente.

O LQ é definido como o valor no qual a precisão da medida é satisfatória para análises quantitativas. Ele foi encontrado multiplicando-se por 10 vezes o desvio padrão dos sinais obtidos da solução padrão e conseqüentemente calculando-se a concentração correspondente (Nevado et al., 1999).

#### **4.1.7. Procedimento para coleta e preparação das amostras *in naturas*.**

As amostras foram coletadas da saída do tratamento de efluente de uma malharia situada na região de Maringá-PR. As mesmas foram filtradas a vácuo através de membrana de acetato de celulose (Millipore, tamanho de poro de  $0,45 \mu\text{m}$ ), coletadas em um frasco de vidro previamente limpo, transferidas para frascos de polietileno e armazenadas em refrigerador.

**4.2. PARTE II:** *Desenvolvimento de um método analítico para a determinação simultânea de três corantes têxteis reativos (Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER) em amostras de misturas ternárias e binárias do banho de tingimento da indústria têxtil, a partir da espectrofotometria derivativa, estimando a eficiência do processo de tingimento.*

#### **4.2.1. Corantes e soluções**

A partir da massa seca dos corantes fornecidos pela indústria têxtil em estudo, foram preparadas soluções estoque de 10.000 mg L<sup>-1</sup> dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER. As soluções padrão foram preparadas através de diluições adequadas da solução estoque com água deionizada.

Para reproduzir adequadamente as soluções de tingimento do processo industrial e evitar possíveis interferências, soluções de 10 % (v/v) de reagentes utilizados no processo de tingimento como, Ateblanc B-SS, Tebolan Buff e Transferin GWN, fornecidos pela indústria, foram preparadas com água destilada. Estes reagentes possuem as funções de desincrustante e inibidor de depósitos de silicatos, cálcio, magnésio e ferro; antiqbradura estável em alta temperatura; igualizante e dispersante universal. Para cada solução de 100 mL do padrão preparado foram adicionados 1,0; 1,5 e 2,0 ml das soluções de 10% (v/v) de Ateblanc B-SS, Tebolan Buff e Transferin GWN, respectivamente. Sais de carbonato de sódio e cloreto de sódio também foram utilizados na preparação de soluções padrão de corantes.

#### **4.2.2. Equipamentos**

Banho termostatizado com rotação de 360° (Tubo Test) e tubos PVC de 20 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro com tampas rosquiáveis foram

utilizados no experimento. Os espectros de absorvância foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 50 da marca Varian usando uma cubeta com 1 cm de caminho óptico. Os espectros foram gravados de 350 até 1000 nm com  $\Delta\lambda = 1; 2; 4, 6, 8, 10$  nm para avaliar o melhor sinal derivativo obtido.

#### **4.2.3. Influência do pH**

Para determinar a influência do pH sobre os espectros dos corantes HE-4R; HE-7B e HER, soluções aquosas de mesma concentração ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas e ajustadas a valores de pH entre 2,0-12,0, em meio tamponado. Os espectros de absorvância foram obtidos entre 350 e 1000 nm.

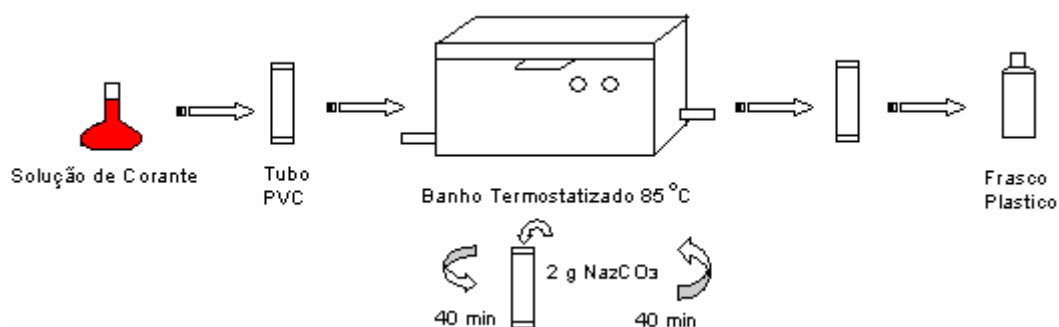
#### **4.2.4. Efeito de aquecimento**

Para o estudo do efeito de aquecimento, soluções padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  dos corantes foram preparadas a partir de 10 mL da solução estoque ( $10.000 \text{ mg L}^{-1}$ ), 1,0 mL de Ateblanc B-SS, 1,5 mL de Tebolan Buff e 2,0 mL de Transferin GWN nas concentrações de 10 % (v/v), em seguida diluídas para 100 mL em balões volumétricos. Estas soluções, por sua vez, foram transferidas para tubos de PVC, devidamente fechados, e levados para o Tubo Test à temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$  durante 80 min (Fig. 09). Após o resfriamento em banho gelado, as soluções foram transferidas para recipientes plásticos, diluídas para concentrações de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  e as determinações dos espectros feitas no espectrofotômetro entre 350 a 1000 nm.

A Fig. 10 demonstra o procedimento que foi realizado para analisar o efeito da temperatura em meio básico. As soluções trabalho foram preparadas como descrito anteriormente e adições de carbonato de sódio na concentração de  $20 \text{ g L}^{-1}$  nos tubos de PVC foram feitas após 40 min de aquecimento a  $85^{\circ}\text{C}$ , em seguida retornaram-se os mesmos para o banho por mais 40 min e resfriados.



**Figura 10. Esquema do procedimento experimental para análise do efeito de aquecimento.**



**Figura 11. Esquema do procedimento experimental para análise do efeito de aquecimento em meio básico.**

#### 4.2.5 Efeito da força iônica

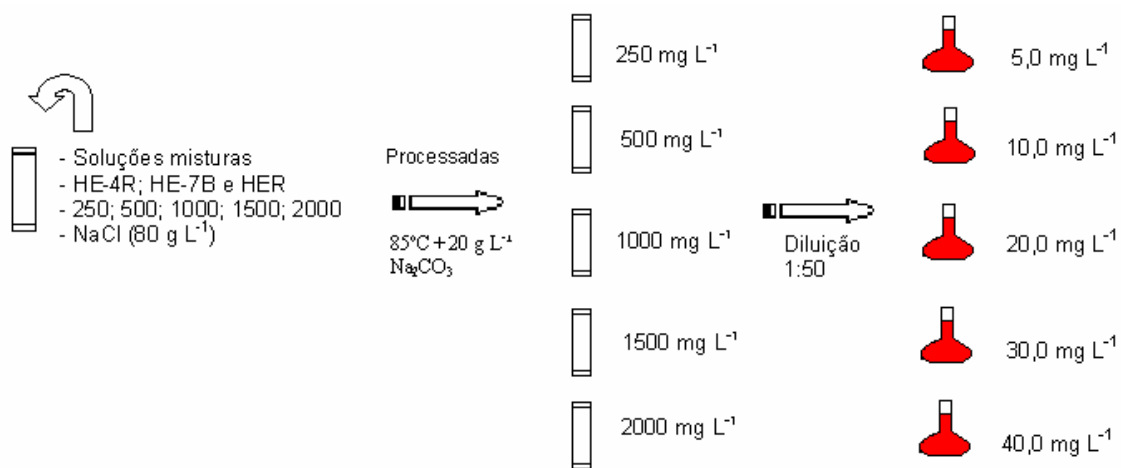
Soluções padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> dos corantes com quantidades crescentes de NaCl nas concentrações de 0,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0 g L<sup>-1</sup> foram preparadas. A massa seca de NaCl pesada foi transferida para béqueres de vidro de 100 mL, onde foi solubilizada (sob agitação magnética) com 10 mL da solução de 10.000 mg L<sup>-1</sup> do corante mais água destilada e 1,0; 1,5 e 2,0 mL das



soluções reagentes (10% v/v) de Tebolan Buff, Ateblanc B-SS e Transferin GWN, respectivamente. Em seqüência a solução foi transferida para balões volumétricos tendo o seu volume completado para 100 mL. Estas soluções foram submetidas a aquecimento e nas mesmas foi adicionado o carbonato de sódio (20 g L<sup>-1</sup>) como descrito no procedimento anterior 4.2.4. Alíquotas dessas soluções foram diluídas com água destilada até atingirem a concentração de 40 mg L<sup>-1</sup> e os espectros de 350 a 1000 nm foram obtidos e gravados.

#### **4.2.6. Método espectrofotométrico derivativo**

As soluções trabalho foram preparadas a partir de alíquotas das soluções padrão as quais passaram pelo processo de aquecimento com a adição de NaCl (80 g L<sup>-1</sup>) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20 g L<sup>-1</sup>). A diluição foi na razão de 1:50 a partir de soluções mistura dos corantes HE-4R, HE-7B e HER nas concentrações de 250; 500; 1000; 1500; 2000 mg L<sup>-1</sup>, obtendo-se desta forma soluções padrão de 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 40,0 mg L<sup>-1</sup> de corantes e 1,6 g L<sup>-1</sup> de NaCl (esquema do procedimento representado na Fig. 11). Os espectros de absorção foram obtidos na faixa entre 350 e 1000 nm ( $\Delta\lambda = 1\text{nm}$  e velocidade de varredura de 400 nm s<sup>-1</sup>) utilizando como branco a água destilada. Os espectros da primeira derivada foram obtidos a partir do programa Origin e aplicando sobre 10 pontos experimentais a função “smoothing”. As amplitudes a partir do eixo zero foram medidas a 395,0; 603,96 e 659,06 nm para o corante HE-4R, HE-7B e HER, respectivamente.



**Figura 12. Esquema do procedimento experimental para preparação das soluções trabalho.**

#### 4.2.7. Limite de Detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

O LD foi estimado a partir de dez leituras obtidas da amplitude do espectro da derivada de ordem um de cada corante. O valor do LD foi estimado multiplicando-se por três o desvio padrão dos sinais da solução padrão e calculando-se a concentração correspondente. O LQ foi calculado multiplicando-se por 10 vezes o desvio padrão dos sinais obtidos da solução padrão (Nevado et al., 1999).

#### 4.2.8. Procedimento para amostras reais “*in naturas*”

As amostras de misturas binárias e ternárias contendo os corantes HE-4R, HE-7B e/ou HER foram coletadas no banho de tingimento de equipamentos de uma tinturaria. A coleta foi feita em certo intervalo de tempo do processo industrial, mais especificamente após a etapa do tingimento e antes da lavagem do tecido já tingido.

### **4.2.9 Estimativa da eficiência do processo industrial**

Para a determinação da estimativa da eficiência do processo industrial, os valores da concentração de corante das amostras diluídas foram recalculados para a correção da diluição e comparados com a concentração de corante adicionado no equipamento. Os dados de quantidade em massa de corante, do NaCl, carbonato de sódio e volume de água foram fornecidos pela indústria a partir do programa de tingimento do equipamento.

## **4.3 PARTE III: Estudos de extração de corantes em diferentes fases sólidas.**

### **4.3.1 Corantes e soluções**

Soluções padrão de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  dos corantes Blue Remazol RN, Vermelho Procion HE-7B e Amarelo Procion HE-4R foram preparadas a partir  $0,100 \text{ g}$  da massa seca dissolvidos em água deionizada, sendo o volume completado para  $100 \text{ mL}$ .

### **4.3.2. Influência do pH**

Para determinar a influência do pH na absorvidade molar e adsorção dos corantes amarelo procion HE-4R; vermelho procion HE-7B e azul remazol RN, soluções aquosas de concentração  $70,0$ ;  $50,0$  e  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$  de cada corante foram preparadas a partir das soluções padrão e ajustadas a valores de pH entre  $1,0$  e  $13,0$ , em meio tamponante. Os espectros de absorvância foram obtidos entre  $350$  e  $700 \text{ nm}$ .

### **4.3.3 Resina de troca aniônica**

A resina de troca aniônica Dowex 2X8 da marca Sigma com 20-50 mesh foi usada como material adsorvente. A resina foi macerada em gral de porcelana e a granulometria foi obtida entre 150 e 250  $\mu\text{m}$  e menores que 150  $\mu\text{m}$  a partir de peneiras e agitação mecânica. Alíquotas da resina com tamanho de partículas entre 150 e 250  $\mu\text{m}$  foram lavadas várias vezes com água destilada. A lavagem foi feita a partir da agitação magnética do material com água destilada, período de decantação e descarte do sobrenadante. Após a lavagem, a resina foi levada à estufa a temperatura de 45 °C durante 24 h.

### **4.3.4 Estudos cinéticos – Sephadex**

Adsorções dos corantes HE-4R, HE-7B e RN foram realizadas sobre cinco tipos de géis de filtração (Sephadex): G-10, G15, G-25, G-75 e LH-60. Alíquotas de 100 mg dos géis foram pesados em béqueres de 25 mL e adicionado 10 ml da solução do corante. A solução foi submetida à agitação magnética por 5 min, em seguida o sobrenadante foi centrifugado e a leitura de absorvância foi feita no espectrofotômetro UV/vis Cary. Após cada leitura, a solução era retornada quantitativamente ao béquer e novamente agitada por 5 min. Esse procedimento foi realizado durante um intervalo de tempo de 1 h de agitação e o gráfico de sinal de absorvância versus o tempo foi construído.

### **4.3.5 Estudos cinéticos - Dowex**

Os experimentos de adsorção foram conduzidos à temperatura ambiente e sob agitação magnética. A massa de 20 mg da resina com tamanho de partículas entre 150 e 250  $\mu\text{m}$  foi pesada em balança analítica e transferida para béqueres de 25 mL, em seguida com auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da solução

trabalho de corante era adicionado ao béquer e levado para agitação magnética. Após cada período de agitação, a solução era mantida em repouso por 30 s para que o material adsorvente decantasse. As varreduras espectrais eram feitas a partir da introdução, na solução, de uma sonda de fibra ótica acoplada ao um espectrofotômetro Cary 50 (Varian). Após cada análise, a solução era deixada novamente sob agitação e para realização da próxima leitura de absorvância.

#### **4.3.6. Retenção dos corantes na resina**

Para determinar a quantidade de retenção dos corantes na resina foram preparadas soluções padrão dos corantes Azul Remazol RN (50; 60; 70; 80; 90; 110; 130; 150 170 mg L<sup>-1</sup>), Amarelo Procion HE-4R (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 mg L<sup>-1</sup>) e Vermelho Procion HE-7B (8; 12 16; 20; 25; 30; 35; 40; 50 mg L<sup>-1</sup>) todos em pH 03. Em béqueres de vidro de 25 mL foi adicionado 20 mg (partículas entre 150 e 250 µm) da resina Dowex 2X8 e 20 mL da solução padrão do corante. Durante 20 min a solução era submetida à agitação magnética e em seguida deixada em repouso por 10 min, para que posteriormente fossem feitas varreduras no espectrofotômetro.

#### **4.3.7. Estudo da força iônica para adsorção do corante RN**

Foram preparadas soluções do corante Azul Remazol RN (10; 20; 30; 40; 50 e 60 mg L<sup>-1</sup>) as quais continham NaCl nas concentrações de 0; 0,025; 0,10; 0,20 e 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Para avaliação da adsorção foram pipetados 10 ml da solução do corante que foram submetidos à agitação magnética com 150 mg da resina por um intervalo de tempo de 30 s. Após 20 s de repouso eram feitas a leituras de absorvâncias.

#### 4.3.8. Determinação do $pK_a$ dos corantes

Os valores de  $pK_a$  dos corantes foram determinados através de estudos potenciométricos utilizando funções lineares para o tratamento dos dados de titulação (Aleixo et al., 1992).

#### 4.3.9. Processo de filtração

Um sistema de filtração com resina Dowex foi montado para análises de amostras de efluentes têxteis. O sistema é constituído de uma bomba peristáltica Millikan com tubo de bombeamento de Tygon, tubo de vidro de 2,5 cm de comprimento por 3,0 mm de diâmetro, resina Dowex e algodão. As amostras de efluentes foram aspiradas para passar pelo tubo de vidro preenchido por resina Dowex 2X8 com tamanho de partículas entre 250 e 400  $\mu\text{m}$ . As extremidades do tubo de vidro foram fechadas com pedaços de algodão para impedir a saída da resina. Para avaliar a eficiência da filtração, as amostras foram filtradas com fluxo de 4,2  $\text{mL min}^{-1}$  e a cada 3 min coletadas alíquotas do efluente filtrado.

#### 4.3.10. Procedimento de amostras reais e “*in natura*”

As amostras foram coletadas da saída do tratamento de efluente de uma malharia situada na região de Maringá-PR. As mesmas foram filtradas a vácuo através de membrana de acetato de celulose (Millipore, tamanho de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ), coletadas em um frasco de vidro previamente limpo, transferidas para frascos de polietileno e armazenadas em refrigerador.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

**5.1 Parte I:** *Desenvolvimento de um método espectrofotométrico para determinação do corante Azul Procion HEGN em efluentes têxteis, envolvendo análises químicas por injeção em fluxo e o efeito de agregação de corantes.*

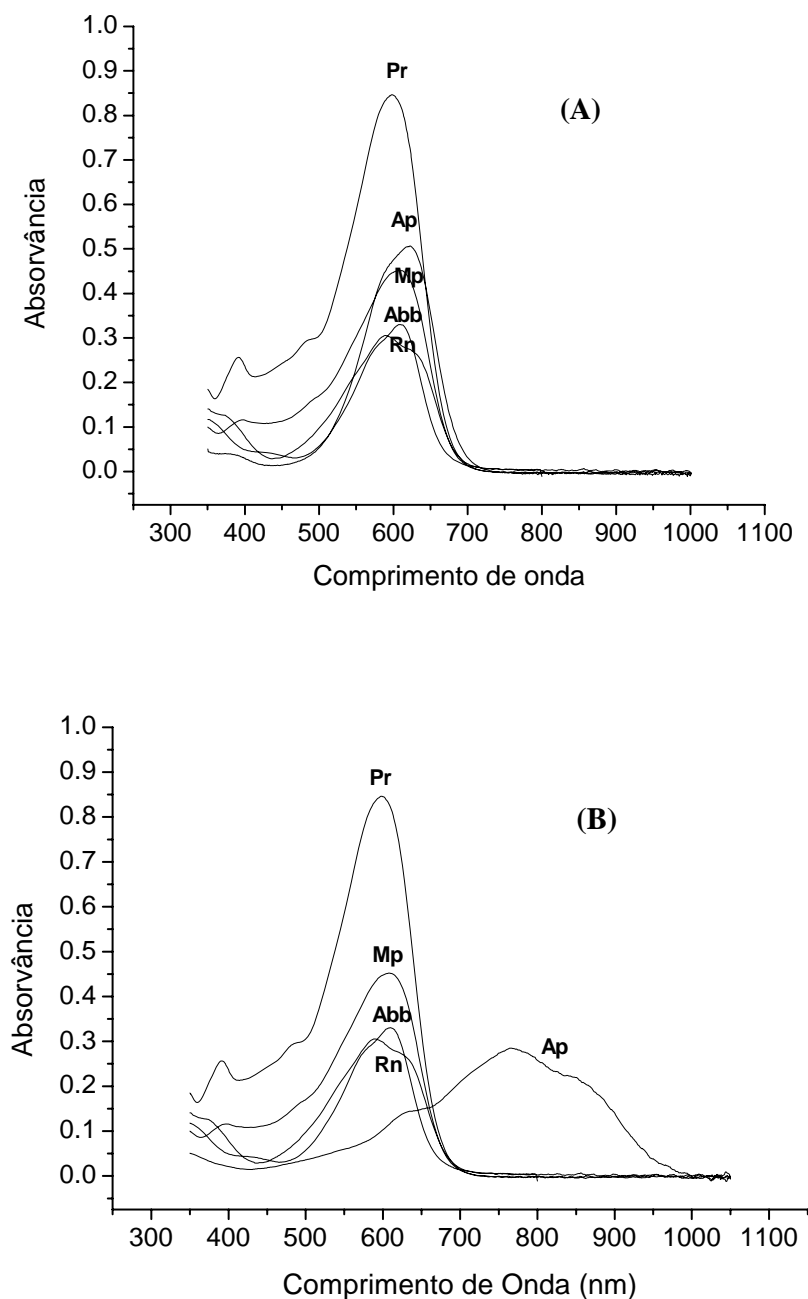
É possível observar que os espectros dos corantes têxteis Azul Brillante Remazol R, Preto Remazol B, Marinho Procion HER, Azul Remazol BB e Azul Procion HEGN em pH 6,0 apresentam uma banda em comum em torno de 600 nm (Fig. 12A), o que demonstra que não é possível conduzir a determinação seletiva do HEGN devido às interferências espectrais dos outros corantes. No entanto, em meio ácido observou-se o efeito de agregação para o corante Azul Procion HEGN que promove um deslocamento do comprimento de onda de absorção máxima de 620 nm para 776 nm (Fig. 12B). Desta forma, tornou-se possível a sua quantificação por medidas de sinais de absorvância em 776 nm, desde que os outros corantes, que poderiam interferir na análise química, não apresentassem o mesmo efeito de agregação em pH 3,0.

O melhor valor de pH para a agregação do HEGN foi avaliado utilizando o sistema de análises químicas por injeção em fluxo, sendo observado que o pico do agregado surge somente em valores de pH abaixo de 6,0 (Fig. 13), aumentando a partir deste valor com a concentração hidrogeniônica. Provavelmente, para valores de pH entre 2,0 e 5,0 a carga global da molécula é neutra e as forças de repulsão são mínimas, assim o efeito de agregação é observado.

O valor de absorvância máxima foi observado em pH 2,0 (Fig. 13), contudo foi selecionado como ótimo o pH 3,0, pois este apresentou o sinal absorvância em um  $\lambda_{\max}$  mais deslocado do que em pH 2,0.

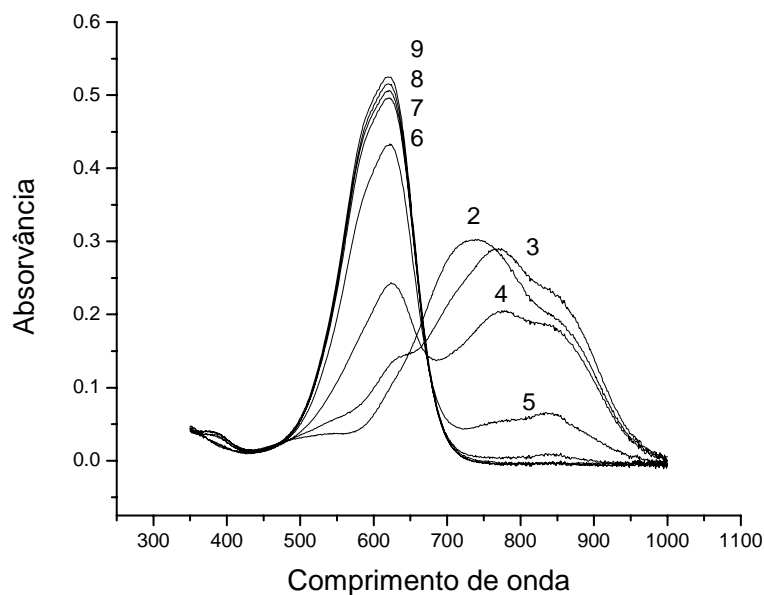
Após a seleção da melhor condição de pH, foram feitos estudos para se verificar qual a concentração ótima da solução tampão citrato capaz de manter o pH em 3,0. Assim, a concentração do tampão citrato foi variada de  $5 \cdot 10^{-3}$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , sendo observado que para concentrações da solução tampão superiores a

0,1 mol L<sup>-1</sup> associada a vazão de 1,2 mL min<sup>-1</sup>, o sinal analítico era constante (Fig. 14). Desta forma, a concentração da solução tampão citrato de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi mantida nos experimentos subsequentes.

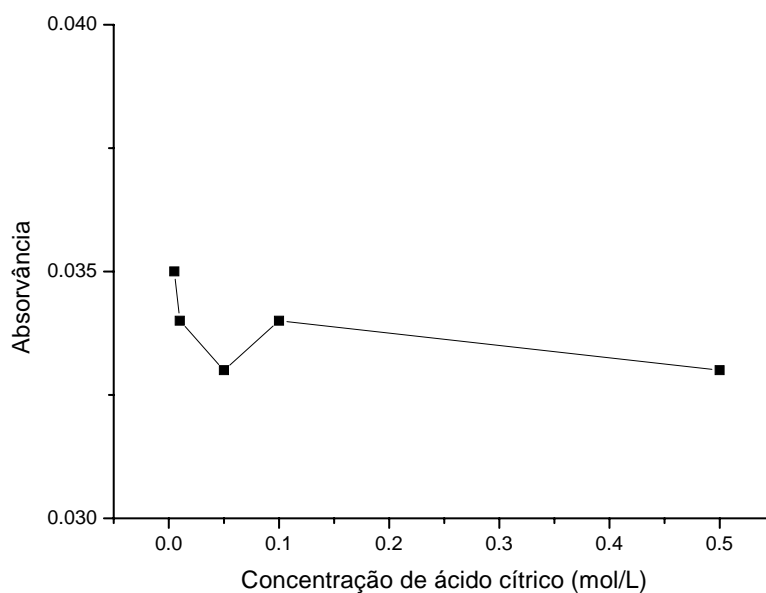


**Figura: 13: Espectro dos corantes (Azul Remazol – Rn; Preto Remazol – Pr; Marinho Procion – Mp; Azul BBB – Abb; Azul Procion HEGN – Ap). Soluções com concentrações de 30 mg L<sup>-1</sup> em pH 6,0 (A) e em pH 3,0 (B).**





**Figura 14. Efeito do pH na agregação do corante HEGN.** Espectro da solução de 30 mg L<sup>-1</sup> de HEGN a diferentes pHs (o número de cada espectro corresponde ao valor de pH).



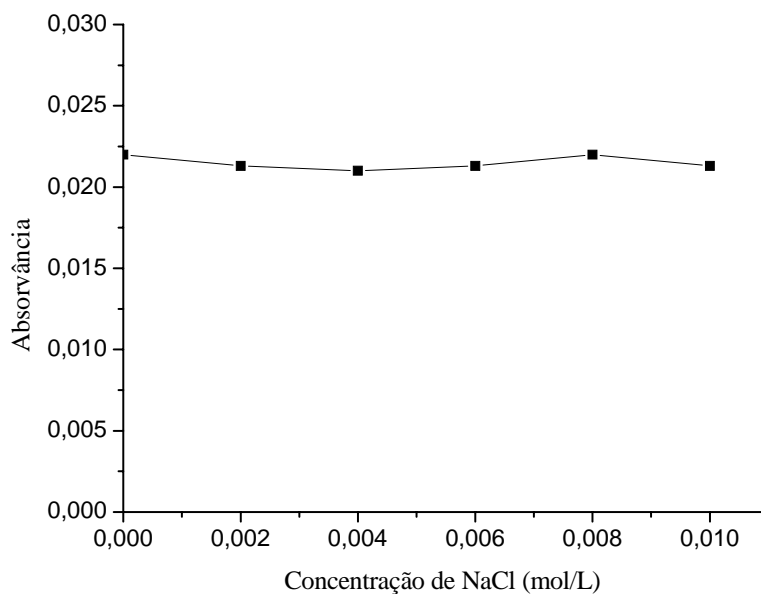
**Figura 15. Efeito da concentração do tampão citrato no sinal analítico obtido para o HEGN.** Concentração de 3,0 mg L<sup>-1</sup>, em pH 8,91.

O sistema de análise química por injeção em fluxo foi projetado para se obter a melhor relação entre a frequência analítica e sensibilidade. A vazão da solução tampão foi fixada em  $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ , observando-se que quando a vazão da solução transportadora era de  $2,8 \text{ mL min}^{-1}$  um bom sinal analítico era obtido. A razão entre a vazão da solução transportadora e da solução tampão de 2,3 permitiu que fosse obtida diluição adequada da solução tampão e ao mesmo tempo uma boa homogeneização entre soluções.

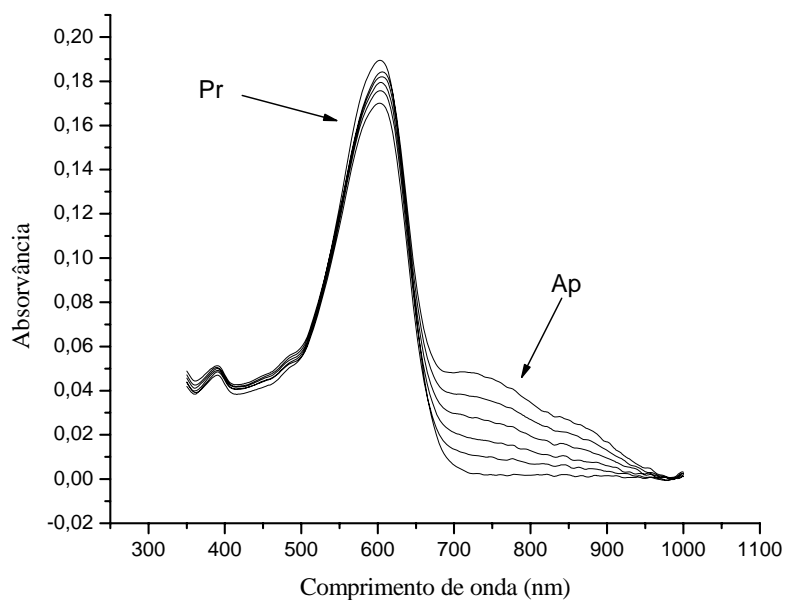
O volume de amostra selecionado foi de  $125 \mu\text{L}$  que corresponde à metade do comprimento do reator B, o que ajuda na homogeneização entre a amostra e a solução tampão, sem que haja uma dispersão excessiva. Dentro dessas condições, a frequência analítica obtida foi satisfatória (80 medidas por hora).

O efeito salino no sinal analítico foi avaliado principalmente porque grandes quantidades de NaCl são adicionadas durante o processo de tingimento de tecidos na indústria têxtil. Desta forma, o efluente pode apresentar uma grande variação na concentração deste sal. A adição de concentrações entre  $0,002$  e  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  não causou qualquer mudança significativa no sinal analítico (Fig. 15), indicando que o efluente têxtil pode ser analisado sem controle da concentração salina nas amostras.

Experimentos foram realizados com o corante Preto Remazol B, o qual absorve no mesmo comprimento de onda do HEGN e que é também utilizado na indústria têxtil que gera o efluente em estudo. O efeito da presença do Preto Remazol nos espectros foi avaliado a partir de soluções que continham  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  do corante Preto Remazol B com adições crescentes de HEGN ( $1,0$ - $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). Espectros destas soluções (Fig. 17) demonstraram que a interferência deste corante no sinal analítico é mínima, fato comprovado pelos cálculos de recuperação que apresentaram valores superiores a 95 %, quando o sinal analítico era medido em  $776 \text{ nm}$  (pico agregado).



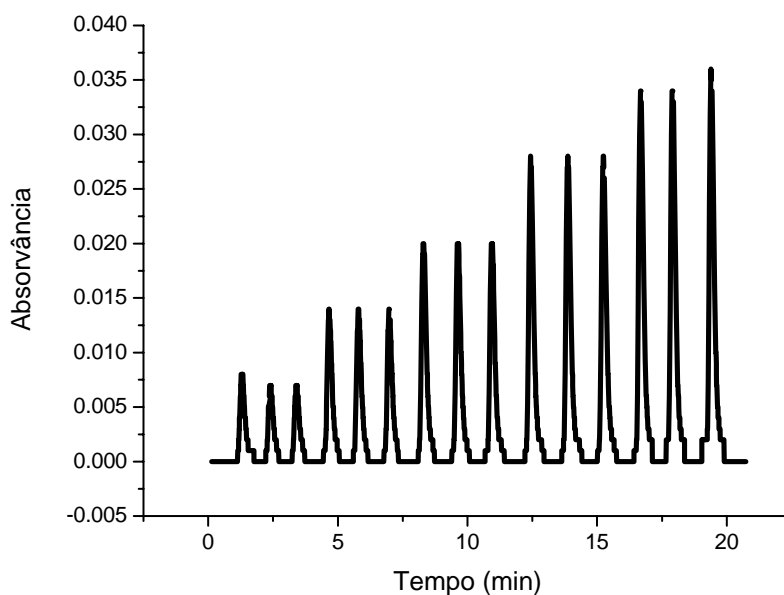
**Figura 16.** Efeito da concentração de sal (NaCl) no sinal analítico obtido para o HEGN. Concentração de  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  do corante em pH 8,91.



**Figura 17.** Efeito da interferência do corante Preto Remazol (Pr) no espectro do agregado do corante Azul Procion HEGN (Ap). Soluções misturas de concentração de  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Preto Remazol com HEGN em concentrações crescentes de  $1,0-5,0 \text{ mg L}^{-1}$  à pH 3,0.

As concentrações de corantes esperadas nos efluentes eram baixas, assim sendo, a partir da análise química por injeção em fluxo, leituras de amostras padrões do corante HEGN foram feitas entre valores de concentração de 1,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> para a determinação da curva analítica. A curva apresentou boa linearidade para esta faixa de concentração, podendo assim ser utilizada para a determinação do corante HEGN em efluentes da indústria têxtil ( $A = 7.13 \times 10^{-3} [\text{HEGN}] + 1.33 \times 10^{-4}$ ,  $R^2 = 0.9996$ ,  $n = 5$ ).

O método proposto apresentou grande estabilidade quando aplicado para a determinação de HEGN em amostras de efluentes têxteis (Fig. 18) e o sistema de análises químicas por injeção em fluxo produziu resultados precisos (desvio padrão relativo < 2 %,  $n = 3$ , entre 1,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup> HEGN) sendo observado que a linha base permaneceu constante por longos períodos de operação (5 h).



**Figura 18. Fiograma.** Os sinais analíticos foram obtidos por três injeções de 125  $\mu\text{L}$  de cada solução padrão do corante HEGN (1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0 mg L<sup>-1</sup>) em sistema de injeção em fluxo. Vazão da solução transportadora 2,8 mL min<sup>-1</sup> e da solução tampão de 1,2 mL min<sup>-1</sup>.

O sistema de análises químicas por injeção em fluxo proposto foi capaz de realizar 80 medidas por hora, consumindo 20 mg de ácido cítrico e 125  $\mu\text{L}$  de amostra por determinação. Foram obtidas percentagens de recuperação na faixa de 95 e 105 % para as amostras dos efluentes (Tabela 2). O limite de detecção foi estimado como  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  e deve ser enfatizado que a comparação com outros métodos analíticos não foi possível porque não há métodos alternativos na literatura para determinar o corante Azul Procion HEGN.

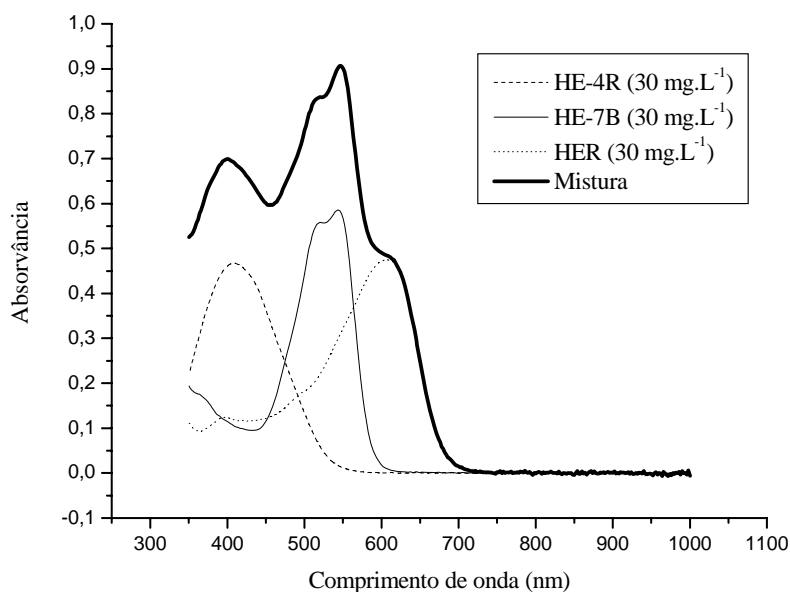
**Tabela 02.** Determinação por injeção em fluxo do corante Azul Procion HEGN em efluentes de indústrias têxteis ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Os resultados são expressos em  $\text{mg L}^{-1}$ , coeficientes de variações e em % de recuperação.

Amostra	Concentração de HEGN ( $\text{mg L}^{-1}$ )	HEGN adicionado ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
1	$0.85 \pm 0.04$	1.17	97.5
2	$0.66 \pm 0.03$	1.5	104.7
3	n.d.	1.0	97.8
4	$2.3 \pm 0.1$	2.8	96.4
5	$1.8 \pm 0.1$	2.4	97.8

n.d.- não detectado

**5.2. PARTE II:** *Desenvolvimento um método analítico para a determinação simultânea de três corantes têxteis reativos (Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER) em amostras de misturas ternárias e binárias do banho de tingimento da indústria têxtil, a partir da espectrofotometria derivativa, estimando a eficiência do processo de tingimento.*

O espectro de absorção de ordem zero das soluções aquosas dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B, Marinho Procion HER e da mistura (Fig. 19) apresentam bandas espectrais com  $\lambda_{\text{máx}}$  em 408,03; 544,03 e 608,02 nm, respectivamente. Tais características espectrais não permitem que seja conduzida a determinação espectrofotométrica direta e simultânea dos corantes devido às sobreposições.



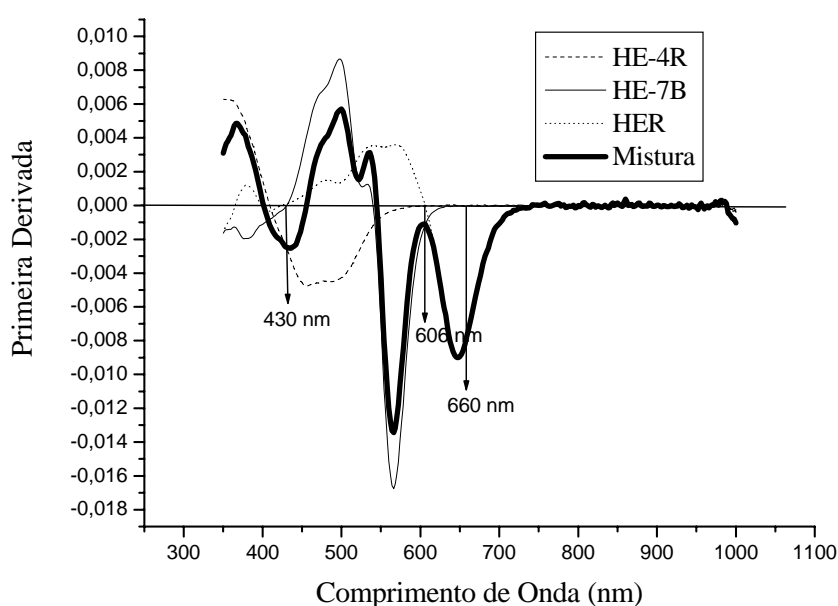
**Figura 19. Espectro de ordem zero das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER em pH 10,0.** Amarelo Procion HE-4R ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), Vermelho Procion HE-7B ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), Marinho Procion HER ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da solução mistura ( $30 \text{ mg L}^{-1}$  de cada corante).

A derivação do espectro possibilita encontrar pontos nos quais são possíveis análises quantitativas dos corantes. Testes preliminares foram realizados utilizando soluções trabalho com concentração de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  para cada corante, assim como suas soluções suas soluções misturas, objetivando selecionar a melhor ordem derivativa,  $\Delta\lambda$ , velocidade de varredura e valores da função “smoothing”.

Espectros derivativos de primeira, segunda, terceira e quarta ordem foram realizados para se determinar os pontos onde os sinais de cada corante pudessem ser medidos sem a interferência dos demais. Ou seja, comprimentos de onda onde apenas um corante apresente sinal e os demais cruzem o eixo x, possibilitando distinguir o sinal de um único corante. Dentre os diversos espectros obtidos para diferentes ordens, o espectro derivativo de primeira ordem foi o escolhido (Fig. 20), pois além de apresentar os pontos exigidos a amplitude do sinal analítico é maior para esta ordem.

Dentre as velocidades de varredura possíveis de serem selecionadas no espectrofotômetro utilizado, foi escolhido a de  $400 \text{ nm s}^{-1}$ , isto porque os espectros obtidos a esta velocidade apresentaram menos número de pontos, que ao serem aplicados em cálculos das derivadas e à função polinomial apresentaram menor intensidade de ruído. Para esta escolha, foram obtidas diversas curvas de calibração para uma mistura binária do corante HE-4R e HE-7B utilizando-se diferentes valores de  $\Delta\lambda$  ( $\Delta\lambda = 1, 2; 4; 6; 8$  e  $10 \text{ nm}$ ) na espectrofotometria derivativa. Todas as curvas analíticas assim obtidas apresentaram ótimos valores de coeficientes de correlação, sendo que para os valores de  $\Delta\lambda$  de 1, 2 e 4 nm os dados obtidos quando dispostos em uma curva analítica apresentaram os maiores valores de coeficiente angular, indicando maior sensibilidade do método nestas condições. Desta forma, os demais experimentos foram conduzidos utilizando-se 1 nm como valor ótimo para  $\Delta\lambda$ , pois nesta condição, além do método apresentar boa sensibilidade, a amplitude dos sinais dos corantes nos canais de medida de um corante específico junto ao eixo zero era a menor possível.

Foi observado que a determinação do corante HER é possível entre o intervalo de aproximadamente 650 a 700 nm (Fig. 20), região onde os corantes HE-4R e HE-7B possuem valores de absorvância iguais a zero. A 606 nm o sinal derivativo do HER passa pelo zero juntamente com o sinal do HE-4R, tornando possível a quantificação do corante HE-7B. A intersecção no zero de absorvância é observada em 430 nm para os corantes HE-7B e HER; ponto onde pode ser medida a amplitude para o HE-4R.



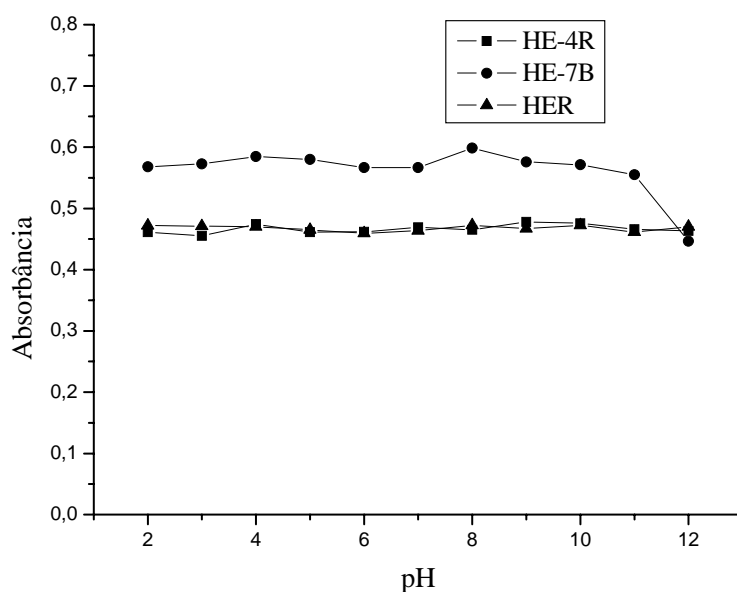
**Figura 20. Espectro da primeira derivada das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER em pH 10.** Amarelo Procion HE-4R ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), Vermelho Procion HE-7B ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ), Marinho Procion HER ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e da solução mistura ( $30 \text{ mg L}^{-1}$  de cada corante).  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ , Velocidade de Varredura  $400 \text{ nm s}^{-1}$ .

### 5.2.1. Influência do pH

A influência do pH sobre os espectros de absorvância das soluções dos corantes foi investigada individualmente. Os valores de absorvância das soluções de  $30 \text{ mg L}^{-1}$  de cada corante foram medidos no  $\lambda_{\text{máx}}$  entre valores de pH de 2,0-12,0. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que não houve mudança



no espectro para os corantes HE-4R e HER para a faixa de pH investigada; no entanto, uma mudança espectral ocorreu para o corante HE-7B quando o valor de pH é 12,0 sendo observada uma queda de absorvância para esse corante (Fig. 21). O deslocamento no espectro que promove uma conseqüente mudança nos valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  de 4,0 a 6,0 nm foram observados para os corantes HE-4R e HER entre os valores de pH da solução de 2,0 e 11,0; enquanto que para o corante HE-7B foi de 2 nm e 26 nm em pH 12,0.



**Figura 21. Influência do pH sobre os valores de absorvância das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER.** Amarelo Procion HE-4R ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ )  $\lambda = 408 \text{ nm}$ , Vermelho Procion HE-7B ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ )  $\lambda = 544 \text{ nm}$  e Marinho Procion HER ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ )  $\lambda = 608 \text{ nm}$ .

Os espectros derivativos para os três corantes entre os valores de pH 2,0-12,0 foram avaliados e os resultados mostraram que a mudança espectral do corante HE-7B a pH 12,0 não apresenta um ponto que pode ser utilizado para a determinação dos três corantes simultaneamente. Mudanças espectrais dos corantes quando da variação do pH do meio também foram constatadas em soluções do corante têxtil Azul Procion HEGN por Almeida et al. (2006) e Sikurová & Curderlíková (1997) em trabalhos utilizando corante Merocyanina 540. Almeida et al. (2006) predizem que a reação que conduz a mudança

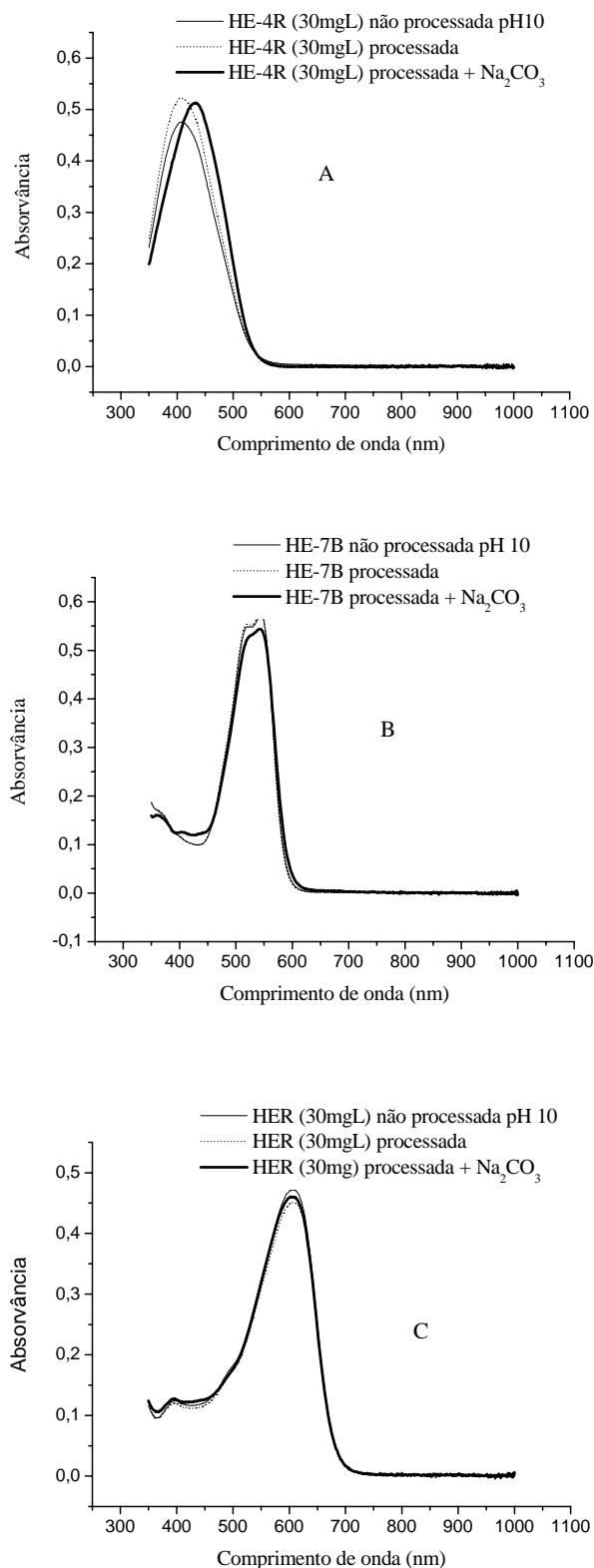
espectral é reversível enquanto que para Sikurová & Curderlíková (1997) preconizam que o processo reacional é irreversível. No caso do HE-7B, foi constatado que a reação é irreversível.

### **5.2.2. Efeito do aquecimento**

O processo de tingimento industrial possui uma etapa onde a temperatura do banho de tingimento, contento os corantes, é elevada a um determinado valor que depende da tonalidade da cor requerida. Para os corantes em estudo, os tipos de tingimento passam por um processo a temperatura de 85°C. Esta etapa ocorre em meio básico decorrente da adição de carbonato de sódio ao meio. O pH básico é requerido devido à prévia eliminação dos grupos sulfato, presentes como interferentes nos corantes reativos, gerando assim o composto vinilsulfona que reage com grupos hidroxila das fibras celulósicas (Guaratini, et al., 1999); desta forma, se torna necessário um estudo da estabilidade dos corantes em função da temperatura utilizada no processo de tingimento.

A Fig 22 mostra o efeito do aquecimento nos espectros das soluções dos corantes que não passaram pelo processo de aquecimento, que passaram pelo processo e que passaram pelo processo de aquecimento e que tiveram o meio basificado. Em 85°C o espectro de absorvância do corante HE-4R (Fig. 22A) aumenta de intensidade quando comparado com o espectro do corante não processado, tornando assim, maiores os valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . O mesmo efeito é observado para os demais corantes (Fig. 22B e 22C), os quais mantêm as mesmas formas e valores de absorvâncias.

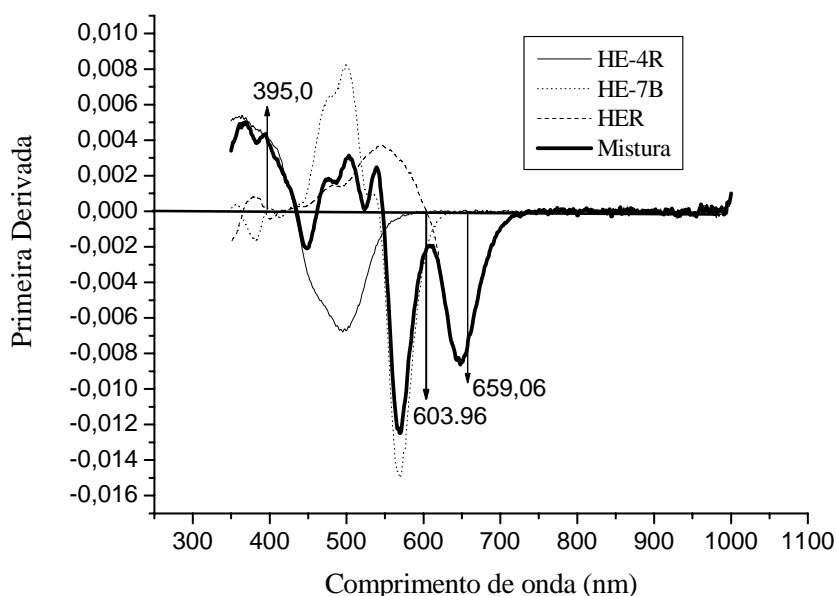
O aquecimento sob condições básicas promove um deslocamento e aumento de intensidade do espectro do corante HE-4R (Fig. 22A), já para o corante HE-7B o espectro da solução diminui de intensidade no  $\lambda_{m\acute{a}x}$  e apresenta uma modificação entre os  $\lambda$  de 400 a 450 nm. O espectro do corante HER não apresentou modificações significativas quando comparados com os espectros da solução sem aquecimento e com aquecimento em meio básico.



**Figura 22.** Espectro de ordem zero da solução do corante ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e  $\text{NaCl}$  ( $1,6 \text{ g L}^{-1}$ ) não processada; processada e processada com a adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $400 \text{ mg L}^{-1}$ ). Amarelo Procion HE-4R (A); Vermelho Procion HE-7B (B); Marinho Procion HER (C).

Os resultados obtidos mostram que para os corantes HE-4R e HE-7B sob condições de aquecimento e em meio básico, as intensidades dos sinais também variam, inclusive nos pontos de derivadas que foram anteriormente escolhidos para a determinação dos mesmos. Desta forma, foram analisados os espectros derivativos de soluções padrão processadas em meio básico.

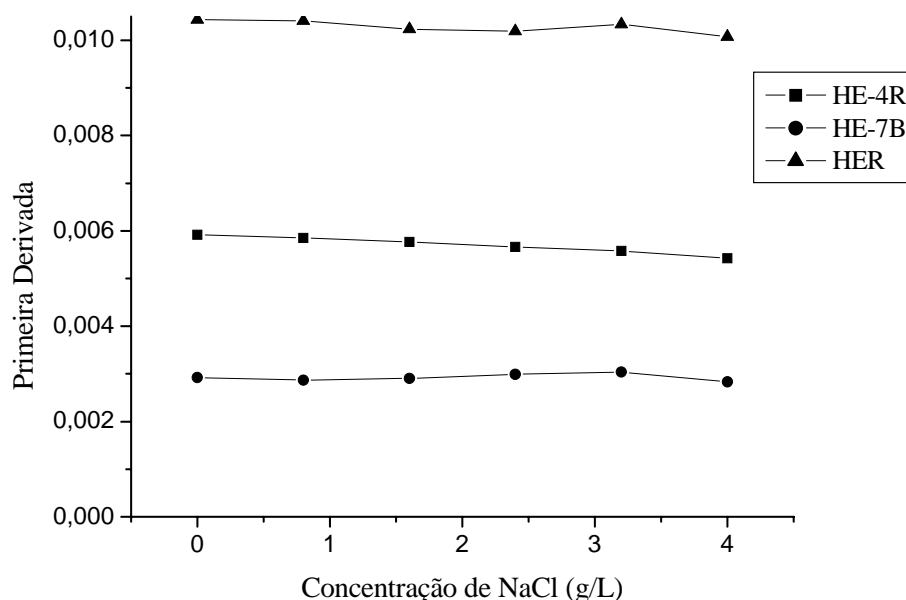
A Fig. 23 mostra os espectros derivativos dos corantes HE-4R, HE-7B, HER e da mistura para os padrões que passaram pelo processo de aquecimento em meio básico. Como esperado, as modificações espectrais foram observadas na região do sinal derivativo do corante HE-4R. Portanto, um novo ponto foi escolhido para a sua determinação (395 nm) no qual o sinal do HE-7B e HER são praticamente zero. Os pontos de determinação HE-7B e HER foram 604 e 659 nm, respectivamente.



**Figura 23.** Sinal da derivada primeira para as soluções dos corantes processadas (aquecimento 85°C) com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (20 g  $\text{L}^{-1}$ ) e  $\text{NaCl}$  (80 g  $\text{L}^{-1}$ ) com diluição de 1:50. Amarelo Procion HE-4R (30 mg  $\text{L}^{-1}$ ), Vermelho Procion HE-7B (30 mg  $\text{L}^{-1}$ ), Marinho Procion HER (30 mg  $\text{L}^{-1}$ ) e a mistura (30 mg  $\text{L}^{-1}$  de cada corante).  $\Delta\lambda = 1$  nm, Velocidade de Varredura = 400 nm  $\text{s}^{-1}$ .

### 5.2.3. Efeito da força iônica

O efeito da força iônica nos sinais dos espectros derivativos foram analisados variando-se a concentração de NaCl, que foi adicionado durante a preparação da solução padrão processada em meio básico. O NaCl é um reagente bastante utilizado durante o processo de tingimento industrial. A adição do cloreto de sódio no banho de tingimento promove um aumento na etapa de agregação das moléculas de corantes via efeito do íon comum, promovendo a fixação do mesmo sobre a fibra, consequentemente, o efeito de agregação pode influenciar no espectro eletromagnético de certos corantes reativos (Hamlin et al., 1999).



**Figura 24. Efeito da força iônica.** Sinal da primeira derivada das soluções com diluição de 1:50 dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Azul Procion HER ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) processada (aquecimento  $85^\circ\text{C}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $400 \text{ mg L}^{-1}$ ) e com adição crescente de NaCl (0,0; 0,8; 1,6; 3,2 e  $4,0 \text{ g L}^{-1}$ ) em  $\lambda$  395.07, 603.96 e  $659.08 \text{ nm}$  respectivamente.  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ , Velocidade de Varredura =  $400 \text{ nm s}^{-1}$ .

A Fig. 24 mostra os valores dos sinais derivativos das soluções trabalho preparadas a partir das soluções dos corantes HE-4R, HE-7B e HER processadas e com adição crescente de NaCl. As intensidades dos sinais das soluções dos

corantes ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ) são diferentes entre si. O HER possui a maior intensidade de sinal, seguido pelo HE-4R e HE-7B. Com a variação da concentração de NaCl em solução não foram observados diferenças significativas nas intensidades dos sinais. Concentrações de  $100 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl no processo industrial quando diluídos na razão de 1:50 não apresentaram variações nos sinais dos espectros derivativos.

#### 5.2.4. Determinação simultânea dos três corantes

As curvas analíticas foram construídas plotando a relação de concentração da mistura ternária versus a amplitude do sinal analítico do espectro derivativo em  $\lambda = 395,0; 604,0$  e  $659,0 \text{ nm}$  para os corantes HE-4R, HE-7B e HER, respectivamente.

**Tabela 03.** Equação da reta das curvas de calibração, coeficiente de correlação (R), limite de detecção (LD) e limite de quantificação para os corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER.

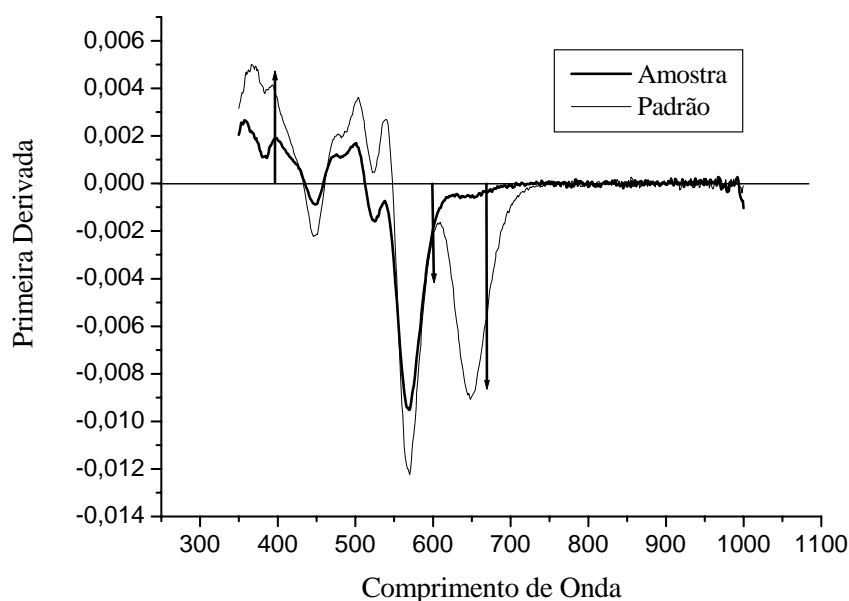
Analito	$\lambda$ (nm)	Equação da reta da curva de calibração	R	LD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg L}^{-1}$ )
<b>HE-4R</b>	395	$y = 1.24627 \cdot 10^{-4}x + 1.27356 \cdot 10^{-4}$	0.99777	0.180	0,600
<b>HE-7B</b>	604	$y = 5.72247 \cdot 10^{-5}x + 6.3231 \cdot 10^{-5}$	0.99915	0.317	1,06
<b>HER</b>	659	$y = 2.52859 \cdot 10^{-4}x + 6.61439 \cdot 10^{-5}$	0.99994	0.0233	0.0777

Concentração das soluções misturas padrões dos corantes HE-4R, HE-7B e HER: 5,0; 10,0; 20,0; 30,0 e 40,0  $\text{mg L}^{-1}$  obtidas a partir da diluição de 1:50 das soluções misturas dos corantes com concentrações 250; 500; 1000; 1500 e 2000  $\text{mg L}^{-1}$ , processadas a  $85^\circ\text{C}$  em tubo Test com NaCl ( $80 \text{ g L}^{-1}$ ) e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $20 \text{ g L}^{-1}$ ).

Os espectros foram obtidos na faixa entre 350 e 1000 nm;  $\Delta\lambda = 1 \text{ nm}$ ; velocidade de varredura  $400 \text{ nm s}^{-1}$ .

A Tabela 03 apresenta as curvas de calibração, sensibilidade analítica, limite de detecção, limite de quantificação e o coeficiente de correlação. A faixa de linearidade da curva de concentração para soluções ternárias não ultrapassa o valor de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ . Isto porque, misturas com concentrações elevadas de corantes apresentam espectros com sinais de absorvâncias maiores, o que não segue a Lei de Beer e apresenta ruídos que interferem na nitidez dos espectros derivativos.

O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de corantes têxteis em amostras de misturas coletadas no banho industrial após o processo de tingimento. A Fig. 25 apresenta o espectro de uma amostra em comparação a uma solução padrão. As formas espectrais apresentam a mesma tendência, evidenciando o fato de que os padrões que foram processados possuem as mesmas características das amostras.



**Figura 25.** Sinal da Primeira Derivada do espectro da solução mistura padrão processada com diluição de 1:50 (HE-4R, HE-7B e HER,  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de uma amostra coletada da saída do tingimento.

A Tabela 04 apresenta os valores das concentrações dos corantes encontradas nas amostras (diluição 1:50). Com o objetivo de se avaliar a

qualidade dos resultados obtidos, os testes de recuperação também foram indicados nesta tabela.

Os maiores valores de concentração de corantes presentes nas amostras foram de 24.03; 24.11 e 1.50 mg L<sup>-1</sup> para o HE-4R, HE-7B e HER, respectivamente. Os ensaios de recuperação apresentam valores acima de 100 % (HE-4R e HE-7B); isto possivelmente se deve à pequena interferência da amplitude nos pontos que foram escolhidos para a determinação. Valores de recuperação abaixo de 100 %, com erro inferior a 5 % foram observados para o corante HER.

**Tabela 04.** Concentrações dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER em amostras coletadas no banho de tingimento diluídas 1:50 e o ensaio de recuperação (n=3).

Amostra	mg L <sup>-1</sup> de corante			Adicionado (mg L <sup>-1</sup> )			Recuperação (%)		
	HE-4R	HE-7B	HER	HE-4R	HE-7B	HER	HE-4R	HE-7B	HER
<b>1 a</b>	3.42 ± 0.44	3.57 ± 0.31	---	10	10	---	110.0	109.3	---
<b>2 a</b>	21.98 ± 0.12	19.54 ± 0.64	---	10	10	---	106.3	106.5	---
<b>3 b</b>	14.09 ± 0.65	24.11 ± 0.39	1.50 ± 0.11	10	10	5	109.3	107.1	98.2
<b>4 a</b>	15.01 ± 0.32	21.08 ± 0.48	---	10	10	---	108.8	107.5	---
<b>5 a</b>	24.03 ± 0.22	19.37 ± 0.39	---	10	10	---	105.9	108.4	---
<b>6 b</b>	11.58 ± 0.50	20.98 ± 0.26	1.22 ± 0.08	10	10	5	105.4	102.7	95.7

a – amostra de uma mistura binária.

b – amostra de uma mistura ternária

Os espectros foram obtidos na faixa entre 350 e 1000 nm;  $\Delta\lambda = 1$  nm; velocidade de varredura 400 nm s<sup>-1</sup>.

Amplitude do sinal da derivada foi medido a 396; 604 e 659 nm para HE-4R, HE-7B e HER respectivamente

A estimativa da eficiência do equipamento de tingimento foi feita a partir de cálculos das concentrações dos corantes restantes no banho e do utilizado no processo inicial de tingimento. Os valores das concentrações dos corantes determinados a partir do método proposto excedem 1000 mg L<sup>-1</sup> para algumas das amostras (Tabela 05).



As maiores percentagens dos corantes presentes no banho após o processo e que são destinadas ao tratamento de resíduos são de 28,9 % para o HE-4R, 20,8 % para o HE-7B e 6,67 % para o HER. Vale ressaltar o fato que as amostras 2 e 5 foram coletadas em equipamentos diferentes da amostra 3.

**Tabela 05.** Concentração dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Marinho Procion HER nos efluentes e a estimativa da eficiência do equipamento de tingimento.

Amostra	mg L <sup>-1</sup> de corante usado no banho			mg L <sup>-1</sup> de corante restante no banho			% de corante restante no banho		
	HE-4R	HE-7B	HER	HE-4R	HE-7B	HER	HE-4R	HE-7B	HER
	1 a	---	---	---	171.0	178.5		---	---
2 a	4163	4683		1099	977.0		26.4	20.8	
3 b	4375	7750	1125	704.5	1205.5	75.0	16.1	15.6	6.67
4 a	---	---	---	750.5	1054.0		---	---	---
5 a	4163	4683		1201.5	1054.0		28.9	20.7	
6 b	---	---	---	579.0	1059.0	61.0	---	---	---

a – amostra de uma mistura binária.

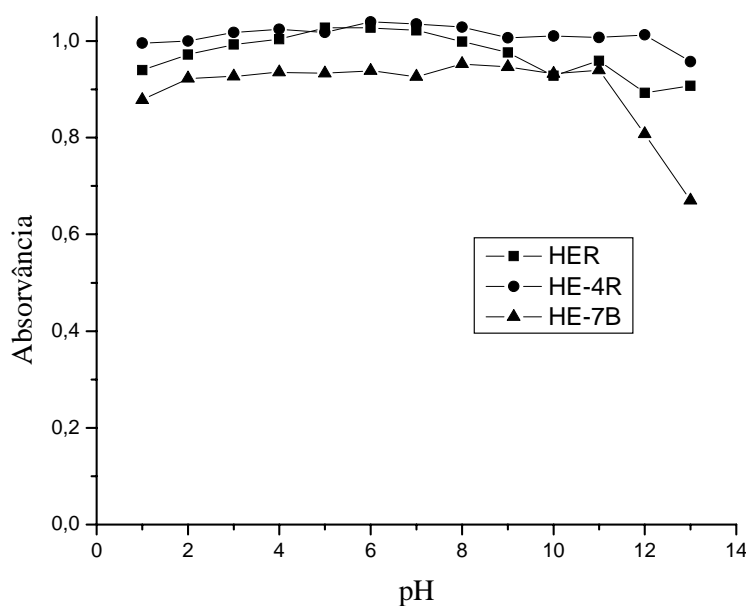
b – amostra de uma mistura ternária

Os valores de corantes adicionados no banho de tingimento para as amostras 1,4 e 6 não era de conhecimento.

Os valores de percentagem de corantes perdidos para o efluente estão próximos aos descritos na literatura (Dallago et al., 2005; Garg et al., 2004b; Al-Ghouti et al., 2003; Guaratini & Zanoni, 2000).

**5.3 PARTE III: Estudos de extração de corantes em diferentes fases sólidas.****5.3.1 Efeito do pH**

Para o estudo de adsorção dos corantes Azul Remazol RN, Amarelo Procion HE-4R e Vermelho Procion HE-7B foram preparadas soluções com valores de pH entre 1,0 e 13,0. Os espectros medidos no intervalo entre 350 e 700 nm para as soluções dos corantes RN, HE-4R e HE-7B nas concentrações de 100,0; 70,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> (pH 6,0), respectivamente; apresentaram o maior sinal de absorvância em 591 nm para o RN, 408,03 para HE-4R e 544,03 para HE-7B. A Fig. 26 mostra a variação da absorvância no  $\lambda_{\text{máx}}$  nos valores de pH de 1,0 a 13,0. A tendência de diminuição da absorvância para o corante HE-7B é observada em valores altos de pH, assim como na Fig. 21. Valores estes significativos em pH 13,0, o que leva a acreditar em uma possível degradação do mesmo, já que neste valor de pH a solução mudou de coloração passando de vermelho intenso a um vermelho mais claro. Para os corantes RN e HE-4R o valor do sinal de absorvância diminuiu, mas com menor intensidade.



**Figura 26.** Valores de absorvância no  $\lambda_{\text{máx}}$  para os corantes RN, HE-4R e HE-7B entre valores de pH de 1,0 a 13,0.

### **5.3.2 Adsorção em Sephadex**

Adsorções dos corantes em géis de filtração (Sephadex) foram feitas entre valores de pH de 1,0 a 13,0 (Fig. 27, 28, 29, 30, 31). Dentre os experimentos de adsorção realizados para o corante RN sob os vários valores de pH, o de pH 11,0 apresentou a condição na qual mais de uma fase sólida (gel de filtração) adsorveu significativamente o corante. O gráfico da Fig. 30 B apresenta a cinética de adsorção para o corante Blue Remazol RN a pH 11,0 e os valores do eixo y correspondem à razão dos sinais de absorvância da solução sobrenadante, após a adsorção, e solução sem prévia adsorção.

O LH-60 foi o que apresentou maior capacidade de adsorção entre os valores de pHs estudados (Fig. 27-31), além da maior velocidade de adsorção. Os cinco primeiros minutos de reação é o intervalo de tempo suficiente para que o material entre em estado de equilíbrio. A adsorção é maior em valores extremos de pH. Em pH próximo ao neutro, a retenção do corante diminui de aproximadamente 90 % para apenas 40 %, como pode ser visto na Fig. 28 e 29.

De acordo com a Fig. 29 B, o Sephadex G-10 também apresentou boa adsorção do corante RN seguida pelo G-15, ambos com velocidades de adsorção inferiores a do LH-60. O G-25 reteve 50 % do corante enquanto o G-75 menos de que 10 %. Assim como o LH-60, os demais géis apresentaram uma tendência de maior retenção do corante RN em valores extremos de pH. Em pH próximo ao neutro; para os géis G-10, G-15, G-25 e G-75, a razão do sinal de absorvância foram maiores do que 1. O que significa que os mesmos não adsorveram o corante RN e que houve apenas uma hidratação dos géis em estudo. O G-75 praticamente não adsorve o corante RN, com variação do pH observou-se pouca retenção do mesmo.

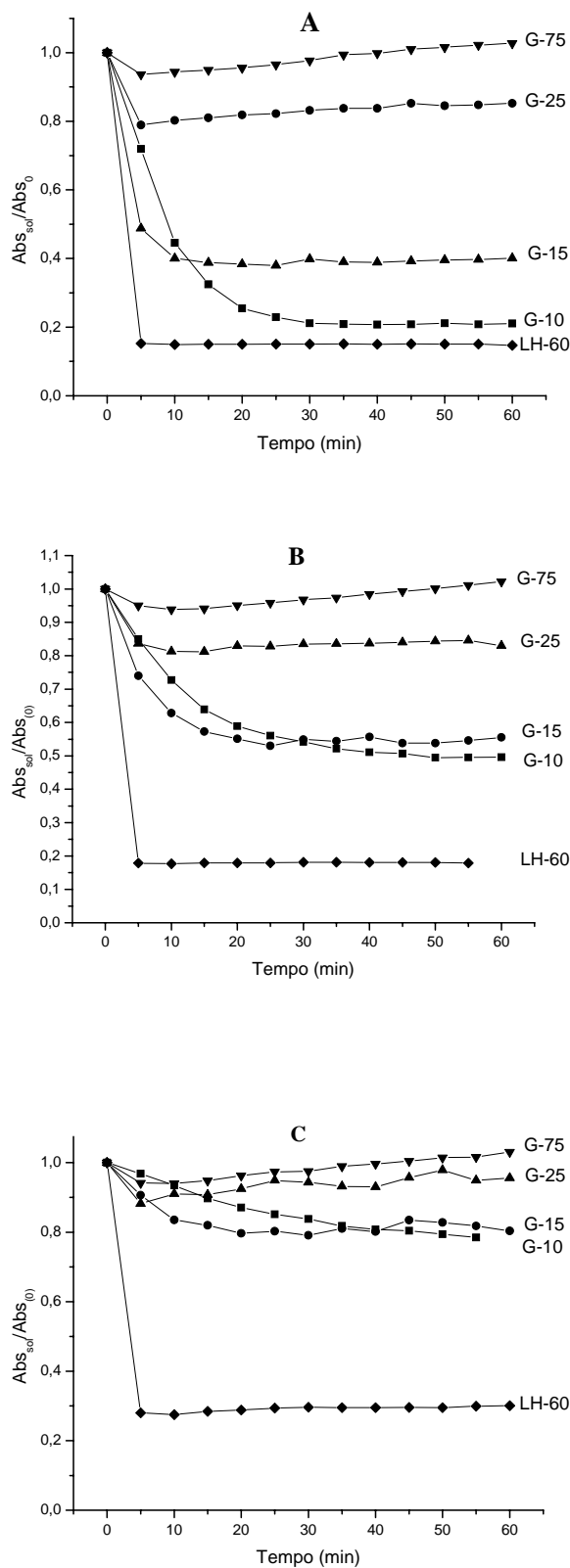


Figura 27. Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 1,0 (A), 2,0 (B) e 3,0 (C).

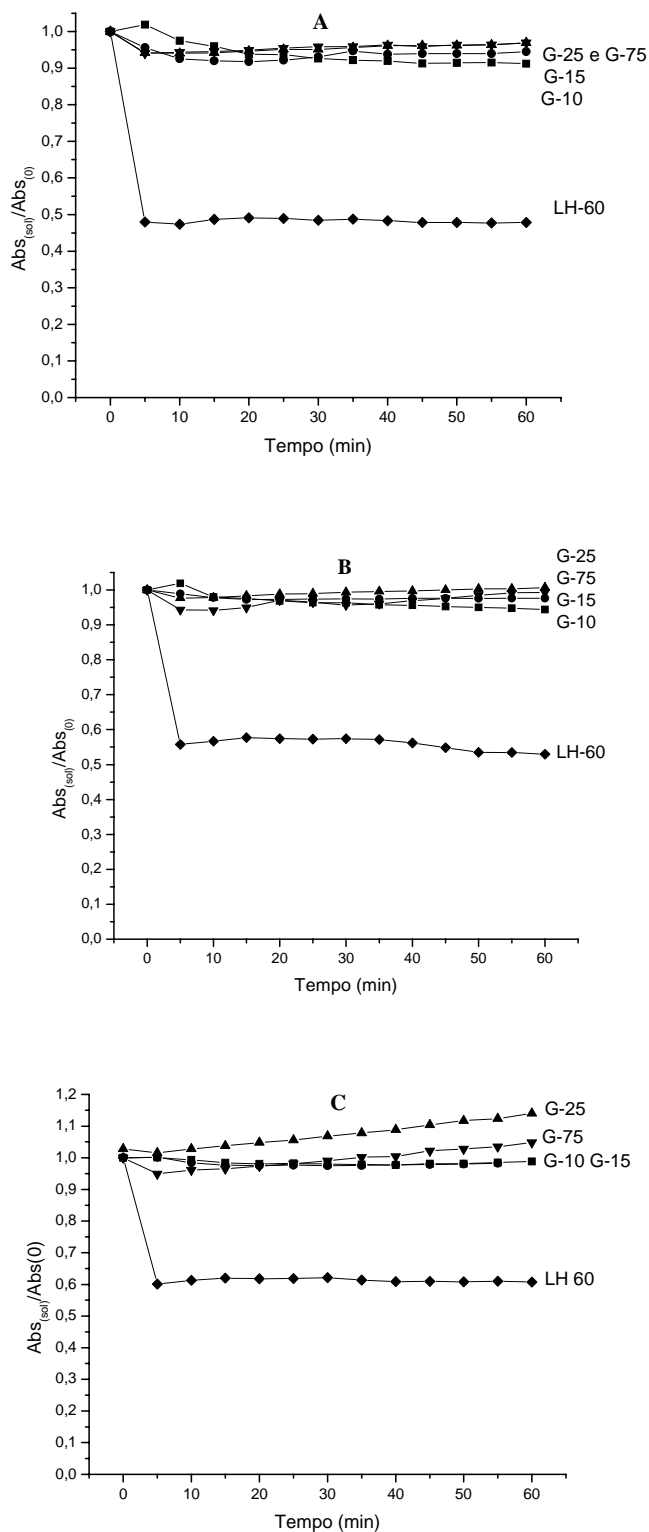


Figura 28. Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 4,0 (A), 5,0 (B) e 6,0 (C).

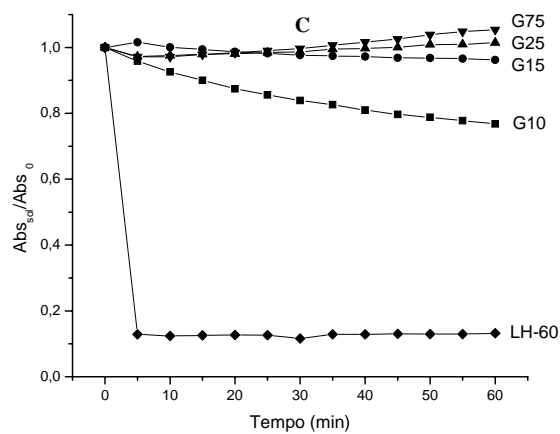
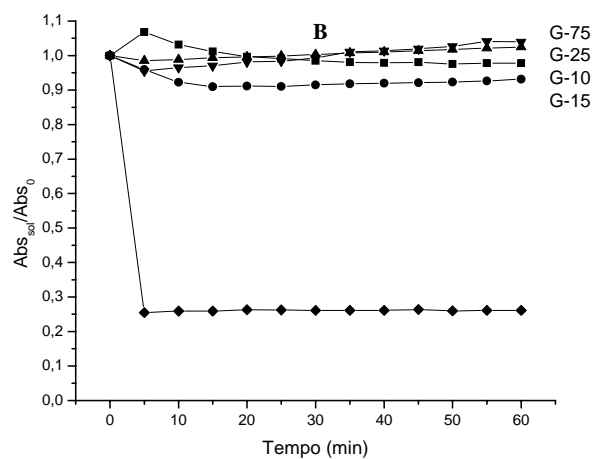
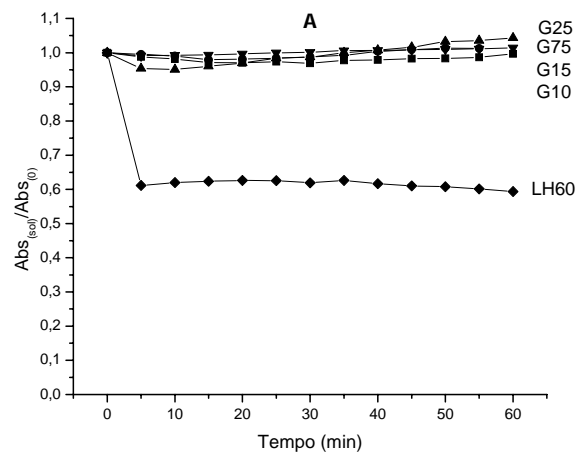
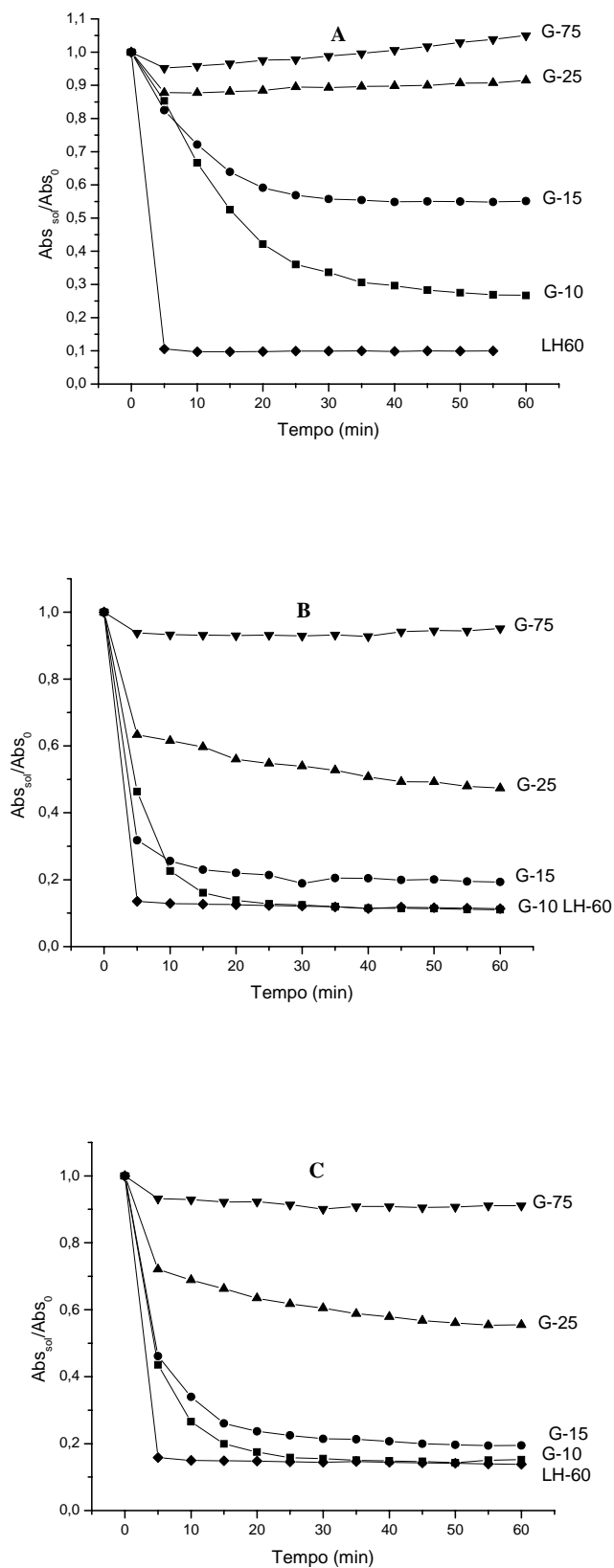
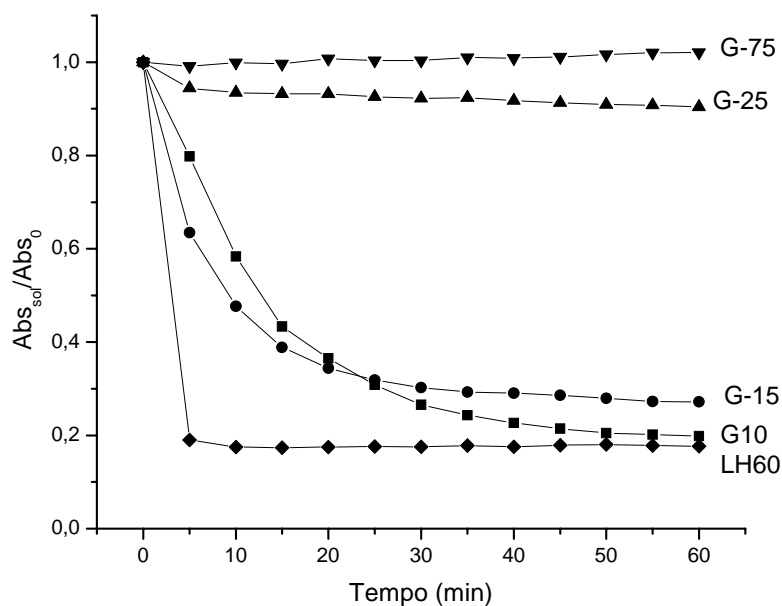


Figura 29. Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 7,0 (A), 8,0 (B) e 9,0 (C).



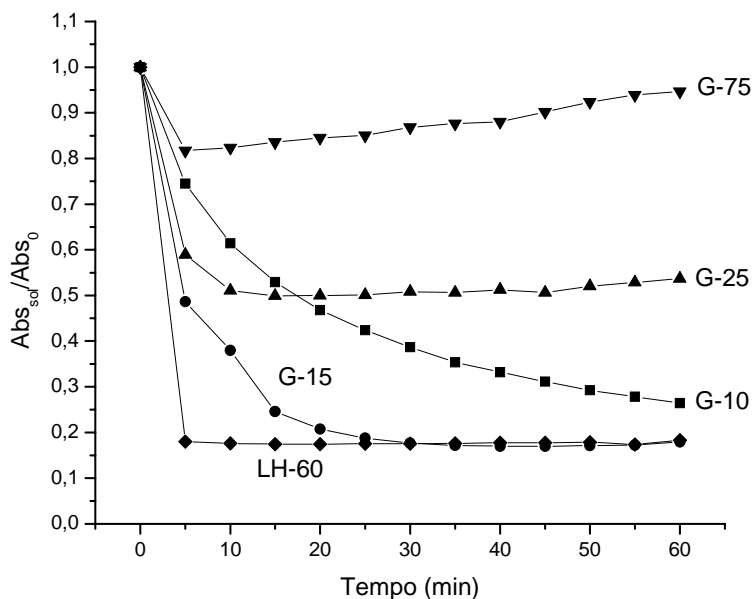
**Figura 30. Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 10,0 (A), 11,0 (B) e 12,0 (C).**



**Figura 31. Cinética de adsorção do corante Azul Remazol RN em sephadex G-10; G-15; G-25; G-75 e LH-60 em pH 13,0.**

A adsorção do corante HE-4R sobre os géis mostra que o Sephadex LH-60 foi o gel que apresentou a maior retenção do corante e que diante da variação do pH o mesmo teve uma pequena diminuição na retenção em pH 2,0, contudo nos demais valores de pH a percentagem de retenção ficou próxima dos 90 % (Fig. 32-36). Assim como para o corante RN, cinco min de adsorção foram suficientes para o LH-60 encontrar-se no estado de equilíbrio.





**Figura 32. Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em sephadex G10, G15, G25 e LH-60 em pH 1,0.**

Os géis G-10, G-15, G-25 e G-75 adsorvem preferencialmente em valores de pH ácido. Em pH 8,0; 9,0 e 10,0 não houve a adsorção do corante HE-4R (Fig. 35). No entanto em pH 11,0, 12,0 e 13,0 (Fig. 36) pôde-se observar uma significativa adsorção do mesmo, com exceção do G-75, que reteve aproximadamente 20 % do corante.

A Fig. 32 mostra a cinética de adsorção do corante HE-4R em pH 1,0. De acordo com os resultados observou-se uma retenção superior a 80 % do corante para o LH-60 e G-15, seguida pelo G-10 e G-25. O gel G-25 reteve uma menor quantidade do corante que o G-10, contudo apresentou uma maior velocidade de adsorção. Em 15 min de adsorção, o G-25 atingiu o estado de equilíbrio químico. O G-75 comportou-se de forma a adsorver uma quantidade do corante nos cinco primeiros minutos, seguido depois por uma etapa de hidratação gel.

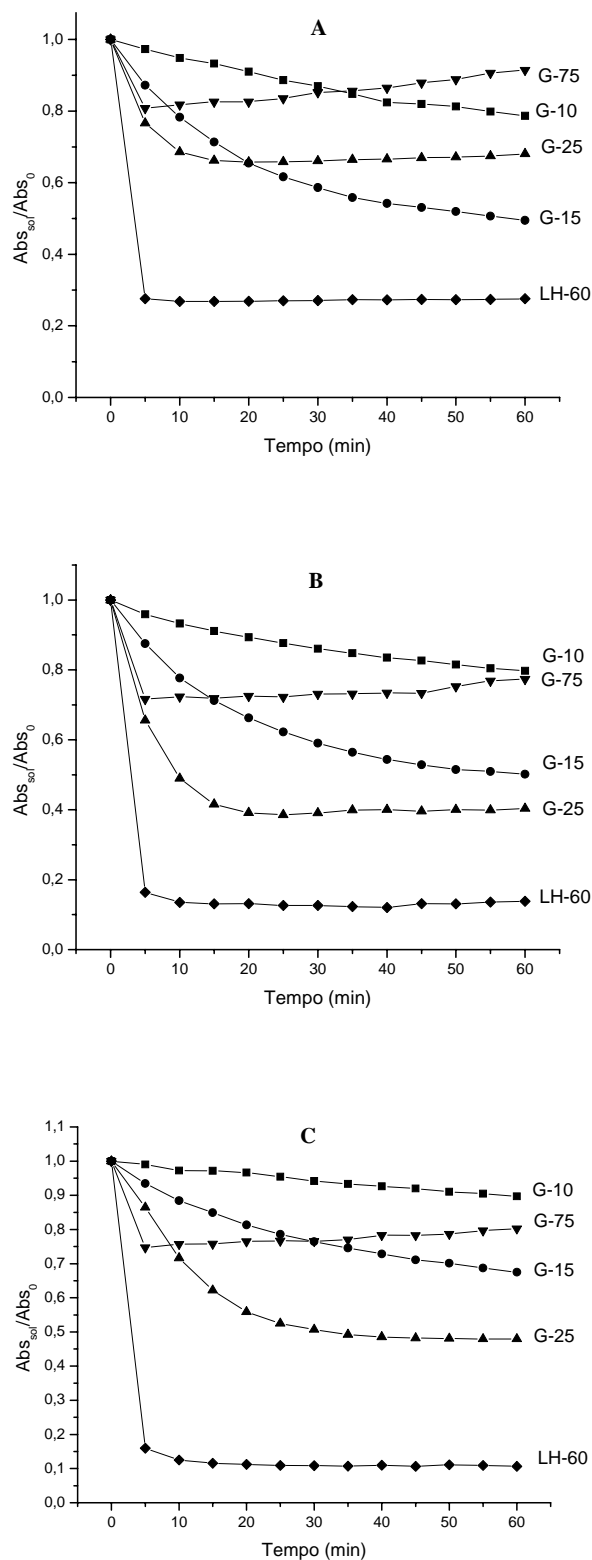


Figura 33. Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em sephadex G-10, G-15, G-25 e LH-60 em pH 2,0 (A), 3,0 (B), e 4,0 (C).

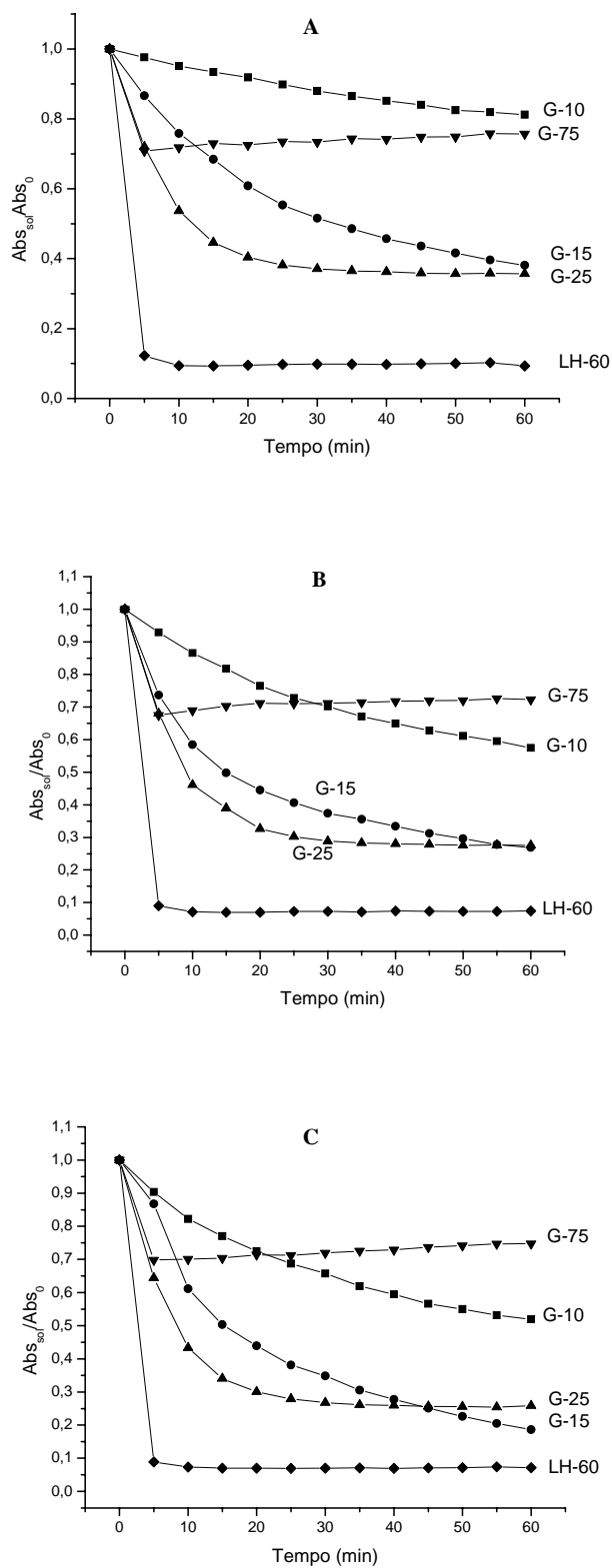
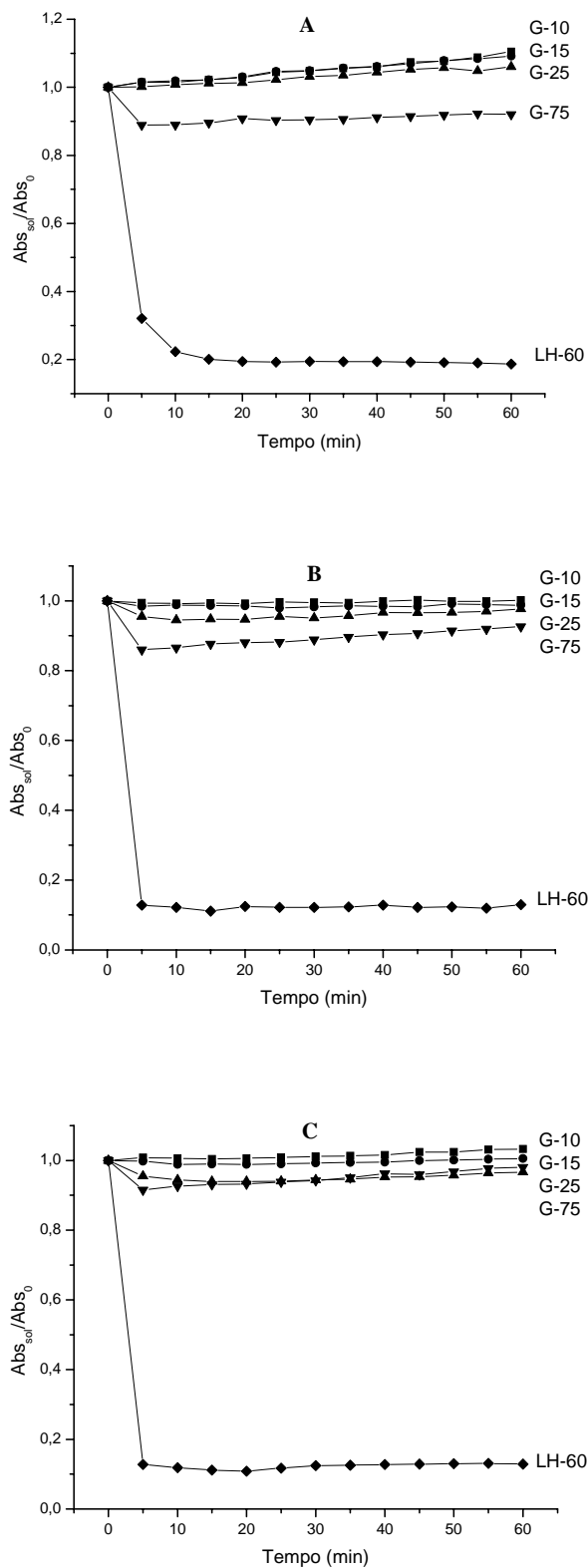


Figura 34. Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em sephadex G-10, G-15, G-25 e LH-60 em pH 5,0 (A), 6,0 (B) e 7,0 (C).



**Figura 35. Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em sephadex G-10, G-15, G-25 e LH-60 em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C).**

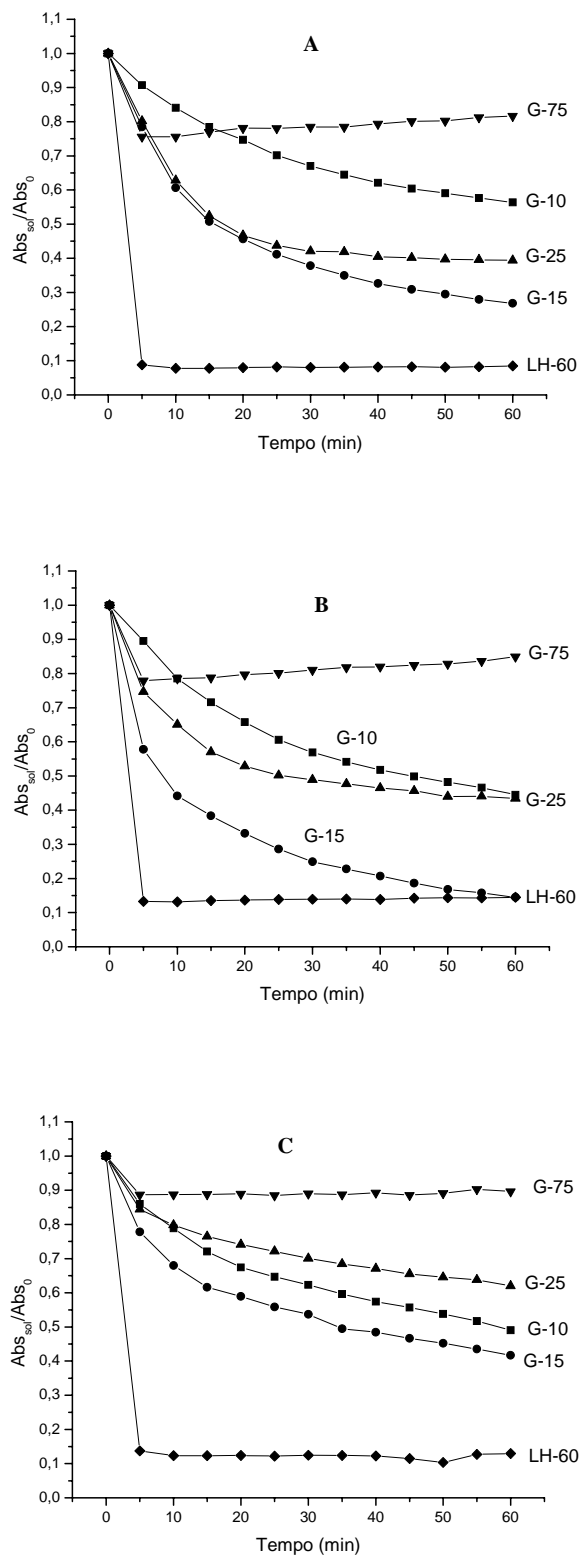


Figura 36. Cinética de adsorção do corante Amarelo Procion HE-4R em sephadex G-10, G-15, G-25 e LH-60 em pH 11,0 (A), 12,0 (B) e 13,0 (C).

A retenção do HE-7B sobre o gel LH-60 foi de aproximadamente 90 % em todo o intervalo de pH estudado (Fig. 37-42). A cinética de adsorção difere apenas em pH 13,0; sendo a velocidade de adsorção menor que nos demais valores de pH. A possível degradação do corante em pH 13,0 pode ter interferido no processo de adsorção.

A Fig. 37 A apresenta a cinética de adsorção para o corante HE-7B em pH 1,0. A adsorção neste valor de pH destaca-se pelo fato que a maioria dos géis estudados possui uma boa retenção do corante.

Os valores de retenção do corante são iguais ou superiores a 70 % e a velocidade de adsorção é maior para o LH-60 e G-25 nos cinco primeiros min. O G-75, como nos experimentos realizados para os outros corantes apresenta baixa retenção seguida de hidratação.

O corante HE-7B apresentou as mesmas tendências de adsorção sobre os géis que o corante HE-4R, como pode ser observado na Tabela 06. Em parte isto se deve ao fato que ambos possuem valores de massa molecular próximos, 1586,55 g para o HE-4R e 1598,4 g para o HE-7B. Em valores de pH ácido, a tendência de maior retenção é preferencialmente LH-60>G-25> G-15> G-75> G-10, diferenciando-se no valor da velocidade de adsorção. Assim como para o HE-4R, não houve adsorção do HE-7B em valores de pH 8,0, 9,0 e 10,0 com exceção para o LH-60. Em valores de pH 11,0 e 12,0 a tendência de maior retenção segue a ordem LH-60> G-15> G-25>G-10> G-75.

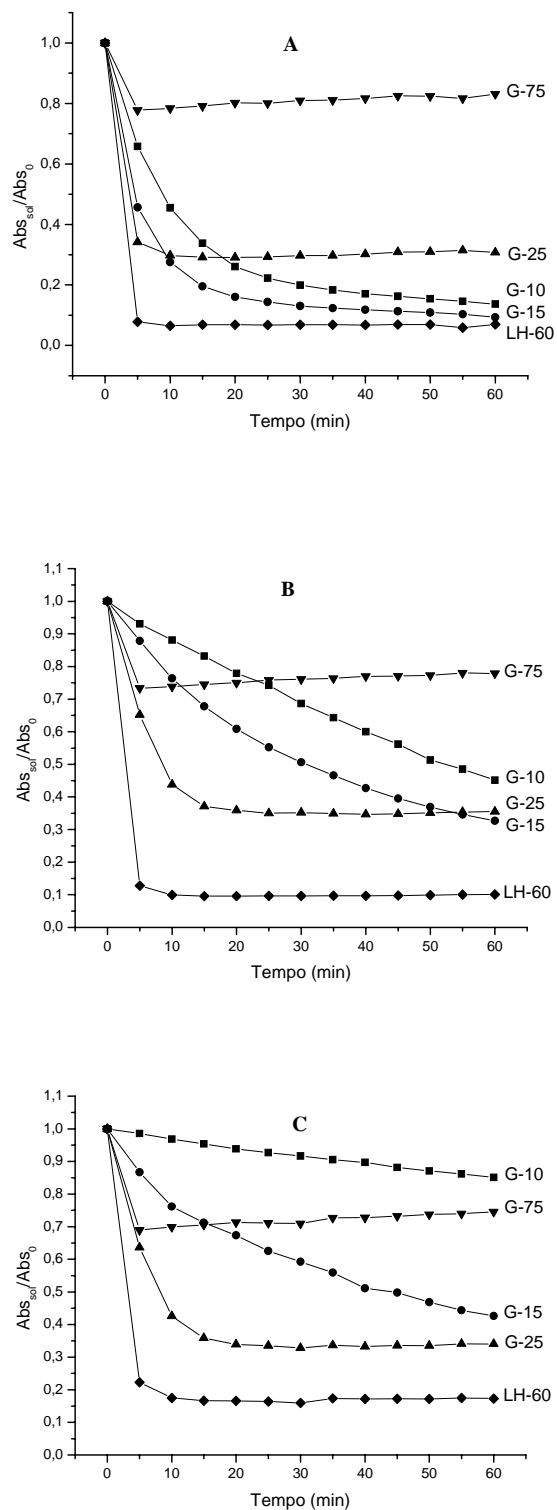
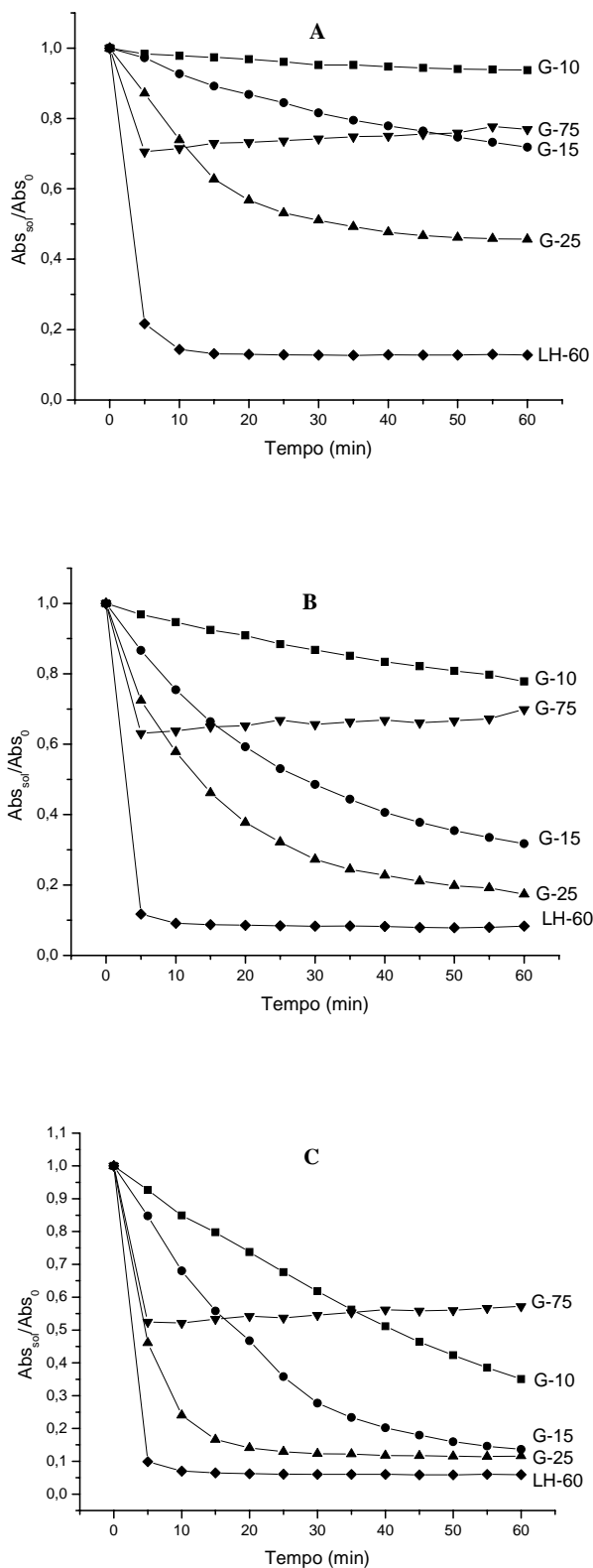


Figura 37. Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 1,0 (A), 2,0 (A) e 3,0 (C).



**Figura 38.** Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 4,0 (A), 5,0 (B) e 6,0 (C).



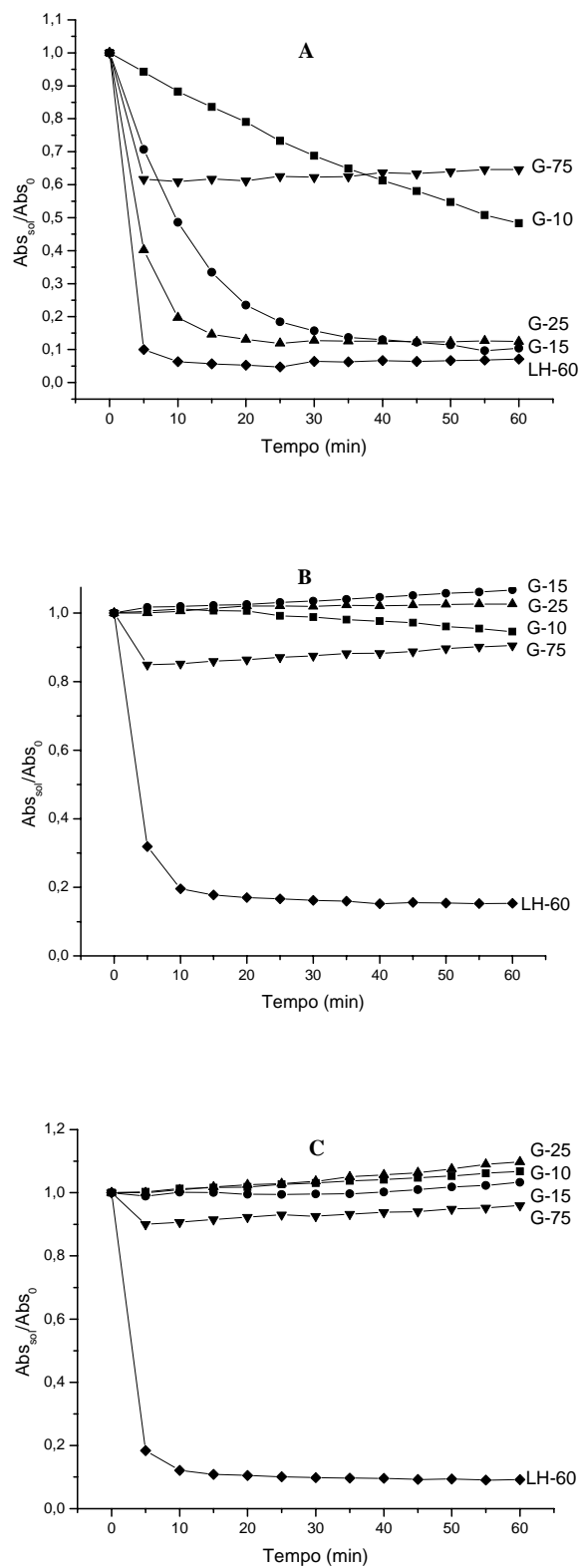


Figura 39. Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 7,0 (A), 8,0 (B) e 9,0 (C).

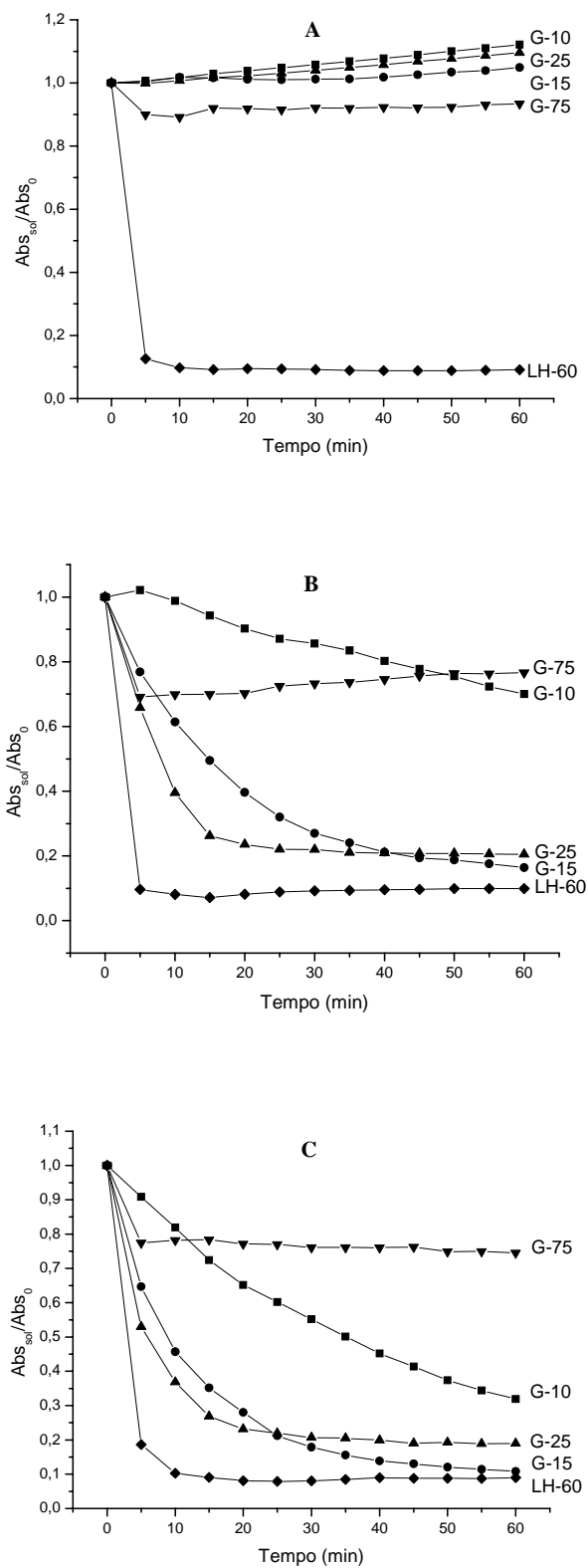
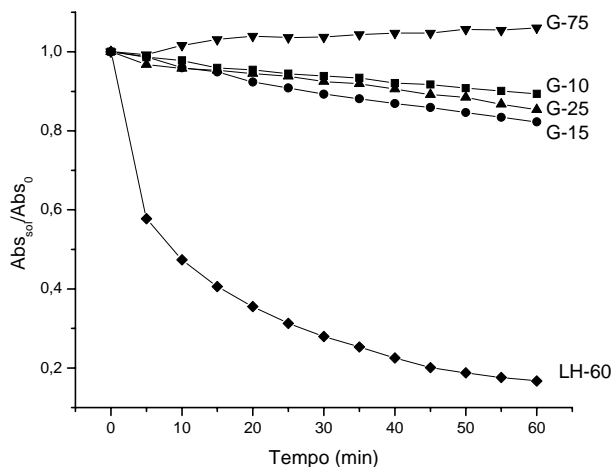


Figura 40. Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 10,0 (A), 11,0 (B) e 12,0 (C).



**Figura 41.** Cinética de adsorção do corante Vermelho Procion HE-7B em sephadex G-10, G-15, G-25, G-75 e LH-60 em pH 13,0.

**Tabela 06.** Tendências de maior retenção dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Azul Remazol RN, Vermelho Procion HE-7B em géis de filtração (Sephadex).

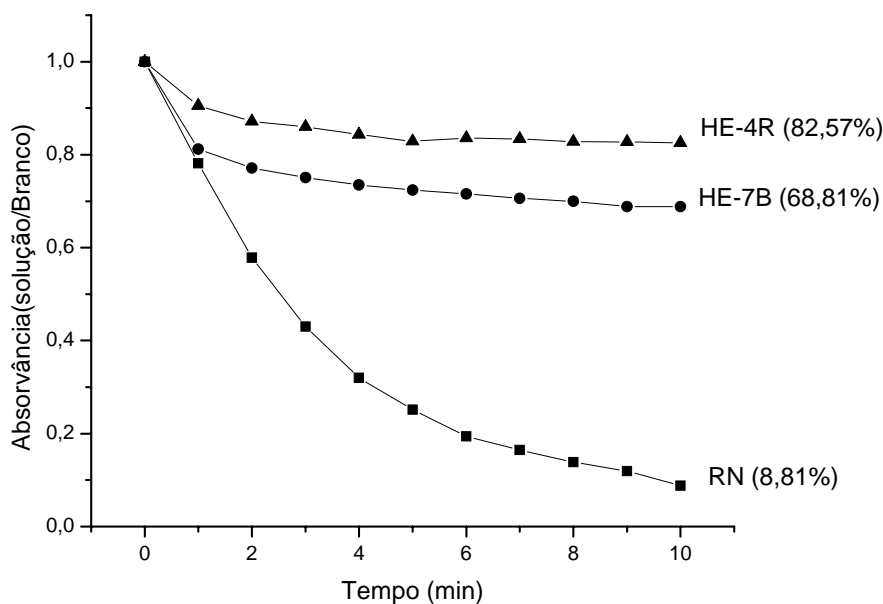
Corante			
pH	RN	HE-4R	HE-7B
1,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G15>G10>G25>G75	LH6>G15>G10>G25>G75
2,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G15>G25>G10>G75	LH60>G15>G25>G10>G75
3,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G25>G15>G75>G10	LH60>G25>G15>G75>G10
4,0	LH60>G10>G15>G75>G25	LH60>G25>G15>G75>G10	LH60>G25>G15>G75>G10
5,0	LH60>G10>G75>G15>G25	LH60>G25>G15>G75>G10	LH60>G25>G15>G75>G10
6,0	LH60>G15>G10>G75>G25	LH60>G25>G15>G75>G10	LH60>G25>G15>G10>G75
7,0	LH60>G10>G15>G75>G25	LH60>G15>G25>G10>G75	LH60>G15>G25>G10>G75
8,0	LH60>G15>G10>G75>G25	LH60>G75>G25>G15>G10	LH60>G75>G10>G25>G15
9,0	LH60>G10>G25>G15>G75	LH60>G75>G25>G15>G10	LH60>G75>G15>G10>G25
10,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G75>G15>G25>G10	LH60>G75>G15>G25>G10
11,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G15>G25>G10>G75	LH60>G15>G25>G10>G75
12,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G15>G25>G10>G75	LH60>G15>G25>G10>G75
13,0	LH60>G10>G15>G25>G75	LH60>G15>G10>G25>G75	LH60>G15>G25>G10>G75

### **5.3.3 Adsorção em resina de troca aniônica**

Para a adsorção dos corantes em resina de troca aniônica (Dowex 2X8), experimentos preliminares foram feitos nas mesmas condições que as adsorções em géis; contudo, o estudo cinético não foi possível pois a fase sólida adsorveu todo o corante em solução nos primeiros minutos. Assim sendo, os estudos cinéticos foram feitos em intervalos de tempos menores e selecionado um valor menor de massa da fase sólida. Visando diminuir o tempo de espera entre uma leitura e outra, as análises foram feitas com auxílio de uma sonda de fibra óptica acoplado ao espectrofotômetro.

Adsorções dos corantes foram feitas entre os valores de pH da solução de 1,0 a 13,0 e as concentrações das mesmas correspondem a 100,0; 70,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> para RN, HE-4R e HE-7B, respectivamente. Massa seca de 20 mg da resina com tamanhos de partículas entre 150 e 250 µm foi utilizada.

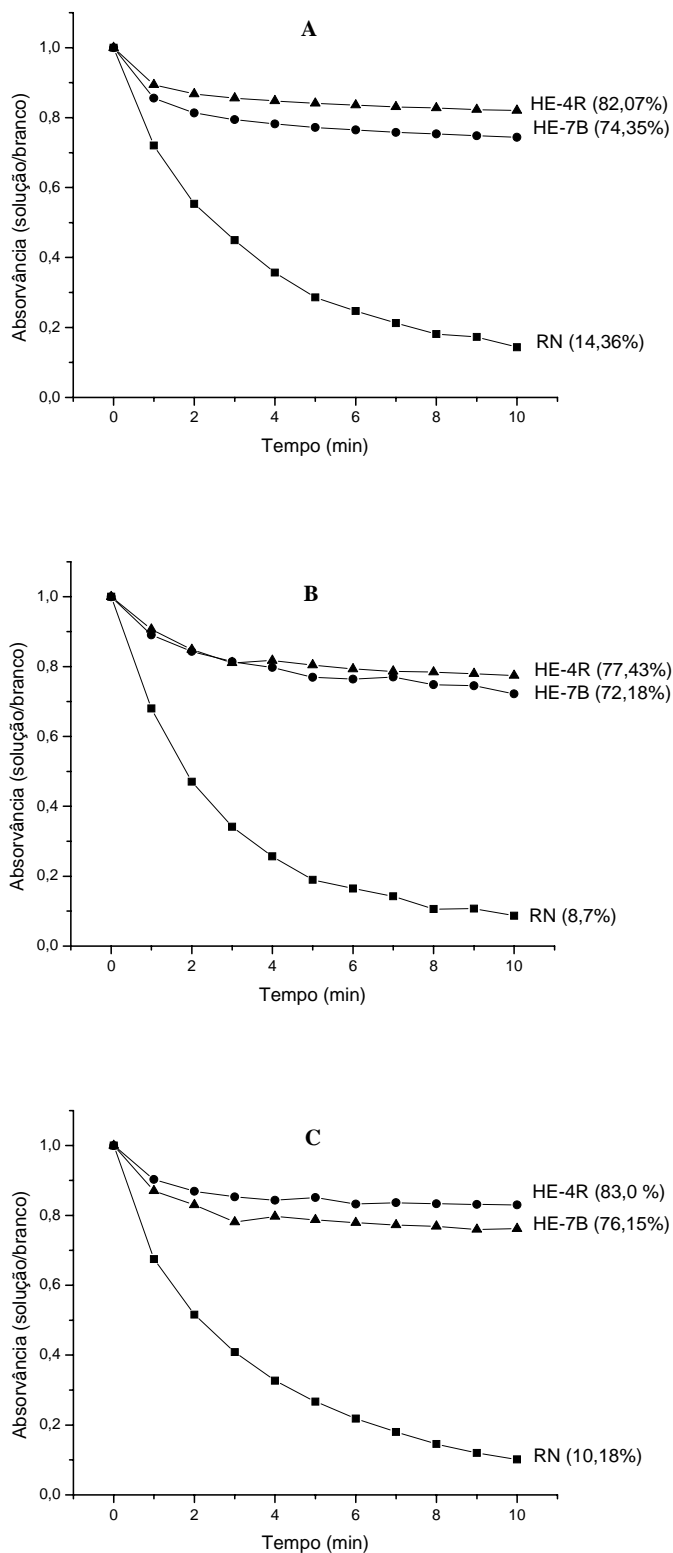
Os resultados obtidos na cinética de adsorção mostraram a maior adsorção para RN do que HE-4R e HE-7B. As Fig. 42-46 apresentam as cinéticas de adsorção de cada corante a partir da razão dos sinais de absorvância do sobrenadante pela solução original no vários valores de pH. Os corantes HE-4R e HE-7B apresentaram uma cinética consideravelmente mais lenta que o RN. No intervalo de tempo estudado, a retenção do corante RN pode atingir valores superiores a 90 %, enquanto o HE-4R e HE-7B valores entre 20 e 30 % como demonstrado na Fig. 43 B.



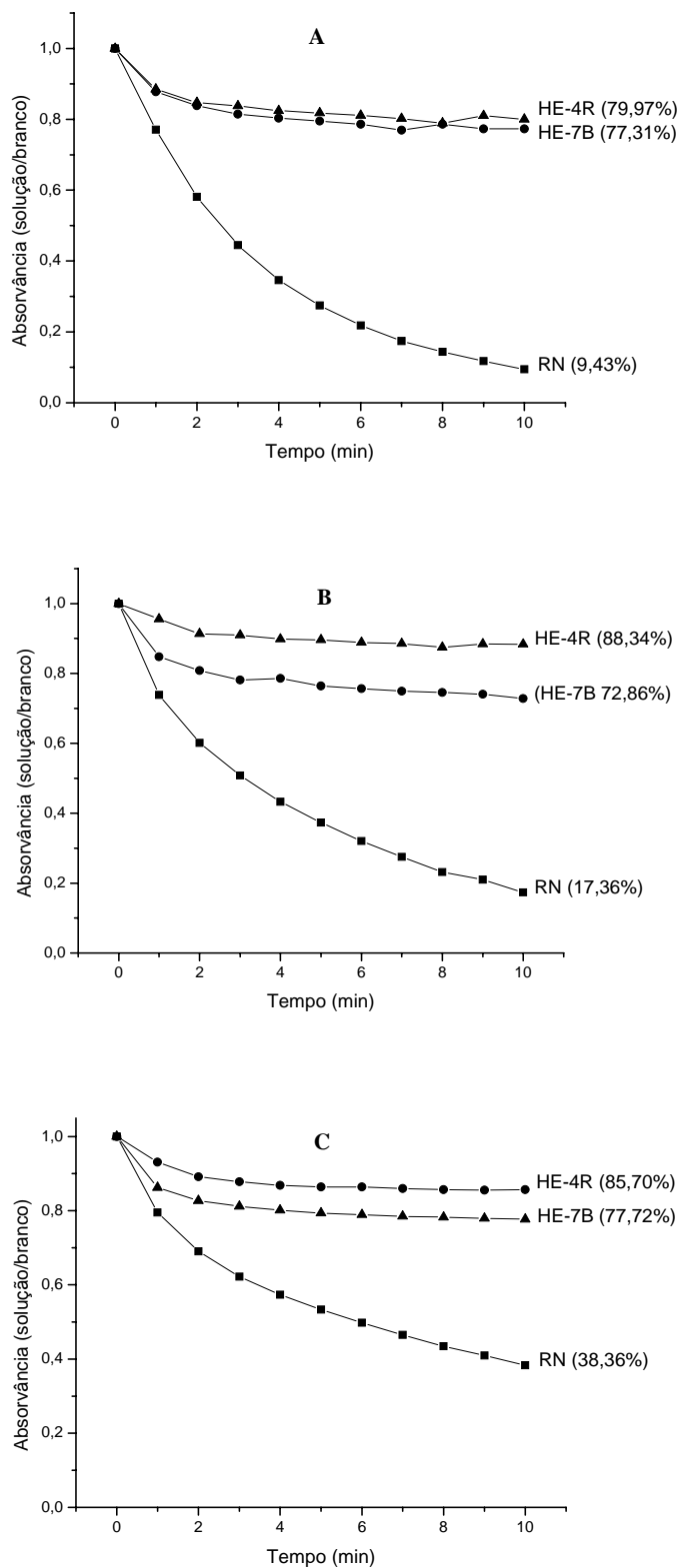
**Figura 42. Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em Dowex 2X8 em pH 1,0 e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.**

O pH do sistema exerce influência sobre a adsorção, presumidamente devido a sua influência sobre as propriedades do adsorvente e dissociação da molécula do adsorvato. A variação na remoção dos corantes a partir das soluções padrão variando-se o pH é mostrada na Fig. 47.

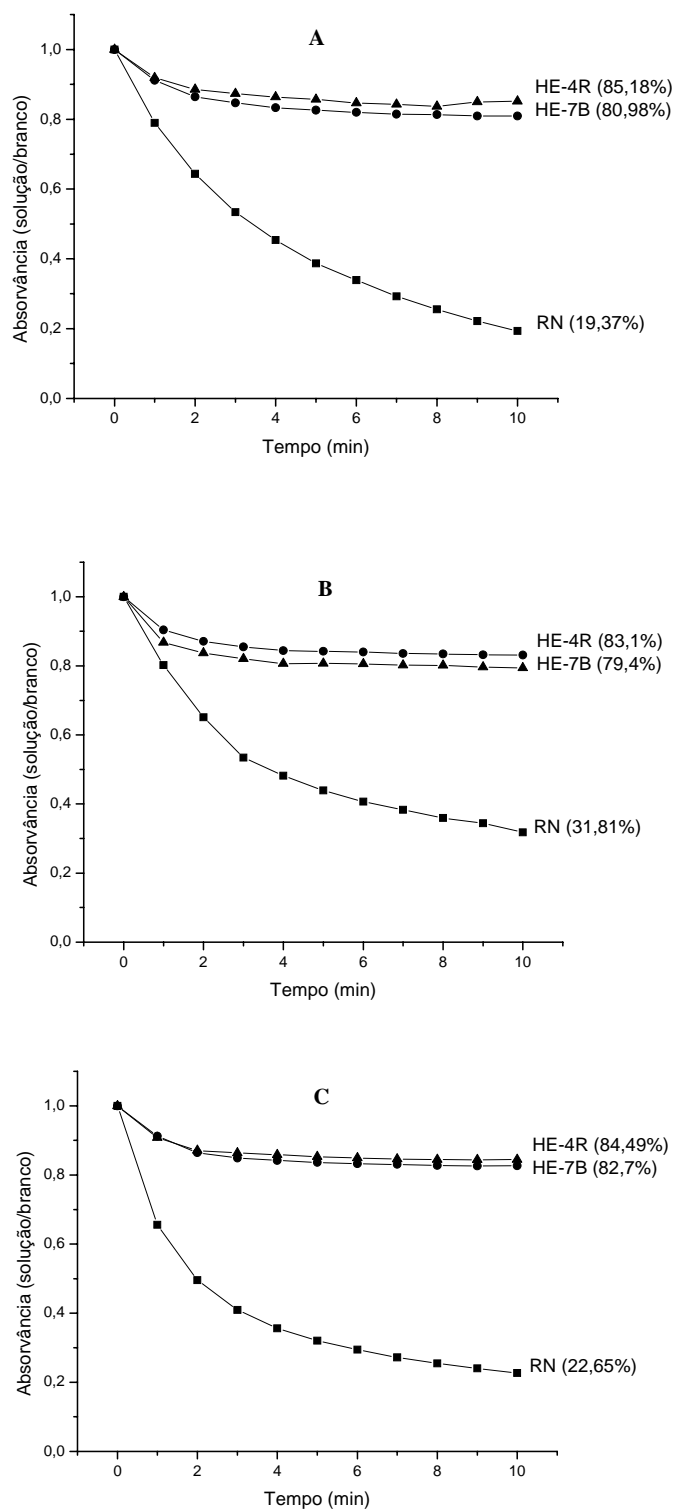
De acordo com a Fig. 47 fica evidenciado que a remoção máxima dos corantes é observada em valores de pH ácidos. Esta tendência é mais pronunciada para o corante RN, o qual apresentou os maiores valores de retenção e para o HE-7B. Em valores de pH básico a porcentagem de remoção diminuiu pela metade para estes dois últimos corantes. A variação do pH do meio não interferiu significativamente na adsorção do corante HE-4R.



**Figura 43. Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em Dowex em pH 2,0 (A), 3,0 (B), 4,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.**

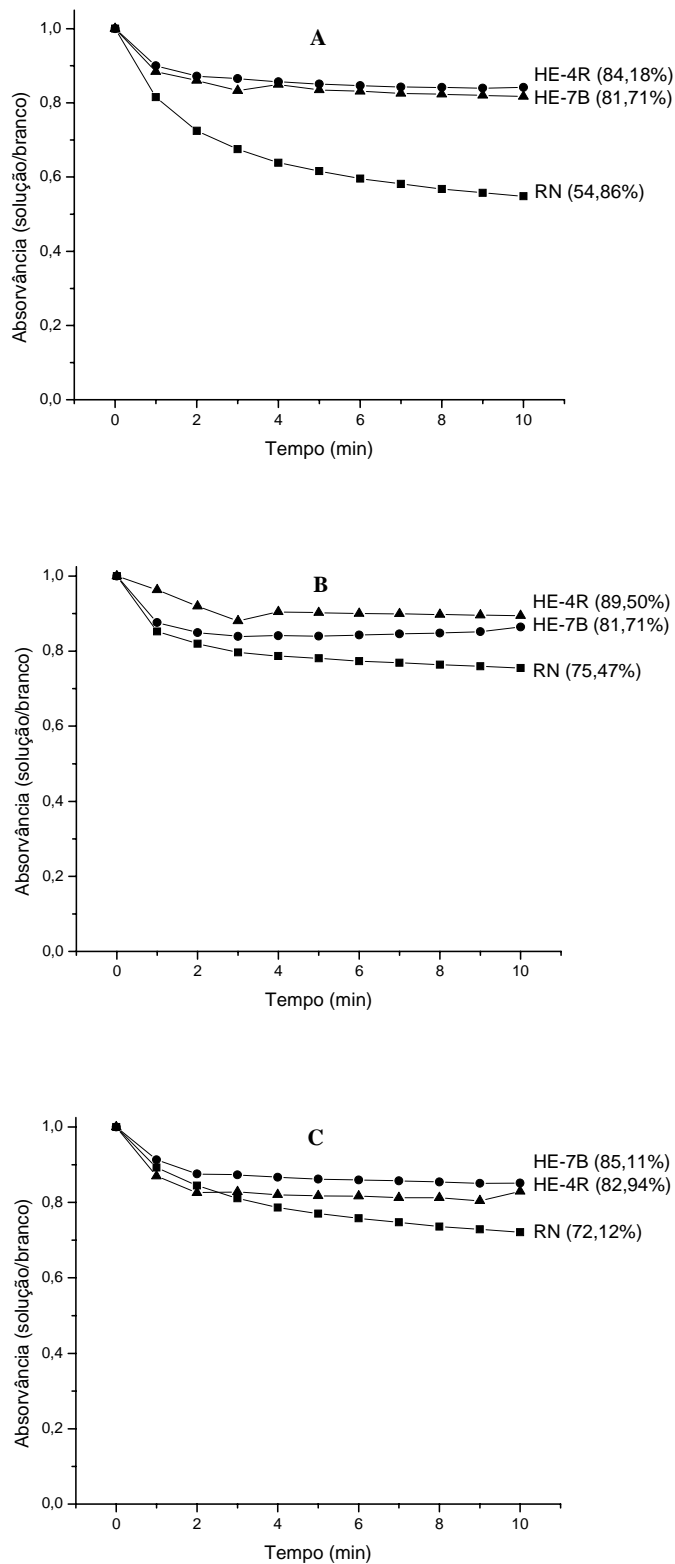


**Figura 44.** Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 5,0 (A), 6,0 (B) e 7,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.

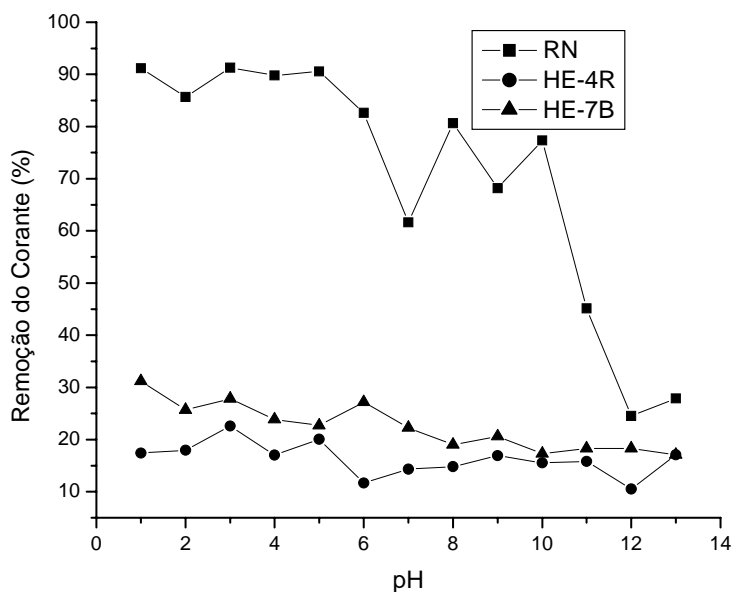


**Figura 45. Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 8,0 (A), 9,0 (B) e 10,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.**





**Figura 46. Cinética de adsorção dos corantes Azul Remazol RN (100mg/L), Amarelo Procion HE-4R (70 mg/L) e Vermelho Procion HE-7B (50 mg/L) em pH 11,0 (A), 12,0 (B) e 13,0 (C) e os valores em porcentagem do corante que permanece em solução.**

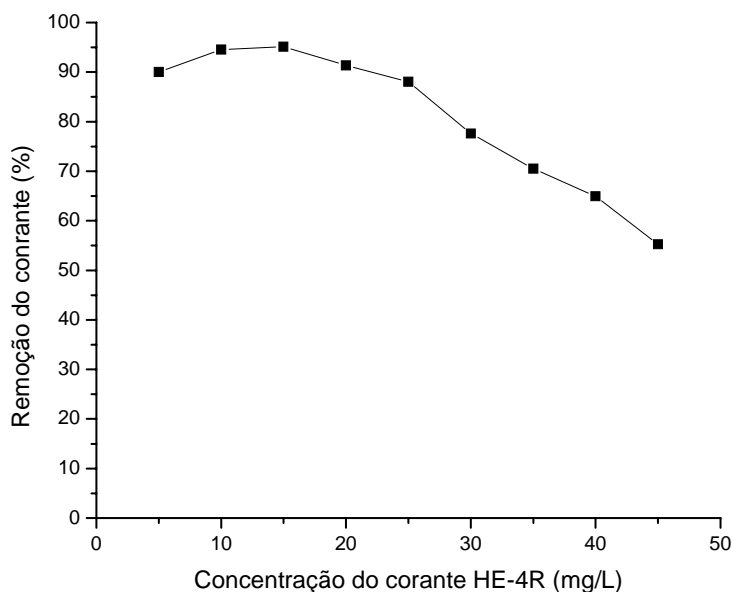


**Figura 47.** Efeito do pH na remoção dos corantes Azul Remazol RN ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), Amarelo Procion HE-4R ( $70 \text{ mg L}^{-1}$ ) e Vermelho Procion HE-7B ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Condições experimentais: resina 20 mg; tempo de adsorção 10 min e 10 mL da solução.

### 5.3.4 Remoção dos corantes com resina de troca aniônica

A capacidade de remoção dos corantes foi realizada em valores de pH 3,0, valor este escolhido a partir do estudo da influência do pH no sistema, na qual a adsorção dos corantes mostrou-se favorável em valores de pH ácidos.

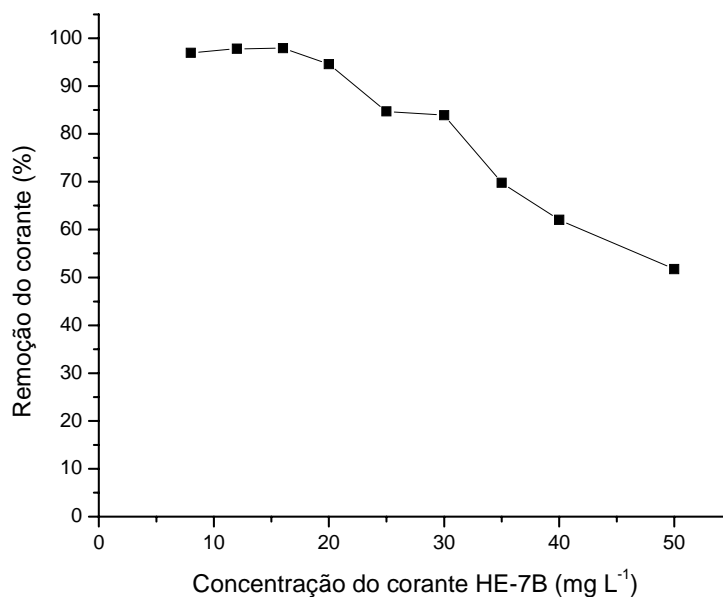
Soluções dos corantes com concentrações variáveis foram preparadas e alíquotas de 10 mL da mesma foram submetidas a agitação com 20 mg da resina Dowex sob agitação magnética. Os resultados são representados nas Fig. 48, 49 e 50, que mostram a relação entre a porcentagem de remoção do corante e a concentração das soluções dos mesmos.



**Figura 48. Percentagem de remoção do corante Amarelo Procion HE-4R em alíquotas de 10 mL de solução com concentração de 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0; 40,0 e 45,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 3,0.**

De acordo com a Fig. 48 a porcentagem de remoção do corante HE-4R para alíquotas das soluções com concentração até 20 mg L<sup>-1</sup> são maiores que 90 %, diminuindo significativamente até a remoção de aproximadamente 55 % para a solução com 45,0 mg L<sup>-1</sup>. O cálculo da quantidade de material adsorvido foi de aproximadamente 12 mg g<sup>-1</sup> da resina.

A Fig. 49 representa a porcentagem de remoção do corante HE-7B em relação à concentração do mesmo (mg L<sup>-1</sup>).



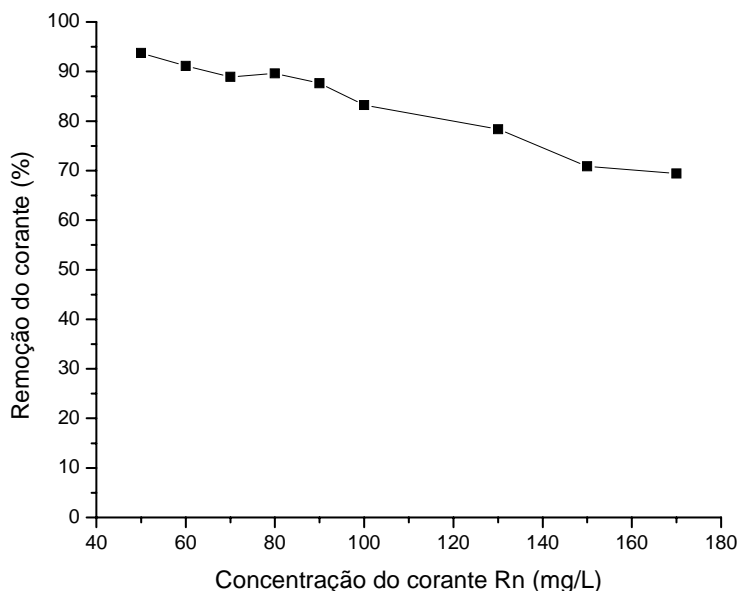
**Figura 49. Percentagem de remoção do corante Vermelho Procion HE-7B em alíquotas de 10 mL de solução com concentração de 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0, 40,0 e 50,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 3,0.**

As percentagens de remoção para o corante HE-7B foram semelhantes a observada para o corante HE-4R. Para concentrações de corante inferior a 20,0 mg L<sup>-1</sup> a capacidade de remoção foi superior a 90 % e com a concentração de 50,0 mg L<sup>-1</sup> a percentagem de adsorção foi de aproximadamente 50 %. O cálculo da quantidade de corante retido sobre a resina foi de 12,5 mg g<sup>-1</sup>.

As concentrações das soluções do corante RN para o estudo de remoção do mesmo foram relativamente maiores que as dos corantes HE-4R e HE-7B e o volume usado da solução foi de 20 mL. Isto porque o RN apresentou a maior capacidade de adsorção entre os corantes estudados.

A Fig. 50 mostra a relação da capacidade de remoção do corante RN com a concentração soluções. A concentração inicial para realização do experimento foi de 50,0 mg L<sup>-1</sup> do corante, para este valor a percentagem de remoção foi maior que 90 %. À medida que houve o aumento da concentração este valor diminuiu, mas não com tanta intensidade como observado para os demais corantes. Ao dobrar a concentração do corante na solução, houve uma

diminuição de apenas 20 % no valor de remoção. Isto mostra que a resina retém significativamente o corante RN; quantidades estas próximas dos 80 mg g<sup>-1</sup>.



**Figura 50.** Percentagem de remoção do corante Azul Remazol RN em alíquotas de 20 mL de solução com concentração de 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; 90,0; 100,0; 130,0; 150,0 e 170,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 3,0.

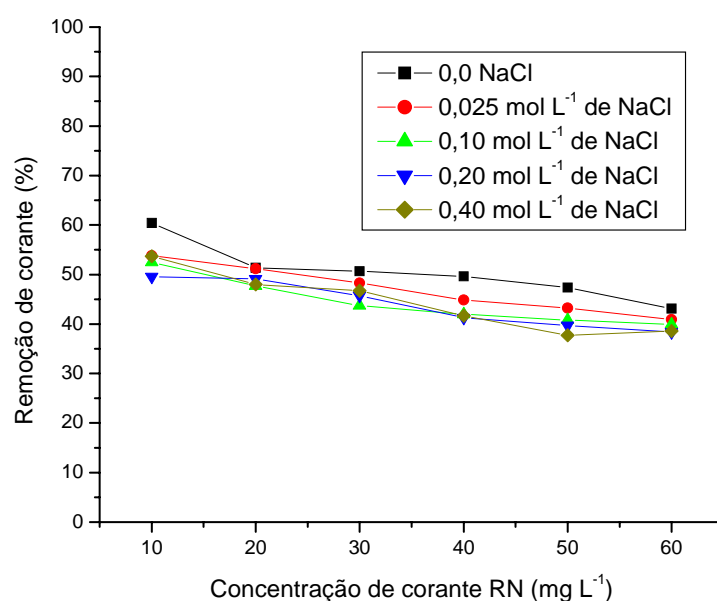
#### 5.3.4 Efeito da força iônica na remoção do corante Azul Remazol RN

O estudo da remoção de corantes mostra que dentre as fases sólidas testadas, a Dowex é a que apresentou os melhores valores de adsorção e que o Azul Remazol RN foi o corante com maior interação com resina. Visto que, os efluentes têxteis apresentam grande concentração de NaCl, que é utilizado no processo industrial, o estudo para avaliar o efeito da força iônica do meio foi realizado para o corante RN.

O NaCl pode interferir no processo de adsorção do corante sobre a resina atuando sobre os sítios ativos deste material. A resina por ser um material polimérico de troca aniônica, possui sítios ativos carregados positivamente que podem atrair, através de forças eletrostáticas, os íons cloretos presentes no meio.

Experimentos de adsorção foram realizados a partir de 20 mL da solução do corante Azul Remazol RN de concentrações crescentes (10, 20, 30, 40, 50, 60 mg L<sup>-1</sup>) e com NaCl de concentração definida em mol L<sup>-1</sup>. As soluções foram submetidas a agitação magnética com 20 mg da resina Dowex 2X8 por 30 segundos e medida a absorvância dos sobrenadantes das soluções no  $\lambda_{\text{máx}}$ .

A Fig. 51 mostra a relação da porcentagem de corante removido das soluções com quantidades de NaCl presentes nas mesmas.



**Figura 51. Efeito da força iônica na remoção do corante Azul Remazol RN.** Condições experimentais: 20 mL da solução de corante RN nas concentrações 10; 20; 30; 40; 50 e 60 mg L<sup>-1</sup>, os quais continham NaCl 0; 0,025; 0,10; 0,20 e 0,4 mol L<sup>-1</sup>; 20 mg da resina; tempo de 30 s de agitação.

Analisando-se os pontos do gráfico da Fig. 51 o qual corresponde aos das soluções que não contém NaCl, observa-se uma tendência linear decrescente da porcentagem de remoção do corante Azul Remazol RN a medida que há um aumento na concentração do mesmo, isto se deve possivelmente ao estado de saturação da resina. Nas soluções que contém NaCl (0,025; 0,10; 0,20 e 0,40 mol L<sup>-1</sup>), os pontos que representa cada concentração do corante diferem-se entre si

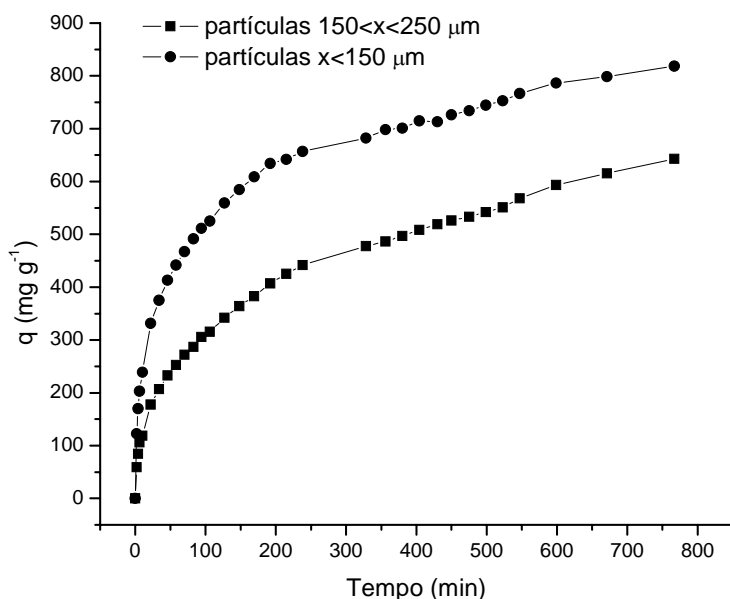
em valores inferiores à 10 % e a correlação com as demais concentrações indica também um linearidade decrescente. Portanto, de acordo com os resultados obtidos pode-se deduzir que, a força iônica do meio não interfere significamente na remoção do corante Azul Remazol RN das soluções e que o processo de adsorção não depende exclusivamente de forças eletrostáticas entre as cargas do corante e da resina.

### **5.3.5 Capacidade de adsorção do corante RN e o efeito do tamanho das partículas.**

A Fig. 52 representa a cinética de adsorção do corante RN com dois diferentes tamanhos de partículas da resina. De acordo com a figura o sistema, mesmo em um intervalo de tempo muito grande, não se encontra em estado de equilíbrio químico, o que inviabiliza os estudos de isotermas de adsorção.

O processo de adsorção possivelmente ocorre a partir de uma adsorção sobre camadas, ou seja, certas moléculas adsorvem primeiramente sobre a resina e as mesmas podem atrair outras moléculas que estão em solução, que por sua vez podem ser moléculas agregadas ou não de corante. Portanto, o processo envolve uma adsorção física e quimiosorção e multicamada, que também foi observado por Yu et al., (2004).

A Fig. 52 também mostra o efeito do tamanho das partículas sob a adsorção do corante. As partículas com tamanho  $< 150 \mu\text{m}$  apresentaram maior capacidade de adsorção do corante do que as com tamanhos entre  $150 < x < 250 \mu\text{m}$ , a diferença foi mais significativa entre as 200 primeiras horas. Este fato demonstra que houve um aumento na velocidade de adsorção para as partículas menores e que o sistema demora 1/3 de tempo para adsorver a mesma quantidade de corante que para as partículas maiores.



**Figura 52. Capacidade de adsorção do corante Azul Remazol RN e efeito do tamanho da partícula.** Condições experimentais: 50 mL da solução de 200 mg L<sup>-1</sup> Azul Remazol RN mais 10 mL da solução tampão à pH 3,0 e 10 mg da resina Dowex, tamanho de partículas entre 150 e 250 μm e menores que 150 μm.

A maior adsorção dos corantes pelas partículas menores se deve ao aumento da área superficial disponível para ligação, o que demonstra que a adsorção não depende apenas das forças eletrostáticas mas também das forças de van der Waals, que leva, então, a adsorção em multicamada.

A determinação da capacidade de remoção do corante foi de 643,3 e 818,7 mg g<sup>-1</sup> para a resina com tamanho de partículas entre 150 < x < 250 μm e menores < 150 μm, respectivamente. Estes valores são superiores aos encontrados por Cestari et al., (2004), que trabalharam com adsorção sobre quitosana e maiores que os valores entrados por Yu et al., (2004) que trabalharam com uma resina funcionalizada.

Deve ser ressaltado que medidas dos valores dos pKas para os corantes estudados demonstraram que para os grupos sulfônicos os valores de pKas apresentam abaixo de 2, enquanto que para os grupamentos azos os valores de pKas acima de 9,7. Desta forma, observou-se que para valores de pKas entre 3 e

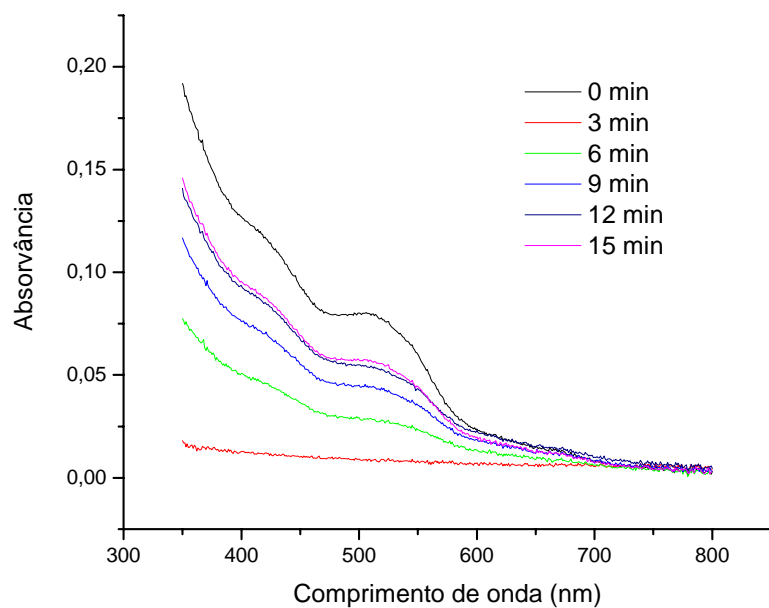


9 as moléculas dos corantes apresentavam tanto cargas negativas como cargas positivas, estas últimas devido a protonação do grupo azo ou amino. Dependendo da relação entre os grupos sulfônicos e azos ou aminos as moléculas dos corantes podiam ser neutras ou apresentarem carga negativa devido a maior quantidade de grupamentos sulfônicos.

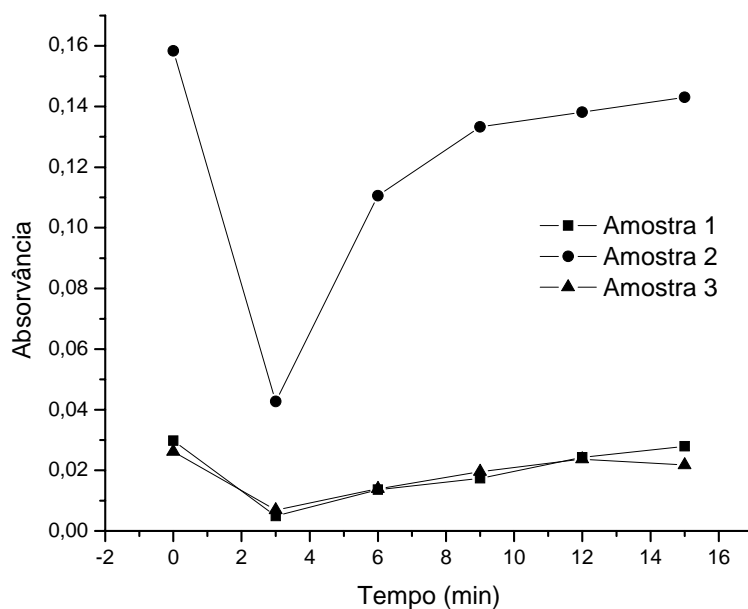
Esta carga global negativa contribui apenas em parte para a adsorção dos corantes na resina aniônica, pois como observado em experimentos anteriores os corantes eram retidos na resina e não se atingia o equilíbrio químico. Isto demonstra que o mecanismo de adsorção, a princípio, era de atração entre cargas nos sítios ativos, seguido de adsorção no corpo da resina; devido à atração dos grupos fenólicos; pelos grupamentos menos polares das moléculas dos corantes que propiciou desta forma uma adsorção de multicamada.

#### **5.3.6. Sistema de filtração**

O sistema de filtração com a resina de troca aniônica Dowex 2X8 foi aplicado para três amostras de efluentes coletadas em uma indústria de tingimento próximo a região de Maringá-Pr. As leituras dos espectros de absorvância das alíquotas de uma determinada amostra que passou pelo sistema de filtração são representadas na Fig. 53. Os espectros obtidos mostram o sinal de absorvância zero em toda a região de varredura para a primeira alíquota da amostra (3 min). A adsorção de 100 % dos corantes presentes no efluente nos 3 primeiros minutos do processo é observada, seguido por um aumento do sinal do espectro.



**Figura 53.** Espectros de absorvância de alíquotas de uma amostra que passou pelo processo de filtração com Dowex 2X8 em intervalo de tempo de 0-15 min.



**Figura 54.** Sinais de absorvância em  $\lambda = 591$  nm para amostras que passaram pelo processo de filtração; tempos 3, 6, 9, 12 e 15 min.

A Fig. 54 mostra a influência do tempo no processo de filtração das amostras analisadas. O ponto selecionado no espectro corresponde ao  $\lambda$  de 591 nm, região de determinação de corantes de cor azul. De acordo com a Fig. 54, observa-se que para as amostras 1 e 2 o sinal de absorvância foi próximo de zero para a primeira leitura (tempo 3 min) e que houve um aumento do sinal para os intervalos de tempo de 6, 9, 12 e 15 min.

A amostra 3 por ser mais concentrada, apresentou o maior valor de absorvância. Conseqüentemente, com 3 min de filtração este valor não esteve próximo de zero, o que significa que a resina não adsorveu todo o corante presente no efluente. Assim como para as demais amostras, os valores após 3 min de fluxo aumentaram progressivamente. Este aumento se deve ao início da saturação da resina que, por sua vez, adsorve com menos intensidade os corantes presentes no efluente.

## 6. CONCLUSÕES

O deslocamento do espectro eletromagnético na região do visível para o corante Azul Procion HEGN, devido à formação de agregados em pH ácido, possibilitou o desenvolvimento de um método analítico para a determinação deste corante em efluentes têxteis. O sistema de análise química por injeção em fluxo apresentou uma frequência analítica de 80 amostras por hora com baixo consumo de reagentes e amostra. Os ensaios de recuperação em amostras de efluentes apresentaram percentagens de recuperação na faixa de 95 a 105 %.

A determinação simultânea dos corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Azul Procion HER a partir do método espectrofotométrico derivativo foi possível. No entanto, efeitos como do aquecimento e, aquecimento mais pH do meio devem ser considerados, pois os corantes sofrem modificações químicas, com conseqüentes modificações nos espectros eletromagnéticos. A intensidade do sinal e o deslocamento do espectro fornecem pontos diferentes no espectro derivativo, que cruzam o eixo zero. Sendo eles então 395,0; 603,96; 659,06 nm para os corantes HE-4R, HE-7B e HER, respectivamente. O ensaio de recuperação apresentou valores menores que 10 %. A estimativa da eficiência do equipamento de tingimento mostra perda de corante para o efluente de até 28,0 % para o HE-4R.

Os experimentos de adsorção feitos para os corantes Amarelo Procion HE-4R, Vermelho Procion HE-7B e Azul Remazol Brilhante RN em Sephadex e em resina de troca aniônica Dowex 2X8 mostraram que, dentre os géis de Sephadex testados a LH-60 adsorve significativamente os três corantes, com influência do pH para o corante RN. Para os géis G-10, G-15, G-25 e G-75 as tendências de adsorção está relacionado com a massa molecular do corante e que pode ser influenciado pelo pH do meio. A resina Dowex apresentou maior adsorção dos corantes que as fases sólidas de Sephadex. O pH ácido favorece a adsorção dos corantes na resina.

O efeito da força iônica do meio apresentou variação menor que 10 % na retenção do corante RN. Para o estudo do efeito do tamanho das partículas constatou-se que há uma maior adsorção do corante para partículas menores. Valores da capacidade de adsorção para o corante RN foram de 643,3 e 818,7 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para tamanhos de partículas entre 150 < x < 250 μm e menores < 150 μm.

O sistema de filtração com resina Dowex aplicado em amostras de efluentes têxteis reais mostrou uma retenção significativa para os três primeiros minutos de fluxo de amostra.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcântara, M.; R. Daltin, D. A A química do processamento têxtil. *Quim. Nova* 19 (3) (1996) 320-330.
- Aleixo, L. M.; Godinho, O. E. S.; Costa, W. F. Potentiometric study of acid-base properties of humic acid using linear functions for treatment of titration data. *Anal. Chim. Acta.* 35 (1992) 257.
- Al-Ghouti, M. A.; Khraisxhed, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M. N. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage.* 69 (2003) 229-238.
- Almeida, C. A.; Costa, W. F.; Nozaki, J.; Oliveira, C. C. Spectrophotometric determination of Blue Procion HEGN in effluents of textile industry exploiting the dye aggregation effect and flow injection analysis. *Anal. Sci.* 22 (2006) 01-04.
- Bergamin, H. F.; Reis, B. F.; Jacinto, A. O.; Zagatto, A. G. Ion exchange in flow injection analysis, determination of ammonium ions at  $\mu\text{g L}^{-1}$  level in natural water with pulse Nessler reagent. *Anal. Chim. Acta*, 117 (1980) 81.
- Blanco, C. C.; Campana, A. M. G.; Barrero, F. A. Derivative spectrophotometric resolution of mixtures of the food colourants Tartrazine, Amaranth and Curcumin in a micellar medium. *Talanta* 43 (1996) 1019-1027.
- Camargo, F. C.; Zagatto, E. A. G.; Oliveira, C.C. A flow injection system for spectrophotometric catalytic determination of copper in plant digest and natural waters. *Anal Sci.* 14 (1998) 565-569

- Cestari, A. R.; Vieira, E. R. S.; Santos, A. G. P.; Mota, J. A.; Almeida, V. P. Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics. *J. Coll. interface Sci.* 280 (2004) 380-386.
- Collins, C. H.; Hraga, G. L.; Bonato, P. S.; 1993. Introdução a Métodos Cromatográficos. Ed. Unicamp. Campinas. p 71-93.
- Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova.* 28 (3) (2005) 433-437.
- Delval, F.; Crini, G.; Morin, N.; Vebrel, J.; Bertini, S.; Torri, G. The sorption of several types of dye on crosslinked polysaccharides derivatives. *Dyes Pigments* 53 (2002) 79-92.
- Eisfeld, A. Briggs, J. S. The J- and H-bands of organic dye aggregates. *Chemical Physics* (2006) em publicação.
- Feng, W.; Nansgenb, D.; Helin, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere* 41 (2000) 1233-1238.
- Ferreira, O. P. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química – Unicamp, Campinas, SP, 2001.
- Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; Jesus, D. S. Derivative spectrophotometric determination of nickel using Br-PADAP. *Talanta* 43 (1996) 1649-1656.
- Forgacs, E.; Cserhádi, T; Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: review. *Environ. Inter.* 30 (2004) 953-971.

Garg<sup>a</sup>, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes Pigments* 63 (2004) 243-250.

Garg<sup>b</sup>, V. K.; Kumar, R.; Gupta, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes Pigments* 62 (2004) 1-10.

Ghanadzadeh, A.; Zanjanchi, M. A.; Tirbandpay, R. The role of host environment on the aggregative properties of some ionic dye materials. *J. Mol. Struct.* 616 (2002) 167-174.

Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. N. Corantes têxteis. *Quím. Nova* 23 (2000) 71-78.

Gumus, G.; Filik, H., Demirata, B. Determination of bismuth and zinc in pharmaceuticals by first derivative UV-Visible spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* (2005) xxx.

[http://www.geocities.com/quimica\\_hp/corante.htm](http://www.geocities.com/quimica_hp/corante.htm), Acesso 10/01/2006.

<http://quark.qmc.ufsr.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>, acesso 01/09/2005.

<http://quimicadascores.ubbihp.com.br/>, acesso 09/01/2006.

[http://www.sebrae.com.br/br/parasuaempresa/ideiasdenegocios\\_969.asp](http://www.sebrae.com.br/br/parasuaempresa/ideiasdenegocios_969.asp), acesso 12/01/2006.

Hamedaani, H. R. K. Decoloration of synthetic dyes by a new manganese peroxidase-producing white rot fungus. *Dyes Pigments* xx (2006) xxx (em publicação).



- Hamlin, J. D.; Phillips D. A. S.; Whiting, A. UV/visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes Pigments* 41 (1999) 137-142.
- Harris, D. C. Análise Química Quantitativa. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (2005) p 397.
- Hihara, T.; Okada, Y.; Morita, Z. the reaction of triphenodioxazine dyes with bleaching agents, hypochlorite and hydrogen peroxide, in aqueous solution. *Dyes Pigments* 46 (2000) 181-192.
- Jin, Y.; Li, M. Hou, Xinpu. Pyrocatechol violet as a marker to characterize liposomal membrane permeability using the chelation and the first-order derivative spectrophotometry. *J. Pharm. Biomed. Anal* 37 (2005) 379-382.
- Karpinska, J. Derivative spectrophotometry – recent applications and directions of developments. *Talanta* 64 (2004) 801-822.
- Karpinska<sup>a</sup>, J.; Szostak, J. Determination of chlorprothizene and amitriptyline hydrochlorides by UV-derivative spectrophotometry and UV-solid-phase spectrophotometry. *Spectrochim. Acta Part A* 61 (2005) 975-981
- Karpinska<sup>b</sup>, J.; Smyk, J.; Wolyniec, E. A spectroscopic study on applicability of spectral analysis for simultaneous quantification of L-dopa, benserazide and ascorbic acid in bath and flow systems. *Spectrochim. Acta Part A* 62 (2005) 213-220.
- Kunz, A. Peralta-Zamora, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova* 25 (2002) 78-82.

- Kuo, W. S.; Ho, P. H. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere* 45 (2001) 77-83.
- Malik, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. *J. Hazard. Mater.* b113 (2004) 81-88.
- Métivier-Pignon, H.; Faur-Brasquet, C.; Le Cloirec, P. Adsorption of dyes onto activated carbon cloths: approach of adsorption mechanisms and coupling of ACC with ultrafiltration to treat colored wastewaters. *Sep. Purif. Technol.* 31 (2003) 3-11.
- Neumann, M. G.; Gesser, F.; Cione, A. P. P.; Sartori R. A.; Cavalheiro, C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Quím. Nova* 23 (2000) 818-824.
- Nevado, J. J. B.; Cabanillas, C. G.; Saleedo, A. M. C. Method development and validation for the simultaneous determination of dyes in foodstuffs by capillary zone electrophoresis. *Anal. Chim. Acta* 378 (1999) 63-71.
- Ojeda, C. R.; Rojas, F. S. Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 518 (2004) 1-24.
- Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. Aromatic amines from azo dyes reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. *Dyes Pigments* 61 (2004) 121-139.
- Popovic, G.; Cakar, M.; Agbaba, D. Determination of bifonazole in creams containing methyl – and propyl *p*-hydroxybenzoate by derivative spectrophotometric method. *Pharm. Biomed. Anal.* 33 (2003) 131-136.

- Reemtsma, T. Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants. *J. Chromatog. A.* 1000 (2003) 477-501.
- Robinson, T.; Chandran, B. Nigam, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environ. Int.* 28 (2002) 29-33.
- Ruzicka, T.; Hansen, E. H.; 1981. Flow Injection Analysis. Ed. Wiley Interscience. New York.
- Sikurová, L.; Cunderlíková, B. pH dependence of merocyanine 540 absorption and fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta Part A* 53 (1997) 293-297.
- Souza, C. R. L.; Zamora, P. P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. *Quím. Nova* 28 (2005) 226-228.
- Sharma, V. K.; Aulakh, J. S. Malik, A. K. Fourth derivative Spectrophotometric determination of fungicide thiram (tetramethyldithiocarbamate) using sodium molybdate and its application. *Talanta* 65 (2005) 375-379.
- Skoog, D. A. ; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Princípios de análise instrumental. 5<sup>a</sup> Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; 1996. Fundamentals of Analytical Chemistry. 7<sup>a</sup> Ed. Saunders College. New York. USA.
- Sozgen, K.; Tütem, E. Second derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. *Talanta* 62 (2004) 971-976.

- Vandevivere, P. C.; Bianchi, R. Verstraete W. Treatment and reuse of waste water from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Tech. Biotech.* 72 (1998) 289-302.
- Takahashi, D.; Oda, H.; Izumi, T.; Hirohashi, R. Substituent effects on aggregation phenomena in aqueous solution of thiocarbocyanine dyes. *Dyes Pigments* 66 (2005) 1-6.
- Tsui, S. M.; Chu, W. Photocatalytic degradation of dye pollutants in the presence of acetone. *Water Sci. Technol.* 44 (2001) 173-180.
- Wong, Y. C.; Szeto T. S.; Cheung, W. H.; McKay, G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. *Process Biochem.* 39 (2004) 693-702.
- Wong, Y.; Yu, J. Laccase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Res.* 33 (1999) 3512-3520.
- Young, L.; Yu, J. Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Res.* 31 (1997) 1187-1193.
- Yu, Y.; Zhuang, Y.; Wang, A.; Qiu, M. Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin. *Chemosphere* 54 (2004) 425-430.
- Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A., Furlan, M.; Duarte, E. S.; Guaratini, C. C. I.; Fogg, A.G. Determination of the vinylsulphoneazo dye, remazol brilliant orange 3R, by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 385 (1999) 385-392.
- Zollinger, H. Color chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publishers, New York, USA, 1991, p 288.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)