REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS E METÁLICOS ATRAVÉS DA EXTRAÇÃO EM DUAS FASES AQUOSAS

Lindemberg J. N. Duarte[1], Jean Paul Canselier[2]
[1]Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário – Natal/RN – CEP: 59078-970. e-mail: ljnduarte@hotmail.com
[2]Laboratoire de Génie Chimique (UMR CNRS 5503, ENSIACET- INPT/UPS) BP 1301,
F31106 Toulouse Cedex 01, France. e-mail: JeanPaul.Canselier@ensiacet.fr

RESUMO

Os fenômenos de ponto de névoa e solubilização micelar tornam possível a extração em duas fases aquosas. Útil, por exemplo, nas operações de despoluição de efluentes industriais ou na concentração de produtos da química fina. Esta técnica apresenta a grande vantagem de excluir totalmente a intervenção de solventes orgânicos voláteis ou não. Além disso, destaca-se o emprego de tensoativos não iônicos comerciais como extratores, os quais apresentam características ecotoxicológicas aceitáveis e preços relativamente baixos. Deve-se atentar ainda que esta técnica enquadra-se no novo ramo da "Química Verde", o qual exige o desenvolvimento de processos não poluentes e com baixo consumo energético. Este trabalho tem como objetivo principal estudar a remoção de poluentes orgânicos e metálicos de soluções modelos utilizando a extração em duas fases aquosas. Primeiramente, estudou–se a remoção de poluentes orgânicos (fenol, feniletanol, álcool benzílico, anilina, p-toluidina, e 2,4-dimetilanilina) a partir de soluções modelos, utilizando os tensoativos biodegradáveis alcoóis polietoxilados como agente extrator. Em seguida, metais pesados sob forma de eletrólitos solúveis (Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}) foram extraídos de soluções aquosas mediante o emprego de tensoativos não iônicos e aniônicos. Os resultados se mostraram promissores, evidenciando percentuais de extração de 50 a 90 %, dependendo do composto. Além disso, esta nova técnica de extração se mostrou capaz de purificar soluções modelos contendo simultaneamente poluentes orgânicos e metálicos.

PALAVRAS-CHAVE: tensoativos não iônicos; tensoativos iônicos; solubilização micelar; extração em duas fases aquosas; poluentes orgânicos e metálicos.

1. INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais decorrentes de atividades industriais são caracterizados por inconvenientes pontuais e específicos derivados do emprego de tecnologias produtivas, do uso desordenado de matérias-primas e do desperdício de energia nos processos industriais, gerando os impactos de poluição do ar, da água e do solo. A água recebe uma atenção particular, pois participa ativamente de diversas atividades industriais, gerando quantidades importantes de efluentes, onde uma parte é rejeitada no meio ambiente após ter participado na fabricação, limpeza, transporte ou resfriamento de diferentes processos industriais. Neste sentido, a onda ambientalista vem crescendo e influenciando as indústrias a buscarem formas ecologicamente corretas de tratamento de seus efluentes.

A natureza tóxica e não biodegradável dos poluentes orgânicos e metálicos presentes na grande maioria dos efluentes industriais pode ocasionar sérios problemas de acumulação durante os ciclos ecobiológicos. A poluição orgânica proveniente das atividades agrícolas, industriais ou domésticas se caracteriza por sua diversidade e complexidade. Por sua vez, os poluentes metálicos chamados geralmente de “metais pesados” estão presentes na água sob forma de eletrólitos, sendo decorrentes de diversas atividades industriais, tais como: galvanoplastia, metalurgia, petroquímica, etc.

Visando o tratamento dos poluentes orgânicos, numerosas técnicas de purificação de efluentes são empregadas, consistindo de um tratamento físico-químico (floculação, decantação, flotação, adsorção, etc.) ou de uma degradação química (oxidação simples ou eletroquímica). Por outro lado, os metais pesados podem ser eliminados dos efluentes aquosos através das técnicas de coagulação, filtração, eletrodiálise, ou osmose inversa. Atualmente, uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados e/ou poluentes orgânicos é a extração líquido-líquido (extração por solvente). Entretanto, o solvente orgânico por ser considerado como um poluente, já que é inflamável e/ou tóxico, torna o processo menos atrativo. Além disso, para remoção dos metais pesados deve-se empregar um agente complexante clássico, o que torna o processo bastante oneroso.

A extração em duas fases aquosas surge como uma alternativa promissora para as dificuldades encontradas nas técnicas clássicas. O interesse nesta técnica vem crescendo bastante, encontrando aplicações nas operações de despoluição de efluentes industriais ou na concentração de produtos da química fina. Esta técnica apresenta a grande vantagem de excluir totalmente a intervenção de solventes orgânicos voláteis ou não. Além disso, destaca-se o emprego de tensoativos não iônicos comerciais como extratores, os quais apresentam características ecotoxicológicas aceitáveis e preços relativamente baixos. Deve-se atentar ainda que esta nova técnica se enquadra no novo ramo da “Química Verde”, o qual exige o desenvolvimento de processos não poluentes e com baixo consumo energético. Pode-se afirmar que a originalidade, a grande eficiência, o baixo custo operacional e o grande potencial de aplicação são características indiscutíveis deste novo processo.

Os tensoativos não iônicos polietoxilados apresentam nos diagramas de fases temperatura-composição do binário água-tensoativo uma curva de separação com ponto crítico inferior. Em temperaturas situadas acima desta curva, uma solução de tensoativo turva-se e separa-se em duas fases isotrópicas.

A fase extremamente concentrada em tensoativo, denominada fase rica, encontra-se em equilíbrio com a fase pobre, a qual apresenta baixa concentração em moléculas tensoativas. Um terceiro corpo dissolvido em água, tal como um composto orgânico simples ou uma macromolécula biológica, pouco solúvel em meio aquoso, se dividirá preferencialmente em favor da fase rica, devido a sua solubilização nos agregados micelares (Quina e Hinze, 1999; Kimchuwanit et al., 2002; Ferrera et al., 2004; Bai et al., 2001). O fenômeno de solubilização micelar pode ser atribuído ao equilíbrio entre as interações hidrofóbicas e/ou eletrostáticas que ocorre entre os solutos e a micela (Duarte e Canselier, 2005a).

Este trabalho se articula em torno da remoção de poluentes orgânicos e metálicos de soluções modelos utilizando a extração em duas fases aquosas. Primeiramente, estudou–se a remoção de poluentes

orgânicos (fenol, feniletanol, álcool benzílico, anilina, p-toluidina, e 2,4-dimetilanilina) a partir de soluções modelos, utilizando os tensoativos biodegradáveis da família dos alcoóis polietoxilados como agente extrator. Em seguida, metais pesados sob forma de eletrólitos solúveis (Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}) foram extraídos de soluções aquosas mediante o emprego de tensoativos não iônicos e aniônicos.

2. METODOLOGIA

2.1 Materiais

O tensoativo não iônico empregado neste trabalho foi o tensoativo comercial Simulsol T 150 CT, um álcool etoxilado conhecido como oxo-$C_{10}E_3$, fornecido graciosamente pela SEPPIC (Castres- France). Os tensoativos aniônicos utilizados na extração dos compostos metálicos foram o dodecilsulfato de sódio (SDS) com pureza de 98,5 % (Aldrich) e o dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) com pureza de 97,5 % (Rhodia). Os compostos orgânicos utilizados como poluentes modelos foram: fenol, álcool benzílico, 1-feniletanol, p-toluidina, anilina e 2,4-dimetilanilina (DMA), todos provenientes da Aldrich. Os compostos metálicos utilizados foram o nitrato de chumbo, o nitrato de cádmio, o nitrato de cromo e o nitrato de níquel, todos provenientes da Aldrich, com pureza de 99,0 %.

2.2 Métodos

O ponto nuvem designa a temperatura na qual uma fase límpida de uma substância turva-se em razão da aparição de uma segunda fase. Esta medida foi realizada no aparelho de ponto de fusão, ponto de ebulição e ponto nuvem (Mettler FP900). A temperatura de separação de fases das soluções de tensoativo foi medida com uma taxa de aquecimento de 1°C/min.

Os ensaios de extração foram realizados em provetas graduadas de 25 mL, preparando-se as soluções de tensoativo (não iônico e/ou aniônico) em diferentes concentrações mássicas, contendo os diversos poluentes (orgânicos e/ou metálicos) em concentrações fixas. De acordo com o ponto nuvem do sistema, as soluções foram mantidas durante 24 horas em uma estufa de precisão na temperatura desejada, para permitir uma completa separação das fases rica e pobre. Após completa decantação, uma amostra da fase pobre foi cautelosamente separada da fase concentrada em tensoativo através de uma seringa de precisão, com o intuito de quantificar cada componente orgânico e metálico ainda presente na fase tratada.

As concentrações dos compostos orgânicos na fase pobre foram determinadas através do método de cromatografia líquida de alta performance a polaridades inversas. Além de uma coluna, este sistema de análise consiste de um degaseificador (SCM-1000), de uma bomba (Spectrasystem P-1000-XR), de um injetor automático (AS-1000- XR) e de um detector UV (Spectrasystem UV-2000). A coluna RP18 (partículas com 5,0 μm e com 125 mm de comprimento por 4 mm de diâmetro interno) foi utilizada para todos os compostos. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas através da espectrometria de emissão atômica por plasma (ICP). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Jobin Yvon – Ultima 2R, com as seguintes condições operatórias: temperatura do plasma: 8000 °C, fluxo da bomba: 20,0 mL/min, fluxo do nebulizador: 0,50 mL/min e pressão do nebulizador: 3,10 bar.

3. RESULTADOS

3.1. Extração de poluentes orgânicos

A figura 1 mostra a evolução da extração dos poluentes orgânicos quando a concentração de tensoativo não-iônico varia 2 a 14 % em massa e a temperatura foi fixada a 42°C.

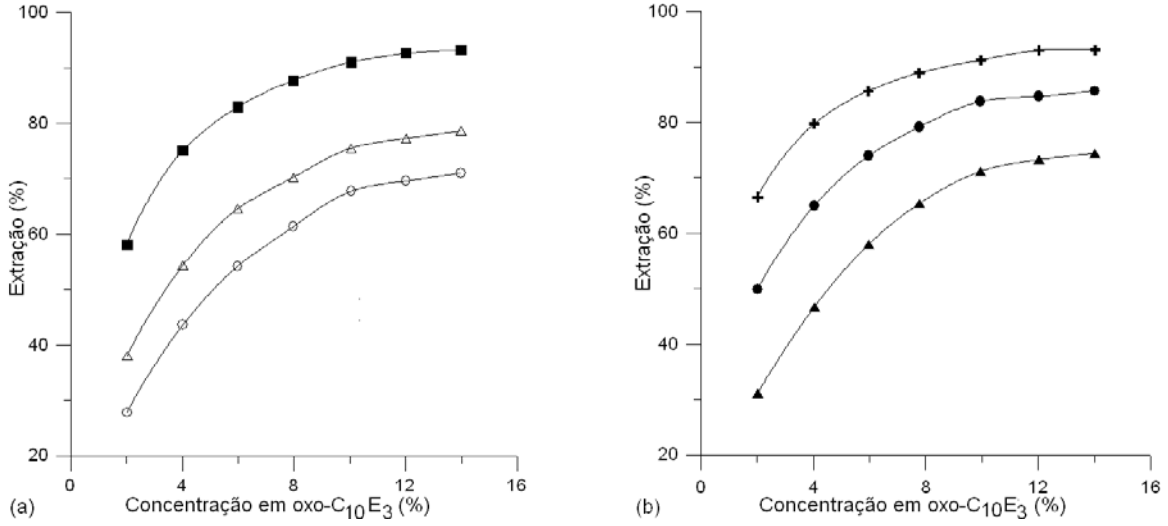

Figura 1. Efeito da concentração de tensoativo sobre o percentual de extração dos poluentes:
(a) hidroxilados, [OH] = 2 g/L, (b) aminados, [NH_2] = 1,3 g/L ; T = 42 °C.
(■) fenol, (Δ) 1-feniletanol, (○) álcool benzílico,
(+) 2,4-dimetilanilina, (●) p-toluidina, (▲) anilina

Na figura 1, percebe-se que os percentuais de extração de todos os compostos aumentam à medida que se eleva a concentração de tensoativo. O fenômeno de solubilização micelar acontece, em geral, através da interação entro o soluto e a parte polar e/ou apolar micela. Este mecanismo pode ser atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo hidroxila (OH) ou amina (NH_2) dos compostos estudados e os grupos de óxido de etileno do tensoativo (Duarte e Canselier, 2005a,b). Além disso, dependendo da concentração do soluto, é possível que ocorra a incorporação de seu anel aromático na parte hidrofóbica da micela, aumentado ainda mais o poder de solubilização (Haddou et al., 2003).

3.2. Extração de poluentes metálicos

A figura 2 mostra a extração dos cátions metálicos quando a concentração em massa de tensoativo aniônico aumenta, mantendo-se a temperatura fixada a 42°C. Na figura 2, pode-se observar que os percentuais de extração de todos os compostos aumentam à medida que se eleva a concentração de tensoativo aniônico. Na verdade, o aumento progressivo da densidade da carga micelar favorece as interações eletrostáticas atrativas entre a superfície carregada do agregado micelar e os cátions metálicos. Além disso, observa-se que os tensoativos aniônicos (SDS, SDBS) apresentam praticamente o mesmo poder de extração. Por outro lado, constata-se que na ausência de tensoativo aniônico, as micelas neutras do tensoativo oxo-$C_{10}E_3$ são incapazes de estabelecer interações eletrostáticas com os cátions metálicos, comprometendo drasticamente o poder de extração (Duarte e Canselier, 2008).

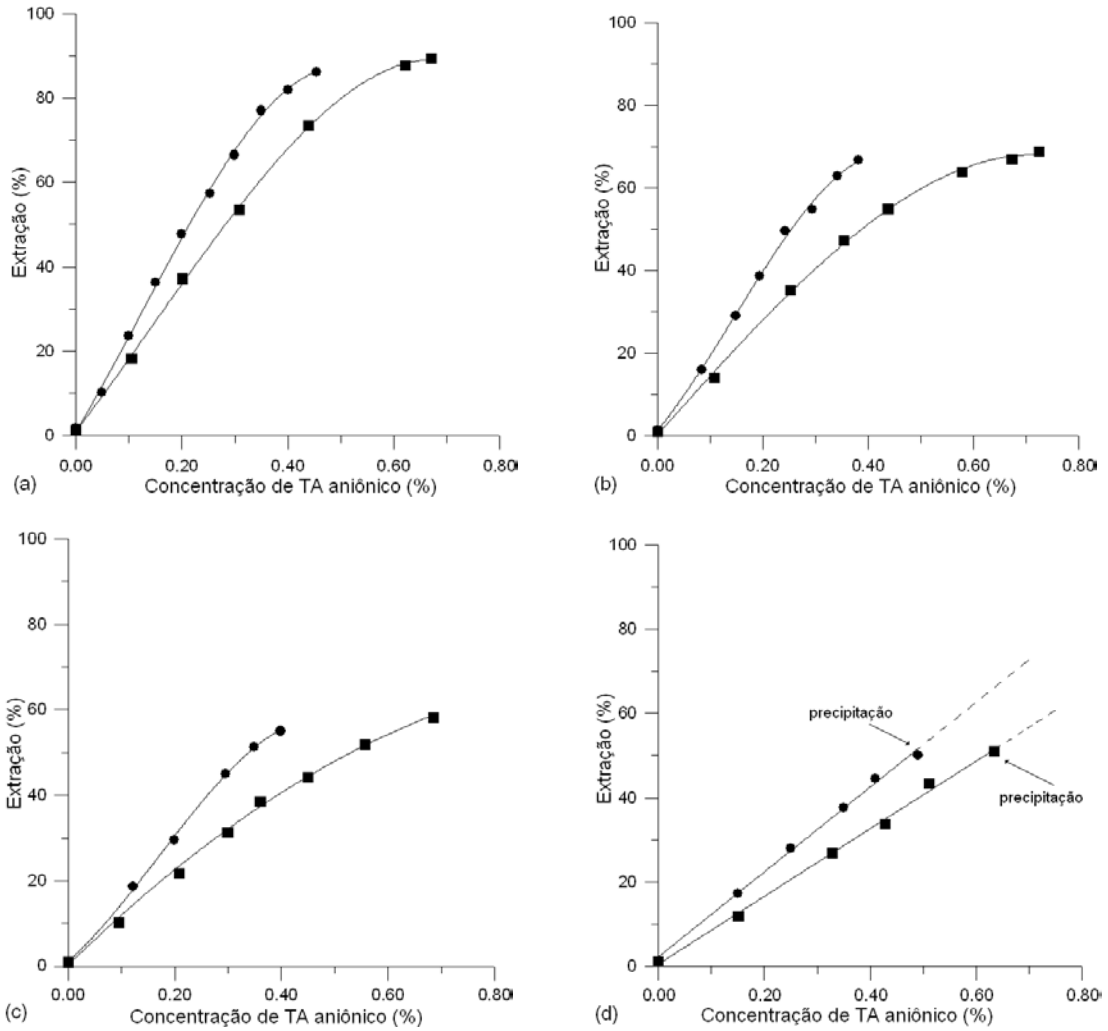

Figura 2. Efeito da concentração de tensoativo sobre o percentual de extração dos poluentes metálicos: (a) Pb^{2+}, (b) Cd^{2+}, (c) Ni^{2+}, (d) Cr^{3+}
(•) SDS, (■) SDBS ; oxo-$C_{10}E_3$ = 2,0% ; $[M^{n+}]$ = 1,5 g/L ; T = 45°C

Foi possível constatar também que a eficiência da extração decresce na seguinte ordem: $E\%_{Pb} > E\%_{Cd} > E\%_{Ni} > E\%_{Cr}$. Esta ordem está coerente com a evolução do raio iônico dos eletrólitos: RI_M ($RI_{Pb} > RI_{Cd} > RI_{Ni} > RI_{Cr}$), da entalpia de hidratação, $\Delta_h H_M$ e do raio de hidratação: RH_M ($\Delta_h H_{Pb} < \Delta_h H_{Cd} < \Delta_h H_{Ni} < \Delta_h H_{Cr}$; $RH_{Pb} < RH_{Cd} < RH_{Ni} < RH_{Cr}$). Com relação ao cromo, observa-se que apesar de sua carga trivalente favorecer a atração eletrostática com as micelas mistas, percebe-se que seu tamanho, sua hidratação e a deficiência mais acentuada da carga micelar se apresentam como responsáveis pela redução de cromo adsorvido na superfície dos agregados micelares mistos (Duarte e Canselier, 2008).

3.3. Extração simultânea de poluentes metálicos e orgânicos

A figura 3 mostra as isotermas de extração para soluções modelos contendo simultaneamente poluentes orgânicos e metálicos.

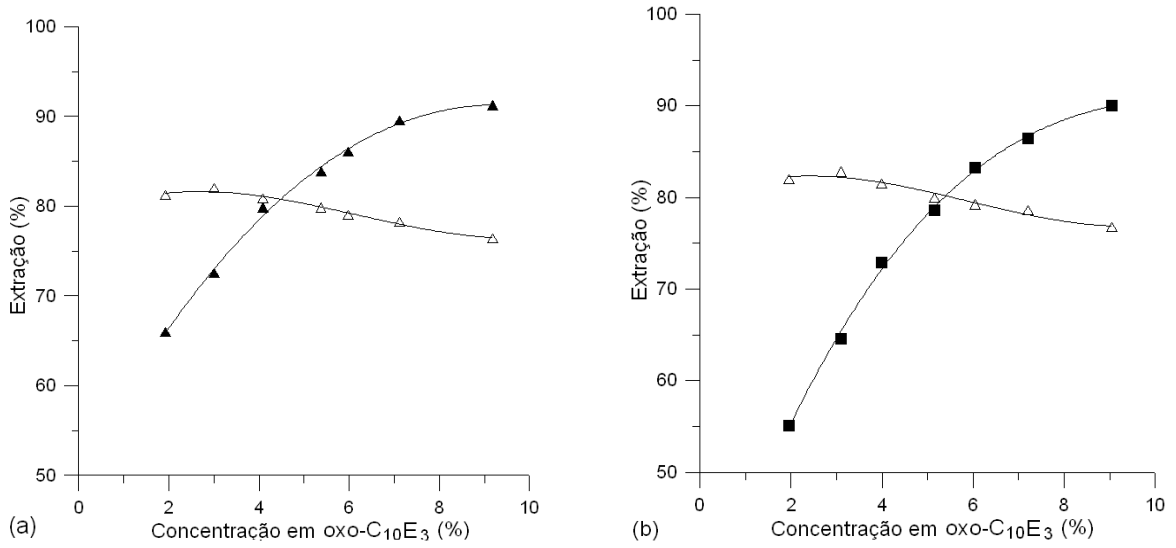

Figura 3. Efeito da concentração de tensoativo sobre o percentual de extração dos poluentes orgânicos e metálicos: (▲) fenol, (■) DMA, (Δ) chumbo,
SDS = 0,38 %, [Pb^{2+}] = 1,5 g/L, [fenol] = 2,0 g/L, [DMA] = 1,3 g/L, T = 45°C

A partir de uma análise detalhada da figura 3, pode-se constatar que o percentual de extração dos compostos orgânicos aumenta rapidamente com a concentração do tensoativo oxo-$C_{10}E_3$, mas não é influenciado pela presença do tensoativo aniônico. Por outro lado, percebe-se claramente que o percentual de extração do composto metálico (chumbo) diminui com a concentração de oxo-$C_{10}E_3$, devido à redução da densidade de carga micelar.

Pode-se afirmar que esta técnica se apresenta como um processo capaz de tratar rejeitos aquosos contendo poluentes orgânicos e metálicos, pois os agregados micelares interagem com estes solutos através de mecanismos diferentes. Enquanto os solutos orgânicos (fenol e 2,4-dimetilanilina) são solubilizados nas micelas através de ligações de hidrogênio com as cadeias de óxido de etileno do tensoativo não iônico (oxo-$C_{10}E_3$), o cátion metálico (chumbo) é adsorvido na superfície da micela através de interações eletrostáticas atrativas com os íons sulfatos ou sulfonatos dos tensoativos aniônicos (SDS, SDBS).

4. CONCLUSÕES

Com os resultados apresentados, pode-se observar que o processo de extração líquido-líquido sem a intervenção de solventes orgânicos é uma técnica eficaz para extrair diversos poluentes orgânicos e metálicos.

Por meio deste estudo, foi possível determinar que os percentuais de extração decrescem na seguinte ordem: (a) compostos hidroxilados: fenol > 1-feniletanol > álcool benzílico; (b) compostos aminados: 2,4-dimetilanilina > p-toluidina > anilina. Neste sentido, sugere-se que a extração destes compostos é regida pela afinidade hidrofóbica dos solutos para com os agregados micelares, e não pela solubilidade em água.

No caso dos metais pesados, observou-se que as micelas mistas (tensoativo não iônico + tensoativo aniônico) foram capazes de complexar os eletrólitos através de interações eletrostáticas atrativas com os cátions metálicos. O percentual de extração decresce na seguinte ordem: $E\%_{Pb} > E\%_{Cd} > E\%_{Ni} > E\%_{Cr}$. Estes resultados estão coerentes com o raio iônico: RI_M ($RI_{Pb} > RI_{Cd} > RI_{Ni} > RI_{Cr}$), a

entalpia de hidratação, $\Delta_h H_M$ e o raio de hidratação: RH_M ($\Delta_h H_{Pb} < \Delta_h H_{Cd} < \Delta_h H_{Ni} < \Delta_h H_{Cr}$; $RH_{Pb} < RH_{Cd} < RH_{Ni} < RH_{Cr}$).

Através dos resultados obtidos na extração concomitante de poluentes orgânicos e metálicos, verificou-se que os agregados micelares interagem com os solutos através de mecanismos diferentes. Enquanto os solutos orgânicos (fenol e 2,4-dimetilanilina) são solubilizados nas micelas através de ligações de hidrogênio com as cadeias de óxido de etileno do tensoativo não iônico (oxo-$C_{10}E_3$), os cátions metálicos (chumbo) são adsorvidos na superfície da micela através de interações eletrostáticas com os íons sulfatos ou sulfonatos dos tensoativos aniônicos (SDS, SDBS).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração da SEPPIC (Castres-França) por ter fornecido graciosamente os tensoativos não iônicos. O autor L. J. N. Duarte agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bai, D., Li, J., Chen, S.B., Chen, B.H., A Novel Cloud-Point Extraction Process for Preconcentrating Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution. Environ. Sci. Technol., 35, 3936-3940, 2001.

Duarte, L.J.N., Canselier, J.P., Oxo-alcohol Ethoxylates: Surface and Thermodynamic Properties and Effect of Various Additives on the Cloud Point, Tenside Surf. Deterg., 42(5), 299-306, 2005.

Duarte, L.J.N., Canselier, J.P., Extração de Compostos Orgânicos Homólogos e Isômeros em um Sistema de Duas Fases Aquosas, Quím. Nova, 28(3), 426-432, 2005.

Duarte, L.J.N., Canselier, J.P., Two-aqueous Phase Extraction for the Removal of Organic Pollutants and Metal Ions. Proceedings of the 10th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR, Braga, Portugal, September 4-6, 2008.

Ferrera, Z.S., Sanz, C.P., Santana, C.M., Rodriguez, J.J.S., The Use of Micellar Systems in the Extraction and Pre-concentration of Organic Pollutants in Environmental Samples. Trends Anal. Chem., 23(7), 479-489, 2004.

Haddou, B., Canselier, J.P., Gourdon, C., Purification of Effluents by Two-Aqueous Phase Extraction, Trans IChemE (Chem. Eng. Res. Des.), 81A, 1185-1192, 2003.

Kimchuwanit, W., Osuwan, S., Scamehorn, J.F., Harwell, J.H., Haller, K.J., Use of a Micellar-Rich Coacervate Phase to Extract Trichloroethylene from Water. Sep. Sci. Technol., 35(13), 1991-2002, 2002.

Quina, F.H., Hinze, W.L., Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally-Benign Alternative Separation Approach. Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4150-4168, 1999.