



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**OBTENÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE
SISTEMAS AQUOSOS FORMADOS POR
ÁLCOOL/SAIS/ÁGUA PARA EXTRAÇÃO DE
CORANTES TÊXTEIS**

Juliana Gomes Pimentel

Itapetinga-Bahia

Fevereiro-2016



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**Obtenção de Dados de Equilíbrio de Sistemas Aquosos
formados por Álcool/Sais/Água para Extração de Corantes
Têxteis**

Autora:

Juliana Gomes Pimentel

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Renata Cristina Ferreira Bonomo

Co-orientadores:

Prof^a Dr^a Cristiane Martins Veloso

Prof. Dr. Luciano Brito Rodrigues

"Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento”.

Itapetinga-Bahia

Fevereiro-2016

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

*Ao Senhor Deus que me conduz por todos os caminhos percorridos;
À minha família, pelo apoio incondicional de sempre, em especial, aos meus
pais, pelo amor e por todo exemplo de coragem e determinação.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu Poderoso Deus, que em sua luz de verdade e vida me torno cada dia mais cheia de esperança, força e grandiosamente repleta da sua espiritualidade para seguir erguida para com todos os caminhos que me proporciona.

Aos meus pais, Geraldo e Isabel, pelo exemplo de respeito, honestidade e coragem, incentivando sempre em minhas escolhas e apoiando incondicionalmente esse futuro ao qual almejo.

Às minhas irmãs, que sempre se fazem repletas de amor e muito apoio a mim, com elas minha torcida já é infinitamente forte.

À professora Renata Cristina Ferreira Bonomo, pela orientação, constantes auxílios e de total atenção durante a realização desta pesquisa, agradeço imensamente por tamanha dedicação!

Aos meus coorientadores Cristiane Martins Veloso, Rafael da Costa Ilhéu Fontan e Luciano Brito Rodrigues, pelas correções e sugestões ofertadas ao longo dessa pesquisa.

Ao professor e coordenador do Laboratório de Engenharia de Processos, Rafael da Costa Ilhéu Fontan, por não cessar de ajudar desde nas mais simples dúvidas. Foi uma honra poder trabalhar junto com você!

Aos então professores dessa casa, Leandro Soares e Sérgio Castro pelas grandiosas contribuições para com essa pesquisa.

A colega e amiga Olga Gandolfi, pelas incessantes ajudas, sugestões e pela atenção dispensada quando eu precisava. Você é uma das almas mais generosas e raras que eu vou poder sempre contar.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e a CAPES por disponibilizar todo apoio material e financeiro para realização deste trabalho.

À minha República Cats, Márjorie, Márcia e Rayssa, a amizade, companhia, todo o carinho e palavras de incentivo para comigo, estão eternizadas em meu coração. Eu amo vocês, amigas mais lindas do mundo!

A todos os colegas que desde quando eu entrei nesse Laboratório eu pude conviver. Vocês só me acrescentaram!

E a todos aqueles que me auxiliaram e dedicaram algo do seu tempo nessa minha caminhada!

MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

Página

INTRODUÇÃO.....	14
REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
1.1 O Segmento Industrial têxtil e seu Carater Poluidor	16
1.2 Características Gerais dos Corantes Têxteis	17
1.2.1 Corante Azo.....	20
1.3 Os Corantes Dianix CC.....	21
1.4 Tecnologias para Extração de Corantes Têxteis	22
1.5 Extração Líquido-Líquido.....	25
1.6 Sistemas Aquosos Bifásicos	26
1.6.1 Diagrama de Equilíbrio de Fases	27
1.6.2 Componentes do Sistema	30
1.6.2.1 Álcool (Isopropílico)	32
1.6.2.2 Sais Inorgânicos	32
1.6.3 Fatores que influenciam o comportamento do Diagrama de Fases.....	32
1.6.3.1 Efeito da Temperatura sobre o Equilíbrio de Fases	32
1.6.3.2 Efeito dos Sais sobre o Equilíbrio de Fases	32
1.6.4 Coeficiente de Partição.....	35
1.6.5 Recuperação Teórica	36
1.6.6 Aplicação dos Sistemas Aquosos Bifásicos na Separação dos Corantes Têxteis	37
MATERIAL E MÉTODOS.....	39
2.1 Material.....	39
2.2 Determinação dos Dados de Equilíbrio de Fases para os Sistemas Álcool/Sais/Água ..	39
2.2.1 Determinação Experimental das Curvas Binodais	40
2.2.2 Metodologia de Identidade de Modelo para regressão não linear.....	42
2.2.3 Determinação das Linhas de Amarração.....	42

2.2.3.1 Coleta das Fases	42
2.2.4 Quantificação dos Componentes do Sistema	43
2.2.5 Determinação da Massa Específica	44
2.2.6 Determinação do Volume das Fases	44
2.3 Determinação dos Comprimentos de Onda e das Equações das Curvas de Calibração para os Corantes	45
2.4 Partição dos Corantes Dianix CC em estudo em SAB's	45
2.5 Quantificação dos Corantes	45
2.6 Obtenção dos Coeficientes de Partição e Recuperação Teórica	46
2.7 Determinação de Parâmetros Termodinâmicos	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1 Efeito da Temperatura no Comportamento dos Diagramas de Equilíbrio dos Sistemas	48
3.2 Efeito dos Sais no Comportamento dos Diagramas de Equilíbrio dos Sistemas	57
3.3 Partição dos Corantes e a Recuperação Teórica	59
3.4 Parâmetros Termodinâmicos de Transferência da Partição dos Corantes Têxteis	64
CONCLUSÃO	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 1: Hipóteses avaliadas e graus de liberdade.	42
Tabela 2: Composições globais para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + água, expressas em porcentagem mássica [% (m/m)].	43
Tabela 3: Composições globais para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio, expressas em porcentagem mássica [% (m/m)].	43
Tabela 4: Valor dos parâmetros de ajuste obtidos com a correlação dos dados experimentais das binodais em estudo.	49
Tabela 5: Hipóteses avaliadas, valores da estatística do teste qui-quadrado, número de graus de liberdade e nível descritivo do teste (Valor-P).	50
Tabela 6: Porcentagens mássicas [% (m/m)] para os sistemas formados por Álcool Isopropílico, Sulfato de Sódio e Água.	52
Tabela 7: Porcentagens mássicas [% (m/m)] para os sistemas formados por Álcool Isopropílico, Sulfato de Magnésio e Água.	53
Tabela 8: Valores da Inclinação das linhas de amarração nas temperaturas de estudo para o sistema Álcool e Sais.	54
Tabela 9: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Amarelo Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.	600
Tabela 10: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Azul Royal Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.	61
Tabela 11: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Vermelho Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.	61
Tabela 12: Massa específica (ρ) para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio + Água, nas temperaturas de estudo.	62
Tabela 13: Razão entre o volume das fases (R), superior e inferior, nas temperaturas de estudo para os sistemas aquosos bifásicos estudados.	62

Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Amarelo Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.....	65
Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Azul Royal Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.	65
Tabela 16: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Vermelho Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo.....	66

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1: Estruturas moleculares dos corantes azóicos <i>disperse yellow 241</i> (a), <i>disperse green 9</i> (b) e do <i>disperse red 343</i> (c), como cromóforos azo.....	20
Figura 2: Diagrama de fase para sistema aquoso bifásico expresso em coordenadas retangulares. Fonte: (Silva e Loh, 2006).	29
Figura 3: Ligação covalente polar e cargas parciais (a) e Estrutura química do Isopropanol (b).	31
Figura 4: Diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas a) Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + água e b) Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + água, nas temperaturas 20°,30,40e 50°C	51
Figura 5: Efeito da temperatura sobre a região bifásica na linha de amarração Sulfato de Sódio: a) temperaturas de 20°C e 30 °C e b) temperaturas de 40°C e 50°C.....	56
Figura 6: Efeito da temperatura sobre a região bifásica na linha de amarração Sulfato de Magnésio: a) temperaturas de 20°C e 30 °C e b) temperaturas de 40°C e 50°C.....	56
Figura 7: Diagrama de equilíbrio de fases para os sistemas Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio + água , nas temperaturas de a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C e d) 50°C.	59
Figura 8: 1/T versus ln K para o corante Amarelo Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA.....	66
Figura 9: 1/T versus ln K parao corante Azul Royal Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA. 67	67
Figura 10: 1/T versus ln K para o corante Vermelho Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA. 67	67

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SAB's	Sistemas Aquosos Bifásicos
ELL	Extração Líquido-Líquido
ΔG_{sis}	Energia livre de <i>Gibbs</i> do sistema
CLA	Comprimento da linha de amarração
C_{c2s}	Concentração do componente 2 na fase superior
C_{c2i}	Concentração do componente 2 na fase inferior
C_{c1s}	Concentração do componente 1 na fase superior
C_{c1i}	Concentração do componente 1 na fase inferior
ILA	Inclinação da linha de amarração
STL	Slope of the tie line
TLL	Tie line length
LI	Líquido iônico
K_p	Coefficiente de Partição
LA	Linha de amarração
y^0	Recuperação teórica
ΔG_{tr}	Varição da energia livre de Gibbs de Transferência
ΔH_{tr}	Varição da entalpia de transferência
ΔS_{tr}	Varição da entropia de transferência
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura
[%(m/m)]	Porcentagem mássica
R^2	Coefficiente de determinação
RMSE	Raiz do erro quadrático médio
ΔC_p	Varição da capacidade calorífica a pressão constante
SH	Série Hofmeister
Q	Razão entre os volumes das fases superior e inferior

RESUMO

A fim de ter uma atenção voltada para processos de tratamento de efluentes que possam reutilizar tanto o soluto de separação quanto o efluente, que nesta pesquisa foi estudada a técnica de extração de corantes têxteis por Sistema Aquosos Bifásicos. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Processos, UESB/campus de Itapetinga em que foram obtidos os dados de equilíbrio dos sistemas constituídos por álcool (Isopropílico) e os sais de Sulfato de Sódio e de Magnésio nas temperaturas de 20° a 50°C, variando de 10°C com pH constante. Foram realizados estudos a fim de determinar os coeficientes de partição para os corantes têxteis Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC nos mesmos. Foram ainda determinados os parâmetros termodinâmicos ΔG_{tr} , ΔH_{tr} e ΔS_{tr} para partição destes corantes, utilizando a equação de Van't Hoff. Verificou-se por meio do teste da razão da verossimilhança a 5% de probabilidade, que todas as binodais diferem entre si sobre a formação da região bifásica sob efeito da temperatura para os sistemas estudados. Os efeitos do comprimento e da inclinação das linhas de amarração, da temperatura e do tipo de eletrólito foram avaliados. Os coeficientes de partição para todos os corantes obtiveram valores bem maiores que a unidade, cujos corantes concentrando-se nas fases superiores de todos os sistemas. Termodinamicamente, para todos os sistemas com os dois sais e nas temperaturas de estudo, o processo de transferência da partição dos corantes foi espontâneo, com base na variação da energia livre de Gibbs. Para os sistemas formados pelo Sulfato de Sódio, observou-se a prevalência da componente entálpica em relação à entrópica e para o Sulfato de Magnésio, observou-se o contrário. Os sistemas aquosos bifásicos analisados neste trabalho podem ser uma alternativa para a partição destes corantes, que migraram preferencialmente para a fase superior, rica em álcool.

Palavras-chave: Binodais, temperatura, diagramas de fases, corante têxtil, partição

ABSTRACT

In order to have a focused attention toward wastewater treatment processes that can reuse as much as the solute separation of the effluent, that this research we studied the extraction technique of textile dyes by Aqueous Two-Phase System. The research was developed in Process Engineering Laboratory, UESB / campus Itapetinga in which they obtained the data of balance of systems consisting of alcohol (Isopropyl) and Sodium Sulfate salts and magnesium at temperatures of 20 ° to 50 ° C, ranging 10 ° C with constant pH. Studies were undertaken to determine the partition coefficients for textile dyes Yellow, Royal Blue and Red Dianix CC therein. There were also determined the thermodynamic parameters ΔG_{tr} , ΔH_{tr} and ΔS_{tr} to partition these dyes, using the equation of van't Hoff. It was found by the likelihood ratio test at 5% probability that all binodal differ on the formation of the biphasic region under the effect of temperature in the studied systems. The effects of the length and inclination of the mooring lines, the temperature and the type of electrolyte were evaluated. partition coefficients for all colors and obtained values greater than unity, whose dyes focusing on higher stages of all systems. Thermodynamically for all systems with two salts and the study of temperatures, the transfer process of colors partition was spontaneous, based on the variation of free energy Gibbs. For systems formed by Sodium Sulfate noted the prevalence of enthalpy relative to the entropic component and the magnesium sulfate was noted otherwise. The aqueous two-phase systems examined in this work can be an alternative to the partition of these dyes preferably have migrated to the top phase rich in alcohol.

Keywords: Binodais, temperature, phase diagram, textile dye, partition

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, devido à grande quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. Os efluentes provenientes dessas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes, entre outros produtos. Em geral, cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento, causado pela incompleta fixação deste nas fibras têxteis durante a lavagem do tecido (PASCOAL; TREMILIOSI-FILHO, 2005). Com relação ao Brasil, estima-se que mais de 20 mil toneladas destes produtos são anualmente consumidas pelas indústrias do setor têxtil (DALLAGO et al., 2005).

O lançamento de efluentes têxteis não tratados num corpo receptor pode provocar uma considerável degradação ambiental, pois a depender do nível de concentração, o despejo desse resíduo interfere no processo de fotossíntese, contribuindo para a contaminação dos mananciais, na alteração da coloração natural da água e a formação de espuma na superfície (CERVELIN, 2010). Além do exposto, as regulamentações ambientais ficaram mais restritivas com medidas para o descarte de efluentes e atendimento aos padrões de emissão no corpo receptor; bem como, crescentes aumentos nos custos de tratamento e disposição final de resíduos e subprodutos do tratamento de efluente.

Contudo, a necessidade de técnicas de separação efetivas, eficientes, econômicas em larga escala e com possibilidade de reciclar o efluente tratado no processo de produção levam às empresas a buscarem os métodos de tecnologias limpas, já que esses envolvem estratégia econômica, tecnológica e ambiental aos processos e produtos (MELO, 2008; SAUER, 2002).

As tecnologias limpas caracterizam-se pelo o conjunto das técnicas ou procedimentos que buscam minimizar os impactos ambientais negativos associando todo o investimento ambiental em ganhos econômicos, com aumento de rendimento e produtividade. Uma possibilidade real de ganhos em competitividade concomitantemente com ganhos ambientais e sociais (ROCHA, 2012).

Dessa forma, o desenvolvimento de técnica alternativa com eficácia de remoção e custos estratégicos é uma prioridade no tratamento de corante contido nas águas residuais (CHEN e CHEN, 2009; ROBINSON, et al., 2001).

Dentre os possíveis métodos para extração de corantes têxteis destacam-se os físico-químicos, sendo esses: a adsorção e a dessorção (MATTAR et al., 2008); as tecnologia de membranas, cujo o sucesso dependerá do tipo de membrana (SUN et al., 2011); a adsorção por troca iônica, de aplicação ainda limitada às empresas de grande porte ou em produtos com alto valor comercial (KLUG, 2011); e uma com potencial de substituição às tradicionalmente empregadas no processo de tratamento de efluentes têxteis com possibilidade de recuperação dos corantes, destaca-se da técnica convencional de extração líquido-líquido, a extração por Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB's).

Os SAB's caracterizam-se como uma técnica ambientalmente segura, principalmente por serem constituídos majoritariamente por água, bem como, a separação das fases e das partículas de interesse ser facilitada pela baixa viscosidade dos seus constituintes e por baixa tensão interfacial que para aplicação em processos de separação da partícula de interesse esse pequeno valor de excesso de energia livre de Gibbs por unidade de área possibilita a migração dessas partículas pela interface sem risco de perda de estrutura (SILVA e LOH, 2006).

Tais sistemas podem ser compostos por polímero/polímero (LI e CAO, 2010); polímero/sal (ZAFARANI-MOATTAR e HOSSEINPOUR-HASHEMI, 2012); líquidos iônicos/sal (WANG et al., 2013) e micromoléculas orgânicas hidrofílicas/sal (ZAFARANI-MOATTAR et al., 2012). Esses sistemas tornam-se importante ferramenta na partição de compostos moleculares, como extração de íons (SILVA et al., 2006), de corantes têxteis (FERREIRA, 2014), sendo que para estes foi encontrado apenas um trabalho na literatura formados por álcool e sais (WANG et al., 2011).

SAB's formados por álcool e sais inorgânicos para partição de corantes têxteis tornam-se interessantes, devido à afinidade dessas moléculas orgânicas por fase que também possui característica orgânica, além da busca por constituintes que sejam de baixo custo, com processo de recuperação simplificado e com o mínimo de degradação para o meio ambiente.

Essa pesquisa objetivou-se estudar o comportamento dos diagramas de fase dos sistemas: álcool Isopropílico + sais Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio + água nas temperaturas (20, 30, 40, 50)°C, através da obtenção dos dados de equilíbrio e determinação da partição e rendimento de recuperação dos corantes têxteis, Amarelo, Azul Royal e do Vermelho Dianix CC.

REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 O Segmento Industrial Têxtil e seu Carater Poluidor

A indústria têxtil é um dos segmentos de maior tradição dentro do segmento industrial, com posição de destaque na economia dos países mais desenvolvidos e de grande importância para os países emergentes, que devem à sua indústria têxtil o papel de destaque que exercem, hoje, no comércio mundial de manufaturas. No Brasil, a sua importância não é menor, tendo desempenhado um papel de grande relevância no processo de desenvolvimento econômico e social do País (MELO, 2007).

À indústria têxtil e de confecção brasileira pode ser comparada aos melhores e maiores produtores mundiais (SEBRAE, 2014). O Brasil possui mais de 33 mil empresas, emprega mais de 10% dos empregos nessa cadeia produtiva e ocupa a posição dos produtores mundiais de artigos de vestuário e a quinta entre os maiores produtores de manufaturas têxteis, com um faturamento anual de 56 bilhões de dólares (ABIT, 2015).

Devido às mudanças no processo produtivo ao longo do tempo, com inserção de novos materiais, tais como, produtos químicos e corantes, gerando, posteriormente, resíduos que se não tratados devidamente tornam-se impactantes ao meio ambiente e a saúde humana, caracteriza essa indústria como uma grande geradora de poluentes, em função dessa utilização de insumos químicos e da grande variedade de corantes, principalmente nas atividades de tingimento e acabamento (TOSATO e HALASZ, 2011; GAMBOA, 2005).

Esse segmento industrial gera um grande volume de efluentes altamente poluidores, altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos suspensos, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (ZAMORA et al., 2002). Estima-se uma perda anual no mundo de 200 mil toneladas de corantes têxteis descarregados em tais efluentes (OGUGBUE e SAWIDIS, 2011).

Desse modo o efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição. Em adição ao efeito visual e ao efeito

adverso dos corantes em termos de impacto; a cor interfere na transmissão da luz solar para dentro da corrente de água, prejudicando a fotossíntese que ocorre nesse local e aumento da Demanda Química de Oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (GUARATINI e ZANONI, 2000).

1.2 Características Gerais dos Corantes Têxteis

Em 1856 o químico William Perkin sintetizou o primeiro corante, a mauveína. A partir daí os químicos da época buscaram metodologias para produção de corantes sintéticos. Em meados do século XIX a fórmula molecular e a rota de síntese de vários corantes, foram elucidadas (ARAÚJO, 2005). Assim, os corantes sintéticos entraram em cena para impulsionar o desenvolvimento da indústria de corantes.

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, curtimento de couro, papel, plásticos, alimentos, cosméticos, impressão, entre outros, para a coloração de seus produtos (FERREIRA, 2014). Aproximadamente 10 mil corantes e pigmentos diferentes são usados industrialmente (GUARANTINI e ZANONI, 2000).

Esses corantes são compostos orgânicos cuja cor adere a uma fibra (substrato). A cor se desenvolve quando radiação eletromagnética absorvida fornece a energia necessária para que os elétrons sejam promovidos dos orbitais moleculares de menor energia para os de maior energia. Quando os elétrons retornam aos orbitais de menor energia, ocorre à liberação de parte da energia absorvida no início do processo. Esta energia, quando na região visível do espectro eletromagnético fornece a cor (MCMURRY, 2005).

Em geral, os corantes têxteis são moléculas pequenas que contêm em sua estrutura várias duplas ligações conjugadas, sendo compostos por dois componentes principais: o cromóforo, que absorve radiação eletromagnética conferindo assim cor às substâncias que os contêm e o grupo funcional ou auxiliar, que liga o corante à fibra têxtil natural ou sintética, devendo este ser estável à luz com os processos de lavagem (BELTRAME, 2000; BONANCÊA, 2010 e SÁ, 2008).

Atualmente, os corantes usados no setor têxtil são em sua grande maioria de origem sintética, pois, a sua produção comparada aos corantes naturais, é menos dispendiosa e bastante rápida (KASIRI e SAFAPOUR, 2014). Além de que são resistentes à luz, a biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes, principalmente por se basearem em estruturas aromáticas (FERREIRA, 2014 e REZENDE, 2012).

Devido à sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis mesmo em baixas concentrações, até mesmo inferior a 1mg/L e aderem a superfícies por adsorção física, retenção mecânica ou por formação de ligações covalentes. Uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar uma acentuada mudança de coloração dos rios, e ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (GUARANTINI e ZANONI, 2000; SANDHYA, 2010).

Os corantes têxteis podem ser classificados pelo modo de fixação à fibra, sendo eles: reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, a cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (ZANONI et al., 2001), conforme é mostrado no Quadro 1, exigindo-se uma determinada categoria de corante para cada tipo de fibra (ABIQUIM, 2015).

Também podem ser classificados pela sua estrutura química, que são os componentes têxteis que controlam a fixação da molécula cromofórica ao substrato, constituindo a base para que ocorra a divisão desses corantes em categorias, de acordo com o principal grupo cromóforo, em: polimérica, azo, antraquinona, trifenilmetano e heterocíclico; sendo os mais utilizados os grupos azo e antraquinona, devido a superior qualidade de fixação, resistência contra a degradação microbial, e de alta estabilidade fotolítica (FORSS e WELANDER, 2011).

Quadro1: Principais grupos de classificação dos corantes sintéticos pelo método de fixação à fibra

Classe dos Corantes	Principais Características	Tipo de Fibra
Reativos	Contém um grupo eletrofílico capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas; grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e também com grupos amino das poliamidas. Possuem alta solubilidade em água	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Diretos	Compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals. É constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo e etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos.	Couro, fibras naturais, fibras artificiais e papel
Azóicos	Compostos insolúveis em água que são sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo, a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (naftol), com alta afinidade por celulose que junto a uma base, sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante	Fibras Naturais (principalmente de algodão) e Sintéticas (principalmente de poliéster)

	insolúvel em água.	
Ácidos	Grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante solúvel em água, fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.	Fibras Protéicas e Poliamidas
À Tina ou À Cuba	Chamados de corantes à tina e de redução, são corantes insolúveis que se tornam solúveis através da redução com hidrossulfito de sódio em meio alcalino, convertem em derivados solúveis e tingem os materiais têxteis celulósicos. É necessário no banho de grandes quantidades de agente redutor, para manter o corante na forma solúvel (leuco), sendo o agente redutor um eletrólito forte, tornando assim um corante com alto custo.	Fibras Celulósicas
Enxofre	Corantes insolúveis em água, com presença de resíduos altamente tóxicos. Para aplicação faz-se necessário reação de redução com hidrossulfito de sódio. São reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Confere cores intensas.	Fibras Celulósicas
Dispersivos	Corantes muito pouco solúveis em água. São aplicados nas fibras através de suspensão. O corante sofre hidrólise e a forma insolúvel precipita na forma dispersa. O processo de tinturaria ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias, estabilizando a suspensão do corante entre a fibra hidrofóbica.	Fibras Artificiais e Sintéticas
Pré-metalizados	São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos.	Fibras Protéicas e Poliamida
Branqueadores	Denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Aplicados para diminuição da tonalidade amarelada das fibras brutas, compostas de materiais orgânicos.	Fibras Naturais, Artificiais e Sintéticas
Básicos	Corantes com baixa solubilidade em água e baixa fixação. São formadas ligações iônicas entre o cátion da molécula do corante e os sítios aniônicos na fibra. Produzem cores brilhantes e boa resistência com um grande número de cores.	Fibras Sintéticas

Fonte: (Guaratini e Zanoni, 2000; Sandhya, 2010).

Tendo em vista que corantes, pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos, muitas vezes é impossível traduzi-los por uma fórmula química - alguns são misturas de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, a nomenclatura química usual raramente é usada, preferindo-se utilizar os nomes comerciais (ABIQUIM, 2015).

Entre todos os corantes sintéticos produzidos mundialmente, a classe com maior número de representantes listados no Colour Index é a dos azóicos (RODRIGUES, 2010). Eles constituem o maior e mais diversificado grupo de corantes e os mais empregados na indústria têxtil (PANDEY et al., 2007). Esses compostos caracterizam-se por apresentarem em sua estrutura química um ou mais agrupamentos azo aromático como cromóforo (KUNZ et al., 2002).

1.2.1 Corante Azo

Os corantes azóicos são amplamente empregados na indústria têxtil por conferirem aos artigos cores intensas e variadas. Aproximadamente 70% dos corantes orgânicos sintéticos produzidos anualmente são do tipo azo. A gama de tonalidades conseguida com este grupo de corantes é muito vasta, e incluem: o amarelo, um grande número de laranjas e vermelhos, azuis, marinhos, violeta e preto (AHMAD e KUMAR, 2010).

Os corantes azo's são compostos que contêm o grupo azo, $-N=N-$, ligado tipicamente a anéis aromáticos. Os corantes monoazo possuem apenas um grupo $N=N$, enquanto que os corantes díazo, triazo e poliazo possuem duas, três ou mais grupos $N=N$, respectivamente. O grupo azo está normalmente ligado ao anel benzênico e naftalênico, mas em alguns casos também pode estar ligado a grupos heterocíclicos aromáticos ou a grupos alifáticos.

Na Figura 1 observa-se a estrutura molecular do corante azóico *disperse yellow 241* (a), de fórmula molecular $C_{14}H_{10}Cl_2N_4O_2$, que está presente na composição do corante Amarelo Dianix CC; a estrutura molecular do corante azóico *disperse green 9* (b), de fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_6O_5S$, presente na composição do corante Azul Royal Dianix CC e a estrutura molecular do corante *disperse red 343* (c), fórmula molecular $C_{20}H_{22}N_6O_2S$, fazendo parte do corante Vermelho Dianix CC (WORLD DYE VARIETY, 2015).

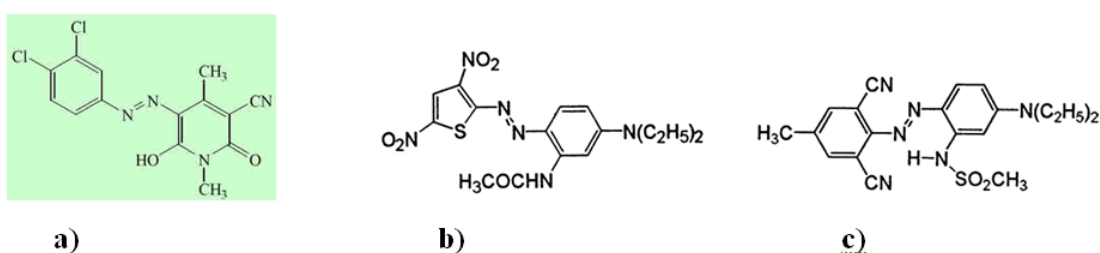


Figura 1: Estruturas moleculares dos corantes azóicos *disperse yellow 241* (a), *disperse green 9* (b) e do *disperse red 343* (c), como cromóforos azo. Fonte: (World Dye Variety, 2015).

Esses corantes apresentam como vantagens seu uso na indústria pelo fato de poderem ser produzidos de forma a apresentar um brilho intenso, o que não se verifica com outros corantes; e os materiais podem ser tingidos de diversas formas, não sendo necessárias máquinas especiais, logo são mais viáveis economicamente.

Em geral, a maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, pois o produto de degradação dessas águas residuárias, quando sofrem redução por microrganismos, geram aminas que contêm anel de benzeno nas moléculas, com alto poder carcinogênico, podendo levar a mutações de espécies. São considerados xenobióticos e recalcitrantes, além de elevada resistência à degradação natural, que se deve, sobretudo, a complexidade, pois são concebidos para resistir a biodegração, e tamanho da estrutura desses compostos; de forma que permanecem no ambiente por um longo período de tempo (AGUEDACH et al., 2005; HAO et al., 2000; LIN e LEU, 2008).

1.3 Os Corantes Dianix CC

Os corantes Dianix CC em estudo nessa pesquisa denominam-se: Amarelo Dianix CC, o Azul Royal Dianix CC e Vermelho Dianix CC.

Os corantes, Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC, estão classificados entre os corantes azoicos, linha de cores *disperse*, sendo que o Amarelo contém em sua composição *Disperse Yellow 241*; o Vermelho contém o *Disperse Red 343* e o Azul Royal contém em sua composição o *Disperse green 9*, todos com estado físico em pó, possuem aplicações têxteis, inodoro, tem como valor de pH, respectivo a ordem dos corantes citados anteriormente, variando entre: 6,0 e 6,5; 6,0 e 9,0; 6,0 e 7,0.

Os corantes azóicos contêm um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, com grupos amino das poliamidas, sendo caracterizados por elevada resistência frente a processos aeróbios de biodegradação e, por consequência, persistência nos processos convencionais de tratamento (CATANHO et al., 2006; SOUZA e ZAMORA, 2006).

1.4 Tecnologias para Extração de Corantes Têxteis

Métodos para remoção da cor das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos (GUARATINI, ZANONI, 2000). Desse modo, à possibilidade das empresas adotarem tecnologias limpas, que são justificáveis à medida que podem levar a um aumento de produtividade, resultante da redução de custos, devido à racionalização dos desperdícios no âmbito dos processos produtivos, torna-se uma alternativa promissora, já que os métodos necessários para tal adoção caracterizam-se como eficazes e eficientes (ALVES, 2007).

Cada processo de tratamento possui sua própria restrição em termos de custo, viabilidade, funcionalidade, impacto ambiental, geração de lodo, necessidade de pré-tratamento, teor de produtos orgânicos removidos e geração de intermediários potencialmente tóxicos. Além disso, a utilização de um único processo não é suficiente para o tratamento do efluente e descoloração ou degradação de corantes. Em geral, uma combinação de processos é necessária para obter os objetivos desejados (BELTRAME, 2006).

De acordo com Alpendurada (2002) não existe um método universal adequado para eliminar os corantes dos efluentes, devido à complexidade e à grande diversidade de estruturas químicas que se encontram neste grupo de compostos. Sendo que os processos de tratamento utilizados devem obedecer aos padrões de natureza física, química e biológica, sem acarretar alterações indesejáveis para a qualidade da água. Porém, as técnicas de tratamento que podem ser empregadas dependem também da finalidade a qual se deseja com aquele efluente, de modo que atenda a legislação que determina os padrões para que os resíduos tratados sejam retornados ao meio ambiente (MATTAR, 2008).

Para descoloração dos efluentes têxteis as principais técnicas são os processos físico-químicos por adsorção (MATTAR et al., 2008) que consiste na separação de componentes de uma mistura, em que ocorre transferência de massa, sendo um composto diluído em uma fase fluida e um sólido adsorvente (MARELLA e SILVA, 2005); as tecnologia de membranas (SUN et al., 2011) que são utilizadas, sobretudo, na separação de contaminantes da água e para a recuperação de substâncias e subprodutos; troca iônica, cujo princípio é passar a água por colunas de resinas de troca iônica que contêm cargas ativas que podem ser positivas e/ou negativas (KARCHER et al., 2002); bem como a extração líquido-líquido, que é uma operação de transferência de massa na qual os solutos dissolvidos em uma das fases tende a distribuir-se entre as duas e de maneira desigual, promovendo-se uma separação entre eles (McCABE et al., 1993).

A adsorção tem se destacado como uma técnica de separação de alta seletividade em nível molecular, tornando-se um processo eficaz. O emprego de resíduos industriais e

agrícolas no tratamento destes efluentes, principalmente como materiais adsorventes alternativos e de baixo custo, passíveis de serem convertidos a carvão ativado é muitas vezes vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, reduz o impacto ambiental causado pela disposição do próprio resíduo (MATTAR et al., 2008). Porém, em se tratando de extração de corante para o seu reuso, somente o processo de adsorção não é válido, tendo que em seguida realizar a regeneração do adsorvente, ocorrendo uma redução acentuada do seu desempenho com o processo de reativação, pois 10 a 15% do adsorvente se perde, necessitando assim de maiores quantidades de carvão para que seja efetiva a remoção dos corantes (ROBINSON, 2001). A recuperação tanto do adsorvente quando componente presente na fase adsorvida, caracteriza a dessorção.

A tecnologia de membranas tem crescido e ganhado importância na indústria e na sociedade, tendo como umas das suas principais aplicações, o controle ambiental. Esse processo é utilizado com a finalidade de obter compostos com especificações previamente determinadas ou impostas, separando, concentrando ou purificando os mesmos (SUN et al., 2011).

As membranas são incorporadas num sistema onde atuam como barreira semipermeável fracionando uma corrente constituída pela solução a tratar. Ela atua por ação de uma força motriz aplicada ao sistema, como a diferença de pressão, aplicada em operações de osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração; a diferença de concentrações aplicada em operações de diálise e extração com membranas, e o potencial elétrico aplicado em operações de eletrodialise. Contudo, o sucesso e a qualidade da separação dependem da finalidade e do tipo de membrana utilizada (ALVES, 2010).

Durante a operação em sistema de membranas, dada à seletividade das mesmas, há solutos que são rejeitados pela membrana, acumulando na superfície da mesma, provocando o designado *fouling*, diminuição do fluxo do permeado ao longo do tempo, sendo necessária a substituição destas membranas (FERREIRA, 2013).

Esse método de filtração possui elevado custo de capital, sendo adequado para reciclagem da água em uma fábrica de corantes têxteis se o efluente conter uma baixa concentração de corantes, mas é incapaz de reduzir os sólidos dissolvidos, dificultando assim o reuso desta água (ROBINSON, 2001).

O método de adsorção por resinas de troca iônica, sendo essas caracterizadas como polímeros de alta massa molar que contém grupos iônicos como parte integral da estrutura do polímero. Uma resina de adsorção é aquela que não possui os grupos iônicos em sua estrutura (KUNIN e MYERS, 1952). Tamanho da partícula, a porosidade, o grau de *crosslinking* (o

grau de interligações da matriz da resina), o efeito *swelling* (encharcamento), a capacidade de troca, a seletividade, a estabilidade, as propriedades eletrostáticas da resina e o solvente de contato são algumas características de forte influência no processo de troca iônica (DORFNER, 1991). Uma fração da capacidade das resinas é perdida progressivamente devido ao tempo de uso, esta perda é em função dos precipitados que se formam e recobrem a resina, ou adsorção irreversível de moléculas orgânicas com alto peso molecular (RODRIGUES, 1998). O custo operacional de adoção dessa técnica é outra limitação que a caracteriza (SHARMA et al., 2014). Outra desvantagem é que o método de troca iônica não é efetivo para todos os tipos de corantes (ROBINSON et al., 2001).

Uma das maiores vantagens do uso de resinas de troca iônica é a sua reutilização após regeneração, já que a troca iônica é um processo reversível (HIESTER et al., 1963). Outra vantagem é o baixo custo do regenerante, além da possível recuperação e reciclagem deste regenerante (KONEN e WILSON, 1992). A excelente estabilidade física das resinas que permite elevada resistência ao atrito sob condições de alto fluxo e alto choque osmótico, é também uma vantagem.

A técnica de extração líquido-líquido, mais precisamente extração por Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB's), utiliza-se da separação e purificação de moléculas, caracterizada como um dos recentes avanços no desenvolvimento da indústria tecnológica. Esses constituem-se de um eficiente método para extração de solutos de estruturas complexas, cuja formação ocorre pela incompatibilidade, em soluções, de dois componentes, sendo os mais comumente usados, polímero/sal, polímero/polímero, líquido iônico/sal e os mais recentes álcool/sal, dissolvidos em água. Caracteriza-se por ser um processo de separação eficiente, efetivo e econômico em larga escala, permitindo atingir elevado grau de pureza e rendimento de recuperação, mantendo a atividade da molécula, posto que a maior parte dos custos de produção para um produto reside na estratégia de purificação. Além de sua utilização como um método alternativo em substituição àqueles que empregam grandes quantidades de solventes orgânicos, sendo completamente viável e vantajoso devido a baixo custo e baixa ou nenhuma toxicidade (GUO et al., 2012 e OOI et al., 2009)

Frente às tecnologias comumente empregadas com possibilidade de também recuperar os corantes têxteis, os SAB's, torna-se uma preferida escolha em processos de separação, pois utilizam-se de muito menos energia, custo menores e alto rendimento de recuperação, além das vantagens já citadas acima. A escolha dos componentes que vão compor os sistemas depende do tipo de contaminante que se deseja separar, sendo mínimos ou nenhum os efeitos comparados ao da extração líquido-líquido convencional.

1.5 Extração Líquido-Líquido

Uma das metodologias aplicadas ao tratamento de efluentes é a extração líquido-líquido, que permite o uso de grande número de diferentes solventes e agentes de extração, possibilitando que vários analitos sejam separados e pré-concentrados (PEDERSEN, et al., 2000). Entretanto, uma desvantagem presente na extração líquido-líquido tradicional é a quantidade e os tipos de solventes orgânicos com elevada toxicidade que ao serem descartados podem causar impactos negativos no ecossistema (SILVA et al., 2005).

Sistemas contendo duas ou mais fases líquidas em equilíbrio termodinâmico, são muito úteis para aplicações em extração e/ou purificação de compostos presentes em inúmeros processos tecnológicos (SILVA et al., 2000; PESSOA et al., 2005), cujo equilíbrio de fases é estabelecido quando nenhuma das propriedades intensivas (densidade, volume molar, índice de refração, pressão, temperatura e composição) de cada fase varia em uma dimensão temporal, ou seja, em tempo suficiente para não mais haver troca de matéria e energia entre as superfícies dessas.

A variação das propriedades termodinâmicas pode ser induzida por diferentes tipos de forças motrizes. Forças mecânicas tendem a causar a transferência de energia na forma de trabalho, diferenças de temperatura tendem a induzir transferência de energia na forma de calor, diferentes potenciais químicos tendem a acarretar reações químicas ou transferência de substâncias de uma fase para outra. Em um sistema em equilíbrio todas estas forças estão equilibradas e cada uma das fases conterá concentrações diferentes dos componentes que as formam (SMITH et al., 2000 apud CARVALHO, 2004).

Para compostos orgânicos, em destaque os corantes sintéticos, a técnica de extração líquido-líquido torna-se propícia devido à afinidade desses componentes frente aos solventes orgânicos (LONG et al., 2011); porém, a busca por alternativas de técnicas que gerem o mínimo de impacto negativo tanto para o soluto a ser particionado quanto para o meio ambiente, podem vir a substituir a técnica convencional de ELL.

AELL na qual se utiliza da mistura em certas concentrações de solventes hidrofílicos, para a formação de sistemas de duas fases aquosas, tem sido utilizada extensivamente na separação e purificação de produtos biológicos; bem como na separação de íons metálicos, moléculas de corantes nos últimos anos. Como um dos métodos de separação, a extração em duas fases aquosas, apresenta como vantagens baixa tensão interfacial, aliado ao alto teor de água; alta compatibilidade da molécula alvo por alguma das fases, viabilidade em larga escala (GUO et al., 2012).

Em relação às técnicas tradicionais de extração líquido-líquido, os sistemas aquosos bifásicos foram assim desenvolvidos para evitar o tratamento com grandes quantidades de solventes orgânicos (hidrocarbonetos cíclicos ou aromáticos, alcoóis de cadeia longa, etc...). Dessa forma, o uso de álcoois hidrofílicos de cadeia curta é vantajoso por apresentar baixo custo e a simplificação de recuperação do produto a partir da reciclagem da fase rica em álcool. Os SAB's formados por álcool-sal possuem baixa toxicidade, baixo preço e alta recuperação de matérias-primas, além de serem sistemas com baixa viscosidade e com rápida separação de fases (AKAMA et al., 1999; GUO et al., 2012; OOI et al., 2009; REIS et al., 2014).

1.6 Sistemas Aquosos Bifásicos

A formação dos Sistemas Aquosos Bifásicos é conhecida desde o final do século 19, quando em 1896, Beijerinck observou que soluções aquosas de gelatina e ágar ou amido, em determinadas concentrações e faixa de temperatura, formavam, em repouso, espontaneamente duas fases líquidas límpidas. A fase mais densa era enriquecida em Agar (ou amido) e a fase superior em gelatina. Porém, o emprego dos SAB's se concretizou em 1956 com as pesquisas do bioquímico Albertsson que percebeu o potencial de utilização dos sistemas bifásicos aquosos polímero/polímero e polímero/sal para separações de células, particulados celulares e de proteínas (ALBERTSSON, 1956; ALBERTSSON, 1958; ALBERTSSON, 1959).

Desde então, as pesquisas nesta área tem-se aprofundado, tornando a utilização dos SAB's uma ferramenta na partição e concentração de diversos tipos de solutos, além, das já consolidadas na partição de biomoléculas como organelas celulares (BANIK et al., 2003; SANTESON et al., 2004), proteínas e enzimas (HAGHTALAB et al., 2003); expandindo-se para outros segmentos como no tratamento de efluentes industriais e na indústria de papel e celulose (WAZIRI *et al.*, 2003); na partição de íons metálicos (BULGARIU e BULGARIU, 2008; SILVA et al., 2008; RODRIGUES et al., 2008; CHEN et al., 2015), corantes (AKAMA et al., 1999; MAGESTE et al., 2009) e, mais recentemente a simulação de soluções aquosas complexas para a remoção de cor em efluentes têxteis, como um processo atraente para a redução da poluição de águas residuais (FERREIRA et al., 2014).

Segundo Guoe colaboradores (2012), com base nos constituintes que formam os Sistemas Aquosos Bifásicos, um tipo de constituinte, o líquido iônico apresenta uma grande desvantagem devido ao alto preço, assim como os polímeros partilha a mesma desvantagem adicionado à sua elevada viscosidade para alguns fins (TIANWEI, 2002).

As espécies químicas hidrofílicas que formam estes sistemas, quando misturadas em determinadas faixas de composição e temperatura, dividem-se em duas fases com composições diferentes, que se encontra em equilíbrio termodinâmico (OSHIMA et al., 2010; LIU et al., 2012).

Os solutos de partição se distribuem entre as duas fases, dependendo da sua afinidade relativa por cada uma das fases individuais, sendo que a tendência de afinidade para uma das fases é determinada através do coeficiente de partição K (ALBERTSSON, 1986).

A formação de duas fases durante o processo de mistura de soluções aquosas dependerá das interações intermoleculares entre os constituintes formadores do sistema. Estas interações são as responsáveis por todas as propriedades físico-químicas presentes nas duas fases, como por exemplo, a distribuição dos diferentes componentes no sistema, da relação de volumes entre as fases, da diferença de potencial elétrico, do coeficiente de partição de um soluto específico, etc. (SILVA e LOH, 2006).

Para cada sistema, pares de componentes possuirão interações termodinamicamente favoráveis e pares que gerarão interações que aumentarão a energia livre do sistema, sendo essas consideradas desfavoráveis. As interações vão depender do estado termodinâmico do sistema (SILVA e LOH, 2006).

Fatores como constituição, tamanho e estrutura molecular dos constituintes, temperatura, natureza e tamanho da partícula alvo, pH e natureza do eletrólito do sistema bifásico influenciam na separação de fases do SAB e, conseqüentemente, o processo extrativo de um determinado composto (BANIK et al., 2003). A partição em SAB baseia-se na distribuição seletiva do composto entre as duas fases, cuja predição e interpretação da partição de componentes dependem das propriedades do sistema.

Para aplicação dos SAB's em estudo de partição da molécula-alvo de interesse é importante que se conheça previamente seus diagramas de fases. Esses diagramas representam graficamente a composição na qual se formam duas fases líquidas em equilíbrio termodinâmico.

1.6.1 Diagrama de Equilíbrio de Fases

A representação gráfica é utilizada para expressar as concentrações de um sistema de fases, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão à temperatura e pressão fixas. Essa representação gráfica é de grande importância para os estudos de separação do soluto de

interesse, já que são usados como ferramenta básica de ponto de partida para o desenvolvimento de um processo de extração (KABIRI-BADR e CABEJAS JR, 1996).

A partir das interações entre os componentes formadores dos SAB's, cujo comportamento, segregativo ou associativo, originam-se os diagramas de fases representados por meio de um gráfico cujos componentes se estabelecem em cada eixo: um representado no eixo vertical e o teor do outro, no eixo horizontal. A quantidade de água (ou do terceiro componente) é calculada por diferença.

A curva que divide o diagrama em duas fases distintas, ou seja, região bifásica da monofásica é denominada curva binodal ou curva de equilíbrio. A partir dessa curva são determinadas as linhas de amarração ("tie lines"), que são retas que ligam os pontos no diagrama de fases em equilíbrio, caracterizam vários pontos da região bifásica do diagrama de fases. Pontos acima da binodal resultam em sistemas bifásicos e abaixo, sistemas monofásicos (ZUNIGA et al., 2003). Em um sistema idealizado, estas retas diminuem à medida que se aproximam do ponto crítico (PORTSCH, 2011) e quanto mais à composição do sistema se aproxima do ponto crítico, menor é a diferença das propriedades físico-químicas entre as fases, ou seja, nesse ponto as composições, volumes, dentre outras, são teoricamente iguais entre as fases. Sendo que, nas proximidades do ponto crítico pequenas alterações na composição dos sistemas podem provocar mudanças relevantes, como levar o sistema de uma para duas fases e vice-versa (ALBERTSSON, 1986).

Na Figura 2 está representado um diagrama de fases típico de SAB's, de coordenadas retangulares (gráfico cartesiano), o mesmo utilizado nesse trabalho. A curva que divide a região bifásica da região monofásica é a chamada curva binodal, que corresponde às mínimas composições de equilíbrio, nas quais o sistema se apresenta com duas fases, e sua posição no diagrama pode variar com a hidrofiliicidade/hidrofobicidade dos componentes, a natureza química do sal, a temperatura e a pressão (MARTINS et al., 2009). Também são representadas as linhas de amarração, que são retas que unem as composições das duas fases em equilíbrio no diagrama. Qualquer conjunto de pontos que pertençam à região bifásica e estejam na mesma linha de amarração fornecerá fases superiores que terão propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, volume molar, entalpia molar etc.) iguais, porém sendo distintas as variáveis termodinâmicas extensivas (massa, volume etc.). O mesmo raciocínio aplica-se para as fases inferiores formadas por composições globais localizadas sobre a mesma linha de amarração (SILVA e LOH, 2006).

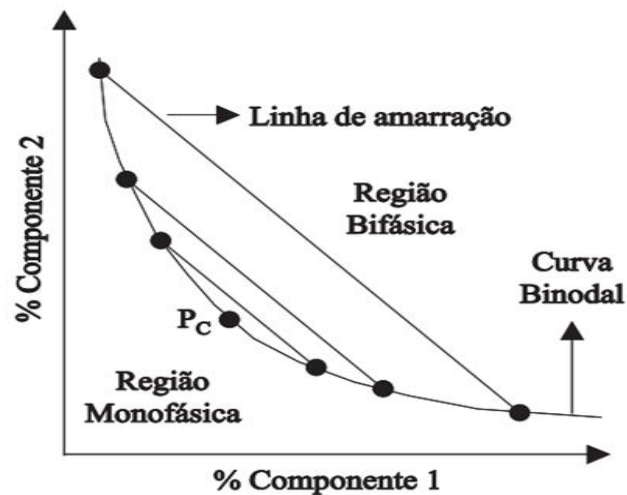


Figura 2: Diagrama de fase para sistema aquoso bifásico expresso em coordenadas retangulares. Fonte: (Silva e Loh, 2006).

Os dados de equilíbrio apresentados nesses diagramas estão relacionados à variação da energia livre de Gibbs do sistema, ΔG_{sist} , que depende das interações intermoleculares entre os constituintes formadores do sistema (ALBERTSSON, 1986). A separação de fases ocorre quando essa energia é minimizada, pois quando os componentes formadores do sistema são misturados, uma solução é formada em decorrência da energia livre de Gibbs da solução ser menor do que o somatório das energias livres de Gibbs dos componentes puros (CARVALHO, 2004).

As fases se separam em fase superior (topo) e fase inferior (fundo), sendo que a fase superior é composta por maior concentração do componente 2, fase menos densa, e a inferior por maior concentração do componente 1. Esta separação pode ser alcançada por ação da gravidade ou ser acelerada por processo de centrifugação, que é recomendada se a viscosidade for alta ou a diferença de densidade entre as fases for baixa (GURPILHARES, 2007).

O Comprimento da Linha de Amarração (CLA), TLL, do inglês tie line length, é um parâmetro termodinâmico que é utilizado para medir as propriedades intensivas entre as fases. Quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre essas e maior será a eficiência na extração e/ou partição de soluto de interesse no SAB (SANTOS, 2012). O valor do CLA é calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes nas fases, conforme Equação 1:

$$\text{CLA} = [(C_{c2s} - C_{c2i})^2 + (C_{c1s} - C_{c1i})^2]^{0.5} \quad (1)$$

em que C_{c2s} e C_{c2i} são as concentrações do componente 2 na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_{c1s} e C_{c1i} são as concentrações do componente 1 na fase superior e inferior, respectivamente.

A Inclinação da Linha de Amarração (ILA), STL, do inglês, slope the of tie line; é uma característica importante em um diagrama de equilíbrio, pois é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade físico-química, como a temperatura, tipo de eletrólito, por exemplo. O valor da inclinação pode ser calculado pela Equação 2:

$$ILA = (C_{c2s} - C_{c2i}) / (C_{c1s} - C_{c1i}) \quad (2)$$

em que C_{c2s} e C_{c2i} são as concentrações do componente 2 na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_{c1s} e C_{c1i} são as concentrações do componente 1 na fase superior e inferior, respectivamente. A ILA proporciona o conhecimento da capacidade dos componentes em separar as fases, em sistemas que envolvem eletrólitos como um dos componentes, uma maior inclinação representa a maior capacidade do sal em segregar as fases, e desta forma necessitam de menores concentrações deste componente para formar um SAB (ALVARENGA,2013), pois o aumento da ILA ocorre devido à diminuição da quantidade de sal na fase inferior e/ou ao aumento da quantidade do componente 2 na fase superior. A temperatura também afeta a inclinação da linha de amarração, fato que se deve a transferência de moléculas de água (MARTINS et al., 2008).

1.6.2 Componentes do Sistema

É bem conhecido que a solubilidade de um álcool alifático em água depende do comprimento da cadeia alquílica, e decresce com o aumento do número de átomos de carbono (VENTURA et al., 2012). Geralmente, os solventes com maior hidrofobicidade têm uma menor capacidade para serem dissolvidos em água, assim, podem ser facilmente excluído para a fase oposta (rica em álcool). Portanto, álcoois com uma baixa afinidade pela água são facilmente separados do meio aquoso pela adição de sais inorgânicos, quanto maior a cadeia alquílica maior a hidrofobicidade e conseqüentemente, maior a facilidade de formação de sistemas aquosos bifásicos (REIS et al., 2012).

Há uma amplavariada de constituintes para SAB's descritos na literatura, portanto serão descritos abaixo os compostos utilizados como formadores dos sistemas desenvolvidos

neste trabalho, sendo estes: o álcool Isopropílico, os sais inorgânicos Sulfatos de Sódio e de Magnésio e a água.

1.6.2.1 Álcool (Isopropílico)

Os álcoois de cadeias curtas (até três átomos de carbono) metanol, etanol e propanol são infinitamente solúveis em água (totalmente miscíveis), pois, apresentam-se solúveis em solventes polares, devido à associação decorrente das fortes ligações de hidrogênio. As ligações são polares, resultando em cargas parciais positivas sobre os átomos de carbono (δ^+) e cargas parciais negativas (δ^-) sobre o átomo mais eletronegativo, podendo ser representado pela Figura 3 (a) (MARTINS et al., 2013).

Portanto, o álcool Isopropílico ou Isopropanol são as denominações usuais para o propan-2-ol ou 2-propanol, uma substância química incolor e com odor, volatilidade e inflamabilidade característico desse grupo de compostos orgânicos. O Isopropanol (C_3H_7OH) é um álcool de cadeia ramificada que apresenta três átomos carbonos, sendo o mais simples exemplo de um álcool secundário. Sua estrutura química apresenta-se na Figura 3 (b). Possui como vantagens o baixo preço, baixa viscosidade, alta polaridade, recuperação do produto extraído por fácil reciclagem da fase rica em álcool, bem como também da recuperação deste. Possui baixa toxicidade (GUO et al., 2012).

Ao contrário do etanol ou do metanol, o álcool isopropílico separa-se de uma solução aquosa através da técnica de *salting out*. Por ter uma cadeia carbônica maior que os outros dois alcoóis, ele tem uma afinidade menor com compostos polares. Adicionando qualquer sal inorgânico, aumenta-se a polaridade da parte aquosa fazendo com que o isopropanol saia dessa fase e possa ser separado; ou seja, pode ser separado da sua solução aquosa pela adição de sais, tal como o sulfato de sódio, já que ele se apresenta muito menos solúvel em soluções salinas que em água pura; proporcionando assim a separação do álcool isopropílico numa camada distinta, tornando-se um excelente componente na extração de substâncias orgânicas, como o corante têxtil.

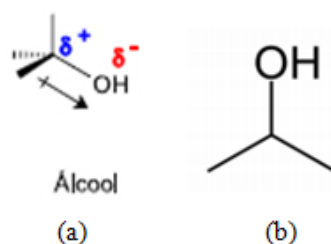


Figura 3: Ligação covalente polar e cargas parciais (a) e Estrutura química do Isopropanol (b).

1.6.2.2 Sais Inorgânicos

Os sulfatos são sais inorgânicos derivados do ácido sulfúrico que possuem o ânion sulfato (SO_4^{2-}) ligado a um ou mais elementos metálicos, formando compostos iônicos. Os sais que contêm o íon sulfato costumam ser solúveis em água. Não são tóxicos e nem inflamáveis.

O Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) é um sal branco, cristalino, com solubilidade em água de 16,86 g/100 mL a 18 °C. Apresenta valor de pH entre 5,2 e 9,2 a 20 °C quando em solução de 50 g/L de sulfato de sódio em água. Tem larga aplicação industrial, em particular nas indústrias têxtil, de papel, detergente e vidro. O Sulfato de Sódio por ser de fácil dissolução, deve-se evitar sua entrada em cursos de águas, pois atua aumentando o pH da água.

O Sulfato de Magnésio é um composto químico que contém magnésio, e cuja fórmula comercial é $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O sulfato de magnésio sem hidratar-se (anidro) MgSO_4 é muito pouco frequente e se emprega na indústria como agente secante. É um sal cristalino branco, inodoro, com solubilidade em água a 20°C de 25,5 g/100 mL. Apresenta-se pH entre 5,0 e 9,2 a 25°C.

1.6.3 Fatores que influenciam o comportamento do Diagrama de Fases

Ao se fazer um estudo para partição da partícula alvo de interesse é necessário conhecer os dados de equilíbrio para todos os sistemas, sendo que esses dados são investigados através da obtenção dos diagramas de fases em função do efeito das temperaturas estabelecidas, tipo e concentração dos componentes; cuja especificidade desse trabalho é estabelecida pelo tipo de álcool e tipos e concentração dos sais.

1.6.3.1 Efeito da Temperatura sobre o Equilíbrio de Fases

A influência da temperatura é bastante complexa devido ao seu efeito na composição das fases em equilíbrio, assim como a alteração da estrutura da molécula (SARUBBO, 2000). O efeito da temperatura varia de acordo com o tipo de sistema, polímero-polímero, polímero-sal, álcool-sal, líquidos iônicos (LI)-sal, entre outros.

A literatura reporta que o aumento da temperatura pode provocar o aumento da região bifásica em diagramas do tipo polímero + sal (MURUGESAN e PERUMALSAMY, 2005; JAYAPAL et al., 2007; REGUPATHI et al., 2009). A relação entre o aumento da temperatura e o aumento da região bifásica, bem como, sobre o equilíbrio de fases, está associada ao fato

de que o processo de separação é endotérmico, há interação entre os íons do sal e do polímero, para formação do SAB, ocorre à absorção de energia (SILVA e LOH, 2000). Assim, o aumento da temperatura favorece a formação dos produtos e aumenta a intensidade da interação sal-PEG. Entretanto, vários artigos mostram que a temperatura pode ter um efeito tão pequeno, que não há diferença entre as curvas binodais (MARTINS et al., 2008).

Sistema formado por líquido iônico (combinado com o cátion imidazólio) - sal baseado no trabalho de Han e colaboradores (2010) segue comportamento contrário ao de polímero-sal, verificando que a área de duas fases expande com a diminuição da temperatura, enquanto que a inclinação das linhas de amarração diminui ligeiramente com o aumento da temperatura, sendo atribuído a esse fenômeno à redução na solubilidade do LI ou o aumento da capacidade de formação de fase no sistema estudado.

Com os trabalhos de Feng e colaboradores (2012), Guo e colaboradores (2012) e Taboada (2003), envolvendo álcool e sais, sendo esses, respectivamente, n-butanol + Sulfato de Amônio + água e 2-propanol + Sulfato de Amônio + água, nas temperaturas (25 e 60)°C; 1-propanol + Sulfato de Zinco/Sulfato de Magnésio + água, nas temperaturas (30 e 40)°C e 1-propanol + Sulfato de Lítio + água, nas temperaturas (25, 35 e 45)°C observaram que a temperatura não modificou significativamente o comportamento, exceto para o sistema formado por 2-propanol, em que houve uma expansão da região bifásica com o aumento da temperatura. Os sistemas que não sofreram modificação com a temperatura pode ser indicativo de uma insignificante variação na capacidade calorífica das fases e, conseqüentemente, baixa variação de entalpia associada ao processo de separação.

1.6.3.2 Efeito dos Sais sobre o Equilíbrio de Fases

A adição de um sal no equilíbrio líquido-líquido introduz forças iônicas que afetam o equilíbrio. Quando os íons sofrem hidratação, uma parte das moléculas de água torna-se indisponível na fase não eletrolítica. Esse efeito do sal pode ser usado para eliminação de compostos orgânicos presentes na fase aquosa, sendo que esse efeito depende do tipo (carga e tamanho dos íons) e concentração do sal e, tanto do componente não eletrólito. Geralmente o sal tem um efeito considerável sobre o solvente o qual é adicionado (KHUNTIA e SWAIN 2007).

Embora os sais se distribuam quase que igualmente entre as fases, existem pequenas diferenças nos coeficientes de partição de diferentes sais, o que significa que diferentes íons

possuem diferentes afinidades pelas fases, criando uma diferença de potencial elétrico entre as fases, que por sua vez direciona a partição de materiais carregados (SARUBBO, 2000).

O efeito específico de sais inorgânicos e íons de proteínas tem sido estudado a mais de um século quando uma série de cátions e ânions, baseado em sua capacidade de precipitar proteínas do ovo, foi proposta por Hofmeister (HOFMEISTER, 1888). Embora o efeito de Hofmeister tenha sido demonstrado universalmente, os mecanismos envolvidos não são claramente conhecidos (KUNZ et al., 2009), pois, ainda estão em debate sobre a importância relativa das interações íon-íon e íons-água para explicar ou mesmo prever esses efeitos.

Alguns cientistas estão convencidos de que a descrição adequada das forças de dispersão vão finalmente resolver o problema, outros pensam que a geometria adequada de íons ou de grupos carregados e da água seja decisiva (KUNZ, 2010).

Frequentemente uma ordem típica, a chamada Série Hofmeister, encontra-se, como é mostrada na Figura 4.

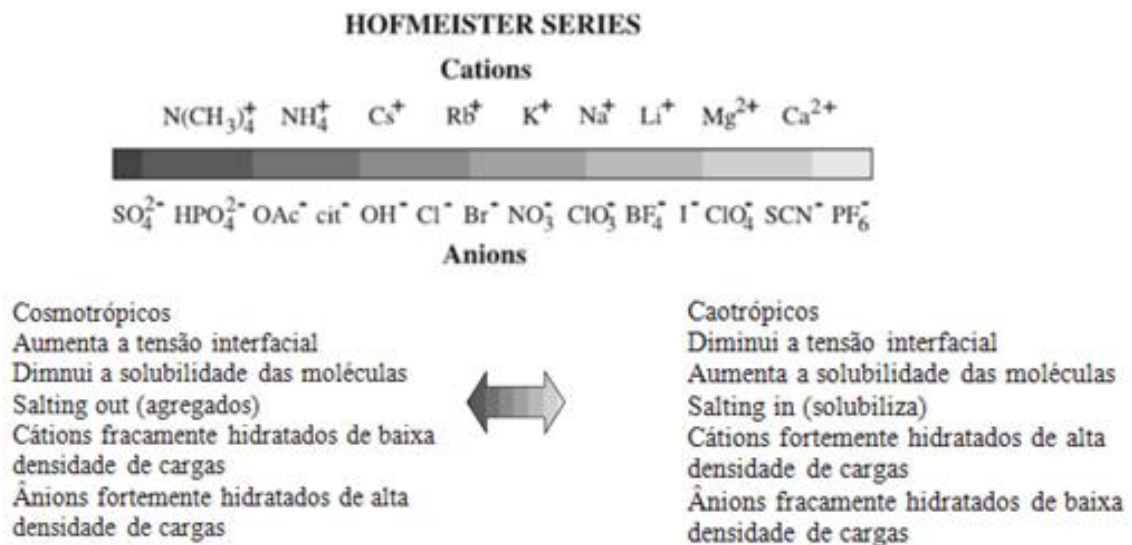


Figura 4: A ordem típica de cátions e ânions na Série Hofmeister. Fonte: (KUNZ, 2009).

A série Hofmeister analisando a série cátion, os íons seguem a ordem de fracamente hidratados para fortemente hidratados, da esquerda para a direita, respectivamente. Para os ânions vale o oposto. Essa diferença pode ser parcialmente explicada pelos diferentes grupos carregados presentes na superfície acessível das moléculas alvo.

Em geral, os efeitos de cátions específicos são menos pronunciados do que os efeitos de ânions, isto ocorre porque os ânions interagem mais fortemente com água do que os cátions de mesmo tamanho e densidade de carga. No entanto, isto só é verdade quando a interação íon-água é dominante. Quando interações íons-grupos carregados e íons-íons são dominantes,

o efeito específico dos cátions pode ser da mesma ordem de grandeza que os efeitos dos ânions (Kunz, 2010).

As interações intermoleculares tais como as eletrostáticas e as não eletrostáticas, podem desempenhar um papel Hofmeister. Em seus estudos Hofmeister organizou os eletrólitos de acordo sua eficiência. Basicamente, a sequência que se segue hoje é a raiz do que é chamada Série Hofmeister (SH). Conclui-se então que não existe uma sequência única Hofmeister; dependendo da natureza da superfície envolvida e do tipo de condições do experimento (LYKLEMA, 2009).

A SH de íons foi dividida em duas categorias: Cosmotrópicos, íons com forte interação eletrostáticas com as moléculas de água e Caotrópicos, íons com fraca interação eletrostática com moléculas de água (MAITI et al., 2009).

Assim, a série de Hofmeister é geralmente utilizada para explicar a capacidade dos íons em formar duas fases aquosas, resultado de sua capacidade de hidratação (SILVÉRIO et al., 2013).

1.6.4 Coeficiente de Partição

No momento em que os solutos a serem particionados são adicionados em um sistema aquoso bifásico, eles se distribuem entre a fase superior e a fase inferior. A relação entre as concentrações de certa partícula nessas fases define o coeficiente de partição (K_p) em sistemas aquosos (ALBERTSSON, 1986). Dessa forma, é utilizada essa mesma relação na partição de moléculas alvo de interesse nos mais novos sistemas aquosos bifásicos formados e estudados, conforme Equação 3:

$$K_p = \frac{C_{fsup}}{C_{finf}}(3)$$

onde C_{fsup} e C_{finf} são concentrações de equilíbrio da molécula particionada na fase superior e inferior, respectivamente.

O K_p é uma variável que mede a eficiência do processo de separação da substância de interesse, pois mostra a sua distribuição nas duas fases aquosas. Diversas variáveis podem influenciar na partição, a temperatura, por exemplo, já que a sua variação pode levar a alterações na curva binodal, bem como, tornar as fases menos viscosas, direcionando a molécula-alvo mais facilmente para uma delas. O tamanho da molécula a ser particionada também influencia o coeficiente de partição; sendo que, quanto maior a molécula, mais desigual a sua partição (ALBERTSSON, 1986).

A distribuição do soluto de partição depende principalmente da concentração do sal, sendo que esse permanece na fase em que é mais solúvel, transferindo a molécula orgânica de partição para a fase pobre em eletrólito, fato justificado pela diferença de hidrofobicidade entre as fases devido à diminuição da quantidade de água na fase superior. A exposição das partes hidrofóbicas das superfícies das moléculas-alvo promove interações entre a fase hidrofóbica, aumentando assim o coeficiente de partição (ROSA et al., 2010). A característica hidrofóbica da molécula-alvo também pode explicar o aumento da migração para a fase superior dos SAB's (CHAIWUT et al., 2010).

As concentrações de sal e álcool produzem um efeito sobre a solubilidade do composto alvo na fase rica em álcool e na fase rica em sal, alterando a composição do solvente de ambas as fases. O efeito *salting-out* dos sais pode levar à exclusão de pequenas moléculas de álcool miscíveis em água. A substância com alta hidrofobicidade é mais fácil de ser excluída da fase rica em sal para a fase rica em álcool. O efeito do *salting-out*, é a força motriz para a formação do SAB e a partição desigual do alvo (WANG et al., 2010).

Sistemas com diferentes sais podem apresentar significativas mudanças nos coeficientes de partição para um mesmo soluto. Isso significa que os íons têm diferentes afinidades pelas fases (FRANCO et al., 1990), originando uma diferença de potencial elétrico entre as fases, tornando possível direcionar os solutos de partição carregados (SARUBBO, 2000).

Entre as relações capazes de expressar o coeficiente de partição, Albertsson (1986) propôs o seguinte modelo para o cálculo do K_p , desmembrando-o, conforme a Equação 4:

$$\ln K_p = \ln K_{el} + \ln K_{hidrof} + \ln K_{hifil} + \ln K_{conf} + \ln K_{lig} \quad (4)$$

em que os índices el., hidrof., hifil., conf. e lig., referem-se às contribuições eletrostáticas, hidrofóbicas, hidrofílicas, de conformação e de interação com os ligantes, respectivamente.

A distribuição desigual da molécula entre as duas fases é resultante de um intrincado e delicado balanço de interações entre essa e as outras espécies (componente não eletrólito, água e/ou sais) presentes nas duas fases que coexistem em equilíbrio (LUECHAU et al., 2010).

1.6.5 Recuperação Teórica

Trabalhos com SAB's envolvem simultaneamente os processos de clarificação, concentração e purificação parcial em uma única etapa, possibilitando a obtenção de elevados

rendimentos de recuperação e pureza, além do fácil aumento de escala. Quando comparada a outras técnicas de separação apresenta vantagens como: rápida operação, altos rendimentos e minimização da degradação das moléculas (MALPIENDI et al., 2009; LIMA et al., 2002).

Para uma interpretação mais fácil dos dados de particionamento e obter informações sobre o potencial dos SAB's, até mesmo para aplicação em "scale-up", as eficiências de extração de três tipos de corantes têxteis (ácido clorânico, azul índigo e sudão III) em SAB's foram investigados com a pesquisa de Ferreira e colaboradores (2014), afirmando que, valores de coeficiente de partição altos não correspondem necessariamente a uma alta eficiência de extração, ou vice-versa, uma vez que a primeira depende do volume/peso das fases coexistentes.

A eficiência de extração para a partição dos três corantes investigados nos SAB's é sempre maior que 50%. Além disso, na maior parte dos sistemas avaliados, as eficiências de extração atingem 100% (FERREIRA et al., 2014). O mesmo foi verificado para com os dados de eficiência de extração dos corantes têxteis Rodamina B e o Alaranjado de Metila em sistemas constituídos por álcool (etanol, 1-propanol e 2-propanol) e sais (citrato de potássio e fosfato de potássio dibásico) (WANG et al., 2011)

1.6.6 Aplicação dos Sistemas Aquosos Bifásicos na Separação dos Corantes Têxteis

Nas últimas décadas têm-se pesquisado novas substâncias que possibilitem a formação dos sistemas aquosos bifásicos na separação de diversas moléculas, principalmente pelo fato de cada molécula-alvo de interesse, sendo biológica ou não, possuem características próprias que se adequam a diferentes componentes que compõem os sistemas. SAB's formados por álcool e sais estão sendo utilizados pelas vastas vantagens já apresentadas na seção 1.6.2 e quando a molécula de interesse para partição não corra o risco de sofrer qualquer degradação.

Dessa forma, a formação de SAB's baseado em Álcool, bem como a partição de partículas, essas sendo corantes sintéticos têxteis, foi relatada por alguns grupos de pesquisa, como consta no Quadro 2.

Quadro2: SAB's formados e utilizados na partição de corantes têxteis.

SAB's	Soluto Particionado	Referência
Etanol/1-propanol/2-propanol e K_2HPO_4/Na_2HPO_4	Corantes sintéticos Rodamina B/Alaranjado de metila	WANG et al., 2011
PEG (1500/6000/10000)g.mol ⁻¹ /(NH ₄) ₂ SO ₄ / Na ₂ SO ₄ / Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	Corante sintético Ácido Azul 9	IVETIC et al., 2013
PEG (1500/4000/6000)g.mol ⁻¹ e(NH ₄) ₂ SO ₄ /Li ₂ SO ₄ .H ₂ O/MgSO ₄ .7H ₂ O/NaH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ /Na ₂ SO ₄ /Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ .2H ₂ O	Corante sintético Amarelo Ouro Remazol	ALVARENGA et al., 2015
Brometo de Dodecilo e de Trietilamônio (C12NE, agente tensoativo catiónico) e Sulfato de Sódio de Dodecilo (SDS, surfactante aniônico).	Corante sintético Alaranjado de Metila	AKAMA et al., 1999
Líquidos Iônicos imadazólios e fosfônios e os sais $Al_2(SO_4)_3/K_3C_6H_5O_7.H_2O$	Conjunto de corantes têxteis	FERREIRA, 2014

MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foram utilizados na realização desse experimento o Sulfato de Magnésio heptahidratado e Sulfato de Sódio Anidro, ambos da empresa CINÉTICA (Brasil), O álcool Isopropílico da empresa Fmaia, com grau de pureza de 99,5%.

Como analitos utilizados para extração nos sistemas determinados utilizou-se os corantes sintéticos têxteis: Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC, todos fornecidos pela empresa Dystar.

Todos os produtos químicos foram utilizados sem purificação adicional e para todo o experimento foi utilizada água destilada.

2.2 Determinação dos Dados de Equilíbrio de Fases para os Sistemas Álcool/Sais/Água

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), campus de Itapetinga.

Para a montagem dos sistemas aquosos bifásicos, compostos por álcool-sais-água, foi utilizado o álcool Isopropílico e preparadas às soluções estoque dos saisulfatos de sódio e de magnésio, ambos a 25% (m/m), com água destilada.

Dados de equilíbrio foram determinados através de sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio (Na_2SO_4)+ água; Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio (MgSO_4)+ água. Todos os sistemas foram analisados nas temperaturas de (20, 30, 40 e 50) °C. As soluções e diluições foram preparadas usando balança analítica (GEHAKA, modelo AG-200).

2.2.1 Determinação Experimental das Curvas Binodais

As curvas binodais foram determinadas pelo método turbidimétrico (ALBERTSSON, 1986), que indica o início da região bifásica. O procedimento consistiu em pesar 1,6 g das soluções estoques dos sais em tubos de vidro, para melhor visualização da turvação. Os tubos contendo as soluções de cada sal foram levados ao banho termostático (TE-184 da TECNAL, BRASIL), sob o controle nas temperaturas de estudo (20, 30, 40, 50)°C, nos quais foram deixados por 5 minutos para atingir o equilíbrio térmico. Alíquotas de 50 µL do álcool foram adicionadas com uma pipeta automática, mantendo-se a agitação manual do tubo dentro do banho, até ocorrer à turvação do sistema e que a solução dentro do tubo apresentasse um aspecto esbranquiçado. Nesse momento a quantidade de álcool que provocou a turvação foi anotada. Em seguida adicionou-se água destilada no sistema até se tornar límpido e, depois, anotou-se a quantidade de água que foi necessária para que o sistema ficasse homogêneo. Novamente foi adicionado mais álcool até promover uma nova turvação e, após atingir esse ponto, novamente foi adicionada água ao sistema. A titulação foi realizada repetidamente até que os pontos necessários para a realização da curva que identifica a separação da região monofásica da bifásica fossem obtidos. A equação empírica, não linear (Equação 5), foi usada para Álcoois hidrofílicos-sal em SAB's (GUO et al., 2012; ZHAO et al., 2011), em razão disto foi utilizada para ajuste dos dados das curvas binodais experimentais.

$$X_{ALC} = \exp\left\{a + b(X_{SAL})^{0,5} + cX_{SAL} + d(X_{SAL})^2\right\} \quad (5)$$

Em que X_{ALC} e X_{SAL} são as composições em fração mássica do álcool e sal, respectivamente, sendo que essas composições são determinadas pela quantificação das massas dos componentes referentes a cada ponto para a curva obtido e a, b, c e d são parâmetros de ajuste da equação.

2.2.2 Metodologia de identidade de modelos para regressão não linear

A fim de realizar comparações entre as curvas binodais ajustadas pelo modelo não linear foi aplicada a metodologia de identidade de modelos para regressão não linear por meio do teste da razão de verossimilhança proposto por Regazzi e Silva (2004). Inicialmente as curvas binodais experimentais foram ajustadas a um modelo não linear de 4 parâmetros

(Equação 5), descrita acima, utilizando o pacote estatístico SAS (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA, versão 9.1.3) no PROC NLIN.

Em seguida, foram obtidas as estimativas de máxima verossimilhança sem restrição no espaço (σ^2_{Ω}) e com restrições lineares em H_0 (σ^2_w). Após obtenção de σ^2_{Ω} e σ^2_w , a estatística do teste qui-quadrado foi determinada conforme a Equação 6.

$$\sigma^2_{\Omega} = \frac{SQR_{\Omega}}{n} e \sigma^2_w = \frac{SQR_w}{n} \quad (6)$$

$$\chi^2_{Calculado} = -n * \ln \left(\frac{\sigma^2_{\Omega}}{\sigma^2_w} \right) == -n * \ln \left(\frac{SQR_{\Omega}}{SQR_w} \right) \quad (7)$$

Onde SQR_{Ω} é a soma de quadrado de resíduos do modelo completo e SQR_w é a soma de quadrados do resíduo do modelo com restrição.

Como regra de decisão, nos casos onde o valor de qui-quadrado calculado ($\chi^2_{Calculado}$) foi maior ou igual ao qui-quadrado tabelado ($\chi^2_{tabelado}$) rejeitou-se a hipótese H_0 . Nos casos em contrário H_0 não foi rejeitado.

$\chi^2_{tab} = \chi^2_{\alpha}(v)$, em que α é o nível de significância nominal (5%) e $v = P_{\Omega} - P_w$ é o número de graus de liberdade, sendo P_{Ω} e P_w o número de parâmetros estimados nos modelos completo e reduzido, respectivamente.

A hipótese H_0 avaliada inicialmente neste trabalho foi verificar a igualdade das binodais, de cada uma das temperaturas, ou seja, a igualdade entre os modelos das binodais de 20 a 50°C, para os sistemas Álcool + Sulfato de Sódio + água e Álcool + Sulfato de Magnésio + água. Sendo que, se essa H_0 avaliada fosse rejeitada, outras hipóteses seriam avaliadas. Em síntese podemos descrever as outras hipóteses como: $H_0^{(1)}$, $H_0^{(2)}$ e $H_0^{(3)}$, $H_0^{(4)}$, $H_0^{(5)}$, $H_0^{(6)}$, como sendo, igualdade entre os modelos das binodais de 20 e 30°C, igualdade entre os modelos das binodais de 20 e 40°C, igualdade entre os modelos das binodais de 20 e 50°C, igualdade entre os modelos das binodais de 30 e 40°C, igualdade entre os modelos das binodais de 30 e 50°C e igualdade entre os modelos das binodais de 40 e 50°C, respectivamente, para os mesmos sistemas estudados. Todas as hipóteses estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Hipóteses avaliadas e graus de liberdade

Hipótese	Graus de Liberdade
Álcool + Sulfato de Sódio + água/ Álcool + Sulfato de Magnésio + água	
$H_0: a_1=a_2=a_3=a_4, b_1=b_2=b_3=b_4,$ $c_1=c_2=c_3=c_4$ e $d_1=d_2=d_3=d_4$	12
$H_0^{(1)*}: a_1=a_2, b_1=b_2, c_1=c_2$ e $d_1 = d_2$	4
$H_0^{(2)*}: a_1=a_3, b_1=b_3, c_1=c_3$ e $d_1 = d_3$	4
$H_0^{(3)*}: a_1=a_4, b_1=b_4, c_1=c_4$ e $d_1 = d_4$	4
$H_0^{(4)*}: a_2=a_3, b_2=b_3, c_2=c_3$ e $d_2 = d_3$	4
$H_0^{(5)*}: a_2=a_4, b_2=b_4, c_2=c_4$ e $d_2 = d_4$	4
$H_0^{(6)*}: a_3=a_4, b_3=b_4, c_3=c_4$ e $d_3 = d_4$	4

* a,b, c e d parâmetros do modelo não linear para ajuste das binodais, Equação 5.

2.2.3 Determinação das Linhas de Amarração

As linhas de amarração (LA) foram obtidas utilizando o método gravimétrico descrito por Merchuk et al. (1998), que consiste em selecionar primeiro um ponto dentro da região bifásica, através da qual a LA vai passar. A construção dos diagramas foi obtida com base na curva turbidimétrica, de forma que os pontos globais estivessem acima da curva onde se encontra a região bifásica. Foram utilizados três pontos globais para cada sistema Álcool-Sal, os quais estão apresentados nas Tabelas 2 e 3. Os pontos que deram origem a linha de amarração foram obtidos para cada condição de temperatura em estudo. Os sistemas foram formados com a adição de quantidade adequada de solução estoque de sal, o álcool e a água destilada para uma massa total do sistema de 50 g, com as composições conhecidas em tubos de centrífuga graduados com fundo cônico. A mistura resultante foi agitada em agitador vortex (PHOENIX, modelo AP-56) por aproximadamente 3 minutos e centrifugada a 3000g (SP LABOR, modelo Sp-701) por 15 minsob controle de temperatura, para acelerar a formação das duas fases. Em seguida, mantidas em repouso durante 24 h em estufa B.O.D.

(LONGEN SCIENTIFC, modelo LG340 FT220) nas temperaturas estudadas. O equilíbrio termodinâmico foi considerado atingido quando as fases estavam totalmente límpidas.

Tabela 2: Composições globais para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + água, expressas em porcentagem mássica [% (m/m)]

Sistema	Pontos Globais											
	20°C			30°C			40°C			50°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Alc	18	19	20	20	21	22	23	24	25	18	19	20
Sal	11	12	13	10	11	12	9	10	11	10	11	12

Tabela 3: Composições globais para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio, expressas em porcentagem mássica [% (m/m)]

Sistema	Pontos Globais											
	20°C			30°C			40°C			50°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Alc	26	28	30	23	24	25	23	24	25	24	25	26
Sal	10	11	12	10	11	12	10	11	12	9	10	11

2.2.3.1 Coleta das Fases

Depois de atingido o equilíbrio, com a formação de duas fases clara e transparente e a interface bem definido, estas foram então coletadas com o auxílio de uma seringa de 5 ml com agulha longa, em cada temperatura de estudo. Primeiramente, a fase superior foi coletada até que restasse uma camada dessa fase de, aproximadamente, 3 mm acima da interface. Esse procedimento visa garantir que a interface não seja perturbada. Depois da coleta da fase superior, a agulha da seringa foi inserida, cuidadosamente, na célula de equilíbrio, perturbando a interface o mínimo possível, puxando-se o êmbolo da seringa vagarosamente até que permaneça na célula uma camada de 3 mm da fase inferior. As fases foram coletadas em tubos com tampa e armazenadas em refrigeração até que todas as análises fossem realizadas.

2.2.4 Quantificação dos Componentes do Sistema

Depois das fases terem sido separadas, elas foram pesadas, afim de quantificar os componentes em cada fase. A concentração de cada componente nas fases coletadas foi estimada pela aplicação da regra da alavanca, na relação entre a composição em massa da fase superior e a composição total do sistema (MERCHANT et al., 1998). Para determinação dos componentes da LA o seguinte sistema de quatro equações, Equações 8-11, e quatro incógnitas ($X_{ALC S}$, $X_{ALC I}$, $X_{SAL S}$, $X_{SAL I}$) (HU et al., 2003; GUO et al., 2012) foram resolvidos pelo software SAB-Simulator.

$$X_{ALC S} = \exp\left(\frac{a + b(X_{SAL S})^{0,5} + cX_{SAL S} + d(X_{SAL S})^2}{m_I}\right) \quad (8)$$

$$X_{ALC I} = \exp\left(\frac{a + b(X_{SAL I})^{0,5} + cX_{SAL I} + d(X_{SAL I})^2}{m_S}\right) \quad (9)$$

$$\frac{X_{ALC S} - X_{ALC M}}{X_{ALC M} - X_{ALC I}} = \frac{m_I}{m_S} \quad (10)$$

$$\frac{X_{SAL M} - X_{SAL S}}{X_{SAL I} - X_{SAL M}} = \frac{m_I}{m_S} \quad (11)$$

Onde $X_{ALC S}$, $X_{SAL S}$, $X_{ALC I}$, $X_{SAL I}$, $X_{ALC M}$, $X_{SAL M}$ são as composições em fração mássica do Álcool e do sal na fase superior, inferior e na mistura, respectivamente, a, b, c e d foram ajustados da binodal. E m_I e m_S são as massas das fases inferior e superior, respectivamente.

2.2.4 Determinação da Massa Específica

A massa específica das fases foi determinada nas mesmas temperaturas de equilíbrio, utilizando-se um densímetro digital de bancada Anton Paar DMA-5000 (Anton-Paar, Graz, Áustria) com uma precisão de $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ e repetibilidade de $+ 1 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ na faixa de operação 0 a 3 g.cm^{-3} . A faixa de temperatura do equipamento é de 273,15 K a 363,15 K com uma precisão de $+ 0,01 \text{ K}$ e repetibilidade de $+ 0,001 \text{ K}$.

2.2.5 Determinação do Volume das Fases

Cada fase coletada para as linhas de amarração foram pesadas em balança analítica (GEHAKA, modelo AG-200). Inicialmente os tubos vazios foram pesados, e depois pesados com as fases coletadas, e com a diferença dos pesos de antes e depois, obteve-se o peso de cada fase. Foi feita a medida da densidade de cada uma das fases em densímetro digital de bancada, como escrito da seção 4.2.2, nas mesmas temperaturas de equilíbrio as quais as fases se mantiveram. Portanto, a partir da densidade nas temperaturas estudadas, e do peso de cada

fase, utilizando a relação $\rho = m/v$, foi possível estabelecer o valor do volume para cada uma das fases.

2.3 Determinação dos Comprimentos de Onda e das Equações das Curvas de Calibração para os Corantes

Para determinar o comprimento de onda de cada corante em estudo no qual o composto absorveu o máximo de radiação, fez-se necessário à realização da varredura em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70). Foram então preparadas as soluções alcoólicas, sendo os corantes (Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC) diluídos em 5% v/v, no álcool já em estudo, na faixa de concentração de 10 ppm a 200 ppm. Dessa forma, os comprimentos de onda encontrados para os corantes, Amarelo, Azul Royal e Vermelho, respectivamente, foram: 431 nm, 624nm e 524nm.

Foram realizadas as curvas de calibração para os corantes: Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC com calibração na faixa de concentração de 10 ppm a 100 ppm, 10ppm a 150ppm e 10ppm a 100ppm, respectivamente, e as equações de calibração foram então obtidas para os corantes.

2.4 Partição dos Corantes Dianix CC em estudo em SAB's

Os experimentos de partição foram realizados em tubos de centrífuga graduados, utilizando-se 3,0 mL de cada uma das fases superior e inferior dos SAB's pré- equilibrados, de acordo com cada condição experimental definida. Adicionou-se aos tubos um volume de 200 μ L das soluções dos corantes, nas concentrações limites de absorbância, baseado nas curvas de calibração obtidas anteriormente, os quais foram agitados em agitador tipo vortex (PHOENIX, modelo AP56). Em seguida, os sistemas foram centrifugados a 1164 g (BIOSYSTEMS, modelo MPW-350), por 15 min e os tubos foram mantidos em repouso em estufa B.O.D por 24 h em temperatura de controle. Após a partição do corante, as fases superiores e inferiores foram coletadas com seringas de 5 mL, e realizadas a quantificação dos corantes em estudo.

2.5 Quantificação dos Corantes

A concentração do corante Azul Royal Dianix CC nas fases foi determinada por leitura direta em espectrofotômetro (BIOCHROM, modelo 570 Libra) em $\lambda = 624$ nm,

obtendo o valor da absorvância e substituindo os valores obtidos na equação da curva de calibração para obtenção dos valores das concentrações nas fases, que foram utilizados posteriormente para determinação dos coeficientes de participação. Para evitar a interferência dos componentes das fases de uma amostra para outra, antes da leitura direta dessas, foram analisadas os brancos de cada uma das fases de composições correspondente às das amostras com o analito de interesse. Essa análise foi repetida para a leitura do corante Amarelo Dianix CC, no $\lambda = 431$ nm e para o Vermelho Dianix CC, no $\lambda = 524$ nm.

2.6 Obtenção dos Coeficientes de Partição e Recuperação Teórica

A distribuição do corante entre as fases do sistema foi determinada a partir do coeficiente de partição, descrito na Equação 3, na seção 3.5.4. O coeficiente de partição foi utilizado para verificar o grau de separação alcançado em um processo de extração. Para que se possa selecionar o SAB com melhor capacidade de extração dos corantes estudados, foi calculada também a recuperação teórica (y%) do sistema, utilizando-se a Equação 12 (PICÓ, 2006):

$$y (\%) = \frac{100}{1+(1/qK_p)} \quad (12)$$

em que q corresponde a razão entre os volumes da fase superior e inferior e K_p corresponde ao coeficiente de partição.

2.7 Determinação de Parâmetros Termodinâmicos

Os coeficientes de partição foram determinados para quatro temperaturas. A partir dos valores de K_p , foi aplicada uma aproximação da equação de Van't Hoff, $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, relacionando $\ln K$ com $1/T$ através de uma expressão polinomial, representada pela Equação 13:

$$\ln K_p = a + b \left(\frac{1}{T}\right) + c \left(\frac{1}{T}\right)^2 + \dots \quad (13)$$

em que a, b, c são os parâmetros de ajuste da equação polinomial do gráfico $1/T$ versus $\ln K_p$ e $\ln K_p$ é o valor da constante. Assim, pôde-se determinar a variação de entalpia de transferência, ΔH_{tr} , associada ao processo de partição pela Equação 14:

$$\Delta H_{tr} = -R \left[b + 2c \left(\frac{1}{T} \right) + \dots \right] (14)$$

A variação da energia livre de Gibbs de transferência, ΔG_{tr} , foi determinada a partir da Equação 15:

$$\Delta G_{tr} = -RT \ln K_p (15)$$

E a entropia de transferência, ΔS_{tr} , determinada a partir da Equação 16:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr} - \Delta G_{tr}}{T} \quad (16)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da Temperatura no Comportamento dos Diagramas de Equilíbrio dos Sistemas

Foram obtidos diagramas de equilíbrio de fases para os SAB's estudados em função da temperatura. Os diagramas para os sistemas álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio/de Magnésio + água são apresentados na Figura 4. A região abaixo das curvas binodais para cada temperatura é caracterizada pela não formação de fases, sistema homogêneo, e acima das curvas verifica-se a formação de duas fases, região bifásica, de acordo com a concentração de cada componente expressa em fração mássica (m/m).

A Equação 5 foi ajustada aos dados experimentais das curvas binodais, obtendo-se os valores dos parâmetros a , b , c e d . Foram obtidos os desvios padrão (sd), coeficientes de determinação (R^2) e as raízes do erro quadrático médio (RMSE) conforme apresentados na Tabela 4. Pode-se concluir que a Equação 5 apresenta uma precisão satisfatória para com os dados experimentais, com base nos valores da raiz do erro quadrático médio (RMSE), descrita pela Equação 17. A RMSE é comumente usada para expressar a acurácia dos resultados numéricos com a vantagem de que apresenta valores do erro nas mesmas dimensões da variável analisada.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^n (y_{pred} - y_{exp})^2}{n}} \quad (17)$$

Tabela 4: Valor dos parâmetros de ajuste obtidos com a correlação dos dados experimentais das binodais em estudo

Sais	a	B	c	d	R ²	sd	RMSE
20°C							
Sulfato de Sódio	-0,3066	-4,4584	1,3692	-19,6089	0,9994	0,0044	0,0040
Sulfato de Magnésio	-0,4875	-3,3987	2,6963	-20,5418	0,9989	0,0050	0,0046
30°C							
Sulfato de Sódio	-0,4988	-2,4730	-3,4424	-14,9431	0,9997	0,0027	0,0025
Sulfato de Magnésio	-0,5637	-2,9030	0,7972	-18,8288	0,9995	0,0033	0,0033
40°C							
Sulfato de Sódio	-0,4157	-2,2668	-4,9258	-12,5459	0,9994	0,0042	0,0037
Sulfato de Magnésio	-0,4565	-4,2359	4,5580	-27,9235	0,9987	0,0060	0,0055
50°C							
Sulfato de Sódio	-0,4893	-0,1019	-17,4337	2,4862	0,9992	0,0056	0,0052
Sulfato de Magnésio	-0,3129	-5,1675	5,3453	-24,8990	0,9997	0,0026	0,0023

Na Figura 4 são apresentadas as curvas binodais experimentais e ajustadas, para a devida comparação com as temperaturas de estudo, mostrando também o bom ajuste da equação.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados do teste da razão da verossimilhança a 5% de probabilidade. Analisando inicialmente a hipótese das binodais serem todas iguais, verificou-se a veracidade dessa hipótese e baseado no valor do qui-quadrado calculado ($\chi^2_{Calculado}$) e do qui-quadrado tabelado ($\chi^2_{tabelado}$), como regra de decisão, a hipótese H_0 não foi rejeitada, não necessitando mais verificar posteriores hipóteses. Portanto, as curvas binodais não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5% de significância nominal. Os resultados de demais estudos encontrados na literatura, concluem apenas visualmente que a mudança de temperatura não modificam significativamente a área bifásica das binodais (GUO et al., 2012; HASHEMI e SALABAT, 2006), sendo que, a análise estatística pode comprovar se existe ou não modificações significativas.

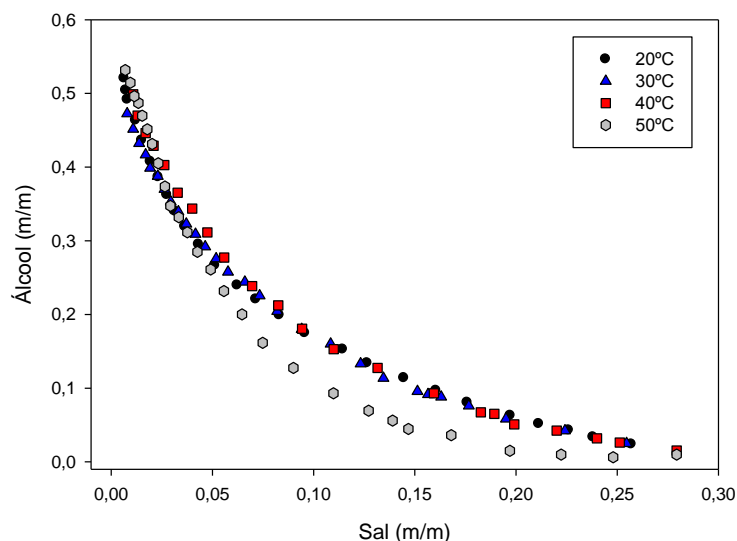
Para os diagramas de fase formados pelo álcool, sulfato de sódio e a água (Figura 4a), o comportamento das temperaturas de 20, 30 e 40 °C para a área bifásica foi bem distinta da binodal de 50°C, estabelecendo essa uma maior expansão da região bifásica e para os diagramas composto por sulfato de magnésio (Figura 4b), da temperatura de 20 para as demais, 30, 40 e 50 °C, que ocorre uma expansão da região bifásica. Em SAB's constituídos por polímero/sal, normalmente, verifica-se que o aumento da temperatura faz com que haja a expansão da área bifásica (XIE et al., 2010), porém pode também não sofrer mudanças (BARBOSA et al., 2016)

e no sistema feito com líquido iônico/sal o aumento da temperatura provoca a diminuição da área bifásica (YU *et al.*, 2011).

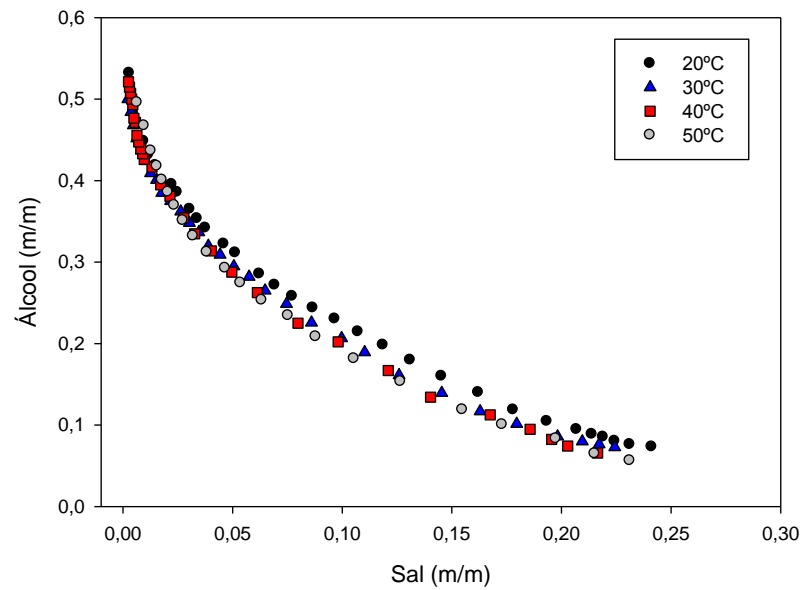
Tabela 5: Hipóteses avaliadas, valores da estatística do teste qui- quadrado, número de graus de liberdade e nível descritivo do teste (Valor-P)

Hipótese	Graus de Liberdade	χ^2 calculado Binodais Sulfato de Sódio	χ^2 calculado Binodais Sulfato de Magnésio	Valor - P
H ₀	12	0,0268	0,1020	1

A maior discrepância entre as curvas das temperaturas de 20, 30, 40°C e 50 °C para os sistemas constituídos pelo Sulfato de Sódio (Figura 4a) e da temperatura de 20°C para as de 30, 40 e 50°C para os sistemas formados por Sulfato de Magnésio (Figura 4b), segundo Martins e colaboradores (2008) indica que houve uma maior mudança da variação de entalpia (ΔH) e da variação da capacidade calorífica a pressão constante (ΔC_p) associado com o processo de separação de fases. Dessa forma, com a diminuição da concentração do álcool, a concentração do sal aumenta, aumentando assim a região bifásica com o aumento da temperatura. Isto ocorre porque a interação álcool-sal nos sistemas aquosos bifásicos formados é endotérmica, isto é, o aumento da temperatura favoreceu a formação dos SAB's.



a)



b)

Figura 4: Diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas a) Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + água e b) Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + água nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C.

As composições de equilíbrio dos SAB's formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio+ água e Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + água em diferentes temperaturas estão apresentadas nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica [% (m/m)]. Foram determinadas três linhas de amarração em cada diagrama. Com os resultados apresentados nestas Tabelas, pode-se afirmar que existe uma relação de exclusão entre o álcool e o sal formador do sistema para todos os sistemas estudados, independentemente da temperatura, pois verifica-se que as fases superiores são compostas pelo álcool e as fases inferiores há a prevalência sal, sendo a água o componente majoritário para ambas as fases. Geralmente, os solventes (referindo ao álcool isopropílico) com maior hidrofobicidade têm uma menor capacidade para serem dissolvidos em água, assim, podem ser facilmente excluídos para a fase oposta (rica em álcool). Portanto, álcoois com uma baixa afinidade pela água são facilmente separados do meio aquoso pela adição de sais inorgânicos (efeito *salting-out*), quanto maior a cadeia alquílica maior a hidrofobicidade e conseqüentemente, maior a facilidade de formação de sistemas aquosos bifásicos. Além disso, pode ser observado que à medida que a concentração de álcool aumenta, diminui a concentração de água, ocorrendo uma transferência da água para a fase inferior. A água expulsa da fase superior irá para a fase inferior, havendo uma interação com o sal, processo conhecido como solvatação de íons.

Tabela 6: Porcentagens mássicas [% (m/m)] para os sistemas formados por Álcool Isopropílico, Sulfato de Sódio e Água

LA	CLA	Composição Global			Fase superior			Fase Inferior		
		Walc	Wsal	Wágua	Walc	Wsal	Wágua	Walc	Wsal	Wágua
20°C										
1	23,00	18,00	11,00	71,00	28,52	4,72	66,76	8,92	16,42	74,66
2	32,00	19,00	12,00	69,00	34,78	3,01	62,21	6,75	18,98	74,27
3	40,00	20,00	13,00	67,00	41,59	1,74	56,77	5,71	20,45	73,84
30°C										
1	25,46	20,00	10,00	70,00	32,58	3,69	63,73	9,82	15,11	75,07
2	35,49	21,00	11,00	68,00	39,19	2,11	58,70	7,31	17,69	75,00
3	43,24	22,00	12,00	66,00	44,71	1,15	54,14	5,69	19,79	74,52
40°C										
1	27,21	23,00	9,00	67,00	35,66	3,53	60,81	10,68	14,32	75,00
2	37,04	24,00	10,00	65,00	41,52	2,30	56,18	7,62	17,20	75,18
3	45,11	25,00	11,00	63,00	47,39	1,34	51,27	5,97	19,21	74,82
50°C										
1	32,00	18,00	10,00	72,00	32,65	3,52	60,83	3,63	16,35	80,02
2	40,00	19,00	11,00	70,00	39,97	2,37	57,66	2,95	17,61	79,44
3	47,00	20,00	12,00	68,00	45,78	1,60	52,62	2,28	19,15	78,57

Tabela 7: Porcentagens mássicas [% (m/m)] para os sistemas formados por Álcool Isopropílico, Sulfato de Magnésio e Água

LA	CLA	Composição Global				Fase superior			Fase Inferior		
		Walc	Wsal	Wágua	Wágua	Walc	Wsal	Wágua	Walc	Wsal	Wágua
20°C											
1	32,00	26,00	10,00	64,00	39,96	1,95	58,09	12,13	18,00	69,87	
2	43,00	28,00	11,00	61,00	47,64	0,63	51,73	9,35	20,85	69,80	
3	52,00	30,00	12,00	58,00	54,17	0,14	45,69	7,53	23,02	69,45	
30°C											
1	27,12	23,00	10,00	67,00	36,46	2,44	61,10	12,81	15,72	71,47	
2	37,17	24,00	11,00	65,00	42,80	1,00	56,20	9,98	18,46	71,56	
3	44,63	25,00	12,00	63,00	47,77	0,37	51,86	8,02	20,67	71,31	
40°C											
1	29,77	23,00	10,00	67,00	37,47	2,05	60,48	11,37	16,38	72,25	
2	39,08	24,00	11,00	65,00	44,31	0,87	54,82	9,34	18,31	72,35	
3	46,84	25,00	12,00	63,00	50,51	0,32	49,17	7,92	19,82	72,26	
50°C											
1	27,00	24,00	9,00	67,00	35,83	2,62	61,55	12,16	15,38	72,46	
2	36,00	25,00	10,00	65,00	41,43	1,56	57,01	9,64	17,89	72,47	
3	43,00	26,00	11,00	63,00	47,07	0,88	52,05	8,16	19,57	72,27	

Nas Tabelas 6 e 7, também estão os valores do comprimento da linha de amarração (CLA) para cada sistema estudado. Os valores de CLA de ambos os sistemas pesquisados seguem o comportamento de crescimento com o aumento da concentração dos constituintes dos SAB's formados. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença da composição entre as fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência na extração de um dado composto, já que as propriedades termodinâmicas intensivas das fases do sistema ficam mais distintas, havendo assim maior afinidade do soluto por determinada fase.

O conhecimento do comprimento da linha de amarração de cada SAB é um parâmetro termodinâmico, normalmente utilizado para indicar o comportamento da partição do soluto de interesse, já que, quanto maior o CLA, maior será a partição. Assim, a partição de moléculas comuns em SAB depende do CLA considerado, o que reflete na hidrofiliicidade/hidrofobicidade das fases.

A influência da temperatura sobre os dados de equilíbrio pode ser observada nos diagramas de fases, na Figura 4. Para avaliar esse efeito, serão utilizados os valores da inclinação da linha de amarração (ILA) para os dois sistemas que estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8: Inclinação das linhas de amarração nas temperaturas de estudo para o sistema Álcool e Sais

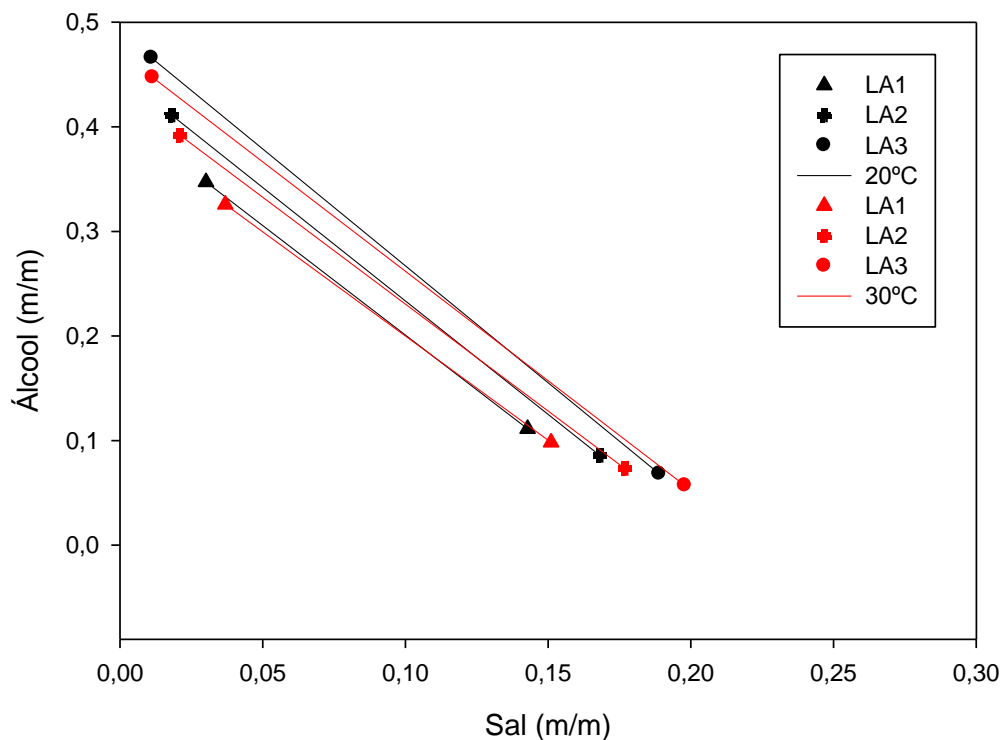
LA	Temperatura (C)			
	20	30	40	50
Álcool + Sulfato de Sódio + Água				
1	-1,68	-1,99	-2,31	-2,26
2	-1,75	-2,05	-2,27	-2,43
3	-1,92	-2,09	-2,32	-2,48
Álcool + Sulfato de Magnésio + Água				
1	-1,73	-1,78	-1,82	-1,85
2	-1,89	-1,88	-2,00	-1,95
3	-2,04	-1,96	-2,59	-2,08

Na Tabela 8, observa-se que a ILA, se torna mais negativa, com o aumento da temperatura, exceto para a primeira linha de amarração (LA1), para o sistema formado por Sulfato de Sódio, em que há uma queda do valor da ILA da temperatura de 40°C para a de 50°C, bem como para as LA2 e LA3 do sistema formado por Sulfato de Magnésio, observando um comportamento alternado de crescimento da ILA nas quatro temperaturas de estudo.

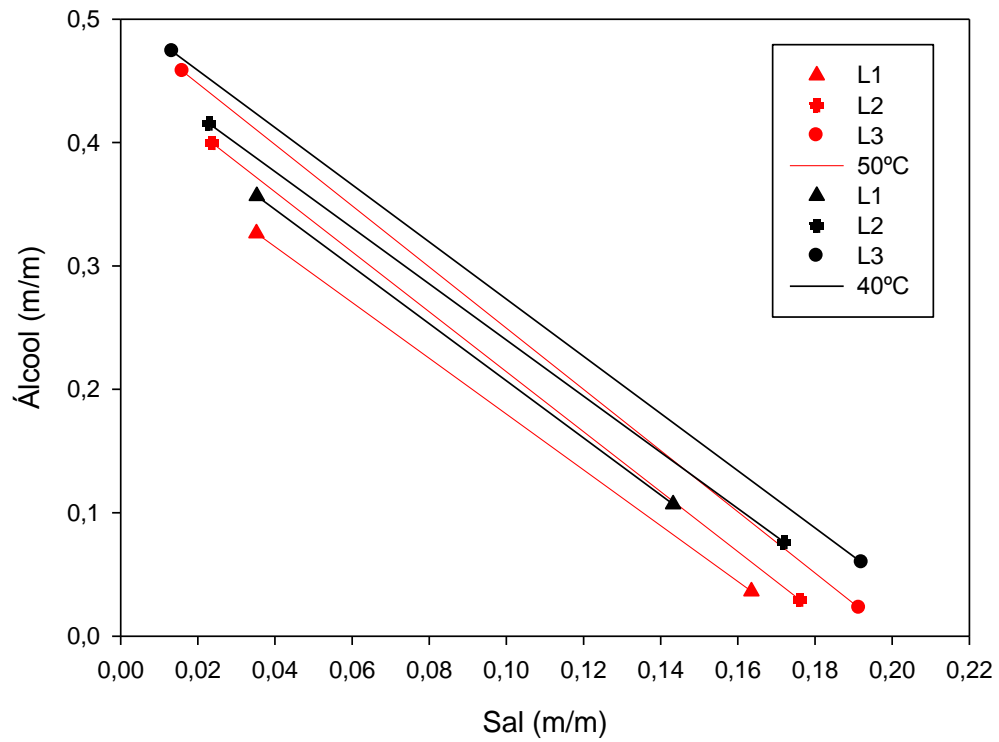
A ILA, calculada pela Equação 2, sendo a relação entre a diferença das concentrações do álcool na fase superior e inferior e da diferença das concentrações do sal nessas mesmas fases, evidencia que quanto maior a diferença das concentrações de álcool nas fases e menor a diferença de sal também nas fases, maior será essa inclinação; e, como para os sistemas estudados, com base nas Tabelas 6 e 7, com o aumento de temperatura verifica-se um crescente aumento nas concentrações do álcool na fase superior e inferior e do sal ocorre redução nas fases, comprova-se que este comportamento era esperado, pois a variação da ILA

se deve ao fato de que o aumento da hidrofobicidade, intensificado pelo aumento da temperatura, promove a migração de moléculas de água de solvatação do álcool da fase superior para a fase inferior. A diminuição da quantidade de moléculas de água leva ao aumento da concentração de álcool na fase superior e a uma pequena diluição na fase inferior e, como consequência, um aumento da ILA.

Nos diagramas de fases, observa-se a influência das temperaturas estudadas nos sistemas, em razão de uma expansão da região bifásica quando se aumentou a temperatura. O comportamento da inclinação das linhas de amarração em função da temperatura para o sistema Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio+ Água pode ser observado na Figura 5, em que com o aumento da temperatura de 20 para 30°C há um ligeiro aumento da inclinação da reta, porém da temperatura de 40 para a de 50°C esse ligeiro aumento da inclinação da reta torna-se acentuado para as linhas de amarração 2 e 3. Para o sistema formado por Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + Água observado na Figura 6, não há diferença significativa na ILA das temperaturas de 20 para a de 30°C e da de 40 para a de 50°C.

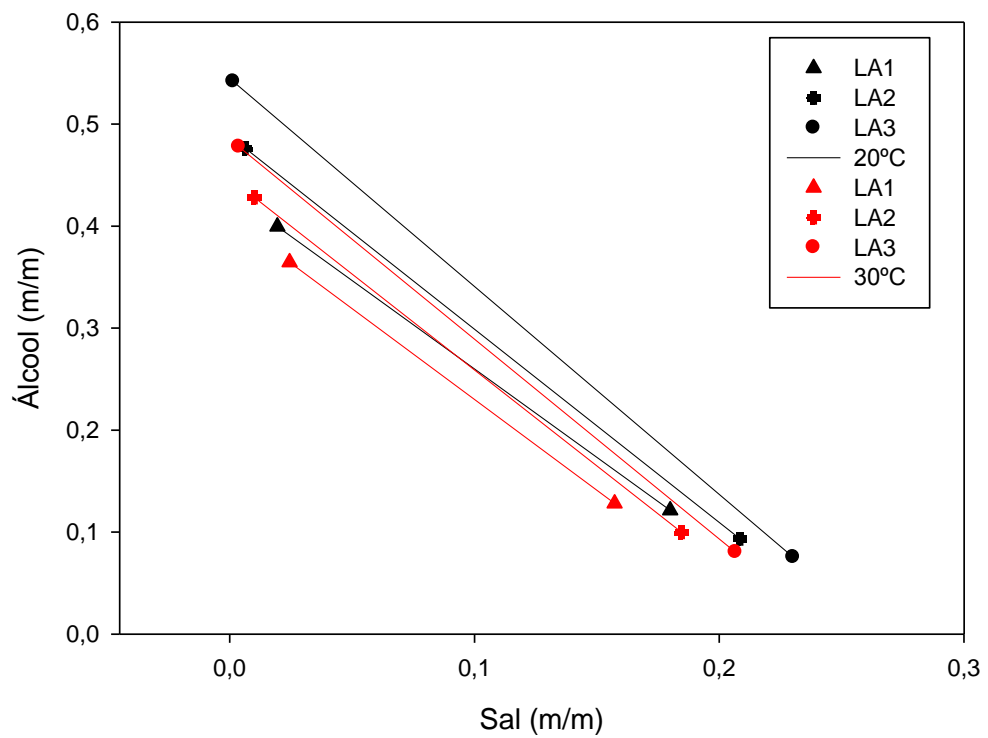


a)

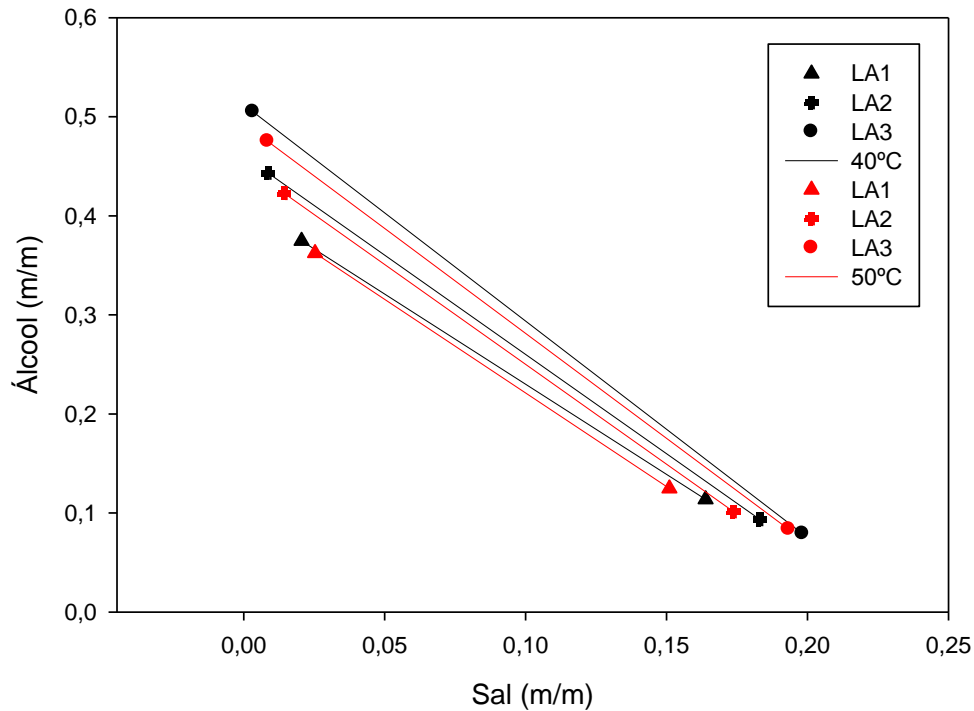


b)

Figura 5: Efeito da temperatura sobre a região bifásica nas linhas de amarração para sistema com Sulfato de Sódio: a) temperaturas de 20°C e 30 °C e b) temperaturas de 40°C e 50°C.



a)



b)

Figura 6: Efeito da temperatura sobre a região bifásica nas linhas de amarração para sistema com Sulfato de Magnésio: a) temperaturas de 20°C e 30 °C e b) temperaturas de 40°C e 50°C.

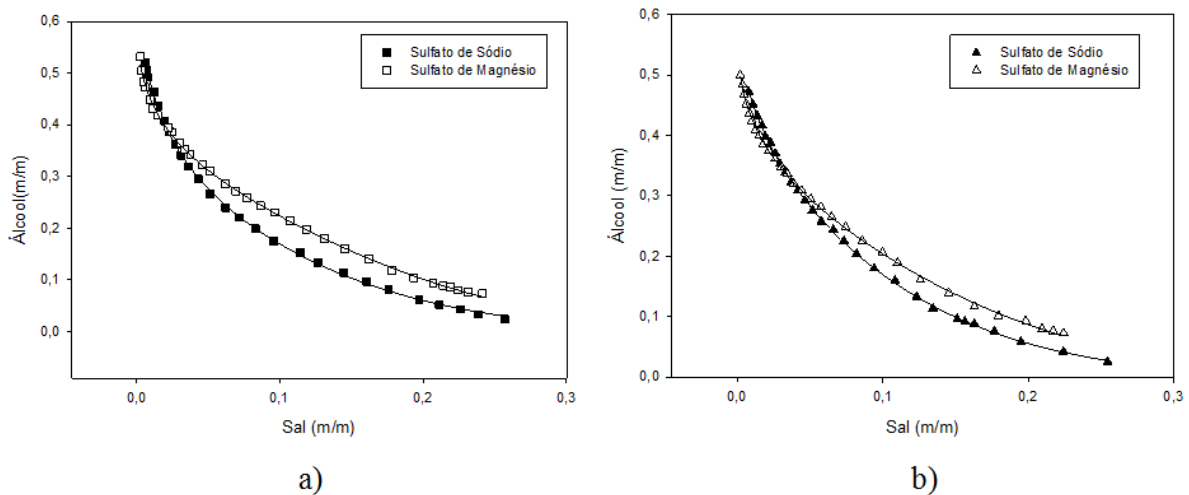
3.2 Efeito dos Sais no Comportamento dos Diagramas de Equilíbrio dos Sistemas

Baseado nos resultados obtidos pela construção das curvas de equilíbrio, as binodais; bem como os valores (Tabela 8) da inclinação das linhas de amarração com relação aos sais estudados, uma possível comparação do efeito dos sais, com base no cátion de cada um sobre os dados de equilíbrio é relatada. Pode ser observado que cada sal induz a segregação de fase com maior ou menor facilidade. Dessa forma, analisando os SAB's formados por Álcool Isopropílico + Na_2SO_4 + Água e Álcool Isopropílico + MgSO_4 + Água nas temperaturas analisadas, (20, 30, 40 e 50)°C, observou-se uma ligeira diminuição da região bifásica para os sistemas formados com o Sulfato de Magnésio (Figura 7), verificando que o tipo de eletrólito de cada sistema exerce influência no processo de separação. Ambos os sistemas apresentam a seguinte ordem de indução de fases: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$. Esta mesma tendência é observada para todos os sistemas independente da temperatura. Os diagramas do sistema formado por Sulfato de Sódio apresentam maior região bifásica e maior inclinação das linhas de amarração quando comparado aos sistemas formados por Sulfato de Magnésio.

Uma possível explicação teórica a esse comportamento pode estar associado ao fato de os dois íons tem diferentes raios iônicos e, portanto, diferentes densidades de carga. O íon de menor raio e maior densidade de carga, que é o do Magnésio, será mais solúvel no sistema ternário, interagindo com o sistema em maior proporção para a formação de fases, resultando na maior quantidade de álcool e água à saturação dessesale na diminuição da região bifásica.

Ainda com relação ao tipo de sal que forma os sistemas, os pontos globais do sistema formado pelo Sulfato de Magnésio (Tabela 7) são maiores que do sistema com Sulfato de Sódio (Tabela 6), devido à posição das binodais nos diagramas de fases, conseqüentemente, as composições dos componentes nas fases desse sistema são maiores; sendo que esses valores tornam-se mais discrepantes entre as temperaturas de 20°C e de 50°C, quando compara a mesma temperatura.

Portanto, os sais sulfato de sódio e sulfato de magnésio, na dissociação, quando possuem mesmas concentrações em soluções, a força iônica do sulfato de magnésio será menor, já que a dissociação de 1 mol desse sal dá origem a 1 mol de Mg^{+2} à 2 mols de Na^{+} . Dessa forma, o sal com menor força iônica terá menos íons dissolvidos em solução, sendo que em relação às curvas de equilíbrio (Figura 7), o sulfato de magnésio estando menos dissolvido, necessitará de mais álcool e água para a formação de fases, resultando em curvas com menor região bifásica em relação às do Sulfato de Sódio.



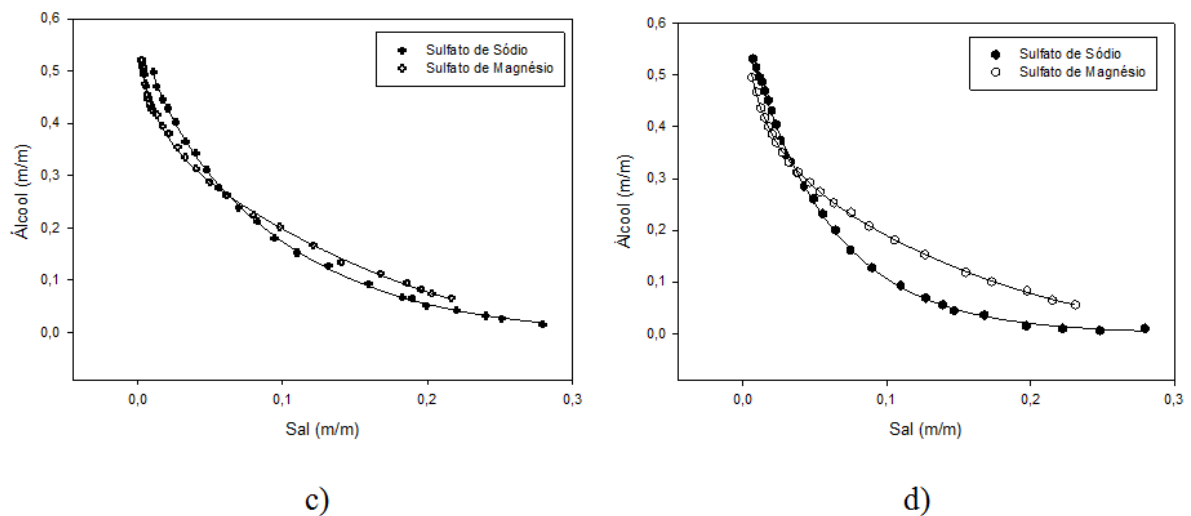


Figura 7: Diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio + água, nas temperaturas a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C e d) 50°C.

3.3 Partição dos Corantes e a Recuperação Teórica

Através das tabelas 6 e 7, verifica-se que as fases superiores para ambos os sistemas estudados, são constituídas por uma maior composição do álcool, caracterizando assim a fase orgânica. Dessa forma, a fase superior tornou-se um ambiente excelente na extração dos corantes orgânicos dessa pesquisa, caracterizados como de estruturas aromáticas e fechadas com presença de heteroátomos.

Nas Tabelas 9 a 11, são apresentados os valores dos comprimentos das linhas de amarração (CLA); dos coeficientes de partição (K_p) e os valores de recuperação teórica ($Y_{sup}\%$) para os corantes têxteis, Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC, na fase superior, para os sistemas aquosos formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + Água e Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + Água, nas temperaturas estudadas. Com o aumento do CLA, houve aumento do K_p para a fase superior para quase todos os sistemas. À medida que aumenta a composição de álcool e sal, a quantidade de álcool envolvido na separação dos corantes, Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC, também aumenta, resultando em um maior coeficiente de partição; porém, nas tabelas abaixo podem-se observar que alguns dados obtidos não confirmam essa predição de comportamento.

Observa-se que os valores de recuperação teórica são elevados para todos os sistemas avaliados. A eficiência de extração esteve intimamente ligada ao coeficiente de partição, pois a Razão do volume entre as fases superior e inferior, dados observados na Tabela 13, e a Tabela 12, observa-se os valores das densidades das fases, foi bem próximo à unidade, não

estabelecendo influência significativa para o valor de recuperação teórica; assim a tendência que o K_p aumentou, maior foi a recuperação teórica para os corantes nas fases superiores. Dessa forma, pode-se dizer que os sistemas estudados são adequados para a concentração dos corantes têxteis nas fases superiores, uma vez que os coeficientes de partição são bem maiores que a unidade.

Tabela 9: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Amarelo Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

LA	T (°C)	CLA	K_p	$Y_{SUP}(\%)$	CLA	K_p	$Y_{SUP}(\%)$
		Álcool + Sulfato de Sódio + Água			Álcool+Sulfato de Magnésio + Água		
1	20	23,00	35,21	97,29	32,00	15,02	95,12
2		32,00	14,21	93,17	43,00	24,21	96,92
3		40,00	42,64	97,27	52,00	41,28	98,21
1	30	25,46	17,83	94,16	27,12	49,52	98,04
2		35,49	74,60	98,78	37,17	215,04	99,60
3		43,24	680,00	99,84	44,63	373,00	99,74
1	40	27,21	30,05	97,87	29,77	17,66	95,49
2		37,04	45,14	97,90	39,08	17,88	94,95
3		45,11	84,70	98,97	46,84	100,09	99,03
1	50	32,00	20,35	97,87	27,00	25,60	96,97
2		40,00	103,06	98,96	36,00	121,00	99,34
3		47,00	1610,00	99,93	43,00	108,72	99,21

Tabela 10: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Azul Royal Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

LA	T (°C)	CLA	K _P	Y _{SUP} (%)	CLA	K _P	Y _{SUP} (%)
		Álcool + Sulfato de Sódio + Água			Álcool+Sulfato de Magnésio + Água		
1	20	23,00	19,88	90,59	32,00	24,11	96,90
2		32,00	331,00	99,67	43,00	28,06	97,33
3		40,00	639,00	99,75	52,00	327,00	99,77
1	30	25,46	35,71	96,99	27,12	185,00	99,47
2		35,49	176,25	99,48	37,17	88,20	99,04
3		43,24	994,00	99,89	44,63	208,00	99,54
1	40	27,21	17,36	96,38	29,77	142,00	99,42
2		37,04	270,25	99,64	39,08	28,47	96,77
3		45,11	226,40	99,61	46,84	78,83	98,77
1	50	32,00	15,15	94,53	27,00	43,46	98,19
2		40,00	75,71	98,59	36,00	54,20	98,54
3		47,00	298,33	99,62	43,00	588,33	99,85

Tabela 11: Coeficiente de Partição e Recuperação Teórica do corante Vermelho Dianix CC e CLA nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

LA	T (°C)	CLA	K _P	Y _{SUP} (%)	CLA	K _P	Y _{Sup} (%)
		Álcool + Sulfato de Sódio + Água			Álcool+Sulfato de Magnésio + Água		
1	20	23,00	50,29	98,04	32,00	71,05	98,92
2		32,00	58,56	98,25	43,00	74,50	98,97
3		40,00	79,95	98,53	52,00	71,05	98,37
1	30	25,46	17,32	93,99	27,12	101,07	99,03
2		35,49	60,14	98,50	37,17	31,24	97,33
3		43,24	203,66	99,55	44,63	39,88	97,65
1	40	27,21	102,57	99,37	29,77	222,80	99,63
2		37,04	38,55	97,55	39,08	97,31	99,03
3		45,11	93,00	99,07	46,84	28,47	96,69
1	50	32,00	30,28	97,19	27,00	140,10	99,43
2		40,00	67,72	98,43	36,00	128,82	99,38
3		47,00	311,75	99,64	43,00	101,14	99,15

Tabela 12: Massa específica (ρ) para os sistemas formados por Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio + Água, nas temperaturas de estudo

LA	T (°C)	Álcool + Sulfato de Sódio + Água		Álcool + Sulfato de Magnésio + Água	
		Fase Superior	Fase Inferior	Fase Superior	Fase Inferior
1	20	0,9719	1,1464	0,9226	1,2063
2		0,9495	1,1742	0,9052	1,2369
3		0,9317	1,1788	0,8909	1,2776
1	30	0,9543	1,1233	0,9293	1,0484
2		0,9354	1,1652	0,9140	1,2064
3		0,9148	1,1762	0,8989	1,2246
1	40	0,9302	1,1353	0,9240	1,1719
2		0,9173	1,1503	0,9036	1,2008
3		0,8995	1,1972	0,8904	1,2234
1	50	0,9381	1,0918	0,9381	1,1756
2		0,9345	1,1288	0,8962	1,1962
3		0,9243	1,1835	0,8859	1,2069

Tabela 13: Razão entre o volume das fases (R), superior e inferior, nas temperaturas de estudo para os sistemas aquosos bifásicos estudados

LA	T (°C)	Álcool + Sulfato de Sódio + Água	Álcool + Sulfato de Magnésio + Água
1	20	1,0183	1,2985
2		0,9598	1,2981
3		0,8375	1,3331
1	30	0,9043	1,0108
2		1,0901	1,1695
3		0,9451	1,0442
1	40	1,5331	1,1985
2		1,0348	1,0529
3		1,1439	1,0246
1	50	1,1413	1,2541
2		0,9248	1,2476
3		0,8801	1,1538

O efeito do comprimento da linha de amarração no coeficiente de partição dos corantes nos sistemas estudados também pode ser observado (Tabelas 9, 10 e 11). Com o aumento do CLA, uma maior partição dos três corantes para a fase superior para a maior parte dos sistemas estudados foi verificada. À medida que se aumenta a concentração de álcool e sal, o número de interações intermoleculares envolvidas entre o álcool e os corantes aumenta, resultando em um maior coeficiente de partição, ou seja, uma maior transferência dos corantes para a fase rica em álcool devido à interação entre essas moléculas e a fase orgânica.

De acordo com os dados da Tabela 9, para o Sulfato de Sódio, pode-se observar que nas temperaturas de estudo à medida que se aumenta o valor do CLA, o coeficiente de partição do corante Amarelo Dianix CC aumenta, exceto para a temperatura de 20°C, em que do 1º CLA para o 2º CLA, o coeficiente de partição diminuiu, sendo que o terceiro CLA, é o maior de todos. Para a temperatura de 50°C observa-se um elevado valor de partição no maior CLA em relação às outras temperaturas, tornando-se esse, um ponto estratégico para o processo de partição desse corante. Já para o sistema formado por Sulfato de Magnésio, na temperatura de 50°C, o maior coeficiente de partição ocorreu no 2º CLA, sendo a temperatura de 30°C que proporcionou coeficientes de partição com valores maiores que os observados para demais temperaturas.

Em relação à partição do corante Azul Royal Dianix CC (Tabela 10), para o Sulfato e Sódio, observa-se que na temperatura de 40°C, o coeficiente de partição do maior CLA obteve-se o menor valor; apresentando um maior valor de partição no maior CLA para a temperatura de 30°C. Para os sistemas formados pelo Sulfato de Magnésio, para as temperaturas de 30 e 40°C os coeficientes de partição para o Azul Royal Dianix do 1º CLA para o 2º CLA, decresce, e estabelece um maior valor no maior CLA da temperatura de 50°C. Para os coeficientes de partição do Vermelho Dianix CC, dados apresentados na Tabela 11, em que sendo o sal formador do sistema o Sulfato de Sódio a temperatura de 40°C do 1º CLA para o 2º CLA a uma redução do coeficiente de partição, tendo o valor aumentado no 3º CLA, porém, para essa temperatura a maior partição foi obtida no 1º CLA, ficando estabelecidos os maiores coeficientes de partição nos maiores CLA das temperaturas de 30 e 50°C. E para os sistemas Álcool + Sulfato de Magnésio + água todos os resultados obtidos foram quase que contrários ao comportamento predito, sendo que para as temperaturas de 30 a 50°C, os maiores coeficientes de partição do Vermelho Dianix CC foram observados no menor CLA, e para a temperatura de 20°C os valores foram quase que constantes com o aumento do CLA.

Para que se possa entender melhor o comportamento de partição de solutos em SAB, devem-se compreender as interações intermoleculares que ocorrem no processo de transferência entre as fases, para que se possa discutir o fator que rege a partição de cada um desses corantes na fase rica em álcool. A diferença de potencial eletrostático entre as fases coexistentes, efeito *salting-out*, e interações hidrofóbicas são fatores que afetam o particionamento das partículas alvo em SAB's. Pois, como as moléculas do corante são muito hidrofóbicas, maior será as interações hidrofóbicas entre essas e a fase orgânica, de modo que, o efeito salting-out favorece ainda mais essas interações, pois promove a transferência das moléculas de álcool para a fase oposta a do sal. Tornando assim uma fase completa hidrofílica e outra hidrofóbica, levando ao aumento da diferença de potencial eletrostático entre essas fases, determinando assim a preferência dos corantes para a fase hidrofóbica.

3.4 Parâmetros Termodinâmicos de Transferência da Partição dos Corantes Têxteis

O comportamento de partição dos solutos nos SAB's deve ser compreendido em termos das interações intermoleculares que ocorrem no processo de transferência. As interações álcool-sal e álcool-água são dependentes das concentrações de sal e do álcool, da hidratação do solvente orgânico usado e dos corantes. Além disso, as interações de cada componente do SAB com o soluto particionante também determinam o comportamento da transferência. Todas estas interações são expressas no parâmetro termodinâmico chamado de energia livre de Gibbs de transferência, ΔG_{tr} , relacionado ao coeficiente de partição pela relação clássica, $\Delta G_{tr} = -RT \ln K_p$ (Eq.(16)).

O parâmetro ΔG_{tr} pode ser definido como a variação da energia livre de Gibbs do sistema quando um mol do soluto particionado se transfere da fase inferior para a fase superior do sistema.

Através das Tabelas 14 a 16, observa-se a variação de ΔG_{tr} para os comprimentos das linhas de amarração (CLA) indicadas nas quatro temperaturas de estudo para os três corantes, Azul Royal, Amarelo e Vermelho Dianix CC, verificando que o processo de transferência para todos os tipos de solutos foi espontâneo, pois para esse estado de equilíbrio foi apresentado uma menor energia livre possível. Observa-se também que com o aumento do CLA, para os SAB's formados para os dois tipos de sais e nas temperaturas, o ΔG_{tr} é reduzido, ou seja, a partição dos corantes aumenta à medida que aumenta a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases, não sendo verificado esse comportamento para as temperaturas de 30 e 40°C, do sistema formado por sulfato de magnésio, para a

partição do Azul Royal Dianix CC e para as temperaturas de 40°C, sulfato de sódio, e 30, 40 e 50°C, do sistema formado por sulfato de magnésio, para a partição do Vermelho Dianix CC. O aumento das diferenças intensivas das fases torna o processo de transferência menos favorecido.

Tabela 14: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Amarelo Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

CLA	T (°C)	ΔG_{tr}°	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}	CLA	ΔG_{tr}°	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}
		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)
Álcool + Sulfato de Sódio + Água					Álcool + Sulfato de Magnésio + Água			
23,00	20	-8,68	151,76	547,29	32,00	-6,60	56,96	216,84
32,00		-6,47	164,76	584,11	43,00	-7,76	186,15	661,52
25,46	30	-7,26	47,56	180,86	27,12	-9,84	19,82	97,82
35,49		-10,87	51,30	205,08	44,63	-13,54	72,19	282,83
27,21	40	-8,86	-49,97	-131,28	29,77	-7,47	-14,96	-23,88
37,04		-9,92	-54,91	-143,67	46,84	-7,51	-34,48	-86,13
32,00	50	-8,09	-141,47	-412,74	27,00	-8,71	-47,58	-120,28
40,00		-12,45	-154,55	-439,72	43,00	-12,88	-134,56	-376,53

Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Azul Royal Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

CLA	T (°C)	ΔG_{tr}°	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}	CLA	ΔG_{tr}°	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}
		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)
Álcool + Sulfato de Sódio + Água					Álcool + Sulfato de Magnésio + Água			
23,00	20	-7,29	65,70	248,99	32,00	-7,75	64,42	246,23
32,00		-14,14	37,78	177,14	43,00	-8,13	203,27	721,12
25,46	30	-9,01	-29,96	-69,09	27,12	-13,16	64,29	255,50
35,49		-13,04	-32,87	-65,44	44,63	-11,29	67,81	260,93
27,21	40	-7,43	-119,51	-357,92	29,77	-12,90	64,17	246,14
37,04		-14,58	-99,02	-269,66	46,84	-8,72	-58,99	-160,55
32,00	50	-7,30	-203,52	-607,21	27,00	-10,13	64,06	229,61
40,00		-11,62	-161,08	-462,49	43,00	-10,73	-177,95	-517,48

Tabela 16: Parâmetros termodinâmicos de transferência do corante Vermelho Dianix CC nos sistemas de formação nas temperaturas de estudo

CLA	T (°C)	ΔG°_{tr}	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}	CLA	ΔG°_{tr}	ΔH_{tr}	ΔS_{tr}
		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)		(KJ/mol)	(KJ/mol)	(J/mol.K)
Álcool + Sulfato de Sódio + Água					Álcool + Sulfato de Magnésio + Água			
23,00	20	-9,55	-0,56	30,65	32,00	-10,39	66,55	262,48
32,00		-9,92	67,64	264,58	43,00	-10,51	4660,89	15935,21
25,46	30	-7,18	-13,67	-21,40	27,12	-11,63	35,23	154,58
35,49		-10,32	12,63	75,76	44,63	-8,67	4582,26	15144,13
27,21	40	-12,05	-25,95	-44,37	29,77	-14,07	5,90	63,80
37,04		-9,51	-38,87	-93,78	46,84	-11,92	4508,65	14435,82
32,00	50	-9,16	-37,47	-87,59	27,00	-13,28	-21,60	-25,77
40,00		-11,32	-87,19	-234,76	43,00	-13,05	4439,60	13778,91

Para os valores de entalpia de transferência, ΔH_{tr} , foram obtidos graficamente a partir dos dados dos coeficientes de partição dos corantes determinados nas diferentes temperaturas e tratados pela equação de Van 't Hoff.

As Figuras 11 a 13 apresentam o $1/T$ versus $\ln K_p$ para os corantes Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC nos SAB's formados por Álcool e Sulfato de Sódio/Sulfato de Magnésio para os CLA apresentados. O coeficiente angular associado a cada curva de ajusta é equivalente à razão $\frac{-\Delta H_{tr}}{R}$, uma vez que se tem assumido ser a variação de entalpia de transferência do soluto invariável com a variação da temperatura.

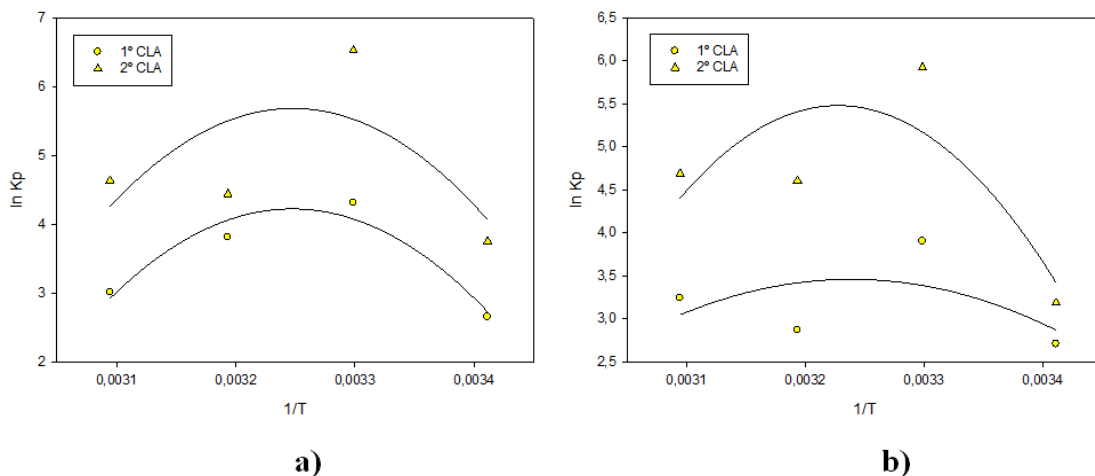


Figura 8: $1/T$ versus $\ln K_p$ para corante Amarelo Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA.

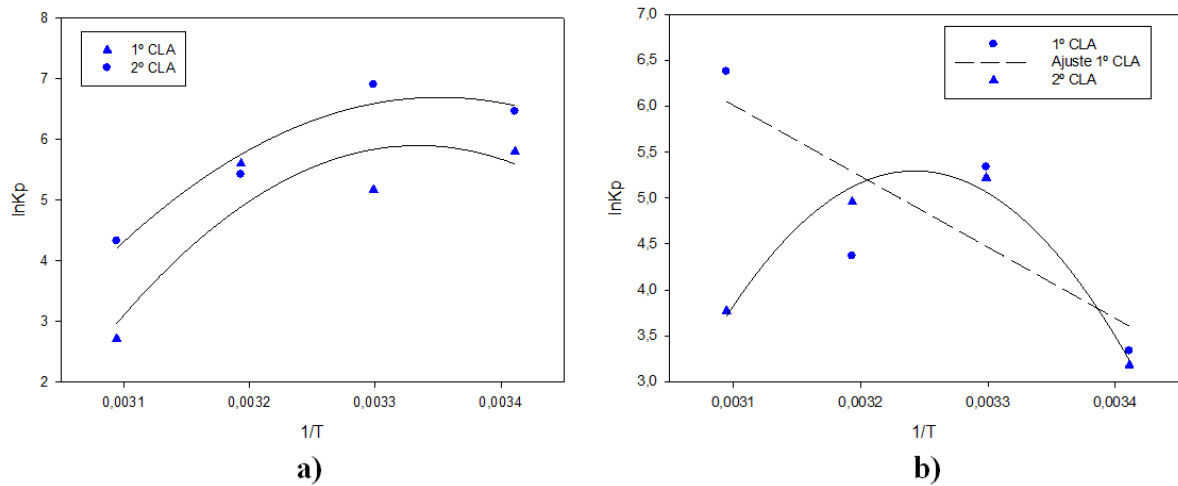


Figura 9: $1/T$ versus $\ln K$ parao corante Amarelo Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA.

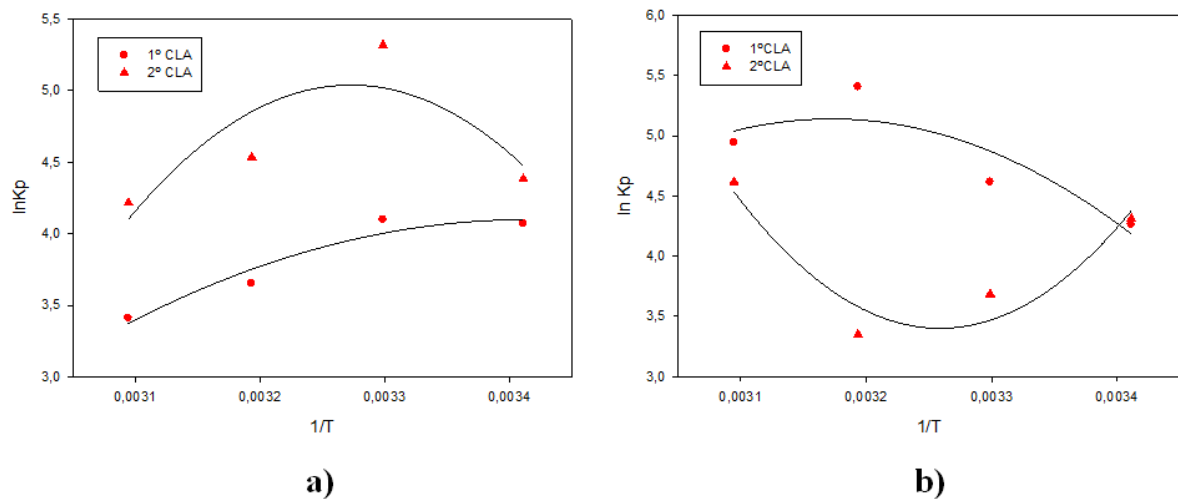


Figura 10: $1/T$ versus $\ln K$ parao corante Amarelo Dianix CC em SAB composto por a) Álcool e Sulfato de Sódio, b) Álcool e Sulfato de Magnésio, em diferentes valores de CLA.

A variação da entropia de transferência, ΔS_{tr} , foi calculada pela equação:

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr} - \Delta G_{tr}}{T}$$

As Tabelas de 14 a 16 apresentam os parâmetros termodinâmicos obtidos pela equação de Van't Hoff para os sistemas estudados.

De acordo com as Tabelas o processo é entalpicamente favorecido para os sistemas formados por Sulfato de Sódio, a excessão da temperatura 20°C e 30°C para o corante Amarelo Dianix CC; da temperatura de 20°C para o corante Azul Royal Dianix CC e nos 2º CLA das temperaturas 20 e 30°C do Vermelho Dianix CC. Pode ser observado ainda para a ΔH_{tr} nesses sistemas (Sulfato de Sódio), o aumento em módulo com o aumento do CLA, ou

seja, ocorre uma maior liberação de energia quando os sistemas são preparados a partir de composições globais mais altas. Esse comportamento de ΔH_{tr} indica que, à medida que aumenta a segregação dos componentes formadores do sistema, as interações que são formadas devido à transferência dos corantes (Amarelo, Azul Royal e Vermelho Dianix CC) para a fase superior é mais estável que aquelas que são rompidas. Porém, esse comportamento não foi verificado para a transferência do Azul Royal na temperatura de 40 e 50°C e para o Vermelho na temperatura de 30°C.

Ainda para os sistemas formados por Sulfato de Sódio, a entropia de transferência do Amarelo aumenta com o aumento do CLA, exceto nas temperaturas de 40°C e 50°C, que diminuem, justificando que nas temperaturas de 20 e 30°C maior foi o ganho entrópico associado à desorganização do sistema. Para a entropia de transferência do Azul Royal, Tabela 15, ocorre à diminuição em todas as temperaturas, sendo observado o contrário para o corante Vermelho Dianix CC, Tabela 16.

Para os sistemas formados por Sulfato de Magnésio nas temperaturas 20 e 30°C, o processo é entalpicamente desfavorável (endotérmico) e entropicamente favorável para a transferência do Amarelo Dianix CC (Tabela 14). Já nas temperaturas de 40 e 50°C, para o Amarelo Dianix CC, o processo entálpico e entrópico é exotérmico, caracterizando o processo como entalpicamente favorável. Na Tabela 15, em quase todas as temperaturas de estudo, o processo é entalpicamente desfavorável e entropicamente favorável, observando o mesmo comportamento com os dados da Tabela 16. Ainda foi observado que a entalpia e entropia, considerando também em módulo, para esse sal formador, aumentam com o aumento do CLA, ou seja, maior foi a liberação ou absorção de energia quando os sistemas foram preparados em composições globais mais elevadas, exceto para a temperatura de 40°C da Tabela 15.

A distribuição de solutos entre as fases dos SAB's pode ser compreendida em termos de distribuição/formação das interações intermoleculares que ocorrem ao longo do processo de transferência dos corantes estudados (BOAGLIO et al., 2006; SU e CHIANG, 2006). Portanto, a variação da entalpia associada ao processo de transferência dos corantes envolve principalmente quatro pares de termos de interação (Eq.(18)):

$$\Delta H_{tr} = \Delta H_{C-S} + \Delta H_{A-S} + \Delta H_{C-ALC} + \Delta H_{A-ALC} \quad (18)$$

em que $\Delta H_{i,j}$ representada a entalpia de interação entre os componentes i e j. Esses componentes são água (A), sal (S), álcool (ALC) e corante (C). No processo de transferência

dos corantes da fase inferior (rica em sal) para a fase superior (rica em álcool), interações são formadas entre corantes/álcool e água/sal. Assim, os termos ΔH_{A-S} e ΔH_{C-Alc} contribuem para a redução da entalpia total do sistema, nos casos em que estes promovem a liberação de energia. Os termos ΔH_{C-S} e ΔH_{A-Alc} representam interações que são perdidas no processo de transferência e, portanto, contribuem para o aumento de entalpia do sistema. Baseado nos resultados negativos de ΔH_{tr} , a seguinte relação entre os termos de interação podem ser obtidas:

$$|\Delta H_{A-Alc} + \Delta H_{C-S}| < |\Delta H_{C-Alc} + \Delta H_{A-S}| \quad (19)$$

A partir da relação acima pode-se analisar a influência do cátion sobre o fato entálpico de transferência dos corantes estudados nos SAB's do tipo álcool-sal.

Assim, analisando os valores de ΔH_{tr} negativos dos corantes para os sistemas formados por Sulfato de Sódio e Sulfato de Magnésio, mostra que a presença do cátion sódio em detrimento do cátion magnésio promove uma maior liberação de energia, isso por que, a interação A-S é mais forte para o primeiro sistema do que no segundo, e promove uma maior liberação de energia.

A ΔS_{tr} relaciona com aumento ou redução das possibilidades de distribuição dos componentes presentes no sistema que ocorre devido à transferência de moléculas dos corantes Dianix CC da fase inferior para a fase superior. Através das Tabelas 14 a 16, observamos que para ambos os sistemas (sulfato de sódio/sulfato de magnésio), nas temperaturas de 20 e 30°C para o Amarelo Dianix CC ocorre um aumento de entropia ($\Delta S_{tr} > 0$), para o Azul Royal Dianix no sistema constituído por Sulfato de Sódio pode-se afirmar que é quase por completo entropicamente desfavorável e favorável para o sistema formado por Sulfato de Magnésio, sendo este mesmo comportamento observado para o Vermelho Dianix CC. Desse modo, é razoável considerar que o valor do ΔS_{tr} medido está relacionado ao processo de transferência de todas as espécies químicas presentes no sistema que são afetadas pela passagem do soluto da fase inferior para a fase superior, conforme é mostrado através da Equação 20:

$$\Delta S_{tr} = \Delta S_C + \Delta S_{esp. quím} \quad (20)$$

onde ΔS_C é a variação da entropia devido às moléculas dos corantes e $\Delta S_{esp. quím}$ é a variação da entropia devido às espécies químicas que se deslocam de uma fase para a outra.

Da Equação 16 temos que o primeiro termo, da esquerda para a direita, tem uma contribuição negativa, uma vez que o corante está saindo de uma região com maior densidade numérica e indo para uma região de menor densidade numérica. Já o outro termo tem uma contribuição positiva para a variação da entropia de transferência, pois tais espécies químicas (moléculas de água ou íons), que tem as interações quebradas devido à chegada do soluto, irão migrar para uma região de maior densidade numérica, aumentando assim a entropia configuracional do sistema.

Conclui-se que para o processo de transferência dos corantes para a fase superior dos SAB's, em relação à temperatura, para o Amarelo Dianix CC, o fator entálpico favorece as temperaturas de 40 e 50°C e o fator entrópico para as temperaturas de 20 e 30°C. Para o Azul RoyalDianix CC, nos sistemas formados por Sulfato de Sódio, o fator entálpico favorece as temperaturas de 30 a 50°C, e o fator entrópico somente a temperatura de 20°C; e nos sistemas formados por Sulfato de Magnésio, o fator entálpico favorece apenas os 2º CLA das temperaturas de 40 e 50°C e o fator entrópico é favorecido nas temperaturas de 20, 30°C e para os 1º CLA das temperaturas de 40 e 50°C. Para o Vermelho Dianix CC, nos sistemas constituídos por Sulfato de Sódio, o fator entálpico favorece os 1º CLA das temperaturas de 20 e 30°C e as temperaturas de 40 e 50°C, sendo entropicamente favorável apenas para a temperatura de 20°C e o 2º CLA da de 30°C. E para os sistemas formados pelo eletrólito Sulfato de Magnésio, foi quase por completo entropicamente favorável.

CONCLUSÃO

As curvas binodais apresentaram uma relação entre a segregação de fases e os componentes dos sistemas, sendo que a tendência em induzir a formação de fases seguiu na seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$.

Em relação à temperatura as binodais não obtiveram diferenças significativas entre si, à temperatura não influenciou, baseada na análise estatística, o comportamento das binodais.

Pode-se constatar que o aumento da concentração de álcool e sal ocasionou um aumento do comprimento e da inclinação da linha de amarração, podendo-se concluir que ocorreu transferência das moléculas de água da fase superior para a fase inferior.

Os sistemas aquosos bifásicos formados por álcool-sal dessa pesquisa foram aplicados com sucesso para o particionamento das moléculas de corantes têxteis em interesse.

As moléculas de interesse particionadas migraram-se para a fase superior ($K > 1,0$). E por meio do cálculo de índice de recuperação teórica, observou-se a ótima eficiência de extração das partículas-alvo. Observando que para o sistema Álcool Isopropílico + Sulfato de Sódio + água o ponto global com maior recuperação do corante Amarelo Dianix CC foi a que apresentou maior comprimento da linha de amarração (CLA) e na maior temperatura de estudo, para o Azul Royal Dianix, o ponto global de maior recuperação foi o que apresentou maior CLA na temperatura de 30°C. Para o Vermelho Dianix CC esse ponto ficou estabelecido no maior CLA da temperatura de 50°C. Já para o sistema Álcool Isopropílico + Sulfato de Magnésio + água esse ponto caracterizou-se para o corante Amarelo Dianix CC no maior CLA e na temperatura de 30°C, para o Azul Royal esse ponto ficou definido no maior CLA da temperatura de 50°C e para o corante Vermelho Dianix CC no menor CLA da temperatura de 40°C.

A variação da energia livre de Gibbs para o processo de transferência de todos os tipos de corantes foi espontâneo.

Os sistemas formados pelo sal Sulfato de Sódio, o processo de transferência dos corantes foi quase totalmente dirigido entalpicamente e para os sistemas formados por Sulfato de Magnésio melhor dirigido entropicamente.

A pesquisa mostra que os SAB's formados por álcool-sais são promissores para executar separações seletivas e recuperar corantes têxteis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Disponível em: <www.abit.org.br>. Acessado em 01 de junho de 2015.
- ABIQUIM, Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos: Usos de Corantes, Pigmentos e Branqueadores Ópticos**. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acessado em 4 de junho de 2015.
- AGUEDACH, A., BROSILLON, S., MORVAN, J., LHADI, E. K., **Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide**, Applied Catalysis B: Environmental, v.57, p. 55–62, 2005.
- AKAMA, Y., TONG, A., ITO, M., TANKA, S., **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system**, Talanta, v. 48, p. 1133-137, 1999.
- ALBERTSSON, P. A, **Partition of Cell Particles and Macromolecules**, 2nd edition, Wiley- Interscience, New York, 346pp.1986.
- ALBERTSSON, P. A., **Chromatography and Partiton of cells and cell fragments**, Nature, v. 177, p. 771-774, 1956.
- ALBERTSSON, P. A., **Partition of proteins in liquid polymer–polymer two-phase systems**, Nature (Lond.), v.182, p. 709–711, 1958.
- ALBERTSSON, P. A, NYNS, E. J., **Counter-current distribution of proteins in aqueous polymer phase systems**, Nature (Lond.), v. 184, p. 1465–1468, 1959.
- ALBERTSSON, P. A. J., G.; TJERNELD, F., **Aqueous two-phase separations**. In: ASENJO, J. A. (Ed.). Separation Processes in Biotechnology cap., p.287-327. New York: Marcell Dekker, 1990.
- ALVARENGA, J. M., FIDELES, R. A., SILVA, M. V., MURARI, G. F., TAYLOR, J. G., LEMOS, L. R., RODRIGUES, G. D., MAGESTE, A. B., **Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilibria, v. 391, p. 1-8, 2015.
- ALVES, A.C. M., **Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado**. Dissertação de Mestrado, UFA, Maceió, AL, 2007.

ALVES, A. M., **Modulo de Processos de Separação com Membranas, Parte 1: Introdução aos processos de Separação com Membranas; Ultrafiltração e Osmose Inversa; Disciplina de Processos de Separação II**; Instituto Superior Técnico; Secção de Folhas, 2010/2011.

AHMAD, R., KUMAR, R., **Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green onto Treated Ginger Waste**, Journal Environmental Management, v. 91, p. 1032-1038, 2010.

ALPENDURADA, M. F., **Avaliação da eficiência das ETAR'S na remoção de corantes azosulfonados usados na indústria têxtil: um caso real**, 6º Congresso da Água. Associação Portuguesa de Recursos Hídricos, 2002.

ARAÚJO, M. E. M., **Corantes Naturais para Têxteis – da antiguidade aos tempos modernos**. Dissertação de Mestrado-Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências- Universidade de Lisboa, p. 21, 2005.

BANIK, R. M., SANTHIAGU, A., KANARI, B., SABARINATH, C., UPADHYAY, S. N., **Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems**, World Journal Microbiology Biotechnology, v.19, p. 337-348, 2003.

BELTRAME, L. T.C., **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação Mestrado em Engenharia Química - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 157f. 2000

BELTRAME, L. T. C., **Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Texteis**. Tese de doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

BOAGLIO, A., BASSANI, G., PICO, G., NERLI, B., **Features of the milk whey protein partitioning in polyethyleneglycol-sodium citrate aqueous two-phase systems with the goal of isolating human alpha-1 antitrypsin expressed in bovine milk**, Journal Chromatography B, v. 837 p. 18–23, 2006.

BONANCÊA, C. E., **Estudo espectroscópico de processo de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2010.

BRANDÃO, P. C., **Avaliação do uso do bagaço-de-cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG. 2006.

BULGARIU, L., BULGARIU, D., **Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol-inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species**, Journal Chromatography A, v.1196, p. 117–124, 2008.

CAMPOS, A. C., PAULA, N. M., **A Indústria Têxtil Brasileira em um Contexto de Transformações Mundiais**, Revista Econômica do Nordeste, Fortaleza, v.37, nº4, p.593, 2006.

CARVALHO, C. P., **Estudo de Equilíbrio de Fases para Sistemas Aquosos Bifásicos Compostos por Polietileno Glicol, Sais e Água**. Dissertação de Mestrado, Departamento de

Tecnologia de Alimentos, UFV, Viçosa, 2004.

CARVALHO, C. P., COIMBRA, J. S. R., COSTA, I. A. F., MINIM, L. H., MAFFIA, M. C. **Equilibrium Data for PEG 4000 + Salt + Water Systems from (278.15 to 318.15)**. Journal Chemical Engineering Data ;v. 52, p. 351-356, 2007.

CATANHO, M., MALPASS, G. R. P., MOTHEO, A. J., **Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis**, Química Nova, São Paulo, v. 29, n. 5, 2006.

CERVELIN, P. C., **Avaliação da Remoção do Corante Comercial Reativo Azul 5g Utilizando Macrófita *Salvinia Sp.*** Dissertação Mestrado. Universidade do Oeste do Paraná - UNIOESTE. Toledo-PR, p. 1-106, 2010.

CHAIWUT, P., RAWDKUEN, S., BENJAKUL, S., **Extraction of protease from *Calotropisprocera latex* by polyethylene glycol-salts biphasic system**, Process Biochemistry, v. 45, p. 1148-55, 2010.

CHEN, A. H., CHEN, S. M., **Biosorption of azo dyes from aqueous solution by glutaraldehyde-crosslinked chitosans**, Journal Hazardous Materials, v.172, p.1111– 1121, 2009.

CHEN, Y., DENG, Y., MENG, Y., ZHANG, S., **Partitioning Equilibria and Thermodynamics of Gallium, Indium, and Thallium in Aqueous Two-Phase Systems**. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 60, p. 1464-1468, 2015.

DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. C. A., **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso**. Química Nova, v.28, n.3, p. 433 – 437, 2005.

DIAS, R., **Gestão Ambiental: Responsabilidade social e sustentabilidade**. São Paulo: Editora Atlas, 196p, 2007.

DORFNER, K., **Ion Exchangers**. Berlin: Walter de Gruyter, p. 1495, 1991.

FENG, Z., LI, J. Q., SUN, X., SUN, L., CHEN, J., **Liquid-Liquid equilibria of aqueous systems containing alcohol and ammonium sulfate**, Fluid Phase Equilibria, v. 317, p. 1-8, 2012.

FERREIRA, A. M., COUTINHO, J. A. P., FERNANDES, A. M., FREIRE, M. G., **Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems**. Separation and Purification Technology, v. 128, p. 58–66, 2014.

FERREIRA, C. P. S., **Extração em meio aquoso e concentração por processos de membranas de fibras solúveis a partir do bagaço de uva branca**, Dissertação de mestrado. Engenharia Química, Lisboa, 2013.

FERREIRA, L.A., TEIXEIRA, J.A., MIKHEEVA, L.M., CHAIT, A., ZASLAVSKY, B.Y., **Effect of salt additives on partition of nonionic solutes in aqueous PEG_sodium sulfate two-phase system**. Journal of Chromatography A, v. 1218, p. 5031-5039, 2011.

FOGLIATTI, M. C., CAMPOS, V. B. G., FERRO, M. A. C., SINAY, L., CRUZ, I., **Sistema de Gestão Ambiental para Empresas**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 150p, 2011.

FORSS, J., WELANDER, U., **Biodegradation of azo and anthraquinone dyes in continuous systems**, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.65, p. 227–237, 2011.

FRANCO, T., ANDREWS, B. A., HODGSON, C., ASENJO, J. A., **Affinity Separation of Proteins in Aqueous 2-Phase Systems**, 5th European Congress on Biotechnology, Proceedings, v. 1 and 2, p. 770-773, 1990.

GAMBOA, C. M., **Proposta de indicadores de desempenho ambiental aplicados à indústria têxtil de fibras sintéticas**, Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2005.

GUARANTINI, C. C. I, ZANONI, M. V. B., **Corantes Têxteis**, *Revista Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUO, W., MA, J., WANG, Y., HAN, J., LI, Y., SONG, S., **Liquid-Liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of hydrophilic alcohols (etanol/2-propanol/1-propanol) and $MgSO_4/ZnSO_4$ at (303.15K and 303.15) K and correlation**, *Thermochimica Acta*, v. 546, p. 8-15, 2012.

HAGHTALAB, A., MOKHTARANI, B., MAURER, G., **Experimental results and thermodynamic modeling of the partitioning of lysozyme, bovine serum albumin, and amylase in aqueous two-phase systems of PEG and K_2HPO_4 or Na_2SO_4** , *Journal Chemical Engineering Data*, v.48, p. 1170-1177, 2003.

HAN, J., PAN, R., XIE, X., WANG, Y., YAN, Y., YIN, G., GUAN, W., **Liquid-Liquid Equilibria of Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate + Sodium and Ammonium Citrate Aqueous Two-Phase Systems at (298.15, 308.15, and 323.15) K**. *Journal Chemical Engineering*, v. 55, p. 3749-3754, 2010.

HAO, O. J., KIM, H., CHIANG, P. C., **Decolorization of wastewater**. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 30, n.4, p.449-505, 2000.

HASHEMI, M., SALABAT, A., **Temperature Effect on the Liquid-Liquid Equilibria for Some Aliphatic Alcohols + Water + K_2CO_3 Systems**, *Journal Chemical Engineering*, v. 51, p. 1194-1197, 2006.

HATTI-KAUL, R., **Aqueous two-phase systems: A general overview**. *Molecular Biotechnology*, v. 19, p. 269-277, 2001.

HIESTER, N.K., VERMEULEN, T., KLEIN, G., **Adsorption and ion Exchange**. In *Chemical Engineer's Handbook*, ed. Perry, J.H. 4 ed. New York: Mcgraw Hill. Section 16, p.1- 40, 1963.

- HU, M., ZHAI, Q., LIU, Z., XIA, S., **Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibrium of the Ternary System Ethanol + Cesium Sulfate + Water at (10, 30, and 50) °C**, Journal Chemical and Engineering Data, v.48, n.6, p.1561-1564, 2003.
- IVETIC, D. Z., SCIBAN, M. B., VASIC, V. M., KUKIC, D. V., PRODANOVIC, J. M., ANTOV, M.G, **Evaluation of possibility of textile dye removal from wastewater by aqueous two-phase extraction**, Desalination and Water Treatment, v. 51, p.1603–1608, 2013.
- JAYAPAL, M., REGUPATHI, I., MURUGESAN, T., **Liquid-Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 2000 + Potassium Citrate + Water at (25, 35, and 45) °C**, Journal Chemical Engineering Data, v.52, p. 56-59, 2007.
- JIN, X.C., LIU, G.Q., XU, Z.H., TAO, W.Y., **Decolourisation of a Dye Industry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6**, Applied Microbiology and Biotechnology, Berlin, v. 74, p. 239-243, 2007.
- JOHANSSON, H-O., ISHII, M., MINAGUTI, M., FEITOSA, E., PENNA, T. C. V., **Separation and partitioning of Green Fluorescent Protein from *Escherichia coli* homogenate in poly(ethylene glycol)/sodium-poly(acrylate) aqueous two-phase systems**, Separation and Purification Technology, v.62, n.1, p.166-174, 2008.
- KABIRI-BADR, M., CABEZAS Jr.H., **A thermodynamic model for the phase behavior of salt-polymerqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilibria, v.115, p.39-58, 1996.
- KARCHER, S., KORNMULLER, A., JEKEL, M., **Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters**, Water Research, v.36, p.4717–4724, 2002.
- KASIRI, M.H., SAFAPOUR, S., **Natural dyes and antimicrobials for green treatment of textiles**, Environmental Chemistry Letters, v. 12, p. 1-13, 2014.
- KHUNTIA, M. K., SWAIN, J. R., **Salt Effect On Liquid Liquid Equilibrium For Ternary System Water +1-Propanol +Ethyl Acetate**, Requerimento do grau de Bacharel em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Instituto Nacional de Tecnologia Rourkela, Orissa, 2007.
- KLUG, T. V., **Resinas de Troca Iônica Aplicada na Clarificação de Xarope para Refrigerantes: uma Revisão**, Monografia de Engenharia de Alimentos. UFRS, Porto Alegre, 2011.
- KUNZ, A., PERALTA-ZAMORA, P., MORAES, S. G., DURÁN, N., **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**, Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78 – 82, 2002.
- LI, Y.J, CAO, X. J., **Prediction of phase diagrams for new pH-thermo sensitive recycling aqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilibria. v. 298 p.206–211, 2010.
- LIKLEMA, J., **Simple Hofmeister series**, Chemical Physics Letters, v. 467, p.217–222, 2009.
- LIMA, A.S., ALEGRE, R.M., MEIRELLES, A.J.A., **Partitioning of pectinolytic enzymes in polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two phase systems**, Carbohydrate Polymers, v. 50, p. 63 – 68, 2002.

- LIU, Y., WU, Z., DAI, J., **Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous micellar two-phase system composed of surfactant and polymer**, *Fluid Phase Equilibria*, v. 320, p.60-64, 2012.
- LONG, C., MAI, Z., YANG, X., ZHU, B., XU, X., HUANG, X., ZOU, X., **A new liquid-liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performance liquid chromatography**, *Food Chemistry*; v. 126, p. 1324-1329, 2011.
- MAITI, K., MILTRA, D., GUHA, S., MOULIK, S. P., **Salt effect on self-aggregation of sodium dodecylsulfate (SDS) and tetradecyltrimethylammonium bromide (TTAB): Physicochemical correlation and assessment in the light of Hofmeister (lyotropic) effect**, *Journal of Molecular Liquids*, v. 146, p.44-51, 2009.
- MARELLA, M. S. F., SILVA, M. G. C., **Processo De Remoção De Cádmi Em Zeólita**, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005.
- MATTAR, M. S., COSTA, B. H., BELISÁRIO, M., **Bioadsorbents Utilization in Dyes Removal from Textile Industry Effluents**, *Revista Analytica*, p.2-7, 2008.
- MAGESTE, A. B., LEMOS, L. R., SILVA, M. C. H., FERREIRA, G. M. D., 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**, *Journal Chromatography A*, v.1216, p. 7623-7629, 2009.
- McCABE, W. L., SMITH, J., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5ª ed., New York: McGraw-Hill, Inc, 1993.
- MALPIEDI, L.P., ROMANINI, D., PICÓ, G.A., NERLI, B.B., **Purification of trypsinogen from bovine pancreas by combining aqueous two-phase partitioning and precipitation with charged flexible chain polymers**, *Separation Purification Technology*, v. 65, p. 40-45, 2009.
- MARTINS, C. R., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B., **Solubilidade das substâncias orgânicas**, *Química Nova*, v.36, n.8, São Paulo, 2013.
- MCMURRY, J., **Química orgânica**. vol. 1. 4ª Ed.; p.501-505, Ed. LTC. Rio de Janeiro 2005.
- MARTINS, J. P., OLIVEIRA, F. C., COIMBRA, J. S. R., SILVA, L. H. M., 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**, *Journal Chemical Engineering Data*, v. 53, p. 2441-2443. 2008.
- MARTINS, J. P., SILVA, M. C. H., SILVA, L. H. M., SENRA, T. D. A., FERREIRA, G. M. D., COIMBRA, J. S. R., MINIM, L. A., **Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures**, *Journal Chemical Engineering Data*, v. 54, p. 2891-2894, 2009.
- MELO, M. O. B. C., **Inovações tecnológicas na cadeia produtiva têxtil: análise e estudo de caso em indústria no nordeste do Brasil**, *Revista Científica Eletrônica de Engenharia de Produção*, v.7, nº 2, p.99-117, 2007.

- MELO, A. R., **Uso integrado e eficiente da água nas indústrias têxteis catarinenses**. Tese. Florianópolis: Departamento de Química de Universidade Federal de Santa Catarina; 2008.
- MERCHUK, J. C., ANDREWS, B. A., ASENJO, J. A., **Aqueous two-phase systems for protein separation. Studies on phase inversion**, *Journal Chromatography B*, v.711, p.285-293, 1998.
- MURUGESAN, T., PERUMALSAMY, M., **Liquid-liquid equilibria of poly- (ethylene glycol) 2000 + sodium citrate + water at (25, 30, 35, 40, and 45) C**. *Journal Chemical Engineering Data*, v.50, p. 1392-1395, 2005.
- OGUGBUE, C.J., SAWIDIS, T., **Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonashydrophila* Isolated from Industrial Effluent**, *Biotechnology Research International*, DOI 10.4061/2011/967925, 2011.
- OOI, C. W., TEY, B. T., HII, S. L., KAMAL, S. M. M., LAN, J. C. W., ARIFF, A, LING, T. C., **Purification of lipase derived from *Burkholderiapseudomallei* with alcohol/salt-based aqueous two-phase systems**, *Process Biochemistry*, v. 44, p.1083–1087, 2009.
- OSHIMA, T., SUETSUGU, A., BABA, B., **Extraction and separation of a lysine-rich protein by formation of supramolecule between crown ether and protein in aqueous two-phase system**, *AnalyticaChimicaActa*, v. 674, p. 211-219, 2010.
- PANDEY, A., SINGH, P., IYENGAR, I., **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes**, *Internacional Biodeterioration & Biodegradation*, v. 59, p. 73-84, 2007.
- PASCHOAL, F. M., TREMILIOSI-FILHO, G., **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante Índigo Blue a partir de efluentes industriais**, *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.
- PEDERSEN, B. S., RASMUSSEN, K. E., HALVORSEN, T. G., **Liquid-liquid extraction procedures for sample enrichment in capillary zone electrophoresis**, *Journal of Chromatography A*; v. 902, p. 91-105, 2000.
- PESSOA Jr. A., KILIKIAN, B. V., **Purificação de produtos biotecnológicos**. Sao Paulo: Ed. ManoleLtda, 2005.
- PORTSCH, A., **The phase behaviour, flow behaviour, and Interfacial properties of protein polysaccharide Aqueous two-phase systems With sugar**, The University of Birmingham, 2011.
- REGUPATHI, I., SHREELA, M., GOVINDARAJAN, R., AMARESH, S. P., MURUGESAN, T., **Liquid-Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 6000 + Triammonium Citrate + Water Systems at Different Temperatures**, *Journal Chemical Engineering Data*, v.54, p. 1094–1097, 2009.
- REIS, I. A.O., SANTOS, S. B., SANTOS, L.A., OLIVEIRA, N., FREIRE, M.G., PEREIRA, J. F. B., VENTURA, S. P. M., COUTINHO, J. A. P., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S., **Increased significance of food wastes: Selective recovery of added-value compounds**, *Food Chemistry*, v. 135, p. 2453-2461, 2012.

REIS, I. A. O., SANTOS, S. B., PEREIRA, F. D. S., SOBRAL, C. R. S., FREIRE, M. G., FREITAS, L. S., SOARES, C. M. F., LIMA, A. S., **Extraction and Recovery of Rutin from Acerola Waste using Alcohol-Salt-Based Aqueous Two-Phase Systems**, Separation Science and Technology, vol. 49; p. 656–663; 2014.

ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**, Bioresource Technology, v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA, M.S., **Gestão de Tecnologias Limpas**, Braz Cubas, editora Universidade Diferente, p. 1-91, 2012.

RODRIGUES, G. D., SILVA, M. D. H., SILVA, L. H. M., PAGGIOLLI, F. J., MINIM, L.A., COIMBRA, J. S. R., **Liquid- liquid extraction of metal íons without use of organic solvent**, Separation and Purificaty Technology, v.62, p. 687-693, 2008.

RODRIGUES, H. D. P., **Potencial biossortivo e biodegradativo da “Saccharomyces cerevisiae” imobilizada em alginato de cálcio e em células livres na remoção de corantes 82 têxteis de efuentes**, 79f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.

RODRIGUES, M.V. N., **Otimização da produção do xarope de açúcar invertido através do uso de resinas de troca-iônica**, 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ROSA, P. A. J., FERREIRA, I. F., AZEVEDO, A. M., AIRES-BARROS, M. R., **Aqueous two-phase systems: A viable platform in the manufacturing of biopharmaceuticals**, Journal of Chromatography A, v.1217, p. 2296-2305, 2010.

SÁ, M. M. A. M., **Aplicação de β -Ciclodextrinas no Tingimento de Materiais Têxteis**, Dissertação de Mestrado-Escola de Engenharia da Universidade do Minho, p.11, 12, 2008.

SANDHYA, S., **Biodegradation of azo dyes under anaerobic condition: role of azoreductase, Biodegradation of azo dyes**. The handbook of Environmental Chemistry, v.9, p. 39-57, Nicosia, 2010.

SANTESOON, S., RAMIREZ, I. B. R., VIBERG, P., JERGIL, B., NILSSON, S., **Affinity two-phase partitioning in acoustically levitated drops**, Analytical Chemistry; v. 76, p. 303-308, 2004.

SANTOS, I. J. B., CARVALHO, R. M. M., SILVA, M. C. H., SILVA, L. H. M., **Phase Diagram, Densities, and the Refractive Index of New Aqueous Two-Phase System Formed by PEO1500 + Thiosulfate + H₂O at Different Temperatures**, Journal Chemical Engineering Data, 57, p. 274–279. 2012.

SARATALE, R.G., SARATALE, G.D., CHANG, J.S., GOVINDWAR, S.P., **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review**, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

SARUBBO, L. A., **Caracterização de um novo sistema bifásico aquoso e aplicação em extração de proteínas com coluna de discos perfurados rotativos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química)– Universidade de Campinas/UNICAMP, Campinas, 174 p., 2000.

SAUER, T., **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. Dissertação. Florianópolis: Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina; 2002.

SEBRAE. Portal Sebrae. Disponível em: <<http://portal.rn.sebrae.com.br/pagina.php?id=82>>. Acessado em 05 de junho de 2014.

SEIFFERT, M. E. B., **ISO 14001: Sistemas de gestão ambiental**. São Paulo: Atlas, 2005.

SHARMA, S., SAXENA, R., GAUR, G., **Study of Removal Techniques for Azo Dyes by Biosorption: A Review**, IOSR Journal of Applied Chemistry, e-ISSN: 2278-5736, v. 7, p.6-21, 2014.

SILVA, L.H.M, LOH, W., **Calorimetric investigation of the formation o aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran)**, Journal Physical Chemical. B, v.104, p. 10069-10073, 2000.

SILVA, L.H. M., LOH, W., **Sistemas Aquosos Bifasicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas**, Química Nova, v. 29, p. 1345- 1351, 2006.

SILVA, M. C. H., SILVA, L. H. M., JÚNIOR, J. A., GUIMARÃES, R. O, MARTINS, J. P, **Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na₂SO₄, LiSO₄, or MgSO₄**, Journal Chemical Engineering. Data, v.51, p. 2260-2264, 2006.

SILVA, L. H. M., SILVA, M. C. H., FRANCISCO, K.R., CARDOSO, M. V. C., MINIM, L. A., COIMBRA, J. S. R., **PEO-[M(CN)5NO]x- (M=Fe, Mn or Cr) Interraction as driving force in the partitioning of the pentacyanonitrosylmetallate anion in ATPS: The strong effect of the central atom**, Journal Physical Chemical. B. v.112, p. 11669-11678, 2008.

SILVA, M. C. H., SILVA, L. H. M., PAGGIOLI, F. J., **A Novel Micellar Medium Using Triblock Copolymer for Cobalt Determination**, Analytical Sciences, v. 21, n. 8, p. 933-937, 2005.

SILVA, M. E., FRANCO, T. T., **Liquid-liquid extraction of biomolecules in downstream processing– a review paper**, Brazilian Journal Chemical. Engineering, v. 17, p.1-17, 2000.

SILVÉRIO, S. C., RODRÍGUEZ, O., TAVARES, A. P. M., TEIXEIRA, J. A., MACEDO, E. A., **Laccase recovery with aqueous two-phase systems: Enzyme partitioning and stability**, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 87, n. 0, p. 37-43, 2013.

SOUZA, M. C. M., **A produção de têxteis de algodão orgânico e o sistema agroindustrial convencional**, Agricultura em São Paulo, São Paulo, v. 47, n. 2, p.83-104, 2000.

SOUZA, C. L., ZAMORA, P. P., **Degradação redutiva de azo-corantes utilizando-se Ferro metálico**, Engenharia Sanitária Ambiental. Vol.11; p. 16-20, Nº 1- jan/mar 2006.

SUN, H., Qi, D., XU, J., JUAN, S., ZHE, C., **Fractionation of polysaccharides from rapeseed by ultrafiltration: Effect of molecular pore size and operation conditions on the membrane performance**, Separation and Purification Technology, v.80, p.670–676, 2011.

SU, C.K., CHIANG, B.H., **Partitioning and purification of lysozyme from chicken egg white using aqueous two-phase system**, Process Biochemistry, v. 41, p.257– 263, 2006.

TABOADA, M. E., **Liquid–liquid and solid–liquid equilibrium of the 1-propanol + lithium sulfate + water system at 25, 35 and 45 °C**, Fluid Phase Equilibria, v.204; p. 155-165, 2003.

TOSATO JR, J. C., HALASZM. R. T., **Tratamento de Efluentes Têxteis Utilizando Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados**, 3rd International Workshop “leaner Production Initiatives And hallenges For A Sustainable World” São Paulo – Brazil – May 18th-20th, 2011.

TIANWEL, T., QING, H., QIANG, L., **Purification of glycyrrhizin from Glycyrrhiza Uralensis Fisch with ethanol/phosphate aqueous two phase system**, Biotechnology Lett; v. 24: p.1417–20, 2002.

TWARDOKUS, R. G., **Reuso de Água no Processo de Tingimento da Indústria Têxtil**, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

VENTURA, S.P.M., BARROS, R. L.F., BARBOSA, J.M. P., SOARES, C.M. F., LIMA, A. S., COUTINHO, J.A. P., **Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems**, Green Chemistry, v. 14, p. 734-740, 2012.

XIE, X.Q., YAN, Y.S., HAN, J., WANG, Y., YIN, G.W., GUAN, W.S., **Liquid liquid equilibrium of aqueous two-phase systems of PPG400 and biodegradable salts at temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K**, Journal Chemical Engineering Data, v. 55, p. 2857–2861, 2010.

WANG, Y., YAN, Y.S., HU, S.P., HAN, J., XU, X.H., **Phase diagrams of ammonium sulfate ethanol/1-propanol/2-propanol water aqueous two-phase systems at 298.15 K and correlation**, Journal Chemical Engineering Data. v. 55 p. 876–881, 2010.

WANG, Y., LIU, Y., HAN, J., HU, S., **Application of Water-Miscible Alcohol-Based Aqueous Two-Phase Systems for Extraction of Dyes**, Separation Science and Technology, vol. 46, p.1283–1288, 2011.

WANG, Y., HAN, J., LIU, J., HU, Y., SHENG, S.W. Y., **Liquid-Liquid equilibrium phase behavior of imidazolium-based ionic liquid aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and diferente electrolytes ZnSO₄, MgSO₄ and Li₂SO₄ at 298.15K: Experimental and correlation**, Thermochemica Acta. v.557, p.68-76, 2013.

WAZIRI, S. M., ABU-SHARKH, B. F., ALI, S.n.A., **The effect of pH and salt concentration on the coexistence curves of aqueous two-phase systems containing a pH responsive copolymer and polyethylene glycol**, Fluid Phase Equilibria, v. 205, p. 275-290, 2003.

WILLAUER, H.D., HUDDLESTON, J.G., ROGERS, R. D., **Solute Partitioning in Aqueous Biphasic Systems Composed of Polyethylene Glycol and Salt: The Partitioning of Small Neutral Organic Species**, Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, p.1892–1904, 2002.

WORLD DYE VARIETY. Disponível em: www.worlddyevariety.com/disperse-dyes/. Acessado em 12 de julho de 2015.

YU, C., HAN, J., WANG, Y., YAN, Y., HU, S., LI, Y., ZHAO, X., **Liquid–liquid equilibrium composed of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids + sodium carbonate aqueous two-phase systems and correlation at (288.15, 298.15, and 308.15) K**, Thermochimica Acta, v.523, p.221-226, 2011.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T., HOSSEINPOUR-HASHEMI, V., **(Liquid + liquid) equilibrium of the ternary aqueous system containing poly ethylene glycol dimethyl ether 2000 and tri-potassium citrate at different temperatures**, The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 48, p.75-83, 2012.

ZAFARANI-MOATTAR, M.T., NEMATIKANDE, E., SOLEIMANI, A., **Study of the liquid–liquid equilibrium of 1-propanol + manganese sulphate and 2-propanol + lithium sulphate aqueous two-phase systems at different temperatures: experiment and correlation**, Fluid Phase Equilibria, v. 313, p. 107–113, 2012.

ZAMORA, P., KUNS, A. P., MORAES, S. G., DURAN, N., **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**, Química Nova (São Paulo), v. 25; p. 78-82, 2002.

ZANONI, M.V. B., CARNEIRO, P. A., **O descarte dos corantes têxteis**, Ciência Hoje, 29, 174, 61-64, 2001.

ZHAO, X.H., XIE, X.Q., YAN, Y.S., **Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH₄)₂SO₄, MgSO₄, KCl, and KAc): experiment and correlation**, Thermochimica Acta, v.516, p. 46–51, 2011.

ZUNIGA, A. D. G., COIMBRA, J. S. R., MINIM, L. A., MEIRELLES, A. J. A., **Extração Líquido-Líquido usando sistemas aquosos bifásicos: uma revisão**, Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 37, p. 89-102, 2003.