

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Gabriella Alexandre Borges

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE EXTRAÇÃO AMBIENTALMENTE
SEGURO PARA A REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO
SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Belo Horizonte

2014

UFMG/ICEx/DQ1024^a

D557^a

Gabriella Alexandre Borges

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE EXTRAÇÃO AMBIENTALMENTE
SEGURO PARA A REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO
SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Química – Química Analítica.

Belo Horizonte

2014

B726d Borges, Gabriella Alexandre
2014 Desenvolvimento de um método de extração
D ambientalmente seguro para a remoção de corantes
têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos /
Gabriella Alexandre Borges. 2014.
[xi], 92 f. : il.

Orientador: Guilherme Dias Rodrigues.
Coorientadora: Aparecida Barbosa Mageste.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses 2. Extração
(Química) - Teses 3. Corantes - Teses 4. Química
ambiental - Teses I. Rodrigues, Guilherme Dias,
Orientador II. Mageste, Aparecida Barbosa,
Coorientadora III. Título.

CDU 043

UFMG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICE_x
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br

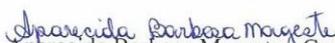


**"Desenvolvimento de um Método de Extração Ambientalmente Seguro para a
Remoção de Corantes Têxteis Empregando Sistemas Aquosos Bifásicos"**

Gabriella Alexandre Borges

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Guilherme Dias Rodrigues - Orientador
UFMG


Prof. Aparecida Barbosa Mageste - Coorientadora
UFOP


Prof. Adriana Ferreira Faria
UFMG


Prof. Ricardo Mathias Orlando
UFMG

Belo Horizonte, 17 de julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Rede Mineira de Química pelo apoio financeiro.

Ao Professor Guilherme Dias Rodrigues, pela orientação em tempo integral (pessoalmente, via email e whats app, durante a semana, nos finais de semana e nos feriados!), pelos ensinamentos necessários para o desenvolvimento do trabalho, pelo apoio, paciência, amizade e confiança.

Aos colegas do LaSAV (Laboratório de Soluções Analíticas Verdes) por todo o apoio durante as longas horas de trabalho. Em especial ao Pablo e ao Leandro pela amizade, pelas boas conversas e pelos grandes favores! E à Luciana, pela amizade e ajuda na coleta de dados.

À Professora Aparecida Barbosa Mageste, pela coorientação e obtenção dos diagramas $\text{PEO4000} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ e $\text{PEO6000} + \text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Aos meus pais que sempre me incentivaram e apoiaram meus estudos, me dando todo o suporte necessário.

Aos meus amigos Luana, César e Ailton pela torcida e pelas melhores conversas.

Ao Rodrigo pelo apoio constante ao longo de cada etapa da minha vida.

A todos aqueles que contribuíram, fica meu eterno agradecimento.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Corantes Têxteis	3
1.1.1. Tipos de corantes	4
1.1.1.1. Corantes que contêm grupos funcionais aniônicos.....	6
1.1.1.2. Corantes que contêm grupos catiônicos	8
1.1.1.3. Corantes que requerem reação química antes da aplicação.....	8
1.1.1.4. Classe especial de corantes	10
1.2. Tratamento de resíduos contendo corantes.....	14
1.2.1. Processos Oxidativos	15
1.2.2. Coagulação / Floculação.....	16
1.2.3. Tratamento Eletroquímico / Eletrocoagulação	17
1.2.4. Métodos Biológicos.....	18
1.2.5. Adsorção	20
1.2.6. Processos de membrana.....	21
1.3 Sistemas Aquosos Bifásicos	23
1.3.1. Princípios e propriedades da técnica	23
1.3.4. Obtenção de novos diagramas de fases	27
1.3.3. Histórico e Aplicações dos SAB	30
2. OBJETIVOS.....	33
2.1. Objetivo Geral	33
2.2. Objetivos Específicos	33
3. EXPERIMENTAL	34
3.1. Instrumentação.....	34
3.2. Regentes	34
3.3. Obtenção de novos diagramas de fases	35
3.3.1. Titulação Turbidimétrica	35
3.3.2. Análise Quantitativa das Fases	36
3.4. Experimentos de partição e extração dos corantes	37
3.4.1. Composição e Preparo do SAB	37

3.4.2. Medida do sinal analítico.....	41
3.5. Análise da amostra de efluente têxtil.....	43
3.6. Parâmetros Experimentais	44
3.6.1. Coeficiente de partição (<i>K</i>).....	44
3.6.2. Porcentagem residual (%R) de corantes	45
3.6.3. Taxa de descoloração (%D) do efluente.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1. Novos diagramas de fases de sistemas aquosos bifásicos	47
4.2. Características espectrais dos corantes	48
4.3. Efeito do comprimento da linha de amarração do SAB	49
4.4. Origem termodinâmica da partição do corante em SAB: Uma breve abordagem	51
4.5. Efeito do pH sobre a remoção dos corantes	53
4.6. Efeito do tipo de sal formador do SAB	56
4.7. Efeito do polímero formador do SAB	60
4.8. Análise da amostra de efluente têxtil.....	64
4.8.1. Remoção dos corantes VM, AM e VR a partir de amostra de efluente têxtil	64
4.8.2. Taxa de descoloração (%D) do efluente.....	67
5. CONCLUSÃO.....	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXO I.....	85
ANEXO II	88
ANEXO III	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas básicas dos grupos cromóforos (A) e auxocrômicos (B) comumente presentes nas moléculas de corantes	4
Figura 2	Estrutura molecular do corante ácido violeta	6
Figura 3	Estrutura molecular do corante Malva	7
Figura 4	Estrutura molecular do corante “Mordant brown 35”	7
Figura 5	Estrutura molecular do corante Indigo	8
Figura 6	Conversão do Indigo para a forma leuco com ditionita de sódio	9
Figura 7	Estrutura molecular do corante Azul de enxofre	9
Figura 8	Estrutura molecular do corante Alaranjado de metila	10
Figura 9	Vermelho de Lonamina	10
Figura 10	Estruturas moleculares dos corantes Verde de Malaquita (A), Azul de Metileno (B) e Vermelho Reativo 195 (C).	12
Figura 11	Formas do Verde Malaquita ao ser metabolizado pelo organismo	13
Figura 12	Composições para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico poli(óxido de etileno), PEO 1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O , à 25 °C	24
Figura 13	Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB constituído por polímero e eletrólito	25
Figura 14	Diagrama de fase elucidando a variação do volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB	26
Figura 15	Estrutura química do poli(óxido) de etileno	28
Figura 16	Ensaio dos SAB obtidos para os corantes Azul de Metileno (AM), Verde de Malaquita (VM) e Vermelho Reativo (VR)	41
Figura 17	Representação esquemática do procedimento experimental	42
Figura 18	Efluente de indústria têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos	43

corantes, após a centrifugação

Figura 19	Representação esquemática do procedimento experimental de remoção de corante a partir da amostra de efluente têxtil	44
Figura 20	Taxa de descoloração do efluente da forma na qual ele foi coletado	46
Figura 21	Diagrama de fases para os SAB PEO 4000 + tartarato de sódio + H ₂ O (A) e PEO 6000 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O (B), a 25 °C	47
Figura 22	Espectro de absorção molecular UV/Vis dos corantes VM (A), AM (B) e VR (C) em FS e FI do SAB PEO 1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O, pH = 1,00	49
Figura 23	Comportamento de partição (A) e porcentagem de corante residual (B) dos corantes AM, VM e VR em função do comprimento da linha de amarração (CLA), em SAB PEO 1500 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O, pH = 6,0	50
Figura 24	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO 1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	53
Figura 25	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500 + Li ₂ SO ₄ + H ₂ O	55
Figura 26	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB PEO 1500 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	55
Figura 27	Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H ₂ O, pH = 6,00	56
Figura 28	Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H ₂ O, pH = 1,00	58
Figura 29	Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO 1500 + sal + H ₂ O, pH = 6,00	59
Figura 30	Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita em SAB formado por polímero + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O, pH = 6,00	60

Figura 31	Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno em SAB formado por polímero + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, pH = 1,00	62
Figura 32	Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195 em SAB formado por polímero + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, pH = 6,00	62
Figura 33	Estudo de recuperação do corante Verde Malaquita (VM) baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 1500 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O, pH = 6,00	64
Figura 34	Estudo de recuperação do corante Azul de metileno (AM) baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 400 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, pH = 1,00	66
Figura 35	Estudo de recuperação do corante Vermelho Reativo 195 (VR) baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 400 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O, pH = 6,00	66
Figura 36	Espectro de absorção molecular UV/Vis do efluente <i>in natura</i> , empregando diferentes fatores de diluição	67
Figura AI-1	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO 1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	85
Figura AI-2	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO 1500 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	85
Figura AI-3	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	86
Figura AI-4	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	86
Figura AI-5	Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB PEO 1500 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	87
Figura AII-1	Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H ₂ O, pH = 1,00	88
Figura AII-2	Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e	88

porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 11,00

- Figura AII-3** Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 6,00 89
- Figura AII-4** Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 11,0 89
- Figura AII-5** Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 1,00 90
- Figura AII-6** Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 11,0 90
- Figura AIII-1** Curva analítica para determinação do corante VM na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,0. 91
- Figura AIII-2** Curva analítica para determinação do corante AM na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 1,0. 91
- Figura AIII-1** Curva analítica para determinação do corante VR na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,0. 92

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos de produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento têxtil	2
Tabela 2	Classificação e aplicação industrial dos corantes têxteis	5
Tabela 3	Constituintes dos SAB (polímero/copolímero + eletrólito + H ₂ O) recentemente descobertos	29
Tabela 4	Concentrações em % (m/m) de polímero (w_p) e sal (w_s) na fase superior (FS) e fase inferior (FI) para os SAB estudados, a 25,0 °C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados	39
Tabela 5	Concentrações dos corantes Azul de Metileno, Verde de Malaquita e Vermelho Reativo 195 nas soluções estoques e nos SAB estudados	40
Tabela 6	Diluições das amostras de fases superior e inferior contendo os corantes AM, VM e VR e faixa de trabalho estudada para cada analito	42
Tabela 7	Condições ótimas obtidas na remoção dos corantes VM, AM e VR no desenvolvimento da metodologia empregando SAB	63
Tabela 8	Taxa de descoloração da amostra de efluente têxtil empregando SAB como processo de tratamento	68
Tabela 9	Resultados de taxa de descoloração do trabalho proposto e métodos descritos na literatura	69

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
VM	Verde Malaquita
AM	Azul de Metileno
VR	Vermelho Reativo
MnP	Manganês Peroxidase
LIP	Lignina Peroxidase
RALF	Reator de Leito Fluidificado
MF	Microfiltração
UF	Ultrafiltração
NF	Nanofiltração
SAB	Sistema Aquoso Bifásico
FS	Fase Superior
FI	Fase Inferior
CG	Composição Global
CFI	Composição da Fase Inferior
CFS	Composição da Fase Superior
LB	Linha Binodal
CLA	Comprimento da Linha de Amarração
LA	Linha de Amarração
PC	Ponto Crítico
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEG	Poli(etileno glicol)
K	Coeficiente de Partição
Abs	Absorbância
% R	Porcentagem Residual
% D	Taxa de Descoloração

RESUMO

Um método de extração simples, eficiente e ambientalmente seguro foi desenvolvido, de forma inédita, para a remoção dos corantes têxteis Verde de Malaquita (VM), Azul de Metileno (AM) e Vermelho Reativo (195), empregando Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB). Novos diagramas de fases foram determinados, a 25 °C, para os sistemas PEO 4000 + tartarato de sódio + água e PEO 6000 + tartarato de sódio + água. O polímero PEO6000 apresentou maior capacidade de indução de separação de fases, devido a sua maior massa molar, gerando assim uma maior região bifásica no diagrama. Na otimização da metodologia de extração dos corantes, foi avaliada a influência das seguintes variáveis experimentais sobre o coeficiente de partição (K) e porcentagem residual dos corantes (%R): comprimento da linha de amarração (CLA) do SAB; pH do meio; tipo de eletrólito e tipo de polímero formador do sistema. Para o corante VM, as melhores condições de remoção ($K = 4,10 \times 10^4$ e %R = 0,0069 %) foram obtidas em SAB PEO 1500 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, CLA = 50,21 % (m/m), pH = 6,00. Para o corante AM, a extração máxima ($K = 559,9$ e %R = 0,258 %) foi obtida em SAB PEO400 + Na_2SO_4 , CLA = 50,31 % (m/m), pH = 1,00. Já para o corante VR, o método apresentou melhores resultados ($K = 3,75 \times 10^4$ e %R = 0,237 %) em SAB PEO 400 + Na_2SO_4 , CLA = 50,31 % (m/m), pH = 6,00. O método foi aplicado na recuperação dos corantes a partir de uma amostra de efluente têxtil e remoções quantitativas foram obtidas para todos os analitos. O coeficiente de partição obtido para os corantes VM, AM e VR foram de $1,17 \times 10^4$, 724,1 e $3,98 \times 10^4$, respectivamente. Para os mesmos analitos, os valores de %R obtidos foram de 0,0038 %, 0,154 % e 0,023 %, respectivamente. Além disso, no estudo da taxa de descoloração (%D) do efluente *in natura*, o método empregando SAB apresentou %D que variaram de 96,5 a 97,95 %, mostrando o grande potencial da técnica para aplicação no tratamento deste tipo de resíduo.

ABSTRACT

This work presents a simple, efficient and environmentally safe extraction method to removal the textile dyes Malachite Green (VM), Methylene Blue (AM) and Reactive Red 195 (VR), exploiting Aqueous Two Phase Systems (ATPS). News ATPS phase diagrams were determined, which are formed by PEO 4000 + sodium tartrate + water and PEO 6000 + sodium tartrate + water, at 25 °C. The polymer PEO6000 showed a higher capacity than PEO 4000 to induce the phase separation process, due its higher molar mass, providing a larger biphasic region in the diagram. In the optimization step of the methodology, the influence of the following experimental parameters on the partition coefficient (K) and residual percentage (%R) of the dyes was evaluated: tie line length (TLL) of the system; pH of the medium; type of ATPS-forming electrolyte and type ATPS-forming polymer. For VM, the best removal conditions ($K = 4.10 \times 10^4$ and $\%R = 0.0069 \%$) were obtained at ATPS PEO 1500 + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, TLL = 50.21 % (w/w), pH = 6.00. For AM, the maximum extraction ($K = 559.9$ and $\%R = 0.258 \%$) were achieved at ATPS PEO 400 + Na_2SO_4 , TLL = 50.31 % (w/w), pH = 1.00. Finally for VR, the method presented the best results ($K = 3.75 \times 10^4$ and $\%R = 0.237 \%$) at ATPS PEO 400 + Na_2SO_4 , TLL = 50.31 % (w/w), pH = 6.00. The method was applied to the recovery of the dyes from a textile effluent sample and quantitative removals were obtained for all analytes. The values of K were 1.17×10^4 , 724.1 and 3.98×10^4 , and the %R were 0.0038 %, 0.154 % e 0.023 %, for VM, AM and VR, respectively. Moreover, the ATPS methodology presented high rate of color removal (%D) of the textile effluent, which ranged from 96.5 to 97.95 %, showing an excellent potential of the ATPS technique to be applied to treatment of this type of waste.

1. INTRODUÇÃO

A cada ano, a conscientização da população e a preocupação com os impactos gerados sobre o meio ambiente vêm aumentando significativamente. Isso pode ser demonstrado nas regulamentações ambientais, as quais se apresentam cada vez mais rígidas [1]. Dessa forma, o desenvolvimento de novos processos, com o propósito de prevenir e/ou minimizar o impacto do descarte de resíduos industriais no ambiente, adquire cada vez mais importância, tanto do ponto de vista acadêmico quanto tecnológico.

A indústria têxtil, atividade econômica importante em âmbito estadual e nacional e que representa 3,5% do PIB total brasileiro [2], gera diariamente grandes volumes de efluentes líquidos contendo sais, ácidos, álcalis, produtos químicos auxiliares e solventes de limpeza [3]. Além disso, estes efluentes apresentam quantidades consideráveis de corantes, cerca de 1,20 ton/dia [4]. A principal fonte dessa alta carga de corante nos efluentes têxteis corresponde à incompleta fixação destes compostos durante a etapa de tingimento das fibras [5] e perdas durante a retirada de excessos de corantes nas etapas finais de lavagem e acabamento do tecido. Os efluentes têxteis possuem composição bastante variável (Tabela 1) devido à diversidade de corantes utilizados e aos diferentes produtos químicos que são empregados no processo de tingimento [6].

Tabela 1. Exemplos de produtos químicos auxiliares utilizados no tingimento têxtil [7].

Descrição	Composição	Função
Sal	Cloreto de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácido	Acético e sulfúrico	Controle de pH
Base	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersante e surfactantes	Aniônico, catiônico e não aniônico	Amaciante, dispersante de corante
Agentes oxidantes	Peróxido de nitrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizante de corante
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfito de sódio	Remoção de corantes não reagidos
Carreadores	Organoclorados	Aumenta adsorção

Alguns parâmetros são usados como indicadores de poluição de efluentes têxteis, tais como: demanda química de oxigênio (DQO), cujo limite máximo corresponde a 1000 mg L⁻¹ de oxigênio; demanda bioquímica de oxigênio (DBO), cujo limite máximo varia entre 200 a 600 mg L⁻¹ de oxigênio; além de grandes quantidades de detergentes, sais e resíduos de baixa biodegradabilidade [8,9]. A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio. A DQO é um parâmetro importante quando utilizado conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que a ação de microrganismos, exceto raríssimos casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais biodegradável será o efluente [10]. Tipicamente, uma unidade têxtil que processa 200 ton de algodão por semana gera mais de 25 ton de sal. A concentração de sal habitual nos efluentes é de 2000 e 3000 ppm [11]. O potencial hidrogeniônico (pH) dos despejos varia entre 8 e 11, o teor de sólidos em suspensão

de 30 a 50 mg L⁻¹ e o teor de sólidos totais entre 1000 a 1600 mg L⁻¹ [8,9]. O principal parâmetro que indica a presença de corantes em efluentes têxteis, no entanto, é a forte coloração dos mesmos.

1.1. Corantes Têxteis

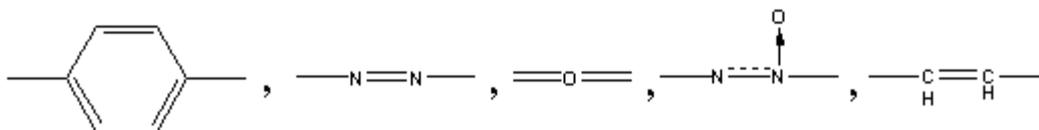
Os corantes têxteis são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, de acordo com suas propriedades espectrais, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos em sua estrutura molecular, tais como nitro, nitroso, azo e carbonila [12]. Em função de sua alta absorvidade molar (ϵ), os corantes são muito visíveis, mesmo em baixas concentrações (menores que 1 ppm), sendo facilmente detectáveis e quantificáveis por métodos espectrofotométricos. A presença destes compostos no meio aquático ocasiona a redução da penetração de luz no ambiente, o que altera a atividade fotossintética destes sistemas e, em alguns casos, os corantes podem ser absorvidos por microorganismos e reagirem com moléculas biologicamente importantes [13].

Uma das principais características dos corantes é a sua durabilidade, ou bioacumulação sem alteração da sua cor, o que significa que eles podem permanecer por cerca de 50 anos nos ecossistemas terrestre e aquático. Dessa forma, efluentes provenientes da indústria de corante ou de processos envolvendo tingimento têxtil, não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, são uma preocupação ecológica emergente, especialmente se atingirem reservatórios e estações de tratamento de água [5].

1.1.1. Tipos de corantes

A estrutura molecular de um corante pode ser dividida em duas partes principais: um grupo cromóforo, o qual dá cor ao composto [14]; e grupos auxocrômicos, os quais modulam a cor do corante através de uma modificação da densidade eletrônica nos sistemas conjugados [15] da molécula. Os grupos auxiliares são os responsáveis em viabilizar a fixação do corante com a fibra têxtil, natural ou sintética [14]. A Figura 1 apresenta as estruturas básicas dos grupos supracitados.

(A) Grupos cromóforos



(B) Grupos auxocrômicos



Figura 1. Estruturas básicas dos grupos cromóforos (A) e auxocrômicos (B) comumente presentes nas moléculas de corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com a cor, nome comercial, sua constituição química (antraquinona, azo, etc.), ou ainda de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil [16,17]. Os principais grupos de corantes, classificados de acordo com o modo de fixação e estrutura química, estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Classificação e aplicação industrial dos corantes [18]

Grupo	Classe	Substrato	Método de Aplicação	Estrutura Química
Corantes que contêm grupo funcional aniônico	Corantes Ácidos	Nylon, lã, seda, poliamida sintética, tintas e couro	Geralmente em banhos de tingimento de neutro a ácido	Azo, antraquinona, trifenilmetano, azina, xanteno, nitro e nitroso
	Corantes Diretos	Algodão, viscose, papel, couro e nylon	Aplicado a partir de banho neutro ou ligeiramente alcalino contendo eletrólito	Azo, ftalocianina, estilbeno, oxazina
	Corantes Mordentes	Lã, couro e alumínio anodizado	Aplicado juntamente com sais de Cr	Azo e antraquinona
	Corantes Reativos	Algodão, lã, seda e nylon	O sítio ativo desses corantes reagem com grupos funcionais das fibras formando ligações covalentes sob influência da temperatura e do pH (alcalino)	Azo, antraquinona, ftalocianina, formazano, oxazina
Corantes que contêm grupos catiônicos	Corantes Básicos	Papel, nylon modificado, poliéster e tinta	Aplicado a partir de banhos ácidos	Azo, azina, xanteno, acridina, antraquinona, difenilmetano, triarilmetano, caianina
Corantes que requerem reação química antes da aplicação	Corantes de Cuba	Algodão, rayon e lã	Corantes insolúveis em água, solubilizados em hidrossulfito de sódio	Antraquinona e indigoides
	Corantes de Enxofre	Algodão e rayon	Aplicados à fibra após pré-redução em banho de ditionito de sódio	Estruturas indeterminadas
	Corantes Azoicos	Algodão, rayon, poliéster	Impregnado na fibra com acoplamento e tratado com uma solução de sal diazônio	Azo
	Corantes Dispersivos	Poliéster, poliacrilonitrila, nylon e acetato celulose	Frequentemente aplicado em temperaturas elevadas	Azo, antraquinona, estirilo, nitro
Classe Especial de Corantes	Corantes Solventes	Plástico, gasolina, vernizes, lacas, tintas, gorduras, óleos e ceras	Dissolução no substrato	Azo, antraquinona, Trifenilmetano e ftalocianina
	Corantes Naturais	Fibras naturais ou regenerados	Misturas complexas de materiais derivados de fontes naturais	Estruturas indeterminadas
	Pigmentos		Insolúveis em seu meio de aplicação. Utiliza-se um ligante polimérico adesivo	Estruturas indeterminadas

1.1.1.1. Corantes que contêm grupos funcionais aniônicos

Os corantes que contêm grupos funcionais aniônicos são sais sulfônicos ou de ácidos carboxílicos, os quais promovem boa solubilidade em água para esses corantes. A subclassificação está relacionada com a afinidade pelas fibras ou a presença de um outro grupo funcional [15].

Os corantes ácidos são, estruturalmente, grandes e volumosos (*e.g.*, ácido violeta – Figura 2). Apenas as fibras que desenvolvem uma carga positiva na presença de ácido, como lã, seda, fibras protéicas e determinados sintéticos modificados, são facilmente tingidas por corantes ácidos [15]. Além disso, os corantes ácidos são empregados no tingimento ou coloração de papel, couro, alimentos e cosméticos [18].

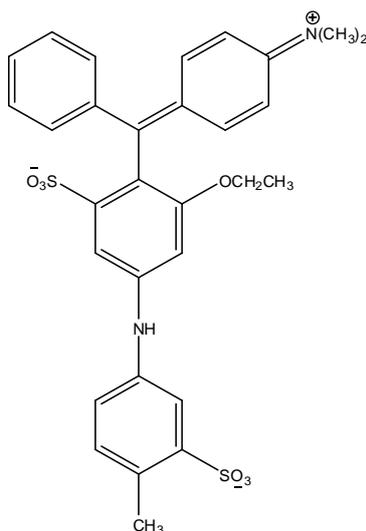


Figura 2. Estrutura molecular do corante ácido violeta

A classe dos corantes diretos (*e.g.*, malva – Figura 3) corresponde àqueles compostos que penetram fibras celulósicas (algodão, viscose, etc.) facilmente e possuem boa afinidade por essas fibras, devido ao seu tamanho e forma (estrutura molecular longa, estreita e plana). A natureza da interação intermolecular com a fibra é do tipo Wan der Waals [5]. Como o desenvolvimento da carga não é uma condição primordial para a difusão deste corante na

fibra celulósica, ele é usado em soluções básicas, nas quais a celulose é mais estável e apresenta maior área superficial [15].

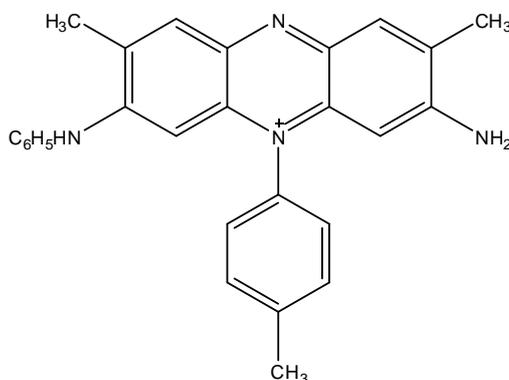


Figura 3. Estrutura molecular do corante Malva

Os corantes mordentes (*e.g.*, “mordant brown” – Figura 4) possuem outros sítios especiais além dos corantes ácidos, o que os permite se ligarem a íons metálicos, tais como cromo, alumínio, cobre, ferro e cobalto formando complexos organometálicos muito estáveis, que possuem solubilidade limitada e maior firmeza e intensidade na cor [15].

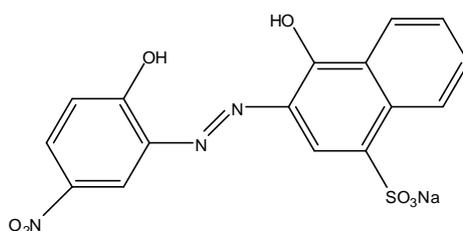


Figura 4. Estrutura molecular do corante “Mordant brown 35”

Os corantes enquadrados na classe dos reativos possuem, além das características dos corantes ácidos, diretos e dentados, um grupo reativo capaz de formar ligação covalente com as fibras celulósicas, proteicas e de poliamidas [15], o que propicia uma alta eficiência na etapa de tingimento do tecido. Além disso, essa classe de corantes apresenta alta solubilidade em água [5].

1.1.1.2. Corantes que contêm grupos catiônicos

Os corantes que contêm grupos catiônicos são representados pela classe dos corantes básicos. Estes são sais catiônicos coloridos de amina e derivados, os quais podem ser aplicados a fibras celulósicas, proteicas, nylon, acrílico e fibras sintéticas modificadas. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica sendo utilizados na medicina como antissépticos [18]. Como exemplo tem-se o azul de metileno, estudado no presente trabalho.

1.1.1.3. Corantes que requerem reação química antes da aplicação

Dentre os corantes que necessitam de reação química antes da aplicação no tecido, os corantes de cuba e de enxofre precisam ser reduzidos antes da penetração na fibra. Por outro lado, os corantes azóicos são formados pela reação entre dois componentes dos corantes (um componente de acoplamento e um componente diazo) após a aplicação na fibra. Esses corantes tendem a penetrar menos na fibra que os demais e, além disso, cuidados especiais devem ser tomados durante a sua aplicação para que se obtenha uma boa fixação [15].

Os corantes de cuba são, geralmente, insolúveis em água (*e.g.*, indigo – Figura 5). Durante o processo de tintura, eles são quimicamente reduzidos na presença de uma base, dando origem à forma leuco do corante (Figura 6), solúvel em água e incolor, a qual é aplicada à fibra [15]. Posteriormente, o corante é reoxidado pelo oxigênio do ar ou outros agentes oxidantes (como o peróxido de hidrogênio), voltando à sua forma original sobre a fibra [5].

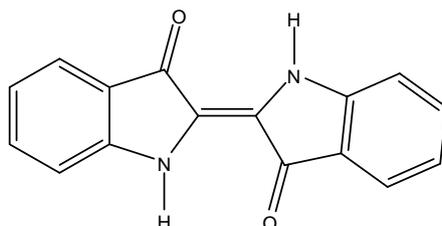


Figura 5. Estrutura molecular do corante Indigo

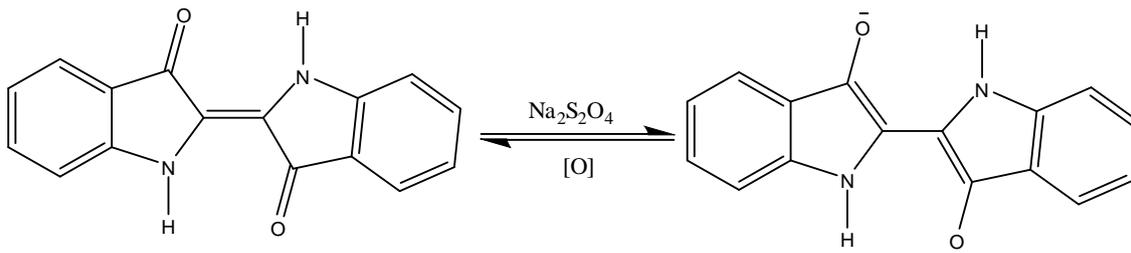


Figura 6. Conversão do Indigo para a forma leuco com ditionita de sódio

Os corantes de enxofre (*e.g.*, azul de enxofre – Figura 7) são formados por reações de compostos aromáticos com polissulfeto de sódio. Devido à baixa solubilidade em água, estes corantes são aplicados à fibra após pré-redução em banho de ditionito de sódio, com o objetivo de aumentar a polaridade destes compostos. Posteriormente, eles são reoxidados sobre a fibra em contato com o ar [5] ou por agentes oxidantes.

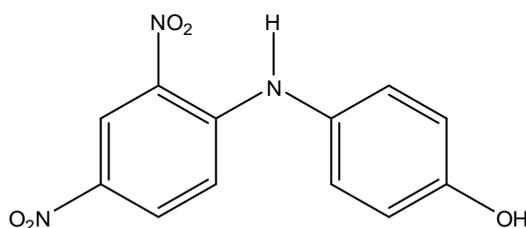


Figura 7. Estrutura molecular do corante Azul de enxofre

Os corantes azóicos (*e.g.*, alaranjado de metila – Figura 8) são formados pela reação de acoplamento de um álcool aromático ou amina (componente de acoplamento) com um sal de diazônio (o componente diazo). O tecido é impregnado primeiramente com o componente aromático, sendo posteriormente imerso em uma solução que contém o componente diazo. A formação do corante azóico é instantânea e, devido à instabilidade dos componentes, o tingimento é realizado próximo à temperatura ambiente [15].

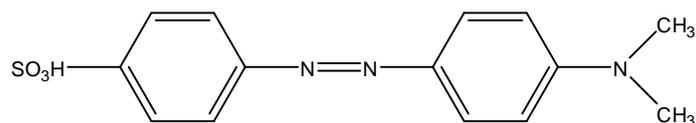


Figura 8. Estrutura molecular do corante Alaranjado de metila

Os corantes dispersivos (*e.g.*, Vermelho de Ionamina – Figura 9) foram criados para permitir a coloração de fibras termoplásticas hidrofóbicas, incluindo acetato, triacetato, nylon, poliéster, acrílico e outros sintéticos. Eles são constituídos de moléculas polares pequenas que não contém grupos catiônicos ou aniônicos em sua estrutura. Os corantes dispersivos apresentam baixa solubilidade em água, portanto devem ser dispersos na fibra utilizando-se um agente tensoativo no banho de tingimento. Muitos corantes dispersos têm pressões de vapor apreciáveis sob temperaturas elevadas, podendo tingir fibras termoplásticas por sublimação, o que envolve a difusão dos vapores do corante na fibra [15].

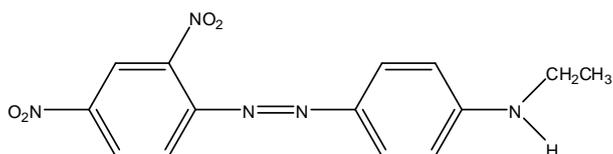


Figura 9: Vermelho de Ionamina

1.1.1.4. Classe especial de corantes

Na classe dos corantes especiais encontram-se os corantes que não se encaixam em nenhuma das classes descritas anteriormente.

A classe dos corantes solventes corresponde a compostos que contêm grupos funcionais capazes de potencializar a solubilidade dos corantes em solventes orgânicos tais como combustíveis, ceras, lubrificantes, plásticos e outros materiais a base de hidrocarbonetos (não polares) [15].

Os pigmentos, como classe, são materiais coloridos (sais inorgânicos, complexos metálicos e organometálicos, corantes azo e de cuba) que são insolúveis em seu meio de

aplicação. Como resultado, eles não podem penetrar em uma fibra. Deve-se, portanto, utilizar um ligante polimérico adesivo, o qual encapsula e mantém os pigmentos presos às fibras [15].

Outra classe enquadrada no grupo dos corantes especiais é a classe dos corantes naturais. Estes são misturas complexas de materiais derivados de fontes naturais (minerais, plantas e animais), podendo-se encaixar em mais de uma das classificações acima. Geralmente os corantes naturais dão tons mais suaves que os corantes sintéticos, sendo utilizados apenas em fibras naturais ou regenerados [15]. Como exemplo de corante natural tem-se o urucum.

Neste trabalho serão estudados três corantes empregados na indústria têxtil. São eles: Verde de Malaquita (Verde Brilhante), Azul de Metileno e Vermelho Reativo 195. A Figura 10 apresenta as estruturas moleculares destes corantes.

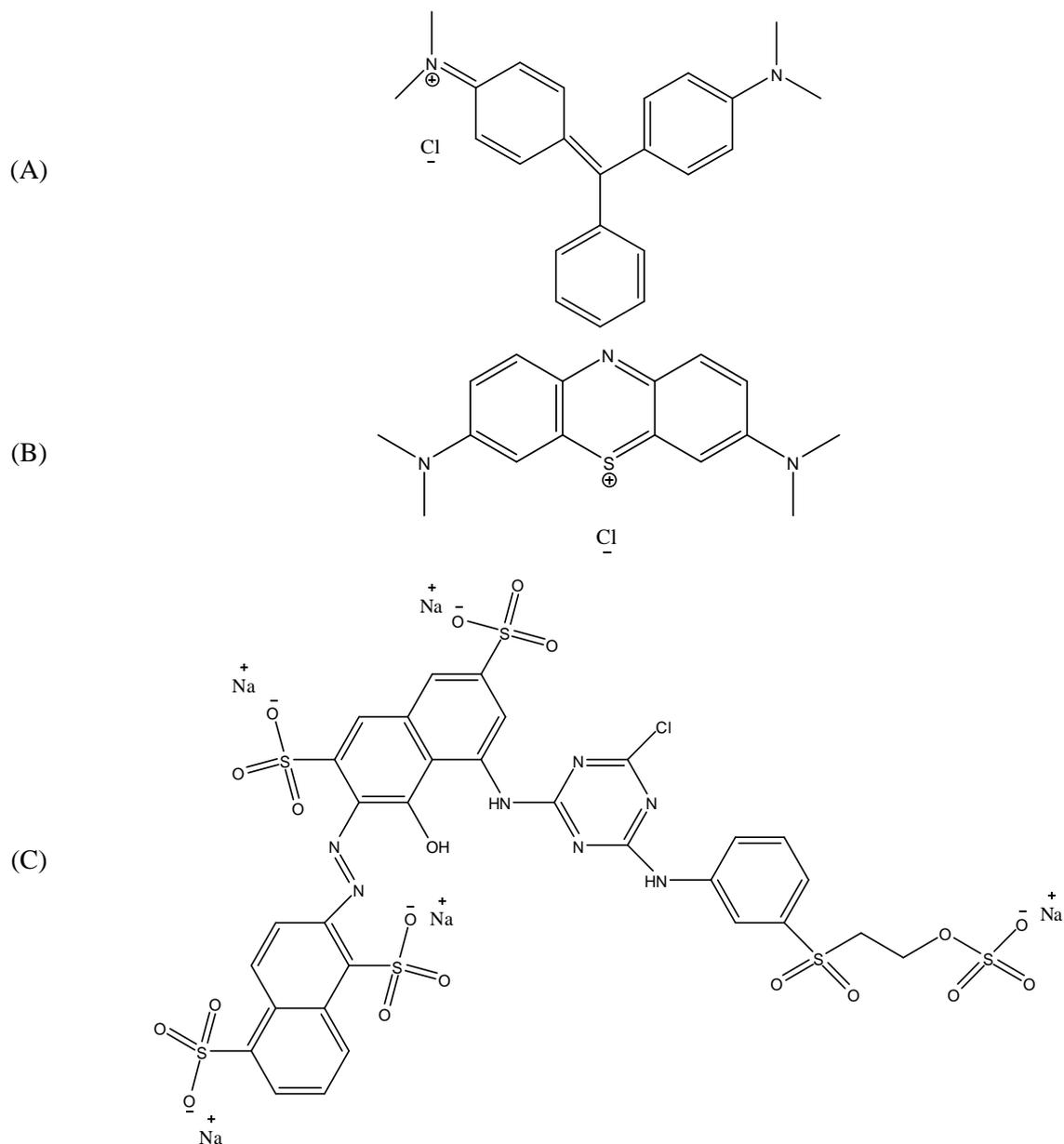


Figura 10. Estruturas moleculares dos corantes Verde de Malaquita (A), Azul de Metileno (B) e Vermelho Reativo 195 (C).

O Verde Malaquita é um corante triarilmetano ($C_{23}H_{26}N_2$) e se apresenta como um sólido cristalino verde escuro, estando disponível de várias formas, principalmente na forma de sal (oxalato ou cloridrato) [19]. O Verde Malaquita (VM) é comumente encontrado em sua forma cromática (corante verde) e, ao ser absorvido pelo organismo e metabolizado, pode assumir também duas outras formas (Figura 11): carbinol (capaz de permear as membranas das células mais rapidamente) e leucomalaquita (presente dentro da célula, tóxica) [20].

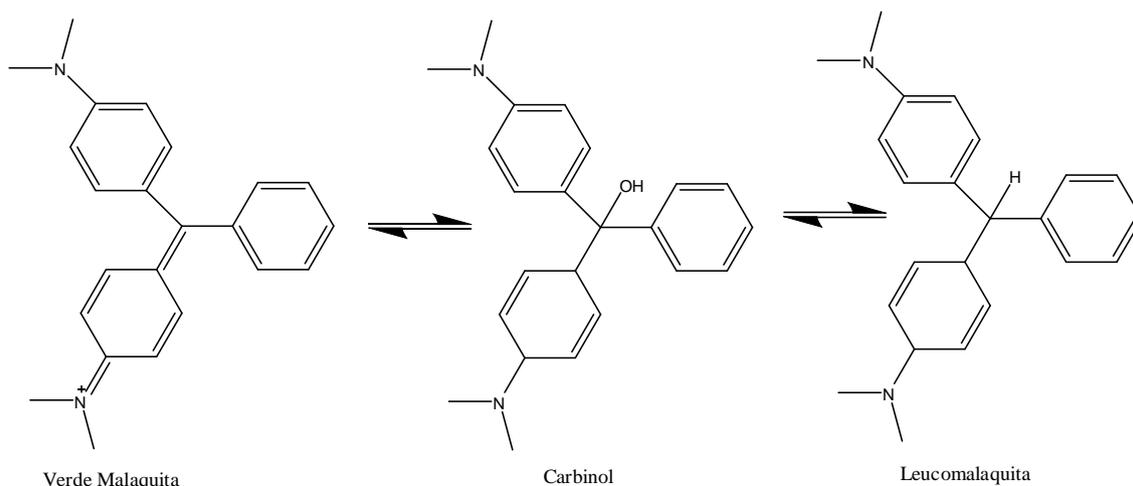


Figura 11. Formas do Verde Malaquita ao ser metabolizado pelo organismo

O Verde de Malaquita é largamente empregado como corante na indústria têxtil para tingimento de seda, lã, couro e algodão. Também é utilizado na indústria de papel e celulose e pela indústria gráfica [21]. Desde 1936, este corante é utilizado como fungicida e ectoparasiticida na piscicultura em todo o mundo. No entanto, vários estudos demonstram que o VM é altamente tóxico para peixes de água doce, plantas e mamíferos. Uma pesquisa com ratos e camundongos mostrou que o VM afeta múltiplos órgãos (fígado, rim, coração, pulmão) além de causar lesões na pele e ossos [22,23].

O azul de metileno é uma substância aromática heterocíclica, inodora, com fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, massa molecular $319,85 \text{ g mol}^{-1}$, pertence à classe dos corantes básicos [24] sendo solúvel em água ou álcool [25] produzindo solução azul. Conforme a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos [26], o aquecimento do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico; além de causar efeitos tóxicos em organismos aquáticos e comprometer a qualidade da água. O corante Azul de Metileno é comumente empregado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons [27]. Alguns corantes básicos apresentam atividade biológica e são utilizados como antissépticos. O Azul

de Metileno apresenta em sua estrutura o grupo funcional da fenotiazina, composto que está presente em anti-histamínicos e antipsicóticos [24].

O Vermelho Reativo 194, tem fórmula molecular $C_{27}H_{18}ClN_7Na_4O_{16}S_5$, massa molecular $984,21 \text{ g mol}^{-1}$. Este corante é largamente utilizado na indústria de tecidos no Brasil já que, por ser um corante reativo apresenta alta eficiência no tingimento. Foram encontrados poucos estudos na literatura que descrevem métodos para a sua remoção [28,29] o que aumenta a importância deste trabalho.

1.2. Tratamento de resíduos contendo corantes

O tratamento de efluentes deve ser realizado na porta de saída da indústria onde a caracterização e quantificação do poluente é facilitada. Com esta abordagem, o gasto é substancialmente inferior quando comparado à tratamentos terciários (após atingir os mananciais), nos quais esses produtos se encontrarão em baixo nível de concentração e na presença de inúmeros outros concomitantes. A principal dificuldade no tratamento de resíduos contendo corantes está relacionada com a estabilidade destes compostos e sua resistência à biodegradação [30].

Na indústria têxtil grandes quantidades de resíduos contendo corantes são descartados a partir do processo de tingimento, contendo ainda uma forte coloração e uma alta demanda biológica ou química de oxigênio (DBO ou DQO) [30].

A remoção da cor de um resíduo industrial têxtil é um problema ambiental e econômico importante. Além disso, há uma demanda para recuperação e reutilização dos corantes, haja vista o alto preço de muitos destes compostos, quando comparados a outros produtos químicos, usualmente utilizados na rotina de indústrias [31]. Até o presente momento, não existe ainda um método padrão de aplicação universal para o tratamento desse tipo de resíduo, entretanto muitas técnicas e procedimentos analíticos têm sido desenvolvidos

e empregados para tais fins, como por exemplo: processos oxidativos; coagulação; tratamento eletroquímico; eletrocoagulação; métodos biológicos; adsorção e processos de separação por membranas.

1.2.1. Processos Oxidativos

Vários agentes oxidantes já se mostraram efetivos no tratamento de resíduos diversos, incluindo efluentes de indústrias têxteis. Os principais processos oxidativos incluem tratamento com ozônio na presença de radiação ultravioleta (UV/O₃) ou peróxido de hidrogênio na presença de radiação ultravioleta (UV/H₂O₂), os quais reagem com os corantes por via direta ou por via indireta com a formação de radicais livres (OH•). Com exceção ao flúor, os radicais hidroxil são as espécies com maior poder oxidante [32] empregadas em processos oxidativos.

Conforme representado pelas Equações 1 a 4 [30], durante o processo de oxidação, os radicais hidroxil reagem com o substratos orgânicos (D), especialmente moléculas insaturadas de corantes, com uma rápida absorção do hidrogênio e adição de elétron à dupla ligação [33]. Durante este processo, ocorre uma completa decomposição dos grupos cromóforos do corante transformando-os em moléculas ou fragmentos menores (R), o que resulta na descoloração do efluente [34]. O problema é que esses produtos originados de uma degradação incompleta resultam em novas moléculas que, eventualmente, podem ser mais tóxicas aos organismos vivos que os próprios corantes.



Ferro ou íon férrico, radiação UV e “*fly ash*” são usados como catalisadores na produção de radicais $\text{OH}\cdot$, empregando H_2O_2 [35]. Este processo é considerado promissor por poder ser usado no tratamento de grandes volumes de efluentes têxteis [36] e ser relativamente rápido. No entanto, os processos oxidativos apresentam alto custo, especialmente para o emprego em escala industrial [5].

Os processos oxidativos podem ser utilizados juntamente com outras abordagens, tais como coagulação e processo eletroquímico, com o intuito de melhorar significativamente a remoção da cor e reduzir o DQO dos efluentes industriais.

1.2.2. Coagulação / Flocculação

A técnica de coagulação/flocculação se baseia na adição de substâncias químicas (polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos, como sais de ferro e alumínio [37]), que possuem a capacidade de se dispersarem rapidamente em águas residuais, alterando as propriedades das partículas em suspensão e fazendo com que elas tendam a se aglutinar sob a forma de flocos que, por sua vez, decantam rapidamente [38]. A efetividade da remoção depende de diversas variáveis experimentais, tais como a concentração, pH, temperatura, composição e fluxo de produção de rejeitos.

O grande desafio e desvantagem na utilização desta técnica é que para garantir eficiente remoção do corante, é necessário utilizar um excesso de polieletrólitos, que, por sua

vez, irá acrescentar um resíduo potencial ao efluente [5]. A coagulação é eficaz para corantes de enxofre e corantes dispersivos. Além disso, os corantes ácidos, diretos, de cuba e reativos coagulam durante este tratamento, no entanto, eles não apresentam decantação satisfatória. Para corantes catiônicos, o processo de remoção via coagulação/floculação é ineficaz, haja vista que estes corantes não coagulam durante o tratamento [3].

1.2.3. Tratamento Eletroquímico / Eletrocoagulação

O tratamento eletroquímico de efluentes têxteis é majoritariamente empregado explorando a técnica de eletrocoagulação. A técnica consiste em utilizar a corrente elétrica contínua possibilitando a ocorrência de reações de oxirredução através de eletrodos metálicos, ocorrendo a formação de íons hidroxilas através da hidrólise da água. Os íons metálicos combinam-se com esses íons propiciando a formação de hidróxidos metálicos que favorecem a formação de flocos por desestabilização dos contaminantes ou partículas suspensas. Os flocos formados podem ser separados do líquido por sedimentação ou flotação dependendo da densidade do floco [39].

A eletrocoagulação é um método simples e eficiente que já foi usado para o tratamento de diversos tipos de águas residuais como resíduo de restaurantes [40], lavanderias [41], abatedouro de aves [42] e para vários tipos de corantes em resíduos de efluente têxtil, com eficiência de remoção acima de 90% (amarelo ácido 23 (98%) [43], vermelho direto 23 (>95%) [44], azul reativo (95%) [45]). Vale ressaltar que essa técnica também tem se mostrado eficiente na remoção de espécies iônicas como fosfato [46], sulfito, sulfato e sulfeto [47], fluoreto [48], nitrato [49], cromato [50], e metais pesados.

Os flocos formados na eletrocoagulação são relativamente maiores que os formados no processo de coagulação convencional, além de serem mais estáveis, podendo ser facilmente removidos por filtração. Outra vantagem está relacionada com o fato de não haver

adição de nenhuma substância química (como coagulantes) ao longo do tratamento, o que reduz a possibilidade de geração de poluentes secundários. A eletrocoagulação é uma técnica que exige equipamentos simples e pode ser projetada, *a priori*, para o tratamento de qualquer quantidade de efluente [3]. Os materiais usados como eletrodos (alumínio, ferro, aço inoxidável, carbono e grafite) são de baixo custo, não tóxicos, facilmente disponíveis e muito eficazes [51,52,53]. Como a corrente elétrica exigida é baixa, pode-se utilizar fontes de energia verdes: energia solar, eólica e células de combustível [54].

Todavia, procedimentos que empregam tratamento eletroquímico apresentam desvantagens, como: o anodo de sacrifício deve ser trocado periodicamente; a solução a ser tratada necessita apresentar baixa condutividade, o que limita o seu uso com efluente contendo baixo teor de sólidos dissolvidos; no caso da remoção de compostos orgânicos, a partir de efluentes contendo cloretos existe uma possibilidade de formação compostos orgânicos clorados que são altamente tóxicos e requerem grande investimento para remoção; uma película de óxido impermeável pode ser formada no cátodo, o que pode proporcionar a resistência ao fluxo de corrente elétrica, exigindo algumas medidas como a alteração da polaridade e a limpeza periódica dos eletrodos e, por fim, um alto consumo de energia elétrica, que pode resultar no encarecimento do tratamento [5,30,51,52].

1.2.4. Métodos Biológicos

A biodegradação também é uma área bastante estudada para o tratamento de efluentes têxteis. O tratamento biológico tem por base a inoculação de microorganismos (bactérias e/ou fungos) que atuam sobre o substrato, degradando preferencialmente a lignina, sem provocar perdas na celulose e hemicelulose. Estes processos apresentam segurança do ponto de vista ambiental, principalmente por não haver a adição de outras substâncias químicas durante o processo [55].

No entanto, os microorganismos presente em lagos e rios não contêm enzimas específicas para a degradação de corantes sob condições aeróbicas e, sob condições anaeróbicas, isso se processa de forma muito lenta. A possibilidade de desenvolvimento de culturas de certos microrganismos tem se mostrado eficientes para esse tipo de tratamento [56]. As bactérias *Brevibacillus sp.*, *Klebsiella pneumoniae*, *Acetobacter liquefaciens*, e *Pseudomonas desmolyticum* já possuem atividade conhecida na descoloração de corantes [34]. Os fungos também possuem um papel importante na descoloração de matrizes contendo corantes, haja vista que suas células são capazes de produzir a enzima lacase modificadora da lignina [57], manganês peroxidase (MnP) e lignina peroxidase (LIP), para mineralizar a lignina sintética ou corantes.

Corantes que contêm grupos azo, caracterizados por possuírem uma dupla ligação N=N são resistentes à degradação aeróbica. O forte caráter de elétron absorvedor desse grupo de corantes estabiliza-os contra a conversão por enzimas oxigenases [58]. Devido à impossibilidade do seu tratamento de forma aeróbica, o tratamento de resíduos contendo corantes azo via redução anaeróbica está sendo investigado e alguns trabalhos são reportados na literatura. Sen e Demier investigaram o tratamento anaeróbico de um resíduo aquoso sintético contendo Violeta Brilhante (5R) (Remazol Brilliant Violet 5R), utilizando um reator de leito fluidificado (RALF). O tratamento mostrou que 300 mg L⁻¹ do corante foi removido e o método alcançou uma porcentagem de remoção de cor de 94%. No entanto, duas aminas sulfonadas foram detectadas como subprodutos deste tratamento anaeróbico, o que aumenta significativamente o DQO do meio [30].

De um modo geral, o tratamento biológico de efluente contendo corantes apresentam algumas limitações, especialmente o longo tempo requerido para a realização do procedimento e a grande área necessária para empregar tratamento em larga escala. Além

disso, os corantes usualmente utilizados no setor têxtil são tóxicos e, portanto, difíceis de serem degradados por processos biológicos [59].

1.2.5. Adsorção

A adsorção é uma operação que consiste na retenção, à superfície de um sólido (adsorvente), de partículas líquidas, gasosas ou dissolvidas devido à uma atração entre a superfície do adsorvente e as espécies químicas do fluido (adsorvato). A adsorção pode ser física (fisiossorção), química (quimissorção) ou por troca iônica. Na fisiossorção as partículas ficam retidas por meio de interações intermoleculares do tipo Van der Waals e do tipo dipolo-dipolo. Na quimissorção estabelecem-se ligações químicas (normalmente covalentes) entre os átomos ou moléculas do adsorvente com os átomos e moléculas do adsorvato. Na troca iônica, o sólido cede íons ao fluido recebendo destes outros íons [60].

A remoção de corantes utilizando a técnica de adsorção está relacionada com as características físicas e químicas dos corantes e dos adsorventes utilizados [61]. É importante conhecer a natureza da interação entre corantes e adsorventes para que seja possível uma posterior remoção e recuperação desses corantes. Isso implica em outro fator de importância econômica que é a eliminação ou possibilidade de recuperação e reutilização do material adsorvente [30].

Diversos materiais podem ser empregados na remoção de corantes por adsorção, tais como carvão ativo [62,63], sílica gel [64,65], bauxita [66], *fly ash* [67-69], argila [70,71] e biossorventes [72,73], que estão se mostrando eficientes na remoção de corantes de efluentes têxteis [30]. O carvão ativado é o adsorvente mais comumente usado nesse tipo de sistemas [74], apresentando a vantagem de ter alta afinidade com compostos orgânicos sendo, portanto, muito eficaz no tratamento de águas residuais carregadas com esses tipos de compostos. No entanto, o carvão ativado é um material caro e que requer regeneração [34], o que aumenta

significativamente o custo do tratamento. A eficácia na adsorção de corantes com carvão ativado varia de acordo com o tipo de corante [75]. De acordo com trabalhos reportados na literatura, empregando processos adsortivos no tratamento de efluente têxtil, uma alta taxa de remoção acima de 90% é obtida para corantes catiônicos ou ácidos; para corantes reativos, dispersos, contendo enxofre ou diretos, porcentagens de remoção acima de 40% são obtidas; e uma baixa eficiência de remoção é relatada para corantes de cuba, abaixo de 20% [34].

1.2.6. Processos de membrana

Os processos de separação por membrana tem como força motriz o gradiente de pressão tendo uma forte analogia com a filtração convencional, em que a retenção por tamanho é o princípio básico de fracionamento das diferentes espécies químicas presentes [6]. A filtração convencional refere-se à separação de partículas sólidas de correntes líquidas ou gasosas enquanto que a filtração por membrana estende sua aplicação à separação de solutos dissolvidos em correntes líquidas e à separação de misturas gasosas [76].

O tratamento e reutilização de efluentes industriais por processos de membrana tornou-se mais atraente nos últimos anos devido às restrições sobre o uso da água [30]. As indústrias têxteis consomem de 60 a 400 litros de água para cada quilo de corante produzido [77]. Dessa forma, a possibilidade de ter uma água de reuso em alguns processos, tais como a lavagem e o tingimento (que consomem grandes volumes de água), permitiria à indústria a preservação da água potável, exclusivamente para atendimento de necessidades que exigem a sua potabilidade.

Diferentes tipos de membranas podem ser utilizadas para a remoção de corantes., dentre elas: membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), de osmose reversa (OR). Por exemplo, no tratamento de corantes que contém enxofre, a microfiltração não apresenta uma taxa de remoção satisfatória (1,7%), ao passo que, a

ultrafiltração é muito eficaz (93,4% de remoção). Todavia, o emprego desta última técnica pode ocasionar entupimento na membrana. Uma abordagem para solucionar este tipo de problema é a utilização de nanofiltros, os quais possibilitam a remoção dos corantes com alta eficiência (99,3%) e apresentam menos incrustação na membrana [34]. Além disso, duas ou mais membranas podem ser usadas em série, aumentando a eficiência do tratamento e as possibilidades de reutilização da água.

De um modo geral, procedimentos que empregam membranas permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes de modo rápido e satisfatório, porém o custo é alto, a limpeza das membranas é um ponto crítico do processo [5] e o filtrado, fortemente concentrado de corantes, também se torna uma grande preocupação ambiental [75].

Uma avaliação global dos tipos de tratamento para remoção de corantes a partir de matrizes aquosas aponta que, apesar de várias vantagens inerentes a cada procedimento, estes ainda apresentam diversas limitações, dentre elas podemos destacar: (i) remoção insatisfatória da coloração dos efluentes; (ii) eficiência apenas para volumes em pequena escala (adsorção); (iii) geração de subprodutos e/ou outros resíduos (coagulação ou oxidação); ou ainda (iv) alto custo para realização do tratamento (membranas). Assim, a continuidade de estudos que buscam o desenvolvimento de métodos e tecnologias capazes de remover eficientemente corantes a partir de matrizes aquosas é de extrema importância tanto do ponto de vista ambiental, econômico, acadêmico quanto industrial. Além de eficientes, é desejável que estes novos procedimentos sejam economicamente viáveis, simples e, se possível, ambientalmente seguros, o que agregaria um caráter de sustentabilidade ao tratamento.

Nesse contexto, os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB ou ATPS – do inglês “*Aqueous Two Phase System*”) apresentam-se como uma alternativa promissora para a remoção de corantes a partir de efluentes têxteis.

1.3 Sistemas Aquosos Bifásicos

O Sistema Aquoso Bifásico (SAB) é uma técnica de extração líquido-líquido, baseada nos princípios da Química Verde e que apresenta as seguintes vantagens: (i) seus constituintes são atóxicos, não inflamáveis, biodegradáveis e de baixo custo; (ii) seu componente majoritário é a água, o que simula ambientes celulares permitindo a preservação da atividade biológica dos solutos [78,79]; (iii) baixa tensão interfacial, o que beneficia o processo de difusão de compostos através da interface [80]; (iv) possibilidade de aplicação em larga escala [81]; (v) capacidade de extrair tanto espécies carregadas quanto neutras para a fase superior, enquanto que na extração líquido-líquido tradicional apenas espécies neutras são extraídas para a fase orgânica [82].

1.3.1. Princípios e propriedades da técnica

Os SAB são formados, sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração) [83], a partir da mistura entre soluções aquosas de dois polímeros [84], um polímero e um eletrólito [83], ou dois tipos de eletrólitos [85]. Conforme apresentado pela Figura 12, o processo de separação de fases resulta, na maioria dos casos, em um sistema heterogêneo composto por duas fases imiscíveis, sendo a fase superior (FS), rica em polímero e pobre em sal, e a fase inferior (FI), rica em sal e pobre em polímero. Além disso, ambas as fases possuem grande quantidade de água, representando em alguns casos mais que 80% da composição total do sistema.

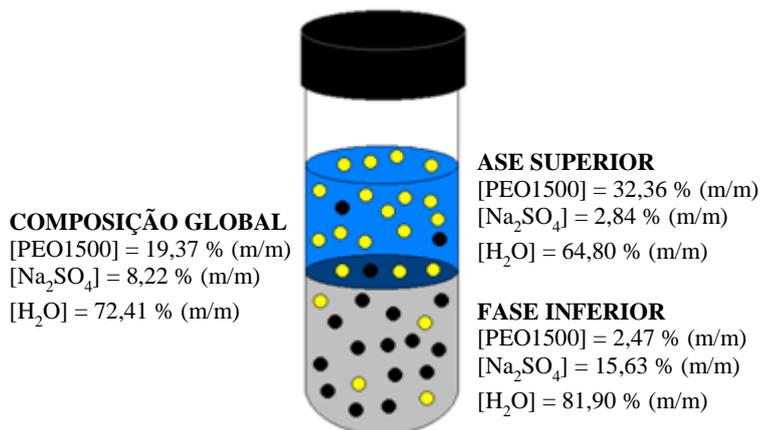


Figura 12. Composições para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico poli(óxido de etileno), PEO1500 g mol⁻¹ + sulfato de sódio + água , à 25 °C [82,83].

Neste ponto é importante citar uma recente descoberta de novos SAB constituídos pelo copolímero tribloco L64 e sais de tiocianato, nos quais pela primeira vez, observou-se a inversão das composições da fases [86]. Nestes sistemas, a FI é rica em copolímero e a FS rica em eletrólito. Este mesmo comportamento já foi relatado por Oliveira e colaboradores [87], onde em uma composição global específica de SAB F68 + sais de carbamato, observou-se uma inversão nas composições das fases.

A composição química do sistema aquoso bifásico é geralmente representada por meio de um diagrama de fases retangular, como apresentado graficamente na Figura 13, que apresenta um SAB formado por um polímero e um sal inorgânico. A concentração de eletrólito do sistema se encontra no eixo das abscissas e a concentração do polímero, no eixo das ordenadas, e são geralmente apresentadas em porcentagem mássica, % (m/m).

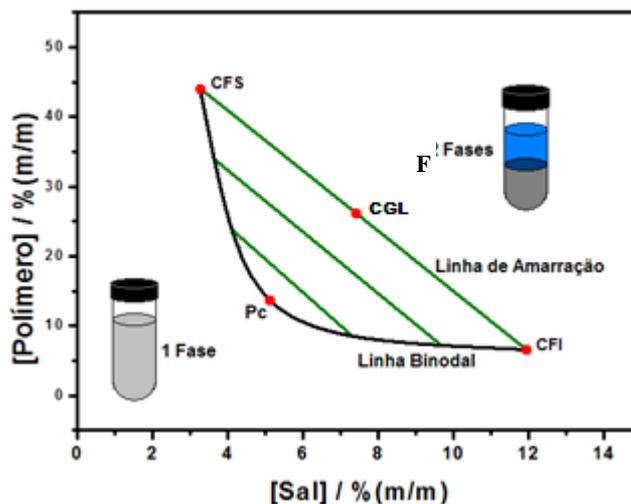


Figura 13. Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares de um SAB constituído por polímero e eletrólito [82].

A obtenção de diagramas de fases é de fundamental importância do ponto de vista de aplicação, haja vista que sem seu conhecimento prévio (concentração de cada componente para formação do SAB, efeito de temperatura, influência da natureza de eletrólitos e polímero, etc.) é impossível empregar a técnica em qualquer tipo de processo de extração. Neste contexto, a construção desse tipo de diagrama pode ser realizada por diferentes métodos, sendo a titulação turbidimétrica seguida pela quantificação de polímero, sal e água em cada fase, o mais empregado [82-85].

Nesses diagramas encontram-se informações fundamentais para o entendimento das características do sistema, tais como as composições globais (CG) nas quais irão gerar sistemas monofásicos ou bifásicos, a composição da fase superior (CFS) e composição da fase inferior (CFI). A linha binodal (LB) separa a região na qual o sistema é monofásico (abaixo da LB) da região na qual o sistema é bifásico (acima da LB). Assim, a LB é formada por pontos cujas coordenadas são os valores mínimos de concentração de sal e polímero necessárias para originar um sistema de duas fases, em equilíbrio termodinâmico. A posição

da LB varia de acordo com o tipo e a massa molar do polímero, a natureza química do sal, temperatura e o pH do meio [83].

Além disso, a Figura 14 apresenta as linhas de amarração (LA), as quais correspondem a retas que ligam um ponto de mistura global (A, B ou C) à suas respectivas composições das duas fases em equilíbrio termodinâmico (CFS e CFI). Ao longo de uma mesma LA, em qualquer composição global, todas as propriedades termodinâmicas intensivas (índice de refração, condutividade, densidade, composição, etc.) de cada fase são constantes, enquanto as propriedades termodinâmicas extensivas (volume, capacidade calorífica, massa, etc.) variam [82]. Por exemplo, os pontos de composição global A, B e C terão uma mesma composição de fase superior, identificada pelo ponto CFS, e uma mesma composição de fase inferior, dada por CFI. Em compensação, a propriedade termodinâmica extensiva volume das fases varia, sendo diferentes em cada um destes pontos. Pontos localizados no ponto médio da LA (ponto B) possuem a massa da FS igual a massa da FI; sistemas com CG mais próximas da concentração da CFS terão volume da fase superior maior que volume da fase inferior (ponto A); e sistemas com CG mais próximas da concentração da CFI terão volume da fase inferior maior que volume da fase superior (ponto C).

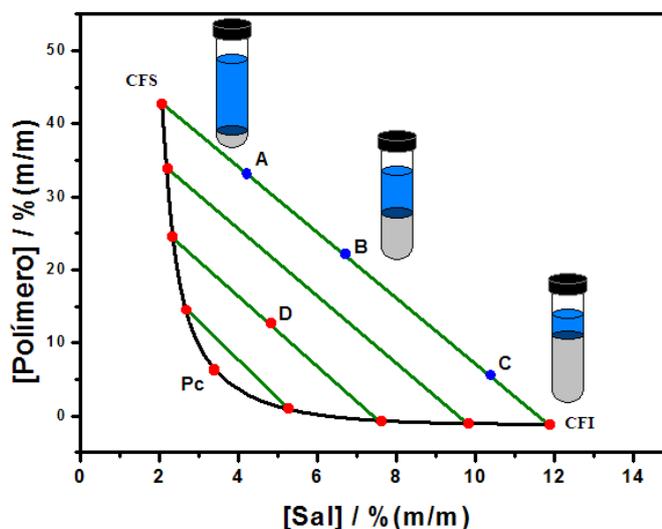


Figura 14. Diagrama de fase esquematizando a variação do volume das fases em função das diferentes composições globais do SAB.

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um importante parâmetro termodinâmico, que define a diferença entre as composições das fases superior e inferior e, portanto, expressam a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases [88]. Este parâmetro é calculado a partir dos valores de composição dos solutos de cada fase, de acordo com a Equação 1:

$$CLA = [(C_P^S - C_P^I)^2 + (C_S^S - C_S^I)^2]^{1/2} \quad (\text{Eq.5})$$

onde C_P^S e C_P^I são as concentrações de polímero e C_S^S e C_S^I são as concentrações do sal % (m/m) nas fases superior e inferior, respectivamente. Quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, ou seja, maior é a eficiência na extração e/ou partição do soluto de interesse no SAB [89], desde que este analito tenha afinidade por uma das fases. A diminuição sucessiva nos comprimentos das linhas de amarração (CLA) leva ao ponto crítico (Pc). À medida que as composições das duas fases do sistema aproximam deste ponto, a diferença entre as propriedades termodinâmicas dessas fases diminuem fazendo com que exista, hipoteticamente, duas regiões distintas com propriedades termodinâmicas intensivas iguais.

1.3.4. Obtenção de novos diagramas de fases

Como mencionado anteriormente, a construção e o conhecimento do diagrama de fases de SAB é imprescindível para o emprego do mesmo em diferentes fins analíticos e tecnológicos. Dessa forma, a descoberta de novos diagramas é estratégica para ampliar as possibilidades de aplicação da técnica. Conforme apresentado pela Tabela 3, um número significativo de trabalhos englobando uma diversidade de polímeros e eletrólitos como constituintes destes novos sistemas tem sido estudado. Todavia, devido as inúmeras possibilidades de combinações entre polímero/sal, polímero/polímero ou sal/sal, pode-se afirmar seguramente que existem vários SAB e diagramas ainda não estudados.

Para melhor compreensão, PEO ou PEG é uma abreviação para o polímero poli(óxido de etileno) que é uma macromolécula linear que contém em sua cadeia a unidade monomérica (-CH₂-CH₂-O-) e grupos terminais R= OH e R'= H (Figura 15) [1]. A massa molar do polímero também é indicada na abreviação. Assim, PEO 400 significa que o polímero é o poli(óxido)de etileno de massa molar 400 g mol⁻¹.

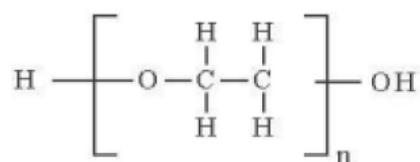


Figura 15. Estrutura química do poli(óxido) de etileno

Tabela 3. Constituintes dos SAB (polímero/copolímero + eletrólito + H₂O) recentemente descobertos.

Polímero	Sal	Referências
PEO 400	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ou Cs ₂ CO ₃	90 e 91
PEO 600	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	92, 93, 94 e 95
PEO 1000	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	91, 92, 93, 94, 95 e 96
PEO 1450	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , K ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , (NH ₄) ₂ SO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	92 e 94
PEO 1500	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	93, 96, 97, 98, 99, 100 e 83
PEO 1550	Na ₂ SO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	101 e 102
PEO 2000	H ₃ PO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , K ₂ CO ₃ , NaOH, KOH ou (NH ₄) ₂ SO ₄	103 e 104
PEO 3000	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	96
PEO 3350	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	94 e 100
PEO 3400	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ou (NH ₄) ₂ SO ₄	93
PEO 3500	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	105
PEO 4000	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , CuSO ₄ , Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , NaNO ₃ , Cs ₂ CO ₃ , Cs ₂ SO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ou K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	91, 97, 98, 99, 106, 107, 108, 109, 110, 114, 112 e 113
PEO 6000	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , NH ₄ NH ₂ CO ₂ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , ZnSO ₄ , MgSO ₄ , Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ou NaCHO ₂	96, 97 e 111
PEO 8000	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ou Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	93 e 94
PEO 10000	MgSO ₄	115
PEO 12000	(NH ₄) ₂ SO ₄	104
PEO 20000	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ ou CuSO ₄	93 e 116
PPO 400	Na ₂ SO ₄ , NaNO ₃ ou Na ₂ CO ₃	117
PPO 2000	(NH ₄) ₂ SO ₄	104
PVP-K15 10000	(NH ₄) ₂ SO ₄	104
PVP 10000	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	118
L35	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ ou MgSO ₄	86 e 119
L62	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	79
L64	(NH ₄) ₂ SO ₄ ou K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄	104 e 79
F38	NH ₄ NH ₂ CO ₂	78
F68	K ₂ HPO ₄ + KH ₂ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , MgSO ₄ ou NH ₄ NH ₂ CO ₂	78, 86 e 119

Esta diversidade de sistemas é muito relevante, uma vez que, passamos a ter um grande número de possibilidade de diferentes interações que cada novo sistema possa efetuar com um determinado analito, conseqüentemente aumentando as chances de encontrarmos um sistema em que um analito particione preferencialmente para uma das fases. Em outras palavras, as diferentes combinações entre os componentes formadores dos SAB, juntamente com o ajuste fino dos parâmetros experimentais, nos permite modular as propriedades deste sistema e otimizar o processo de extração/separação. Deste modo, amplia-se o campo de aplicação dos SAB. Além disso, tais estudos servem de parâmetros para a previsão de comportamentos que novos sistemas apresentarão, aumentando assim o potencial de aplicação.

1.3.3. Histórico e Aplicações dos SAB

Os sistemas aquosos bifásicos foram descobertos por Beijerink [120,121] em 1896, ao perceber que ao misturar soluções aquosas de gelatina e ágar ou gelatina e amido solúvel, em uma dada faixa de temperatura e concentração, ocorria a formação de misturas turvas que, em repouso, separavam espontaneamente em duas fases líquidas límpidas. A fase inferior (mais densa) era rica em ágar ou amido e a fase superior, rica em gelatina, sendo a água o componente majoritário de todo o sistema.

Em estudos posteriores, Ostwald e Hertel [122,123] verificaram que amidos provenientes de origens distintas (arroz, milho, etc.) produziam diferentes diagramas de fases. Isso se deve às diferentes constituições desses amidos em termos de frações de amilose e amilopectina, mostrando a influência que pequenas variações nas interações intermoleculares têm sobre as composições das fases em equilíbrio.

No final da década de 40, Dobry e Boyer-Kawenoki [124, 125], estudaram a miscibilidade de um grande número de diferentes pares de polímeros, dissolvidos em solventes orgânicos ou em soluções aquosas. Através deste trabalho concluíram que a incompatibilidade entre polímeros era um fenômeno geral, já que dos 35 pares de macromoléculas estudados, apenas 4 não produziram a formação das duas fases.

Em meados da década de 60, Per-Åke Albertsson [126] mostrou a potencialidade desse sistema na partição/purificação de biomoléculas. Como o componente majoritário é a água, esses sistemas se assemelham ao ambiente celular possibilitando a extração de proteínas e outros componentes celulares, sem que haja a perda da atividade biológica.

Ryden e Albertsson [127], em 1971, estudaram as características do sistema formado por PEG e dextrana em função do comprimento da linha de amarração (CLA) e da massa molar dos dois polímeros. A natureza química dos componentes formadores das fases tem forte impacto nas propriedades interfaciais dos sistemas aquosos, o que influencia no coeficiente de partição dos solutos [128].

A partir destes trabalhos pioneiros, dezenas de outros foram realizados, enfocando, em sua quase totalidade, a descoberta, caracterização e aplicação de novos sistemas à separação de solutos específicos. Através de uma revisão da literatura é possível encontrar trabalhos, os quais empregam SAB na extração de biopartículas (vírus, ácidos nucléicos e proteínas) [129-133]; substâncias inorgânicas e orgânicas [134] e na extração de íons metálicos [135-137]. Todavia, a aplicação desta técnica na extração de corantes é ainda muito incipiente, sendo relatados apenas dois trabalhos, os quais realizam um estudo termodinâmico da partição dos corantes carmin de conchonila [138] e norbixina [139]. Estes trabalhos se limitaram a investigar o comportamento de partição dos corantes entre as fases de diferentes SAB, analisando a influência de parâmetros experimentais, como pH, tipo de polímero, tipo de sal e CLA.

No estudo da partição do carmin de conchonilha o coeficiente de partição (K) chegou a valores próximos de 300, indicando um grande potencial da técnica na purificação deste corante. Em relação ao efeito do eletrólito, os maiores valores de K foram obtidos para os sistemas com Li_2SO_4 em relação ao Na_2SO_4 devido às fortes interações eletrostáticas entre as moléculas do carmin e as espécies presentes na fase superior do SAB, denominadas pseudopolication, formados por Li^+/EO . Verificou-se um abaixamento do K com o aumento da hidrofobicidade do polímero sugerindo que as moléculas do carmin são hidrofílicas e interagem com as macromoléculas pelo segmento EO. Além disso, foi observada que uma pequena variação no pH provoca uma grande alteração nos valores de K, podendo ser este parâmetro um eficiente modulador no processo de purificação do carmin [138].

No estudo da partição da norbixina foram obtidos valores de K entre 8 e 130, a partir da variação de alguns parâmetros termodinâmicos. Fatores como comprimento da linha de amarração (CLA), hidrofobicidade do polímero e a natureza do eletrólito formador afetaram significativamente a partição deste corante, da mesma forma como foi observado no estudo da partição do carmin. Maiores valores de CLA resultaram em maiores valores de K e, em relação ao efeito da natureza do polímero, a norbixina também apresentou caráter hidrofílico [139].

De um modo geral, até o presente momento, não existe nenhum relato na literatura do emprego de SAB no desenvolvimento de um procedimento analítico para a extração de corantes, especialmente a partir de amostras de interesse econômico e ambiental, como efluentes de indústrias têxteis.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Desenvolver um método que seja ambientalmente seguro para a extração de corantes têxteis utilizando a técnica dos Sistemas Aquosos Bifásicos.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho proposto são:

- (i) Desenvolver um método que atenda aos princípios da Química Verde para a extração de corantes têxteis;
- (ii) obtenção de novos diagramas de fases de SAB (a 25 °C), constituídos por PEO 4000 + tartarato de sódio + água e PEO 6000 + tartarato de sódio + água;
- (iii) estudo do comportamento da partição e extração dos corantes Verde Malaquita (VM), Azul de Metileno (AM) e Vermelho Reativo 195 (VR) em diferentes SAB;
- (iv) investigação da influência dos seguintes parâmetros experimentais sobre a partição/extração dos corantes em SAB: CLA; pH (1,00; 6,00 e 11,0); natureza química do sal formador do sistema (sulfato de sódio, sulfato de lítio e tartarato de sódio); natureza química do polímero formador dos sistema (PEO 400, PEO 1500, PEO 4000 e PEO 6000);
- (v) avaliação da capacidade dos SAB na remoção de corantes de efluentes de indústria têxtil, aplicando-se o método em suas condições ótimas para cada corante em escala laboratorial.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Instrumentação

Um pHmetro (HI2221, HANNA Instruments) foi empregado para medir os valores de pH das soluções. Os SAB foram preparados por pesagem de quantidades adequadas de FS e FI utilizando uma balança analítica (Shimadzu, AUY 220) com uma incerteza de $\pm 0,0001$ g. Também foram utilizados uma centrífuga (Excelsa II 206 BL), para acelerar os processos de separação de fases, e um banho ultratermostático com incerteza de $0,1$ °C (Solab, SL152), para controle da temperatura, durante os experimentos. Além disso, um banho ultrassom (Sanders medical) foi utilizado para auxiliar na limpeza de materiais plásticos e vidrarias. Os sinais analíticos dos ensaios de SAB contendo corante foram obtidos via Espectrometria de Absorção Molecular UV/Visível (EAM UV/Vis), utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 100, Agilent Technologies) e uma cubeta de $1,0$ cm de caminho óptico.

Para obtenção dos diagramas de fases foi utilizado um condutivímetro (Schott Geräte) para determinação do teor de sal nas fases e o teor de água foi determinado por gravimetria de volatilização, sob uma temperatura de 60 °C (Estufa Roni Alzi RA-80).

3.2. Regentes

Todos os reagentes foram de grau analítico e utilizados como recebidos, sem purificação adicional. Os reagentes empregados nos experimentos foram: sulfato de lítio (Li_2SO_4), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e tartarato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) e poli(óxido de etileno) com massa molar 1500 g mol⁻¹ (PEO 1500), os quais foram adquiridos junto à empresa Vetec (RJ/Brasil). Além disso, outros polímeros do tipo poli(óxido de etileno) foram utilizados no preparo dos SAB, sendo eles: PEO 400 (Aldrich Chemistry, St. Louis, MO, USA), PEO 4000 e PEO 6000 (Synth, SP/Brasil).

Os corantes Verde Malaquita, Azul Reativo e Vermelho Reativo 195 foram adquiridos junto a empresa Quimisa S/A.

Para o ajuste do pH das soluções foram utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), adquiridos junto à Vetec (RJ/Brasil) e Merck (New Jersey, USA), respectivamente. Em todos os experimentos de extração dos corantes, o preparo das soluções foi realizado com água destilada. Para os experimentos de obtenção de diagramas de fases foi utilizada água deionizada (Milli-Q, Millipore, USA).

3.3. Obtenção de novos diagramas de fases

Na realização deste trabalho foi necessário a construção de novos diagramas de fases, os quais não estavam disponíveis na literatura e, seriam necessários para que fosse possível a realização de um estudo sistemático sobre a influência da massa molar do polímero sobre o comportamento de partição dos corantes. Assim os diagramas dos SAB PEO 4000 + $Na_2C_4H_4O_6 + H_2O$ e PEO 6000 + $Na_2C_4H_4O_6 + H_2O$ foram determinados de forma inédita, a 25 °C.

Antes de dar início aos experimentos de obtenção dos diagramas de fases foi necessário verificar se a combinação polímero (PEO 4000 ou PEO 6000) + sal ($Na_2C_4H_4O_6$) + H_2O formaria um sistema bifásico. Para tanto foram realizados testes qualitativos, adicionando alíquotas sucessivas de 1 de soluções salinas concentradas (aproximadamente 30 % (m/m)) em 3 mL de soluções concentradas de polímero (aproximadamente 50 % (m/m)). Em ambos os casos, foi observada uma turvação do sistema, o que confirmou a formação de duas fases.

3.3.1. Titulação Turbidimétrica

Os procedimentos referentes às titulações turbidimétricas seguiram as seguintes etapas: inicialmente, em tubos de ensaio de vidro, foi pesado 1 g de solução concentrada de

polímero (50,0% (m/m)), sobre o qual foram adicionadas alíquotas sucessivas de 10 µL de solução de sal concentrada (30%(m/m) até ocorrer turvação do sistema resultante. Após a turvação foi adicionado 100 µL de H₂O com finalidade de deixar a solução límpida novamente. No mesmo tubo de ensaio, este procedimento foi repetido até obtenção de uma faixa ampla de composições de polímero, sal e H₂O que resultaria na separação de fases.

A concentração de polímero e sal, em cada turvação, foi calculada a partir das Equações 6 e 7, respectivamente. Todo procedimento foi realizado em banho termostaticado modelo CT54HT da Schott Gerate GMBH (Alemanha) a (25,0 ± 0,1) °C.

$$C_P = [(m_{PI} \times C_{PI}) / (m_{PI} + N_S \times M_{MedS} + N_{AD} \times M_{MedA})] \quad (6)$$

$$C_S = [(N_S \times M_{MedS} \times C_{SI}) / (m_{PI} + N_S \times M_{MedS} + N_{AD} \times M_{MedA})] \quad (7)$$

onde, C_P e C_S são as composições de polímero e sal, respectivamente, em cada turvação; m_{PI} massa de polímero inicial, C_{PI} concentração inicial de polímero, C_{SI} concentração inicial de sal, N_S número de adições de sal, M_{MedS} massa média dos 10 µL da solução de sal, N_{AD} número de adições de água deionizada no decorrer da titulação turbidimétrica e M_{MedA} massa média dos 100 µL de água deionizada.

3.3.2. Análise Quantitativa das Fases

Os ensaios de SAB, para a obtenção dos diagramas de fase, foram obtidos a partir da pesagem, em tubos de ensaios de vidro e com tampa, de quantidades apropriadas de água e das soluções concentradas dos polímeros e sal utilizados. A quantidade de polímero e sal necessária para a formação de duas fases foi calculada a partir dos dados obtidos com a titulação turbidimétrica e, levando em consideração que se desejava obter sistemas contendo uma massa total igual a 10 g. Em seguida, os tubos foram agitados manualmente e deixados em banho termostaticado (25 °C), por até 72 horas, para alçarem o equilíbrio termodinâmico, o qual era indicado pela ausência de turbidez nas fases.

Estabelecido o equilíbrio termodinâmico, alíquotas das fases superiores e inferiores foram coletadas com auxílio de seringas. Tais fases foram diluídas, adequadamente à metodologia, utilizada para quantificar os constituintes presentes nas fases inferior e superior. Mais especificamente, a concentração do sal foi determinada via análise condutimétrica na faixa de fração mássica de $1,00 \times 10^{-3}$ a $2,50 \times 10^{-2}$ %. Para esta análise, as fases superior e inferior foram diluídas 400 e 1350 vezes, respectivamente. O teor de água nas fases foi determinado por gravimetria de volatilização, submetendo as amostras à secagem em estufa (60 °C, durante 7 dias) e monitorando a perda de massa com uma balança analítica. Por fim, a concentração de polímero foi determinada por diferença, considerando o fechamento do balanço de massas em 100%, conforme já realizado em outros trabalhos descritos na literatura [83,119].

O ajuste da linha binodal dos diagramas, realizado sobre as composições obtidas com a titulação turbidimétrica ou com a análise das fases, foi efetuado com o auxílio do programa Microcal Origin 8.0.

3.4. Experimentos de partição e extração dos corantes

3.4.1. Composição e Preparo do SAB

Para o preparo dos ensaios de SAB, soluções aquosas estoque de polímero e eletrólito foram preparadas pesando-se quantidades apropriadas de cada reagente em uma balança analítica. As concentrações das soluções estoques foram definidas de acordo com o tipo (polímero e sal) e composição global (CLA) do SAB estudado. Todos estes dados foram obtidos a partir dos diagramas de fases descritos na literatura ou construídos neste trabalho, conforme apresentado pela Tabela 4. De acordo com o pH a ser estudado, este foi ajustado

previamente com H_2SO_4 (meio ácido) ou NaOH (meio básico) na água destilada utilizada para o preparo das soluções estoques de sal e polímero.

Os sistemas foram obtidos através da mistura de massas definidas das soluções estoques de polímero, eletrólito e água, pesadas em tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL, de acordo com a composição global desejada. Tipicamente, o peso total dos SAB preparados foi de 40,0 g. Este sistemas foram denominados SAB estoques. A composição global do sistema é definida de acordo com os diagramas de fase descritos na literatura e as respectivas massas de FS e FI preparadas. Para cada diagrama de fase foram estudadas diferentes composições, ou seja, diferentes comprimento de linha de amarração (CLA). A tabela abaixo mostra a composição das fases superior e inferior dos sistemas estudados e seus respectivos valores de CLA.

Tabela 4. Concentrações em % (m/m) de polímero (w_p) e sal (w_s) na fase superior (FS) e fase inferior (FI) para os SAB estudados, a 25,0 °C, e os respectivos comprimentos de linha de amarração (CLA) investigados.

CLA / % (m/m)	FS		FI	
	w_p	w_s	w_p	w_s
PEO 1500 + Na₂SO₄ + H₂O [83]				
32,51	32,36	2,84	2,47	15,63
35,96	34,51	2,16	2,12	17,77
40,10	37,94	1,95	1,86	19,45
46,97	43,41	1,46	1,03	21,71
50,89	46,29	1,20	0,59	23,58
PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O [140]				
28,75	28,62	6,60	2,73	19,09
34,95	32,65	5,51	1,54	21,43
41,74	37,65	4,30	0,90	24,10
48,35	42,92	3,38	0,85	27,20
50,21	44,25	3,15	0,71	28,15
PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O [83]				
29,43	34,44	5,3	6,85	15,54
34,97	39,18	4,15	6,6	16,85
41,71	44,4	3,25	5,91	19,32
46,36	48,38	2,58	5,68	20,63
51,67	53,26	2,15	5,6	22,12
PEO 400 + Na₂SO₄ + H₂O [141]				
37,57	35,88	3,50	3,87	23,16
41,03	37,28	2,93	2,96	25,41
45,69	41,97	2,45	3,12	26,50
50,31	44,90	2,02	2,28	28,76
PEO 4000 + Na₂SO₄ + H₂O [113]				
15,83	16,50	4,96	1,61	10,33
30,24	28,73	2,96	0,64	14,16
35,68	33,31	2,04	0,13	15,15
39,34	36,82	1,55	0,85	17,48
44,82	41,59	1,00	0,56	19,04
PEO 4000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O*				
34,90	32,02	4,59	1,74	21,94
39,53	35,46	4,00	1,42	24,09
44,29	39,64	3,34	1,83	26,42
49,69	43,96	2,72	2,26	29,75
PEO 6000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O*				
38,00	33,74	4,28	0,17	22,09
41,64	36,43	3,75	0,01	23,93
46,19	40,23	3,21	0,20	26,26
50,69	42,94	2,68	0,06	29,72

* Os sistemas (PEO 4000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O) e (PEO 6000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O) são inéditos e foram obtidos experimentalmente neste trabalho.

Após serem agitados vigorosamente, por 1 minuto, os sistemas estoques preparados foram deixados em repouso em banho termostático, a 25 °C, por um mínimo de 12 h para que

o equilíbrio termodinâmico fosse alcançado. O parâmetro considerado para indicar que o equilíbrio termodinâmico foi a observação visual de duas fases límpidas e bem definidas.

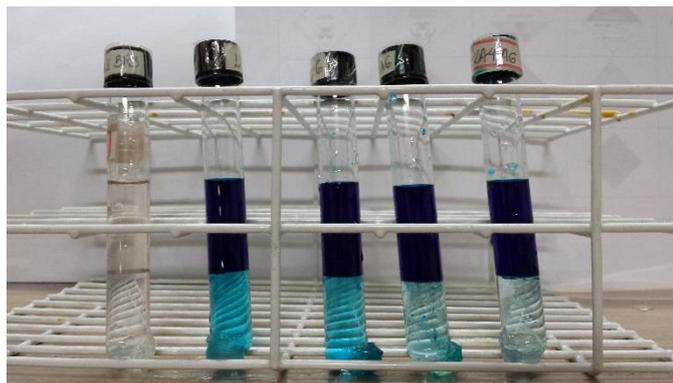
Alcançado o equilíbrio termodinâmico, as fases superior e inferior foram coletadas separadamente com o auxílio de seringas. Utilizando a fase superior como solvente, a solução estoque de corante foi preparada, cuja concentração foi previamente estabelecida, de acordo com a solubilidade do corante na fase polimérica e com o tipo de amostra a ser analisada, ou seja, simulando um efluente com alto teor do analito. As concentrações de cada corante estudada são apresentadas pela Tabela 5.

Tabela 5. Concentrações dos corantes Azul de Metileno, Verde de Malaquita e Vermelho Reativo 195 nas soluções estoques e nos SAB estudados.

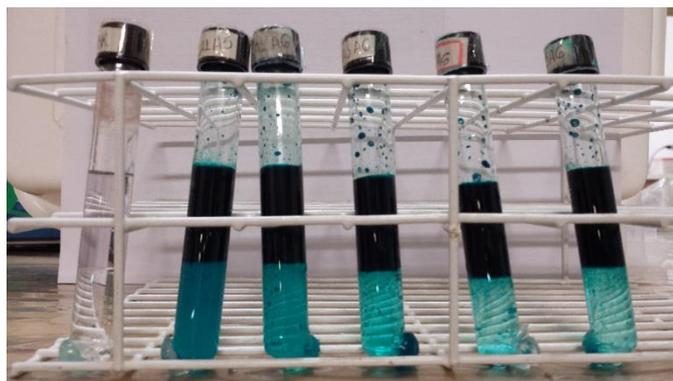
Corante	Solução estoque (mg kg ⁻¹)	SAB (mg kg ⁻¹)
Azul de Metileno (AM)	317	158,5
Verde de Malquita (VM)	9380	4690
Vermelho Reativo 195 (VR)	24000	12000

Em seguida, 3,000 g de fase superior (contendo corante) e 3,000 g de fase inferior foram pesados em tubos de ensaio. Os sistemas foram agitados manualmente, por 30 segundos, novamente colocados em banho termostático, a 25 °C, por no mínimo 12 h para que o sistema atingisse o equilíbrio termodinâmico. Inicialmente, os ensaios foram preparados em triplicata, entretanto, devido a alta precisão observada entre as medidas, os experimentos seguintes foram preparado em duplicata. Além disso, todos os ensaios foram acrescidos de brancos de análise, que correspondiam à SAB sem adição de corante. A Figura 16 apresenta alguns ensaios dos SAB obtidos no estudo de partição dos corantes AM, VM e VR.

(AM)



(VM)



(VR)

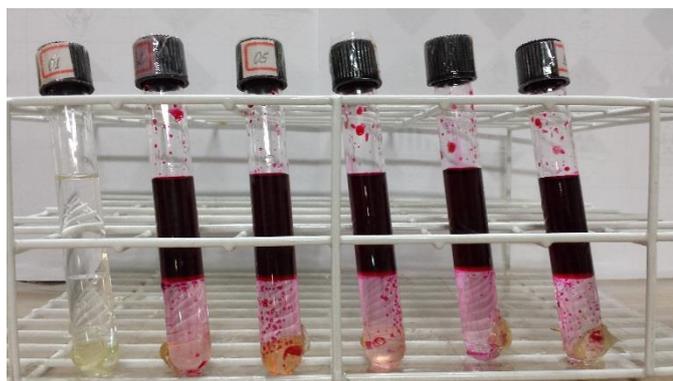


Figura 16. Ensaio dos SAB obtidos para os corantes Azul de Metileno (AM), Verde Malaquita (VM) e Vermelho Reativo 195 (VR).

3.4.2. Medida do sinal analítico

As fases do SAB foram recolhidas com auxílio de seringas e, diluições adequadas foram realizadas, de acordo com as absorvidades molares de cada analito e o sinal obtido nas análises por EAM UV/Vis. Após a diluição adequada, espectros de absorção molecular UV/Visível de cada amostra e brancos foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda de 200,0 a 800,0 nm. A partir disso, os valores de absorbância de cada corante, em seus

respectivos comprimentos de onda de máxima absorção, foram obtidos para os cálculos dos parâmetros avaliados. A Tabela 6 mostra as diluições realizadas em cada uma das fases, para cada corante estudado, assim como a faixa de trabalho utilizada no preparo das curvas analíticas.

Tabela 6. Diluições das amostras de fases superior e inferior contendo os corantes AM, VM e VR e faixa de trabalho estudada para cada analito.

Corante	Fator de diluição		Curva Analítica (mg kg ⁻¹)	
	FS	FI	Faixa de trabalho	Padrões
AM	55,00	1,000 – 10,00	1,00 – 6,00	1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 e 6,00
VM	1000	1,000 – 10,00	2,00 – 10,0	2,00; 4,00; 6,00; 8,00 e 10,0
VR	1000	1,000 – 11,50	7,00 – 42,0	7,00; 14,0; 21,0; 28,0; 35,0 e 42

A Figura 17 apresenta um esquema geral descrevendo as etapas do procedimento experimental de partição dos corantes.

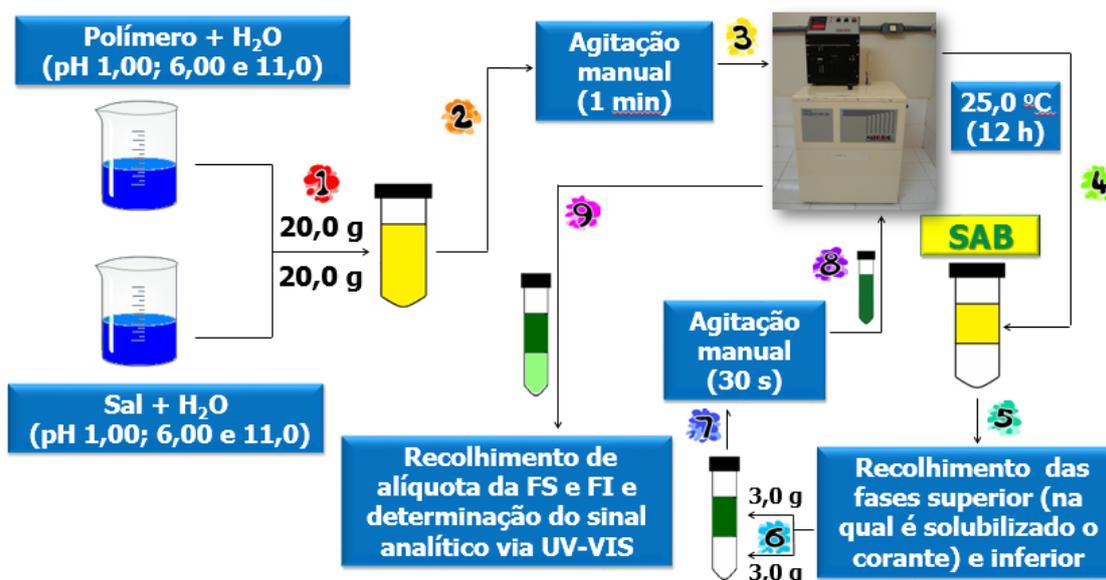


Figura 17. Representação esquemática do procedimento experimental.

3.5. Análise da amostra de efluente têxtil

Uma amostra de efluente industrial têxtil com alta carga de corantes, e de composição desconhecida, coletada na região de Itabirito, foi utilizada no estudo de remoção dos corantes em SAB. Primeiramente, a amostra de efluente têxtil foi centrifugada com o objetivo de retirar o material particulado suspenso na amostra (Figura 18). Em seguida, o sobrenadante da amostra foi coletado utilizando-se uma seringa. Sob as condições experimentais ótimas, previamente determinadas nos estudos de partição dos corantes em SAB (pH, CLA, tipo de polímero e tipo de sal), o ensaio de remoção de cada corante foi realizado adotando a mesma metodologia, descrita no *item 3.4*. Todavia, com o intuito de simular uma situação real, o efluente têxtil foi empregado como solvente da fase inferior. O restante da metodologia foi realizado da mesma maneira adotada nos ensaios de partição. A Figura 19 apresenta um esquema geral descrevendo as etapas do procedimento experimental de remoção dos corantes a partir da amostra de efluente têxtil.

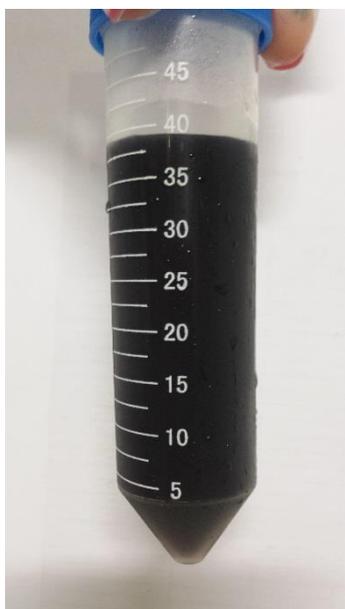


Figura 18. Efluente de indústria têxtil utilizado nos ensaios de remoção dos corantes, após a centrifugação.

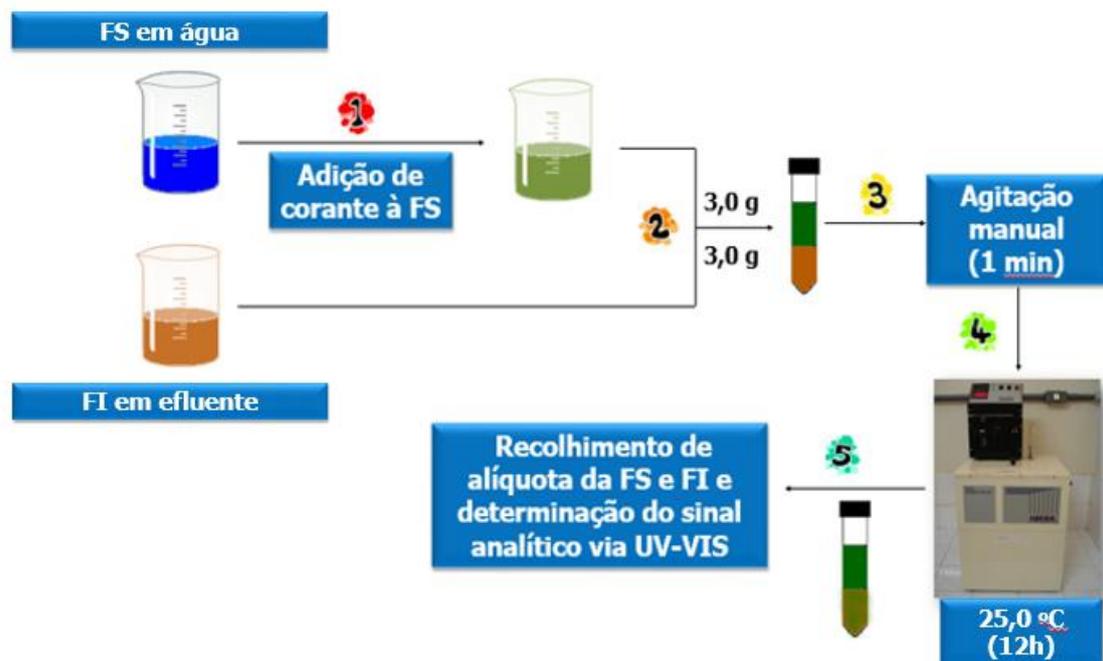


Figura 19. Representação esquemática do procedimento experimental de remoção de corante a partir da amostra de efluente têxtil.

3.6. Parâmetros Experimentais

A partir dos sinais analíticos obtidos, alguns parâmetros experimentais foram determinados com o objetivo de avaliar o comportamento de partição dos corante e a eficiência do SAB como técnica de extração destes analitos.

3.6.1. Coeficiente de partição (K)

O coeficiente de partição (K) do corante entre as fases do SAB é determinado pela razão das concentrações do analito em cada uma das fases do SAB, conforme mostrado na Equação 8.

$$K = \frac{[\text{corante}]^{FS}}{[\text{corante}]^{FI}} \quad (\text{Eq.8})$$

onde, $[\text{corante}]^{FS}$ e $[\text{corante}]^{FI}$ correspondem as concentrações de corante nas fases superior e inferior, respectivamente. Como, de acordo com a Lei de Lambert-Beer, a absorvância de um

analito, em um dado comprimento de onda, é diretamente proporcional a sua concentração, o coeficiente de partição pode ser calculado diretamente pela Equação 9:

$$K = \frac{Abs^{FS}}{Abs^{FI}} \quad (\text{Eq.9})$$

onde, Abs^{FS} e Abs^{FI} correspondem as absorbâncias do corante nas fases superior e inferior, respectivamente, no comprimento de onda de máxima absorção.

3.6.2. Porcentagem residual (%R) de corantes

A porcentagem residual (%R) de um dado corante corresponde à quantidade remanescente do analito na fase inferior do SAB, após a etapa de extração. Este parâmetro pode ser calculado a partir da Equação 10:

$$\%R = \frac{\text{mols corante na FI}}{\text{mols corante total}} \times 100 \quad (\text{Eq.10})$$

Para determinar a porcentagem de extração residual foi construída uma curva analítica para cada corante. Dessa forma, através dos valores de absorbância medidos da FI é possível determinar o número de mols de corante residual nesta fase e, conseqüentemente, a porcentagem residual do analito.

3.6.3. Taxa de descoloração (%D) do efluente

A taxa de descoloração de uma amostra é um parâmetro bastante avaliado em estudos de remoção de corante [142-145]. Ela pode ser calculada a partir do decréscimo da cor (a qual pode ser monitorada pela absorbância) da amostra após a etapa de extração do corante, conforme mostrado pela Equação 11:

$$\%D = \frac{Abs_f}{Abs_i} \times 100 \quad (\text{Eq.11})$$

onde, Abs_f e Abs_i correspondem às absorbâncias do efluente antes e após a etapa de extração.

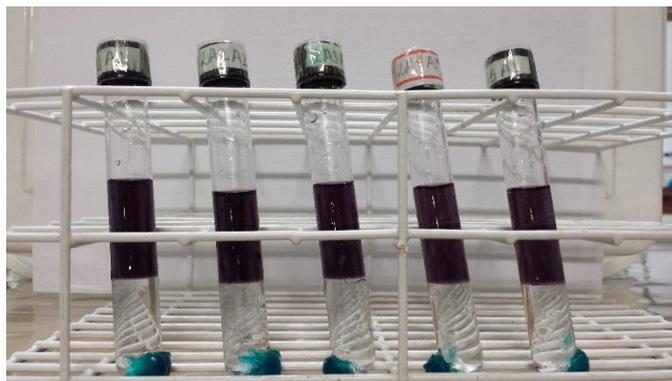


Figura 20. Taxa de descoloração do efluente da forma na qual ele foi coletado.

Neste estudo, foram realizadas análises do efluente sem a adição de corantes, ou seja, com a carga de corantes do efluente na forma na qual ele foi coletado (Figura 20).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Novos diagramas de fases de sistemas aquosos bifásicos

Com o objetivo de realizar um estudo sistemático sobre a influência do efeito do tipo de polímero (mais especificamente, de sua massa molar), foi necessária obtenção de novos diagramas de fases de SAB formados por PEO 6000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O e PEO 4000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, ambos a 25 °C. Apesar de estes diagramas já terem sido previamente reportados na literatura [146], as composições nas quais eles foram obtidos são inadequadas para a realização do presente trabalho. As Figuras 21a e 21b apresentam os diagramas de fases obtidos. Para efeitos de comparação, uma função de decaimento exponencial de primeira ordem foi ajustada para estimar a posição da linha binodal.

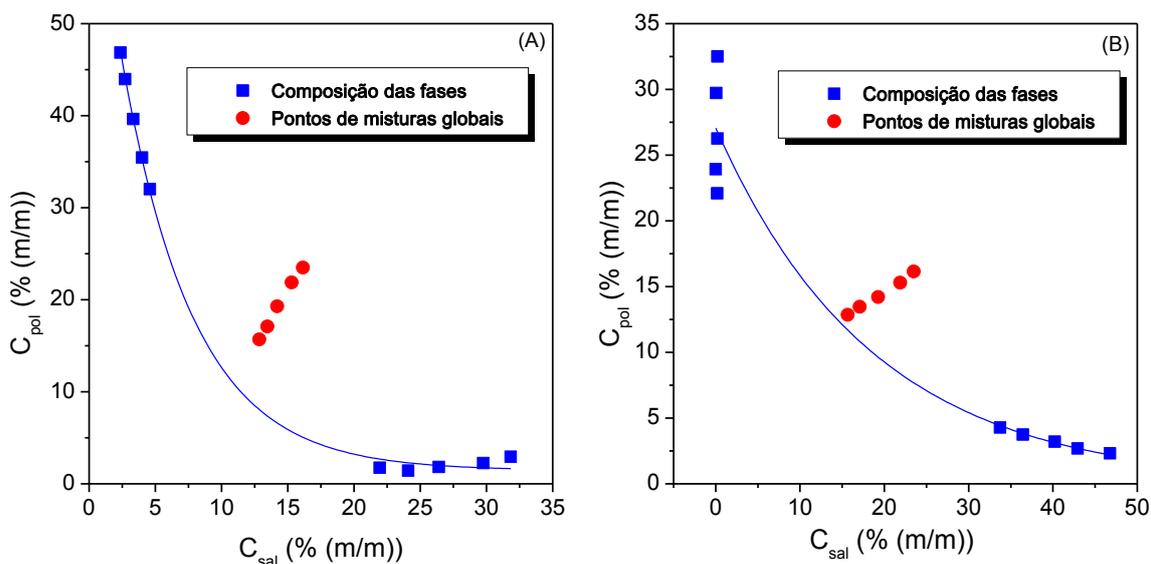


Figura 21. Diagrama de fases para os SAB PEO 6000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O (A) e PEO 4000 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O (B), a 25 °C.

Conforme pode ser observado pelos diagramas apresentados pelas Figuras 20 (A) e (B), sob determinadas condições termodinâmicas (temperatura e pressão), em baixas concentrações de polímero e sal, a mistura resultante consiste em um sistema monofásico.

Todavia, a partir de uma concentração crítica (regiões de mistura sobre a linha binodal), o sistema se separa em duas fases (superior e inferior), as quais são enriquecidas de um dos componentes, além da água. Dessa forma, o processo de formação do SAB ocorre através de um processo de exclusão mútua entre polímero e sal, conforme pode ser observado pelas composições de cada uma das fases [147, 148].

Outro ponto notável através da análise dos diagramas é a influência da massa molar do polímero sobre a posição da linha binodal. O polímero PEO 6000 apresenta uma maior capacidade em induzir a separação de fases, quando comparada ao PEO 4000, ou seja, quanto maior a massa molar da macromolécula, a formação do SAB será observada em menores composições de polímero e sal. Este comportamento já foi relatado na literatura e é atribuído ao aumento da hidrofobicidade do polímero com o aumento da massa molar, o que ocasiona uma maior tendência no processo de segregação de fases e exclusão entre os componentes do sistema [146].

4.2. Características espectrais dos corantes

Inicialmente, para determinar os parâmetros analíticos que indicam a influência de remoção dos corantes (K e %R), espectros de absorção molecular de cada analito foram obtidos. A Figura 22 apresenta os espectros de absorção dos corantes Azul de Metileno (AM), Verde de Malaquita (VM) e Vermelho Reativo 195 (VR), nas fases superior e inferior do (PEO1500/Li₂SO₄), pH=1,00.

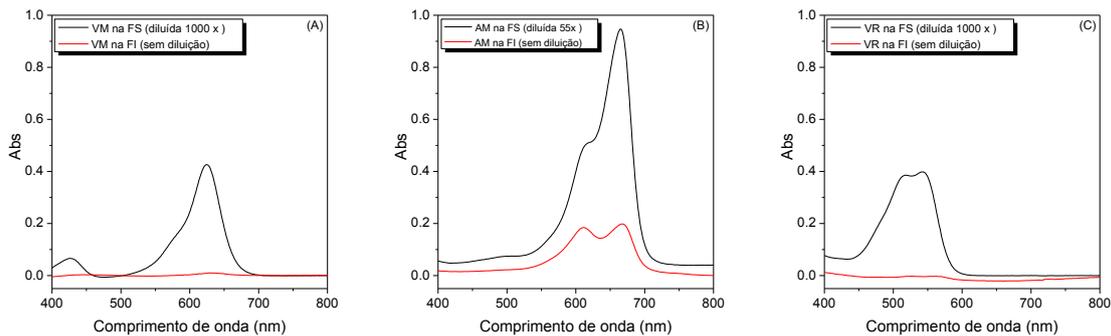


Figura 22. Espectro de absorção molecular UV/Vis dos corantes VM (A), AM (B) e VR (C) em FS e FI do SAB PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O, pH=1,00.

Notavelmente, todos os corantes estudados apresentam alta afinidade pela FS do SAB, haja vista os sinais de absorbância obtidos em cada uma das fases, especialmente considerando os fatores de diluição das mesmas antes da obtenção dos espectros (*Tabela 6*). Esse comportamento de partição acentuado propicia o desenvolvimento de um método de remoção de corantes eficiente, utilizando o SAB como técnica de extração líquido-líquido.

Através dos espectros de absorção molecular foi possível determinar os comprimentos de onda de máxima absorção para cada analito, os quais foram escolhidos para a obtenção do sinal analítico de cada corante no desenvolvimento do método. Para os corantes VM, AM e VR foram observados máximos de absorbância nos comprimentos de onda de 625 nm, 665 nm e 519 nm, respectivamente.

4.3. Efeito do comprimento da linha de amarração do SAB

Em estudos envolvendo a partição de analitos em SAB, o comprimento da linha de amarração (CLA) do sistema é um parâmetro muito importante a ser investigado, pois apresenta forte influência na distribuição de solutos entre as fases. A Figura 23 apresenta o comportamento de partição e a porcentagem de corante residual dos corantes AM, VM e VR em função do CLA, SAB PEO1500/ Na₂C₄H₄O₆, pH = 6,0.

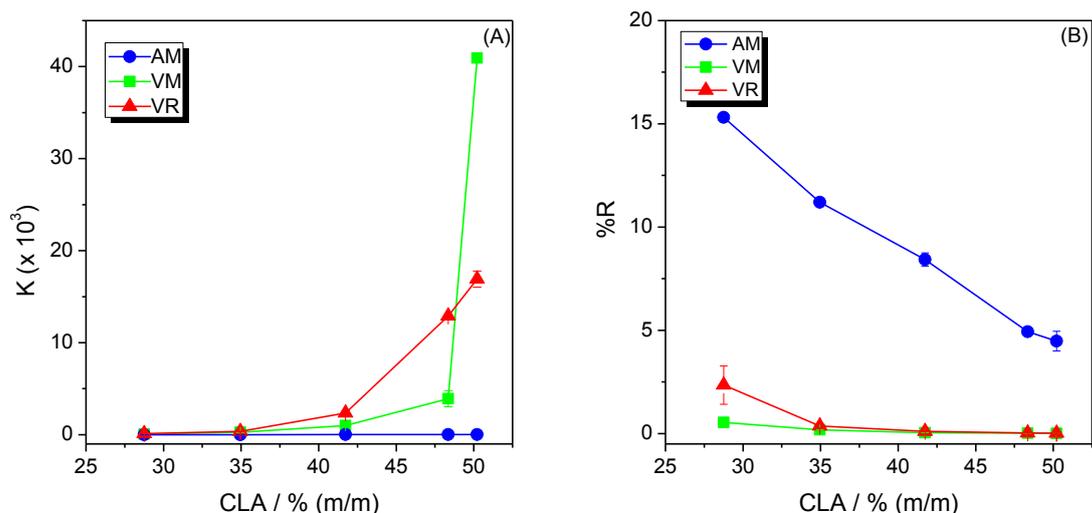


Figura 23. Comportamento de partição (A) e porcentagem de corante residual (B) dos corantes AM, VM e VR em função do comprimento da linha de amarração (CLA), em SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,0.

Os pontos dos gráficos apresentados neste trabalho referem-se ao valor médio das grandezas estudadas juntamente com seus respectivos desvios padrões. Os valores de CLA investigados para cada SAB é determinado de acordo com as composições previamente determinadas e disponíveis nos diagramas de fases de cada sistema (*Tabela 4*).

Através dos resultados apresentados pela Figura 23 é possível observar um aumento dos valores de K e diminuição dos valores de %R, para todos os corantes, com o aumento do CLA. Em uma faixa de CLA de 28,75 a 50,21 % (m/m), o corante AM apresentou uma variação de K de 4,82 a 24,7 e uma diminuição de %R de 15,3 a 4,48 %. Para este mesmo intervalo de CLA, o corante VM apresentou uma variação de K de 80,8 a $4,09 \times 10^4$ e uma diminuição de %R de 0,0543 a $6,86 \times 10^{-3}$ %. Já o corante VR apresentou uma variação de K de 126 a $1,69 \times 10^4$ e uma diminuição de %R de 2,35 a $1,59 \times 10^{-2}$ %.

O CLA é um parâmetro que indica a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, ou seja, as propriedades que não dependem da massa do sistema, ou em outras palavras, que dependem da composição do mesmo. Assim, quanto maior o CLA, mais distintas são as composições químicas das fases, sobretudo em relação às concentrações de

polímero (que aumenta na fase superior e diminui na fase inferior) e de sal (que diminui na fase superior e aumenta na fase inferior), conforme pode ser observado na Tabela 4. Como os corantes apresentam maior afinidade pela FS, com o aumento do CLA, a partição destes analitos para a FS é cada vez mais acentuada, aumentando os valores de K e diminuindo os valores de %R observados.

Outro ponto importante apresentado pela Figura 23 é a maior eficiência na remoção do corante Verde de Malaquita em relação aos analitos Azul de Metileno e Vermelho Reativo. A maior partição de um analito para a fase superior de um SAB está relacionado com interações intermoleculares específicas que o mesmo realiza com componentes da fase polimérica. Apesar da natureza desta interação não ser do escopo deste trabalho, ela será abordada de forma mais detalhada posteriormente. Todavia, vale ressaltar que, do ponto de vista de metodologia analítica, o SAB mostrou grande potencial para a remoção de todos os corantes, o que pode ser comprovado pelos valores de %R obtidos.

4.4. Origem termodinâmica da partição do corante em SAB: Uma breve abordagem

Para obter uma descrição teórica dos resultados termodinâmicos obtidos, associados à partição dos corantes, optou-se pelo modelo de Haynes [149], derivado da teoria de Flory-Huggins, a qual produz equações analíticas semi-quantitativas para o coeficiente de partição. Segundo esse modelo, existem apenas duas contribuições que regem a partição do soluto: uma entrópica e outra entálpica. A contribuição entrópica da partição é descrita pela Equação 12:

$$\ln K_S = \frac{M_S}{\rho} \left(\frac{n^{FS}}{V^{FS}} - \frac{n^{FI}}{V^{FI}} \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

onde, K_S é o coeficiente de partição do analito; M_S é a massa molar do soluto particionado (corante); ρ é o número de sítios de rede por unidade de volume; n^{FS} e n^{FI} são os números totais de moléculas na fase superior e na fase inferior, respectivamente, que, quando divididos pelos volumes das respectivas fases dão origem à densidade numérica das fases.

Segundo essa equação, considerando que a fase inferior é a que possui maior densidade numérica de partículas em água, devido à quantidade de íons presentes nesta fase, as moléculas de corante tenderiam em se transferir preferencialmente para a fase salina. No entanto, os resultados experimentais obtidos na partição dos corantes estudados mostram que estes apresentam a tendência em se concentrarem na fase superior do SAB ($K > 1$). Dessa forma, conclui-se que para o fenômeno de partição dos corantes, a contribuição entálpica, regida pela Equação 13, é a força motriz do processo.

$$\ln Ks = -\frac{M_s}{RT} \left[\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is} - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij} \right] \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde, Φ_i^{FS} e Φ_i^{FI} são as frações volumétricas dos componentes formadores do sistema nas fases superior e inferior, respectivamente; w_{is} é a energia potencial absorvida ou liberada quando um par soluto-água, ou soluto-polímero, ou soluto-sal (cátion ou ânion), é formado. w_{ij} é a energia do par potencial (i,j) dos componentes do SAB na ausência do soluto (analito).

Na Eq. 13, a contribuição entálpica é descrita por dois termos. O primeiro termo $\sum_{i=1}^3 (\Phi_i^{FS} - \Phi_i^{FI}) w_{is}$ é a contribuição energética realtiva às interações entre o corante e todos os componentes do SAB. Interações do tipo i -corante intensas levam a valores mais negativos de w_{is} e uma transferência mais favorável entalpicamente do corante para a fase polimérica.

O segundo termo da Eq. 13, $\sum_{i=1}^2 \sum_{j=2}^3 (\Phi_i^{FS} \Phi_j^{FS} - \Phi_i^{FI} \Phi_j^{FI}) w_{ij}$, representa a auto-energia das fases. Em outras palavras, quando um soluto é particionado entre as fases superior em inferior do SAB, a entrada de corante em uma das fases requer a ruptura de ligações entre os componentes originais das fases e a criação de uma “cavidade” na qual a molécula de corante possa se inserir e estabelecer novas interações. Apesar de este processo depender do volume da molécula de corante, estudos prévios já demonstraram que a auto-energia das fases não possuem influência significativa no comportamento de partição de solutos em SAB [105,106,150]. Consequentemente, considerando que o corante está se concentrado na fase

superior do SAB, é possível afirmar que a interação entre o analito e as moléculas do polímero (PEO 400, PEO 1500, PEO 4000 ou PEO 6000) é a força motriz do processo de partição.

4.5. Efeito do pH sobre a remoção dos corantes

A Figura 24 apresenta o efeito do pH na partição do corante VM e a porcentagem de corante residual do mesmo em SAB formado por PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O.

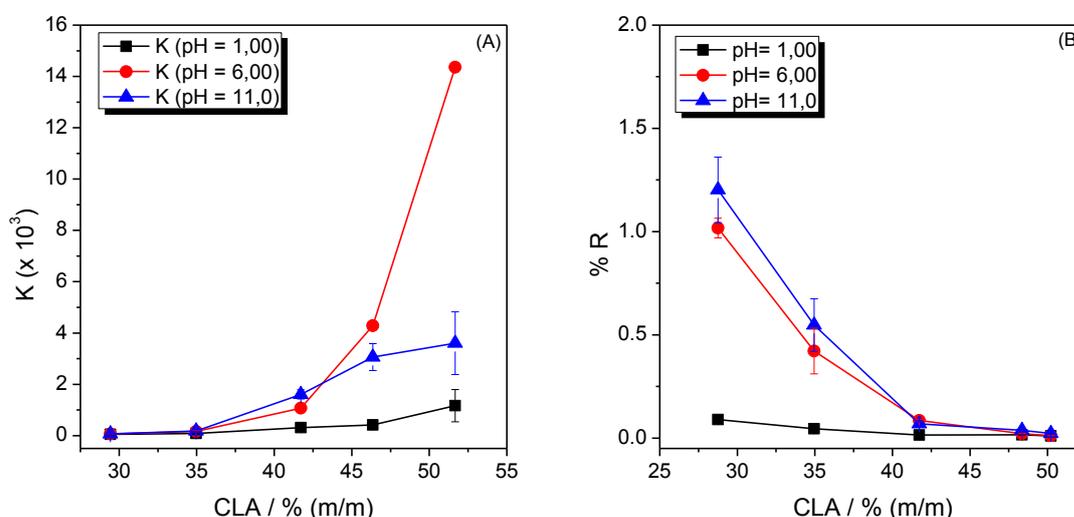


Figura 24. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO1500 + Li₂SO₄ + H₂O.

Através dos resultados apresentados pela Figura 24 é possível observar uma grande influência do pH no comportamento de partição do corante VM, sobretudo em maiores valores de CLA. Em termos de coeficiente de partição, para pH 1,00; 6,00 e 11,0, os valores máximos de K obtidos (CLA = 51,67 % (m/m)) foram $1,17 \times 10^3$; $1,44 \times 10^4$ e $3,60 \times 10^3$, respectivamente. Portanto, o valor de K obtidos em pH 6,00 é cerca de 1000 vezes superior aos valores observados em meio ácido ou alcalino.

Devido à alta eficiência do SAB na remoção dos corantes em diferentes condições, o efeito do pH sobre a porcentagem residual dos analitos foi menos pronunciado. Para pH 1,00; 6,00 e 11,0, os valores mínimos de %R obtidos (CLA = 51,67 % (m/m)) foram 0,0110 %;

0,0117 % e 0,0226%, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para o estudo do efeito do pH em outros SAB (Anexo I).

O papel do pH sobre a remoção do corante em SAB pode estar associado com o grau de ionização da molécula de corante e na interação do analito com os componentes do SAB, sob estas condições. O corante VM, por exemplo, apresenta valor de $pK = 6,90$ e, além disso, se encontra totalmente ionizado em valores de pH inferiores a 4,00 (protonado) ou superiores a 10,1 (desprotonado) [22]. Dessa forma, em meio fortemente ácido ($pH = 1,00$) ou fortemente alcalino ($pH = 11,0$) a molécula de Verde de Malaquita se apresenta com maior grau de ionização em relação ao $pH = 6,00$. Nestas condições, o corante tende a se concentrar menos na fase superior do SAB, devido às interações intermoleculares mais intensas do tipo íon-íon realizadas com o eletrólito formado do sistema na fase inferior, o que justifica os maiores valores de K obtidos para $pH = 6,00$. É importante ressaltar que, mesmo alterando os valores de pH, o corante ainda apresentam partição preferencial para a fase superior do SAB em quaisquer valores de CLA. Portanto, o pH apenas modula a distribuição do corante no sistema, ao passo que, a interação específica entre corante e os componentes da fase polimérica é o fator que determina o comportamento de partição.

A influência do pH na partição e porcentagem residual dos corantes AM e VR é apresentada pelas Figura 25 e 26, respectivamente.

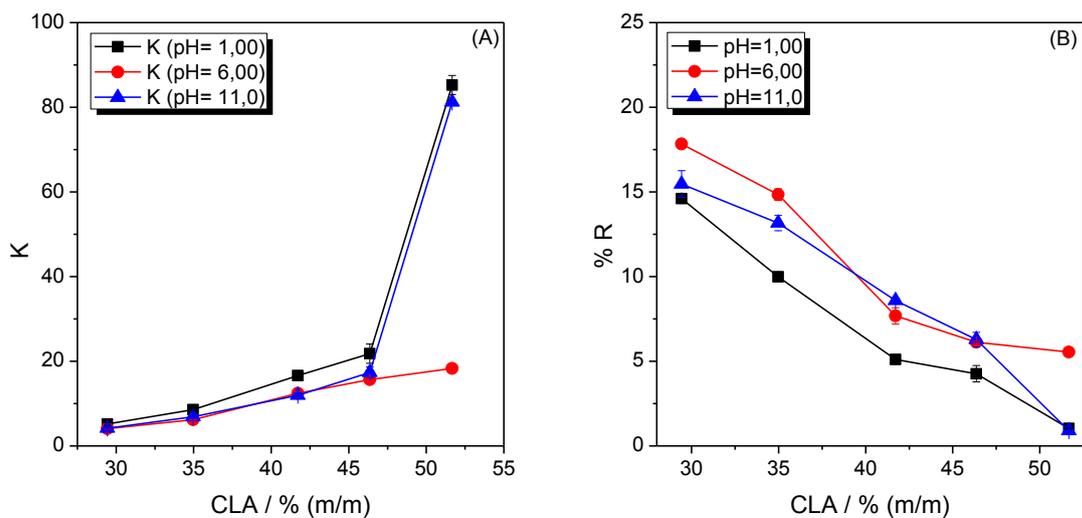


Figura 25. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500 + Li₂SO₄ + H₂O.

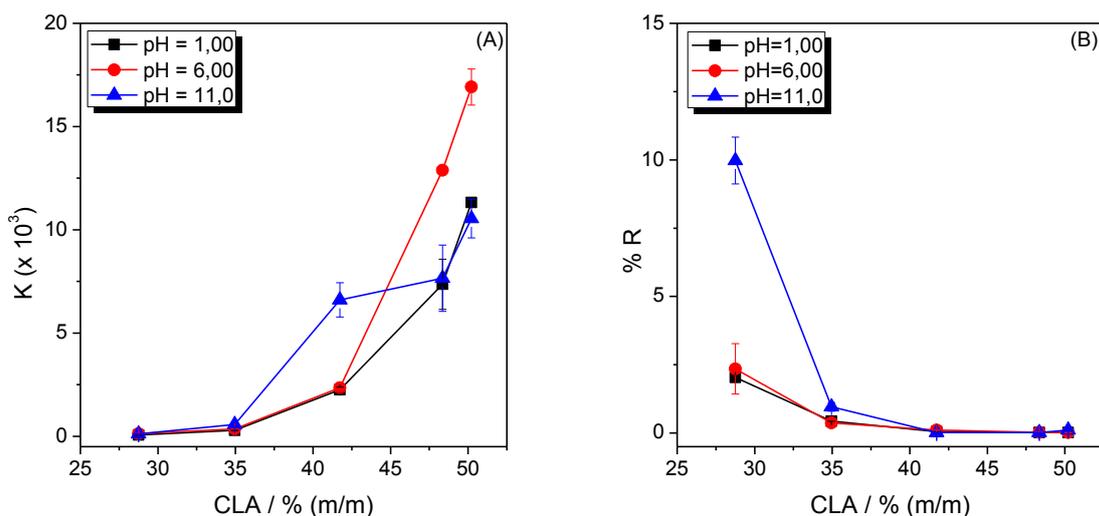


Figura 26. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O.

Através dos resultados apresentados pela Figura 25 é possível observar que, para o corante AM, o efeito de pH foi mais pronunciado em valor de CLA = 51,67 % (m/m), onde a maior remoção do corante foi obtida em pH = 1,00, cujos valores de K e %R foram 85,3 e 1,03%, respectivamente. Já para o corante VR (Fig. 26), um comportamento semelhante ao VM foi observado, obtendo maior eficiência de remoção em pH = 6,00. Sob estas condições,

foram obtidos valores de K e %R iguais a $1,69 \times 10^4$ e 0,0159%, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para o estudo do efeito do pH em outros SAB (Anexo I).

Dessa forma, na otimização do pH para a remoção dos corantes, os valores de máxima extração foram obtidos em pH = 6,00 para o VM e VR, e pH = 1,00 para o AM.

4.6. Efeito do tipo de sal formador do SAB

A Figura 27 apresenta o efeito do eletrólito sobre a partição e porcentagem de corante residual do corante VM, em SAB formado por PEO 1500 + sal + H₂O em pH = 6,00. Este pH foi escolhido para a avaliação da influência do sal, pois este valor de pH foi aquele que apresentou maior eficiência de remoção do corante VM. O mesmo raciocínio foi utilizado para os corantes AM (Figura 28) e VR (Figura 29).

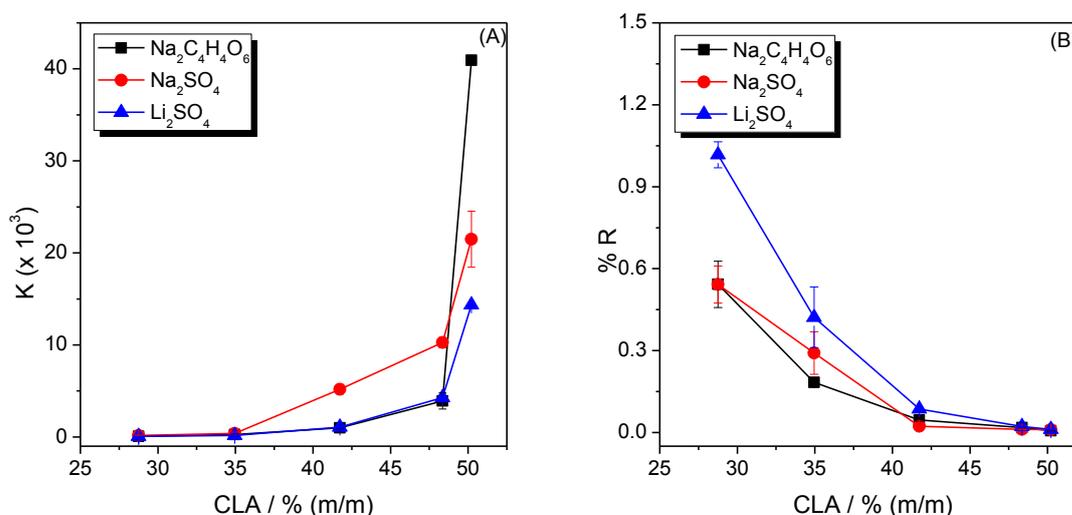


Figura 27. Influência do tipo de eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 6,00

Através dos resultados apresentados pela Figura 27 é possível observar uma grande influência do eletrólito formador no comportamento de partição do corante VM, sobretudo em maiores valores de CLA. Em termos de coeficiente de partição, para os eletrólitos Na₂C₄H₄O₆, Na₂SO₄ e Li₂SO₄, os valores máximos de K obtidos (CLA = 50,21 % (m/m)) foram $4,10 \times 10^4$; $2,15 \times 10^4$ e $1,44 \times 10^4$, respectivamente.

Devido à alta eficiência do SAB na remoção dos corantes em diferentes condições, o efeito do eletrólito sobre a porcentagem residual dos analitos foi menos pronunciado. Para os eletrólitos $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, Na_2SO_4 e Li_2SO_4 , os valores mínimos de %R obtidos (CLA = 50,21 % (m/m)) foram 0,0069 %; 0,0109 % e 0,0117%, respectivamente. Resultados semelhantes foram obtidos para o estudo do efeito do eletrólito em meio ácido e básico (Anexo II).

Realizando um estudo comparativo entre os três sais, os efeitos do cátion e ânion podem ser avaliados separadamente. Para um mesmo ânion (Na_2SO_4 e Li_2SO_4), sistemas constituídos pelo cátion Na^+ possuem maior eficiência de extração do corante VM, quando comparado ao cátion Li^+ . A origem da influência de eletrólitos formadores do SAB sobre a partição de solutos ainda é de natureza desconhecida e, nenhum comportamento sistemático foi observado claramente, através de trabalhos descritos na literatura. Na partição do corante carmim de cochonilha [138] foram observados maiores valores de K para SAB constituído por citrato de amônio em relação ao citrato de sódio. No estudo do comportamento de partição do corante norbixina [139], o sal tartarato de sódio apresentou maior eficiência que o sal succinato de sódio. Além disso, estudos envolvendo a extração de íons metálicos [136,149] não apresentaram comportamento sistemático, onde os eletrólitos Li_2SO_4 e tartarato de sódio apresentaram maiores eficiências, de acordo com as condições experimentais.

Outro fator que afeta claramente a eficiência de remoção dos corantes é a natureza do ânion. Para um mesmo cátion ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ e Na_2SO_4), observa-se que o tartarato apresenta maior eficiência na remoção do corante VM, conforme pode ser comprovado pelos valores de K e %R obtidos.

Uma proposta existente na literatura que pode auxiliar na compreensão do efeito do eletrólito formador do SAB na partição de solutos é o Modelo do Pseudopolication [150]. Segundo este modelo, o pseudopolication é uma espécie, formada durante o processo de separação de fases do SAB, constituída pela macromolécula do polímero e solvatada pelos

íons do eletrólito formador do sistema. De acordo com o tipo de sal, e da interação do mesmo com os segmentos EO da molécula de polímero, a densidade de carga desta espécie é alterada e, conseqüentemente, a interação específica entre soluto e pseudopolicación. Quanto mais intensa esta interação, mais favorecida é a partição do soluto. Todavia, este modelo não leva em consideração a natureza do soluto particionado e as interações que ocorrem na fase inferior do SAB. Dessa forma, mais estudos termodinâmicos são necessários para compreender melhor o efeito do eletrólito no processo de partição de solutos em SAB.

A influência do eletrólito na partição e porcentagem residual dos corantes AM e VR é apresentada pelas Figuras 28 e 29, respectivamente.

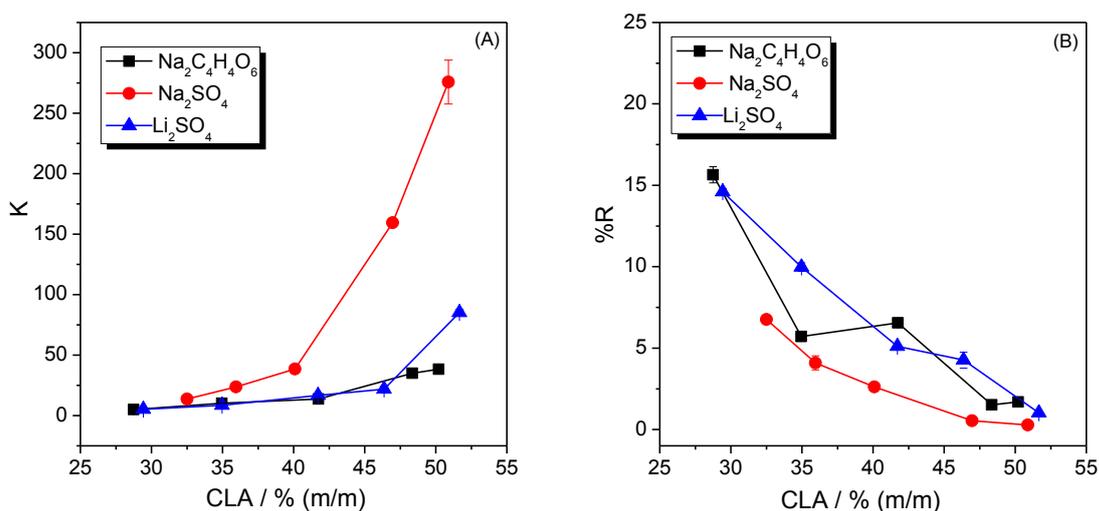


Figura 28: Influência do tipo de eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 1,00

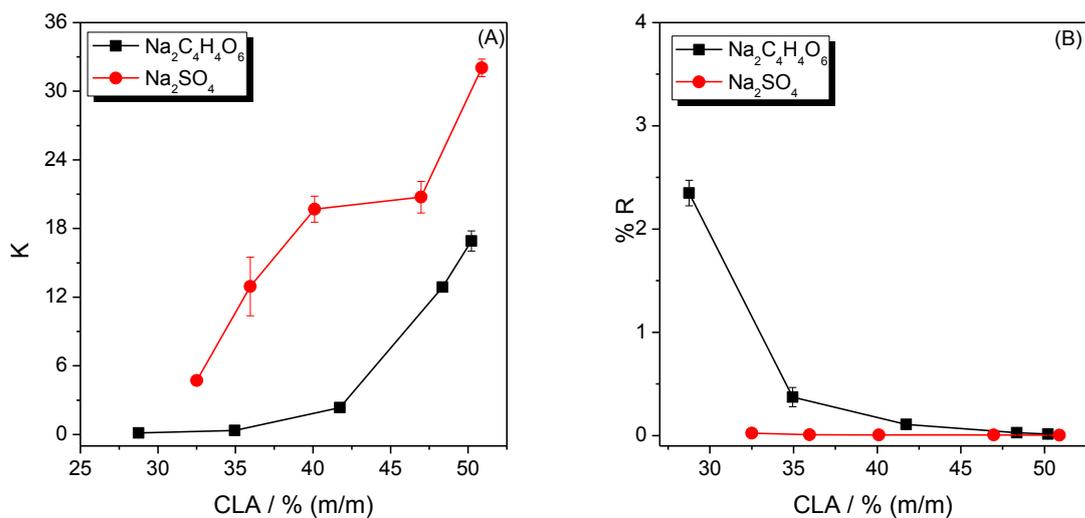


Figura 29. Influência do tipo de eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 6,00

O efeito do eletrólito para o AM representado na Figura 28, foi realizado em pH=1,00, pois esta é a melhor condição obtida para esse corante no estudo do pH. Através dos resultados apresentados é possível observar que, para o corante AM, o efeito do eletrólito foi mais pronunciado em valor de CLA = 50,21% (m/m), onde a maior remoção do corante foi obtida com o sal Na₂SO₄, cujos valores de K e %R foram 275,7 e 0,286%, respectivamente. A influência do eletrólito na partição do corante VR está representada na Figura 29, em pH=6,00 (pH mais favorável na remoção deste corante). Um comportamento semelhante ao AM foi observado, obtendo maior eficiência de remoção com o eletrólito Na₂SO₄. Sob estas condições, foram obtidos valores de K e %R iguais a 32,05 e 0,0042%, respectivamente. Vale ressaltar que, para o corante VR, a escolha apenas dos sais Na₂SO₄ e Na₂C₄H₄O₆ para a realização deste estudo, se deve ao fato de estes eletrólitos terem apresentado maiores eficiências para os corantes VM e AM. Assim, optou-se por não avaliar o sal Li₂SO₄ para este corante. Resultados semelhantes foram obtidos para o estudo do eletrólito em outros pHs (Anexo II).

Dessa forma, na otimização do eletrólito para a remoção dos corantes, os valores de máxima extração foram obtidos em tartarato de sódio para o VM e sulfato de sódio para os corantes AM e VR.

4.7. Efeito do polímero formador do SAB

A influência da natureza do polímero formador do SAB sobre a remoção dos corantes também foi avaliada no desenvolvimento da nova metodologia. A Figura 30 apresenta os resultados obtidos para o corante VM, em SAB formado por polímero + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ + H_2O em $\text{pH} = 6,00$. Neste estudo, o valor de pH do meio e o eletrólito utilizado foram aqueles que apresentaram maior eficiência de remoção do corante nas etapas anteriores da otimização.

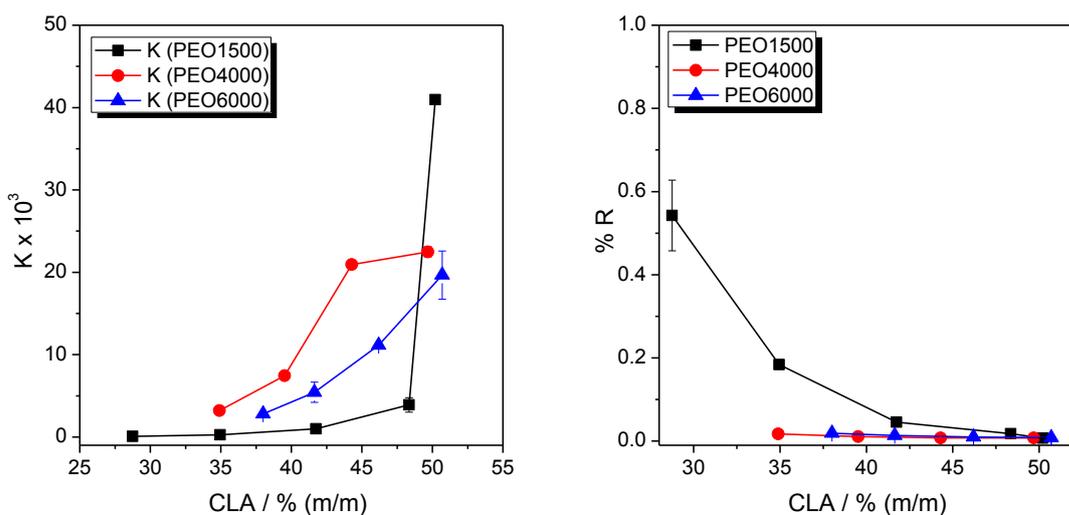


Figura 30. Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita em SAB formado por polímero + $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{pH} = 6,00$

Especificamente, o efeito avaliado neste estudo, é a variação da massa molar da molécula de polímero. Três diferentes massas molares foram estudadas: 1500 g mol^{-1} (PEO 1500), 4000 g mol^{-1} (PEO 4000) e 6000 g mol^{-1} (PEO 6000). Através dos resultados apresentados pela Figura 30 é possível observar uma grande influência do polímero formador no comportamento de partição do corante VM, principalmente em maiores valores de CLA. Em termos de coeficiente de partição, para PEO1500, PEO 4000 e PEO 6000, os valores

máximos de K obtidos foram $4,10 \times 10^4$ (CLA = 50,21 % (m/m)); $3,26 \times 10^4$ (CLA = 49,69 % (m/m)) e $1,97 \times 10^4$ (CLA = 50,69 % (m/m)), respectivamente.

Assim como na otimização do tipo de eletrólito formador do SAB, devido à alta eficiência na remoção dos corantes em diferentes condições, o efeito do polímero sobre a porcentagem residual dos analitos foi menos pronunciado. Para PEO 1500, PEO 4000 e PEO6000, os valores mínimos de %R obtidos foram 0,0069 % (CLA = 50,21 % (m/m)); 0,0076 % (CLA = 49,69 % (m/m)) e 0,0081% (CLA = 50,69 % (m/m)), respectivamente.

A origem do comportamento observado na Figura 30 pode estar relacionada com o aumento da hidrofobicidade do polímero com o aumento da massa molar do mesmo. À medida que se inserem mais monômeros de óxido de etileno na molécula de PEO (aumento da massa molar), ocorre uma diminuição da solubilidade do mesmo em água, em consequência do aumento do caráter hidrofóbico da macromolécula e da fase superior do SAB. Como o corante é uma espécie hidrofílica, conforme pode ser comprovado pela alta solubilidade do mesmo em soluções aquosas (Tabela 5), com o aumento da massa molar do polímero, o processo de partição do analito para a fase polimérica ocorre em menor extensão, o que fica mais evidente em altos valores de CLA.

Comportamento semelhante foi observado no desenvolvimento da metodologia para os corantes AM e VR, conforme apresentado pelas Figuras 31 e 32, respectivamente. Vale ressaltar que para estes corantes, os polímeros avaliados foram PEO 400, PEO 1500 e PEO 4000. A escolha do polímero PEO 400 se deve ao menor tempo de separação de fases o SAB requerido quando este tipo de polímero é utilizado. Além disso, ao contrário dos demais polímeros avaliados, o PEO 400 é um composto líquido, o que facilita significativamente o processo de manipulação do mesmo durante os experimentos. Para o corante VM não foi possível utilizar este polímero, pois o eletrólito que apresentou melhores resultados de remoção ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) não forma Sistema Aquoso Bifásico quando este é combinado com

PEO 400, ao contrário do eletrólito Na_2SO_4 , cuja eficiência foi maior para os corantes AM e VR.

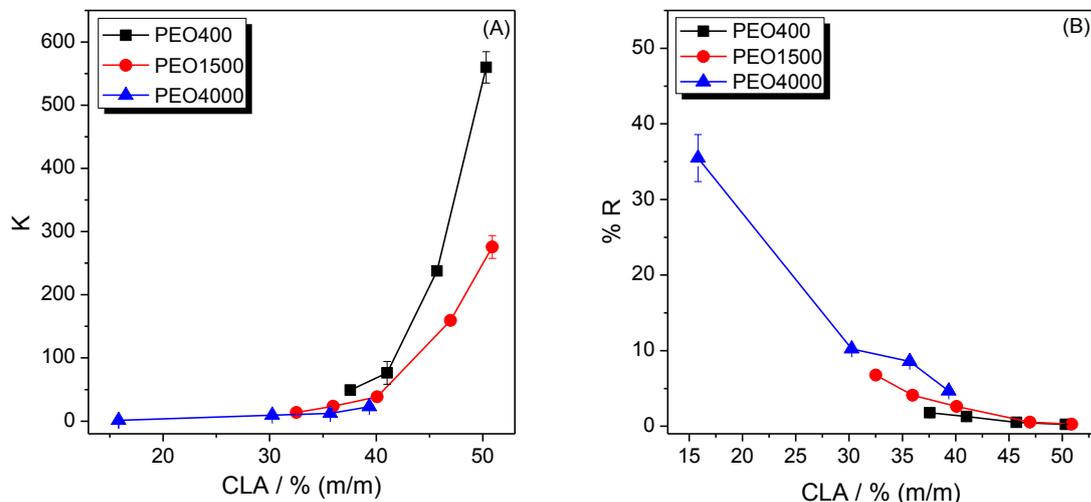


Figura 31. Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno em SAB formado por polímero + Na_2SO_4 + H_2O , pH = 1,00

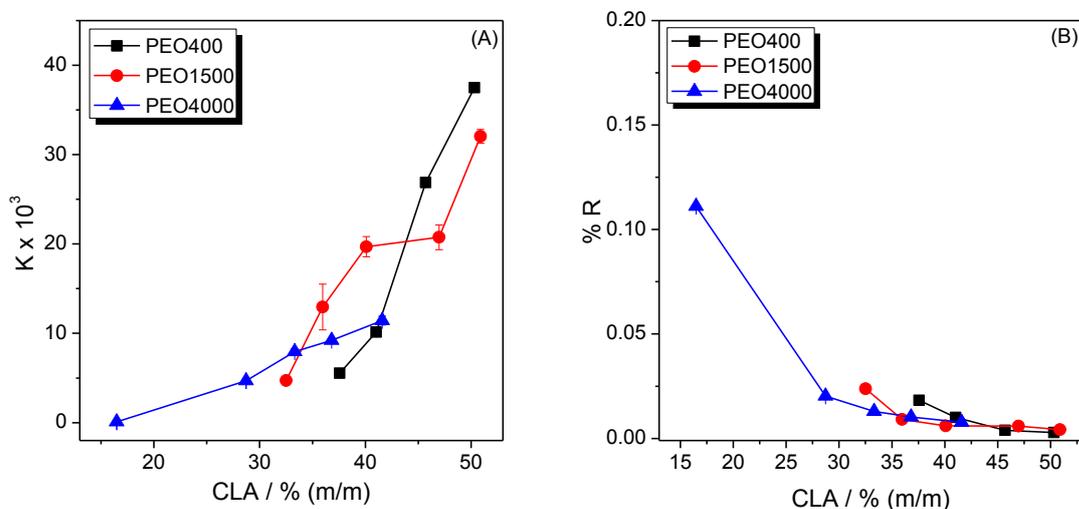


Figura 32. Efeito do polímero na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195 em SAB formado por polímero + Na_2SO_4 + H_2O , pH = 6,00

Os corantes AM e VR, assim como o VM, também apresentaram caráter hidrofílico. Para ambos os corantes a maior eficiência de remoção foi obtida com o polímero PEO 400. Em CLA = 50,31 % (m/m) foram obtidos os valores de $K = 559,9$ e $\%R = 0,258$ %, para o

corante AM. Sob as mesmas condições, para o corante VR, foram obtidos os valores de $K = 3,75 \times 10^4$ e $\%R = 0,237 \%$.

A Tabela 7 apresenta as condições de máxima remoção determinadas na otimização da metodologia para os três corantes, e seus respectivos valores de K e %R. A partir dos resultados obtidos fica evidente o grande potencial do SAB para ser aplicado na remoção de corantes a partir de matrizes reais de efluentes, os quais sejam potenciais fontes de contaminação por esta classe de compostos.

Tabela 7. Condições ótimas obtidas na remoção dos corantes VM, AM e VR no desenvolvimento da metodologia empregando SAB

Parâmetro	Verde de Malaquita	Azul de Metileno	Vermelho Reativo 195
pH	6,00	1,00	6,00
Eletrólito	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	Na_2SO_4	Na_2SO_4
Polímero	PEO 1500	PEO 400	PEO 400
CLA (% (m/m))	50,21	50,31	50,31
$K_{\text{máx}}$	$4,10 \times 10^4$	559,9	$3,75 \times 10^4$
$\%R_{\text{mín}}$	0,0069	0,258	0,237

É importante ressaltar que buscou-se a condição ótima de extração para cada corante com o objetivo de verificar o potencial do SAB na extração dos analitos estudados. No entanto, apesar de cada corante possuir uma condição ótima para extração, na qual o coeficiente de partição é máximo, mesmo em outras condições muito diferentes em termos de pH, sal formado e polímero formador do sistema, o SAB apresenta grande eficiência de remoção de todos os corantes. Prova disso são os altos valores de K e baixos valores de %R obtidos para diferentes pHs, eletrólitos e polímeros em todas as etapas de otimização.

4.8. Análise da amostra de efluente têxtil

4.8.1. Remoção dos corantes VM, AM e VR a partir de amostra de efluente têxtil

Sob as condições experimentais ótimas pré-estabelecidas na etapa de otimização (Tabela 7), a eficiência de recuperação do método para os corantes VM, AM e VR foi avaliada utilizando uma amostra real de um efluente têxtil, com alta carga de corante (Figura 17). A Figura 33 apresenta o estudo de remoção do corante VM, a partir do efluente têxtil, empregando o SAB formado por PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆, em pH = 6,00.

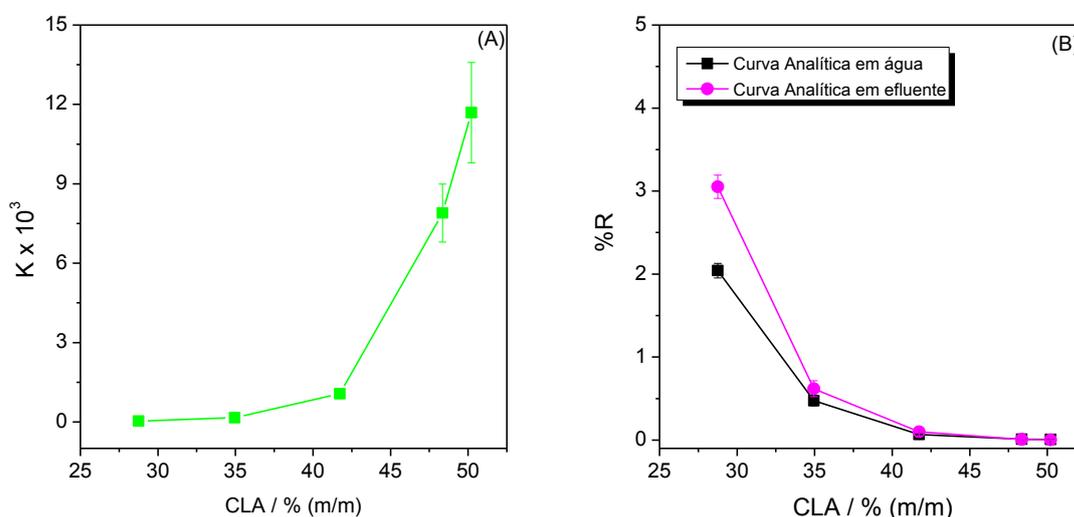


Figura 33. Estudo de recuperação do corante VM baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,00

Como observado para todos os estudos na etapa de otimização, a dependência do coeficiente de partição do corante em função do CLA apresentou o mesmo comportamento. Todavia, os valores de K obtidos no estudo da amostra real foi significativamente inferior, quando comparados com os resultados obtidos anteriormente, sob as mesmas condições experimentais de pH, tipo de eletrólito e polímero (Figura 30). O valor máximo de K obtido no estudo da amostra de efluente foi igual a $1,17 \times 10^4$, ao passo que na otimização da metodologia, o valor de K observado foi igual a $4,10 \times 10^4$. Esse decréscimo no valor de

coeficiente de partição pode estar relacionado com a complexidade da matriz, haja vista que a amostra de efluente têxtil analisada possui diversas substâncias, além do corante VM adicionado. Dessa forma, existe uma competição entre as espécies afins pela fase polimérica para se concentrarem na mesma, ocupando sítios de interação com a molécula do polímero. Quanto maior esta competição entre o VM e os demais concomitantes presentes na amostra (inclusive outros corantes), menos acentuado será o processo de partição do analito para a fase superior do SAB. Mesmo com a diminuição da partição do corante VM, observada na aplicação do método à amostra de efluente, devido aos altos valores de K obtidos, é possível observar através da Fig. 33B que o SAB ainda assim apresentou alta eficiência de remoção, haja vista os valores de %R apresentados.

Neste ponto vale ressaltar que, para considerar o Efeito de Matriz na determinação do sinal analítico, foi construída uma curva analítica utilizando a amostra de efluente como solvente dos padrões analíticos, realizando assim uma compatibilização entre matriz e amostra. A Figura 33B apresenta os resultados de %R obtidos através da quantificação empregando as curvas analíticas em água e em efluente. Como pode ser observado, para menores valores de CLA (28,75 % (m/m)), existe uma diferença significativa entre os resultados de %R obtidos de acordo com o tipo de curva analítica empregada. Todavia, para valores de CLA maiores, onde o método apresenta maior eficiência de remoção, os valores de %R não apresentam diferença significativa, segundo o teste-*t*, para um nível de confiança de 95 %. Para o corante VM, o valor mínimo de %R obtido foi igual a 0,0038 %, o que mostra a alta eficiência do método quando aplicado à amostras reais.

O mesmo estudo de remoção dos corantes a partir da amostra de efluente têxtil foi realizado para os corantes AM e VR, e os resultados são apresentados pelas Figuras 34 e 35, respectivamente. Ambos os estudos foram realizados em SAB formado por PEO 400 +

$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, porém para o corante AM o pH escolhido foi 1,00, e para o VR o pH escolhido foi 6,00.

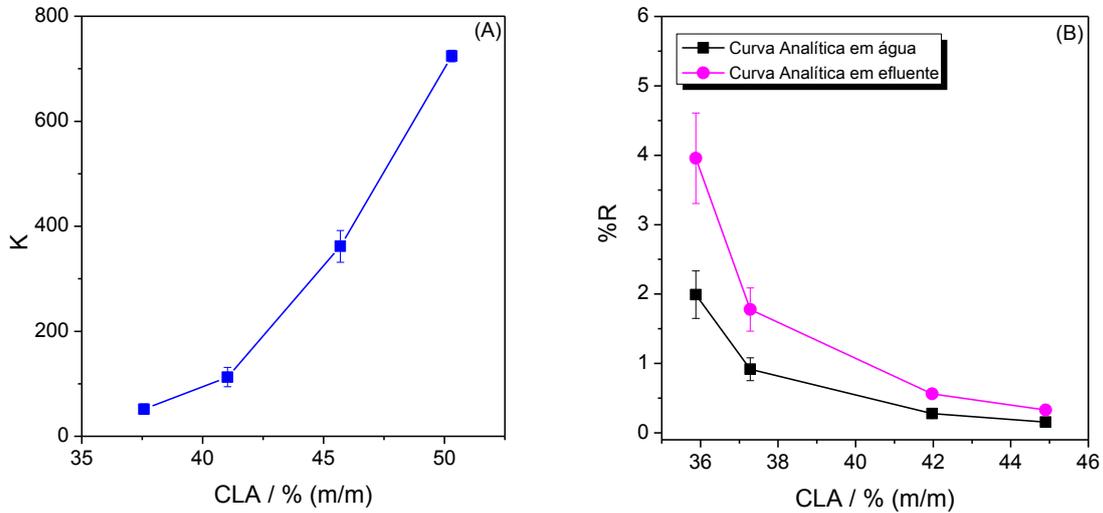


Figura 34. Estudo de recuperação do corante AM baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 400 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, pH = 1,00

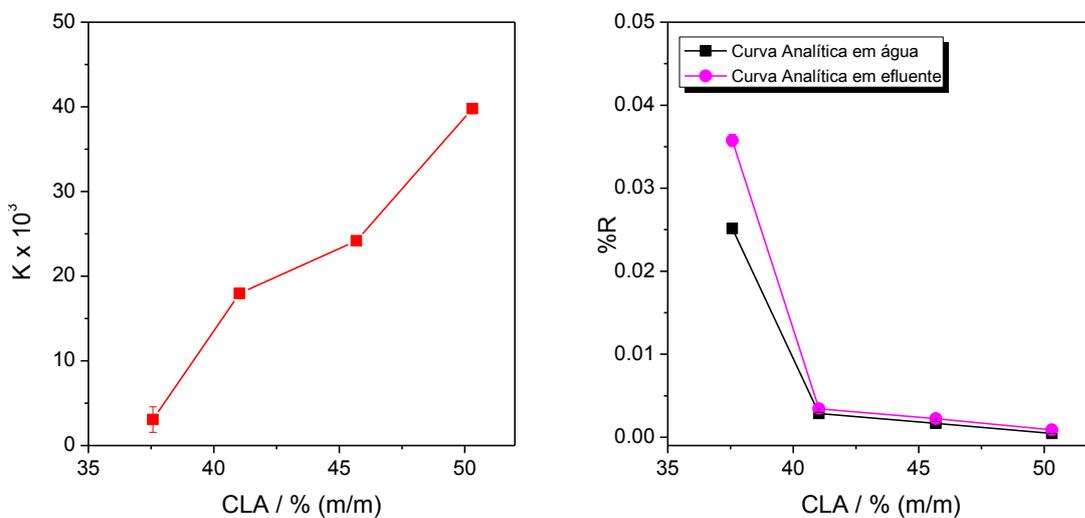


Figura 35. Estudo de recuperação do corante VR baseado na partição (A) e porcentagem residual (B) do mesmo, utilizando SAB formado por PEO 400 + $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, pH = 6,00

Os resultados apresentados para os corantes AM e VR também apontam para uma potencial aplicação em efluente têxtil do SAB como ferramenta de remoção destes compostos. Para o AM, foram obtidos valores de $K = 724,1$ e $\%R = 0,154 \%$. Já para o corante VR, foram obtidos valores de $K = 39,8 \times 10^3$ e $\%R = 0,023 \%$. Os valores de $\%R$ apresentados são aqueles

obtidos empregando a curva analítica preparada em efluente, visando a compatibilização entre matriz e amostra.

Uma análise global dos resultados apresentados neste trabalho permite afirmar, seguramente, que a metodologia de remoção dos corantes têxteis empregando SAB, além de altos valores de coeficiente de partição, removeu os corantes de forma quantitativa ($\%R \approx 0\%$) em diferentes condições experimentais.

4.8.2. Taxa de descoloração (%D) do efluente

A taxa de descoloração (%D) é um parâmetro comumente determinado para o controle de qualidade de processos de tratamento de efluente, sobretudo na remoção de espécies cromóforas [30,34,142-145]. Este parâmetro é calculado a partir do decréscimo da cor do efluente, a qual pode ser monitorada pela variação da absorbância da amostra, antes e depois do processo de remoção, conforme já mencionado pela Equação 11.

A Figura 36 apresenta o espectro de absorção molecular UV/Visível do efluente, sob diferentes regimes de diluição.

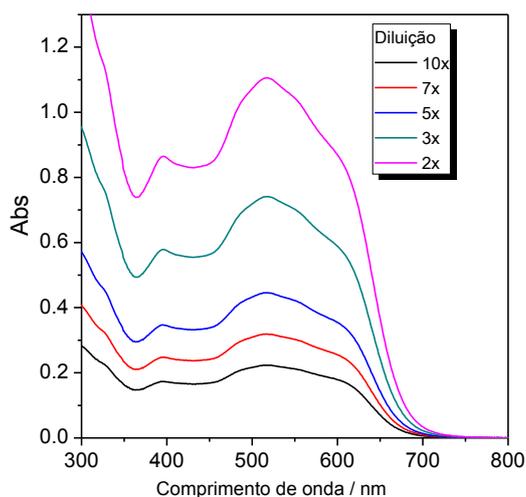


Figura 36. Espectro de absorção molecular UV/Vis do efluente *in natura*, empregando diferentes fatores de diluição

O efluente utilizado neste estudo é oriundo de um processo de tingimento de indústria têxtil e, portanto, é uma matriz constituída por uma mistura de vários corantes. A caracterização deste tipo de amostra, identificado cada componente desta mistura, é um tipo de estudo passível de se realizar através, por exemplo, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (LC-MS). Contudo, este não é o foco deste trabalho e, além disso, a taxa de descoloração pode ser determinada através do monitoramento do pico de máxima absorção, em 515,0 nm, conforme apresentado nos espectros da Figura 36.

A taxa de descoloração foi determinada em duas diferentes condições experimentais: (i) SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O e (ii) PEO 400 + Na₂SO₄ + H₂O. O motivo desta escolha se deve ao fato de estes sistemas apresentarem maiores eficiências de remoções para os corantes estudados. A Tabela 8 apresenta os valores de %D obtidos empregando SAB.

Tabela 8. Taxa de descoloração da amostra de efluente têxtil empregando SAB como processo de tratamento

CLA / % (m/m)	Taxa de descoloração (%)
SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O	
28,62	96,7 ± 0,1
32,65	97,4 ± 0,1
37,65	97,62 ± 0,02
42,92	97,6 ± 0,2
44,25	97,95 ± 0,01
PEO 400 + Na₂SO₄ + H₂O	
37,57	96,5 ± 0,1
41,03	97,3 ± 0,1
45,69	97,51 ± 0,03
50,31	97,5 ± 0,3

Através dos resultados apresentados pela Tabela 8, em ambos os sistemas, altos valores de taxa de descoloração foram obtidos, variando de 96,5 a 97,95 %. A Tabela 9

apresenta uma comparação entre as taxas de descoloração obtidas neste trabalho com alguns métodos, propostos na literatura, os quais empregam diferentes técnicas de remoção e/ou degradação de corantes em efluentes.

Tabela 9. Resultados de taxa de descoloração do trabalho proposto e métodos descritos na literatura

Método	Corante	%D (%)	Ref.
SAB	VM, AM e VR	96,5 a 97,95 1,7 (MF ^a)	Este trabalho
Membrana	Corantes de enxofre	93,4 (UF ^b) 99,3 (NF ^c)	34
Adsorção (carvão ativado)	Corantes de enxofre	40 a 95	34
Tratamento Biológico (microalga)	Alaranjado II e Vermelho de metila	47 a 82	142
Eletrocoagulação	Alaranjado reativo 84 e Índigo carmim	66 a 100	143 e 144
Oxidação (ozônio)	Preto remazol 5 e Vermelho reativo 120	77 a 100	30 e 145

^a MF: microfiltração; ^b UF: ultrafiltração; ^c NF: nanofiltração

Comparado a outros métodos descritos na literatura, de um modo geral, a descoloração de efluente empregando SAB, se mostrou muito eficiente, com valores de %D compatíveis àqueles de métodos que apresentaram maiores remoções de cor, como por exemplo, eletrocoagulação e oxidação. Entretanto, o SAB ainda apresenta vantagens estratégicas em relação aos demais métodos descritos na literatura, como o baixo custo, simplicidade e caráter ambientalmente seguro. Estes resultados mostram que, independentemente do tipo de corante presente no efluente e da complexidade da amostra, o SAB é uma excelente abordagem para o tratamento deste tipo de matriz aquosa. O método apresentou também uma grande robustez, haja vista que foram obtidas altas eficiências de remoção (e taxa de descoloração) em diferentes condições experimentais. Além disso, nessa mesma perspectiva de aplicação da

técnica em efluentes têxteis, podem ser feitos ensaios futuros, empregando SABs com um volume reduzido de FS (como por exemplo, no ponto C da Figura 14). Sob estas condições, o procedimento apresentaria menor custo, haja vista a menor quantidade de polímero requerida para o preparo do sistema.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos novos sistemas aquosos bifásicos (SAB) compostos por polímero + eletrólito + água (PEO 4000 + tartarato de sódio + água e PEO 6000 + tartarato de sódio + água), ambos a 25 °C. Neste estudo foi observado uma maior capacidade de indução de fases de polímeros com maiores massas molares. A obtenção de novos diagramas de fases de SAB ainda é estratégica, pois amplia as possibilidades de aplicação da técnica de extração.

Foi desenvolvido um método ambientalmente seguro, dentro dos princípios da Química Verde, para a extração dos corantes têxteis Verde de Malaquita (VM), Azul de Metileno (AM) e Vermelho Reativo 195 (VR), utilizando a técnica dos Sistemas Aquosos Bifásicos. O processo de transferência das moléculas de corante para a fase superior do sistema é espontâneo e, é possível otimizá-lo através da modulação de variáveis experimentais, como pH do meio, tipo de eletrólito e polímero formador do SAB, além da composição (CLA) do mesmo. Isso faz com que o SAB se apresente como uma alternativa atrativa para o tratamento de efluentes têxteis, tendo em vista as vantagens desse sistema em termos econômicos e ambientais.

Para diferentes condições experimentais, os corantes se concentraram preferencialmente na fase superior do SAB, apresentando altos valores de coeficiente de partição e remoções quantitativas a partir da fase inferior do SAB. Valores de K e %R iguais a $4,10 \times 10^4$ e 0,0069 % foram obtidos, respectivamente, para o corante VM, o qual apresentou maior eficiência de remoção empregando a metodologia proposta.

Para testar a eficiência do SAB na remoção de corantes em processos no tratamento de efluentes de indústrias, uma amostra de efluente têxtil foi analisada, sob as condições ótimas previamente determinadas. Neste estudo, todos os corantes apresentaram altos valores de K

(superiores a 724,1) e baixos valores de %R (inferiores a 0,154 %), mostrando o grande potencial da metodologia na purificação deste tipo de matriz. Além disso, o método empregando SAB apresentou altas taxas de descoloração da amostra de efluente têxtil (superior a 96,5%).

Os resultados obtidos neste trabalho geram uma grande perspectiva no emprego desta técnica em escala industrial, pois além de eficiente, o SAB é um tipo de operação unitária ambientalmente segura, atendendo as atuais demandas ambientais. Novos estudos para a elaboração de plantas piloto são necessários para a continuidade do projeto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggioli, F. J.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. “Sistema Aquoso Bifásico: Uma alternativa eficiente para extração de íons”. *Quim. Nova.* v. 29 (6), **2006**, p. 1332 - 1339.
- [2] <http://www.mdic.gov.br>, *acessado em Maio de 2014*.
- [3] Khandegar, V.; Saroha, A. K. “Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent - A review”. *J. Environ. Manag.* v. 128, **2013**, p. 949 - 963.
- [4] Zollinger, H. – “Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments”, VCH Publishers, Inc., 2 Ed., New York, **1991**.
- [5] Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M.V.B. “Corantes Têxteis – Revisão”. *Quim. Nova.* v. 23, **2000**, p. 71 - 78.
- [6] Mulder, M. “Basics principles of membrane technology”. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, **1991**, 363 p.
- [7] Peres, C. S.; Abrahão, A. J. “Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis”. *Revista Química Têxtil.* v. 21, **1998**, p. 22 - 39.
- [8] Baird, C.; Cann, M. “Química Ambiental”. 4ª edição. Porto Alegre: Bookman, **2011**. 844 p.
- [9] Braile, P. M.; Cavalcanti, J. E.; “Manual de tratamento de águas residuárias industriais”. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, **1993**, 764 p.
- [10] <http://www.cetesb.sp.gov.br>, *acessado em Maio de 2014*.
- [11] Koltuniewicz, A.B., Drioli, E. “Membranes in Clean Technologies”, v. 1, **2008**, 909 p.
- [12] Kimura, I. Y.; Gonçalves Jr., A. C.; Stolberg, J., Laranjeira, M. C. M; de Fávère, V. T. “Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **1999**, p. 51 - 57.
- [13] Vijayalakshmidēvi, S. R.; Muthukumar, K. “Biodegradation of malachite green by *Ochrobactrum sp.*” *World J. Microbiol. Biotechnol.* v. 30, **2014**, p. 429 - 437.
- [14] Zanoni, M. V. B.; Carneiro, P. A.; “O descarte dos corantes têxteis”. *Ciência Hoje.* v. 9(174), **2001**, p. 61 - 64.
- [15] Needles, H. L. “Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes”. A Concise Guide. **1986**. 175 p.
- [16] Abrahant, E. N.; “Dyes and Their Intermediates”; Edward Arnold Ltd.; London, **1977**, 265 p.
- [17] Venkataraman, K.; “The Chemistry of Synthetic Dyes”. The Reactive Dyes; Academic Press; New York, Vol. VII, **1974**, 372 p.

- [18] Hunger, K. "Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications". Wiley-VCH, **2003**, 660 p.
- [19] Figueira, C. D. Determinação espectrofotométrica de azul de metileno na presença de verde malaquita em antiparasitários de uso veterinário. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal Fluminense, 72 p., Niterói, **2012**.
- [20] Henderson, A. L.; Schmitt, T. C.; Heinze, T. M.; Cerniglia, C. E. *Appl. Environ. Microbiol.* v. 63(10), **1997**, p. 4099 - 4101.
- [21] Raducan, A.; Olteanu, A.; Puiu, M.; Dancea, D. *Central Europ. J. Chem.*, v. 6, **2008**, p. 89.
- [22] Stamatii, A. Nebbia, C.; Angelis, I. D.; Albo, A. G.; Carletti, M.; Rebecchi, C.; Zampaglioni, F.; Dacastro, M. "Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines" *Toxicol. In Vitro.* v. 19(7), **2005**, p. 853 - 858.
- [23] Srivastava, S.; Sinha, R.; Roy, D. "Toxicological effects of malachite green". *Aquatic Toxic.* v. 66(3), **2004**, p. 319 - 329.
- [24] Poggere, P. A.; Davis, R.; Montanher, S. F.; Lobo, V. S. "Azul de Metileno: Propriedades e Tratamentos". Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Câmpus Toledo. Disponível em www.utfpr.edu.br, *acessado em Junho de 2014*.
- [25] Lima, A. "Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno". XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, **2007**.
- [26] Guimarães, U. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. São Paulo: Labsynth, **2009**, 3 p.
- [27] Fabrício, T. M. "Produção de Biossurfactante e Biodegradação no Cultivo de *Geobacillus stearothermophilus* com Corante Azul de Metileno". V CONNEPI – Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, **2010**.
- [28] Gül, S.; Özcan-Yıldırım, O. "Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O₃ and H₂O₂/UV-C processes". *Chem. Eng. J.* v. 155, **2009**, p. 684 – 690.
- [29] Lima, E. C.; Royer, B.; Vaghetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Cunha, B. M.; Pavan, F. A.; Benvenuto, E. V.; Cataluna-Veses, R.; Airoidi, C. "Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution Kinetics and equilibrium study". *J. Hazard. Mater.* v. 155, **2008**, p. 536 - 550
- [30] Mondal, S. "Methods of Dye Removal from Dye House Effluent - An Overview". *Environ. Eng. Sci.* v. 25, **2008**, p. 383 - 396.
- [31] Polman, J. K.; Breckenridge, C. R. "Biomass-mediated binding and recovery of textile dyes from waste effluents". *Text. Chem. Colorists.* v. 28, **1996**, p. 31 - 35.

- [32] Ferrero, F. "Oxidative degradation of dyes and surfactant in the Fenton and photo-Fenton treatment of dye house effluents". *Color. Technol.* v. 116, **2000**, p. 148 - 153.
- [33] Tyre, B.W.; Watts, R. J.; Miller, G. C. "Treatment of four biorefractory contaminants in soils using catalyzed hydrogen peroxide". *J. Environ. Qual.* v. 20, **1991**, p. 832 - 838.
- [34] Nguyen, T. A.; Juang, R. "Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review". *Chem. Eng. J.* v. 219, **2013**, p. 109 - 117.
- [35] Chaudhuri, S.K.; Sur, B. "Oxidative decolorization of reactive dye solution using fly ash as catalyst". *J. Environ. Eng.* v. 126(7), **2000**, p. 583 - 594.
- [36] Galindo, C.; Jacques, P.; Kalt, A. "Total mineralization of an azo dye (acid orange 7) by UV/H₂O₂ oxidation". *J. Adv. Oxid. Technol.* v. 4, **1999**, p. 400 - 407.
- [37] Cooper, P. "Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes". *J. Soc. Dyes and Colour.* v. 100, **1993**, p. 98.
- [38] Ince, N. H.; Tezcanli, G. "Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: preparation for use." *Water Sci. Technol.* v. 40, **1999**, p. 183 - 190.
- [39] Bensadok, K.; Benammar, S.; Lopicque, F.; Nezzal, G. "Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminium plate electrodes". *J. Hazard. Mater.* v. 152(1), **2007**, p. 423 - 430.
- [40] Chen, X.; Chen, G.; Yue, P. L. "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation". *Sep. Purif. Technol.* v. 19 (1 - 2), **2000**, p. 65 - 76.
- [41] Janpoor, F.; Torabian, A.; Khatibikamal, V. "Treatment of laundry waste-water by electrocoagulation". *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 86 (8), **2011**, p. 1113 - 1120.
- [42] Kobya, M.; Senturk, E.; Bayramoglu, M. "Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation". *J. Hazard. Mater.* v. 133 (1 - 3), **2006c**, p. 172 - 176.
- [43] Daneshvar, N.; Khataee, A. R.; Amani Ghadim, A. R.; Rasoulifard, M. H. "Decolorization of C.I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)". *J. Hazard. Mater.* v. 148 (3), **2007**, p. 566 - 572.
- [44] Phalakornkule, C.; Polgumhang, S.; Tongdaung, W. "Performance of an electrocoagulation process in treating direct dye: batch and continuous upflow processes". *World Acad. Sci. Eng. Technol.* v. 57, **2009**, p. 277 - 282.
- [45] Alinsafi, A.; Khemis, M.; Pons, M. N.; Leclerc, J. P.; Yaacoubi, A.; Benhammou, A.; Nejmeddine, A. "Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater". *Chem. Eng. Process.* v. 44 (4), **2005**, p. 461 - 470.
- [46] Bektas, N.; Akbulut, H.; Inan, H.; Dimoglo, A. "Removal of phosphate from aqueous solutions by electro-coagulation". *J. Hazard. Mater. B* v. 106 (2 e 3), **2004a**, p. 101 - 105.

- [47] Murugananthan, M.; Raju, G. B.; Prabhakar, S. "Removal of sulfide, sulfate and sulfite ions by electro coagulation". *J. Hazard. Mater. B*. v. 109 (1 - 3), **2004**, p. 37 - 44.
- [48] Mameri, N.; Yeddou, A. R.; Lounici, H.; Belhocine, D.; Grib, H.; Bariou, B. "Defluoridation of septentrional Sahara water of north Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes". *Water Res.* v. 32 (5), **1998**, p. 1604 - 1612.
- [49] Kumar, N. S.; Goel, S. "Factors influencing arsenic and nitrate removal from drinking water in a continuous flow electrocoagulation (EC) process". *J. Hazard. Mater.* v. 173 (1 e 3), **2010**, p. 528 - 533.
- [50] Gao, P.; Chen, X.; Shen, F.; Chen, G. "Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation e electroflotation without a filter". *Sep. Purif. Technol.* v. 43 (2), **2004**, p. 117 -123.
- [51] Mollah, M. Y. A.; Morkovsky, P.; Gomes, J. A. G.; Kesmez, M.; Parga, J. "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation". *J. Hazard. Mater B* v. 114 (1 e 3), **2004a**, p. 199 - 210.
- [52] Mollah, M. Y. A.; Schennach, R.; Parga, J. R.; Cocke, D. "Electrocoagulation (EC) science and applications". *J. Hazard. Mater.* v. 84 (1), **2001**, p. 29 - 41.
- [53] Emamjomeh, M. M.; Sivakumar, M. "Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes". *J. Environ. Manage.* v. 90 (5), **2009**, p. 1663 - 1679.
- [54] Zaroual, Z.; Azzi, M.; Saib, N.; Chainet, E. "Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent". *J. Hazard. Mater. B* v. 131 (1 e 3), **2006**, p. 73 - 78.
- [55] Schmidt, P.; Weschsler, F. S.; Nascimento, J. S. "Tratamento do Feno de Braquiaria pelo fungo *Pleurotus ostreatus*". *Rev. Bras. Zootec.*, v. 32, n. 6, **2003**, p. 1866 - 1871.
- [56] Ogawa, T.; Yatome, C.; Idaka, E. e Kamiya, H. "Biodegradation of azoic acid dyes by continuous cultivation of *Pseudomonas cepacia* 13NA" *J. Soc. Dyers Colour.* v. 102, **1986**, p. 12 - 14.
- [57] L. Young, J. Yu. "Ligninase-catalyzed decolorization of synthetic dyes". *Water Res.* v. 31, **1997**, p. 1187 - 1193.
- [58] Razo-Flores, E.; Luijten, M.; Donlon, B.; Lettinga, G.; Field, J. "Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions". *Water Sci. Technol.* v. 36, **1997**, p.65 - 72.
- [59] Hao, O. J.; Kim, H.; Chiang, P. C. "Decolorization of wastewater". *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* v. 30 (4), **2000**, p. 449 - 505.
- [60] Mimura, A. M. S.; Sales, J. R. C.; Pinheiro, P. C. "Atividades experimentais simples envolvendo adsorção por carvão ativado". *Quim. Nova Esc.* v. 32 (1), **2010**, p. 53 - 56.

- [61] Mittal, A. K.; Venkobachar, C. “Sorption and desorption of dyes by sulfonated coal”. *J. Environ. Eng.* v. 119(2), **1993**, p. 366 - 368.
- [62] Shaobin Wang, Z. H. Zhu. “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”. *Dyes and Pigments.* v. 75, **2007**, p. 306 - 314.
- [63] Haider, S.; Bukhari, N.; Park, S. Y.; Iqbal, Y.; Al-Masry, W. A. “Adsorption of bromophenol blue from an aqueous solution onto thermally modified granular charcoal”. *Chem. Eng. Res. Design.* v. 89 (1), **2011**, p. 23 - 28.
- [64] Poots, V. J. P.; Mckay, G.; Healy, J. J. “The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents – II Wood” *Water Research.* v. 10 (12), **1976**, p. 1067 - 1070.
- [65] Mckay, G.; Alexander, F. “Adsorption of dyes on chitin”. *Chem. Eng.*, 319, **1977**, p. 243 - 248.
- [66] Souza, K. C.; Antunes, M. L. P.; Couperthwaite, S. J.; da Conceição, F. T.; de Barros, T. R.; Frost, R. “Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue”. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 396, **2013**, p. 210 - 214.
- [67] Sun, D.; Zhang, X.; Wu, Y.; Liu, X. “Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash”. *J. Hazard. Mater.* v.181 (1-3), **2010**, p. 335 - 342.
- [68] Dizge, N.; Aydiner, C.; Demirbas, E.; Kobya, M.; Kara, S. “Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies”. *J. Hazard. Mater.* v. 150 (3), **2008**, p. 737 - 746.
- [69] Lin, J. X.; Zhan, S. L.; Fang, M. H.; Qian, X. Q.; Yang, H. “Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto fly ash”. *J. Environ. Manag.* v. 87 (1), **2008**, p. 193 - 200.
- [70] Errais, E.; Duplay, J.; Elhabiri, M.; Khodja, M.; Ocampo, R.; Baltenweck-Guyot, R.; Darragi, F. “Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism”. *Colloid. Surf. A*, v. 403, **2012**, p. 69 - 78.
- [71] Rehman, M. S. U.; Munir, M.; Ashfaq, M.; Rashid, N.; Nazar, M. F.; Danish, M.; Han, J. “Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay” *Chem. Eng. J.* v. 228, **2013**, p. 54 - 62.
- [72] Liu, X.; Chen, G.; Lee, D.; Kawamoto, T.; Tanaka, H.; Chen, M.; Luo, Y. “Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents”. *Biores. Technol.* v. 160, **2014**, p. 142-149.
- [73] Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R. “Methylene blue adsorption by algal biomass based materials: Biosorbents characterization and process behaviour”. *J. Hazard. Mater.* v. 147 (1-2), **2007**, p. 120 -123.
- [74] Sanghi, R.; Bhattacharya, B. “Adsorption–coagulation for the decolorization of textile dye solutions”. *Water Qual. Res. J. Canada.* v. 38, **2003**, p. 553 – 562
- [75] Marmagne, O.; Coste, C. “Color removal from textile plant effluents”. *Am. Dyest.*

Rep. v. 85, **1996**, p. 15 - 21.

[76] Kurniawan, T. A.; Chan, G. Y. S.; LO, W.; Babel, S. "Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals". *Chem. Eng. J.* v.118 (1-2), **2006**, p. 83 - 98.

[77] Ali, N.; Hameed, A.; Ahmed, S. "Physicochemical characterization and bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous bacteria". *J. Hazard. Mater.* v. 164, **2009**, p. 322-328.

[78] de Oliveira, M. C.; de Abreu, M. A. N.; Pessoa, P. D. "Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO". *Biochem. Eng. J.* v. 37, **2007**, 311 - 318.

[79] Haraguchi, L. H.; Mohamed, L. S.; Loh, W.; Pessoa, P. A. "Phase equilibrium and insulin partitioning in aqueous two-phase systems containing block copolymers and potassium phosphate". *Fluid Phase Equilibr.* v. 215 (1), **2004**, p. 1 - 15.

[80] Venancio, A.; Almeida, C.; Teixeira, J. A. "Enzyme purification with aqueous two-phase systems: comparison between systems composed of pure polymers and systems composed of crude polymers". *J. Chromatogr. B.* v. 680 (1-2), **1996**, 131 - 136.

[81] Kula, M. R.; Kroner, K. H.; Husted, H.; Schütte, H. "Technical aspects of extractive enzyme purification". *Ann. N.Y. Acad. Sci.* v. 369, **1981**, p. 341-354.

[82] Rodrigues, G. D. *Desenvolvimento e Aplicação de novos Sistemas Aquosos Bifásicos para a determinação e separação de metais*. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, **2012**.

[83] Martins, J. P.; Carvalho, P. C.; da Silva, L. H. M., Coimbra, J. S. R., da Silva, M. C. H.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A. "Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures". *J. Chem Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 238 - 241.

[84] Zaslavsky, B. Y. "Aqueous Two-Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bio-analytical Applications". Marcel Dekker, New York, **1995**, 656 p.

[85] Bridges, N. J.; Gutowski, K. E.; Rogers, R. D. "Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS)". *Green Chem.* v. 9, **2007**, p. 177 - 183.

[86] Andrade, V. M.; Lemos, L. R.; Mageste, A. B.; Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. *34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*. **2011**, FIS078.

[87] de Oliveira M. C.; de Abreu M. A. N.; Pessoa P.D."Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous two-phase systems containing ammonium carbamate and block copolymers PEO-PPO-PEO" *Biochem. Eng. J.* v. 37, **2007**, p 311 - 318.

- [88] Senra, T. D. A. *Termodinâmica e otimização da Transferência de norbixina em Sistemas Aquosos Bifásicos*. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, **2010**.
- [89] Leite, L. O. R. *Termodinâmica de Partição do corante natural Carmim de Cochonilha em diferentes Sistemas Aquosos Bifásicos*. Tese de Doutorado, Programa de Pós Graduação em Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, **2010**.
- [90] Rodrigues, G. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paggiolli, F. J.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. “Liquid–liquid extraction of metal ions without use of organic solvent”. *Sep. Purif. Technol.* v. 62, **2008**, p. 687–693.
- [91] Ma, B.; Hu, M.; Li, S.; Jiang, Y.; Liu, Z. “Liquid-liquid phase equilibrium in the ternary system poly(ethylene glycol) + Cs₂CO₃ + H₂O”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 50, **2005**, p. 792 - 795.
- [92] Imelio, N.; Marini, A.; Spelzini, D.; Picó, G.; Farruggia, B. “Pepsin extraction from bovine stomach using aqueous two-phase systems: Molecular mechanism and influence of homogenate mass and phase volume ratio”. *J. Chromatogr. B.* v. 873, **2008**, p. 133–138.
- [93] Lel, X.; Dlamond, A. D.; Hsu, J. T. Equilibrium phase behavior of the poly(ethylene glycol)/potassium phosphate/water two-phase system at 4 °C. *J. Chem. Eng. Data.* v. 35, **1990**, p. 420 - 423.
- [94] Tubío, G.; Pellegrini, L.; Nerli, B. B.; Picó, G. A. “Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 51, **2006**, p. 209 - 212.
- [95] Frerix, A.; Schönwald M.; Geilenkirchen, P.; Müller, M.; Kula, M. R.; Hubbuch, J. Exploitation of the coil–globule plasmid DNA transition induced by small changes in temperature, pH salt, and poly(ethylene glycol) compositions for directed partitioning in aqueous two-phase systems. *Langmuir.* v. 22, **2006**, p. 4282 - 4290.
- [96] Zhua, J.; Yan, X.; Chenb, H.; Wang, Z. In situ extraction of intracellular L-asparaginase using thermoseparating aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. A.* v. 1147, **2007**, p. 127–134
- [97] Dallora, N. L. P.; Klemz, J. G. D.; Pessôa Filho, P. A. Partitioning of model proteins in aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium carbamate. *Biochem. Eng. J.* v. 37, **2007**, p. 92 – 97.
- [98] Haghtalab, A.; Mokhtarani, B. “The UNIFAC-NRF activity coefficient model based on group contribution for partitioning of proteins in aqueous two phase (polymer + salt) systems”. *J. Chem. Thermodynamics.* v. 37, **2005**, p. 289 – 295.
- [99] de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Fontes, M. P. F. “Liquid–liquid equilibria of biphasic systems composed of sodium citrate + polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at different temperatures”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 895 – 899.

- [100] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Amin Junior, J.; Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; Minim, L. A. "Hydrophobic effect on the partitioning of $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ anions in aqueous two-phase systems formed by triblock copolymers and phosphate salts". *Sep. Purif. Technol.* v. 60, **2008**, p. 103 – 112.
- [101] Bulgariu, L.; Bulgariu, D. "The influence of phase-forming SALT salt on Cd(II) extraction in aqueous PEG-based two-phase systems". *Rev. Roum. Chim.* v. 53, **2008**, p. 141 – 147.
- [102] Bulgariu, L.; Bulgariu, D. "The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550) – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ two-phase system using Cl^- ions as extracting agent". *J. Serb. Chem. Soc.* v. 72, **2007**, p. 289 – 297.
- [103] Rogers, R. D.; Bauer, C. B. "Partitioning behavior of Group 1 and 2 cations in poly(ethylene glycol)-based aqueous biphasic systems". *J. Chromatogr. B.* v. 680, **1996**, p. 237-241.
- [104] Rogers, R. D.; Zhang, J. H. "Effects of increasing polymer hydrophobicity on distribution ratios of TcO_4^- in polyethylene/poly(propylene glycol)-based aqueous biphasic systems". *J. Chromatogr. B.* v. 680, **1996**, p. 231 - 236.
- [105] da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; de Aquino, R. A. N.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. "Nitroprusside-PEO enthalpic interaction as driving force for partitioning of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ anion in aqueous two-phase systems formed by poly(ethylene oxide) and sulfate salts" *J. Phys. Chem. B.* v. 110, 2006, p. 23540–23546.
- [106] da Silva, L. H. M.; da Silva, M.C.H.; Francisco, K. R.; Cardoso, M. V. C.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. "EO- $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^x-$ (M = Fe, Mn or Cr) Interaction as Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: The Strong Effect of the Central Atom" *J. Phys. Chem. B.* v. 112, **2008**, p. 11669–11678.
- [107] de Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Francisco, K. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Rojas, E. E. G. "Equilibrium Data of the Biphasic System Poly(ethylene oxide) 4000 + Copper Sulfate + Water at (5, 10, 35, and 45) °C". *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 1571 - 1573.
- [108] Graber, T. A.; Taboada, M. E. "Liquid-liquid equilibrium of the poly(ethylene glycol) + sodium nitrate + water system at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data.* v. 45, **2000**, p. 182 -184.
- [109] Hu, M.; Zhai, Q.; Jiang, Y.; Jin, L.; Liu, Z. "Liquid-liquid and liquid-liquid-solid equilibrium in PEG + Cs_2SO_4 + H_2O ". *J. Chem. Eng. Data.* v. 49, **2004**, p. 1440 - 1443.
- [110] Zafarani-Moattar, M. T.; Hamzehzadeh, S.; Hosseinzadeh, S. "Phase diagrams for liquid–liquid equilibrium of ternary poly(ethylene glycol) + di-sodium tartrate aqueous system and vapor–liquid equilibrium of constituting binary aqueous systems at $T = (298.15, 308.15, \text{ and } 318.15)\text{K}$ Experiment and correlation". *Fluid Phase Equilibr.* v.268, **2008**, p. 142 – 152.

- [111] Amaresh, S. P.; Murugesan, S.; Regupathi, I.; Murugesan, T. “Liquid-liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 4000 + diammonium hydrogen phosphate + water at different temperatures”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 1574 – 1578.
- [112] Martins, J. P.; de Oliveira, F. C.; Coimbra, J. S. R., da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Nascimento, I. S. B. “Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene glycol) 6000 + water + sulfate salts at different temperatures”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 2441 – 2443.
- [113] Carvalho, C. P.; Coimbra, J. S. R.; Costa, I. A. F.; Minim, L. A.; Silva, L. H. M.; Maffia, M. C. “Equilibrium Data for PEG 4000 + Salt + Water Systems from (278.15 to 318.15) K”. *J. Chem. Eng. Data.* v. 52, 2007, p. 351 - 356.
- [114] Zafarani-Moattar, M. T.; Hamzehzadeh, S. Liquid–liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and sodium succinate or sodium formate. *Calphad.* v. 29, **2005**, p. 1 – 6.
- [115] Rasa, H.; Mohsen-Nia, M.; Modarress, H. “Phase separation in aqueous two-phase systems containing poly(ethylene glycol) and magnesium sulphate at different temperatures”. *J. Chem. Thermodynamics.* v. 40, **2008**, p. 573 – 579.
- [116] Mohsen-Nia, M.; Rasa, H.; Modarress, H. Liquid–liquid equilibria for the poly(ethylene glycol) + water + copper sulfate system at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* v. 53, **2008**, p. 946 – 949.
- [117] Zafarani-Moattar, M. T.; Sadeghi, R. Phase diagram data for several PPG + salt aqueous biphasic systems at 25 °C. *J. Chem. Eng. Data.* v. 50, **2005**, p. 947-950.
- [118] Sadeghi, R. Vapor–liquid equilibrium in aqueous systems containing poly(vinylpyrrolidone) and sodium citrate at different temperatures-Experimental and modeling. *Fluid Phase Equilibr.* v. 249, **2006**, p. 33 – 41.
- [119] da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Amin, J. J.; Guimarães, R. O.; Martins, J. P. Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, Li₂SO₄, or MgSO₄. *J. Chem. Eng. Data.* v. 51, **2006**, p. 2260 - 2264.
- [120] Beijerinck, M. W. “Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke” *Zbl. Bakt. II Natur.* v. 627, **1896**, p. 697 - 699.
- [121] Beijerinck, M. W. “Ueber Emulsionsbildung bei der vermischung wässriger lösungen gewisser gelatinierender”. *Kolloid Z. Z. Polym.* v. 7, **1910**, p. 16 - 20.
- [122] Ostwald, W.; Hertel, R. H. “Kolloidchemische reaktionen zwischen solin von Eiweißkörpern und polymeren kohlehydraten” *Kolloid Z. Z. Polym.* v. 47, **1929**, p. 258 - 268.
- [123] Ostwald, W.; Hertel, R. H. “Kolloidchemische reaktionen zwischen solin von Eiweißkörpern und polymeren kohlehydraten” *Kolloid Z. Z. Polym.* v. 47, **1929**, p. 357 - 370.
- [124] Dobry, A.; Boyer-Kawenoki, F. J. “Phase separation in polymer solution”. *Polym. Sci.* v. 2, **1947**, p. 90 - 100.

- [125] Dobry, A. "Sur lincompatibilite des macromolecules en solution". *Bull. Soc. Chim. Belg.* v. 57, **1948**, p. 280 - 285.
- [126] Tiselius, A.; Porath, J.; Albertsson, P.A. "Separation and fractionation of macromolecules and particles". *Science* v. 141, **1963**, p. 13 - 20.
- [127] Ryden, J.; Albertsson, P. A. "Interfacial tension of dextran-polyethylene glycol-water two phase system" *J. Colloid Interface Sci.* v. 37 (1), **1971**, p. 219 - 222.
- [128] Save, S. V.; Pangarkar, V. G.; Kumar, S. V. "Intensification of mass transfer in aqueous two-phase systems" *Biotechnol. Bioeng.* v. 41, **1993**, p 72 - 78.
- [129] Alcântara, L. A. P; Amaral, I. V.; Silva, L. H. M.; Silva, M. C. H.; Minim, L. A. "Partitioning of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from cheese whey in aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) and sodium polyacrylate" *Food Bioprod. Proces.* **2014**, *in press* (DOI 10.1016/j.fbp.2013.09.006).
- [130] Pereira, J. F. B.; Ventura, S. P. M.; e Silva, F. A.; Shahriari, S.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. "Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polymers: A platform for the purification of biomolecules". *Sep. Purif. Technol.* v. 113, **2013**, p. 83 - 89.
- [131] Ruiz-Ruiz, F.; Benavides, J.; Aguilar, O.; Palomares, M. R. "Aqueous two phase affinity partitioning systems: current applications and trends". *J. Chromatogr. A.* v. 1244, **2012**, p. 1 - 13.
- [132] de Barros, D. P. C.; Campos, S. R. R.; Madeira, P. P.; Azevedo, A. M.; Baptista, A. M.; Aires-Barros, M. R. "Modeling the partitioning of amino acids in aqueous twophase systems". *Journal of Chromatography A.* v. 1329, **2014**, p. 52 - 60
- [133] Domínguez-Pérez, M.; Tomé, L. I. N.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Coutinho, O. C. J. A. P. "(Extraction of biomolecules using) aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and aminoacids". *Sep. Purif. Technol.* v. 72, **2010**, p. 85 - 91.
- [134] Madeira, P. P.; Bessa, A.; Teixeira, M. A.; Álvares - Ribeiro, L.; Aires - Barros, M. R.; Rodrigues, A. E.; Zaslavsky, B. Y. "Study of organic compounds–water interactions by partition in aqueous two-phase systems". *J. Chromatogr. A.* v. 1322, **2013**, p. 97 - 104.
- [135] de Lemos, L. R.; Campos, R. A.; Rodrigues, G. D. da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. "Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems". *Sep. Purif. Technol.* v. 115, **2013**, p. 107 - 113.
- [136] Rodrigues, G. D.; Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A.* v. 1279, **2013**, p. 13-19.
- [137] Lemos, L. R.; de Lemos, L. R.; Rodrigues, G. D.; Santos, I. J. B.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Copper recovery from ore by liquid-liquid extraction using aqueous two-phase system. *J. Hazard. Mater.* v. 237-238, **2012**, p. 209 - 214.

- [138] Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Bonomo, R. C. F.; Minim, L. A. "Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine". *J. Chromatogr. A*. v. 1216, **2009**, p. 7623 - 7629.
- [139] Mageste, A. B.; Senra, T. D. A.; da Silva, M. C. H.; Bonomo, R. C. F.; da Silva, L. H. M. "Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts". *Sep. Purif. Technol.* v. 98, **2012**, p. 69 - 77.
- [140] Patrício, P. R.; Mageste, A. B.; de Lemos, L. R.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. "Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO+organic salts+H₂O and PPO+organic salts+H₂O aqueous two-phase systems". *Fluid Phase Equilibr.* v. 305, **2011**, p. 1 - 8
- [141] Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; de Oliveira, F. C.; Sanaiotti, G.; da Silva, C. A. S.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. "Liquid - Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase System Composed of Poly(ethylene glycol) 400 and Sulfate Salts". *J. Chem. Eng. Data*, **2010**, p. 1247 - 1251.
- [142] El-Sheekh, M. M.; Gharieb, M. M.; Abou-El-Souod G. W. "Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria". *Int. Biodeter. Biodegr.* v. 63, **2009**, p. 699 - 704.
- [143] Yuksel, E.; Eyvaz, M.; Gurbulak, E. "Electrochemical treatment of colour index Reactive Orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and ironelectrodes". *Environ. Prog. Sust. Energy*. v. 32 (1), **2013**, p. 60 - 68.
- [144] Secula, M. S.; Cretescu, I.; Petrescu, S. "An experimental study of Indigo Carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation". *Desalination*. v. 277 (1 e 3), 2011, p. 227 - 235.
- [145] Wang, C. X.; Yediler, A.; Lienert, D.; Wang, Z. J.; and Kettrup, A. "Ozonation of an azo dye CI Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products". *Chemosphere*. v. 52(7), **2003**, p. 1225.
- [146] Malpied, L. P.; Fernández, C.; Picó, G.; Nerli, B. "Liquid-liquid Equilibrium Phase Diagrams of Polyethyleneglycol+ Sodium Tartrate + Water Two-Phase Systems". *J. Chem. Eng. Data*. v. 53, **2008**, p. 1175 - 1178.
- [147] de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. D. H.; de Carvalho, R. M. M. "Phase Compositions of Aqueous Two-Phase Systems Formed by L35 and Salts at Different Temperatures". *J. Chem. Eng. Data*. v. 55, **2010**, p. 1193 - 1199
- [148] Regupathi, I.; Murugesan, S.; Govindarajan, R.; Amaresh, S. P.; Thanapalan, M. "Liquid-liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 6000 + triammonium citrate + water systems at different temperatures" *J. Chem. Eng. Data*. v. 54, **2009**, p. 1094 - 1097.
- [149] Rodrigues, G. D. ; Silva, M. C. H. ; Silva, L. H. M. ; Paggioli, F. J. ; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. R. "Liquid liquid extraction of metal ions without use of organic solvent". *Sep. Purif. Technol.* v. 62, **2008**, p. 687 - 693.

[150] da Silva, L. H. M.; Loh, W. "Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran)". *J. Phys. Chem. B.* v. *104*, 2000, p. 10069 - 10073.

ANEXO I

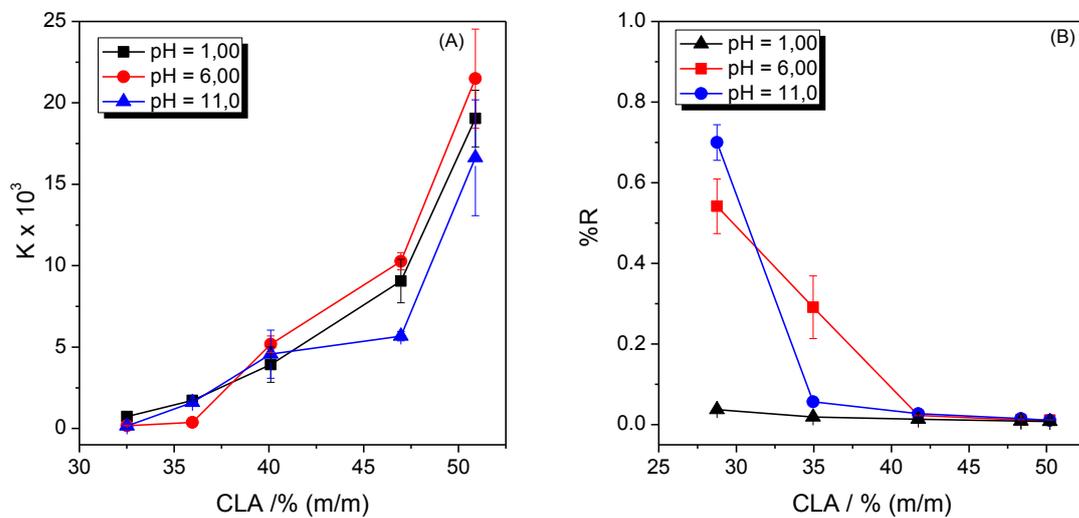


Figura AI-1. Efeito do pH na partição (A) e percentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO 1500/Na₂SO₄

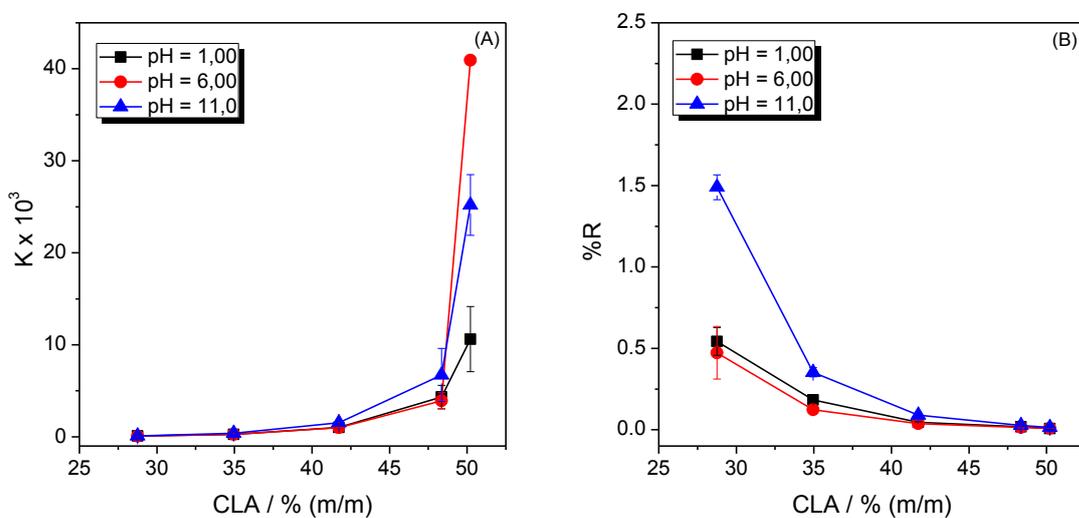


Figura AI-2. Efeito do pH na partição (A) e percentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB PEO 1500/Na₂C₄H₄O₆

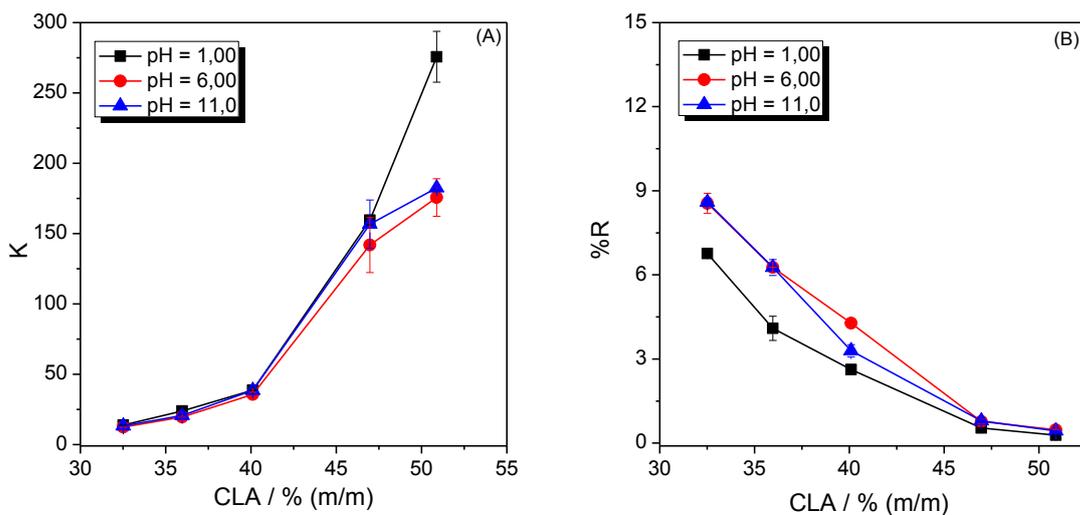


Figura AI-3. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500/Na₂SO₄

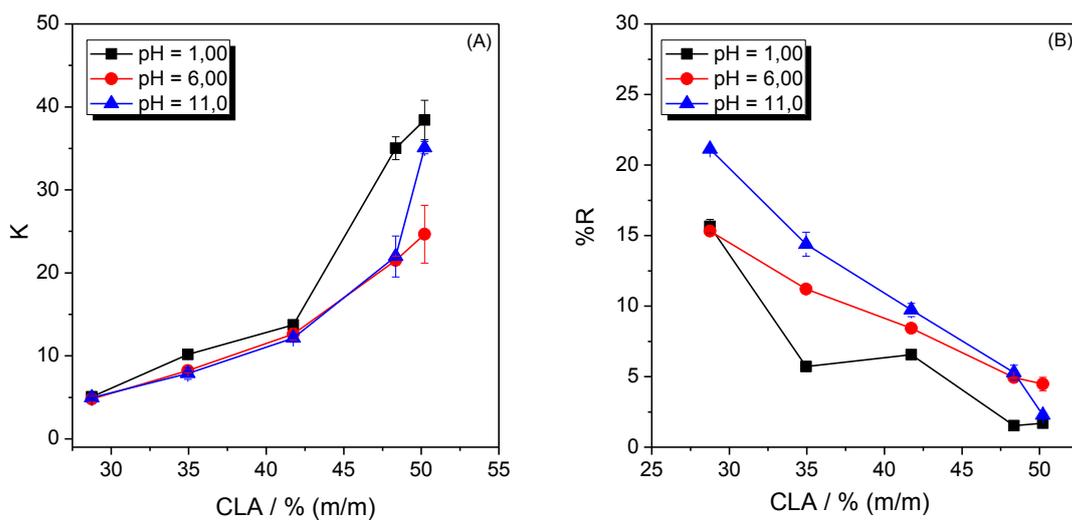


Figura AI-4. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB PEO 1500/ Na₂C₄H₄O₆

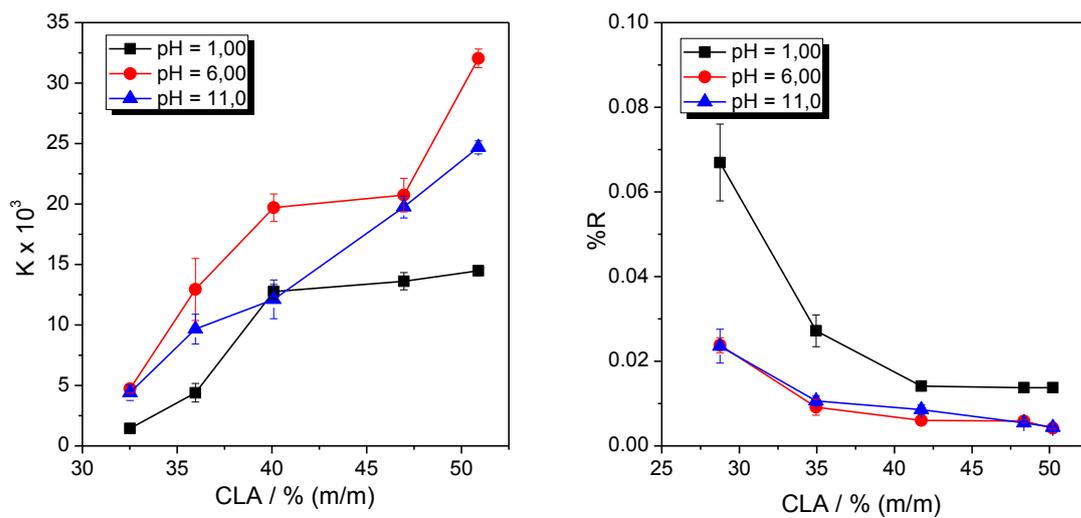


Figura AI-5. Efeito do pH na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB PEO 1500/Na₂SO₄

ANEXO II

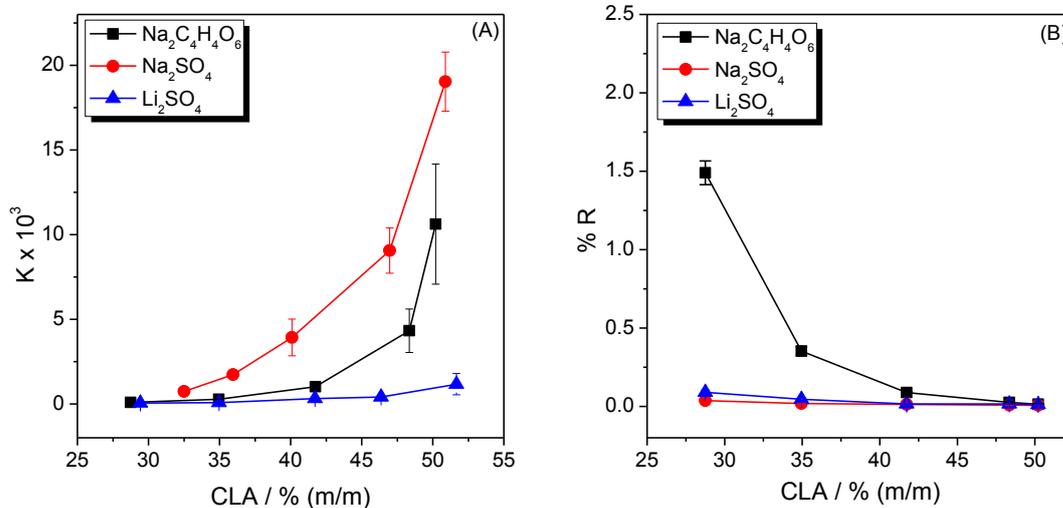


Figura AII-1. Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 1,00

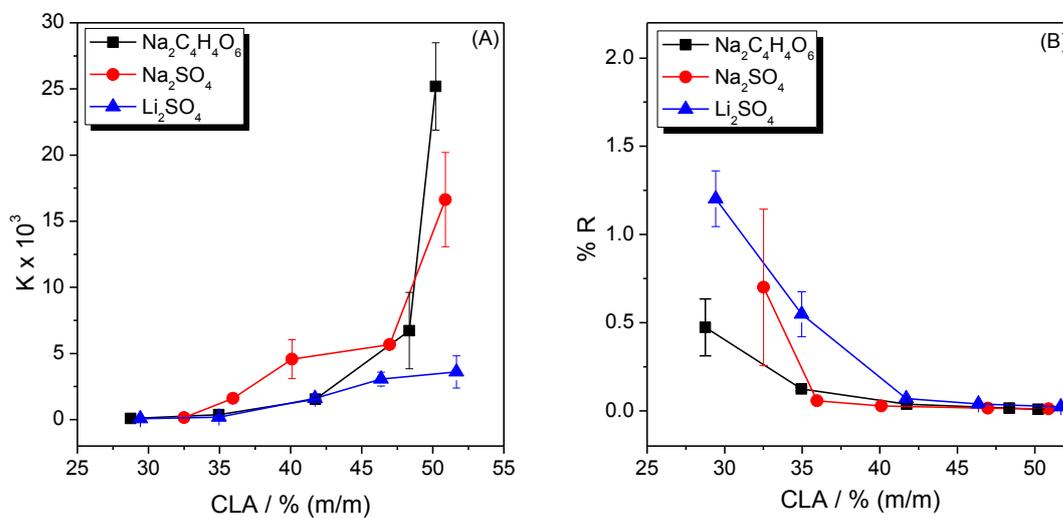


Figura AII-2. Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Verde Malaquita, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 11,00

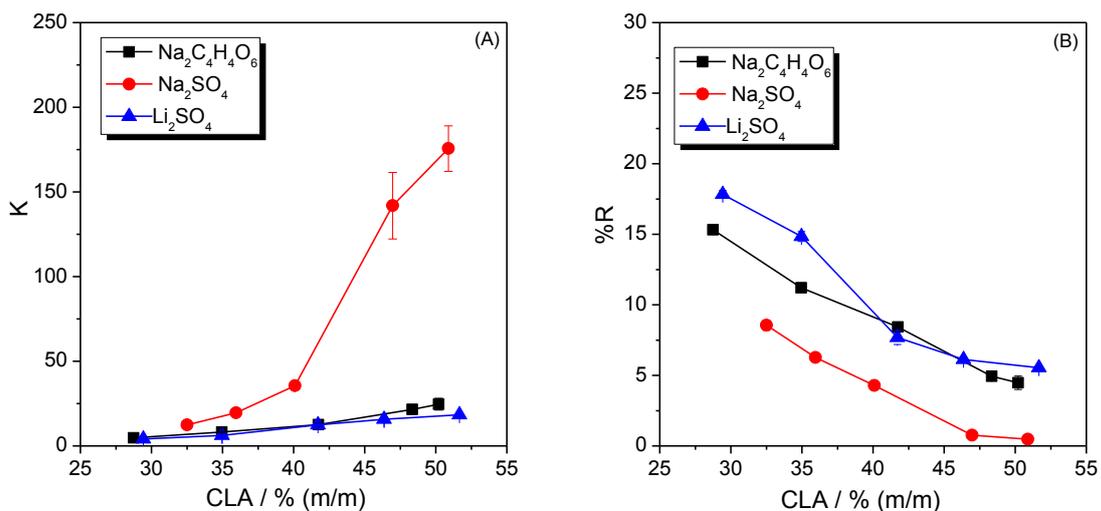


Figura AII-3: Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 6,00

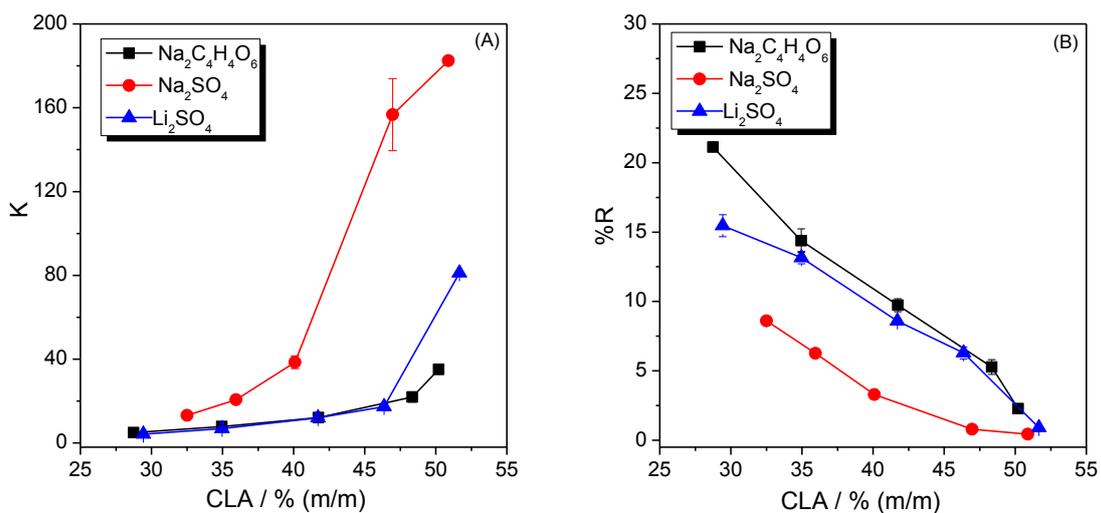


Figura AII-4: Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Azul de Metileno, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 11,0

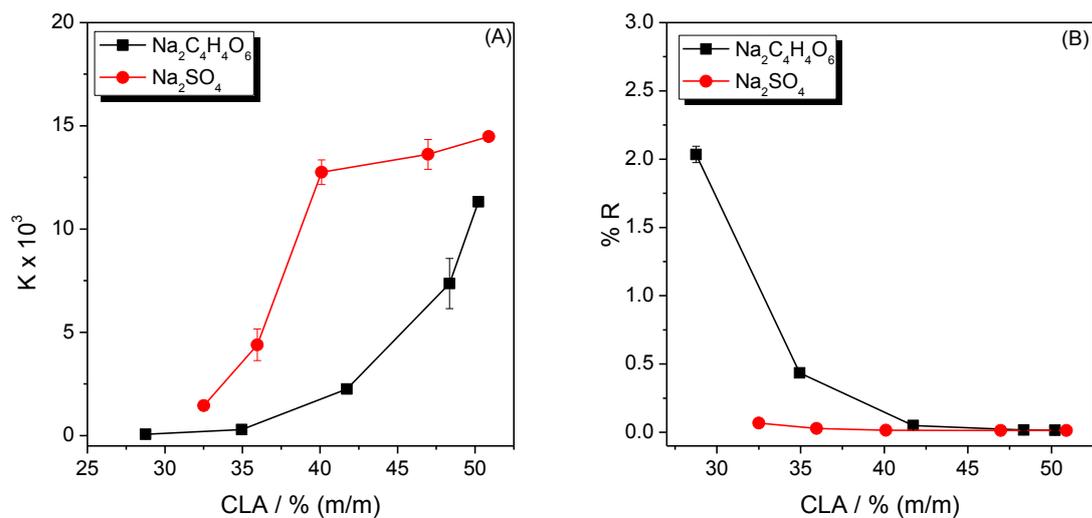


Figura AII-5. Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO 1500 + sal + H₂O, pH = 1,00

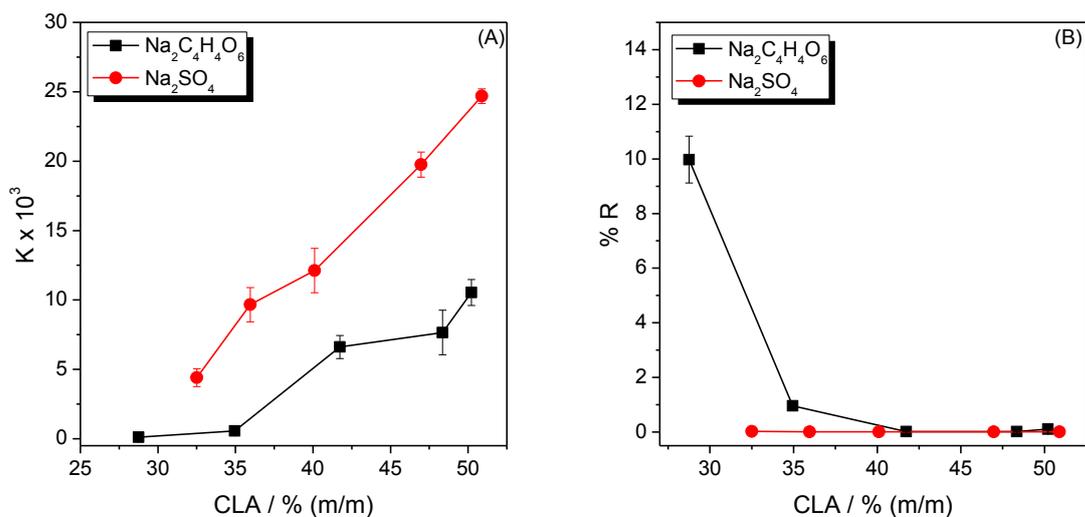
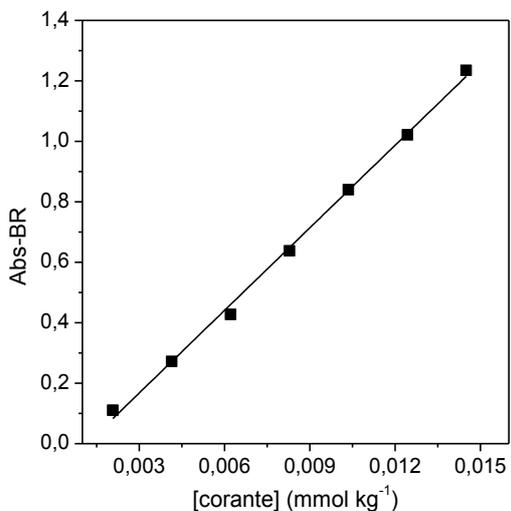


Figura AII-6. Influência do eletrólito formador do SAB na partição (A) e porcentagem residual (B) do corante Vermelho Reativo 195, em SAB com PEO1500 + sal + H₂O, pH = 11,0

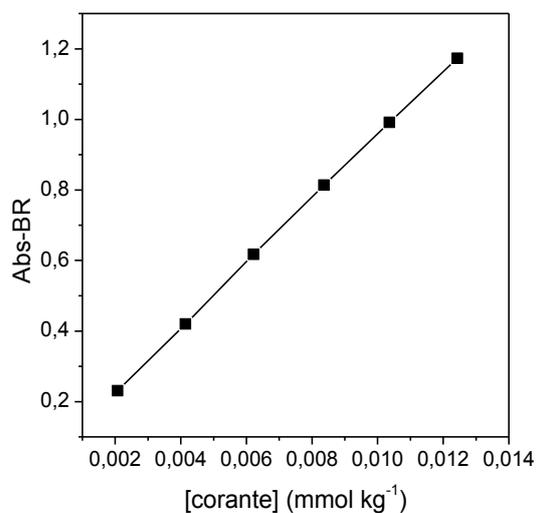
ANEXO III



$$\text{Abs} = 91,05142 [\text{VM}] - 0,10543$$

$$R = 0,99708$$

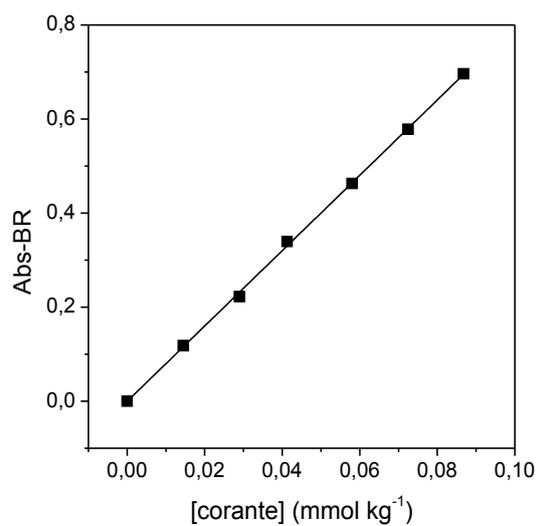
Figura AIII-1. Curva analítica para determinação do corante VM na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,0.



$$\text{Abs} = 91,20042 [\text{AM}] - 0,04513$$

$$R = 0,99977$$

Figura AIII-2. Curva analítica para determinação do corante AM na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 1,0.



$$\text{Abs} = 8,0106 [\text{VR}] - 2,82623 \times 10^{-4}$$

$$R = 0,9994$$

Figura AIII-3. Curva analítica para determinação do corante VR na fase inferior do SAB PEO 1500 + Na₂C₄H₄O₆ + H₂O, pH = 6,0