



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



## TESE DE DOUTORADO

# SISTEMAS MICROEMULSIONADOS APLICADOS À REMOÇÃO DA COR DE EFLUENTES TÊXTEIS

Leocádia Terezinha Cordeiro Beltrame

Orientadores: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Natal / RN  
Outubro/ 2006

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**SISTEMAS MICROEMULSIONADOS  
APLICADOS À REMOÇÃO DA COR DE  
EFLUENTES TÊXTEIS**

*Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia  
Química, da Universidade Federal do  
Rio Grande do Norte, para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia  
Química.*

**LEOCÁDIA TEREZINHA CORDEIRO BELTRAME**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca  
Central Zila Mamede

Beltrame, Leocádia Terezinha Cordeiro.

Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da  
cor de efluentes têxteis / Leocádia Terezinha Cordeiro  
Beltrame. – Natal, RN, 2006.

184 f. : il.

Orientadores : Afonso Avelino Dantas Neto.

Tereza Neuma de Castro Dantas.

Tese (Dotourado) Universidade Federal do Rio Grande  
do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-  
graduação em Engenharia Química.

1. Corantes reativos - Tese. 2. Metais pesados – Tese.  
3. Tensoativo – Tese. 4. Cobre - Tese. 5. Extração – Tese.  
6. Cotensoativo – Tese. 7. Banho de exaustão – Tese. 8.  
CIELAB – Tese. 9. Winsor II – Tese. I. Dantas Neto,  
Afonso Avelino. II. Dantas, Teresa Nunes de Castro. III.  
Título..

RN/UF/BCZM  
677.027.42

CDU

**BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro** – Sistemas microemulsionados aplicados à remoção da cor de efluente têxtil. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de concentração: Tecnologia de Tensoativos, Processos de Separação e Meio Ambiente, Natal/RN, Brasil.

**Orientadores:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

---

**RESUMO:** A cor do efluente resultante dos processos de tingimento tem sido um dos principais problemas ambientais enfrentados pela indústria têxtil. De modo especial, efluentes contendo corantes reativos são altamente resistentes aos processos de tratamento convencionais. Novas tecnologias têm sido buscadas, algumas já em escala industrial, porém nem sempre é possível atingir a eficiência desejada. Por serem utilizadas de forma eficiente em processos de extração de metais e de proteínas, buscou-se utilizar as microemulsões na extração de corantes. Para este estudo, um efluente real foi examinado, consistindo no banho de exaustão de um processo de tingimento contendo os seguintes corantes: Procion Amarelo H-E4R (CI Reactive Yellow 84), Procion Azul H-ERD (CI Reactive Blue 160) e Procion Vermelho H-E3B (CI Reactive Red 120), além de auxiliares normalmente encontrados em processos de tingimento com corantes reativos. Para estudar a remoção de metais ligados às moléculas dos corantes, utilizaram-se ainda os corantes Remazol Azul RR e Remazol Azul Turquesa G (Reactive Blue 21). Os sistemas de microemulsão foram formados pelo cloreto de dodecilamônio (tensoativo catiônico), água ou efluente como fase aquosa, querosene como fase oleosa e um dos seguintes álcoois como cotensoativos: álcool isoamílico, n-butanol e n-octanol. Os diagramas pseudo-ternários, representativos dos sistemas microemulsionados em estudo, foram desenvolvidos a fim de delimitar as regiões de existência de equilíbrio de fases (sistema de classificação Winsor). Verificou-se a influência de parâmetros como: pH, razão C/T (cotensoativo/tensoativo), coeficiente de distribuição, concentração inicial de corante, salinidade, temperatura, relação das fases, capacidade de carga da fase de microemulsão e reextração do corante. Uma metodologia de planejamento experimental (Rede de Scheffé) foi utilizada para otimizar a extração. A remoção da cor e de metais alcançou índices de extração superiores a 99%.

---

**Palavras chaves:**

Corantes reativos	Cobre	Banho de exaustão
Metais pesados	Extração	CIELAB
Tensoativo	Cotensoativo	Winsor II

---

**BANCA EXAMINADORA**

**Presidente:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (DEQ/UFRN)

**Membros:**

Prof. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas (DQ/UFRN)  
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ/UFRN)  
Prof. Dr. Alexandre Gurgel (DEQ/UFV)  
Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (DQ/EFERSA)  
Prof. Dr. Regis Nieto (UPM/CETESB)

## ABSTRACT

Effluent color resulting from textile dyeing processes has been one of the biggest environmental problems faced by the textile industry. In particular, reactive dyes are highly resistant to conventional wastewater treatment methods. New technologies have been contemplated, some of which have been applied in industrial treatment plants, but color removal has not been efficiently attained. Since microemulsion systems provide good results in heavy metals and proteins extraction processes, their use in dyes extraction has been suggested and investigated. In this work, a real textile wastewater from an exhaustion dyebath has been treated, which contains the following reactive dyes: Procion Yellow H-E4R (CI Reactive Yellow 84), Procion Blue H-ERD (CI Reactive Blue 160) and Procion Red H-E3B (CI Reactive Red 120), in addition to auxiliary compounds normally found in dyeing processes with reactive dyes. The dyes Remazol Blue RR and Remazol Turquoise Blue G (Reactive Blue 21) have also been examined in view of the presence of heavy metals in these molecules. The microemulsion system comprised dodecyl ammonium chloride (as a cationic surfactant), water or wastewater as aqueous phase, kerosene as oil phase, and one of the following alcohols as cosurfactant: isoamyl alcohol, n-butyl alcohol and n-octyl alcohol. The pseudo-ternary diagrams were constructed in order to define Winsor's equilibrium regions. The influence of parameters such as pH, C/S (cosurfactant/surfactant) ratio, distribution coefficient, initial dye concentration, salinity, temperature, phases relative amounts, loading capacity of the microemulsion phase and dye reextraction rate has also been investigated. An experimental planning (Scheffé Net) was used to optimize the extraction process. The removal of color and metals reached levels as high as 99%.

---

### Key words:

Reactive dyes

Copper

Exhaustion bath

Heavy Metals

Extraction

CIELAB

Surfactant

Cosurfactant

Winsor II

---

*“Quando você atravessar águas profundas, eu estarei ao seu lado, e você não se afogará. Quando passar pelo meio do fogo, as chamas não o queimarão. Pois Eu sou o Senhor seu Deus, o Santo Deus de Israel, o seu Salvador.”*

*(Isaías, 43:2,3)*

*A Deus, meu Senhor e protetor.*

*Aos meus pais, Arnoldo e Darcy, pela vida, pelo amor incondicional, exemplo a ser seguido, dedicação contínua e início de tudo.*

*A meu marido, Beltrame, e minha filha, Marina, pela força contínua, pelo companheirismo nos momentos difíceis, e pela paciência durante todos os momentos que deixamos de estar mais próximos devido à elaboração deste trabalho.*



# *Agradecimentos*

*A Deus, antes de tudo e acima de tudo, pelo que é, pelo que fez, faz e ainda fará por Seus filhos.*

*Aos Professores Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas, pela orientação, apoio, dedicação e amizade desenvolvida ao longo desses anos. Muito obrigada.*

*Ao Professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, por todas as horas que sentamos juntos, pelas sugestões, incentivo e amizade.*

*Ao Professor Dr. Hélio Scatena Jr. e ao Professor Dr. Rasiah Ladchumanananda Sivam que, mesmo pertencendo a outros departamentos, sempre estiveram abertos para a troca de idéias.*

*Aos Professores Doutores do PPGEQ, pelos ensinamentos recebidos, tanto em sala de aula, como fora dela. De modo especial, aos professores Osvaldo Chiavone Filho, Josete Lourdes de Souza Melo, e Pagandai Vaithianathan Pannir Selvam.*

*À Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura, funcionária do NUPEG, muito mais do que pela ajuda recebida na elaboração deste trabalho e fora dele, mas por ser essa pessoa tão especial. Que sua vida seja sempre iluminada! Muito obrigada.*

*À Mazinha, Medeiros, Tyrone e Batista, funcionários do PPGEQ, pela ajuda sempre que necessário.*

*À Engenheira química Clélia Elione Ferreira de Carvalho, pelas informações técnicas, amostras de efluentes e, sobretudo, por todos os momentos vividos juntas, que construíram nossa grande amizade.*

*Às minhas amigas especiais de mestrado e doutorado, que se tornaram mais que irmãs: Michelle e Cristina. Por todas as horas que rimos ou choramos juntas, muito além da alegria pelas vitórias ou a tristeza nas derrotas sempre ficará a força durante a batalha. Muito obrigada.*

*Aos meus alunos bolsistas (e não bolsistas) que nunca mediram esforços quando necessário. Vocês sempre serão muito especiais para mim. Obrigada Felipe, Rodrigo, Érica, Sheila, Gizely, Márcio, Thiago, Analice, Juliana, João Paulo, Inácio, Átila, Eduardo, Evis, Priscila e Heriberto que, mesmo sendo já aluno de mestrado, está ainda sempre presente.*

*A todo o pessoal do LTT, de modo especial à Verônica, Jucélia, Alcides, Túlio, Fabiano, Ana Cláudia, Cida, Heraldo, Aline, Janaina, Kaline, Cláudia, Kátia, Keila, Vanessa, Fabíola, Alfredo e Marciano, pela amizade desenvolvida ao longo dos últimos anos.*

*Ao CNPq, pelo incentivo à pesquisa.*

*E a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.*

# SUMÁRIO

1. Introdução geral	1
2. Aspectos teóricos	4
2.1 O efluente têxtil colorido	4
2.1.1. Corantes	4
2.1.2. Corantes reativos	6
2.1.2.1. Estrutura dos corantes reativos	6
2.1.2.1.1. Grupos cromóforos	7
2.1.2.1.2. Grupos solubilizantes	8
2.1.2.1.3. Grupos reativos	9
2.1.2.2. Tingimento com corantes reativos	12
2.2. O problema da cor	15
2.2.1. Aspectos ambientais	16
2.2.2. Parâmetros e limites aceitáveis de cor em efluentes.	19
2.3. Sistemas de tratamento de efluentes	24
2.3.1. Processos biológicos	29
2.3.2. Processos físicos	31
2.3.2.1. Adsorção	31
2.3.2.2. Filtração por membranas	32
2.3.3. Processos químicos	33
2.3.3.1. Coagulação/floculação	33
2.3.3.2. Flotação	35
2.3.3.3. Cloração	35
2.3.3.4. Processos de oxidação avançada	36
2.3.3.4.1. Ozonização	36
2.3.3.4.2. Peróxido de hidrogênio	38
2.3.3.4.3. Fotocatálise heterogênea	40
2.3.3.4.4. Sonólise	41
2.3.3.5. Oxidação por ar úmido	42
2.3.3.6. Redução	42
2.3.3.7. Troca iônica	43
2.3.3.8. Extração por pares iônicos	43
2.3.3.9. Processos eletroquímicos	44
2.4. Extração por microemulsão	45
2.4.1. Microemulsões	46

2.4.1.1.	Mecanismo de formação	47
2.4.1.2.	Estrutura das microemulsões	51
2.4.1.3.	Sistemas de Winsor	52
2.4.1.4.	Diagramas de representação das fases	53
2.4.1.5.	Inversão de fases	55
2.4.1.6.	Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões	56
2.4.2.	O sistema Winsor II	58
2.4.3.	Interações entre corantes e tensoativos	59
2.4.4.	Mecanismo de transferência interfacial em sistemas Winsor II	61
2.4.5.	O processo de extração	63
2.4.6.	Planejamento experimental – Rede de Scheffé	64
3.	Estado da arte	66
3.1.	Métodos alternativos de extração	66
3.2.	Remoção da cor de efluentes têxteis	68
4.	Metodologia experimental	70
4.1.	Obtenção do efluente têxtil	70
4.2.	Características dos corantes presentes no BER	72
4.3.	Determinação da concentração de corantes no BER	74
4.4.	Determinação de metais pesados em corantes reativos	75
4.5.	Efluentes contendo metais pesados – características e obtenção	75
4.6.	Quantificação da cor	78
4.7.	Síntese do tensoativo	79
4.7.1.	Reagentes, solventes e equipamento	79
4.7.2.	Técnicas de análise	79
4.7.3.	Obtenção do tensoativo	80
4.7.4.	Caracterização do DAC	81
4.8.	Determinação das regiões de microemulsão	81
4.8.1.	Componentes do sistema de microemulsão e equipamentos utilizados	81
4.8.2.	Construção dos diagramas pseudo-ternários – método geral	82
4.9.	Ensaio de extração	83
4.10.	Planejamento experimental	83
5.	Resultados e discussão	84
5.1.	Critérios de escolha dos componentes da microemulsão	84
5.1.1.	Tensoativo	84
5.1.2.	Cotensoativo	85
5.1.3.	Fase oleosa	85

5.1.4.	Fase aquosa	85
5.2.	Microemulsão como agente extratante	86
5.2.1.	Determinação das regiões de Winsor	86
5.2.2.	Escolha da região de microemulsão	88
5.2.3.	Análise da fase aquosa	91
5.3.	Influência do cotensoativo na região de microemulsão	94
5.4.	Influência da razão C/T e do pH de extração	96
5.5.	Rede de Scheffé	103
5.5.1.	Hipótese do modelo linear	106
5.5.2.	Hipótese do modelo quadrático	107
5.5.3.	Hipótese do modelo cúbico	107
5.5.4.	Representação gráfica do comportamento da remoção da cor (superfícies de iso-respostas)	108
5.5.5.	Quantidade de corante removida	110
5.5.6.	Coefficiente de distribuição	111
5.6.	Influência da concentração de corantes na eficiência da extração	114
5.7.	Influência da velocidade de agitação	115
5.8.	Influência da salinidade	118
5.9.	Influência da temperatura	119
5.10.	Efeito da diluição do efluente	121
5.11.	Extração de metais	123
5.11.1.	Seleção de corantes reativos contendo metais	123
5.11.2.	Composição do sistema de microemulsão	124
5.11.3.	Construção dos diagramas de microemulsão	124
5.11.4.	Rede de Scheffé	131
5.11.4.1.	BER-HERD	134
5.11.4.2.	BER-G	136
5.11.4.3.	BER-RR	138
5.12.	Estudo da relação das fases	140
5.13.	Capacidade de carga da microemulsão	141
5.14.	Reextração do corante	144
5.15.	Demanda química de oxigênio (DQO)	145
5.16.	Conclusão	146
6.	Conclusão geral	148
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	150

## ANEXOS:

ANEXO 1 – O método CIELAB	168
A1. Luz	168
A2. Objeto	171
A3. Observador	172
A4. Cálculo dos valores tristímulus dos materiais	175
A5. Coordenadas de cromaticidade	176
A6. Espaço de cor CIELAB	179
A7. Diferença de cor	181
ANEXO 2 – Espectro de infravermelho do DAC	184

# Lista de Figuras

Figura 2.1 – Representação do mercado mundial de fibras ( <i>Twardokus, 2004</i> ).	6
Figura 2.2 – Principais modelos de estruturas cromóforas utilizadas em corantes reativos.	8
Figura 2.3 – Principais grupos reativos.	9
Figura 2.4 – Reatividade de alguns dos principais grupos reativos.	11
Figura 2.5 – Estrutura da celulose.	13
Figura 2.6 – Mecanismo da extração por pares iônicos.	43
Figura 2.7 – Estruturas micelares: (a) micela esférica; (b) micela cilíndrica; (c) bicamada; (d) estrutura bicontínua; (e) micela inversa; (f) vesícula esférica. ( <i>Fonte: Stokes e Evans, 1997</i> ).	46
Figura 2.8 – Organização dos agentes tensoativos na interface óleo/água. Onde: $\pi_G$ = pressão bidimensional; $\gamma_{O/A}$ = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água; $\gamma_i$ = tensão interfacial. ( <i>Fonte: Oliveira et al., 2004</i> ).	48
Figura 2.9 – Representação da formação de microemulsão em relação ao gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa. ( <i>Fonte: Oliveira et al., 2004</i> ).	49
Figura 2.10 – Diagrama esquemático das variações da curvatura de uma microemulsão O/A em função da adição de aditivos. (a) gotícula normal; (b) adição de eletrólito; (c) adição de tensoativos de cadeia dupla; (d) adição de álcool de cadeia longa; (e) utilização de óleo de cadeia mais curta do que a do tensoativo. ( <i>Fonte: Stokes e Evans, 1997</i> ).	51
Figura 2.11 – Representação ilustrativa das micelas e microemulsões. ( <i>Fonte: Moulik, Paul, 1998</i> ).	52
Figura 2.12 – Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.	53
Figura 2.13 – Diagrama ternário (a) e quaternário (b) indicando a região de microemulsão obtida.	54
Figura 2.14 – Diagrama quaternário e sua representação pseudo-ternária para uma razão C/T constante.	54

- Figura 2.15 – Representação das zonas de um sistema monofásico a quatro constituintes, em um diagrama pseudo-ternário onde:  
(A) – zona de microemulsão O/A; (B) – zona de microemulsão A/O; (C) - zona de microemulsão com estrutura bicontínua;  
(D) – zona rica em tensoativo, provavelmente com estruturas lamelares. 55
- Figura 2.16 – Representação das fases obtidas em um diagrama pseudo-ternário e demonstração das regiões de Winsor obtidas. 55
- Figura 2.17 – Ilustração esquemática das variações nas frações volumétricas de cada fase em uma mistura de água e óleo contendo uma quantidade finita de tensoativo: O = óleo em excesso;  
 $O_m$  = microemulsão A/O; A = excesso de água;  
 $A_m$  = microemulsão O/A; suas relações volumétricas.  
A fase intermediária é microemulsão. (*Fonte: Watarai, 1997*). 56
- Figura 2.18 – Representação de uma gotícula de microemulsão do tipo A/O e a distribuição de íons em seu interior. 59
- Figura 2.19 – Representação da passagem de um soluto (X) da fase aquosa para a fase de microemulsão através de coalescência parcial (a) e completa coalescência das gotículas na interface (b).  
(*Fonte: Steytler et al., 2001*). 62
- Figura 2.20 – (A) Colisão, fusão e fissão com transferência de massa;  
(B) Fragmentação seguida por coagulação causando transferência de massa (*Fonte: Moulik e Paul, 1998*). 62
- Figura 2.21 – Representação do processo de extração e reextração por microemulsão. 64
- Figura 4.1 – Gráfico do processo de tingimento.  $P_1$  = entrada dos agentes anti-quebradura e dispersante;  $P_2$  = entrada parcial de sal (22,5 g/L);  $P_3$  = entrada dos corantes;  $P_4$  = entrada parcial de sal (22,5 g/L);  $P_5$  = entrada do álcali; D = descarga do banho de exaustão. 71
- Figura 4.2 – Estrutura química do corante Reactive red 120.  
(*Fonte: Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a; Yu et al., 2002*). 72
- Figura 4.3 – Estrutura química genérica do corante Reactive blue 160.  
*Fonte: Bradbury, Coilshaw e Moorhouse, 1999*. 72
- Figura 4.4 – Curvas de absorvância do BER e da solução sintética em diferentes comprimentos de onda. 75
- Figura 4.5 – Sistema de síntese do DAC. 80

Figura 4.6 – Representação das linhas de titulação para determinação das regiões de Winsor	83
Figura 5.1 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas de microemulsão formados por água, querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c).	87
Figura 5.2 – Diagrama pseudo-ternário composto por água, querosene, DAC e n-butanol com a representação dos pontos escolhidos para os testes de extração.	88
Figura 5.3 – Demonstração da extração obtida nos pontos <b>w</b> , <b>z</b> e <b>k</b> .	89
Figura 5.4 – Demonstração da extração obtida nos pontos <b>z</b> , <b>a</b> , <b>b</b> e <b>c</b> .	90
Figura 5.5 – Curva espectral de absorvância do BER em cubeta de 1 mm.	92
Figura 5.6 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER (pH 11), querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c), na razão C/T=2.	95
Figura 5.7 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER (pH 11), querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c), na razão C/T=4.	96
Figura 5.8 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por n-butanol, querosene, DAC e BER em: pH 9 nas razões C/T=2 (a) e C/T=4 (b), pH 7 nas razões C/T=2 (c) e C/T=4 (d) e pH 5, nas razões C/T=2 (e) e C/T=4 (f).	98
Figura 5.9 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por álcool isoamílico, querosene, DAC e BER em: pH 9 nas razões C/T=2 (a) e C/T=4 (b), pH 7 nas razões C/T=2 (c) e C/T=4 (d) e pH 5, nas razões C/T=2 (e) e C/T=4 (f).	99
Figura 5.10 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por octanol, querosene, DAC e BER em pH 9 nas razões C/T=2 (a) e C/T=4 (b), pH 7 nas razões C/T=2 (c) e C/T=4 (d) e pH 5, nas razões C/T=2 (e) e C/T=4 (f).	100
Figura 5.11 – Representação gráfica da diferença de cor obtida em relação ao BER original em diferentes pH e razões C/T.	103
Figura 5.12 – Demonstração da região de estudo e localização dos pontos da Rede de Scheffé.	104
Figura 5.13 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo quadrático dentro do domínio estudado do sistema contendo octanol, DAC, querosene e BER em pH 9.	108



Figura 5.14 – Superfícies de isoarespostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo cúbico dentro do domínio estudado do sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER em pH 9.	109
Figura 5.15 – Superfícies de isoarespostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo cúbico dentro do domínio estudado do sistema contendo n-butanol, DAC, querosene e BER em pH 9.	110
Figura 5.16 – Curva de calibração obtida a diferentes concentrações de solução sintética do BER em relação ao $\Delta E^*_{ab}$ , medido em relação ao BER em cubeta de 10 mm.	111
Figura 5.17 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo álcool isoamílico.	112
Figura 5.18 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo octanol.	113
Figura 5.19 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo n-butanol.	113
Figura 5.20 – Variação da remoção da cor em função da velocidade de agitação medida em agitador mecânico.	116
Figura 5.21 – Variação da remoção da cor em função da velocidade de agitação medida em agitador magnético.	116
Figura 5.22 – Coeficiente de distribuição obtido em diferentes velocidades de agitação.	117
Figura 5.23 – Influência da salinidade na remoção da cor.	118
Figura 5.24 – Coeficiente de distribuição obtido em relação à concentração de sal presente na fase aquosa..	119
Figura 5.25 – Influência da temperatura na remoção da cor.	120
Figura 5.26 – Coeficiente de distribuição obtido em relação à temperatura do efluente na extração (escala logarítmica).	121
Figura 5.27 – Demonstração das intensidades de cor obtidas em efluentes das lavagens de tingimentos com tonalidades escuras.	122
Figura 5.28 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-HERD em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão C/T=2.	125

Figura 5.29 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-HERD em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão C/T=2.	126
Figura 5.30 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-G em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão C/T=2.	127
Figura 5.31 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-G em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão C/T=2.	128
Figura 5.32 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-RR em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão C/T=2.	129
Figura 5.33 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-RR em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão C/T=2.	130
Figura 5.34 – Curva de calibração do corante Procion azul H-ERD.	133
Figura 5.35 – Curva de calibração do corante Remazol azul turquesa G.	133
Figura 5.36 – Curva de calibração do corante Remazol azul RR.	133
Figura 5.37 – Superfícies de iso-respostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-HERD em pH 9, utilizando o modelo linear.	135
Figura 5.38 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-HERD em pH 9, utilizando o modelo quadrático.	135
Figura 5.39 – Superfícies de iso-respostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-G em pH 9, utilizando o modelo linear.	137
Figura 5.40 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-G em pH 9, utilizando o modelo quadrático.	137
Figura 5.41 – Superfícies de iso-respostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-RR em pH 9, utilizando o modelo linear.	139
Figura 5.42 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-RR em pH 9, utilizando o modelo quadrático.	139

Figura 5.43 – Representação da influência da relação das fases na eficiência da extração.	141
Figura 5.44 – Representação gráfica das extrações consecutivas utilizando a mesma fase de microemulsão nos efluentes BER-G, BER-HERD e BER-RR.	142
Figura A.1 – O espectro visível e sua relação com outros tipos de espectros eletromagnéticos.	169
Figura A.2 – Distribuição da energia espectral dos iluminantes A, C e D <sub>65</sub> . (Fonte: Berns, 2000).	170
Figura A.3 – Sensibilidade espectral relativa dos cones S, M e L.	173
Figura A.4 – Funções de comparação de cor $\bar{x}(\lambda)$ , $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ de acordo com o observador padrão CIE 1931 (linha preenchida) e $\bar{x}_{10}(\lambda)$ , $\bar{y}_{10}(\lambda)$ e $\bar{z}_{10}(\lambda)$ do observador padrão CIE 1964 (linha pontilhada).	174
Figura A.5 – Curvas espectrais utilizadas na obtenção dos valores tristímulus de um material.	175
Figura A.6 – Diagrama de cromaticidade com as representações das coordenadas de Helmholtz (comprimento de onda dominante, $\lambda_d$ , comprimento de onda complementar, $\lambda_c$ , e pureza de excitação, $p_c$ ).	177
Figura A.7 – Diagrama de cromaticidade com a representação simplificada das cores do espectro.	178
Figura A.8 – Representação do diagrama de cromaticidade em 3ª dimensão (eixo Y) do iluminante C.	178
Figura A.9 – Espaço de cor CIELAB.	179
Figura A.10 – Representação gráfica de $\Delta C_{ab}^*$ e $\Delta H_{ab}^*$ .	182

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Eficiência hipotética de fixação do corante em relação ao número adicional de grupos reativos.	12
Tabela 2.2 – Ionização da celulose.	14
Tabela 2.3 – Percentual de corantes não fixados à fibra descarregados no efluente.	17
Tabela 2.4 – Métodos analíticos e limites de cor em efluentes.	20
Tabela 2.5 – Limites aceitáveis de emissões de estação de tratamento para efluentes coloridos na região de Severn Trent (Reino Unido) e o limite normal aceitável estabelecido pela EA (Environmental Agency).	23
Tabela 2.6 – Tecnologias usadas na descoloração de efluentes têxteis contendo corantes reativos.	26
Tabela 2.7 – Formas de empacotamento em função dos valores de $N_S$ (Fonte: Jönsson, et al. 1998; Brandão, 1999).	50
Tabela 4.1 – Corantes reativos presentes no banho de tingimento.	70
Tabela 4.2 – Auxiliares de tingimento presentes no banho.	71
Tabela 4.3 – Características dos corantes presentes no BER.	73
Tabela 4.4 – Características dos corantes Remazol azul RR e Remazol azul turquesa G.	77
Tabela 4.5 – Formulação dos banhos de tingimento contendo os corantes complexo-metálicos de Cu.	78
Tabela 5.1 – Composição dos pontos de microemulsão utilizados como agente extratante e a remoção da cor obtida após o processo de extração.	89
Tabela 5.2 – Limites aceitáveis de lançamento de efluentes comparados ao BER e à fase aquosa obtida após extração.	92
Tabela 5.3 – Diferença de cor obtida em relação ao BER em diferentes valores de pH e razão C/T.	102

Tabela 5.4 – Composição dos pontos da Rede de Scheffé (fração mássica) no domínio estudado.	104
Tabela 5.5 – Resultados da extração obtidos nos pontos da Rede de Scheffé dos sistemas que utilizam n-butanol, octanol e álcool isoamílico, como cotensoativo.	105
Tabela 5.6 – Coeficiente de distribuição obtido para os sistemas de microemulsão contendo álcool isoamílico, octanol e butanol como cotensoativo.	112
Tabela 5.7 – Influência da concentração de corantes na remoção da cor em sistemas de microemulsão que utilizam álcool isoamílico, octanol e butanol como cotensoativo.	114
Tabela 5.8 – Resultados da remoção da cor em efluentes diluídos.	122
Tabela 5.9 – Teor de metais presentes no BER e na fase aquosa obtida após a extração.	123
Tabela 5.10 – Teor de metais pesados em corantes reativos.	124
Tabela 5.11 – Resultados obtidos após a extração em termos de percentual de extração de cobre e diferença de cor ( $\Delta E_{ab}^*$ )	132
Tabela 5.12 – Remoção da cor e concentração da fase aquosa depois de repetidas extrações com a mesma fase de microemulsão.	142
Tabela 5.13 – Remoção da cor em soluções sintéticas concentradas de 200 a 1000 vezes a concentração inicial do BER.	143
Tabela 5.14 – Remoção da cor em soluções sintéticas concentradas de corantes Procion azul H-ERD, Remazol azul G e Remazol azul RR.	144
Tabela A.1 – Cores complementares.	172
Tabela A.2 – Valores tristímulus do iluminante.	180

# Nomenclatura

## Letras gregas:

$\Delta E^*_{ab}$  – diferença de cor

$\Delta E^*_{abEXP}$  – diferença de cor obtida experimentalmente

$\Delta E^*_{abCALC}$  – diferença de cor calculada

$\varepsilon$  – coeficiente de extinção (medida da capacidade de absorver comprimentos de onda específicos e refletir outros)

$\lambda_{m\acute{a}x}$  – comprimento de onda correspondente à maior absorbância

$\pi$  – pressão total do filme

$\pi_A$  – pressão na face água do filme

$\pi_G$  – pressão lateral causada pelo acúmulo de moléculas de agentes tensoativos por unidade de área

$\pi_O$  – pressão na face óleo do filme

$\gamma_i$  – tensão interfacial

$\gamma_{(O/A)a}$  – tensão interfacial original entre o óleo e a água

## Símbolos, abreviaturas e definições:

A – Absorbância

$a^*$  – eixo do espaço de cor, correspondente às cores vermelho (valores positivos) e verde (valores negativos)

$A_{t0}$  – área sob a curva de absorbância inicial

$A_t$  – área sob a curva de absorbância final

$a_{hc}$  – área da seção transversal da cadeia hidrocarbônica (cauda) do tensoativo

$a_{hg}$  – área efetiva do grupo polar (cabeça)

ADMI – American Dye Manufacturer Institute

Antrópica – artificial, manipulado pelo homem

AOX – Halógenos Orgânicos Adsorvíveis

A/O – água em óleo

$b^*$  – eixo do espaço de cor, correspondente às cores amarelo (valores positivos) e azul (valores negativos)

BER – Banho de exaustão reativo

BER-HERD – Banho de exaustão reativo do tingimento com corante Procion azul H-ERD

BER-G – Banho de exaustão reativo do tingimento com corante Remazol azul turquesa G

BER-RR – Banho de exaustão reativo do tingimento com corante Remazol azul RR

$C_d$  – limite de cor para descarga

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

C.I. – “Color index”, número relativo à cor e característica química de um corante ou pigmento

CIE – Commission Internationale de l’Éclairage

CIELAB – método de medida de cor que utiliza o espaço tridimensional  $L^*, a^*, b^*$

Cor aparente – obtida sem a filtragem da amostra

Cor verdadeira – obtida após a filtragem da amostra (isenta de turbidez)

COT – Carbono orgânico total

$C_s$  – padrão de cor do curso de água

$C_u$  – cor natural do curso de água anterior à descarga

C/T – razão entre cotensoativo e tensoativo

$d$  – caminho ótico

$dA$  – variação da área interfacial

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DFZ – DurchsichtsFarbZahl (índice de transparência)

$dG$  – variação da energia livre de Gibbs

DQO – Demanda Química de Oxigênio

E% - eficiência da extração

Er – erro

$E^0$  – poder oxidante

EPA – Environmental Protection Agency

ETAD - Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers

$F_d$  – vazão média de descarga

$F_t$  – vazão média total do rio posterior à descarga

$F_u$  – 95% de excesso de vazão média, anterior a descarga

Hemocromatose - distúrbio metabólico caracterizado pelo bronzeamento da pele em decorrência da deposição nos tecidos de pigmentos que contêm ferro

$L^*$  – luminância

$LC_{50}$  – Concentração letal a 50% dos animais estudados

$l_{hc}$  – comprimento médio da cadeia hidrocarbônica do tensoativo

$N_s$  – número de tensoativo (ou de surfactante)

O/A – óleo em água

SEPA - Scottish Environmental Protection Agency

Solidez – resistência da cor a lavagem, cloro, etc.

Substantividade – afinidade

Substrato – material têxtil

t.m. – tonelada métrica

Tricromia – mistura de três corantes

$v_{hc}$  – volume da cadeia hidrocarbônica

$V_{aq}$  – volume da fase aquosa

$V_o$  – volume da fase orgânica ou oleosa

WI – Winsor I

WII – Winsor II

WIII – Winsor III

WIV – Winsor IV

WIV + S – Winsor IV com excesso de sólido (tensoativo)

X, Y, Z – valores tristímulus (combinam os efeitos de luz, objeto e observador em um modelo numérico da percepção da cor)

$X_A$  – fração molar da fase aquosa

$X_O$  – fração molar da fase oleosa

$X_{C/T}$  – fração molar da mistura C/T



---

# **Capítulo 1**

## **Introdução geral**

---

# 1. Introdução geral

A utilização de corantes em processos de tingimento é antiga, tendo sido originada provavelmente na Índia ou China antes de 2500 a.C. Até a metade do século XIX, os corantes usados eram obtidos de fontes naturais, o que causava muitos problemas de suprimento, padronização, substantividade e solidez.

Com o desenvolvimento industrial, os processos de tingimento deixaram de ser artesanais e os corantes naturais foram substituídos por corantes sintéticos. O mercado exigia cores mais sólidas e novos corantes foram desenvolvidos.

Para o algodão, a fibra mais consumida, quatro classes de corantes foram desenvolvidas. Porém, não era possível conciliar características como: facilidade de aplicação, solidez, diversidade de cores e cores brilhantes até o surgimento dos corantes reativos em 1956. E, desde então, estão entre os mais consumidos mundialmente.

Devido a maior solidez aos tratamentos, os corantes reativos não são biodegradáveis. Aliado a isso, apresentam alta solubilidade que os impedem de serem removidos por processos convencionais como floculação e decantação ou de se adsorverem no lodo biológico. Outro agravante é a baixa fixação em processos de tingimento, onde até 50% dos corantes presentes no banho são descarregados no banho de tingimento. Sendo assim, a coloração residual do efluente está normalmente associada a eles.

Efluentes têxteis provenientes de tingimentos com corantes reativos não são considerados tóxicos, mas podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais. Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo, a cuja classe pertence a maior parte dos corantes reativos.

A cor no efluente, além do aspecto estético, impede a fotossíntese prejudicando tanto a flora como a fauna aquática. Dentre os parâmetros de qualidade das águas, este é o mais facilmente detectado. Métodos de medida e limites aceitáveis foram estabelecidos, porém atingi-los nem sempre é possível. Novas tecnologias têm sido buscadas e grande parte delas se concentra na remoção da cor causada por corantes reativos.

Uma boa tecnologia deve garantir a completa mineralização do corante ou a remoção integral da molécula, a fim de evitar uma degradação parcial que, apesar da descoloração obtida, pode levar à formação de produtos mais tóxicos que os corantes originais. Propõe-se então um novo conceito de remoção da cor: a extração por microemulsão.

Microemulsões são dispersões líquido-líquido, formadas por líquidos de polaridades diferentes e uma mistura de agentes tensoativos, macroscopicamente homogêneas e termodinamicamente estáveis. As gotículas dispersas possuem tamanhos nanométricos, o que implica em uma grande área interfacial favorecendo a transferência de massa.

As microemulsões têm sido largamente empregadas em processos de extração de metais, proteínas e aminoácidos. Tendo em vista a eficiência obtida nestes processos, procurou-se investigar seu comportamento com relação à remoção da cor de efluentes têxteis, de modo especial em efluentes de tingimento com corantes reativos. Pretende-se, com este tratamento, remover a cor através da extração das moléculas de corante de forma integral, sem quebras ou degradações parciais, evitando a formação de sub-produtos tóxicos.

Não se conhecem referências de outros autores utilizando extração por microemulsão para a remoção da cor. Portanto, alguns parâmetros importantes para sua aplicação necessitaram ser determinados. Estes parâmetros estão aqui apresentados.

Para melhor compreensão o trabalho foi dividido em capítulos:

No Capítulo 1 (atual) tem-se uma introdução geral ao trabalho realizado.

No Capítulo 2 encontram-se os aspectos teóricos que serviram de base à elaboração deste trabalho. Primeiramente é apresentado o efluente têxtil de forma mais detalhada, descrevendo tanto os corantes (responsáveis pela cor) como o processo de tingimento em si, do qual resulta o efluente. Em seguida é apresentado o problema da cor e da toxicidade do efluente, bem como parâmetros e limites aceitáveis de cor no Brasil e no mundo. Na seqüência, estão relacionados os principais tipos de tratamentos de efluentes voltados para a remoção da cor, com uma breve discussão baseada em literatura a respeito dos mesmos. Finalmente, é introduzido um pequeno embasamento teórico sobre as microemulsões, o processo de extração, interação entre corantes e tensoativos e o mecanismo envolvido.

No Capítulo 3 é apresentado o estado da arte em relação à extração por microemulsões visando à remoção da cor de efluentes.

No Capítulo 4 está a metodologia experimental utilizada neste estudo. É apresentado o efluente utilizado, obtenção e características principais, a metodologia utilizada na quantificação da cor, na obtenção das microemulsões e no processo de extração.

O Capítulo 5 apresenta todos os resultados obtidos e a discussão a respeito dos mesmos.

Finalmente, no Capítulo 6 encontra-se a conclusão final do trabalho.

---

## **Capítulo 2**

### **Aspectos teóricos**

---

## 2. Aspectos teóricos

Neste Capítulo estão apresentados os aspectos teóricos que serviram de embasamento ao trabalho desenvolvido. Para melhor compreensão estes aspectos estão divididos em quatro unidades ou sub-capítulos: o efluente têxtil colorido, o problema da cor, tratamentos de efluentes e extração por microemulsão.

### 2.1. O efluente têxtil colorido

O efluente têxtil é a combinação das águas residuárias decorrentes de diferentes processos, como: desengomagem, preparação, branqueamento, estamparia, tinturaria e acabamento. Contudo, a cor no efluente é proveniente principalmente dos processos de tingimento, em que os corantes não fixados à fibra são eliminados nas águas residuárias.

Entre as diversas classes de corantes produzidas para processos de tingimento, os corantes reativos estão entre os mais utilizados mundialmente devido à simplicidade de aplicação, às cores brilhantes obtidas e a boa solidez à luz, lavagem e suor. Mas também é uma das características destes corantes apresentarem baixa ou média fixação à fibra, podendo restar no banho residual até 50% dos corantes utilizados no tingimento.

Neste estudo, a água residual do tingimento com corantes reativos será considerada como o efluente têxtil colorido.

#### 2.1.1. Corantes

Consideram-se corantes as substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes capazes de dar cor por absorção seletiva da luz, de forma permanente, a uma infinita variedade de materiais descritos tecnicamente como substratos (Guarantini e Zanoni, 2000; Aspland, 1980; EPA, 1999).

Atualmente, cerca de 10.000 compostos químicos coloridos são produzidos em escala industrial, dos quais 2.000 tipos são destinados à indústria têxtil (Guarantini e Zanoni, 2000), com produção mundial de 1.266.855 t.m. em 1999, de acordo com dados estatísticos das Nações Unidas (Synthetic dyes, 2004).

Corantes têxteis, em geral, são classificados quanto ao modo pelo qual são fixados à fibra, dividindo-se em nove classes:

- Corantes ácidos (nylon, lã, seda);
- Corantes azóicos ou naftóis (algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster);
- Corantes básicos (nylon modificado – poliacrilonitrila, poliéster);
- Corantes diretos ou substantivos (algodão, rayon, nylon);
- Corantes dispersos (poliéster, poliamida, acetato, acrílico);
- Corantes mordentes (lã);
- Corantes reativos (algodão, lã, seda e nylon);
- Corantes sulfurosos (algodão e rayon);
- Corantes à tina ou à cuba (algodão, rayon e lã);

A grande diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. De acordo com dados apresentados pela Ciba® em 2001 (Twardokus, 2004), o algodão é a fibra mais comercializada, com participação de 40,1% do mercado mundial (ver Figura 2.1). Conseqüentemente, os fabricantes de corantes concentram suas atenções na produção de corantes para esta fibra.

No Brasil, a produção média anual de corantes é de 20.000 ton/ano, com crescimento das taxas de exportação anuais ao redor de 40% (Guarantini e Zanoni, 2000; Moraes, Freire e Duran, 2000). A demanda maior é por corantes reativos, sendo que o país é responsável por 4% do consumo mundial. Isto se deve à grande produção interna de algodão e às características climáticas do país, fazendo com que 57% da indústria têxtil nacional estejam voltadas para esta fibra (Guarantini e Zanoni, 2000; ABIQUIM, 2004).

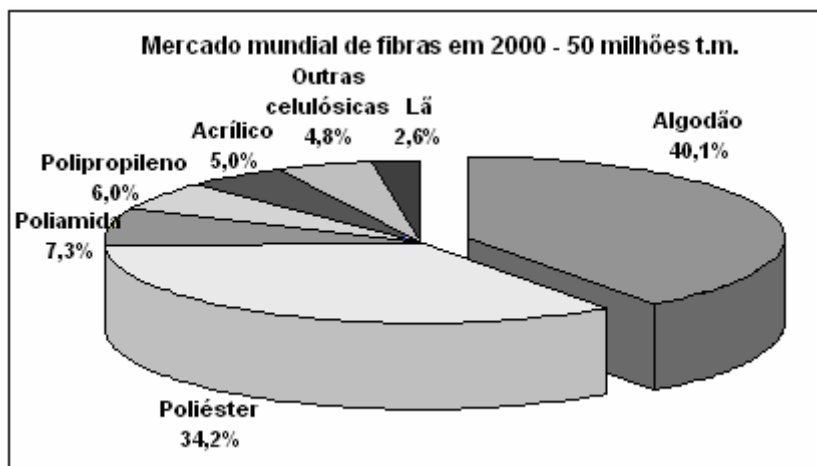


Figura 2.1 – Representação do mercado mundial de fibras (Twardokus, 2004).

### 2.1.2. Corantes reativos

É a mais importante classe de corantes utilizada atualmente, contabilizando cerca de 50% do mercado de corantes (Lippert, Mrotzeck e Queck, 1996).

Os corantes reativos caracterizam-se pela capacidade de formar ligações covalentes entre um átomo de carbono do corante e um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre de um grupo hidroxila, amino ou mercapto do substrato, respectivamente: algodão, seda, lã, poliamidas e couro (ETAD, 1991; Guarantini e Zanoni, 2000; Dolby, 1980). Embora possam ser utilizados em vários tipos de fibras, sua principal aplicação é no tingimento de fibras celulósicas, especialmente o algodão, pois suas características principais são: alta solubilidade, baixa afinidade com a celulose, brilho excepcional, peso molecular relativamente baixo (o que permite maior e mais rápida penetração na fibra), além da facilidade com que é aplicado e custo econômico (Imada, Harada e Yoshida, 1992).

#### 2.1.2.1. Estrutura dos corantes reativos

A estrutura de um corante reativo é composta por 3 partes (Salem, 1989; Smith, 1992):

- grupo cromóforo – responsável pela cor;
- grupo solubilizante – responsável pela solubilidade, grau de migração, substantividade e lavabilidade;



- grupo reativo – caracterizam os corantes reativos, são responsáveis pela reatividade com a fibra.

#### 2.1.2.1.1. Grupos cromóforos

Teoricamente, o grupo cromóforo pode ser qualquer espécie colorida. Contudo, alguns aspectos como solidez, valor tintorial, ecologia e economia devem ser atendidos.

Entre todas as estruturas de cromóforos, o grupo azo é a mais importante, à qual mais de 60% de todos os corantes comerciais pertence. Esta classe cobre todas as tonalidades desde o amarelo ao marinho (Kunz et al., 2002; Gregory, 1992), apresenta coeficientes de extinção ( $\epsilon$ ) relativamente altos, o que significa alta força tintorial, permitindo utilizar menores quantidades de corantes para se obter as mesmas intensidades de cor obtidas com corantes de médio ou baixo  $\epsilon$  (Gregory, 1992). Estas estruturas possuem pelo menos um grupo azo, ligado a dois radicais, dos quais pelo menos um é aromático (ver Figura 2.2).

O grupo azo é também entre os corantes reativos o mais importante (Aspland, 1992), seguido pelo antraquinona (Guarantini e Zanoni, 2000), ftalocianina, azo metalizado, formazan e trifendioxazina (Smith, 1992; Aspland, 1992).

Os corantes formazan, embora possuam grupos azo, apresentam diferenças estruturais suficientes para serem considerados como outra classe. Os corantes formazan mais importantes são os metais complexos, especialmente os complexos de cobre, usados como corantes reativos para o tingimento de algodão. Um exemplo representativo está apresentado na Figura 2.2.

O grupo ftalocianina é provavelmente a classe mais estável entre todas as atualmente utilizadas, assumindo tonalidades verdes ou azuis, dependendo de seus substituintes. A maior parte destes corantes são complexos metálicos de cobre (ftalocianinas de cobre) por apresentarem boas propriedades de cor e resistência. Um exemplo típico desta classe, o corante CI Direct Blue 86, está apresentado na Figura 2.2.

Além dos grupos cromóforos, alguns grupos como: amino, amino substituído, hidroxil, sulfônico e carboxílico, denominados auxocromos, podem ser adicionados à molécula para reforçar a coloração, além de conferir maior solubilidade em água e afinidade com a fibra.

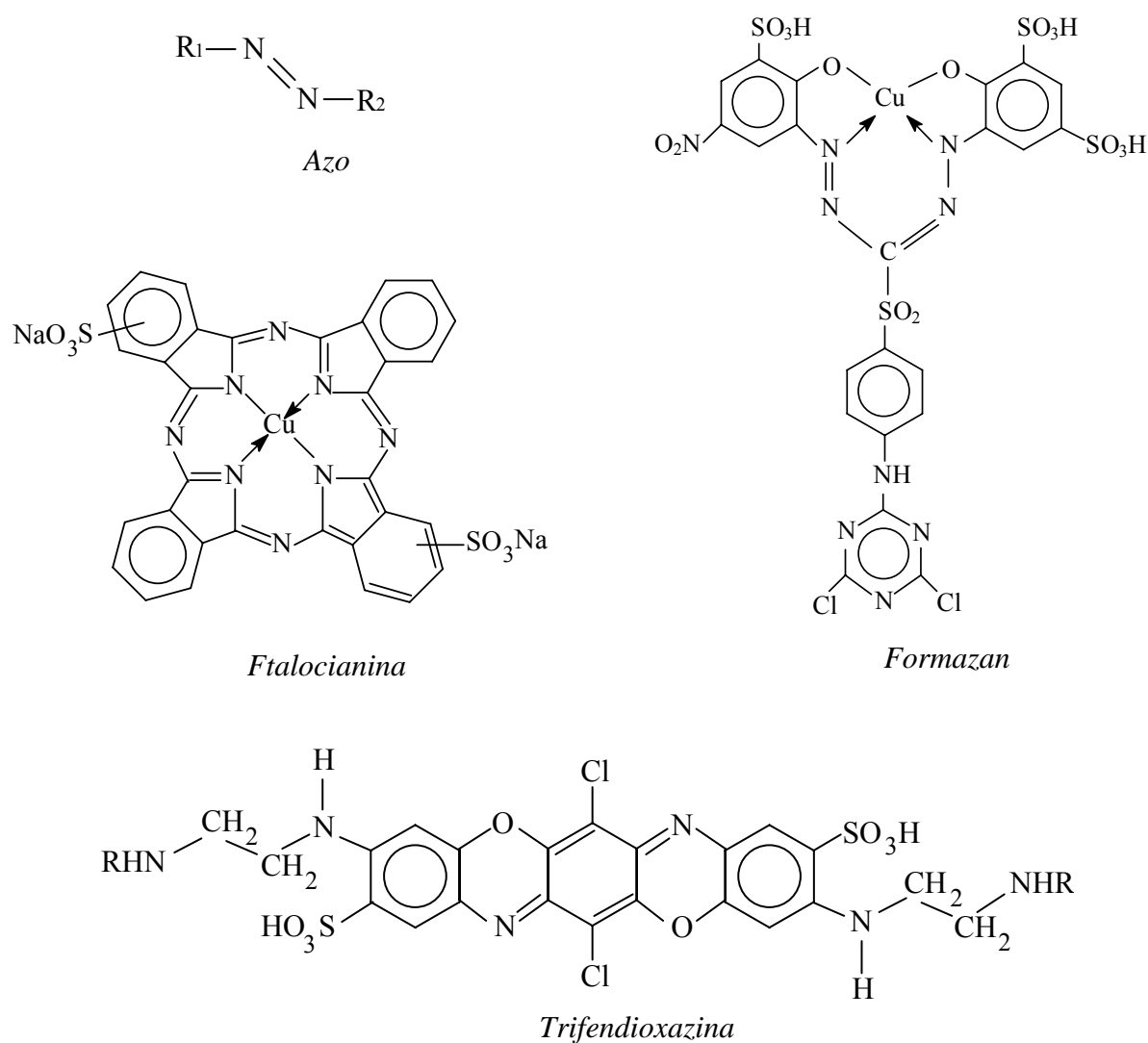


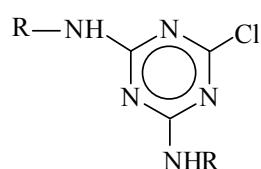
Figura 2.2 – Principais modelos de estruturas cromóforas utilizadas em corantes reativos.

#### 2.1.2.1.2. Grupos solubilizantes

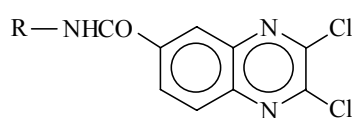
A alta solubilidade é uma das principais características dos corantes reativos (Gibson, 1986). Para isso são utilizados sulfonatos de sódio, que se dissociam em solução aquosa em ânions corante-sulfonato, coloridos e negativamente carregados, e íons de sódio incolores (Aspland, 1980). A maior parte dos corantes reativos apresenta de um a quatro grupos sulfonatos em sua molécula (Aspland, 1992).

### 2.1.2.1.3. Grupos reativos

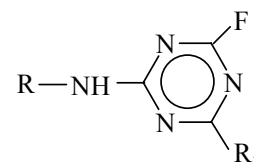
São os responsáveis pela ligação entre o corante e a fibra. Por serem eletrofilicos, são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas, permitindo alto grau de solidez. Os principais grupos estão apresentados na Figura 2.3.



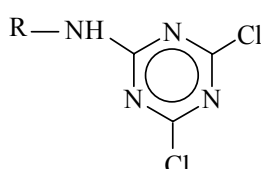
*Monoclorotriazina*



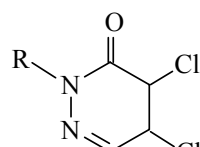
*Dicloroquinoxalina*



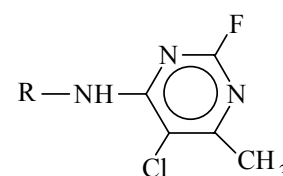
*Monofluór triazina*



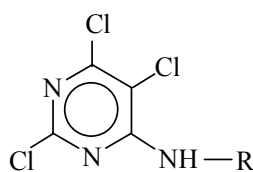
*Diclorotriazina*



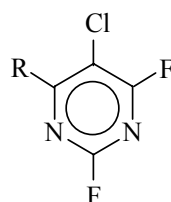
*Dicloropiridazona*



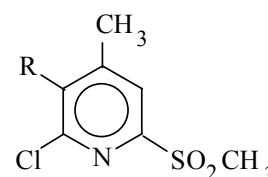
*Flúor clorometil pirimidina*



*Tricloropirimidina*



*Difluór cloro pirimidina*



*2-metilsulfonil-4-metil-6-cloropirimidina*



*Vinil sulfônico*

Figura 2.3 – Principais grupos reativos.

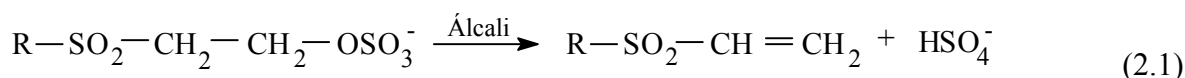
Os grupos reativos apresentam dois tipos de estruturas principais: estruturas anelares heterocíclicas carbono-nitrogênio e vinil sulfônicos (Aspland, 1992).

Nos grupos reativos com anéis heterocíclicos C-N, a ligação com a outra parte da molécula do corante é feita por grupos de ligação como imino (-NH-), imino substituído e amidas (-NHCO-).

O anel heterocíclico apresenta grupos de saída como cloro, flúor e metil sulfonil, também chamados nucleofúgicos pela tendência de se afastarem de nucleófilos. Estes átomos estão ligados a átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio, que são eletronicamente deficientes devido ao efeito indutivo negativo dos átomos de nitrogênio. As reações de substituição nucleofílica nos átomos de carbono ficam facilitadas, permitindo a reação com os ânions hidroxila da celulose, que substituem os grupos de saída, sendo expelidos carregando um elétron com eles, normalmente como um íon inerte (Aspland, 1992; Martinelli e Brehmer, 1994).

Os grupos reativos vinil sulfônicos são normalmente transientes, sendo mascarados por grupos de saída solúveis em água. Embora estes grupos sejam na verdade  $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ , não são, em geral, encontrados em corantes, sendo descritos como:  $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^-$  ( $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ). A presença dos íons  $\text{H}^+$  ou  $\text{Na}^+$  dependerá do pH da solução.

O grupo de ligação do grupo reativo vinil sulfônico é a sulfona: ( $-\text{SO}_2$ ), que retira elétrons do grupo reativo. Em presença de álcali, o grupo de saída ( $-\text{OSO}_3^-$ ) sai levando o hidrogênio próximo do grupo sulfona, desmascarando o grupo vinil (Equação 2.1):



Nesta reação, o íon bissulfato é mais ou menos neutralizado a sulfato, dependendo do pH. O grupo vinil adiciona novamente o outro íon hidrogênio a partir de nucleófilos que se encontram ao redor, como as hidroxilas da celulose, ocorrendo a reação com a fibra.

Mas, durante a aplicação dos corantes reativos, uma reação secundária ocorre: a hidrólise do corante. Isto faz com que parte dos corantes usados não se fixem à fibra, com índices de até 50%, sendo então despejados no efluente (Lewis, 2000). Assim, nos últimos anos os desenvolvimentos em corantes reativos têm sido no sentido de aumentar a fixação do corante à fibra. Foram introduzidos mais de um grupo reativo na mesma molécula e selecionados grupos mais reativos com o substrato (menos susceptíveis à hidrólise) a fim de obter maior fixação sob determinadas condições de uso.

A reatividade de um corante é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura que um corante necessita para reagir, menor a sua reatividade. São denominados “corantes a frio” os de maior reatividade, cujas temperaturas de tingimento por esgotamento variam de 30 a 80°C e de “corantes a quente” os de menor reatividade, que são aplicados em

tingimento por esgotamento em temperaturas acima de 80°C. Uma escala de reatividade dos grupos reativos mais importantes está apresentada na Figura 2.4.

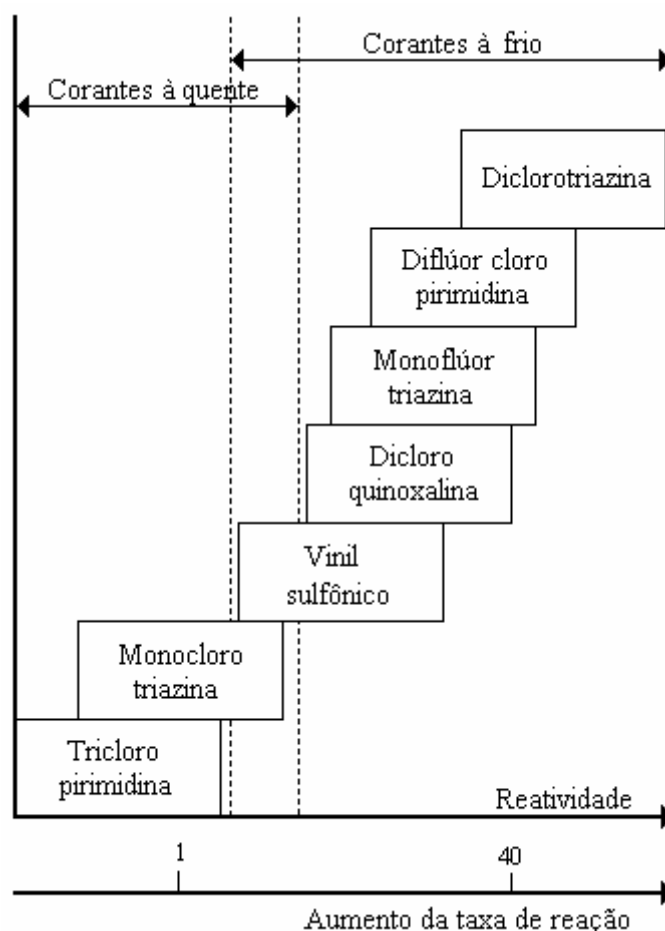


Figura 2.4 – Reatividade de alguns dos principais grupos reativos.

A introdução de dois ou mais grupos reativos aumenta significativamente a fixação do corante ao substrato, pois mesmo que um grupo sofra hidrólise, o outro ainda mantém a possibilidade de reagir com a celulose podendo atingir até 95% de fixação (Smith, 1992; Luttringer, 1993). A Tabela 2.1 apresenta a lista de probabilidades (como porcentagens de fixação do corante) de que um grupo reativo monofuncional reaja com a celulose sob certas condições de uso e a otimização na fixação, que pode ocorrer mediante a adição de grupos reativos adicionais com a mesma reatividade.

A introdução de grupos reativos de diferentes reatividades também é possível e pode compensar as propriedades de tingimento e desempenho individual, aumentando a exaustão e fixação, reprodutibilidade, igualização e solidez.

Tabela 2.1 – Eficiência hipotética de fixação do corante em relação ao número adicional de grupos reativos.

Nº de grupos reativos	Eficiência da fixação de corante em função da estrutura molecular (%)				
	50	55	60	65	70
1	75	80	84	88	91
2	88	91	94	96	97
3	94	96	97	98	98

(Fonte: Aspland, 1992)

Contudo, a adição de grupos reativos adicionais altera as propriedades físicas e químicas do corante. Além disso, grupos reativos têm efeito auxocromo mínimo na intensidade da cor e o rendimento da cor por peso molecular (força cromática molar) diminui com o aumento de grupos reativos.

### 2.1.2.2. Tingimento com corantes reativos

A parte principal de um processo de tingimento consiste na transferência do corante presente no banho de tingimento para a fibra, a sorção na superfície e a difusão para o interior desta. Para isso, é necessário que os corantes estejam no seu menor estado de divisão, ou seja, na forma de moléculas ou íons moleculares. Estes íons se movimentam na água, sendo os ânions os responsáveis pelo tingimento.

A celulose (Figura 2.5) não possui grupos que se ionizem rapidamente em soluções neutras, sendo considerado como um polímero essencialmente não-iônico (Aspland, 1991). Contudo, todas as fibras, quando imersas em água, adquirem um potencial elétrico negativo nas proximidades imediatas da superfície, em uma faixa superior às dimensões atômicas (Aspland, 1991). Este potencial oferece resistência à aproximação de íons de carga similar, como os corantes, sendo atrativo a cátions. Assim, o potencial negativo é mascarado pela presença no banho de altas concentrações de eletrólitos (NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que ainda elevam o potencial químico do corante em solução (diminuem a atração do íon corante pela água fazendo com que os ânions procurem afastar-se da água, aproximando-se da fibra). Como resultado, a resistência à movimentação do corante para a fibra é duplamente diminuída.

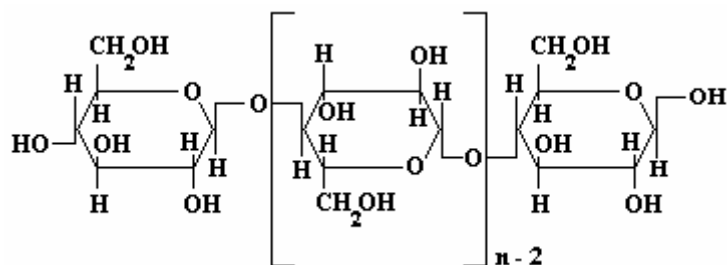
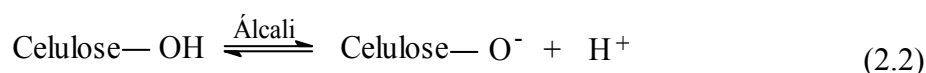


Figura 2.5 – Estrutura da celulose.

Após se aproximar da fibra, o corante deverá se difundir por capilaridade através da superfície até o centro da fibra a fim de se obter uma distribuição mais uniforme. A taxa do processo de difusão pode ser longa e varia de corante para corante (Aspland, 1991).

Quando a solução de corante é diluída e a concentração de eletrólitos é baixa, os ânions estão em sua forma original. À medida que a concentração de corante dissolvido e de eletrólito aumenta, os ânions são atraídos uns aos outros por forças de van der Waals formando agregados. Embora o tingimento ocorra através de ânions isolados, estes ânions estão em equilíbrio dinâmico com os ânions agregados. A agregação diminui à medida que a temperatura aumenta, favorecendo também a difusão das moléculas de água nas regiões amorfas da fibra, dilatando-as (Perkins, 1995).

Para que ocorra a fixação ou reação entre o corante reativo e a celulose introduz-se no banho de tingimento o álcali (normalmente NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que provoca a ionização da celulose:



Além disso, o álcali funciona como um eletrólito, provocando um esgotamento adicional do corante.

Quanto maior a alcalinidade, maior a concentração de íons Celulose-O<sup>-</sup>, que aumenta em 10 vezes para cada aumento de uma unidade de pH entre 7 e 11, conforme Tabela 2.2. A velocidade da reação também é dependente da temperatura e aumenta em 10 vezes para cada aumento de 20°C (Gibson, 1986).

A fase de fixação não deve ser mais rápida do que a fase de difusão do corante na fibra, porque enquanto a molécula do corante não se encontra próxima dos grupos hidroxílicos da celulose, com os quais deve reagir, existe o risco de esta molécula reagir com

os grupos hidroxílicos da água, formando os corantes hidrolisados que não mais reagem com a fibra (Gibson, 1986).

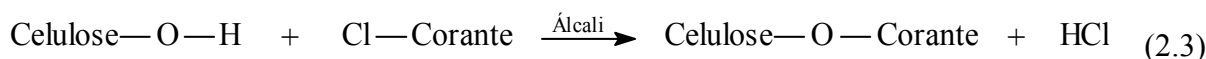
Tabela 2.2 – Ionização da celulose.

pH	[OH <sup>-</sup> ] no banho	[celulose-O <sup>-</sup> ] na fibra	$\frac{[\text{celulose} - O^-]}{[OH^-]}$
7	10 <sup>-7</sup>	3 x 10 <sup>-6</sup>	30
8	10 <sup>-6</sup>	3 x 10 <sup>-5</sup>	30
9	10 <sup>-5</sup>	3 x 10 <sup>-4</sup>	30
10	10 <sup>-4</sup>	3 x 10 <sup>-3</sup>	30
11	10 <sup>-3</sup>	2,8 x 10 <sup>-2</sup>	28
12	10 <sup>-2</sup>	2,2 x 10 <sup>-1</sup>	22
13	10 <sup>-1</sup>	1,1	11

Fonte: Smith, 1992.

A reação entre o corante e a celulose (fixação) se dá por substituição ou por adição nucleofílica, dependendo do grupo reativo do corante.

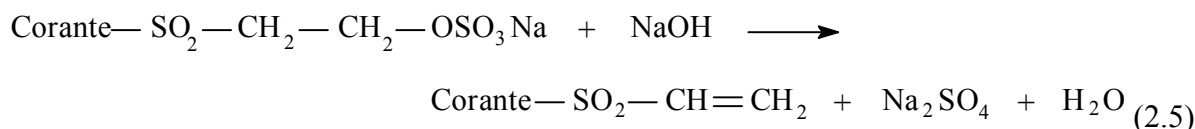
A reação de substituição nucleofílica ocorre quando a parte reativa da molécula é um anel heterocíclico em que o grupo de saída (normalmente cloro ou flúor) é substituído pelo íon celulose-O<sup>-</sup>, formando HCl que é neutralizado pelo álcali:



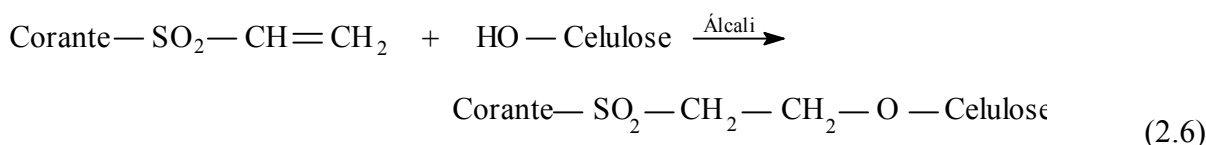
Sendo a reação de hidrólise:



A reação de adição nucleofílica ocorre com grupos reativos vinil-sulfona, em duas etapas. Na primeira, há a formação do grupo vinil sulfona:

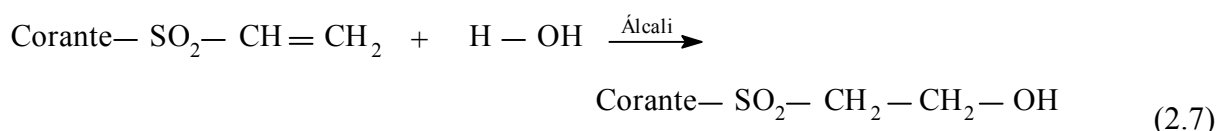


e na segunda, a ligação do corante com a fibra:



ou com a água, ocorrendo a hidrólise do corante:





De acordo com Lippert, Mrotzeck e Queck (1996), mais de 60% dos tingimentos com corantes reativos utilizam o método descontínuo (por esgotamento), descrito anteriormente. Neste tipo de processo os corantes devem apresentar alta substantividade (afinidade), pois devem deslocar-se do banho para a fibra, sendo essencial que haja agitação mecânica do banho e/ou da fibra (Twardokus, 2004; Araújo e Castro, 1987).

Em processos contínuos ou semi-contínuos, o fenômeno da substantividade é indesejável, pois não se pretende que haja esgotamento do banho de foulardagem (ou de impregnação), mas sim uma repartição o mais uniforme possível do corante no tecido (Araújo e Castro, 1987). Neste caso, são utilizados corantes de média a baixa substantividade.

O volume do efluente pode variar, dependendo da relação de banho usada, de 0,3:1 (processos contínuos) a 50:1 (processos descontínuos), dependendo do tipo de processo utilizado (Perkins, 1995).

O processo de tingimento é essencialmente um processo de transferência de massa. Para se obter intensidades adequadas de cor, é necessário que se utilizem quantidades em excesso de corante e, além disso, o tempo necessário para a exaustão (equilíbrio) dificilmente é atingido comercialmente (Perkins, 1995). Assim, corantes em seu estado original e, principalmente corantes hidrolisados permanecem no banho de tingimento ou parcialmente adsorvido na fibra (Salem, 1989). O tingimento finaliza com as etapas de lavagem para retirada desses corantes.

## 2.2. O problema da cor

Entre todos os poluentes que podem atingir e modificar a qualidade das águas, os agentes colorantes são os mais facilmente detectados e têm sido motivo de constantes reclamações e penalidades sofridas pelas empresas que lançam estes efluentes. Além do aspecto estético envolvido, problemas de toxicidade têm sido levantados, muitas vezes decorrentes do próprio tratamento empregado. Apesar disso, não existe um consenso mundial com relação ao modo de detecção da cor em corpos d'água nem dos limites legais aceitáveis.

### 2.2.1. Aspectos ambientais

A indústria têxtil se encontra entre as indústrias de maior potencial poluidor devido não apenas ao alto consumo de água e, portanto, altos volumes de efluentes (para cada kg de material têxtil produzido são utilizados de 100 a 300 L de água), mas também à grande variedade de produtos utilizados em cada um dos diferentes processos químicos que se alternam a cada momento, dependendo do tipo de substrato, do tipo de corante e da concentração dos agentes fixadores usados (Moran, Hall e Howell, 1997; Talarposhti, Donnely e Anderson, 2001; Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a; Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998). Conchon (1995) compara a carga poluidora de uma tinturaria de médio porte à gerada por 7.000 pessoas em termos de carga hidráulica ou 20.000 pessoas em termos de carga orgânica. Devido a isso, efluentes têxteis são considerados de difícil tratamento: apresentam grande variabilidade de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, reduzido potencial de biodegradabilidade (baixas relações DBO<sub>5</sub>/DQO), presença de metais pesados, alta toxicidade, elevadas vazões e forte coloração (Camarota e Coelho, 2001; Koyuncu, 2002; Nieto, 2000). Mas a maior dificuldade enfrentada pelo setor está na remoção da cor, proveniente dos processos de tingimento.

A remoção da cor de efluentes têxteis tem sido matéria de considerável interesse nas últimas quatro décadas, não apenas pela potencial toxicidade de certos corantes, mas principalmente pela fácil detecção nas águas receptoras, o que tem motivado a consciência pública com relação às questões ambientais, coincidindo com níveis ascendentes de descargas coloridas (Greaves, et al., 2001; Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000; Willmott, Guthrie e Nelson, 1998).

De acordo com Laing (1991), cerca de 2 a 10% dos corantes aplicados em tinturarias são descarregados no efluente, dependendo da tonalidade e do corante utilizado. Estudos mais recentes afirmam que 12% da produção mundial de corantes são perdidas durante a fabricação e em processos de tingimento sendo que 20% deste valor são deixados no ambiente através de plantas de estações de tratamento de efluentes (Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000). Em termos numéricos, Brown (1987) afirma que mais de 50.000 ton de corantes são descarregados em efluentes anualmente, com proporções que variam de acordo com o corante, a fibra e o grau de fixação do corante. A Tabela 2.3 apresenta o percentual de corantes, não fixados à fibra, descarregados no efluente.

Tabela 2.3 – Percentual de corantes não fixados à fibra descarregados no efluente.

<b>Classe de corante</b>	<b>Fibra</b>	<b>Perda no efluente (%)</b>
Ácido	Poliamida	7-20
Básico	Acrílica	2-3
Direto	Algodão	5-20
Disperso	Poliéster	1-20
Complexo-metálico	Lã	2-5
Reativo	Algodão	10-50
Sulfuroso	Algodão	10-40
Tina	Algodão	5-20

*Fonte: Blackburn, 2004; Valldeperas, 1999.*

A presença de cor no efluente é um indicador óbvio de poluição das águas e pode ser detectada mesmo em concentrações de 1 mg/L (Guarantini e Zanoni, 2000). Além de esteticamente desagradável, essa coloração impede a penetração da luz e a fotossíntese, prejudica a qualidade da água do corpo receptor e pode ser tóxica aos microrganismos utilizados em processos de tratamento biológicos, aos organismos da cadeia alimentar e à vida aquática em geral (Talarposhti, Donnelly e Anderson, 2001; Yu, et al., 2002). O impacto ambiental pode ser agravado ainda mais quando se trata de um efluente com altos valores de DBO, normalmente decorrentes de processos de desengomagem. Neste caso, pode haver superpopulação de algas, o que impedirá ainda mais a fotossíntese da flora no ambiente imediato, reduzindo o teor de oxigênio e sufocando tanto a flora como a fauna aquática (Figueiredo, Boaventura e Loureiro, 2000).

Normalmente, o uso de corantes orgânicos não possui efeito tóxico agudo. De acordo com o estudo de Clarke e Anliker (1984) que analisou 3.000 corantes, apenas 2% apresentaram  $LC_{50}$  a peixe  $< 1,0$  mg/L, ocorrendo em corantes diazo e catiônicos (Guarantini e Zanoni, 2000). Esses corantes são considerados como os mais tóxicos pela ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyestuff Manufacturing Industry) (Reife, 1992).

A maior parte dos corantes produzidos mundialmente apresenta o grupo azo como cromóforo. Esses corantes apresentam comportamento ambiental ainda desconhecido e, por isso, são considerados especialmente perigosos (Bustard, McMullan e McHale, 1998). Sabe-

se, entretanto, que alguns corantes azo em sua forma hidrolisada produzem aminas carcinogênicas (Özen et al., 2005). Os azo-aromáticos podem exibir efeitos tóxicos às populações microbiológicas, produzir aminas aromáticas, podendo também ser tóxicos ou carcinogênicos a animais, principalmente quando ingeridos (Reife, 1992; Hao, Kim e Chiang, 2000). Quando degradados enzimaticamente pelo sistema digestivo humano, produzem substâncias carcinogênicas e mutagênicas, como: aminas aromáticas, toluidinas, benzidinas, radicais ativos, entre outras (Reife, 1992; Zanoni e Cordeiro, 2001; Guarantini e Zanoni, 2000).

Os compostos tóxicos surgem como intermediários da degradação ou descoloração dos corantes, podendo inclusive haver a formação de novos compostos coloridos (Hao, Kim e Chiang, 2000). Isto se deve à quebra ou destruição do grupo cromóforo do corante, seguida da formação de um novo composto que não é facilmente mineralizado, sendo frequentemente mais tóxico que o composto original. Um exemplo da formação de intermediários mais tóxicos que o corante original é o caso do corante Reactive Red 2, que possui em sua molécula 3 tipos de nitrogênio: grupo azo, amina e nitrogênio em anel triazina heterocíclico. Neste caso, os intermediários formados pela degradação do corante contêm aminas aromáticas que podem ser extremamente tóxicas, como a 2-naftil-amina (Hao, Kim e Chiang, 2000). Apesar disso, 15% dos corantes do tipo azo utilizados são descartados no ambiente sem tratamento (Zanoni e Cordeiro, 2001).

Outra característica a ressaltar é a presença de metais pesados no efluente. Metais pesados são usados como catalisadores e agentes complexantes na síntese de corantes ou de produtos intermediários (Reife, 1992). De modo especial, Cu e Zn estão normalmente presentes em corantes e auxiliares, sendo o Cu especialmente usado para complexar corantes reativos (Moran, Hall e Howell, 1997; Reife, 1992). Embora complexos de cobre sejam estáveis, quando em presença de sequestrantes como o EDTA (normalmente utilizados em indústrias têxteis e, portanto, igualmente presentes no efluente) transformam-se em cobre dissolvido, com níveis de toxicidade dependentes da concentração encontrada (Baughman, 2001; Wu e Baughman, 2001). Quando ingerido em quantidades elevadas, o cobre pode causar hemocromatose (Gupta e Torres, 1998) e em quantidades menores, inferiores a 1 mg/L, é tóxico para plantas aquáticas e aos peixes (Tchobanoglous e Burton, 1991). Devido a isso, está na lista de poluentes prioritários da “US Environmental Protection Agency” (Gupta e Torres, 1998).

Extensivo trabalho tem sido dedicado à pesquisa da potencial toxicidade dos corantes comerciais e ainda é comum o pensamento de que corantes não causam toxicidade crítica à vida aquática, uma vez que os níveis de exposição em rios são sempre menores do que os usados para obter os valores LC<sub>50</sub> (Greene, 1996). Entretanto, dados precisos acerca dos níveis de toxicidade crítica da maior parte dos corantes comerciais e seus derivados, bem como da potencial toxicidade dos intermediários gerados por degradação, permanecem ainda desconhecidos (Abrahão, Silva, 2002; Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998).

Quanto à toxicidade dos corantes reativos, sabe-se que cerca de 70% desses corantes possui o grupo azo como cromóforo acrescido de grupos sulfonatos que aumentam sua solubilidade (Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000). Embora a alta solubilidade sirva para minimizar sua absorção no organismo, é importante lembrar que esses corantes são configurados para reagirem com substâncias portadoras de grupos amina ou hidroxila, presentes nas fibras naturais, porém presentes também em todos os organismos vivos constituídos de proteínas, enzimas, etc. (Venkataraman, 1974). Outra característica desses corantes no efluente é sua forma hidrolisada que, de acordo com Weber e Stickney (1993), acarreta uma alta estabilidade hidrolítica em meio neutro, com tempo de vida de até 50 anos. Além disso, muitos corantes reativos caem na categoria AOX, devido à presença de cloro no grupo reativo (Lewis, 2000).

A alta estabilidade química, baixo índice de fixação e elevada solubilidade tornam os corantes reativos resistentes aos processos convencionais de tratamento de efluentes (biológicos e físico-químicos), onde tipicamente 90% desses corantes passam ilesos pelas plantas de tratamento. Portanto, são considerados como a principal causa da cor em efluentes têxteis (Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998; Hul, Rácz e Reith, 1997; Cooper, 1993; Talarposhti, Donnelly e Anderson, 2001; Swamy e Ramsay, 1999).

### **2.2.2. Parâmetros e limites aceitáveis de cor em efluentes.**

A presença de cor em efluentes têxteis é facilmente detectada pelos olhos e tem sido a principal causa de reclamações e denúncias por parte da população. A maior parte das reclamações está relacionada à cor vermelha. Em geral esta coloração está relacionada à presença de corantes reativos vermelhos com grupo cromóforo azo. Colorações azuis,

marrons e verdes não registram muitas reclamações, possivelmente por serem cores esperadas em rios ou por serem menos detectadas pelos olhos (O'Neill et al, 1999).

Valores absolutos de limites aceitáveis não são aplicáveis para cor, uma vez que concentrações iguais de diferentes corantes podem apresentar intensidades de cor visivelmente diferentes ou tonalidades completamente distintas (Willmott, Guthrie e Nelson, 1998; O'Neill et al., 1999). Além disso, é mais difícil quantificar efluentes industriais coloridos que substâncias naturalmente coloridas (Kang e Kuo, 1999). Devido a isso, os órgãos reguladores têm se preocupado em estabelecer tanto o parâmetro de medida de cor como o padrão de lançamento. Estes padrões diferem de país para país e não existe um método unificado de medida adotado (Rozzi et al., 1998). A Tabela 2.4 apresenta de forma resumida os métodos analíticos e os padrões de cor em vários países.

Tabela 2.4 – Métodos analíticos e limites de cor em efluentes.

<b>País ou área</b>	<b>Método analítico</b>	<b>Limites</b>
Itália	Taxa de diluição	20 diluições
China Continental	Taxa de diluição	50 a 100 diluições
Alemanha	Absorbância em 435, 525 e 620 nm	7, 5 e 3 m <sup>-1</sup>
Virginia (EUA)	ADMI	2000 unidades para descargas em plantas municipais de tratamento
Rhode Island (EUA)	ADMI	200 unidades
Alabama (EUA)	ADMI	≤ 50 unidades (a jusante)
Wisconsin (EUA)	ADMI	225-600 unidades
Maryland (EUA)	Não há padrão	Cor significativa
Tailândia	ADMI	400 unidades
Coréia	ADMI	200-400 unidades
Hochming (Vietnã)	Lovibond	7 unidades
Hong Kong	Lovibond	10-20 unidades
Filipinas	Platina-cobalto	100-200 unidades
Reino Unido	Absorbância em 400, 450, 500, 550, 600, 650 e 700 nm	Depende do corpo d'água receptor
Brasil	Não há padrão específico: utiliza-se o padrão da classe do corpo d'água receptor (Platina-cobalto)	75 unidades

Fonte: Rozzi et al., 1998.

A maior parte dos métodos de análise utiliza a “cor verdadeira” como referência (APHA, 1995). Entende-se por “cor verdadeira” a cor decorrente apenas de compostos solúveis. Neste caso as amostras devem ser filtradas antes de serem analisadas, em filtros de 0,45 µm, a fim de eliminar partículas coloidais coloridas (Hao, Kim e Chiang, 2000). A “cor aparente” é a obtida de amostras “in natura”, sem passar pela filtração.

De acordo com os padrões italianos, a cor do efluente de uma estação de tratamento deve ser inapreciável após diluições de 20 vezes, observada em um caminho ótico de 10 cm. Este valor foi escolhido por ser supostamente a diluição do efluente obtida ao atingir a superfície de um corpo receptor (Rozzi et al., 1998; State of Israel, 2002). O método da diluição também é adotado na China continental, mas com limites diluições de 50 a 100 vezes (Kang e Kuo, 1999).

Na Alemanha, os padrões de cor de efluentes têxteis estão baseados em medidas de absorvância a 435 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Para estas medidas, os limites aceitáveis (DFZ) são de 7, 5 e 3 m<sup>-1</sup>, respectivamente. O DFZ é determinado por:

$$DFZ = A(1000)/d \quad (2.8)$$

onde A = absorvância e d = comprimento da célula (caminho ótico) em mm (Rettmer, Krull e Metzen, 1996; Hao, Kim e Chiang, 2000).

O método mais utilizado nos Estados Unidos é o tristímulus ADMI (American Dye Manufacturer Institute), baseado no “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”. Mas os padrões de cor podem variar de um estado para outro. De acordo com Hao, Kim, Chiang (2000), na Virgínia, efluentes descarregados em plantas municipais de tratamento devem apresentar limites de cor menor do que 2000 unidades ADMI; em Rhode Island, o padrão final é de 200 unidades ADMI (Kang e Kuo, 1999; Kao et al., 2001); no estado do Alabama, a cor de um corpo de água à jusante da descarga do efluente não pode exceder de 50 unidades ADMI à montante desta descarga (Hao, Kim e Chiang, 2000); no estado de Wisconsin os limites apresentam uma flexibilidade de 225 a 600 unidades ADMI (Kao et al., 2001) e no estado de Maryland não existe um padrão numérico de cor, apenas a proibição de descarga de efluentes com cor significativa (Hao, Kim e Chiang, 2000). Já o estado da Carolina do Norte não tem adotado regulamentações para efluentes coloridos (Kao et al., 2001).

O método ADMI envolve medidas de absorvância de amostras, após filtragem em filtros de gel, em conjuntos de 10 ou 30 comprimentos de onda, dependendo da precisão necessária para gerar os valores tristímulus CIE: X, Y, Z. Estes valores são convertidos através de tabelas publicadas denominadas valores Munsell. A partir destes valores, calcula-se a diferença de cor ( $\Delta E$ ) de Adams-Nickerson. Os valores de  $\Delta E$  de uma série de padrões platina cobalto da APHA são plotados contra os valores ADMI correspondentes para dar a curva de calibração e o valor de  $\Delta E$  das amostras, lido neste gráfico, é utilizado para obter o valor ADMI da amostra. As medidas são realizadas no pH normal da amostra e em pH 7,6 (O'Neill et al., 1999).

De acordo com Kao et al., 2001, o método utilizado na Tailândia até 1998 era a transparência. Este método consistia de uma comparação visual, onde era requerido que a amostra (efluente) se apresentasse transparente em um caminho ótico de 15 cm. Mas, por ser inviável a uma regulamentação para efluentes coloridos, a partir de 1998 a Tailândia passou a utilizar o método tristímulus ADMI utilizando 3 comprimentos de onda (590, 540 e 438) ou, eventualmente, com 31 comprimentos de onda (de 400 a 700 nm com variação de aproximadamente 10 nm). O padrão estabelecido é de 400 unidades ADMI.

O método ADMI é também adotado na Coreia e os limites variam de 200 a 400 unidades ADMI (Kang e Kuo, 1999).

Em Hochming (Vietnã) e Hong Kong o método utilizado é o Lovibond (método espectrométrico comparativo), medido como unidade de Lovibond (LU). Os limites são 7 unidades em Hochming e de 10 a 20 unidades em Hong Kong.

Nas Filipinas, o método utilizado é o platina-cobalto. O padrão é de 100 a 200 unidades.

No Reino Unido, os padrões de lançamento são estabelecidos pela *Environmental Protection Agency* (EPA) e pela *Scottish Environmental Protection Agency* (SEPA) (Willmott, Guthrie e Nelson, 1998). Estes padrões estão baseados nos rios em que os efluentes serão lançados. Amostras do rio são filtradas para remoção de sólidos suspensos em filtros de 0,45  $\mu\text{m}$ , e a absorvância é medida em cubetas de 1 cm na região visível, em intervalos de 50 nm. Os resultados determinam os limites aceitáveis daquele rio (Hao, Kim e Chiang, 2000; Willmott, Guthrie e Nelson, 1998; O'Neill et al., 1999). A cor deve ser medida em tempos de baixa vazão, à montante da descarga, sendo que a vazão do efluente final (tratado) deve estar dentro da vazão média. A cor permitida para descarga é calculada como:



$$C_d = \frac{[(C_s \times F_t) - (C_u \times F_u)]}{F_d} \quad (2.9)$$

onde:  $C_d$  = limite de cor para descarga (absorbância/cm);

$C_s$  = padrão de cor do curso d'água (absorbância/cm);

$C_u$  = cor natural do curso d'água anterior à descarga (absorbância/cm);

$F_d$  = vazão média de descarga (L/dia);

$F_t$  = vazão média total do rio posterior a descarga (L/dia);

$F_u$  = 95% de excesso de vazão média, anterior a descarga (L/dia);

Alguns limites aceitáveis para efluentes provenientes de estações de tratamento, no Reino Unido, que recebem efluentes coloridos estão apresentados na Tabela 2.5. Localidades como Leek, Wanlip e Pinxton apresentam limites inferiores ao limite normal aceitável por serem regiões em que a concentração de indústrias têxteis é grande e, portanto, as restrições aplicadas são maiores a fim de prevenir a poluição do corpo d'água receptor. O limite normal aceitável refere-se a regiões onde não existem muitas tinturarias.

Tabela 2.5 – Limites aceitáveis de emissões de estação de tratamento para efluentes coloridos na região de Severn Trent (Reino Unido) e o limite normal aceitável estabelecido pela EA (Environmental Agency).

Comprimento de onda (nm)	Leek (Abs/cm)	Wanlip (Abs/cm)	Pinxton (Abs/cm)	Limite normal aceitável (Abs/cm)
400	0,060	-	-	0,115
450	0,040	-	-	0,085
500	0,035	0,020	0,028	0,065
550	0,025	0,021	0,025	0,055
600	0,025	0,012	0,024	0,040
650	0,015	0,012	0,017	0,028
700	-	-	-	0,013

Fonte: O'Neill et al, 1999.

No Brasil, não há especificação de limites aceitáveis de cor, mesmo na nova Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Mas, de acordo com o artigo 28, §1, 2 e 3, entende-se que na ausência de padrões, deve-se utilizar os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado. Neste caso, para corpos receptores de classe 2 e 3 (águas doces), o padrão de cor é de 75 mg de Pt/L (cor verdadeira). Este também é o padrão estabelecido pela Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH, 2001) para o licenciamento ambiental de indústrias têxteis, mas neste caso a cor é aparente. No Rio Grande

do Norte, o Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente (IDEMA) utiliza o CONAMA como referência. Em São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) estabelece, através do Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, artigos 11 e 12, nas águas doces de classe 2 e 3, proibição de presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (Decreto, 1976). Este critério também está de acordo com a Resolução CONAMA, que apresenta nos Artigos 14, 15 e 16 as condições de qualidade de água: para águas doces de classe 1, corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes; nas classes 2 e 3, só é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Caso a legislação vigente – Resolução CONAMA nº 357 – fosse rigorosamente aplicada, não seria permitido o uso de corantes reativos, altamente solúveis, uma vez que estes não são removidos por processos convencionais (Hao, Kim e Chiang, 2000). Ou, utilizando-se de senso prático, as empresas têxteis deverão fazer uso de tratamentos avançados eficientes a fim de chegar ao limite de cor de águas doces de classes 2 e 3: 75 mg de Pt/L. Mas, de acordo com o “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, 1995), este método utilizado como padrão (platina-cobalto), não deve ser aplicado a efluentes industriais coloridos.

### **2.3. Sistemas de tratamento de efluentes**

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos no intuito de remover a coloração de efluentes, especialmente efluentes contendo corantes reativos. Alguns já usados em larga escala, não conseguem atingir a eficiência desejada. Outros, ainda em escala laboratorial, apresentam alto custo de implantação e manutenção (Hao, Kim e Chiang, 2000; Vandevivere, Bianchi e Verstraet, 1998; Oles, Helmann e Lazar, 1995). Sendo assim, poucas técnicas propostas têm sido efetivamente aplicadas em plantas de tratamento de efluentes. A Tabela 2.6 apresenta de forma resumida os processos usados para remoção da cor de efluentes, bem como seu status de utilização operacional.

O principal objetivo da remoção da cor de efluentes é a reutilização da água e dos corantes presentes nos banhos de tingimento. No caso de corantes reativos, a reutilização não é viável devido à hidrólise sofrida pelos corantes durante o processo de tingimento. Embora alguns ensaios tenham sido dirigidos neste sentido (Valldeperas, Crespi e Cegarra, 1996; Gatewood, 1996; Yang, Haryslak, 1997), pouco avanço tem sido obtido. Dessa forma, o principal objetivo do tratamento passa a ser a reutilização da água, embora poucos tratamentos consigam atingi-lo.

Como pode ser observado na Tabela 2.6, cada processo 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.

A escolha do processo depende de aspectos econômicos, fatores operacionais como dosagens de produtos químicos, eficiência desejada, quantidade de lodo produzida, grau de inibição ou de substâncias recalcitrantes presentes e da classe de corante a ser tratada.

Tabela 2.6 – Tecnologias usadas na descoloração de efluentes têxteis contendo corantes reativos.

<b>Processos</b>	<b>Características</b>	<b>Estágio</b>	<b>Status</b>	<b>Desempenho</b>	<b>Limitações</b>
Biológico	Aeróbio (lodos ativados)	Tratamento principal	Largamente usado	Reduz DBO, COT, N, P	Remoção da cor e redução da DQO insatisfatória; lodo residual
Biológico	Anaeróbio (leito fixo)	Tratamento principal	Ensaio piloto na China	Boa redução da DQO e da cor com bactérias específicas	Degradação parcial do corante; tempo de retenção
Biológico	Seqüencial anaeróbio/aeróbio	Tratamento principal	Poucos relatos	Melhor remoção da DQO, cor e agentes tóxicos	Resultados específicos para alguns corantes; geração de lodo
Biológico	Fungos	Tratamento principal	Escala laboratorial	Completa descoloração	Funcional para corantes específicos
Biológico	Enzimas	Tratamento secundário	Escala laboratorial	Completa descoloração	Necessita tratamento secundário para a eliminação das enzimas
Adsorção	Carvão ou outro adsorvente de baixo custo	Pré ou pós-tratamento	Escala laboratorial ou industrial, dependendo do adsorvente	Não produz intermediários; reuso da água	Alto custo de disposição ou regeneração do adsorvente
Membranas	Ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa	Pós-tratamento	Plantas em escala piloto e industrial	Remove todos os tipos de corantes; reutilização da água e sal.	Disposição do concentrado; alto custo; entupimentos e durabilidade da membrana; necessita pré-tratamento
Coagulação/floculação	Polieletrólitos catiônicos	Pré, principal ou pós-tratamento	Largamente usado	Boa descoloração com floculante catiônico; redução da DQO; reutilização da água	Geração e disposição do lodo; altas dosagens de produtos químicos

<b>Processos</b>	<b>Características</b>	<b>Estágio</b>	<b>Status</b>	<b>Desempenho</b>	<b>Limitações</b>
Flotação	Polímeros catiônicos	Pré-tratamento	Escala laboratorial	Remove até 90% da cor; reduz a DQO; baixo custo, compacto	Altas dosagens de produtos químicos; geração de lodo
Cloração	Cl <sub>2</sub> , NaOCl,	Pós-tratamento	Muito usado na China	Boa descoloração; redução da DQO	Geração de AOX
Oxidação avançada	Ozonização (O <sub>3</sub> )	Pós-tratamento	Muito usado	Boa descoloração	Aumenta a DBO e não reduz a DQO em efluente real; geração de subprodutos tóxicos
Oxidação avançada	Reagente Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe(II))	Pré-tratamento	Muitas plantas completas em uso na África do Sul	Quase completa descoloração, redução da DQO e da toxicidade	Geração e disposição de lodo
Oxidação avançada	Fotocatalítico (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, TiO <sub>2</sub> /UV; ZnO/UV)	Pós-tratamento	Escala piloto	Completa (ou quase completa) remoção da cor; reduz a DQO e a toxicidade; pode mineralizar o corante	Capacidade limitada do reator; alto custo operacional
Oxidação avançada	Sonólise	Pós-tratamento	Laboratorial	Boa descoloração	Mineralização não é total; pode gerar sub-produtos tóxicos
Oxidação por ar úmido	Oxigênio, peróxido	Pós-tratamento	Escala piloto	Boa descoloração; mineralização	Alto custo operacional
Redução	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pré-tratamento	Pouco usado	Boa descoloração	Formação de subprodutos tóxicos; contaminação por sulfito e sulfato
Troca iônica	Resina de troca iônica	Pós-tratamento	Escala piloto	Boa descoloração; permite regeneração; baixo consumo de energia; rápido	Saturação das resinas; custo de regeneração é alto

<b>Processos</b>	<b>Características</b>	<b>Estágio</b>	<b>Status</b>	<b>Desempenho</b>	<b>Limitações</b>
Extração por pares iônicos	Aminas reagem com grupos sulfônicos dos corantes formando pares hidrofóbicos de íons que são acumulados em meio orgânico	Pré-tratamento	Escala laboratorial	Reciclo da fase extratora, baixo consumo de energia, rápido; remoção da cor quase completa	Após várias extrações, a fase extratora necessita de disposição
Eletroquímico	Eletro-coagulação, eletro-oxidação, eletro-flotação	Pré-tratamento	Escala piloto	Completa descoloração	Geração de lodo; alto custo, tempo de vida do eletrodo; não mineralização

*Fonte: Hao, Kim e Chiang, 2000; Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998.*

### 2.3.1. Processos biológicos

A maior parte dos processos utilizados em tratamentos de efluentes envolve biodegradação e sorção, obtidos através da oxidação biológica por lodos ativados (Hao, Kim e Chiang, 2000). Através deste processo, a matéria orgânica solúvel e insolúvel presente no efluente é convertida em uma suspensão microbial floculenta em tanques com aeração mecanizada ou por ar difuso. A massa biológica resultante é removida em um tanque de sedimentação. Parte da massa sedimentada é continuamente recirculada e a remanescente retirada do sistema, desidratada e, dependendo do tipo de lodo, disposta em aterros sanitários (Eckenfelder, 1989; Silva, 1995).

O método é o mais utilizado devido a apreciável estabilidade, baixo custo de implantação e de manutenção e a alta eficiência na redução de matéria orgânica (Kermer e Richter, 1995). Entretanto, a remoção da cor de efluentes contendo corantes reativos é ineficiente. Estes corantes, conforme já mencionado, apresentam estabilidade química, sendo recalcitrantes à degradação biológica (Koyuncu, 2002; O'Neill et al., 1999). Além disso, por serem altamente solúveis, não se adsorvem na biomassa (Rettmer, Krull e Metzen, 1996; Willmott, Guthrie e Nelson, 1998; Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000; Nigam et al., 1996), porém, não possuem efeito inibidor ao tratamento (Hobbs, 1989).

Outros fatores a serem considerados são: necessidade de pré-tratamento (equalização, neutralização, temperatura, pH) para amenizar qualquer choque ou inibição sofrida pelas bactérias; remoção prévia de metais pesados (corantes complexos metálicos, etc.) que causam efeito inibidor às bactérias e resultam em contaminação do lodo (Kermer e Richter, 1995).

Muito poucas espécies de bactérias são capazes de descolorir corantes residuais aerobicamente, seja por sistemas de lodos ativados ou biofilme (Hao, Kim e Chiang, 2000). Devido a isso, as pesquisas se direcionam à utilização de microrganismos anaeróbios, através de processos como: lodo de digestão anaeróbia (Challenor et al., 2000), reator de leito empacotado bifásico (Talarposhti, Donnelly e Anderson, 2001), dois estágios de reatores anaeróbios de fluxo ascendente -UASB (Chinwetkitvanich, Tuntoolvest e Panswad, 2000) e ainda misturas de culturas microbiológicas (Nigam et al., 1996), entre outros tratamentos.

Embora muitos microrganismos sejam capazes de quebrar grupos cromóforos e auxocromos de alguns corantes (com conseqüente descoloração), poucos são capazes de mineralizar corantes a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Além disso, qualquer degradação que porventura ocorra é

muito lenta e pode produzir moléculas menores e mais tóxicas do que os corantes originais (Talarposhti, Donnelly e Anderson, 2001; Swamy e Ramsay, 1999).

Corantes em geral e corantes azo em particular sofrem biodegradação primária substancial em ambiente anaeróbio através de quebra redutiva de ligações azo em aminas aromáticas, tanto em meio extra-celular como intra-celular (Brown e Hamburger, 1987; Hao, Kim e Chiang, 2000). Corantes antraquinona, com estruturas mais complexas, são menos suscetíveis à degradação. É muito difícil a mineralização de subprodutos, como as aminas aromáticas, por processos anaeróbios. Entretanto, processos aeróbios são eficientes na degradação de aminas aromáticas primárias lipofílicas e, dependendo da estrutura, de aminas aromáticas sulfonatadas (Brown e Hamburger, 1987). Portanto, é comum a integração de processos anaeróbios/aeróbios como, por exemplo, reator anaeróbio de leito fluidizado seguido por sistema de lodos ativados (Hao, Kim e Chiang, 2000) ou reatores de bateladas seqüenciais (Lourenço, Novais e Pinheiro, 2001; Panswad, Iamsamer e Anotai, 2001). O processo é lento, a toxicidade final é menor, mas os estudos estão direcionados a corantes simples.

Alguns fungos, devido à habilidade de degradar poluentes orgânicos recalcitrantes, têm sido usados na degradação ou biosorção de corantes com ótimos resultados de descoloração, como: *Trametes versicolor* (Swamy e Ramsay, 1999), *Aspergillus foetidus* (Sumathi e Manju, 2000), *Phanerochaete chrysosporium* (Swamy e Ramsay, 1999), *Picnoporus sanguineus* (Balan et al., 2001), *Pleurotus sajor-caju* (Balan et al., 2001; Rosolen et al., 2004) e *Pleurotus ostreatus* (Rosolen et al., 2004). Pode-se observar a mineralização de certos anéis aromáticos com grupos substituintes hidroxil, amino ou nitro por *P. chrysosporium* (Hao, Kim e Chiang, 2000). Mas os ensaios estão ainda em escala laboratorial e são direcionados para alguns corantes específicos.

Nos últimos anos, tem havido ainda muito interesse na degradação enzimática de corantes. Especial atenção tem sido dada às enzimas tirosinase (também conhecida como polifenol oxidase, catecol oxidase ou monofenol oxigenase) e peroxidase, capazes de remover grupamentos fenólicos e aminas aromáticas, normalmente presentes nas moléculas dos corantes (Cammarota e Coelho, 2001). Enzimas lignolíticas, produzidas a partir de culturas de fungos de decomposição branca, como a lacase, obtida a partir de *T. versicolor*, têm sido igualmente estudadas, sendo que as mesmas são mais eficazes na forma imobilizada do que livre na remoção da cor de corantes reativos, desde que recebam tratamento fotoquímico prévio (Peralta-Zamora et al., 2002; Peralta-Zamora et al., 2003). Muitas discussões existem



com relação aos produtos finais nos efluentes após o tratamento enzimático, incluindo as próprias enzimas, havendo necessidade de tratamentos adicionais oxidativos (químicos ou biológicos) para sua eliminação.

Os maiores problemas operacionais inerentes aos tratamentos biológicos estão relacionados ao isolamento dos microrganismos, ao período de adaptação destes ao meio poluente e à capacidade de descoloração do microrganismo, que não é eficiente para todos os corantes. Também deve ser verificado o grau de degradação possível, existência de produtos tóxicos residuais e resistência dos microrganismos às variações de carga orgânica e vazão.

### **2.3.2. Processos físicos**

Os principais processos físicos empregados são: adsorção e filtração por membranas.

#### **2.3.2.1. Adsorção**

Na adsorção, os corantes (moléculas de uma fase fluida também denominadas adsorvato) se concentram espontaneamente sobre uma superfície geralmente sólida (adsorvente), sem passar por uma reação química (Cavalcante Jr., 1998). O processo depende de fatores físico-químicos como: interação adsorvente/adsorvato, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato.

Entre todos os adsorventes, o carvão ativo é o mais utilizado, inclusive industrialmente. Entretanto, é pouco eficaz na remoção de corantes reativos, por serem altamente solúveis (Kermer e Richter, 1995), embora muitos estudos tenham sido realizados nesta direção: Soares (1998) estudou a capacidade de adsorção do carvão mineral ativado por pirólise; Al-Degs et al. (2000) verificaram o efeito da química da superfície do carvão ativado; Khraisheh et al. (2002) verificaram a cinética da adsorção; Rozzi et al. (1999) descrevem a utilização de adsorção com carvão ativado após o tratamento com lodos ativados e ozônio. Mesmo assim, a remoção da cor foi de 36-51%.

A adsorção com carvão ativado representa alto investimento pela dificuldade de dessorção do mesmo. Na busca de maior capacidade de adsorção, possibilidade de dessorção e menor custo, muitos outros adsorventes têm sido utilizados: quitosana (Kimura et al, 1999; Wu, Tseng e Juang, 2000; Wong et al., 2003); quitina (Longhinotti et al., 1998); diatomita

(Al-Ghouti et al., 2003); alunita calcinada (Ozacar e Sengil, 2003); resina de troca iônica (Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a; Yu et al., 2003); polissacarídeos naturais à base de galactomananos (Blackburn, 2004); cucurbituril (Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-b); adsorventes não convencionais como: resíduo de poliamida 6 (Gärtner et al., 1996); casca de eucalipto (Morais et al., 1999) e biomassa (Bustard, McMullan e McHale, 1998; Won et al., 2004).

Como vantagem, neste processo não há formação de produtos intermediários. Entretanto, as dificuldades de regeneração do adsorvente e disposição do mesmo podem tornar o processo inviável economicamente. Além disso, Hao, Kim e Chiang (2000) acrescentam a dificuldade de implantação do método em um efluente real devido a competição entre as moléculas do corante e compostos orgânicos/inorgânicos presentes.

### **2.3.2.2. Filtração por membranas**

A filtração por membranas é um processo de filtração no qual o tamanho dos poros possui dimensões moleculares. Nele, o fluxo de alimentação é tangencial à membrana, que o separa em duas correntes: concentrado e permeado. De acordo com o tamanho dos poros, as membranas se dividem em quatro classes: microfiltração (capazes de reter partículas coloidais dissolvidas com dimensões entre 100-1000 nm de diâmetro); ultrafiltração (separam moléculas grandes solúveis, como polímeros, com dimensões entre 1 e 100 nm); nanofiltração (utilizadas na separação de substâncias orgânicas, sais dissolvidos e íons divalentes de íons monovalentes, sendo as dimensões dos poros de 1 nm); osmose reversa (retém moléculas neutras solúveis ou íons menores que 1 nm).

Na remoção de corantes reativos, normalmente a nanofiltração é utilizada. A membrana retém o corante, mas permite a passagem do sal presente no banho de tingimento. Desta forma, é possível reciclar o sal e a água. O corante retido deve ser disposto. Com este processo, Erswell, Brouckaert e Buckley (1988) obtiveram 90% de reciclagem da água e do sal de efluente de tinturaria na África do Sul. Keqiang, Perkins e Reed (1994) através da nanofiltração e osmose reversa concentraram o corante presente no banho de tingimento descartado e nas águas de lavagem. Segundo Woerner, Farias e Hunter (1996), a redução pode chegar a 98% através de uma seqüência de ultrafiltração e osmose reversa, aplicadas em águas de lavagem, reduzindo o volume do concentrado para 2%.

Uma restrição ao processo é a presença de altas concentrações de sal no efluente devido à formação de aglomerados de corantes, que poderiam levar ao entupimento das membranas (Koyuncu, 2002).

Além da reciclagem do permeado, é possível recuperar até 70% da energia se a filtração ocorrer no efluente ainda quente, uma vez que as membranas são resistentes a altas temperaturas (Knudsen e Wenzel, 1996).

Outras variantes do processo têm sido desenvolvidas, como o bioreator de membranas. Neste sistema, compostos coloidais e de cadeias longas lentamente degradáveis, que não podem atravessar a membrana, permanecem longo tempo no bioreator, sendo degradados pelos microrganismos. Ensaios em escala piloto apresentaram redução de DQO em 90-97%, DBO em 95-99%, e cor acima de 90% (Crespi, 2002).

Os maiores problemas enfrentados pelo processo são: disposição do concentrado; entupimentos causados por incrustações da membrana provocadas por contaminantes orgânicos e bacteriológicos (“fouling”) ou depósitos de camadas alcalinas e sílica inorgânica; vida útil da membrana; excesso de salmoura diluída; produtos químicos incompatíveis; necessidade de pré-filtros ou pré-tratamento e, principalmente, altos custos de instalação e de manutenção (Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998).

### **2.3.3. Processos químicos**

Os processos químicos abrangem o maior número de tratamentos. Os principais estão descritos a seguir.

#### **2.3.3.1. Coagulação/floculação**

Juntamente com o processo biológico de lodos ativados, os processos de coagulação/floculação/decantação são os mais comumente encontrados em plantas de tratamento de efluentes têxteis, sendo usados tanto como pré, pós ou tratamento principal. Estes processos são utilizados na remoção de matéria orgânica, material coloidal, turbidez, metais pesados e, em alguns casos, na remoção da cor.

O processo consiste na desestabilização ou neutralização das cargas elétricas do material coloidal através de coagulantes químicos (sais de ferro e alumínio). Em seguida, os

colóides neutralizados se agregam como resultado de sucessivos choques promovidos por agitação suave. Para que o pH se mantenha estável e adequado ao coagulante usado, são adicionadas substâncias alcalinas [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ]. A eliminação da cor ocorre através da adição de floculantes (polieletrólitos - polímero orgânico como a poliacrilamida, sílica, carvão ativo em pó, terras diatomáceas, alginatos, amidos, etc.), devido à formação de sais básicos insolúveis dos íons capazes de produzir cor. Segue-se então a precipitação (Lagunas e Lis, 1998). Durante a precipitação, os corantes ficam presos nos macroflóculos formados, precipitando juntamente com o material coloidal.

Corantes reativos, por serem altamente solúveis, dificilmente são removidos por coagulação convencional (Peres e Abrahão, 1998; Kunz et al, 2002). Porém, a utilização de polímeros catiônicos tem apresentado bons resultados na remoção desses corantes. Koprivanac et al (1992) verificaram que quantidades ótimas de floculante podem remover a cor de modo satisfatório, enquanto que dosagens excessivas retornam o corante para a solução. Golob, Vinder e Simonic (2005) acrescentaram, além dos polieletrólitos, um agente anti-espumante em pH próximo ao neutro e obtiveram quase completa remoção da cor em banhos residuais de tingimento de algodão e nylon. Segundo Yu et al. (2002), os bons resultados obtidos com polieletrólitos se devem às interações energéticas entre o corante e o floculante orgânico (grupos amino dos floculantes reagem com o ácido sulfônico dos corantes gerando  $-\text{NH}_3^+\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{NH}_2^+\text{SO}_3^-$  ou  $=\text{NH}^+\text{SO}_3^-$  em condições ácidas, com pequena quantidade de pontes de hidrogênio entre as moléculas) e hidrofóbicas, que ligam as moléculas do corante fortemente ao floculante com conseqüente remoção da cor. Assim, quanto maior o número de grupos de ácidos sulfônicos ou carboxílicos no corante, maior a ligação do corante com o floculante e maior a remoção da cor; igualmente, quanto maior o número e o volume dos grupos hidrofóbicos, maior a interação do corante com o floculante.

Para atingir níveis aceitáveis de cor (até 80% de cor removida), o processo de coagulação é frequentemente combinado com outras técnicas, principalmente lodos ativados, mas o custo do processo e a geração de lodo são maiores (Crespi, 2002; Kunz et al., 2002). Essa é a combinação mais utilizada na Alemanha (Gähr, Hermanutz e Oppermann, 1994), onde o lodo requer incineração. Também na França, muitas indústrias utilizam essa combinação (Marmagne e Coste, 1996), porém, os valores obtidos estão acima dos limites estabelecidos. Souza et al. (2004) utilizaram a precipitação de  $\text{FeO}(\text{OH})$  (“goethita”) seguida de fotocatalise. A precipitação removeu entre 5 e 50% dos corantes reativos presentes na

solução e a utilização de UV na presença do precipitado permitiu descoloração superior a 80%.

Como desvantagens deste processo, Kermer e Richter (1995) apresentam: necessidade de ensaios preliminares para verificar as dosagens e condições de operação para cada tipo de efluente; altas dosagens de produtos químicos (excesso de floclantes catiônicos pode levar a um alto nível de nitrogênio no efluente); os produtos usados são tóxicos aos peixes, pouco biodegradáveis e inibem a nitrificação em tratamentos biológicos posteriores; apresentam alta geração de lodo e conseqüente disposição.

### **2.3.3.2. Flotação**

Semelhante à coagulação, é obtida através da adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico como floclante e de um polímero como coadjuvante. Estes produtos podem ser adicionados na tubulação de entrada do flotador, juntamente com ar comprimido. As bolhas de ar, aderindo à superfície das partículas flocladas aumentam seu empuxo, provocando a ascensão das mesmas à superfície líquida, de onde são removidas. De acordo com Silva (1995), em pH neutro podem-se obter bons níveis de redução da carga de DBO, da temperatura, de metais e, em alguns casos, da remoção da cor, chegando a atingir níveis aceitáveis (Perkins, 1996).

Para a remoção de corantes reativos, assim como ácidos, diretos e dispersos, os polímeros usados são catiônicos (Reife, 1992).

Os inconvenientes deste processo são os mesmos que os apresentados no processo de coagulação/floclação descrito anteriormente.

### **2.3.3.3. Cloração**

A cloração é um processo oxidativo, muitas vezes aplicado na remoção da cor por ser o cloro ou o hipoclorito de sódio já utilizados no beneficiamento têxtil. O processo é considerado eficiente na remoção da cor e redução da DQO de efluentes contendo corantes azo (Reife, 1992). Corantes reativos e ácidos são prontamente destruídos, entretanto corantes diretos reagem mais lentamente (Reife, 1992) enquanto que corantes dispersos permanecem inalterados (Hao, Kim e Chiang, 2000).

O maior problema da técnica de cloração são as reações indesejáveis que continuam havendo após o tratamento, com formação de AOX, cloroanilina, clorofenóis, cloronitrobenzenos e dimetilnilina em concentração de até 200 mg/L. Embora possam ser realizadas técnicas de descloração, não há garantias de que estes compostos tóxicos possam ser eliminados (Sarasa et al., 1998). Apesar disso, e na falta de legislação mais restrita a respeito, muitos países continuam usando-a, inclusive o Brasil. Na Tailândia, Kao et al. (2001) fizeram um estudo em 10 indústrias têxteis, das quais 7 utilizam hipoclorito de sódio a fim de alcançar os limites aceitáveis de cor. Nestas indústrias, a combinação de tratamentos físico-químico e biológico é utilizada e o hipoclorito é adicionado em excesso na floculação, coagulação ou no ponto de descarga. O teor de cloro residual não é monitorado.

#### **2.3.3.4. Processos de oxidação avançada**

Definem-se processos de oxidação avançada como sendo aqueles em que o radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) participa como principal agente oxidante. Aqui se enquadram a ozonização, os processos com peróxido de hidrogênio, a sonólise e a fotocatalise heterogênea.

##### **2.3.3.4.1. Ozonização**

O ozônio é um poderoso agente oxidante ( $E^0 = 2,08 \text{ V}$ ), se comparado a outras substâncias como peróxido ( $E^0 = 1,78 \text{ V}$ ) e cloro ( $E^0 = 1,36 \text{ V}$ ) (Kunz et al., 2002; Strickland e Perkins, 1995). Quando em contato com o efluente, o ozônio reage com os compostos orgânicos presentes decompondo-os. A reação pode ocorrer de forma direta ou indireta, através do radical hidroxil ( $\bullet\text{OH}$ ) gerado na decomposição do ozônio, o qual possui poder oxidante superior ( $E^0 = 2,80 \text{ V}$ ). O mecanismo da reação pode ser por abstração de oxigênio, transferência de elétrons ou adição radicalar (Kunz et al., 2002).

A descoloração é rápida. Segundo Keqiang, Perkins e Reed (1994), um banho residual contendo 200 mg/L de uma mistura de três corantes reativos pode apresentar 93% de remoção da cor após 5 minutos (com 160 mg/L de ozônio) e 99% de remoção da cor após 15 minutos (com 480 mg/L). Entretanto, o ozônio não é seletivo na reação com as moléculas de corante e grande quantidade do gás é necessária para obter a descoloração desejada, principalmente se o efluente contiver alto teor de matéria orgânica.

O método é bastante efetivo para corantes solúveis em água, como os reativos, mas pouco eficaz para corantes dispersos, pois a descoloração é lenta e requer altas concentrações de ozônio (Keqiang, Perkins e Reed, 1994).

Vários trabalhos utilizando soluções de corantes puros indicam pouca redução da DQO após o tratamento. Segundo Vandevivere, Bianchi e Verstraete (1998), sub-produtos produzidos pela ozonização, tais como ácidos dicarboxílicos e aldeídos, são os responsáveis pela pouca redução da DQO e substancial aumento da DBO. Porém, esta redução não ocorre em efluente real (Strickland e Perkins, 1995), principalmente se o efluente contiver alto teor de substâncias dissolvidas e sólidos suspensos, podendo aumentar ainda mais a DQO (Kermer e Richter, 1995). O teor de COT não é alterado pelo tratamento (Strickland e Perkins, 1995).

Resultados mais positivos são obtidos através de combinações com outros processos. Quando o tratamento com ozônio é seguido pelo de lodos ativados, obtém-se oxidação de compostos solúveis mais eficaz, embora o efluente apresente maior turbidez (Carrieri, Jones e Broadbent, 1991; Kermer e Richter, 1995). Por outro lado, se utilizado antes do processo de lodos ativados, os subprodutos potencialmente biodegradáveis produzidos pelo ozônio seriam subsequentemente degradados (Hao, Kim e Chiang, 2000). Faria, Órfão e Pereira (2005) compararam o tratamento em reator com ozônio, carvão ativado e ozônio/carvão ativado obtendo completa descoloração com ozônio e maior redução de COT com a mistura ozônio/carvão ativado.

Alguns estudos demonstram a viabilidade da reutilização da água após a ozonização: Ciardelli e Ranieri (1998) reutilizaram um efluente real tratado com ozônio no tingimento de cores claras obtendo bom resultado (sendo essencial um tratamento biológico prévio seguido de filtração em filtros de areia); Vandevivere, Bianchi e Verstraete (1998) descrevem os resultados obtidos em planta-piloto utilizando coagulação/floculação, lodos ativados seguido por ozonização obtendo-se 70% de reuso da água; Senthilkumar e Muthukumar (2006) reutilizaram um efluente contendo corante reativo tratado com ozônio por 3 vezes com bons resultados, mesmo em tonalidades claras. Entretanto, após cada tratamento o tempo de ozonização aumenta e o pH diminui devido a formação de sub-produtos.

O maior inconveniente do método é a não mineralização do corante. Peralta-Zamora et al. (1999) utilizaram ozônio na descoloração de uma solução de corante reativo (antraquinona) e, embora tenha ocorrido completa descoloração após 5 minutos, não foi observada degradação efetiva. De acordo com Kunz et al. (2002), muitos estudos de degradação com ozônio estão relacionados a um aumento de toxicidade devido aos

intermediários da reação. Isto provavelmente se deve à presença de N, Cl e S nas moléculas dos corantes que, ao serem degradados, resultam em metabólitos que podem ser mais tóxicos que o corante original (Cooper, 1993).

#### 2.3.3.4.2. Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio quando usado isoladamente, não possui poder oxidante suficiente para destruir poluentes de difícil oxidação, como os corantes. Entretanto, quando ativado pela adição de sais de ferro solúvel ( $\text{Fe}^{2+}$ ), radiação ultravioleta ou ozônio produz radical hidroxil, com poder oxidante muito superior.

##### $\text{H}_2\text{O}_2$ /Ozônio

Neste processo, a remoção da cor obtida pelo ozônio é otimizada devido a maior geração de radicais hidroxil. O tempo de reação diminui, a descoloração obtida é maior, especialmente com corantes dispersos, e obtém-se considerável redução da DQO (Keqiang, Perkins e Reed, 1994; Strikland e Perkins, 1995).

##### $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ou Reagente de Fenton

Quando o efluente é tratado com peróxido em meio ácido (pH 3-4) usando sais de ferro como catalisador, imediatamente formam-se radicais hidroxil. Esses radicais, não são seletivos e degradam os compostos orgânicos presentes no efluente. Após a degradação, o efluente é neutralizado com hidróxido de sódio ou cal gerando grande quantidade de sólidos. Estes sólidos auxiliados pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$  coagulam, devendo ser separados por decantação, flotação ou centrifugação (Kermer e Richter, 1995; Hao, Kim e Chiang, 2000; Rearick, Farias e Goettsch, 1997).

Pode-se obter completa ou quase completa descoloração, boa redução da DQO e da toxicidade do efluente com este tratamento, mas a eficiência depende da formação final do floco. Corantes catiônicos não coagulam, enquanto que corantes ácidos, diretos e reativos geralmente coagulam, porém com flocos de baixa qualidade que não se depositam muito bem (Sauer, 2002; Hao, Kim e Chiang, 2000).

A maior desvantagem do método é a geração de lodo, disposição e custo dos produtos químicos (Sauer, 2002; Strikland e Perkins, 1995). Entretanto, Vandevivere, Bianchi e



Verstraete (1998) descrevem uma variação do reagente de Fenton, a qual utiliza peróxido de hidrogênio ativado por íons ferrosos a alta temperatura. Desta forma, uma concentração relativamente baixa de íons ferrosos é suficiente para a remoção da cor sem formação de lodo. A desvantagem desta variação é a não remoção dos metais pesados.

A eficiência do processo pode ser aumentada ainda mais pela utilização de radiação UV (Hao, Kim e Chiang, 2000).

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ultravioleta

É um dos métodos oxidativos mais ativos e possui algumas vantagens em relação ao reagente de Fenton, uma vez que a reação não está limitada a pH ácido e não apresenta residual de ferro ou lodo (Reife, 1992; Strikland e Perkins, 1995).

A luz UV pode ser usada para oxidar compostos orgânicos e corantes, mas apenas a incidência de radiação UV não é efetiva a efluentes com alta intensidade de cor (Reife, 1992). O uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em presença de UV permite a fácil descoloração de alguns corantes reativos, básicos, diretos e ácidos em pH 5 com cerca de 95% de remoção da cor (Hao, Kim e Chiang, 2000). A ação catalítica da radiação UV baseia-se em dois efeitos: os corantes e compostos insaturados absorvem a energia da luz, levando-os a um estado mais excitado e reativo; paralelamente, o peróxido é ativado pela luz formando-se os radicais hidroxil em alta concentração. A descoloração é acompanhada pela redução da DQO e COT, podendo chegar à mineralização dos corantes (Kermer e Richter, 1995; Hao, Kim e Chiang, 2000).

A descoloração é mais rápida do que a mineralização dos compostos orgânicos. Georgiou et al. (2002) aplicaram o método em soluções de corantes reativos e em um efluente real. As soluções apresentaram completa descoloração após 20-30 minutos de irradiação, porém a destruição de anéis aromáticos com redução de 80% do COT foram obtidas após 120 minutos. Em efluente real a descoloração foi obtida após 1 h de irradiação e 90% dos anéis aromáticos juntamente com 70% da DQO foram removidos após 2 h.

Os principais fatores limitantes do processo são: a capacidade limitada do reator e os altos custos operacionais (Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000).

A grande vantagem do método é a mineralização de muitos compostos orgânicos, evitando assim uma segunda fonte de poluição. Mas, de acordo com Sauer (2002), dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descoloração, alguns sub-produtos como metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e

aldeídos podem ser formados. Devido a isso, Huang, Lin e Shu (1994) utilizaram o processo  $H_2O_2/UV$  após o tratamento com ozônio, obtendo completa remoção da cor e redução de 90% de COT.

Kurbus, Marechal e Voncina (2003) compararam a eficiência dos processos  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/UV$  e  $H_2O_2/O_3$  no tempo de descoloração, absorvância, DQO e COT de seis soluções de diferentes corantes reativos e verificaram que os três métodos apresentaram completa descoloração, sendo que o menor tempo para a descoloração foi obtido pelo reagente de Fenton, enquanto que a menor DQO foi conseguida pelo processo  $H_2O_2/UV$ . O COT apresentou pouca redução para todos os métodos avaliados, sugerindo a não mineralização dos componentes da solução.

#### 2.3.3.4.3. Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea tem recebido especial atenção nos últimos anos. O processo apresenta algumas vantagens em relação ao  $H_2O_2/UV$ : é mais rápido, econômico e mais facilmente aplicável em plantas de tratamento (Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998).

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $TiO_2$  ou  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $ZnS$ ,  $SrTiO_3$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência (onde vacâncias são geradas) e uma banda de condução (geradora de elétrons) sendo a região entre elas chamada de "bandgap". A absorção de fótons com energia superior à energia de "bandgap" resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Os pares de elétrons e vacâncias ( $e^-$ ,  $h^+$ ) migram para a superfície da partícula resultando em sítios oxidantes e redutores. Os sítios oxidantes são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos até completa mineralização enquanto que os redutores reduzem as espécies presentes sobre a superfície do óxido (Sauer, 2002; Kabra, Chaudhary e Sawhney, 2004).

O método é bastante eficiente, mas a irradiação deve ser prolongada para evitar subprodutos residuais, que podem ser mais tóxicos que os originais ou formar novos compostos coloridos (Hao, Kim e Chiang, 2000). A velocidade da descoloração depende da concentração do efluente: quanto mais diluído, mais rápida a descoloração (Arslan, Balcioglu e Bahnemann, 2000). Outros fatores limitantes são: necessidade de fontes artificiais de radiação, dificuldade de penetração da radiação no meio de reação, dificuldade na separação

dos fotocatalisadores por serem finas suspensões e dificuldades na implementação de sistemas contínuos em grande escala (Kunz et al., 2002).

Moraes, Freire e Duran (2000) avaliaram a eficiência do processo fotocatalítico, ozonização e a combinação destes em efluente contendo corantes reativos, baseados na redução de COT, cor e toxicidade. Após 60 minutos de tratamento, o processo fotocatalítico (TiO<sub>2</sub>/UV) apresentou 90% de redução da cor e 50% do COT inicial; a ozonização removeu 60% da cor, mas a redução de COT foi desprezível; a combinação dos dois processos obteve quase completa descoloração, e redução de 60% de COT, obtendo assim os melhores resultados. Nos três processos, a toxicidade (expressa como inibição da respiração microbiana de culturas de *Escherichia coli*) apresentou redução superior a 50%.

Peralta-Zamora et al. (1999) avaliaram o processo UV/TiO<sub>2</sub>, ozonização e enzimático (usando lignina peroxidase de *Phanerochaete chrysosporium*). O método enzimático removeu apenas 30% da cor; a ozonização descoloriu o efluente, mas não mineralizou o corante enquanto que a foto-oxidação (usando lâmpadas de 125W, pH 7, 100 mg/L de TiO<sub>2</sub> ou ZnO com oxigênio) obteve completa descoloração e mineralização após 60 minutos.

#### 2.3.3.4.4. Sonólise

Trata-se de uma técnica relativamente nova. O processo envolve reações químicas que são iniciadas pela implosão em meio aquoso de bolhas de cavitação induzidas por ultra-sons.

Os ultra-sons são ondas capazes de desenvolver pressões negativas na água. Caso essas ondas tenham potência suficiente para superar as forças de ligação intermolecular das moléculas de água, a coesão do meio líquido será quebrada, originando microbolhas (bolhas de cavitação). A partir daí, essas microbolhas crescem rapidamente até atingirem um tamanho crítico, resultando em uma implosão. O colapso da bolha de cavitação libera energia sob a forma de calor e pressão, provocando a homólise das moléculas de água e produzindo espécies reativas como: •H, •OH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Arruda, 2005).

Vinodgopal et al. (1998) utilizaram a técnica para descoloração do corante Reactive Black 5 em solução saturada de oxigênio. O processo durou 6 h, com mineralização de 65% do corante.

Como em outros processos oxidativos, pode haver geração de sub-produtos principalmente quando se trabalha com efluente real.

### 2.3.3.5. Oxidação por ar úmido

O método refere-se à oxidação do material orgânico e inorgânico presente no efluente a elevadas temperaturas (150-250°C) e pressões (0,35-1,4 MPa) utilizando oxigênio puro de alta pressão, peróxido ou ar comprimido. O oxigênio a altas temperaturas possui forte poder oxidante e a alta pressão mantém a água no estado líquido, catalisando a reação (Reife, 1992; Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998).

O processo se aplica ao tratamento de uma ampla variedade de material oxidável, produtos tóxicos e corantes até mineralização. É especialmente indicado para substâncias problemáticas concentradas que requerem disposição (Vandevivere, Bianchi e Verstraete, 1998).

Como desvantagem, o processo apresenta um alto custo operacional, principalmente se aplicado a grandes volumes, como é o caso de efluentes têxteis.

### 2.3.3.6. Redução

Muitos corantes são suscetíveis à redução. Para isso são usados agentes redutores como: dióxido de tiouréia, borohidreto de sódio, sulfoxilato de zinco, íon ferroso, e, de modo especial, hidrossulfito de sódio (Reife, 1992).

A redução dos corantes azo é rápida, mas em alguns casos, resulta em aminas aromáticas carcinogênicas. Em corantes do tipo antraquinona, a redução pode ser reversível. Corantes reativos podem apresentar remoção da cor entre 69 e 99% (Kermer e Richter, 1995).

O tratamento é pouco usado e deve ser acompanhado por outro tratamento subsequente como adsorção em carvão ativado ou lodos ativados, uma vez que os produtos da degradação redutiva possuem grande afinidade pelo lodo ou são degradados aerobicamente (Kermer e Richter, 1995).

Além da formação de aminas aromáticas, o processo apresenta como desvantagem a contaminação do efluente por sulfito e sulfato.

### 2.3.3.7. Troca iônica

O processo envolve a remoção de íons do efluente, mantendo-os preso sobre uma superfície sólida através de forças eletrostáticas. Para isso são utilizadas resinas sólidas ligadas a grupos funcionais iônicos solúveis.

A troca iônica é pouco utilizada no tratamento de efluentes coloridos, mas pode ser aplicada no tratamento de efluentes contendo corantes iônicos. Corantes reativos podem ser removidos com índices de até 98% (Karcher, Kornmüller e Jekel, 2002) enquanto que corantes dispersos não são removidos pelo tratamento.

A principal vantagem do tratamento é a regeneração da resina, porém efluentes com altas concentrações saturam a resina rapidamente e o custo dos solventes orgânicos utilizados na regeneração é alto.

### 2.3.3.8. Extração por pares iônicos

O método é apresentado por Kermer e Richter (1995). Nesse estudo foi utilizada uma amina de cadeia longa e um solvente inerte (hidrocarboneto alifático) como agente extrator orgânico (insolúvel em água) que, misturado ao efluente proveniente de um banho de exaustão de tingimento com corantes aniônicos, provocava a separação das fases. No processo, a fase aquosa se torna incolor e a fase orgânica colorida. O processo é denominado “extração por pares iônicos”.

O mecanismo da extração por pares iônicos está representado na Figura 2.6. Para que a extração ocorra, é necessário que o corante possua pelo menos um grupo  $\text{SO}_3^-$  e o meio seja ácido (pH 1,5 – 5). Desta forma, corantes com grupos  $\text{SO}_3^-$  reagem com a forma protonada da amina, formando pares iônicos lipofílicos que migram para a fase orgânica.

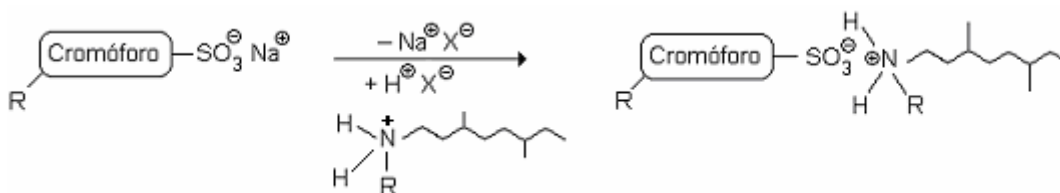


Figura 2.6 – Mecanismo da extração por pares iônicos.

A fase orgânica pode ser restaurada e reutilizada repetidas vezes e então deve ser disposta. Corantes igualmente podem ser reciclados, exceto corantes reativos.

O método é aplicado a corantes reativos, ácidos, diretos e complexos metálicos 1:1 e 1:2.

### 2.3.3.9. Processos eletroquímicos

O método tem como princípio a passagem de uma corrente elétrica através de eletrodos resultando em diferentes reações químicas. De acordo com estas reações, que variam conforme as condições utilizadas, como variações de anodo/catodo e agentes adicionais, muitos processos podem ser desenvolvidos tais como a eletrocoagulação, eletroflotação, eletrooxidação e eletroredução.

Na eletroflotação, a oxidação ocorre no anodo onde o metal insolúvel (Fe) é dissolvido e os íons do metal migram para a solução atuando como agente coagulante. No catodo ocorre a redução com produção de H<sub>2</sub>. As bolhas de hidrogênio liberado atuam como agente de flotação, carregando as partículas coloidais e suspensas para a superfície (Hao, Kim e Chuang, 2000).

Silva (1995) obteve redução do violeta escuro para azul claro translúcido e 70% de redução da DQO por eletroflotação enquanto que Ciardelli e Ranieri (1998), utilizando célula com eletrodos alternados de Fe e Al, obtiveram 80-100% de remoção da cor, 70-90% de redução da DQO e sensível redução de cloretos e sulfatos. Segundo esses autores, o processo possui aspectos positivos, como: áreas relativamente pequenas para instalação e custos operacionais inferiores ao processo convencional de lodos ativados. Porém, a remoção do material floculado deve ser bem realizada para estabelecer a relação custo/benefício correta na implementação em escala industrial.

A eletrocoagulação consiste na criação de flocos de hidróxidos metálicos no efluente a ser tratado por eletrodissolução de anodos solúveis. Após a adsorção dos poluentes solúveis ou coloidais no coagulante, ocorre a sedimentação. O processo é fortemente influenciado pela corrente e pelo tempo da reação (Alinsafi et al., 2005).

Alinsafi et al. (2005) obtiveram 90-95% de descoloração e redução de DQO entre 30-36% em uma solução de corante reativo. Em efluente real de tingimento de algodão/poliéster

e utilizando uma planta piloto de coagulação/eletrolise/lodos ativados, Lin e Peng (1996) obtiveram total descoloração e 50% de redução da DQO.

Tanto na eletrocoagulação como na eletroflotação, a formação de lodo e a não mineralização dos corantes são as principais desvantagens dos processos.

O mecanismo da eletrooxidação não está ainda totalmente esclarecido, mas admite-se que os poluentes orgânicos sejam oxidados por agentes oxidantes, tais como:  $O_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_2$  e  $\bullet OH$ , gerados no anodo. O processo requer muita energia e, portanto, alto custo. De acordo com Shen et al. (2005), os custos podem ser reduzidos se o peróxido de hidrogênio produzido no catodo por redução for aproveitado, aumentando o poder oxidante do tratamento e reduzindo os custos com energia em 50%.

A eletroredução de compostos orgânicos pode acontecer por meio da transferência direta de elétrons do catodo para o substrato ou indiretamente via um mediador, catalisando a reação com o catodo e transferindo o elétron para o composto, gerando nele um radical ânion (Oliveira et al., 2003). Utilizado no tratamento de efluente contendo corante reativo do tipo antraquinona, o processo foi lento com remoção da cor de 60% (Carneiro et al., 2004)

Uma variante do processo eletroquímico é o fotoeletroquímico, e consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o anodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV. De acordo com Bertazzoli e Pelegrini (2002), as velocidades de degradação observadas são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais.

O aspecto negativo do processo eletroquímico, em geral, está relacionado às dificuldades operacionais de implementação do método a nível industrial, uma vez que envolve grandes investimentos em equipamentos e energia (Vaghela et al., 2005).

## 2.4. Extração por microemulsão

Sistemas auto-organizados constituídos por moléculas anfifílicas, possuem uma série de propriedades que os tornam atrativos quanto à reatividade química, estudos físico-químicos e a uma ampla variedade de aplicações tecnológicas, farmacêuticas e biológicas. Em processos de separação, e de modo especial na extração, sua eficiência tanto na capacidade

como na velocidade de separação tem sido documentada por inúmeros trabalhos de pesquisa desenvolvidos mundialmente.

Esta unidade tem por objetivo a apresentação do embasamento teórico das microemulsões e do processo de extração por microemulsão.

### 2.4.1. Microemulsões

Moléculas anfifílicas ou tensoativas caracterizam-se por possuírem em sua estrutura dois grupos de solubilidades diferentes, tornando-as simultaneamente hidrofílicas e hidrofóbicas, adquirindo a propriedade de se adsorverem nas interfaces líquido-líquido, líquido-sólido e líquido-gás reduzindo a tensão interfacial.

Acima de uma determinada temperatura (ponto de Kraft) e concentração, denominada concentração micelar crítica (c.m.c.), as moléculas de tensoativos iônicos se agregam formando micelas (Martellucci e Chester, 1989) que, dependendo da natureza dos componentes, condições termodinâmicas (concentração, temperatura, pressão) e presença de um campo de força, podem assumir diferentes formas estruturais, conforme mostra a Figura 2.7.

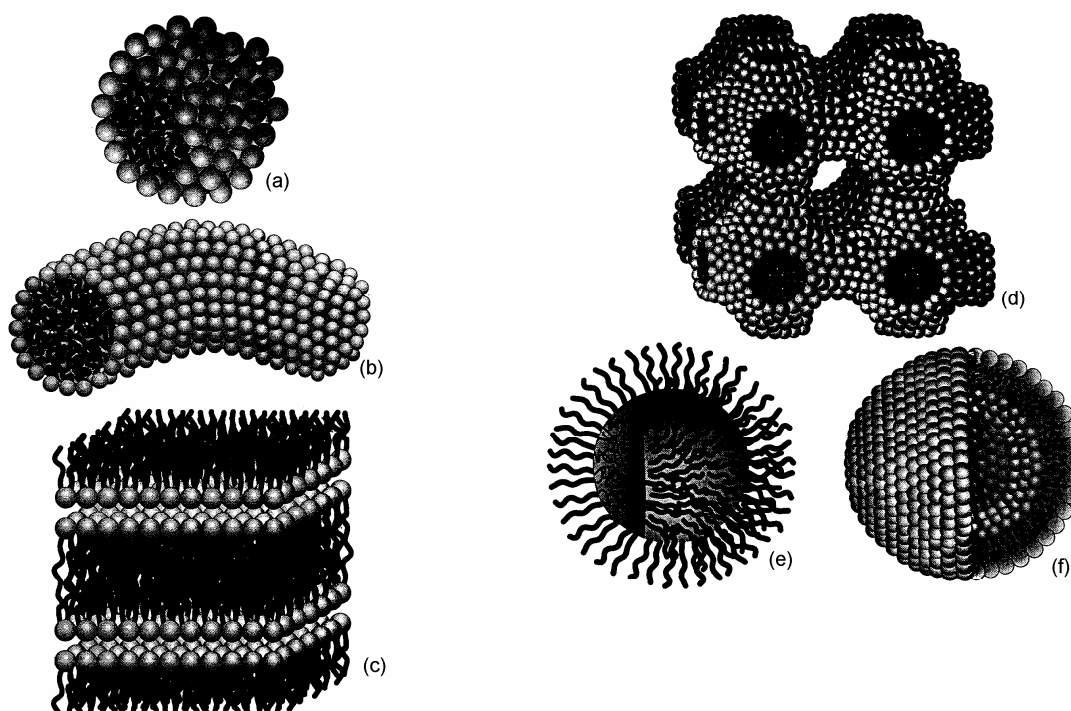


Figura 2.7 – Estruturas micelares: (a) micela esférica; (b) micela cilíndrica; (c) bicamada; (d) estrutura bicontínua; (e) micela inversa; (f) vesícula esférica. (Fonte: Stokes e Evans, 1997)



Em meio aquoso, os grupos polares (cabeça) voltam-se para o meio enquanto que os grupos apolares (cauda) procuram se unir para escapar do ambiente polar desfavorável. Esta estrutura é denominada micela direta. Em meio apolar, a estrutura é oposta e a micela é denominada micela inversa. Em sistemas contendo água e óleo, moléculas anfifílicas se adsorvem naturalmente na interface, diminuindo a tensão interfacial e formando emulsões ou dispersões coloidais líquido-líquido. Nessas estruturas, gotículas de óleo ou água estão suspensas em meio contínuo de água ou óleo com as moléculas anfifílicas na interface (Stokes e Evans, 1997).

Nas emulsões o tamanho das gotículas dispersas é maior do que 0,1  $\mu\text{m}$  (normalmente entre 0,2-10  $\mu\text{m}$ ), o que lhes confere um aspecto leitoso. Apesar da energia mecânica empregada para favorecer sua formação, não são estáveis termodinamicamente, requerendo agitação ocasional para evitar a coalescência e conseqüente separação de fases (Shahidzadeh et al., 1999; Moulik e Paul, 1998).

Ao contrário das emulsões, o diâmetro médio das gotículas das microemulsões é muito menor, variando entre 5-100 nm (Moulik e Paul, 1998), representando um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões (Atwood e Florence, 1983).

As microemulsões foram observadas primeiramente por Hoar e Schulman em 1943, ao verificarem a formação de sistemas transparentes formados espontaneamente quando água e óleo eram misturados com quantidades relativamente grandes de tensoativo iônico misturado a um álcool de cadeia média, ou cotensoativo. Entretanto, o termo microemulsão só foi introduzido por Schulman, Stoeckenius e Prince em 1959 (Schwuger, Stickdorn e Schomäcker, 1995).

Pode-se definir microemulsões como sendo sistemas dispersos, macroscopicamente homogêneos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos e opticamente isotrópicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de agentes anfifílicos: tensoativo e/ou cotensoativo (Robb, 1982).

#### **2.4.1.1. Mecanismo de formação**

No mecanismo de formação das microemulsões é necessária uma marcante redução na tensão interfacial ( $\gamma_i$ ) entre o óleo e a água, provocando um aumento espontâneo da área

interfacial. Negligenciando-se alguns efeitos entrópicos, a formação das microemulsões pode ser descrita em termos da variação da energia livre de Gibbs:

$$dG = \gamma_i dA \quad (2.10)$$

onde  $dA$  é a variação da área interfacial e  $dG$  é a variação da energia livre.

Em proporções adequadas de seus componentes e a temperatura, volume e número de moles constantes é possível obter  $\gamma_i < 0$  e consequentemente  $dG < 0$  (de acordo com Berthod, 1983), ou  $\gamma_i$  e  $dG$  próxima de zero (de acordo com Ruckenstein e Chi, 1975), o que implica na formação espontânea da microemulsão.

De acordo com uma das teorias de formação das microemulsões, baseada na formação de um filme misto composto por tensoativo e cotensoativo adsorvidos na interface óleo/água, as moléculas orientam-se na interface com as cabeças polares voltadas para a fase aquosa e as cadeias carbônicas para a fase oleosa (Paul e Moulik, 1997; Oliveira et al., 2004) (Figura 2.8).

À medida que aumenta o número de moléculas por unidade de área, estas começam a se comprimir, formando uma pressão lateral bidimensional crescente no filme ( $\pi_G$ ), enquanto diminui a tensão original entre o óleo e a água  $(\gamma_{O/A})_a$  em presença do álcool (cotensoativo). Esta diminuição inicia porque o cotensoativo, solúvel tanto na fase oleosa como na interface, particiona-se em ambas as fases, fazendo com que a fração dissolvida no óleo diminua a tensão original  $(\gamma_{O/A})_a$ . O fenômeno é expresso pela equação 2.11 (Prince, 1977):

$$\gamma_i = (\gamma_{O/A})_a - \pi_G \quad (2.11)$$

Através desta equação, é possível observar que quando a pressão ( $\pi_G$ ) exceder a tensão interfacial inicial  $(\gamma_{O/A})_a$ , a tensão interfacial ( $\gamma_i$ ) será negativa, favorecendo a dispersão (Paul, Molik, 1997).

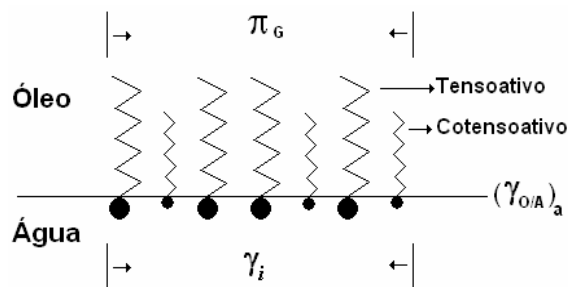


Figura 2.8 – Organização dos agentes tensoativos na interface óleo/água. Onde:  $\pi_G$  = pressão bidimensional;  $\gamma_{O/A}$  = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água;  $\gamma_i$  = tensão interfacial. (Fonte: Oliveira et al., 2004).

O filme de tensoativo/cotensoativo na interface sofre diferentes tensões nos dois lados. Devido a essas tensões, ocorre uma curvatura (Figura 2.9) dissipando a tensão gradiente até que ambos os lados estejam com a tensão equilibrada (Rosen, 1984; Oliveira et al., 2004).

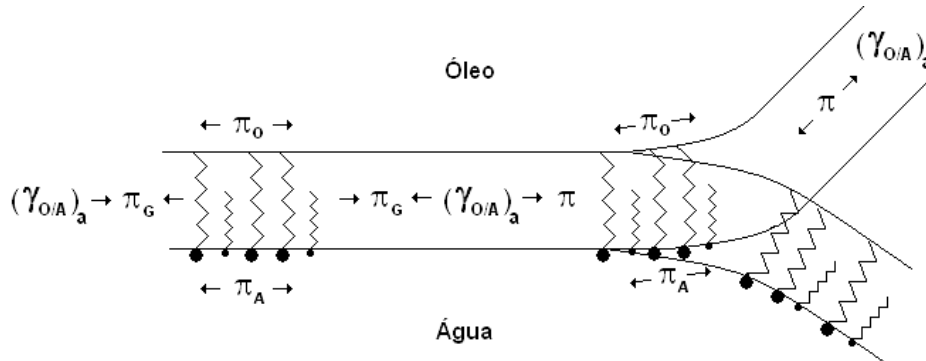


Figura 2.9 – Representação da formação de microemulsão em relação ao gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa. (Fonte: Oliveira et al., 2004)

O lado com maior tensão será côncavo, englobando o outro líquido como fase interna. Enquanto isso, a tensão  $(\gamma_{O/A})_a$ , que contrabalança as pressões nos dois lados do filme na interface permanece constante. A pressão total do filme ( $\pi$ ) é igual à soma das pressões de cada lado ( $\pi_O$  e  $\pi_A$ ).

De acordo com Stokes e Evans (1997), a curvatura da fase dispersa está diretamente ligada ao número de tensoativo ou número de surfactante ( $N_s$ ) que é dado por:

$$N_s = \frac{v_{hc}}{l_{hc} a_{hg}} = \frac{a_{hc}}{a_{hg}} \quad (2.12)$$

onde  $a_{hc}$  = área da seção transversal da cadeia hidrocarbônica (cauda) do tensoativo;






$a_{hg}$  = área efetiva do grupo polar (cabeça);

$v_{hc}$  = volume da cadeia hidrocarbônica;

$l_{hc}$  = comprimento médio da cauda.

Pequenos valores de  $N_s$  correspondem à grande curvatura da estrutura (micelas esféricas ou cilíndricas). Valores maiores do que 1 indicam a inversão dos agregados ou micela reversa (Rosen, 1984). O efeito pode ser observado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Formas de empacotamento em função dos valores de  $N_S$  (Fonte: Jönsson, et al. 1998; Brandão, 1999).

Característica do tensoativo	Parâmetros de empacotamento $v_{hc} / l_{hc} a_g$	Forma de empacotamento	Estrutura formada
Tensoativos de cadeia simples com áreas de cabeça polar grandes	$< 1/3$		Micela
Tensoativos de cadeia simples com áreas de cabeça polar pequenas	$1/3 - 1/2$		Cilíndrica
Tensoativos de cadeias duplas com áreas de cabeça polar grandes	$1/2 - 1$		Bicamada
Tensoativos de cadeias duplas com áreas de cabeça polar pequenas	$= 1$		Lamelar
Tensoativos de cadeias duplas com áreas de cabeça polar pequenas	$> 1$		Micela reversa

De acordo com Stokes e Evans (1997) outros fatores influenciam no  $N_S$ , alterando a curvatura (Figura 2.10), tais como:

- Adição de eletrólito: numa microemulsão O/A ou A/O, existem forças de repulsão entre as cabeças dos tensoativos (grupos polares). A adição de sal diminui a repulsão fazendo com que a curvatura diminua numa microemulsão O/A e aumente numa microemulsão A/O.
- Utilização de tensoativos com cadeia dupla: numa microemulsão O/A diminui a curvatura evidenciada por uma maior área interna na gotícula (e maior  $N_S$ ), enquanto que numa microemulsão A/O a curvatura aumenta.
- Adição de cotensoativo: principalmente álcoois de cadeia longa com grupos OH não carregados, que se adsorvem na interface óleo/água, não provocam aumento da área efetiva do grupo da cabeça, mas aumentam a área de hidrocarbonetos, aumentando o  $N_S$  e diminuindo a curvatura em sistemas O/A. O oposto é válido para sistemas A/O.
- Interações entre as moléculas do óleo e as cadeias do tensoativo: a penetração de moléculas de óleo na região da superfície entre as cadeias de tensoativo numa microemulsão O/A diminui a curvatura, principalmente se a cadeia da molécula de óleo for menor que a cadeia

dos tensoativos ( $>N_s$ ). Num sistema A/O o inverso é observado. Em óleos com cadeia superior às dos tensoativos o efeito é desprezível.

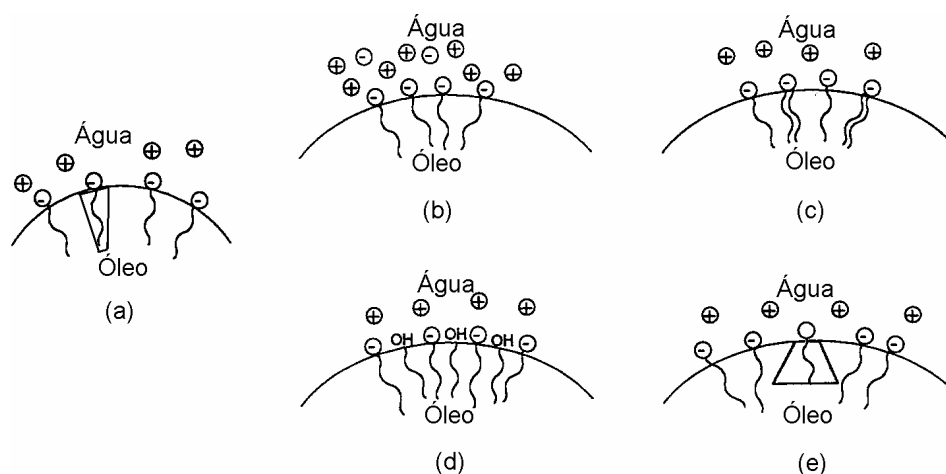


Figura 2.10 – Diagrama esquemático das variações da curvatura de uma microemulsão O/A em função da adição de aditivos. (a) gotícula normal; (b) adição de eletrólito; (c) adição de tensoativos de cadeia dupla; (d) adição de álcool de cadeia longa; (e) utilização de óleo de cadeia mais curta do que a do tensoativo. (Fonte: Stokes e Evans, 1997).

### 2.4.1.2. Estrutura das microemulsões

A elucidação da estrutura interna da microemulsão, de acordo com Moulik e Paul (1998), é bastante complexa, exigindo a utilização de técnicas sofisticadas, como: difração de raios X (SAXS – Small Angle X-ray Scattering), difração de nêutrons (SANS - Small Angle Neutron Scattering), difração de luz dinâmica ou laser, microscopia de transmissão eletrônica, ressonância magnética nuclear, etc. Métodos como condutância, viscosidade, absorção ultrassônica, condutividade térmica, birrefringência elétrica, espectroscopia de infra-vermelho e infra-vermelho próximo (NIR) também podem ser usados.

A forma geométrica das estruturas encontradas nas microemulsões é determinada pela estrutura dos tensoativos e cotensoativos, bem como pelo número de moléculas presentes na microgotícula. Existe uma relação direta entre as áreas hidrofílicas e lipofílicas e o empacotamento molecular, o qual está ligado ao mecanismo de formação das microemulsões e sua curvatura (Moura, 2002; Stokes e Evans, 1997).

O modelo estrutural clássico de uma microemulsão consiste em um grande número de gotículas dispersas em meio contínuo e interagindo entre si. Em um sistema O/A formam-se estruturas semelhantes às micelas diretas enquanto que em sistemas A/O as estruturas se assemelham às micelas inversas, conforme Figura 2.11.

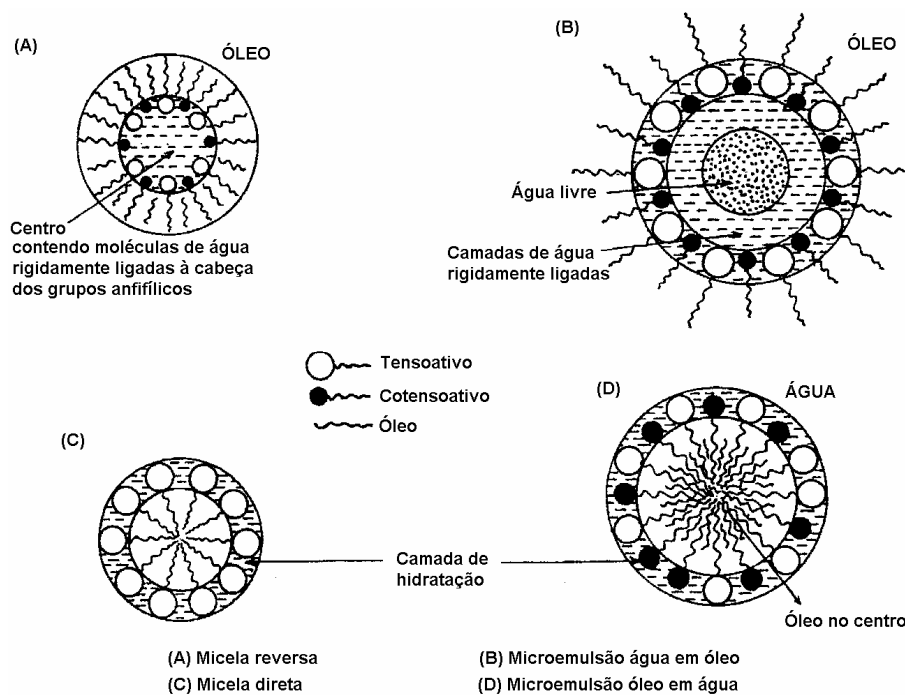


Figura 2.11 – Representação ilustrativa das micelas e microemulsões. (Fonte: Moulik e Paul, 1998).

De acordo com Moulik e Paul (1998), no centro das gotículas dispersas A/O encontra-se água livre, como uma micro-piscina. Externamente à água livre, encontra-se uma camada de água imobilizada com a função de hidratar a cabeça polar dos grupos anfílicos e dos contra-íons quando presentes. Gotículas do tipo O/A apresentam apenas óleo livre no seu interior.

Schulman e Roberts (1976) apresentaram um modelo em que através da adição de uma das fases, as microemulsões podem ser invertidas de A/O para O/A ou O/A para A/O. Entretanto, segundo Rosano e Clause (1987) este modelo não se aplica a soluções com proporções iguais de óleo e água. Nestes casos, estruturas bicontínuas (Figura 2.7-d) são esperadas.

### 2.4.1.3. Sistemas de Winsor

Microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Esta característica foi primeiramente observada por Winsor (1948). Baseado em suas observações, quatro classificações foram propostas (Figura 2.12):

- Winsor I (WI) – quando uma microemulsão O/A encontra-se em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso;
- Winsor II (WII) – quando uma microemulsão A/O encontra-se em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso;
- Winsor III (WIII) – caracterizado por um sistema trifásico em que a microemulsão está em equilíbrio com a fase orgânica e aquosa simultaneamente;
- Winsor IV (WIV) – corresponde a um sistema monofásico (macroscopicamente), constituído apenas por microemulsão.

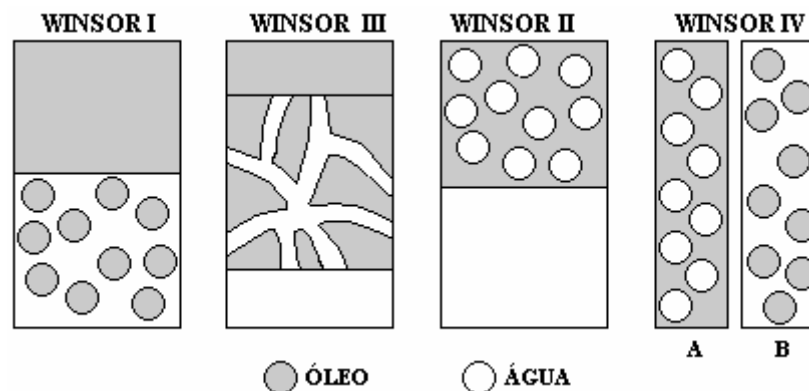


Figura 2.12 – Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

#### 2.4.1.4. Diagramas de representação das fases

Sistemas microemulsionados formados por três ou quatro constituintes podem ser representados em diagramas onde se pode localizar a região de microemulsão em seu interior.

Em sistemas ternários, composto por água, óleo e tensoativo, a representação é direta em um diagrama ternário, em que cada constituinte ocupa um dos vértices do triângulo (Figura 2.13-a).

Para representar um sistema de quatro constituintes, é necessário utilizar um diagrama quaternário (Figura 2.13-b) onde igualmente, cada componente se localiza em um dos vértices de um tetraedro (Robb, 1982). Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas pseudo-ternários

(Figura 2.14) em que um dos vértices do triângulo representa uma relação constante de dois constituintes do sistema, normalmente água/tenssoativo (A/T) ou cotenssoativo/tenssoativo (C/T) (Friberg, 1977).

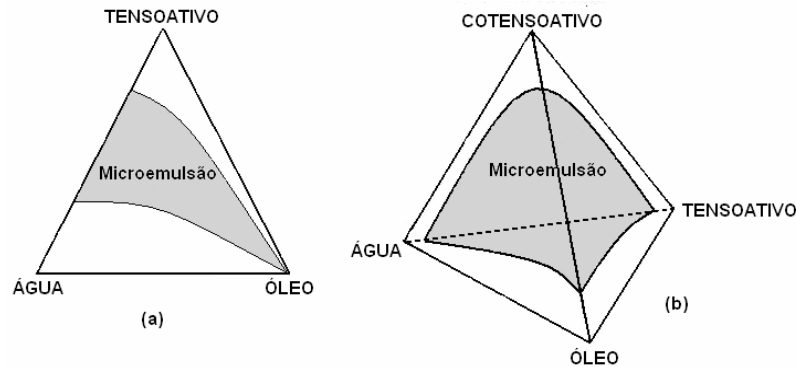


Figura 2.13 – Diagrama ternário (a) e quaternário (b) indicando a região de microemulsão obtida.

A relação A/T é mais utilizada para estudos de difusão da luz e a relação C/T (Figura 2.14) para estudos de comportamento das fases em microemulsões (Moura, 2001).

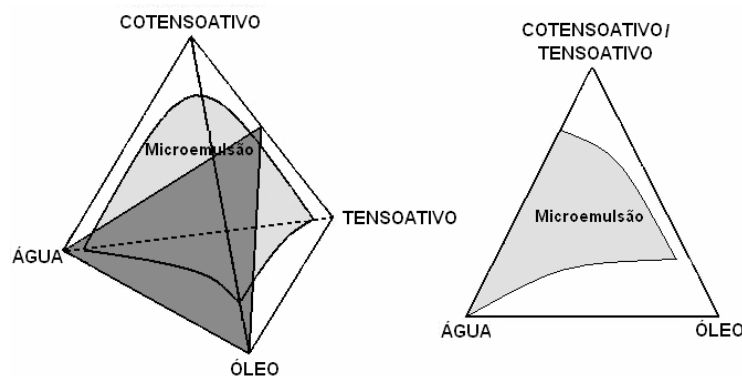


Figura 2.14 – Diagrama quaternário e sua representação pseudo-ternária para uma razão C/T constante.

No interior do domínio monofásico de um diagrama pseudo-ternário, podem ocorrer várias zonas. A Figura 2.15 apresenta as diferentes zonas encontradas em um sistema microemulsionado monofásico.

A região (A) representada na Figura 2.15 consiste em uma grande predominância da fase aquosa, caracterizando uma microemulsão O/A. Na região (B) ocorre o inverso, com predominância da fase oleosa e microemulsão do tipo A/O. Em ambos os pontos, a concentração de C/T é pequena (inferior a 20%). A região (C) é intermediária entre as regiões



(A) e (B), com estruturas bicontínuas caracterizando a passagem de uma microemulsão O/A para A/O (ou o oposto). A região (D), rica em agentes anfílicos, possui muito pouca fase aquosa e oleosa. A estrutura que melhor representa esta região consiste de uma fase contínua lamelar, na qual os agentes anfílicos se organizam na interface contínua óleo/água separando ambas as fases (Oliveira et al., 2004).

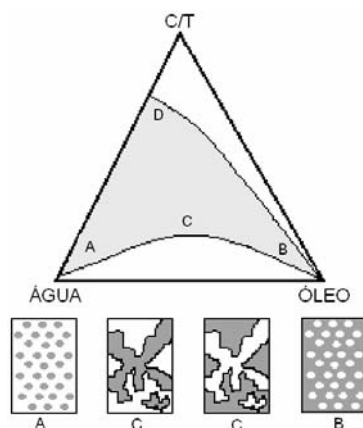


Figura 2.15 – Representação das zonas de um sistema monofásico a quatro constituintes, em um diagrama pseudo-ternário onde: (A) – zona de microemulsão O/A; (B) – zona de microemulsão A/O; (C) - zona de microemulsão com estrutura bicontínua; (D) – zona rica em tensoativo, provavelmente com estruturas lamelares.

A representação das regiões multifásicas, segundo a classificação de Winsor, é representada conforme a Figura 2.16.

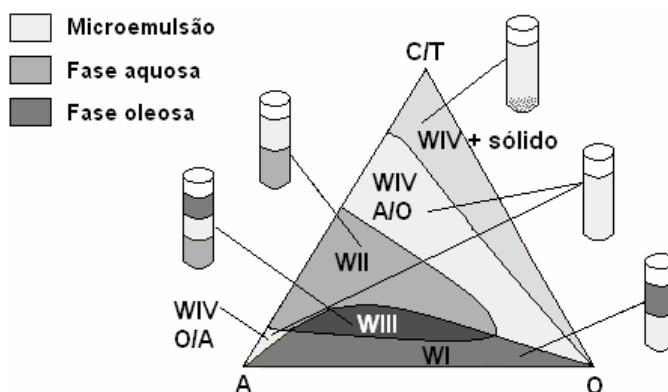


Figura 2.16 – Representação das fases obtidas em um diagrama pseudo-ternário e demonstração das regiões de Winsor obtidas.

#### 2.4.1.5. Inversão de fases

O processo de inversão de fases das microemulsões tem sido estudado através das análises de viscosidade, ressonância magnética nuclear e condutividade elétrica. A inversão

pode ser obtida através de variações da temperatura, aumento da salinidade ou variação na razão C/T.

Em sistemas contendo tensoativos iônicos, o efeito da salinidade em microemulsões tem sido largamente aplicado, principalmente em processos de extração em meio aquoso (Leite, 1995; Barros Neto, 1996; Castro Dantas, Lucena Neto e Dantas Neto, 2002; Castro Dantas et al., 2003; Ramos, Dantas Neto e Castro Dantas, 1997). De acordo com Watarai (1997), o aumento da salinidade diminui a solubilidade dos componentes orgânicos em água, favorecendo a separação de fases que resulta na transição de WI  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WII (Figura 2.17). Além disso, o aumento da salinidade diminui a interação do tensoativo com a água e aumenta com o óleo, invertendo totalmente a curvatura da interface.

O efeito é similar quando se aumenta a temperatura em sistemas contendo tensoativos não iônicos.

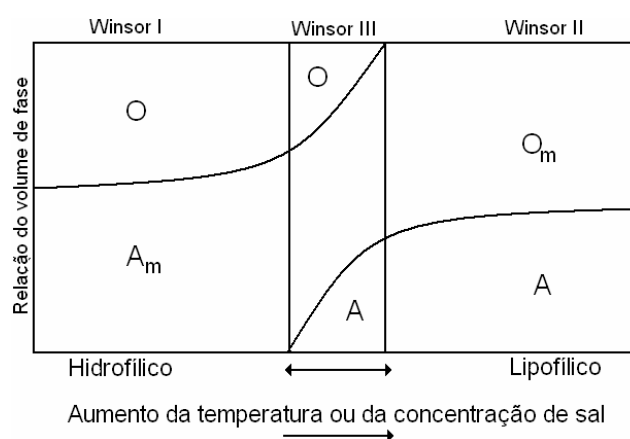


Figura 2.17 – Ilustração esquemática das variações nas frações volumétricas de cada fase em uma mistura de água e óleo contendo uma quantidade finita de tensoativo: O = óleo em excesso; O<sub>m</sub> = microemulsão A/O; A = excesso de água; A<sub>m</sub> = microemulsão O/A; suas relações volumétricas. A fase intermediária é microemulsão. (Fonte: Watarai, 1997).

#### 2.4.1.6. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões

O comportamento das microemulsões sofre a influência de diversos fatores, como: temperatura, salinidade, natureza do tensoativo, natureza do cotensoativo, razão C/T e composição do óleo.

Temperatura: A temperatura acarreta comportamentos opostos entre tensoativos iônicos e não-iônicos. O aumento da temperatura provoca um aumento do volume da parte

hidrofóbica do tensoativo, aumentando também a solubilização de hidrocarbonetos em tensoativos não-iônicos até que  $N_s$  atinja o valor 1 (Equação 2.12), o que corresponde a inversão de fases. Nestas condições, uma microemulsão A/O é favorecida (Mitchell e Ninham, 1981), resultando numa transição  $WI \rightarrow WIII \rightarrow WII$  (ver Figura 2.17). No caso de tensoativos iônicos, o aumento da temperatura aumenta a solubilidade do tensoativo e da água na microemulsão, provocando a transição  $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$ . Segundo Bourrel e Schechter (1988), o efeito da temperatura é pequeno para tensoativos iônicos devido à dissociação simultânea dos contra-íons da parte hidrofílica.

Salinidade: A influência da salinidade é fortemente evidenciada em microemulsões contendo tensoativos iônicos. O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos iônicos reduzam a afinidade destas pela água ao mesmo tempo em que aumenta a afinidade pelo óleo (Barros Neto, 1996). O óleo, ao se solubilizar na microemulsão permite a formação de uma fase aquosa, evidenciando um sistema WIII. À medida que aumenta a concentração de sal, o óleo se solubiliza totalmente na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa e transformando o sistema em WII. (Lucena Neto, 1999). Tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis às variações de salinidade.

Tensoativo: A escolha do tensoativo é importante para o tipo de microemulsão que se deseja obter. De acordo com Prince (1977), ela deve estar baseada na hidrofílicidade do tensoativo, sendo que características mais hidrofóbicas favorecem a obtenção de microemulsão A/O enquanto que tensoativos mais hidrofílicos favorecem as microemulsões O/A.

Cotensoativo: A formação e as propriedades físico-químicas das microemulsões são drasticamente influenciadas pela presença de álcool e pelo comprimento de sua cadeia hidrocarbônica (Kumar e Sengh, 1990). Eles são usados para reduzir as tensões Coulombianas existentes entre as cabeças polares dos tensoativos, diminuindo ainda mais a tensão interfacial e conferindo maior estabilidade ao sistema. Devem ser parcialmente solúveis em água e óleo.

O comprimento da cadeia interfere na estrutura e no tamanho da região de microemulsão. Álcoois de cadeia média como butanol e pentanol produzem microemulsões bicontínuas ao longo de uma ampla região de concentrações, enquanto que álcoois de cadeia longa, como o octanol, possuem uma tendência progressiva para a formação de gotículas com confinamento de um componente em domínios fechados em um meio contínuo do outro componente (Ceglie, Das e Lindman, 1987).

De acordo com Ceglie, Das e Lindman (1987), a importância das contribuições dos componentes nas estruturas das microemulsões quaternárias em geral segue a ordem:

Cotensoativo >> Óleo >> Tensoativo

Razão C/T: A influência da razão C/T está diretamente ligada ao domínio monofásico (Winsor IV) e à viscosidade da microemulsão. O aumento da razão C/T provoca diminuição da região de Winsor IV e o aumento da zona de macroemulsão, enquanto que a diminuição da razão C/T aumenta a área de WIV (em alguns casos com precipitação do tensoativo – WIV+S) e a viscosidade do sistema (Ramos, 1996).

Óleo: As estruturas e os comprimentos das cadeias dos hidrocarbonetos presentes nos óleos têm efeito marcante quanto à partição de cotensoativo e hidrocarboneto entre diferentes microdomínios. Alcanos de cadeia curta se associam mais fortemente aos agregados de tensoativo do que alcanos de cadeia longa. Portanto, quanto maiores os alcanos, mais fácil se torna o posicionamento das moléculas junto aos agregados (Ceglie, Das e Lindman, 1987).

## 2.4.2. O sistema Winsor II

Como mencionado anteriormente, as microemulsões possuem uma grande área interfacial da ordem de  $10^4$  m<sup>2</sup>/L (Barros Neto, 1996), que propicia maior contato entre as fases dispersa e contínua, acelerando grandemente o fluxo entre estas fases. Em sistemas onde o soluto está presente na fase aquosa, o processo de extração se dá em regiões de Winsor II.

O sistema Winsor WII é constituído por uma dispersão de gotículas de água em uma fase contínua de óleo, que existe em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. As fases se formam automaticamente, dependendo da composição de seus constituintes. As gotículas de água são envoltas por uma camada formada por tensoativo e cotensoativo. Esta camada atua como uma membrana que capta por complexação o soluto, que é transferido da fase fonte (fase aquosa) para a fase de microemulsão onde é aprisionado em gotículas. Sistemas de WII (e WI) são comumente denominados de membranas líquidas (Paul e Moulik, 2001).

Em sistemas iônicos, ocorre uma grande concentração iônica na região próxima à interface. Isto ocorre devido à concentração dos grupos polares (iônicos) das cabeças dos tensoativos estarem voltados para o meio polar (água) onde se encontram os contra-íons das cabeças polares dos tensoativos, conforme a Figura 2.18.

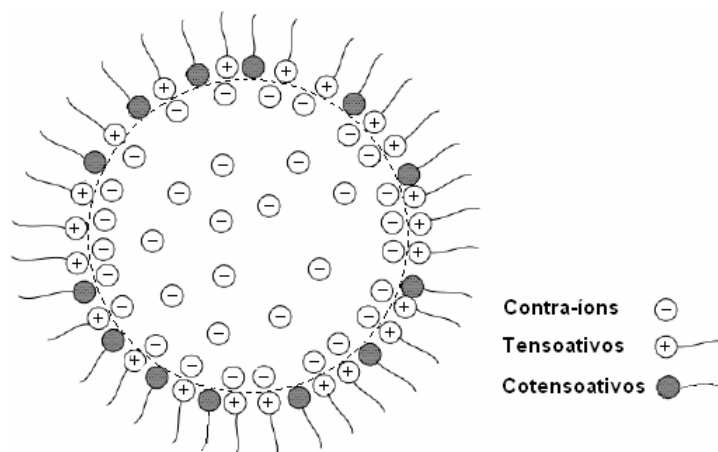


Figura 2.18 – Representação de uma gotícula de microemulsão do tipo A/O e a distribuição de íons em seu interior

Esta densa região ocupada por íons de cargas opostas, próxima à superfície, é denominada dupla camada. Os tensoativos estão rigidamente ligados à superfície por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals, formando a camada de Stern. Os contra-íons, por sua vez, formam uma camada difusa além da camada de Stern, onde seu potencial de superfície diminui exponencialmente com o aumento da distância, de acordo com o modelo de Gouy-Chapman (Liong, 2005).

Quando um íon de carga semelhante ao contra-íon está presente na fase aquosa, este pode interagir com o tensoativo através de interações eletrostáticas. Assim, metais pesados sob a forma de complexos aniônicos, podem ser extraídos em sistemas microemulsionados (WII) contendo tensoativos catiônicos, segundo um mecanismo de troca iônica entre os contra-íons e os complexos metálicos (Ramos, 1996). Da mesma forma, cátions metálicos são extraídos em sistemas de WII que utilizam tensoativos aniônicos (Barros Neto, 1996; Leite, 1995; Castro Dantas et al., 2003; Lucena Neto, 2005).

### 2.4.3. Interações entre corantes e tensoativos

Interações entre corantes e tensoativos têm sido estudadas para fins analíticos, farmacêuticos, fotográficos, lasers e luminescências (Dutta e Bhat, 1996). Na indústria têxtil estas interações são muito importantes em processos de tingimento onde tensoativos são utilizados como auxiliares. Nestes casos, tensoativos iônicos ou não-iônicos podem formar

complexos com corantes iônicos (de carga oposta) ou competir com corantes de mesma carga na adsorção das fibras, obtendo-se propriedades de igualização, umectação e dispersão (Simoncic e Span, 1998).

As interações entre corantes e tensoativos baseiam-se na formação de complexos, sendo bastante comum a formação de sais insolúveis, facilmente extraídos em solventes pouco polares (Garcia e Medel, 1986). Esta formação se dá por interações eletrostáticas e hidrofóbicas (Simoncic e Span, 1998), podendo ocorrer em duas etapas: a primeira eletrostática e a segunda hidrofóbica (Simoncic e Span, 2000).

Tensoativos e corantes de mesma carga iônica não apresentam nenhuma interação devido à repulsão eletrostática, a menos que se encontrem em ambientes hidrofóbicos (Simoncic e Span, 2000; Dutta e Bhat, 1996).

Interações entre corantes iônicos e tensoativos não-iônicos ocorrem por transferência de cargas. Os corantes penetram nas micelas além da superfície, residindo em um microambiente mais hidrofóbico (Dutta e Bhat, 1996).

De acordo com Garcia e Medel (1986), corantes contendo grupos sulfônicos ou carboxílicos, apresentam interações eletrostáticas com tensoativos catiônicos. Entretanto, estas interações não justificam as mudanças espectrais observadas durante a interação, nem a formação de pares iônicos entre o íon negativo ( $-\text{SO}_3^-$  ou  $-\text{COO}^-$ ) e o íon positivo (como um amônio quaternário). Segundo Bunton et al (1973) e Bunton e Minch (1974), compostos aromáticos com grupos sulfônicos (como os corantes reativos) ou carboxílicos não agem como simples contra-íons em micelas de tensoativos catiônicos, mas são incorporados na camada de Stern em arranjos do tipo sanduíche. Isto permite não apenas a hidratação do grupamento hidrofílico ( $-\text{SO}_3^-$  ou  $-\text{COO}^-$ ), mas também a solvatação do anel aromático do corante pelo grupo  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)$  e a participação de interações do tipo van der Waals entre as cadeias dos tensoativos adjacentes e a parte orgânica do corante (forças hidrofóbicas), justificando assim as mudanças espectrais.

As maiores mudanças espectrais ocorrem entre tensoativos catiônicos e corantes aniônicos, inclusive numa ampla faixa de acidez. Estas interações são provocadas principalmente pelo comprimento da cadeia de hidrocarbonos e não pelo tipo de cátion da cabeça polar, sendo que o comprimento da cadeia deve ser superior a 11-12 átomos de carbono (Garcia e Medel, 1986).

#### 2.4.4. Mecanismo de transferência interfacial em sistemas Winsor II

Muitos estudos de taxas e mecanismos de transferência interfacial têm sido publicados nos últimos anos, embora a cinética da extração não tenha sido ainda completamente compreendida em função dos muitos e complicados processos envolvidos (Adachi et al., 1995). Alguns estudos apontam para a transferência direta, via coalescência da gotícula com o filme de monocamada do tensoativo como o mecanismo dominante; outros, para o processo de convecção, transporte interfacial ou coalescência interfacial, dependendo do equipamento ou célula utilizada nas análises (Steytler et al., 2001).

O processo da passagem do soluto para as gotículas pode ocorrer por coalescência parcial das gotículas com a interface (modelo de coalescência parcial ilustrado na Figura 2.19-a) ou por um mecanismo através do qual as gotículas coalescem completamente com a interface, destruindo sua integridade (modelo da completa coalescência, Figura 2.19-b). Para manter o equilíbrio no sistema, a concentração de gotículas na fase microemulsão e na superfície planar devem permanecer constantes durante o processo de transferência. Assim, no modelo da completa coalescência, sempre que uma gotícula é destruída na interface, uma nova gotícula deve ser formada em outro lugar da interface para manter a área superficial essencialmente constante (Adachi et al., 1995, Steytler et al., 2001). É muito difícil determinar experimentalmente o mecanismo atuante, entretanto, a transferência interfacial do soluto (e também da água) parece ser maior no mecanismo da completa coalescência, permitindo ótimos fluxos.

As gotículas dispersas na fase de microemulsão estão em constante movimento, podendo colidir e rapidamente fundir e se dissociar, bem como formar associações de formas variadas. Durante as colisões, podem ocorrer trocas e transferências de massa, bem como reações químicas. De acordo com evidências experimentais (Moulik e Paul, 1998), a redistribuição dos componentes entre as gotículas é extremamente rápida, sendo atribuída a dois processos (ver Figura 2.20):

- (A) As gotículas colidem, fundem-se temporariamente em gotículas maiores e então se separam novamente em gotículas menores;
- (B) As gotículas se quebram com perda de fragmentos que posteriormente se associam ou coagulam com outras gotículas

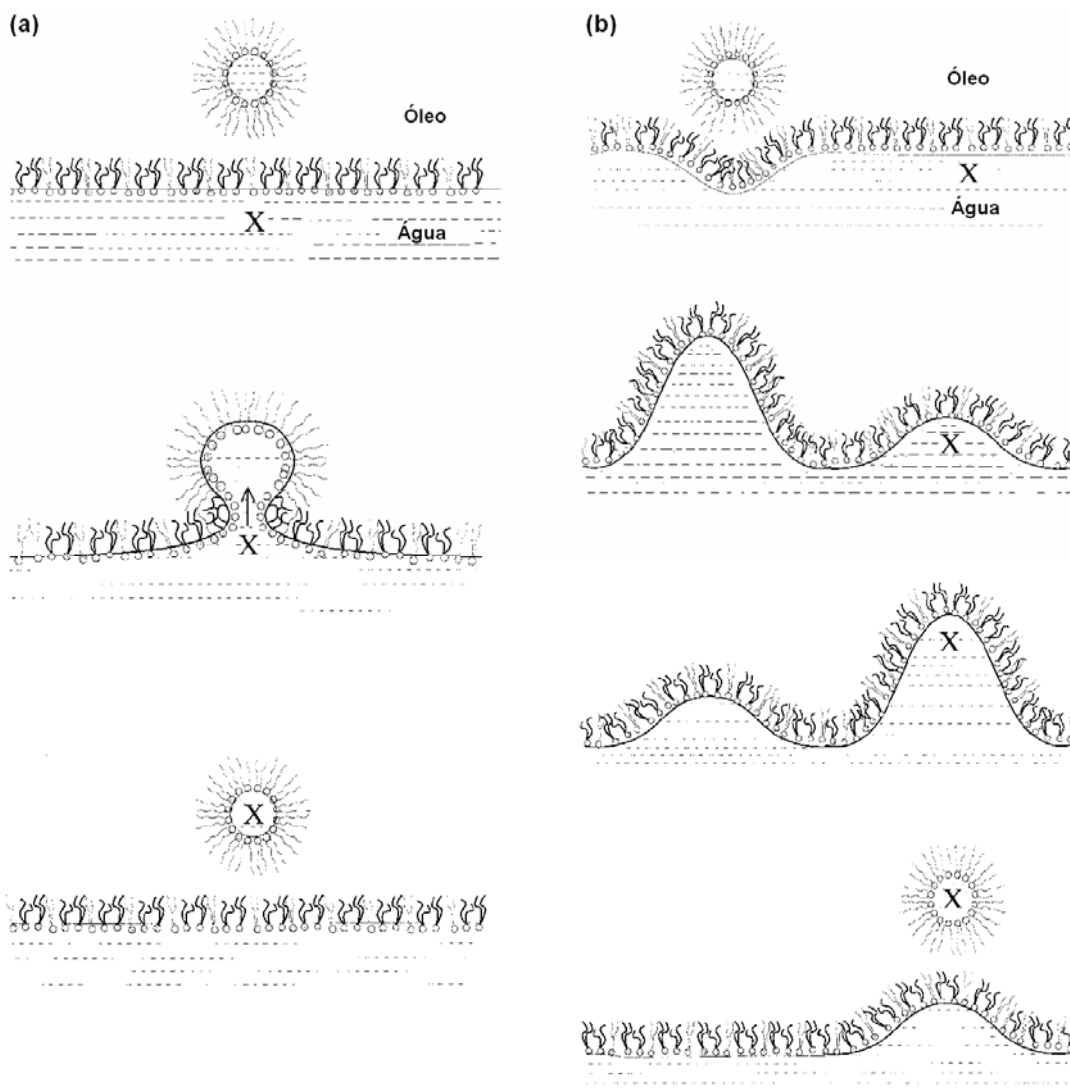


Figura 2.19 – Representação da passagem de um soluto (X) da fase aquosa para fase de microemulsão através de coalescência parcial (a) e completa coalescência das gotículas na interface (b). (Fonte: Steytler et al., 2001)

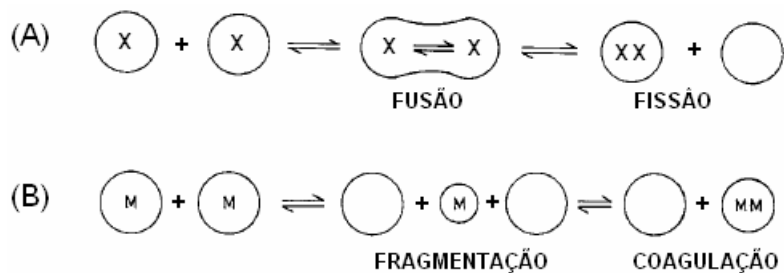


Figura 2.20 – (A) Colisão, fusão e fissão com transferência de massa; (B) Fragmentação seguida por coagulação causando transferência de massa (Fonte: Moulik e Paul, 1998).



Em microemulsões do tipo O/A, os processos de fusão e fissão não são favoráveis devido a forte repulsão eletrostática, impedindo a colisão.

### 2.4.5. O processo de extração

O processo de extração envolve a formação da região de WII. Para isso são misturados: tensoativo, cotensoativo, fase oleosa e fase aquosa (contendo o soluto a extrair) em proporções adequadas para a formação dessa região. O processo está representado na Figura 2.21.

Na primeira etapa, ou extração propriamente dita, obtém-se uma fase aquosa pobre em soluto ( $C_1 < C$ ) que é separada e a fase de microemulsão concentrada em soluto pode retornar ao processo para novas extrações ou seguir para a segunda etapa.

Na segunda etapa, ou reextração, é adicionado um álcali ou um ácido à fase de microemulsão, o que provoca uma nova separação de fases. Parte da água que compunha a fase de microemulsão, devido à diminuição da hidrofília e da ionização do tensoativo, se desloca formando uma nova fase aquosa concentrada em ânions ou cátions, causando assim a transferência do soluto. A fase de microemulsão, pobre em soluto, pode retornar ao processo e a fase aquosa concentrada em soluto ( $C_2 > C$ ) poderá ser reutilizada ou, no caso de corantes reativos, disposta em aterro sanitário ou utilizada em outros processos como, por exemplo, pigmentos em cerâmica.

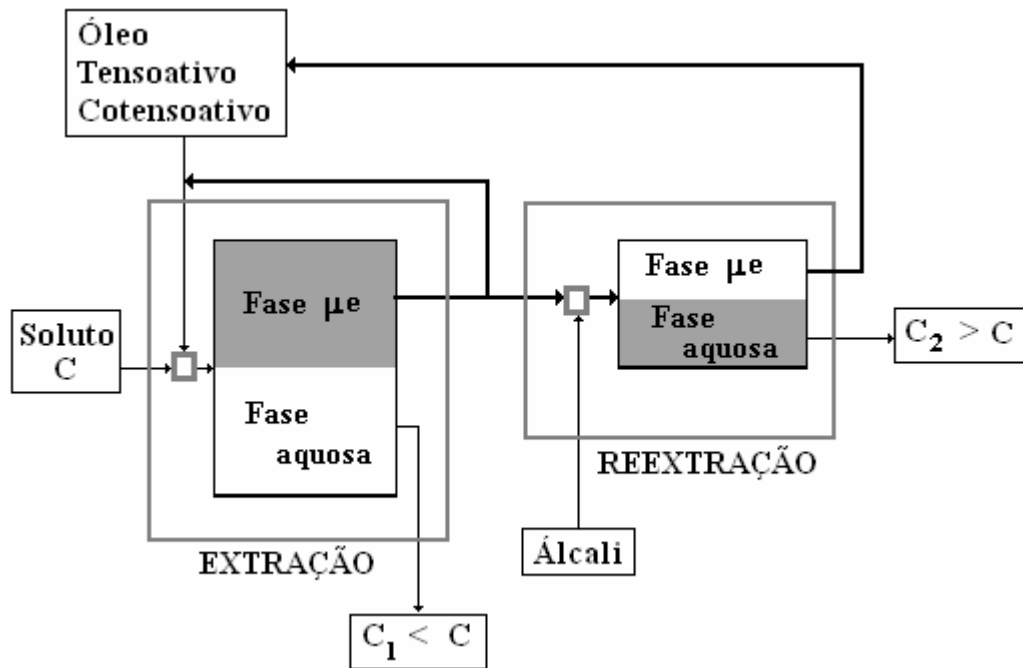


Figura 2.21 – Representação do processo de extração e reextração por microemulsão.

#### 2.4.6. Planejamento experimental – Rede de Scheffé

As propriedades de uma mistura, em geral, dependem de sua composição, sendo freqüente expressar as variações de uma propriedade em função das proporções de seus constituintes.

Para misturas a três constituintes (ou três pseudo-constituintes) utiliza-se a representação de um triângulo equilátero, onde cada vértice representa o constituinte puro e os pontos internos do triângulo a mistura ternária.

O planejamento experimental baseado na Rede de Scheffé é aplicado a misturas e, no caso particular de três constituintes, tem-se uma série de propriedades que variam em função da concentração relativa em cada ponto de um triângulo equilátero.

Seja uma mistura de  $k$  constituintes em proporções  $x_1, x_2, \dots, x_i$  e  $Y$  uma propriedade de interesse a ser analisada. O modelo consiste em determinar uma série de parâmetros  $(a_1, a_2, \dots, a_i)$ , de acordo com o grau de um polinômio que melhor se ajuste à resposta  $Y$ , até que se satisfaça uma especificação, que pode ser a precisão entre os valores encontrados e os valores experimentais (Ramos, 1996).

Primeiramente, realiza-se uma série de misturas e verifica-se a variação de suas respostas. Para isso, define-se uma região onde os pontos obedecem a uma determinada rede e mede-se as respostas em cada ponto desta rede. Com estes valores experimentais aplica-se a equação:

$$Y = \sum a_i + \sum a_{ij} x_{ij} + \sum a_{hij} x_h x_i x_j + \dots + a_{12\dots k} x_1 x_2 \dots x_k \quad (2.13)$$

onde:

$Y$  = propriedade de interesse (resposta);

$a_i, a_{ij}, a_{hij} \dots$  = parâmetros a serem determinados;

$x_i, x_j, x_h, \dots, x_k$  = composições do ponto especificado;

$k$  = número de constituintes.

O modelo deve ser testado e quanto mais fielmente se traduzir o comportamento de  $Y$  em função das composições, melhor a representação do sistema. Se isto não ocorrer, aumenta-se o número de pontos na rede inicial, aumentando a complexidade do sistema.

Finalmente, constróem-se curvas de iso-respostas dentro do domínio estudado, o que permite uma melhor avaliação da propriedade a ser representada (Sado e Sado, 1991).

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da arte**

---

## 3. Estado da arte

Este Capítulo está dividido em duas partes: na primeira apresentam-se alguns métodos alternativos de extração por microemulsão que serviram de embasamento a este trabalho; na segunda parte é introduzido o Estado da arte da remoção da cor de efluentes têxteis por microemulsão.

### 3.1. Métodos alternativos de extração

Nas últimas décadas, as microemulsões têm sido foco de extensivas pesquisas em todo o mundo devido à sua importância em várias aplicações tecnológicas. Estas aplicações podem ser agrupadas distintamente através da propriedade principal envolvida no processo, seja por sua capacidade de solubilizar dois líquidos de polaridades diferentes, seja pela capacidade de reduzir a tensão interfacial ou pela grande área interfacial gerada entre a fase contínua e a fase dispersa, acelerando reações químicas e a transferência de massa.

As primeiras aplicações ocorreram na área petrolífera, onde microemulsões eram injetadas em depósitos naturais com o objetivo de extrair o óleo. Posteriormente, foi estudada sua capacidade solubilizadora através de pesquisas em ceras líquidas, lubrificantes de motores e solubilização de enzimas. Finalmente, vieram as aplicações explorando sua superfície interfacial através da extração de componentes biológicos e de metais em soluções aquosas.

Hatton (1989) observou que moléculas de proteínas diferentes possuem afinidades específicas por fases de microemulsões A/O, o que pode ser usado em uma separação seletiva da proteína de interesse de outro material presente na fase aquosa.

Dungan et al. (1991) verificaram que o coeficiente de transferência de massa interfacial das proteínas  $\alpha$ -quimotripsina e citocromo apresentavam forte dependência do pH e da salinidade do meio, mostrando que as interações eletrostáticas entre as partículas de proteínas e a interface da solução possuem um papel dominante na taxa de transferência.

De acordo com Watarai (1997), a extração de íons metálicos em fase aquosa através da fase orgânica de microemulsão A/O é muito eficiente devido aos altos percentuais de extração alcançados e à aceleração do processo.

Leite (1995) estudou o processo de remoção de cromo (III) de efluentes de curtumes por microemulsões. O processo abrangeu a extração e reextração da fase orgânica (extratora), obtendo-se índices de 99% de extração do cromo. Aplicando este sistema em escala semi-piloto (extrator Morris), Moura (1997) obteve percentuais de reextração superiores a 95%.

Barros Neto (1996) realizou a extração de cobre por microemulsões utilizando diferentes tensoativos. Foram obtidos percentuais de extração superiores a 99% e, após a reextração, o metal foi concentrado em uma fase aquosa com concentração até 10 vezes superior à inicial.

Ramos, Dantas Neto e Castro Dantas (1997) utilizaram microemulsão na extração de tungstênio. O sistema era composto por querosene (fase óleo), n-butanol (cotensoativo), solução aquosa de tungstato de sódio (fase aquosa) e cloreto de dodecilamônio (tensoativo). De acordo com os autores, a escolha do tensoativo baseou-se no mecanismo de extração por troca iônica destes sais com compostos de carga negativa, obtendo um percentual de extração de 90%.

Castro Dantas et al. (2002) realizaram a extração de gálio por microemulsão a partir de uma solução sintética de licor de Bayer, usando diferentes tensoativos. Através do planejamento experimental Rede de Scheffé, verificaram as composições de microemulsão com melhores percentuais de extração, obtendo percentuais da ordem de 99 a 100%. Verificaram também que na reextração é possível extrair seletivamente o gálio e o alumínio em função do pH da solução.

Castro Dantas et al. (2003) realizaram a extração de cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e chumbo utilizando um sistema microemulsionado. A extração realizada em um só estágio forneceu percentuais de extração superiores a 98% para todos os metais.

Tendo em vista a eficiência das microemulsões na extração de metais e proteínas, moléculas mais complexas, procurou-se investigar seu comportamento na remoção de cor de efluentes têxteis. O Estado da arte está apresentado a seguir.

### 3.2. Remoção da cor de efluentes têxteis

Na extração de corantes, especificamente, vários autores utilizaram tensoativos e soluções micelares:

Kermer e Richter (1995) apresentaram pela primeira vez a técnica de extração na remoção da cor de efluentes têxteis, através de extração por pares iônicos descrita no Capítulo 2.

Hu, Yang e Dang (2005) utilizaram o processo de extração por solvente na remoção do intermediário de corante: 1-diazo-2-naftol-4-ácido sulfônico, presente em efluente de tingimento com corante ácido. Como fase orgânica utilizaram um agente extratante: tri-(C<sub>7-9</sub>)-alquilamina, querosene (como diluente) e iso-octanol, obtendo 82-86% de remoção em um único estágio (meio ácido). Segundo os autores, o mecanismo da extração é de formação de pares iônicos, adição de íon e troca iônica. Após a extração, a reextração foi obtida com NaOH (15-18%). A fase aquosa obtida após a extração, sofreu ainda um tratamento com reagente de Fenton, reduzindo a DQO a níveis de 21-71 mg/L.

Pandit e Basu (2002, 2004-a) estudaram a extração de corantes aniônicos (alaranjado de metila, laranja G, amarelo eosina) e catiônicos (azul de metileno, verde malaquita) de soluções aquosas através de extração por solvente usando micelas reversas. Como solventes foram testados: álcool isoamílico, álcool benzílico, metil benzoato e isooctano. Para a formação de micelas foram utilizados tensoativos catiônicos na extração de corantes aniônicos (brometo de hexametildimetilamônio, cloreto de cetilpiridina) e tensoativos aniônicos na extração de corantes catiônicos (dodecilbenzeno sulfonato de sódio, 2-dietilhexil sulfosuccinato de sódio). O mecanismo proposto é de troca iônica, no qual os corantes reagem com a cabeça polar dos tensoativos formando complexos. A reextração do corante (e recuperação do solvente) foi obtida pela adição do contra-íon do tensoativo ao solvente (Pandit e Basu, 2004-b).

Tatara et al. (2005) estudaram a extração de corante amarelo direto em soluções de tensoativos não-iônicos através do “cloud point” (ponto de turbidez), quando ocorre a separação das fases. Em presença de NaCl, obtiveram índices de remoção de 98-99,9% do corante.

Purkait et al. (2005) também utilizaram o “cloud point” na extração do vermelho eosina (aniônico) em solução aquosa contendo tensoativo não-iônico triton X-100. Os autores

observaram que a eficiência da extração aumenta com a temperatura, bem como com a concentração de NaCl.

Outros autores utilizaram microemulsões em processos diversos, porém voltados para a remoção da cor:

Häger et al. (2001) utilizaram microemulsão como meio de reação para a oxidação, por peróxido de hidrogênio, dos corantes: alaranjado de metila e amaranto. Na degradação do alaranjado de metila, após 4h não foi mais detectado o corante. Entretanto, na degradação do amaranto, foram observados novos picos no espectro UV e após 3 h ainda havia 50% do corante presente.

Khraisheh e Al-Gouth (2005) utilizaram microemulsão como agente modificador de superfície em processo de adsorção de corantes reativos. Os autores utilizaram uma microemulsão contendo tensoativo aniônico, descrita por Castro Dantas, Dantas Neto e Moura (2001), utilizada para impregnar a diatomita calcinada. O adsorvente modificado pela microemulsão apresentou um máximo de 25% de remoção de corante, sendo o mecanismo da remoção realizado por interações hidrofóbicas (entre o corante e a cauda do tensoativo) ou eletrostáticas (entre o ânion do corante e os grupos funcionais da diatomita calcinada).

A busca por novas tecnologias tem se estendido ao longo do tempo e, ainda hoje, não se conhece uma metodologia capaz de remover a cor de modo satisfatório. Assim, as microemulsões surgem como uma alternativa viável e promissora.



---

## **Capítulo 4**

# **Metodologia experimental**

---

## 4. Metodologia experimental

Neste Capítulo estão apresentados os materiais e métodos utilizados neste estudo. Apresenta-se também a composição do efluente têxtil utilizado, a metodologia utilizada para a quantificação da cor, bem como os componentes da microemulsão, elaboração dos diagramas de fases, e os ensaios de extração.

### 4.1. Obtenção do efluente têxtil

O efluente utilizado foi um efluente real, obtido diretamente de uma tinturaria localizada em Natal, RN. O efluente foi recolhido imediatamente após o tingimento de algodão com corantes reativos (primeira descarga), em que se utilizou o processo de esgotamento sendo, portanto, um banho de exaustão reativo (BER) composto basicamente por corantes hidrolisados.

Para o tingimento utilizou-se o equipamento “overflow”. Neste equipamento, a relação de banho utilizada foi de 1:10 (10 partes de água para 1 parte de substrato).

O banho de tingimento continha os corantes apresentados na Tabela 4.1 e os auxiliares de tingimento, normalmente utilizados, estão descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 – Corantes reativos presentes no banho de tingimento.

Corantes	Color Index	Característica química	Concentração inicial (g/L)
Procion Amarelo H-E4R	Reactive Yellow 84	Azo - bismonoclorotriazina	0,5902
Procion Azul H-ERD	Reactive Blue 160	Cobre formazan bismonoclorotriazina	0,4721
Procion Vermelho H-E3B	Reactive Red 120	Azo - bismonoclorotriazina	0,1062

Tabela 4.2 – Auxiliares de tingimento presentes no banho.

Auxiliares	Função	Característica química	Concentração inicial (g/L)
Biavin 109 (CHT <sup>®</sup> )	Agente anti-quebradura	Composto ácido emulsificado	0,3
Meropan VD Novo (CHT <sup>®</sup> )	Agente dispersante	Mistura de ácidos policarboxílicos	1,0
NaCl isento de iodo	Sal inorgânico	Cloreto de sódio	45
Barrilha leve (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Álcali	Carbonato de sódio	15

O processo de tingimento ocorreu a 80°C, conforme demonstrado na Figura 4.1.

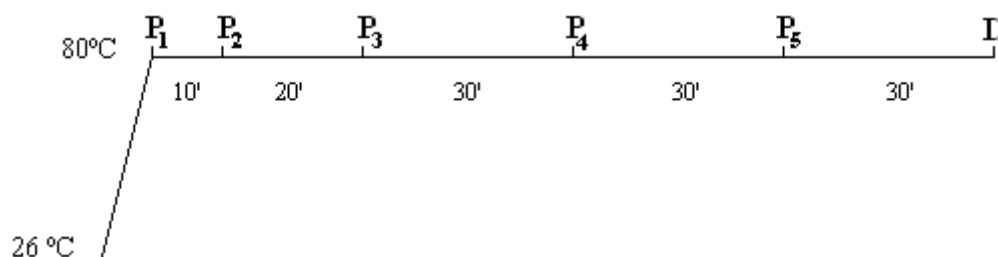


Figura 4.1 – Gráfico do processo de tingimento. P<sub>1</sub> = entrada dos agentes anti-quebradura e dispersante; P<sub>2</sub> = entrada parcial de sal (22,5 g/L); P<sub>3</sub> = entrada dos corantes; P<sub>4</sub> = entrada parcial de sal (22,5 g/L); P<sub>5</sub> = entrada do álcali; D = descarga do banho de exaustão.

Neste processo, a temperatura da água é elevada, a partir da temperatura ambiente, até 80°C. Ao atingir esta temperatura são adicionados os agentes anti-quebradura e dispersante. Após 10 minutos, necessários para a distribuição e circulação destes produtos, é adicionado parte do sal. A adição parcial do sal tem como objetivo facilitar a solubilização do corante. O banho então circula por 20 minutos para distribuição do eletrólito. Em seguida são adicionados os corantes, aguardando-se 30 minutos para permitir completa distribuição do corante e facilitar a aproximação do corante à fibra. Em seguida a segunda parcela de eletrólito é adicionada para atingir o esgotamento. Após 30 minutos é adicionado o álcali, elevando-se o pH do banho para próximo de 11, possibilitando assim a fixação (reação) do corante na fibra. 30 minutos são necessários para finalizar o processo e então o BER é descarregado. O BER, após recolhido, foi preservado a 10°C.

## 4.2. Características dos corantes presentes no BER

Em geral, as estruturas químicas dos corantes não são fornecidas pelos fabricantes, embora apresentem registro no “Colour Index”. A estrutura química do corante Procion vermelho H-E3B (Reactive red 120), presente no banho de tingimento está representada na Figura 4.2 (Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a; Yu et al., 2002). Uma estrutura genérica do corante Procion azul H-ERD (Reactive blue 160) é apresentada por Bradbury, Coilishaw e Moorhouse (1999), a qual não está completa (ver Figura 4.3), inclusive sem demonstrar a presença de cobre na molécula. A estrutura do corante Procion amarelo H-E4R (Reactive yellow 84) não foi obtida.

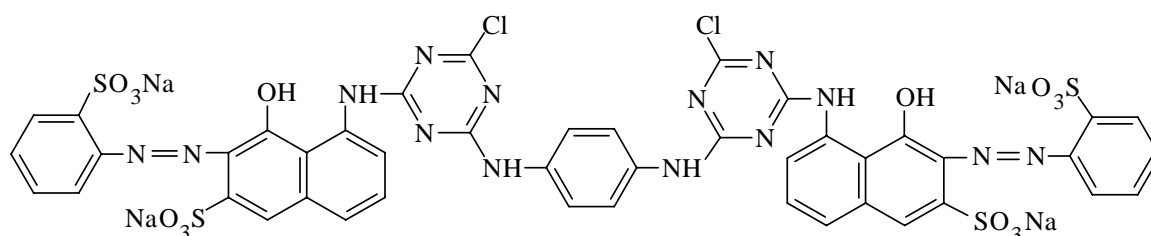


Figura 4.2 – Estrutura química do corante Reactive red 120.  
Fonte: Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a; Yu et al., 2002.

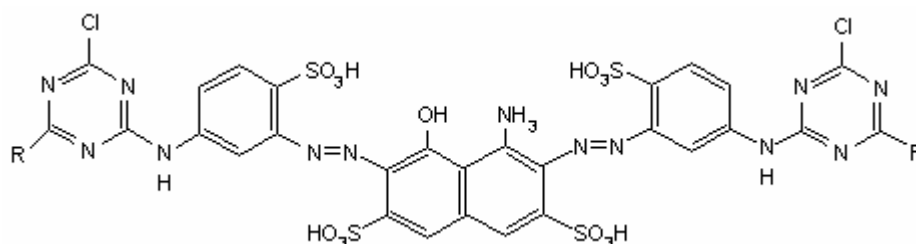


Figura 4.3 – Estrutura química genérica do corante Reactive blue 160.  
Fonte: Bradbury, Coilishaw e Moorhouse, 1999.

As características principais destes corantes estão apresentadas na Tabela 4.3, obtidas através da Ficha de Segurança de Produtos Químicos (BASF®, 1997 – a, b, c) específica de cada corante. De acordo com estas informações, estes corantes (assim como os corantes reativos em geral) não são considerados tóxicos.

Tabela 4.3 – Características dos corantes presentes no BER.

<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>Procion azul H-ERD</b>	<b>Procion vermelho H-E3B</b>	<b>Procion amarelo H-E4R</b>
Estado físico	Pó	Pó	Grãos
Cor	Azul	Vermelho	Amarelo
Odor	Inodoro	Inodoro	Inodoro
Solubilidade em água (20°C)	90 g/L	70 g/L	70 g/L
pH (sol. aquosa 10 g/L)	6,5	9,5	7,1
Identificação de riscos	-	Irritante para as vias respiratórias	-
Toxicidade oral aguda (LD <sub>50</sub> )	> 4000 mg/kg (ratos)	> 5000 mg/kg (ratos)	> 5000 mg/kg (ratos)
Sensibilização	Pode causar irritação nos olhos	Fraco sensibilizador de pele (testes com animais)	Baixa toxicidade.
Efeitos ecotóxicos (toxicidade para peixes - LC <sub>50</sub> )	> 100 mg/L para Truta arco-íris (96 h)	> 100 mg/L para Truta arco-íris (96 h)	> 100 mg/L para Truta arco-íris (96 h)
DQO (mg O <sub>2</sub> /g)	1800	800	800
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /g)	-	300	< 50
Remoção de cor:	10 – 25% (lodo ativado)	< 10% (lodo ativado); 50 – 100% (digestão anaeróbia)	< 10% (lodo ativado); 50 – 100% (digestão anaeróbia)
Teor de metais:	2,6% de Cu na molécula	-	-
Inibição de tratamentos anaeróbios	-	Acima de 2,5% de sólidos secos	-
Eliminação	Incineração ou aterro industrial, de acordo com a legislação local.		
Indicações ecológicas adicionais	Solúvel em água. Improvável causar inibição da atividade bacteriana em tratamentos aeróbios		
Outras informações	Corantes reativos podem causar sensibilização respiratória em pessoas que os manuseiem		

Fonte: Basf, 1997-a, b, c.

### 4.3. Determinação da concentração de corantes no BER

Durante o processo de tingimento, cada corante é fixado na fibra de modo diferente, variando conforme o tempo de contato, a salinidade do meio, a temperatura e a isoterma de adsorção característica de cada corante. Assim, a concentração final do banho de tingimento não é conhecida.

De acordo com Aspland (1992), corantes hidrolisados e não hidrolisados (da mesma espécie) apresentam características de transmitância similares. Desta forma, a determinação da concentração final, através da comparação das curvas de absorvância do banho de exaustão e de uma solução sintética, é uma técnica viável. Neste caso, deve-se observar que as medidas sejam realizadas no mesmo pH, pois de acordo com Qu e Barzi (1992), variações de pH podem alterar a absorvância de alguns corantes reativos. Foi observado ainda que a presença de sal na solução sintética não altera a absorvância.

Desta forma, a determinação da concentração final no BER foi obtida por comparação da curva de absorvância medida na região visível do BER com uma solução sintética de concentração conhecida. Para isto, utilizou-se o método espectrofotométrico, sendo a absorvância determinada pelo espectrofotômetro de absorção molecular UV – Visível VARIAN CARY-1 E.

Foram preparadas várias soluções sintéticas (tricromias) variando-se as concentrações de cada corante (os mesmos presentes no BER). Ajustou-se o pH do BER e das soluções sintéticas de modo a torná-los iguais. Em seguida obteve-se a curva de absorvância do BER e das soluções sintéticas. As concentrações dos corantes foram ajustadas até obter-se uma curva semelhante à do BER. A Figura 4.4 apresenta as curvas obtidas.

Comparando-se as duas curvas apresentadas na Figura 4.4, pode-se observar que estas praticamente se sobrepõem, caracterizando iguais concentrações. A solução sintética utilizada foi preparada com 40,13 ppm de Procion azul H-ERD, 35,05 ppm de Procion vermelho H-E3B e 177,06 ppm de Procion amarelo H-E4R, formando um total de 252,24 ppm de corantes. Esta concentração está dentro dos limites de concentração encontrados em efluentes, de acordo com Gottlieb et al. (2003) e Richter e Kermer (1992), os quais apresentam variações de 5 a 800 mg/L.

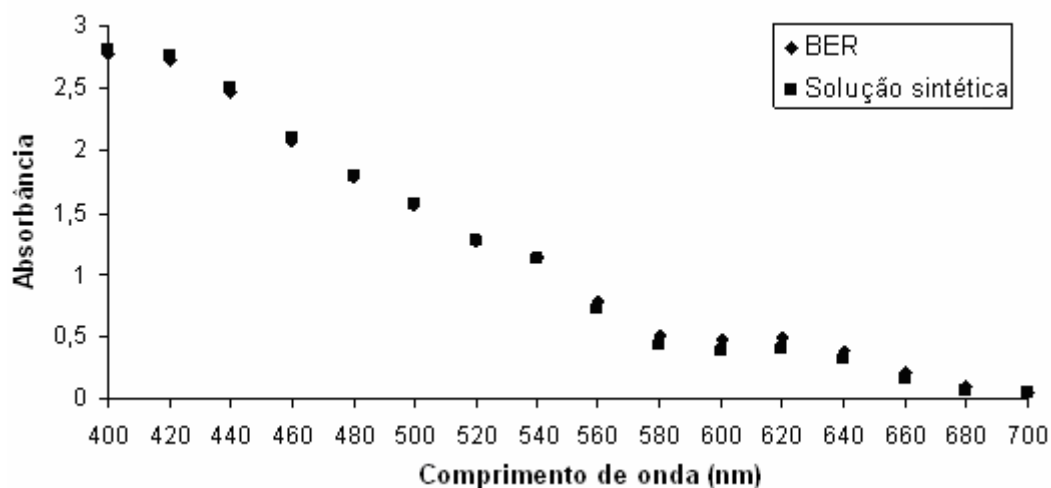


Figura 4.4 - Curvas de absorvância do BER e da solução sintética em diferentes comprimentos de onda.

A pequena variação observada entre 580 nm e 640 nm pode ser devido a erros experimentais, bem como às diferentes condições utilizadas na indústria. A presença de sal e de auxiliares na concentração utilizada não alteram as absorções na região do visível.

#### 4.4. Determinação de metais pesados em corantes reativos

O teor de metais nos corantes foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama de acordo com APHA (1995). Para isso, utilizou-se o equipamento VARIAN SpectrAA –10 PLUS, com chama de ar/acetileno. A fonte utilizada para obtenção das linhas de emissão foram lâmpadas de cátodo-oco de cada metal em estudo.

As soluções de corantes foram preparadas com concentração de 10.000 ppm e então analisadas.

#### 4.5. Efluentes contendo metais pesados – características e obtenção

Os corantes utilizados contendo metais (cobre) foram: Procion azul H-ERD (já utilizado no BER), Remazol azul turquesa G e Remazol azul RR.

Remazol azul turquesa G, ou C.I. Reactive Blue 21, é um corante que possui grupamento cromóforo ftalocianina de cobre e grupo reativo vinil sulfônico (birreativo). O corante Remazol azul RR não possui C.I., pois trata-se de uma mistura de corantes reativos, contendo corantes com as características químicas diazo divinil sulfona e diazo formazan divinil sulfona – complexo de cobre. As estruturas químicas destes corantes não foram obtidas e as características principais, obtidas das folhas de dados de segurança (Dystar, 1995 e 1996) individuais de cada corante, estão apresentadas na Tabela 4.4.

Da mesma forma que os corantes descritos na Tabela 4.3, os corantes Remazol azul RR e Remazol azul turquesa G apresentam baixa toxicidade.

Para a utilização dos corantes Procion azul H-ERD, Remazol azul turquesa G e Remazol azul RR foram preparados banhos de tingimento específicos para cada corante (conforme Tabela 4.5) e, após o tingimento os banhos de exaustão dos mesmos foram recolhidos e designados como: BER-HERD, BER-G e BER-RR, respectivamente. O processo de tingimento utilizado foi o de esgotamento, sendo o gráfico semelhante ao apresentado na Figura 4.1. A relação de banho utilizada foi de 1:10. A concentração de corante inicial foi de 3 g/L.

Como pode ser observado na Tabela 4.5, o teor e o tipo de sal utilizado podem variar, dependendo do corante utilizado. Corantes à base de ftalocianina (Remazol azul turquesa G) em geral possuem alto peso molecular e tendem a se associarem em solução, não se dissolvendo totalmente. Neste caso é utilizado o sal de Glauber ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), que facilita a solubilização do corante. A adição de NaOH é feita em tingimentos com corantes específicos, em que o pH de tingimento é mais elevado, sendo mais efetivo que a barrilha.

Os banhos de exaustão obtidos apresentaram os seguintes teores de cobre: 11,8 ppm no BER-HERD, 17,81 ppm no BER-G e 13,11 ppm no BER-RR.



Tabela 4.4 – Características dos corantes Remazol azul RR e Remazol azul turquesa G.

CARACTERÍSTICA	Remazol azul turquesa G	Remazol azul RR
Estado físico	Pó	Grãos
Cor	Azul escuro	Azul escuro
Odor	Inodoro	Inodoro
Solubilidade em água (20°C)	70 g/L	> 100 g/L
pH (sol. aquosa 10 g/L)	5,0	4,5
Identificação de riscos	-	Pode causar sensibilização por inalação e contato com a pele
Toxicidade oral aguda (LD <sub>50</sub> )	> 2000 mg/kg (ratos)	> 2000 mg/kg (ratos)
Sensibilização	Não irritante em pele e mucosas (coelhos)	Não irritante em pele e mucosas (coelhos), exceto em altas concentrações.
Efeitos ecotóxicos (toxicidade para peixes - LC <sub>50</sub> )	100-500 mg/L para <i>Leuciscus idus</i> (96 h)	10-100 mg/L para <i>Brachydanio rerio</i> (48 h)
Toxicidade para bactérias CE <sub>20</sub>	1250 mg/L (bactérias de lodo ativado)	50 % de efeitos inibidores: > 1000 mg/L
DQO (mg O <sub>2</sub> /g)	800	-
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /g)	< 10	-
Eliminação	25-50% (biológica) 75% (físico-química)	10-25% (biológica)
Teor de metais:	2,5% de Cu complexo metálico	2,0% de Cu complexo metálico
Classe de perigo para a água (de acordo com a legislação alemã – WGK)	Pouco perigoso	
Teor de AOX	Não contribui para o valor de AOX das águas residuárias	
Eliminação	Depósito indicado ou incineração	
Indicações ecológicas adicionais	Não contém nitrogênio liberável que possa contribuir para a eutrofização; não contém fosfato ou compostos orgânicos fosfóricos;	
Outras informações	Corantes reativos podem causar sensibilização respiratória em pessoas que o manuseiem	

Fonte: Dystar, 1995 e 1996.

Tabela 4.5 – Formulação dos banhos de tingimento contendo os corantes complexo-metálicos de Cu.

Produtos químicos	BER-HERD	BER-G	BER-RR
Corante (g/L)	3	3	3
Biavin 109 (g/L)	0,3	0,3	0,3
Meropan VD Novo (g/L)	1,0	1,0	1,0
NaCl (g/L)	80	-	45
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	-	70	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/L)	20	10	5
NaOH (g/L)	-	-	1

## 4.6. Quantificação da cor

A cor foi determinada por absorvância e pela diferença de cor. Para os ensaios de medidas de absorvância utilizou-se o espectrofotômetro de absorção molecular UV – Visível VARIAN CARY-1 E.

A quantificação da cor foi realizada através do sistema CIELAB, espaço de cor ( $L^*$   $a^*$   $b^*$ ) e diferença de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) (Berns, 2000), utilizado por Gonnet (1998 e 1999) e Yeh e Thomas (1995). O método localiza a cor em um espaço tridimensional, utilizando como coordenadas:  $L^*$  (luminância – que pode variar de 0 (preto) a 100 (branco));  $a^*$  (que assume valores negativos (verde) ou positivos (vermelho)); e  $b^*$  (com valores negativos (azul) e positivos (amarelo)), sendo que os planos  $a^*b^*$  podem ocorrer em qualquer nível de  $L^*$ . A diferença de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) corresponde à distância entre uma amostra e a referência (ou padrão) neste espaço tridimensional. O embasamento teórico do método encontra-se descrito no Anexo 1.

Para a leitura das amostras, utilizou-se um tintômetro Lovibond PFX-950, com intervalos de comprimento de onda de 420 a 710 nm, iluminante C e observador padrão de 2°.

## 4.7. Síntese do tensoativo

O tensoativo estudado foi o cloreto de dodecilamônio. Os reagentes, equipamentos, análises e métodos de obtenção estão descritos a seguir.

### 4.7.1. Reagentes, solventes e equipamentos

Reagentes: dodecilamina 99% (Sigma); ácido sulfúrico (98%) (Synth); cloreto de sódio 99% (Vetec).

Solvente: Éter etílico 98% (Synth).

Equipamentos:

Equipamento para determinação do ponto de fusão (modelo MQAPF-301-Microquímica);

Balança analítica digital (modelo 240 A -Precisa);

Espectrômetro Infravermelho (Bio Rad - Excalibur séries);

Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear (modelo AC-200 – Espectrômetro Mercury Varian)

Bomba a vácuo (modelo TE-058-Tecnal).

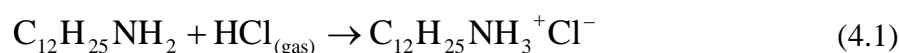
### 4.7.2. Técnicas de análise

Ponto de fusão: O ponto de fusão foi determinado pelo equipamento para ponto de fusão da Microquímica – modelo MQ APF – 301.

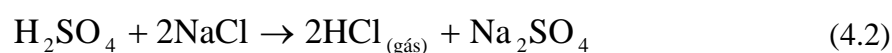
Espectrometria de infravermelho: Os espectros foram obtidos com pastilha de KBr no espectrofotômetro Bio Rad - Excalibur séries;

### 4.7.3. Obtenção do tensoativo

A metodologia de obtenção do tensoativo baseia-se na técnica utilizada por Ramos (1996) e Moura (2002). O tensoativo é obtido a partir da reação da amina primária dodecilamina (DA) com o HCl em estado gasoso, gerando o cloreto de dodecilamônio (DAC), conforme a equação:



Sendo que o  $\text{HCl}_{(\text{gás})}$  foi obtido a partir da reação entre o ácido sulfúrico e o cloreto de sódio:



O ácido é utilizado no estado gasoso para garantir sua pureza, evitando a presença de ácido no sal formado. Desta forma, obtém-se um produto puro com bom rendimento. A obtenção é feita em uma única etapa, conforme a Figura 4.5.

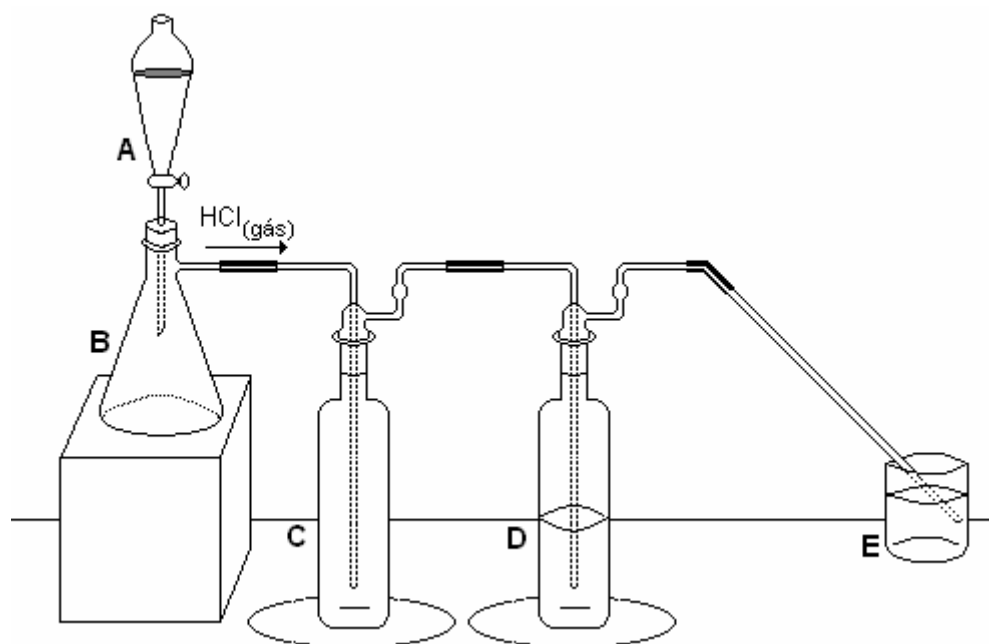


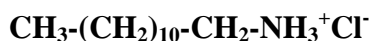
Figura 4.5 – Sistema de síntese do DAC.

O ácido sulfúrico contido no funil de decantação (A) é gotejado de forma contínua sobre o sal contido no kitazato (B), formando HCl gasoso. O gás formado é conduzido para o frasco lavador (C) e em seguida para o frasco (D), onde se encontra a dodecilamina em meio inerte (éter etílico). O excesso de gás é borbuhlado em um recipiente contendo água (E). Após

a saturação do meio, por injeção do ácido gasoso, ocorre a formação de um precipitado branco (DAC).

Posteriormente, o tensoativo formado é lavado com éter etílico, filtrado à vácuo e secado em dessecador a vácuo.

#### 4.7.4. Caracterização do DAC



PM: 221,5 g/mol.

PF: 160°C.

IV: ( $\nu$  cm<sup>-1</sup> KBr): 3333 (estiramento N-H de -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2920 e 2851 (estiramento C-H<sub>alif.</sub> de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>); 1651 e 1569 (deformação angular N-H de -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 1489 e 1387 (deformação C-H<sub>alif.</sub> CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>); 720 (deformação de C-H, característica de (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>); 521 (deformação angular torcional N-H característica de NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). O espectro de IV encontra-se no Anexo 2.

RMN<sup>1</sup>H: ( $\delta$  ppm 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,28 (3H, s, R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 2,94 (2H, t, CH<sub>2</sub>-N); 1,73 (2H, m, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 1,26 (18H, m, CH<sub>2</sub>-); 0,90 (3H, t, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

RMN<sup>13</sup>C: ( $\delta$  ppm 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 56 (CH<sub>2</sub>-N); 21-39 (10 -CH<sub>2</sub>-); 12 (CH<sub>3</sub>-).

Solubilidade: água, clorofórmio.

Rendimento: 80%.

### 4.8. Determinação das regiões de microemulsão

As regiões de microemulsão, dos diversos sistemas estudados, foram determinadas utilizando os componentes e a metodologia descrita a seguir:

#### 4.8.1. Componentes do sistema de microemulsão e equipamentos utilizados

Vários sistemas de microemulsão foram estudados, variando a fase aquosa e o cotensoativo de acordo com o estudo a ser desenvolvido. O tensoativo e a fase oleosa foram mantidos constantes:

Tensoativo: DAC;

Fase aquosa (FA): água destilada; BER; BER-HERD; BER-G; BER-RR; solução sintética de corantes presentes no BER (40,13 ppm de Procion azul H-ERD, 35,05 ppm de Procion vermelho H-E3B e 177,06 ppm de Procion amarelo H-E4R);

Cotensoativo: n-butanol, álcool isoamílico, octanol (todos de grau analítico);

Fase oleosa (FO): Querosene (Petrobrás – Composição química: hidrocarbonetos parafínicos – mínimo 70%, hidrocarbonetos aromáticos – máximo 20% e hidrocarbonetos olefínicos – máximo 5%; densidade  $< 1\text{g/cm}^3$ ; viscosidade 2,7 cSt a 20°C; destilação: 150-300°C a 760 mm Hg).

Equipamentos:

Balança analítica digital (modelo 240A - Precisa);

pHmetro (modelo TEC-2 – Tecnal)

Centrífuga (modelo LS-3 Plus – CELM)

Agitadores magnéticos (TE-085 – Tecnal).

#### **4.8.2. Construção dos diagramas pseudo-ternários – método geral**

Os sistemas em estudo possuem quatro constituintes e, portanto, utilizou-se uma razão C/T constante.

Para a construção do diagrama foi utilizada a metodologia desenvolvida por Barros Neto (1996). Baseado neste método, uma mistura da FO e C/T (com diferentes proporções) é titulada com a FA e posteriormente uma mistura de FA e C/T é titulada com a FO. A Figura 4.6 mostra as linhas de titulação obtidas com o método.

O recipiente a ser utilizado deve ser pesado antes da adição dos componentes, após a adição dos mesmos e ao constatar uma nova região. Como as regiões de WI, WII e WIII possuem mais de uma fase que, quando agitadas impedem a determinação visual dos limites entre as fases, é necessário a centrifugação após a adição de cada gota.

Os diagramas foram construídos à 26°C ( $\pm 2^\circ$ ), exceto quando especificada a temperatura.

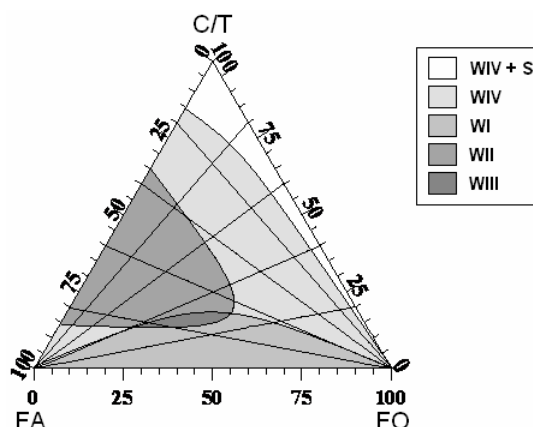


Figura 4.6 – Representação das linhas de titulação para determinação das regiões de Winsor

## 4.9. Ensaio de extração

Nos ensaios de extração utilizaram-se os mesmos componentes do sistema de microemulsão e equipamentos, descritos no item anterior (determinação das regiões de microemulsão).

Após a pesagem dos componentes do sistema no ponto de microemulsão escolhido, estes são misturados por agitação magnética por 5 minutos (tempo suficiente para a dissolução do tensoativo). Encerrada a agitação, ocorre a separação espontânea das fases e a retirada da fase aquosa para a análise da cor.

A mesma metodologia foi utilizada para avaliar a influência e a escolha do cotensoativo, da razão C/T, do pH, na extração de metais, efeito da temperatura, salinidade, concentração de corantes e estudos da capacidade de carga e regeneração da microemulsão.

Todos os ensaios, exceto em estudos específicos de temperatura, ocorreram à temperatura ambiente ( $26^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}$ ).

## 4.10. Planejamento experimental

Para o planejamento experimental foi utilizado o programa Statistica® 6.0.

---

## **Capítulo 5**

### **Resultados e discussão**

---



## 5. Resultados e discussão

Este Capítulo constitui-se da apresentação e discussão dos resultados obtidos experimentalmente. São avaliados os componentes do sistema de microemulsão e sua influência nas regiões obtidas. Estão também apresentados os resultados conclusivos referentes aos principais parâmetros que influenciam a remoção da cor e de metais, quando presentes, no efluente têxtil.

### 5.1 Critérios de escolha dos componentes da microemulsão

Os sistemas aqui determinados e estudados são compostos de quatro constituintes contendo tensoativo iônico, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa.

#### 5.1.1 Tensoativo

O objetivo deste estudo é a remoção da cor de efluentes têxteis, contendo corantes reativos. Esses corantes possuem caráter iônico (aniônico) devido à presença de grupos solubilizantes na molécula, conforme descrito no Capítulo 2.

A interação entre corantes e tensoativos tem sido estudada por muitos autores, entre os quais se destacam: Garcia e Medel (1986), Dutta e Bhat (1996), Simonic e Span (1998, 2000). Nestes estudos, a interação entre corantes aniônicos ocorre principalmente com tensoativos catiônicos através de interações eletrostáticas. Entre os tensoativos catiônicos, destacam-se as aminas de cadeia longa (Garcia e Medel, 1986; Kermer e Richter, 1995; Pandit e Basu, 2004).

Um fator importante a ser considerado na escolha do tensoativo além da compatibilidade com o corante é a biodegradabilidade do mesmo.

Desta forma, baseando-se em dados de literatura, optou-se por usar o cloreto de dodecilamônio por ser um tensoativo catiônico, solúvel em água (sal de amina), amina de cadeia longa e biodegradável.

### 5.1.2 Cotensoativo

A fim de verificar o comportamento da microemulsão, bem como as regiões de microemulsão obtidas no diagrama de fases, três cotensoativos foram usados: n-butanol, álcool isoamílico e octanol.

A opção por estes cotensoativos foi baseada na baixa solubilidade em água: n-butanol é 7,9% solúvel, álcool isoamílico é 2,4% e octanol 0,05% (medidas em relação à massa) (Morrison e Boyde, 1972; IBILCE-UNESP-CISQ, 2004). Além disso, levou-se em conta a biodegradabilidade e toxicidade dos mesmos, uma vez que todos são biodegradáveis e tanto o n-butanol quanto o octanol são considerados não tóxicos (IBILCE-UNESP-CISQ, 2004; EPA, 2004).

### 5.1.3 Fase oleosa

Neste estudo, o querosene foi utilizado como fase oleosa por possuir baixo custo e apresentar bons resultados em extrações por microemulsão (Barros Neto, 1996; Lucena Neto, 2005; Moura, 1997; Castro Dantas, Lucena Neto e Dantas Neto, 2002; Castro Dantas et al., 2003; Leite, 1995) sem deixar resíduos na fase aquosa.

### 5.1.4 Fase aquosa

Neste estudo, considerou-se como efluente o banho de exaustão com corantes reativos por apresentar maior concentração de corantes. Além disso, a eliminação da cor deste efluente concentrado evitaria o alastramento da cor que ocorre quando da mistura do efluente da tinturaria com os demais efluentes na estação de tratamento.

Por ser um efluente real, trata-se de uma tricromia (mistura de três corantes). Essa mistura de corantes deve ser compatível, comportando-se de forma similar (Aspland, 1992), sendo utilizado normalmente o mesmo grupo reativo. Os grupos reativos mais importantes são: monoclorotriazina e vinil sulfônico (Guarantini e Zanoni, 2000; Karcher, Kornmüller e Jekel, 2001-a), sendo o anel halotriazínico o sistema reativo de maior ocorrência (Martinelli e Brehmer, 1994). Portanto, o grupo reativo escolhido para estudo foi o monoclorotriazina

(birreativo). Este grupo é também mais tóxico que o grupo vinil sulfônico por tratar-se de um organoclorado. O grupo cromóforo escolhido foi o azo (que está presente em mais de 60% dos corantes existentes, de acordo com Kunz et al., 2002; Gregory, 1992) e cobre formazan por apresentar metal em sua molécula.

Assim, como fase aquosa, foi utilizado o próprio banho de exaustão (BER), já especificado no Capítulo 4, por preencher as condições mencionadas anteriormente. Para desenvolver estudos específicos, como a extração de corantes contendo metais, foram utilizados os banhos de exaustão: BER-HERD, BER-G, BER-RR (também especificados no Capítulo 4).

A escolha de um efluente real teve como objetivo verificar a interferência dos auxiliares normalmente presentes no banho de tingimento.

## 5.2 Microemulsão como agente extratante

A utilização de microemulsão como agente extratante tem por finalidade verificar a região a ser usada nos ensaios de extração, na qual se obtém melhor resultado na remoção da cor. Para isso, é necessário antes de tudo determinar as regiões de Winsor para os sistemas em estudo.

### 5.2.1 Determinação das regiões de Winsor

Neste estudo, especificamente, utilizou-se água como fase aquosa. A utilização de água como fase aquosa tem por finalidade determinar a região de microemulsão (WIV), a qual será posteriormente utilizada como agente extratante dos corantes presentes no efluente. Buscam-se aqui regiões de microemulsão grandes e simétricas de modo a verificar em pontos opostos e paralelos as regiões de microemulsão O/A e A/O, ou uma região bicontínua que melhor resultado apresente na remoção da cor.

Os sistemas testados foram compostos pelo tensoativo (DAC), água, querosene, variando apenas o cotensoativo, numa razão constante. Optou-se inicialmente pela razão C/T=2. Os diagramas obtidos encontram-se na Figura 5.1.

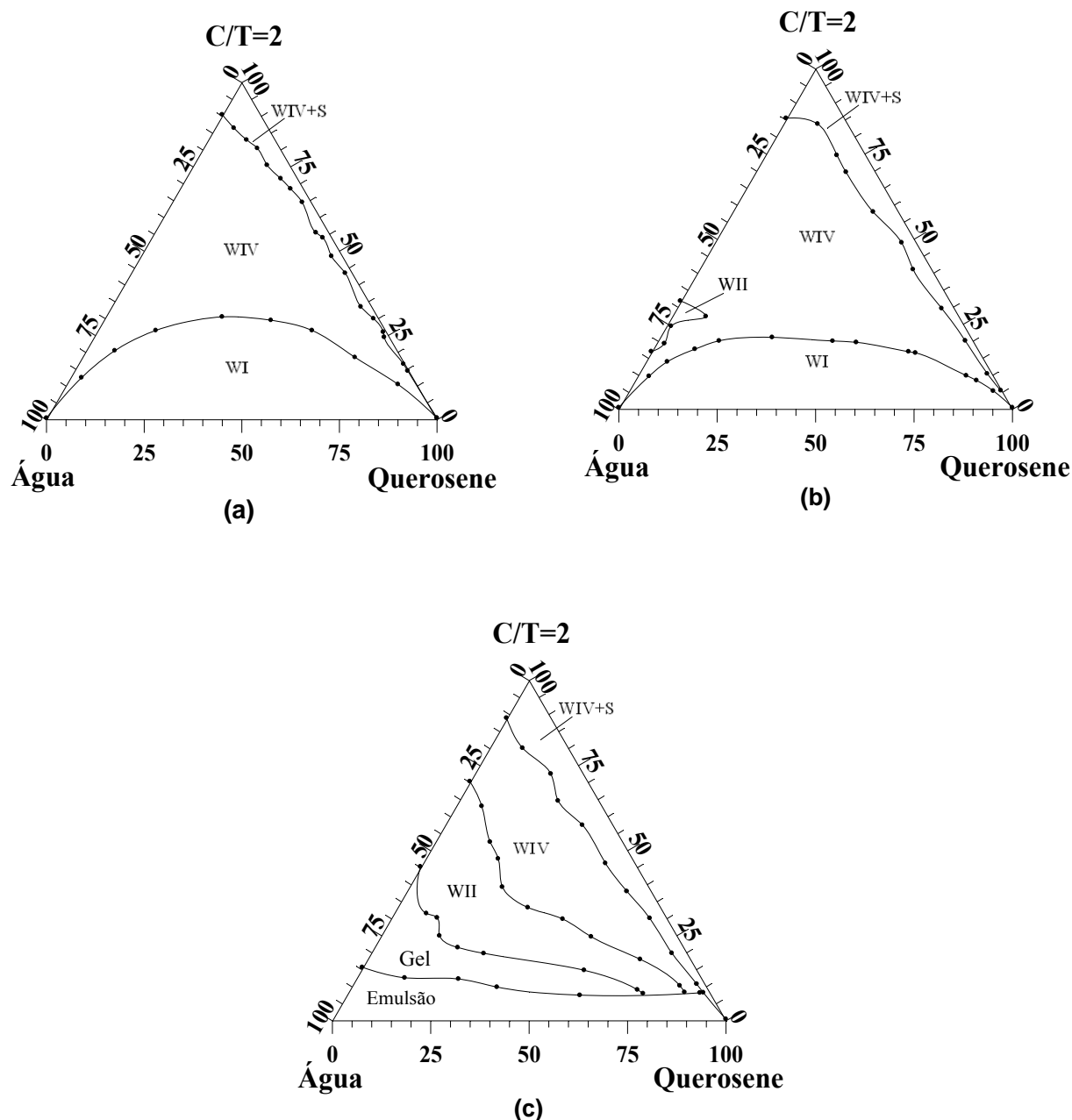


Figura 5.1 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas de microemulsão formados por água, querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c).

Como pode ser observado na Figura 5.1, a presença da região WI nos diagramas contendo n-butanol e álcool isoamílico (maior para o n-butanol) se deve à maior solubilidade destes em água, propiciando microemulsões do tipo O/A. A região de WII, por sua vez, é observada nos diagramas contendo octanol e álcool isoamílico (maior para o octanol) por serem mais lipossolúveis que o n-butanol, levando à formação de microemulsões do tipo A/O.

A região de WIV é observada em todos os sistemas analisados, sendo maior para o álcool isoamílico e n-butanol. Entretanto, por apresentar área mais simétrica, podendo-se

testar pontos ricos em água e óleo, o n-butanol foi escolhido para ser utilizado como agente extratante.

## 5.2.2 Escolha da região de microemulsão

Dentro da região de WIV do diagrama contendo n-butanol como cotensoativo, escolheram-se três pontos arbitrários (Figura 5.2): **z** (próximo ao vértice da água e, portanto, zona de microemulsão O/A); **k** (no centro, sendo zona de região bicontínua) e **w** (próximo ao vértice do óleo, e zona de microemulsão A/O). A composição dos pontos está apresentada na Tabela 5.1.

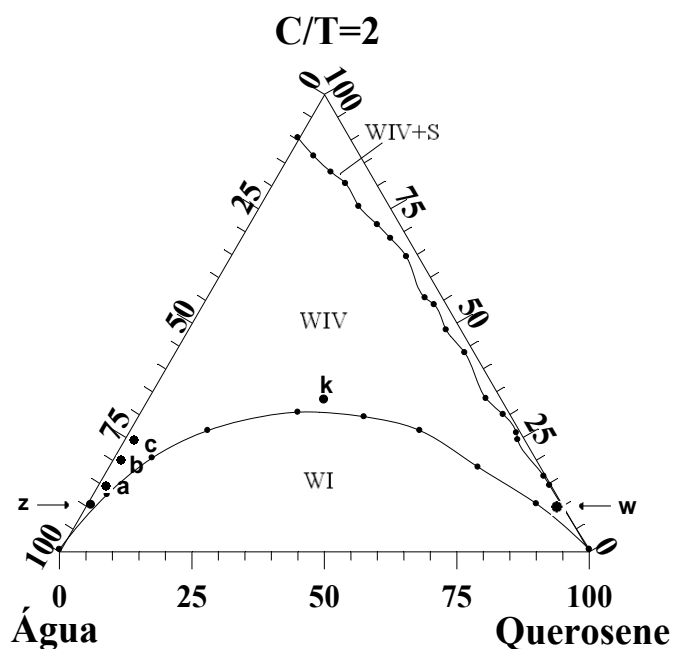
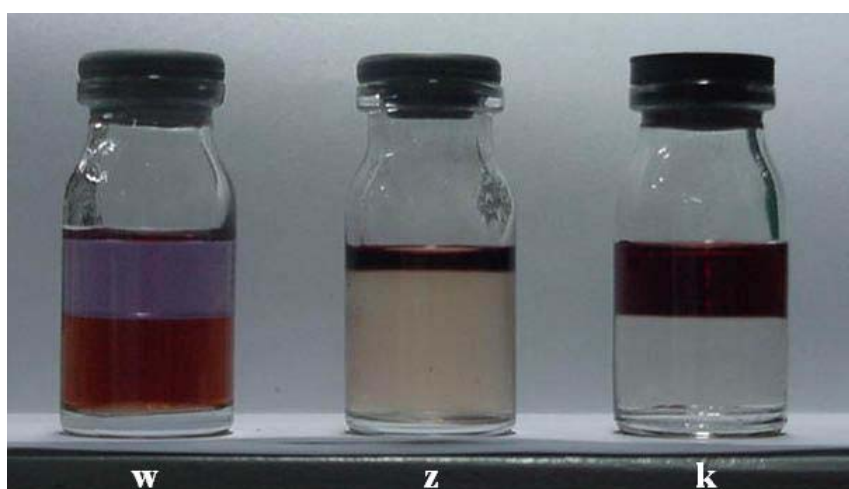


Figura 5.2 – Diagrama pseudo-ternário composto por água, querosene, DAC e n-butanol com a representação dos pontos escolhidos para os testes de extração.

Os pontos foram preparados e misturados ao BER na proporção 1:1 para obter excesso de fase aquosa e, portanto, WII. Após agitação magnética por 5 minutos ocorreu uma separação espontânea em duas fases: a superior composta pela microemulsão acrescida do corante extraído e a fase aquosa inferior, conforme demonstrado na Figura 5.3.

Tabela 5.1 – Composição dos pontos de microemulsão utilizados como agente extratante e a remoção da cor obtida após o processo de extração.

Amostra	Composição do ponto (%)			Absorbância ( $\lambda_{\text{máx}}$ 441 nm)	Remoção da cor (%)
	C/T	Água	Querosene		
BER	-	-	-	0,1534	-
Ponto <b>w</b>	10	2	88	0,0524	65,84
Ponto <b>k</b>	40	30	30	0,0067	95,63
Ponto <b>z</b>	10	89	1	0,0268	82,53
Ponto <b>a</b>	15	84	1	0,0130	91,53
Ponto <b>b</b>	20	79	1	0,0065	95,76
Ponto <b>c</b>	25	74	1	0,0045	97,07

Figura 5.3 – Demonstração da extração obtida nos pontos **w**, **z** e **k**.

Conforme pode ser observado, o ponto **w** apresentou baixo percentual de extração, permanecendo a fase aquosa fortemente colorida. Isto demonstra que a região de microemulsão rica em óleo não é uma boa escolha para realizar os ensaios de extração neste tipo de tricromia em estudo. O ponto **k** apresentou o melhor resultado entre os três pontos verificados, mas conforme pode ser observado em sua composição, utiliza a maior quantidade

de C/T (40%). O ponto **z**, entretanto, demonstrou ser possível a extração na região de microemulsão mais rica em água (o que é extremamente favorável tendo em vista que o BER é composto basicamente por água), apesar de ter sido utilizado na composição deste ponto apenas 10% de C/T.

Partindo do ponto **z**, foram testados três novos pontos (**a**, **b** e **c**), ainda próximos ao vértice da água (ver Figura 5.2), porém com maior quantidade de matéria ativa (C/T). A composição destes pontos encontra-se na Tabela 5.1. Depois de preparados, foram igualmente misturados ao BER na proporção 1:1. A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos.

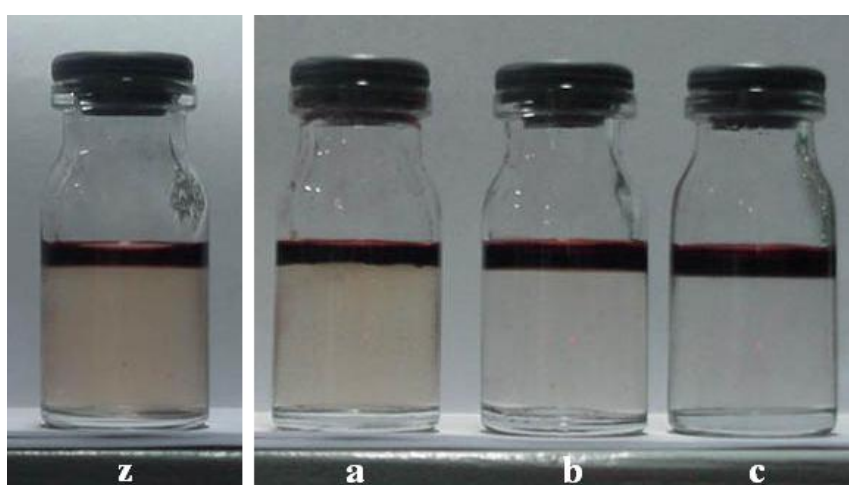


Figura 5.4 – Demonstração da extração obtida nos pontos **z**, **a**, **b** e **c**.

Conforme demonstrado na Tabela 5.1, os melhores resultados de extração foram obtidos nos pontos **k**, **a**, **b** e **c**. Esses resultados demonstram que o percentual de remoção da cor aumenta com o acréscimo de matéria ativa (C/T), chegando a obter-se 97,07% de remoção da cor com 25% de C/T. Os pontos **k** e **b** apresentaram praticamente os mesmos índices de extração, sendo que o ponto **b** utiliza metade do valor de C/T utilizado no ponto **k**, mostrando um comportamento do percentual de extração tendendo para a região rica em fase aquosa. Embora o ponto **c** apresente 97% de extração, utiliza 25% de C/T, enquanto que o ponto **b** obteve aproximadamente 96% de extração com apenas 20% de C/T. Sendo assim, o ponto **b** foi escolhido.

### 5.2.3 Análise da fase aquosa

A utilização de métodos colorimétricos em sistemas de remoção da cor em efluentes tem por objetivo não apenas caracterizar a cor anterior e posterior ao tratamento, mas principalmente, identificar a quantidade de cor removida pelo tratamento. Só assim é possível identificar a eficiência do mesmo.

A maior parte dos trabalhos publicados que envolvem descoloração ou remoção da cor utiliza medidas de absorvância como parâmetro. Normalmente é escolhido o comprimento de onda que corresponde ao maior pico de absorvância e, a partir deste comprimento de onda, é determinada a absorvância após o tratamento obtendo-se a remoção da cor (%). Autores como Carneiro et al., 2005; Lopez e Gutarra, 2000; Bonan et al., 2001; Pelegrini et al. 1999; Tezcanli-Guyer e Ince, 2003 e Brás et al., 2002, utilizaram este método. Desta forma, optou-se inicialmente pelo método espectrofotométrico de absorção molecular.

As amostras foram analisadas em pH normal do efluente e em pH específico de extração. Não foi realizado o ajuste para pH 7,6, descrito no “Standard Methods” (APHA, 1995), por não ter sido observado experimentalmente variação nos valores de absorvância neste pH, confirmando os resultados obtidos por Kao et al. (2001). As variações de cor obtidas em pH 7,6 ocorrem em águas naturais devido às variações na solubilidade de substâncias naturalmente coloridas (ácido húmico e ácido fúlvico) com o pH (Kang e Kuo, 1999). Mas para efluentes têxteis (fortemente coloridos) estas variações não são significativas.

Frequentemente, efluentes têxteis apresentam certo grau de turbidez. Mas, de acordo com Peres e Abrahão (1998), efluentes de tingimento possuem baixos níveis de sólidos suspensos. Da mesma forma, o BER e as amostras obtidas após o tratamento não apresentaram turbidez e, portanto, não foram filtradas seguindo-se o mesmo procedimento adotado por O’Neill et al, (1999). Além disso, era propósito quantificar a cor em condições reais, uma vez que o BER não é filtrado em filtros de 0,45  $\mu\text{m}$  (APHA, 1995) antes de ser lançado à estação de tratamento. Nestas condições, a curva espectral obtida para o BER está representada na Figura 5.5.

Conforme observado na Figura 5.5, o pico de observância ocorre em 441 nm e, assim, após as extrações, todos os pontos foram analisados utilizando este comprimento de onda.

Na ausência de limites aceitáveis de cor para lançamentos de efluentes no Brasil, analisou-se a fase aquosa obtida após o tratamento de acordo com o método estabelecido pela



EPA e pela SEPA, utilizados no Reino Unido e descritos no Capítulo 2 (item 2.2.2), porém sem a filtração das amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

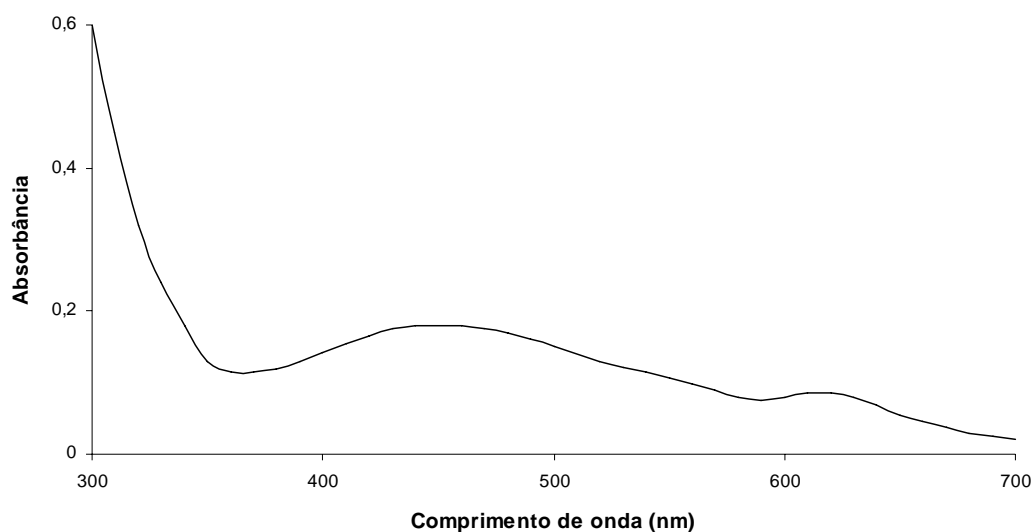


Figura 5.5 – Curva espectral de absorvância do BER em cubeta de 1 mm.

Tabela 5.2 – Limites aceitáveis de lançamento de efluentes comparados ao BER e à fase aquosa obtida após extração.

Comprimentos de onda - $\lambda$ - (nm)	BER	Fase aquosa após extração*	Limites aceitáveis (EPA e SEPA)
400	0,5356	0,0350	0,115
450	0,5494	0,0379	0,085
500	0,5765	0,0291	0,065
550	0,5000	0,0166	0,055
600	0,1482	0,0018	0,040
650	0,1053	0,0004	0,028
700	0,0333	0,0000	0,013

\*Ponto b como agente extratante, misturado em proporção 1:1 com o BER.

Conforme observado na Tabela 5.2, os resultados obtidos após a extração são bastante inferiores (menos de 50%) aos limites aceitáveis estabelecidos pela EPA e SEPA. Vale ressaltar que o tratamento foi aplicado diretamente ao BER, antes de chegar ao efluente final da empresa, o qual diluiria a fase aquosa, diminuindo ainda mais os valores de absorvância obtidos, o qual representa o índice de cor do efluente.

Baseando-se nos bons resultados obtidos na região rica em água (próxima ao vértice da fase aquosa do diagrama) e, sendo a fase aquosa o componente do sistema de

microemulsão com maior percentual, escolheu-se esta região para estudo e novos diagramas foram construídos utilizando o próprio BER como fase aquosa.

Com relação à forma utilizada para quantificar a cor, observou-se que após a extração a curva espectral não era reduzida de forma proporcional em todos os comprimentos de onda e, além disso, em alguns casos foram observados desvios do pico de absorbância. Devido ao efluente utilizado (BER) ser uma tricromia, a redução desigual da absorbância nos diferentes comprimentos de onda, assim como os desvios de  $\lambda_{\text{máx}}$ , podem ser explicados por uma maior ou menor facilidade individual de extração de cada corante pela microemulsão. Desta forma, a consideração apenas do  $\lambda_{\text{máx}}$  implicaria em erro, uma vez que toda a região inferior à curva espectral é referente à cor.

Desvios no pico de máxima absorbância têm sido relatados por Balan et al. (2001). Neste caso, após o tratamento aplicado, a absorbância passaria a ser medida em um comprimento de onda que não mais corresponderia à máxima absorção, ou ser medida no novo pico o qual corresponde à posterior máxima absorção. Porém, é igualmente possível surgir um novo pico, como em Carneiro et al. (2004), onde a coloração azul do efluente (595 nm), após 3 h de eletrólise dá lugar à amarela (475 nm), o que torna o método inadequado na avaliação de descoloração (Hao, Kim e Chiang, 2000). Alguns autores, como Arslan, Balcioglu e Bahnemann, (2000) e Golob, Vinder e Simonic (2005) utilizam comprimentos de onda específicos para medidas de absorbância: 436, 525 e 620 por serem os parâmetros de lançamento de efluentes estabelecidos para países da União Européia, como a Alemanha.

De acordo com o “Standard Methods” (APHA, 1995), existem 5 métodos para medida de cor: a) comparação visual; b) espectrofotométrico; c) tristimulus; d) método tristimulus ADMI; e) método ADMI alternativo, dos quais, apenas os métodos ADMI e ADMI alternativo se aplicam a efluentes contendo cores significativamente diferentes dos padrões platina-cobalto. Mas, de acordo com Kao et al (2001), resultados significativamente diferentes podem ser obtidos dependendo do método ADMI utilizado. Além disso, as etapas que envolvem a aplicação do método são relativamente complexas.

Um método mais simples e preciso utilizaria a integral da área sob a curva de absorbância medida na região do visível antes e após o tratamento (Hao, Kim e Chiang, 2000). Strikland e Perkins (1995) utilizaram este método, sendo a remoção da cor dada por:

$$\% \text{ Remoção da cor} = \left( 1 - \frac{A_t}{A_{t_0}} \right) \cdot 100 \quad (5.1)$$

Onde:  $A_{i0}$  = área sob a curva de absorvância inicial;

$A_t$  = área sob a curva de absorvância final.

Já Chinwetkitvanich, Tuntoolvest e Panswad (2000) utilizaram igualmente a integral da área sob a curva de absorvância, mas a soma do produto da absorvância pelo comprimento de onda foi expressa como “SU” (*space units*). Neste caso as curvas (antes e após o tratamento) são comparadas na mesma unidade.

Um outro método bastante simples e preciso, utilizado por Gonnet (1998 e 1999), Berberich et al. (2002) e Yeh e Thomas (1995), porém pouco conhecido, é o método CIELAB. Nele, a cor é definida em um espaço tridimensional que quantifica a luminância e as porções de vermelho/verde e azul/amarelo da mesma. Neste espaço, a diferença entre duas cores (amostra e padrão) é quantificada numericamente, facilitando a aplicação em tratamentos estatísticos. Devido a facilidade de aplicação e obtenção dos resultados, optou-se por este método (descrito no Capítulo 4 e no Anexo 1) para os próximos ensaios.

### 5.3 Influência do cotensoativo na região de microemulsão

Por ser aquoso, o BER pode ser usado como fase aquosa em um sistema microemulsionado. Assim, determinaram-se as regiões de Winsor para o sistema BER, querosene, DAC e cotensoativo na razão C/T=2 e observou-se que, devido aos componentes presentes no BER (corantes e auxiliares de tingimento), este apresenta características muito diferentes da água e regiões de Winsor bastante diferentes das observadas na Figura 5.1, para os mesmos componentes do sistema (tensioativo, cotensoativo, fase oleosa e razão C/T), conforme pode ser observado na Figura 5.6.

Nestes diagramas observam-se apenas duas regiões (WIV+S e WII) e não mais três a cinco regiões como as observadas na Figura 5.1. A grande região de Winsor II se deve à elevada concentração de sal presente no efluente (45 g/L), que induz à formação de microemulsão do tipo A/O.

Na extração de corantes, a região de interesse é a de WII, onde se tem uma fase de microemulsão superior (com o corante extraído) e uma fase aquosa inferior (sem corante). Portanto, com estes resultados pode-se dizer que a utilização de BER como fase aquosa se torna muito vantajosa, pois evita a adição de água para formar o agente extratante e a adição de sal ao sistema para formar a região de WII.

Um bom cotensoativo deve favorecer a região de WII. Embora o octanol e o álcool isoamílico, por serem mais lipossolúveis, favoreçam as microemulsões do tipo A/O e consequentemente regiões de WII (ver Figura 5.1), a alta salinidade do BER permite a formação de WII inclusive com o n-butanol (Figura 5.6). Desta forma, nos três sistemas observa-se uma grande região de WII, viabilizando inicialmente a utilização dos três cotensoativos no processo de extração.

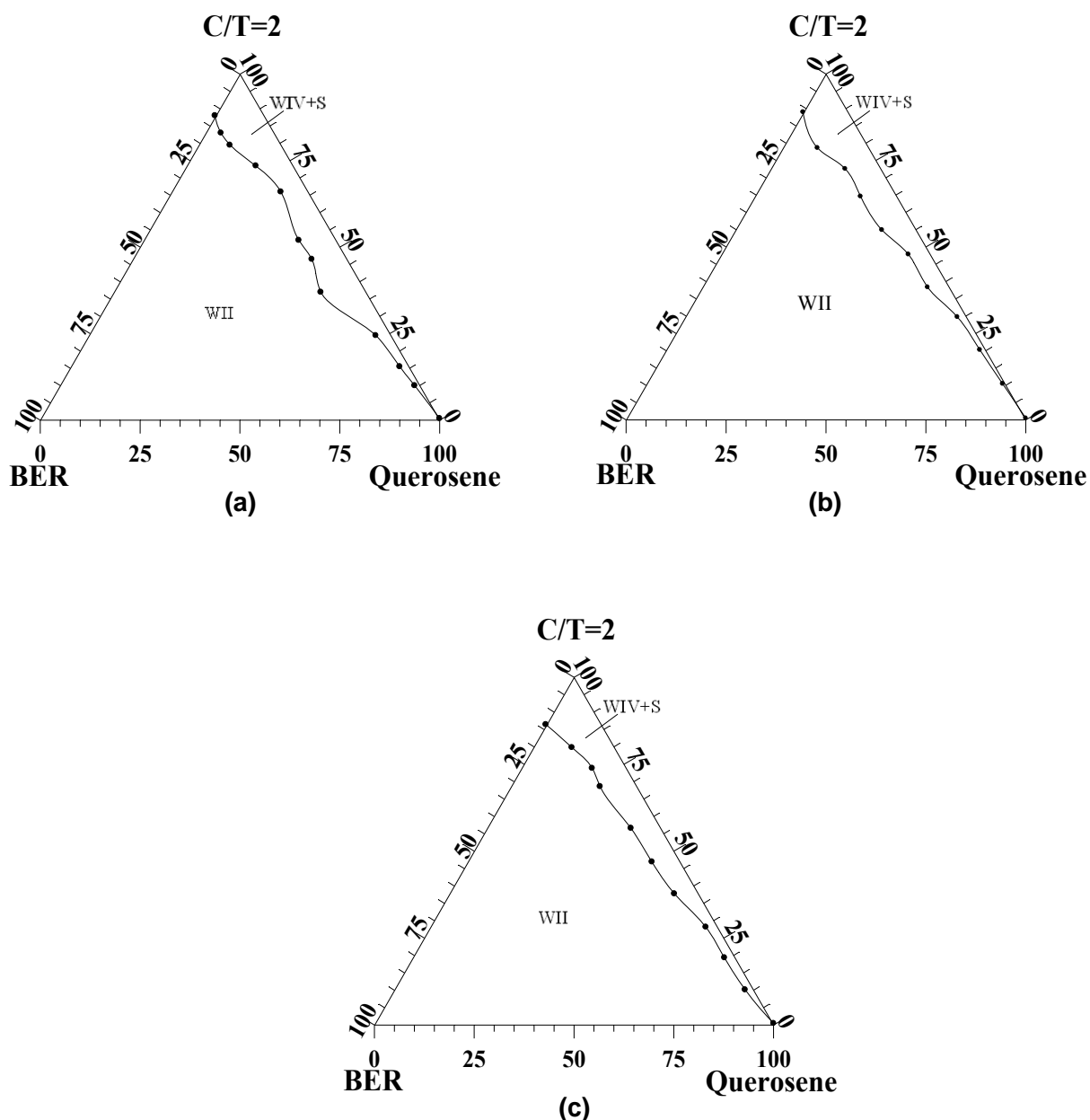


Figura 5.6 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER (pH 11), querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c), na razão C/T=2.

## 5.4 Influência da razão C/T e do pH de extração

Sabe-se que a razão entre a quantidade de cotensoativo e tensoativo influencia diretamente as regiões de Winsor. Testou-se então uma nova razão C/T ( $C/T=4$ ) para os mesmos cotensoativos. Os diagramas obtidos encontram-se na Figura 5.7.

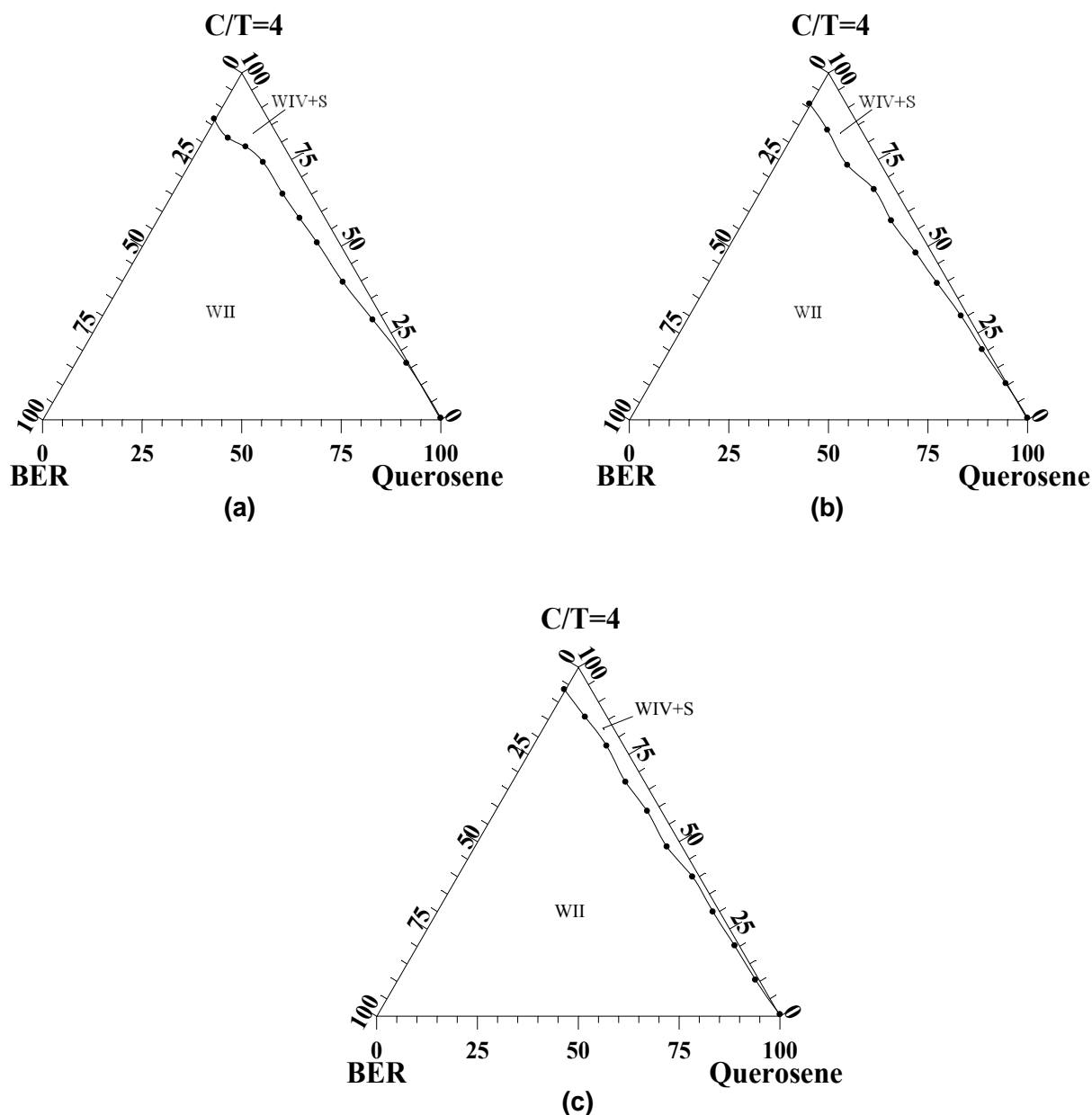


Figura 5.7 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER (pH 11), querosene, DAC e n-butanol (a), álcool isoamílico (b) e octanol (c), na razão  $C/T=4$ .

Comparando-se as Figuras 5.6 e 5.7, verifica-se um ligeiro aumento da região de Winsor II. Contudo, nada pode ser concluído com relação à influência da razão C/T nas regiões de microemulsão devido à alta salinidade do BER interferir neste estudo.

Verificou-se então a influência do pH no domínio da existência de microemulsão. Considerando que o pH normal do efluente é aproximadamente 11 (10,44 – 10,65), construíram-se então novos diagramas nas razões C/T=2 e C/T=4 nos valores de pH 5, 7 e 9. Esta faixa de pH foi escolhida por ser a faixa que se aplica às emissões de efluentes, de acordo com a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Os diagramas estão apresentados nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10. A Figura 5.8 apresenta as regiões obtidas utilizando n-butanol como cotensoativo, a Figura 5.9 utiliza álcool isoamílico e a Figura 5.10 utiliza octanol.

Analisando-se a Figura 5.6-a e 5.7-a nas quais o BER utilizado estava em seu pH original (aproximadamente 11) e a Figura 5.8, observa-se que a região de microemulsão mais sólido (WIV + S) aumenta à medida que o pH decresce quando se utiliza butanol como cotensoativo para as duas razões C/T=2 e C/T=4. O mesmo não ocorre em presença de álcool isoamílico conforme pode ser observado nas Figuras 5.6-b, 5.7-b e 5.9, ou em presença de octanol, de acordo com as Figuras 5.6-c, 5.7-c e 5.10. Esta característica da maior área para o butanol foi também observada por Rosen (1984), através de um estudo comparativo entre sistemas formados por diferentes cotensoativos, mantendo o mesmo tensoativo, fase oleosa e água em pH neutro. De acordo com o autor, a área de região de microemulsão aumenta com o tamanho da cadeia hidrocarbônica do cotensoativo atingindo um máximo para o butanol e diminuindo em seguida a partir do pentanol.

Em álcoois de baixo peso molecular (até 4 átomos de carbono), o grupamento –OH constitui uma importante porção da molécula, o que os tornam mais polares do que os álcoois de cadeia longa e, portanto, mais susceptíveis ao aumento da concentração de  $H^+$  (diminuição do pH). Assim, é favorecido o crescimento da região de microemulsão (e conseqüente diminuição da região de WII), observada nas Figuras 5.6-a, 5.7-a e 5.8.

Apesar do aumento da região de WIV em todos os valores de pH nos sistemas que utilizaram butanol, observa-se ainda uma grande área de WII, o que não o inviabiliza como cotensoativo juntamente com o álcool isoamílico e o octanol.

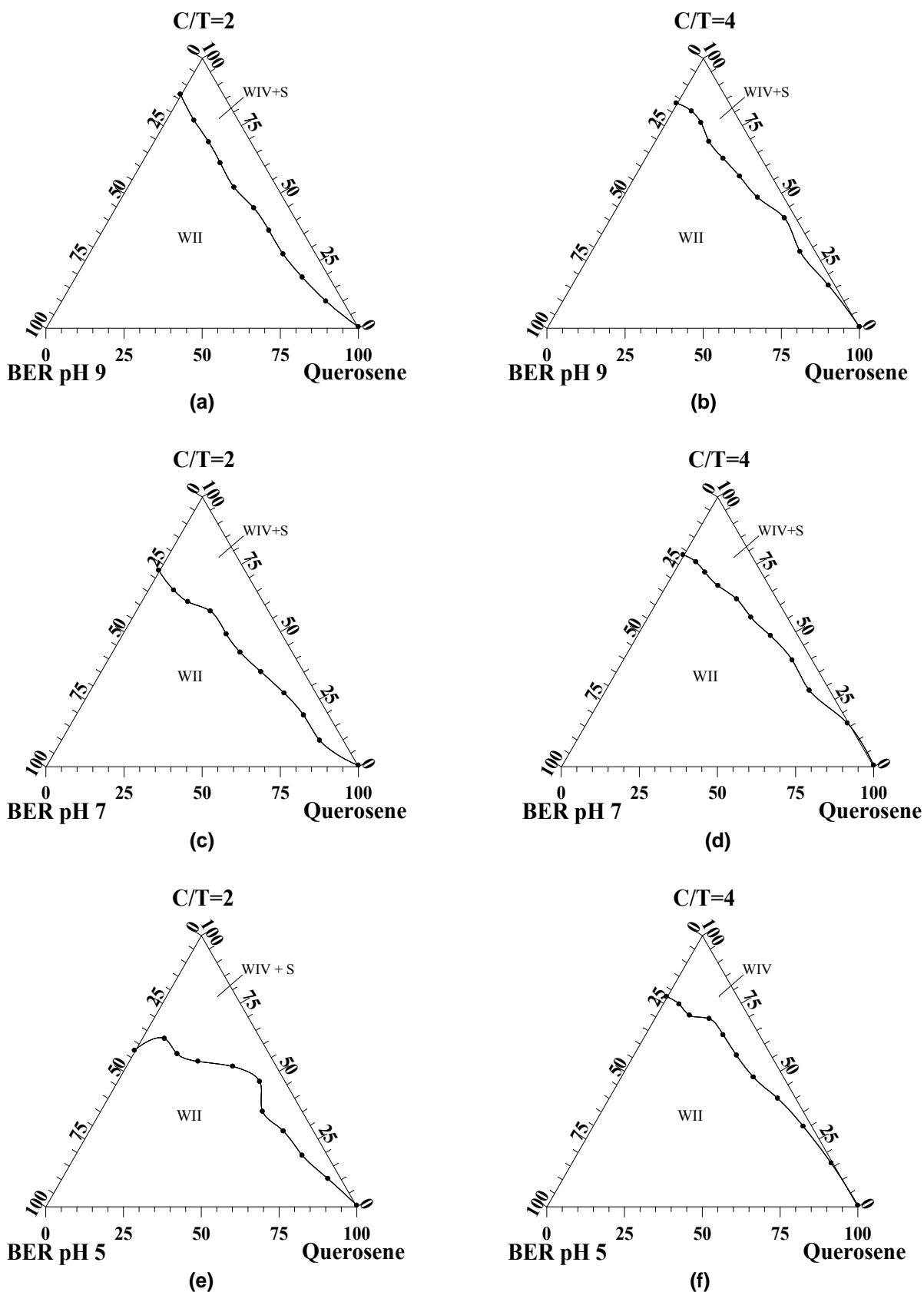


Figura 5.8 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por n-butanol, querosene, DAC e BER em: pH 9 nas razões C/T=2 (a) e C/T=4 (b), pH 7 nas razões C/T=2 (c) e C/T=4 (d) e pH 5, nas razões C/T=2 (e) e C/T=4 (f).

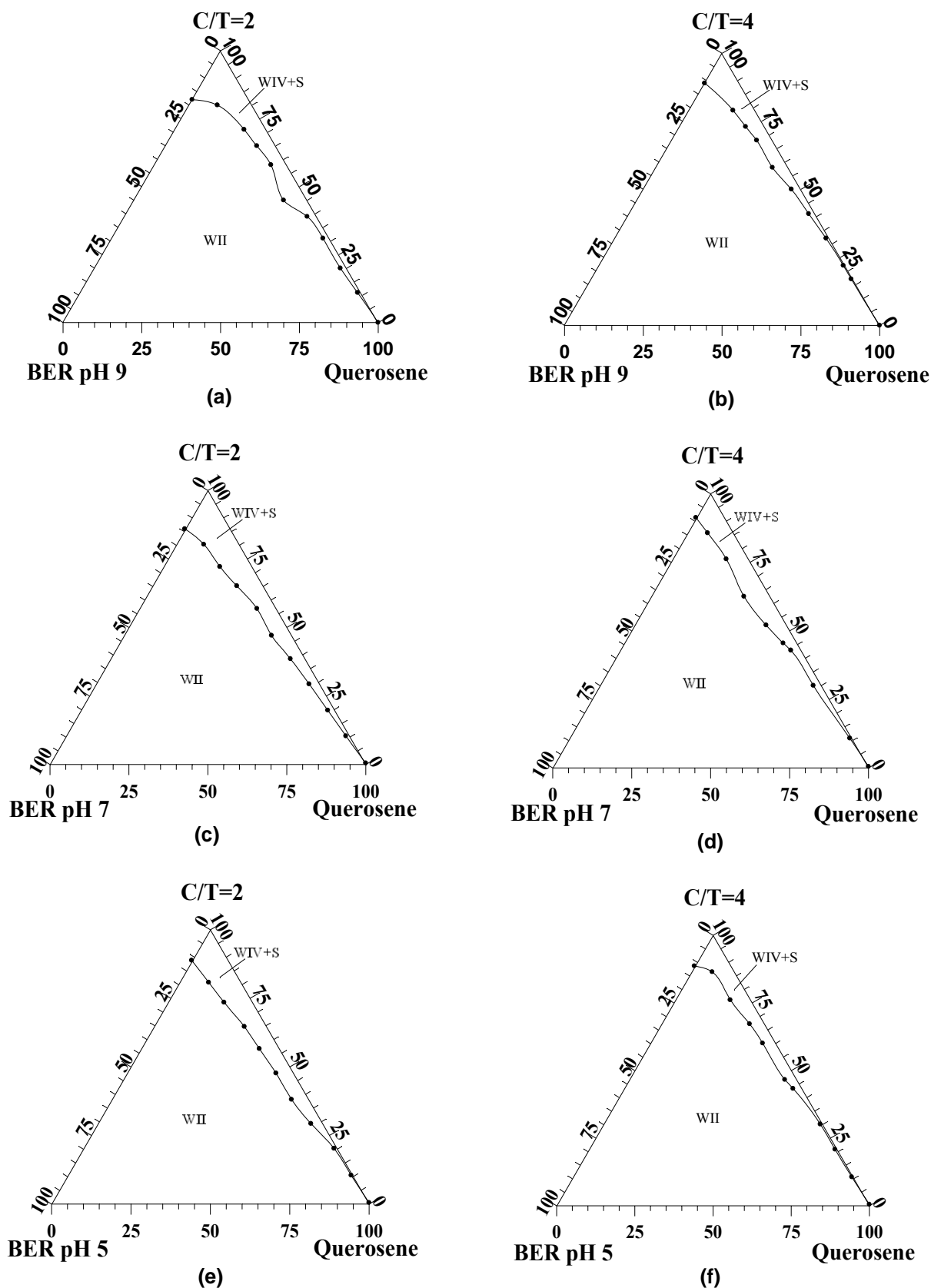


Figura 5.9 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por álcool isoamílico, querosene, DAC e BER em: pH 9 nas razões  $C/T=2$  (a) e  $C/T=4$  (b), pH 7 nas razões  $C/T=2$  (c) e  $C/T=4$  (d) e pH 5, nas razões  $C/T=2$  (e) e  $C/T=4$  (f).





Verificou-se também a capacidade de extração nas duas razões C/T (2 e 4) utilizando o BER em pH normal (10,44) e em pH 9, 8, 7, 6 e 5, corrigidos previamente, para os três sistemas de cotensoativos. O ponto utilizado era composto por 25% de C/T, 72,5% de BER (fase aquosa) e 2,5% de querosene. Os resultados obtidos, medidos como diferença de cor ( $\Delta E_{ab}^*$ ) em relação ao efluente original, encontram-se na Tabela 5.3.

Ao analisar os dados da Tabela 5.3, pode-se observar uma queda em termos de remoção da cor à medida que o pH aumenta em todas as razões C/T testadas, com uma perda média da ordem de 40%, independentemente da razão C/T e do tipo de cotensoativo utilizado. Entretanto, este percentual é menor na razão C/T=2, variando de 18,72% (para o sistema contendo octanol) a 19,99% (para o sistema contendo butanol). Já na razão C/T=4 essas variações são significativamente maiores, com mínimo de 53,38% (octanol) e máximo de 65,87% (álcool isoamílico). Através desses resultados, pode-se observar ainda que o octanol é menos susceptível às variações do pH, o que se justifica pelo maior tamanho de sua cadeia e conseqüente redução na polaridade.

Comparando-se os resultados obtidos para um mesmo valor de pH, ao aumentar a razão C/T de 2 para 4, verifica-se uma diminuição de remoção da cor média de 3,72% em pH 5 e de 52,12% em pH 10,44, para os três cotensoativos utilizados.

Para melhor visualização, a representação gráfica dos resultados está apresentada na Figura 5.11.

Tabela 5.3 – Diferença de cor obtida em relação ao BER em diferentes valores de pH e razão C/T.

	pH	Razão C/T	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{ab}$	
<b>BER</b>	10,44		56,44	25,66	85,38		
<b>Álcool isoamílico</b>	5	2	99,10	-0,28	4,32	95,20	
	5	4	99,14	-0,64	8,28	91,97	
	6	2	98,95	-0,45	5,09	94,53	
	6	4	98,95	-0,64	9,18	91,13	
	7	2	98,27	-0,25	5,80	93,56	
	7	4	96,86	-0,43	12,93	86,97	
	8	2	98,20	-0,30	6,75	92,74	
	8	4	94,74	-0,45	17,09	82,54	
	9	2	97,69	-0,56	8,12	91,42	
	9	4	95,24	-0,22	23,45	77,53	
		10,44	2	94,29	-0,06	24,07	76,51
		10,44	4	82,15	7,43	74,87	33,22
<b>Octanol</b>	5	2	99,09	-0,30	4,55	95,01	
	5	4	98,66	-0,62	8,90	91,23	
	6	2	98,76	-0,43	5,29	94,27	
	6	4	97,28	-0,55	9,14	90,37	
	7	2	98,72	-0,36	5,95	93,67	
	7	4	97,07	-0,38	13,20	86,83	
	8	2	98,82	-0,53	6,68	93,14	
	8	4	95,31	-0,36	16,15	83,55	
	9	2	94,69	0,31	9,68	88,52	
	9	4	92,34	0,86	30,28	70,28	
		10,44	2	92,98	0,57	22,15	77,22
		10,44	4	84,26	6,30	59,69	42,53
<b>n-Butanol</b>	5	2	99,10	-0,28	4,40	95,13	
	5	4	98,91	-0,63	8,7	91,51	
	6	2	98,87	-0,43	5,10	94,48	
	6	4	98,71	0,63	9,17	90,64	
	7	2	98,52	0,31	5,92	93,42	
	7	4	97,03	0,45	13,38	86,41	
	8	2	98,59	0,34	6,80	92,70	
	8	4	95,06	0,45	16,18	83,16	
	9	2	97,75	-0,49	9,68	90,11	
	9	4	94,76	0,09	28,62	73,10	
		10,44	2	94,27	-0,09	24,56	76,11
		10,44	4	86,31	11,26	94,32	34,34

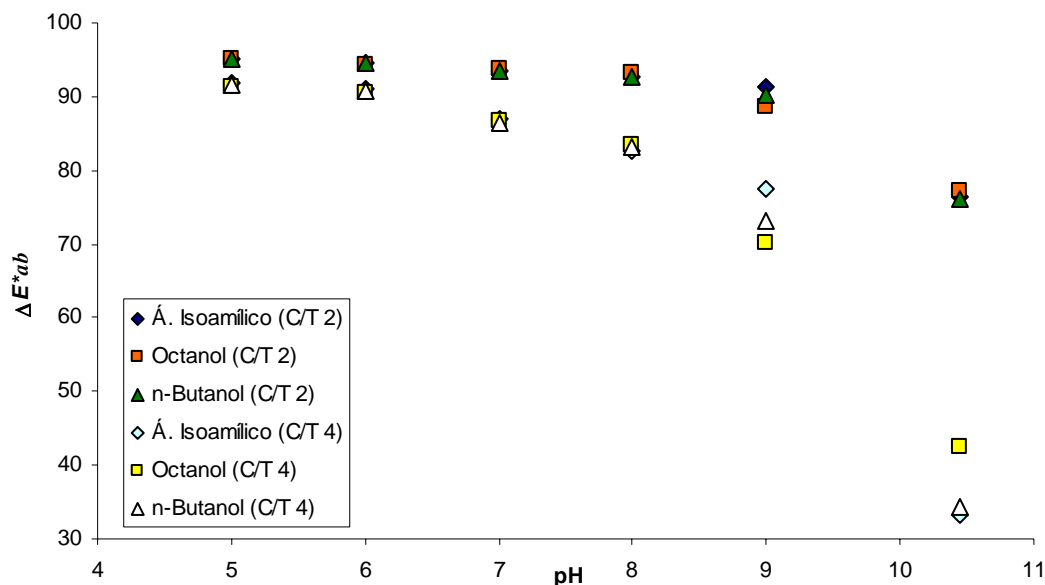


Figura 5.11 – Representação gráfica da diferença de cor obtida em relação ao BER original em diferentes valores de pH e razões C/T.

A Figura 5.11 mostra uma inclinação acentuada da remoção da cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) na razão C/T 4 na medida em que o pH aumenta. A razão C/T 4 possui menor quantidade de tensoativo e este, em pH alcalino tende a se transformar em dodecilamina, perdendo seu caráter iônico. Esta inclinação é menos sensível em C/T 2 devido a maior quantidade de tensoativo presente.

Pode-se visualizar ainda na Figura 5.11 que a razão C/T 2 em pH 9 apresenta aproximadamente os mesmos resultados que a razão C/T 4 em pH 5. Optou-se então pela razão C/T 2 em pH 9 por ser necessário adicionar menor quantidade de ácido sulfúrico para correção do pH, evitando assim o acréscimo de contaminantes e possível aumento da DQO. Além disso, constatou-se que após a extração em pH 9, o pH da fase aquosa é reduzido para 7,8, o que é muito interessante, no caso de um tratamento biológico posterior.

## 5.5 Rede de Scheffé

A rede de Scheffé visa determinar o ponto de melhor resultado na remoção da cor dentro de um domínio analisado. O método baseia-se na variação das propriedades de uma mistura ternária (ou pseudoternária) em função da concentração de seus constituintes, cujo

tratamento estatístico dos resultados mostra o comportamento desta mistura no domínio estudado.

Para isso, constrói-se um triângulo equilátero dentro da região de interesse, no caso a região de WII próximo ao vértice da fase aquosa. Esta região foi escolhida por apresentar bons resultados e ser mais viável economicamente, uma vez que o maior componente no sistema é o próprio efluente. A Figura 5.12 mostra a região e a localização dos pontos analisados. A composição destes pontos se encontra na Tabela 5.4.

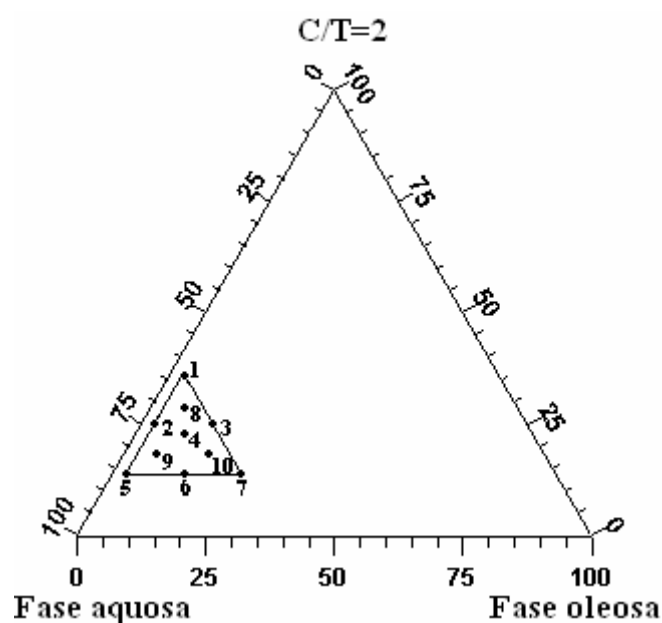


Figura 5.12 – Demonstração da região de estudo e localização dos pontos da Rede de Scheffé.

Tabela 5.4 – Composição dos pontos da Rede de Scheffé (fração mássica) no domínio estudado.

Ponto	C/T ( $X_{CT}$ )	Fase aquosa ( $X_A$ )	Fase oleosa ( $X_O$ )
1	0,3619	0,6131	0,0250
2	0,2500	0,7247	0,0253
3	0,2500	0,6125	0,1375
4	0,2124	0,6874	0,1002
5	0,1376	0,8371	0,0253
6	0,1375	0,7250	0,1375
7	0,1374	0,6126	0,2500
8	0,2873	0,6500	0,0627
9	0,1750	0,7625	0,0625
10	0,1752	0,6498	0,1750

Após a extração, as diferenças de cor obtidas entre a amostra original e as fases aquosas obtidas em todos os pontos foram analisadas. Os resultados encontram-se na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Resultados da extração obtidos nos pontos da Rede de Scheffé dos sistemas que utilizam n-butanol, octanol e álcool isoamílico como cotensoativo.

	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
<b>BER pH 10,44</b>	56,44	25,66	85,38	
<b>Álcool isoamílico</b>				
1	97,04	-0,37	5,30	93,48
2	97,69	-0,56	8,12	91,42
3	97,63	-0,57	9,74	90,03
4	98,29	-0,62	9,54	90,52
5	95,40	-0,25	21,20	79,42
6	95,26	-0,20	27,58	74,27
7	95,69	-0,45	25,62	76,12
8	97,49	-0,54	7,58	91,78
9	95,80	-0,49	16,05	83,90
10	96,93	-0,70	17,45	83,36
<b>Octanol</b>				
1	98,47	-0,24	4,00	95,18
2	94,69	0,31	9,68	88,52
3	97,13	-0,52	10,00	89,57
4	97,46	-0,63	12,74	87,47
5	94,49	0,10	25,01	75,80
6	94,72	0,13	32,44	70,14
7	88,83	0,27	25,05	73,03
8	95,55	-0,25	8,10	90,41
9	88,62	0,72	21,11	76,08
10	84,98	1,20	19,18	76,13
<b>n-Butanol</b>				
1	96,24	-0,35	6,80	90,93
2	97,75	-0,49	9,68	89,30
3	96,07	-0,52	13,18	85,67
4	97,52	-0,63	13,05	86,52
5	95,64	-0,19	22,25	78,17
6	94,78	-0,03	30,26	71,64
7	95,71	-0,51	21,89	78,61
8	97,87	-0,50	8,41	90,40
9	96,75	-0,51	17,01	82,94
10	96,46	-0,64	19,04	81,25

Na modelagem do sistema foram utilizados três tipos de modelos (linear, quadrático e cúbico) visando o estudo matemático do comportamento da resposta (diferença de cor entre a amostra original e após o tratamento). Para validação dos resultados admitiu-se um erro de 5%.

### 5.5.1 Hipótese do modelo linear

Para o modelo linear obtém-se um sistema formado por três equações, onde os pontos 1, 5 e 7 são os pontos da matriz de experiência e os demais pontos são usados para validação do modelo.

Os modelos lineares obtidos para os três sistemas são:

Álcool isoamílico:

$$\Delta E^*_{ab} = 71,168X_A + 56,537X_O + 133,832X_{C/T} \quad (5.2)$$

Octanol:

$$\Delta E^*_{ab} = 64,221X_A + 51,973X_O + 150,625X_{C/T} \quad (5.3)$$

Butanol:

$$\Delta E^*_{ab} = 70,306X_A + 72,248X_O + 127,174X_{C/T} \quad (5.4)$$

Onde:  $X_A$  = fração molar da fase aquosa;

$X_O$  = fração molar da fase oleosa;

$X_{C/T}$  = fração molar da mistura C/T.

O erro é dado pela expressão:

$$Er = \left( \frac{\Delta E^*_{abEXP} - \Delta E^*_{abCALC}}{\Delta E^*_{abEXP}} \right) \times 100 \quad (5.5)$$

Em todos os sistemas, o erro obtido foi superior a 5% (8,29% para o sistema com álcool isoamílico, 7,00% para o sistema com octanol e 9,42% para o sistema com butanol), invalidando o modelo.

### 5.5.2 Hipótese do modelo quadrático

No modelo quadrático, a matriz de experiência utiliza seis pontos: 1, 2, 3, 5, 6 e 7 e os demais são usados para validar o modelo. As equações correspondentes aos três sistemas são:

Álcool isoamílico:

$$\Delta E^*_{ab} = 54,331X_A + 200,279X_O - 87,716X_{C/T} - 277,72X_AX_O + 394,027X_AX_{C/T} + 412,991X_OX_{C/T} \quad (5.6)$$

Octanol:

$$\Delta E^*_{ab} = 56,308X_A + 217,072X_O + 9,819X_{C/T} - 339,234X_AX_O + 238,824X_AX_{C/T} + 430,003X_OX_{C/T} \quad (5.7)$$

Butanol:

$$\Delta E^*_{ab} = 55,683X_A + 413,903X_O - 82,298X_{C/T} - 534,824X_AX_O + 377,579X_AX_{C/T} + 71,45X_OX_{C/T} \quad (5.8)$$

Os erros obtidos foram 5,02% para o sistema com álcool isoamílico, 4,88% para o sistema com octanol e 5,13% para o sistema com butanol. Ao analisar estes resultados, pode-se concluir que modelo quadrático representa relativamente bem o comportamento da remoção da cor para os três sistemas por apresentarem erro de aproximadamente 5%. Entretanto, para um limite de erro de 5%, apenas ao sistema contendo octanol este modelo se aplica. Assim, para os demais sistemas será avaliada a hipótese do modelo cúbico.

### 5.5.3 Hipótese do modelo cúbico

Neste modelo sete pontos são necessários para a matriz experiência: 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7. Os pontos restantes são usados para validar o modelo. As equações obtidas são:

Álcool isoamílico:

$$\Delta E^*_{ab} = 68,04X_A + 948,152X_O + 44,836X_{C/T} - 1528,36X_AX_O + 139,787X_AX_{C/T} - 5214,954X_OX_{C/T} + 9168,79X_AX_OX_{C/T} \quad (5.9)$$



Butanol:

$$\Delta E^*_{ab} = 69,88X_A + 1277,653X_O + 58,352X_{C/T} - 1982,103X_A X_O + 111,258X_A X_{C/T} - 6373,43X_O X_{C/T} + 10525,64X_A X_O X_{C/T} \quad (5.10)$$

Para os modelos cúbicos, os erros foram 2,19% para o sistema com álcool isoamílico, e 1,37% para o sistema com butanol. Como os resultados são inferiores a 5%, o modelo cúbico é validado para os dois sistemas de cotensoativos.

#### 5.5.4 Representação gráfica do comportamento da remoção da cor (superfícies de iso-respostas)

A partir das equações 5.7, 5.9 e 5.10 foram construídas as superfícies de iso-respostas, que permitem melhor visualização do comportamento da remoção da cor no domínio estabelecido pela rede de Scheffé. As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam estas superfícies relativas aos três sistemas.

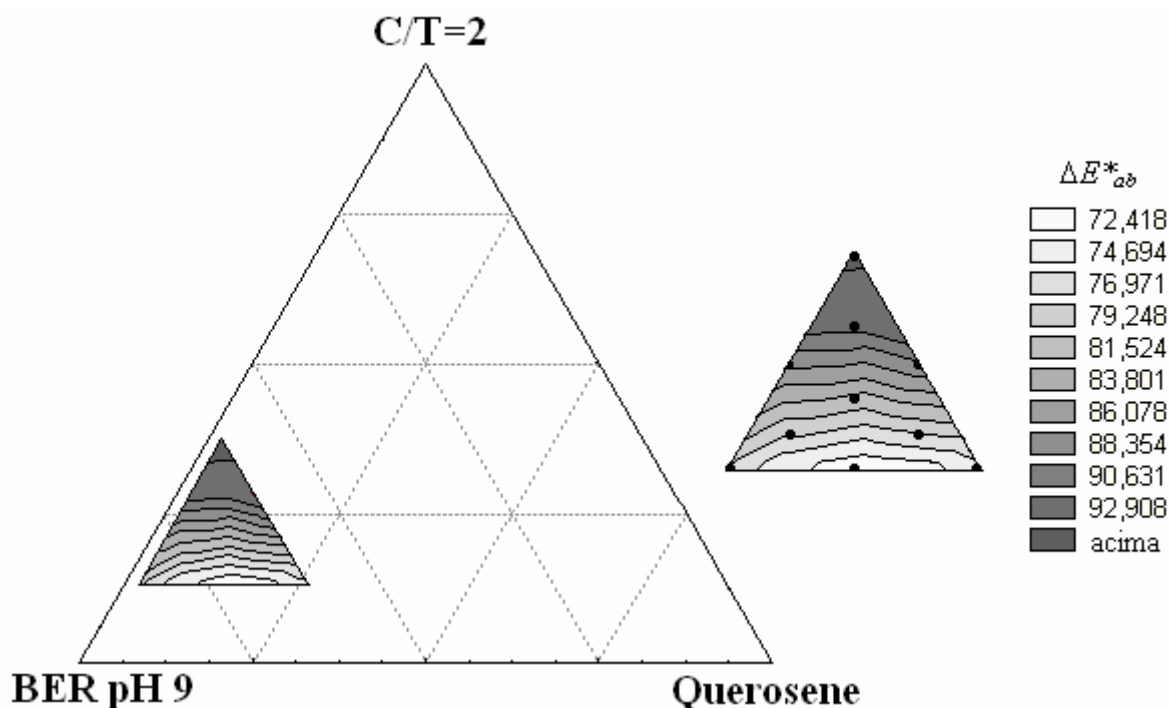


Figura 5.13 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo quadrático dentro do domínio estudado do sistema contendo octanol, DAC, querosene e BER em pH 9.

Analisando a Figura 5.13, observa-se pouca inclinação das curvas, com leve tendência à direita, provavelmente devido a maior interação do octanol com o querosene do que com a água. Esta característica não se repete nas Figuras 5.14 e 5.15.

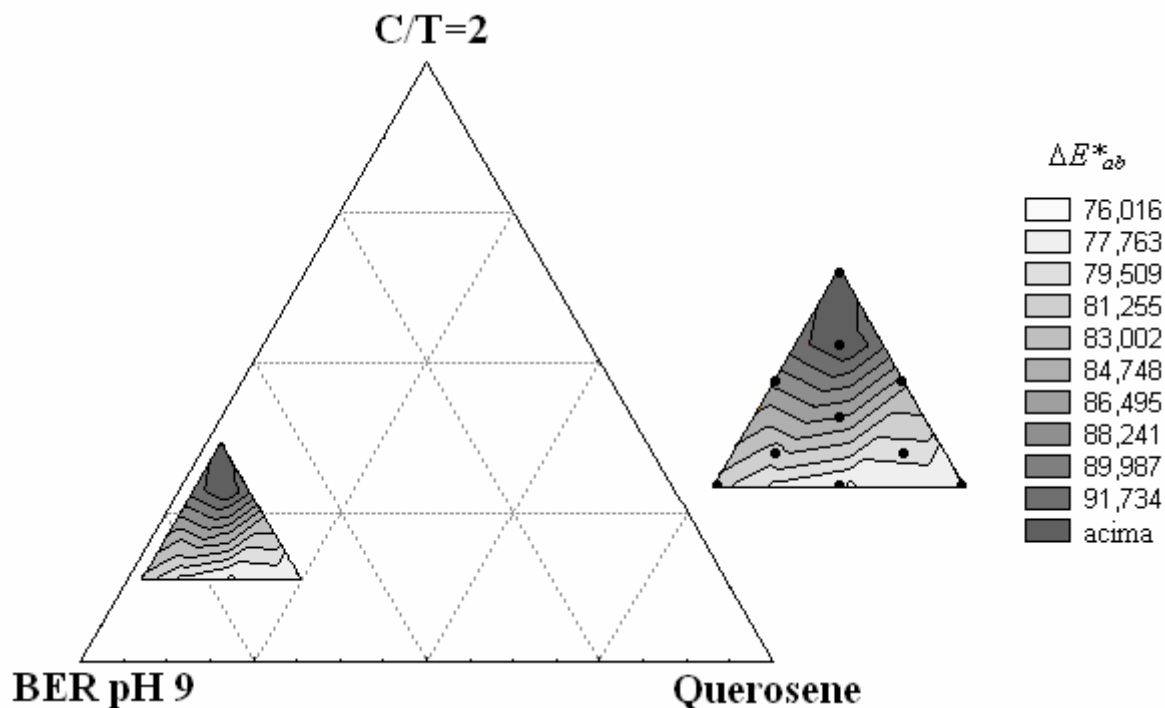


Figura 5.14 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo cúbico dentro do domínio estudado do sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER em pH 9.

Nas Figuras 5.14 e 5.15, observa-se uma inclinação das curvas favorável ao vértice da água, provavelmente devido à solubilidade do corante e do tensoativo em água. Comparando-se as duas figuras, verifica-se que a inclinação é maior na Figura 5.15 (sistema com n-butanol) do que na 5.14 (sistema com álcool isoamílico), uma vez que o n-butanol é mais solúvel em água que o álcool isoamílico.

Em todas as figuras, observa-se uma otimização da remoção da cor à medida que a quantidade de C/T aumenta. Isto se deve à grande afinidade entre o tensoativo e o corante.

O estudo das superfícies de iso-respostas permite ainda concluir que em todos os sistemas estudados, os melhores resultados de remoção da cor foram obtidos nos pontos 1, 2, 3, 4 e 8. Mas, considerando a quantidade de tensoativo em cada um deles, optou-se pelo ponto 4, que utiliza o menor teor (7%). Comparando ainda os resultados de remoção da cor no ponto 4, verifica-se que o sistema contendo álcool isoamílico apresentou o melhor resultado.

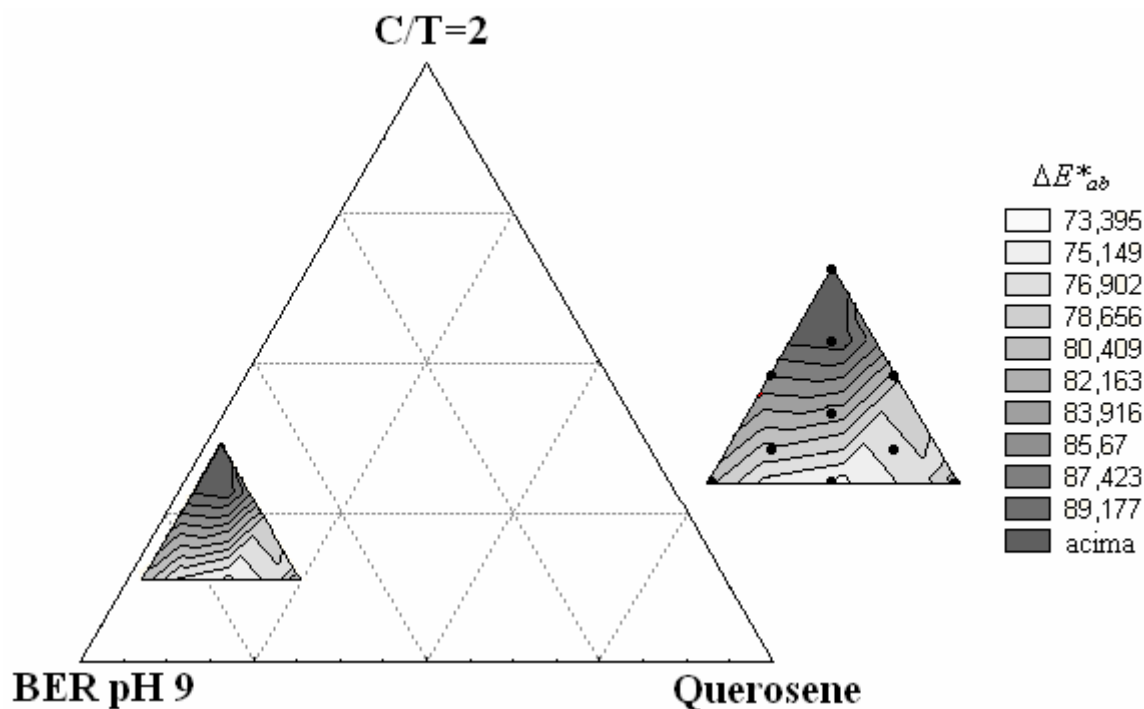


Figura 5.15 – Superfícies de iso-respostas da remoção da cor obtidas a partir do modelo cúbico dentro do domínio estudado do sistema contendo n-butanol, DAC, querosene e BER em pH 9.

### 5.5.5 Quantidade de corante removida

Para identificar a quantidade de corantes removida utilizou-se a solução sintética do BER de concentração conhecida (descrita no item 4.3 – Capítulo 4) e construiu-se uma curva de calibração de  $\Delta E^*_{ab}$  entre a solução sintética diluída a diferentes concentrações e o BER. A curva obtida está apresentada na Figura 5.16.

Partindo-se da curva de calibração (Figura 5.16), utilizando-se os valores de  $\Delta E^*_{ab}$  obtidos na extração através do ponto 4 para os três sistemas, tem-se a concentração de corantes na fase aquosa após a extração foi de 8,6 ppm (96,59% de remoção) para o sistema que utilizou álcool isoamílico, 12,93 ppm (94,87% de remoção) para o sistema com octanol e 14,29 ppm (94,33% de remoção) para o sistema com n-butanol.

Pode-se concluir que, para o ponto escolhido, as quantidades de corante removidas nos três sistemas foram muito próximas, porém melhores resultados foram obtidos com o sistema que utiliza álcool isoamílico como cotensoativo.

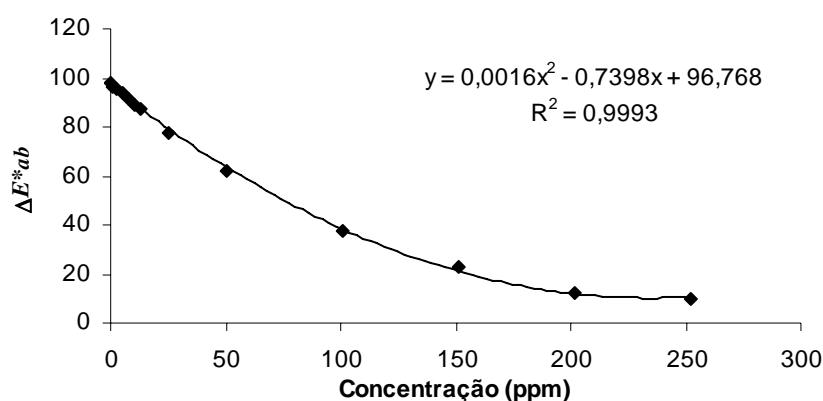


Figura 5.16 – Curva de calibração obtida a diferentes concentrações de solução sintética do BER em relação ao  $\Delta E^*_{ab}$ , medido em relação ao BER em cubeta de 10 mm..

### 5.5.6 Coeficiente de distribuição

Numa extração líquido-líquido, é importante determinar o coeficiente de distribuição do soluto nas fases extrato e refinado a fim de se obter o nível máximo de concentração de soluto que se pode obter em função da quantidade de extratante utilizada no processo. Aplicando-se à extração de corantes por microemulsão, a distribuição de corante nas fases de microemulsão e aquosa determinam o poder de extração do sistema, mostrando o nível máximo de concentração de corante em função da matéria ativa utilizada.

Utilizando-se os resultados de extração obtidos para os sistemas contendo álcool isoamílico, octanol e n-butanol da Rede de Scheffé, bem como a curva de calibração de  $\Delta E^*_{ab}$  em função da concentração de corantes (Figura 5.16), obtiveram-se as concentrações de corantes nas fases de microemulsão e aquosas relativas a cada ponto da rede. Através da relação da concentração de corantes nessas fases, obtiveram-se os coeficientes de distribuição referentes a cada ponto, apresentados na Tabela 5.6.

Foram observados, em geral (Tabela 5.6), altos coeficientes de distribuição para os três sistemas, demonstrando alto poder de extração em função da quantidade de matéria ativa utilizada. Verificou-se que para o álcool isoamílico e para o n-butanol o ponto de número 2 apresentou os melhores resultados, o que é muito interessante, tendo em vista a menor quantidade de matéria ativa em relação ao ponto 1. Entretanto, para o octanol, o maior

coeficiente de distribuição correspondeu ao ponto de número 1, devido a maior capacidade de extração do teor de matéria ativa nesse ponto.

Tabela 5.6 – Coeficiente de distribuição obtido para os sistemas de microemulsão contendo álcool isoamílico, octanol e butanol como cotensoativo.

Pontos do sistema	Coeficiente de distribuição		
	Álcool isoamílico	Octanol	Butanol
1	87,44	183,47	48,19
2	87,83	55,46	61,71
3	41,34	36,76	24,11
4	62,30	40,70	36,62
5	50,56	37,64	43,44
6	17,69	14,27	15,38
7	11,79	9,92	13,75
8	66,63	51,62	51,56
9	41,53	23,87	38,28
10	22,91	13,84	19,40

A visualização do coeficiente de distribuição referente aos pontos estudados, pode ser observada nas Figuras 5.17 a 5.19.

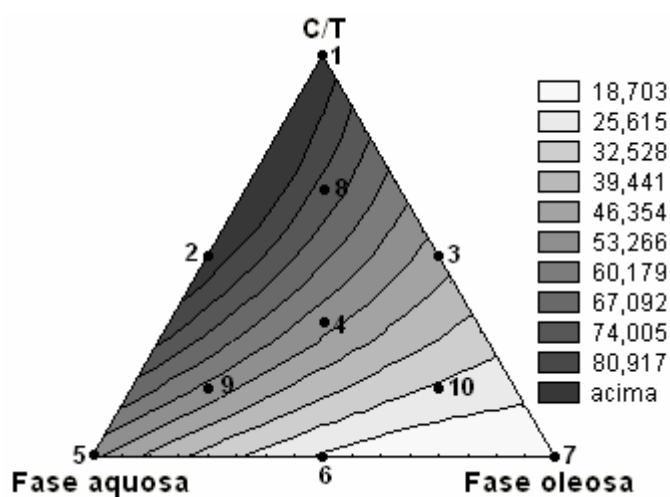


Figura 5.17 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo álcool isoamílico.

As curvas apresentadas na Figura 5.17 demonstram que, à medida que o ponto se torna mais rico em óleo, há uma perda no coeficiente de distribuição. O mesmo comportamento se repete nas Figuras 5.18 (octanol) e 5.19 (n-butanol). Isto se deve, provavelmente, à solubilidade do cotensoativo no óleo, diminuindo sua concentração na interface, sendo mais acentuado para o octanol, por ser mais lipossolúvel.

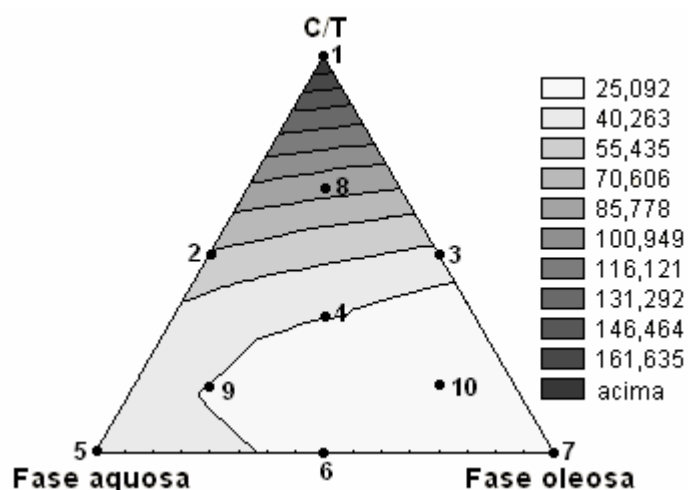


Figura 5.18 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo octanol.

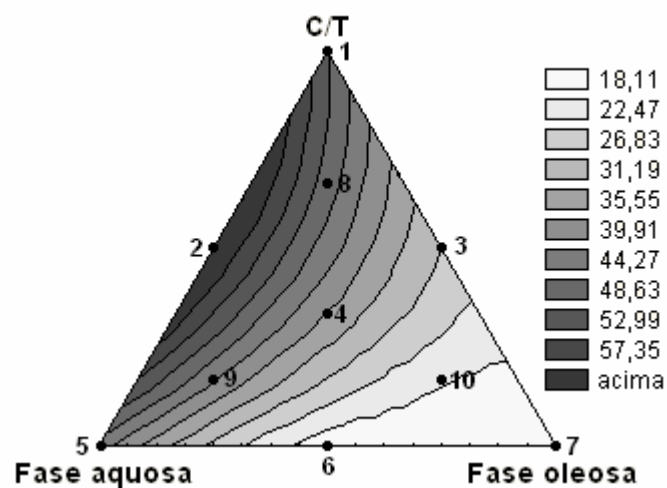


Figura 5.19 – Representação do comportamento dos pontos da Rede de Scheffé em relação ao coeficiente de distribuição para o sistema contendo n-butanol.

Observou-se ainda um comportamento bastante semelhante entre o álcool isoamílico e o n-butanol, devido à maior solubilidade desses álcoois na fase aquosa.

## 5.6 Influência da concentração de corantes na eficiência da extração

Para verificar a influência da concentração de corantes na remoção da cor, partiu-se da solução sintética do BER, formada por 40,13 ppm de Procion azul H-ERD, 35,05 ppm de Procion vermelho H-E3B e 177,06 ppm de Procion amarelo H-E4R, num total de 252,24 ppm. Novas soluções foram preparadas, porém com concentrações 50 (12.612 ppm) e 200 (50.448 ppm) vezes superiores à do BER, proporcionais a cada corante, contendo cada uma a mesma concentração de sal presente no BER (45 g/L), sendo o pH ajustado para 9. Estas soluções foram usadas como fase aquosa dos sistemas de microemulsão que continham 68,74% de fase aquosa, 10,02% de fase oleosa, 7,08% de DAC e 14,16% de cotensoativo: álcool isoamílico, octanol e butanol (ponto 4). Após a extração, a fase aquosa foi analisada ( $\Delta E^*_{ab}$  em relação ao BER) e os resultados estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Influência da concentração de corantes na remoção da cor em sistemas de microemulsão que utilizam álcool isoamílico, octanol e butanol como cotensoativo.

Concentração da fase aquosa inicial (ppm)	Álcool isoamílico		Octanol		Butanol	
	$\Delta E^*_{ab}$	Fase aquosa após a extração (ppm)	$\Delta E^*_{ab}$	Fase aquosa após a extração (ppm)	$\Delta E^*_{ab}$	Fase aquosa após a extração (ppm)
12.612	87,62	12,71	87,30	13,17	76,26	29,62
50.448	78,28	26,51	13,73	200,80	26,53	133,47

Conforme pode ser observado na Tabela 5.7, todos os sistemas apresentaram bons resultados de extração, com índices superiores a 99%.

Levando-se em consideração a relação entre corante presente na microemulsão e teor de matéria ativa ( $C_{\text{corante me}}/C_{CT}$ ), observaram-se igualmente valores muito baixos para os três sistemas de cotensoativos, ou seja, 0,041 e 0,163 para 12.612 ppm e 50.448 ppm, respectivamente. Entretanto, a fase aquosa se mostrou fortemente colorida nos sistemas contendo octanol e butanol, com  $\Delta E^*_{ab}$  mais elevados. O sistema contendo álcool isoamílico como cotensoativo, mesmo em elevadas concentrações (50.448 ppm), apresentou excelente resultado de extração, com a fase aquosa apresentando-se apenas levemente colorida.

O sistema contendo octanol quando usado na extração de altas concentrações de corantes levou à formação de gel. Para evitar o problema, os ensaios foram realizados a 45°C.

A diferença de cor ( $\Delta E_{ab}^*$ ) foi medida em relação ao BER para utilizar a mesma curva de calibração da Figura 5.16 e obter a concentração de corantes na fase aquosa. Além disso, não seria possível utilizar as soluções sintéticas concentradas nas leituras por serem intensamente coloridas, impedindo a passagem da luz necessária para a análise.

Comparando-se tecnicamente os três cotensoativos, com base nos resultados de extração obtidos na rede de Scheffé e na influência da concentração de corantes, verifica-se que os melhores resultados foram obtidos para o sistema contendo álcool isoamílico, justificando assim sua escolha como o cotensoativo a ser utilizado. Embora os sistemas contendo octanol e n-butanol apresentassem igualmente bons resultados, devido à maior solubilidade em água, n-butanol não será mais utilizado. O octanol, apesar de apresentar formação de gel em altas concentrações de corantes, possui a menor solubilidade em água e, portanto, poderá ser testado em novos sistemas de microemulsão.

Em termos econômicos, a comparação entre os três cotensoativos também favorece a utilização de álcool isoamílico, com custo de R\$ 3,60/kg, bastante inferior ao do octanol – R\$ 8,33/kg e do n-butanol – R\$ 7,13/kg. Os valores são referentes a Maio/2006.

## 5.7 Influência da velocidade de agitação

Após a escolha da composição da microemulsão, realizou-se o estudo da velocidade ideal de agitação. Para isso utilizou-se um agitador mecânico com controle de velocidade. As velocidades, medidas em tacômetro de contato, variavam de 510 rpm a 2140 rpm.

Utilizando-se o ponto escolhido na rede de Scheffé (ponto 4), com BER em pH 9 e álcool isoamílico como cotensoativo, foram preparadas várias amostras que foram agitadas nas diferentes velocidades do equipamento. O tempo de agitação foi de 5 minutos, seguido de 1 minuto para transferir a solução para os tubos de ensaio e 3 minutos para centrifugação. Após a separação das fases, as fases aquosas obtidas foram analisadas em relação ao BER. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.20.



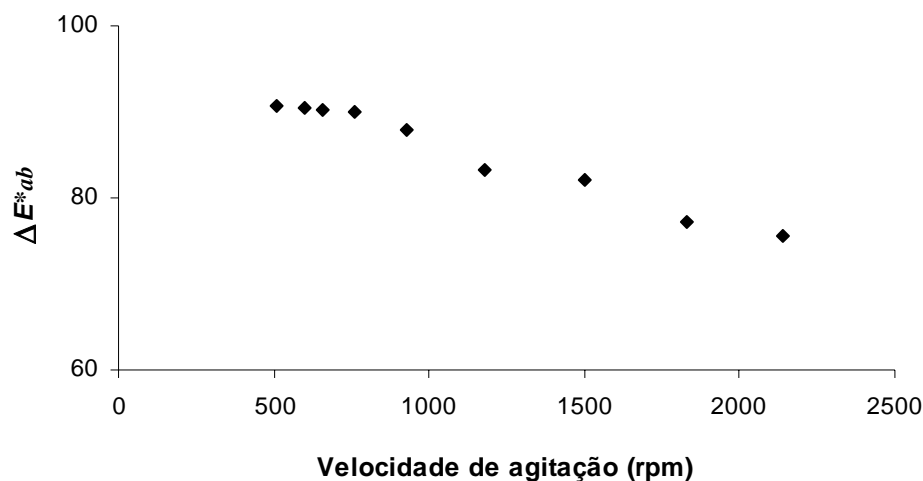


Figura 5.20 – Variação da remoção da cor em função da velocidade de agitação medida em agitador mecânico.

Observa-se na Figura 5.20 que a remoção da cor diminui à medida que a velocidade de agitação aumenta. Como a velocidade mínima do aparelho era de 510 rpm, utilizou-se então um agitador magnético com controle de velocidade, em velocidades inferiores às do agitador mecânico. Os resultados obtidos estão representados na Figura 5.21.

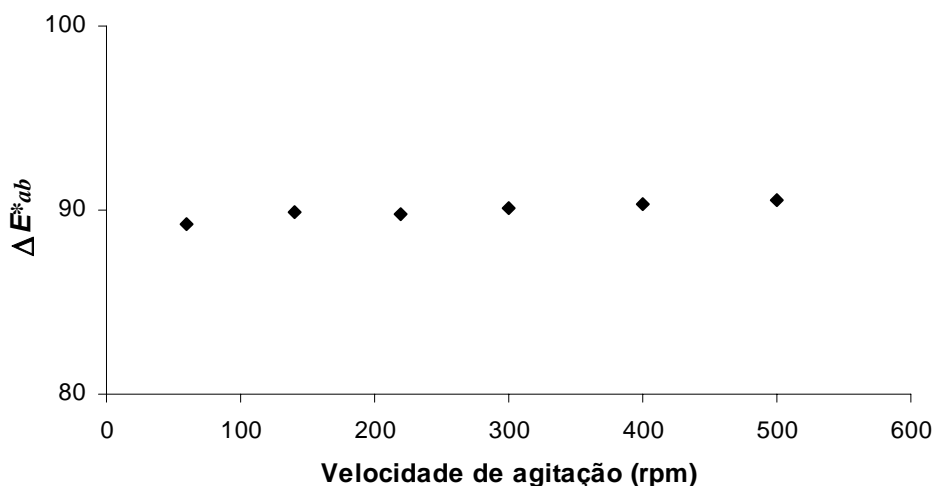


Figura 5.21 – Variação da remoção da cor em função da velocidade de agitação medida em agitador magnético.

Através da Figura 5.21, observa-se uma variação mínima na remoção da cor para as velocidades utilizadas.

Em termos percentuais, pode-se concluir que o aumento da velocidade de 510 para 2140 rpm acarretou numa diminuição na remoção da cor da ordem de 16,48% (Figura 5.20). Em velocidades mais baixas (Figura 5.21) as variações são mínimas, com um máximo de 1,48% ao reduzir a velocidade de 500 para 60 rpm, o que é uma diferença muito pequena em termos de engenharia, podendo ser considerado como erro experimental. Entretanto, aplicando-se aqui o coeficiente de distribuição e plotando-o em relação à velocidade de agitação, obteve-se a Figura 5.22, em que se observa um pico em torno de 500 rpm, indicando ser esta velocidade a que melhor resultado apresentou.

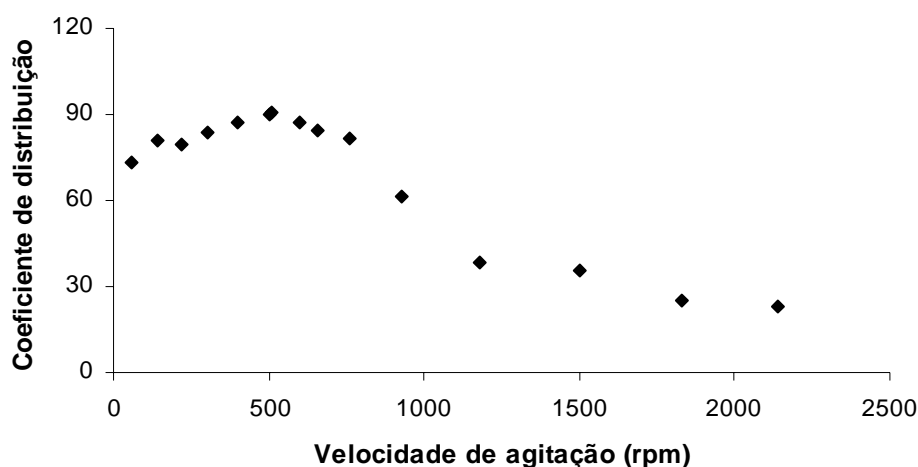


Figura 5.22 – Coeficiente de distribuição obtido em diferentes velocidades de agitação.

O efeito da velocidade de agitação é significativo numa extração líquido-líquido onde se deseja dispersar uma fase em outra. Na extração por microemulsão, esta dispersão é espontânea, razão pelas quais velocidades mais baixas apresentam melhores resultados. Além disso, o excesso de velocidade prejudica o mecanismo de transferência de massa obtida com a fusão e fissão das gotículas.

Velocidades de agitação altas tendem a provocar a incorporação de ar na fase contínua formando bolhas que, por sua vez, dificultam o contato do soluto com a fase extratante e aumentam a velocidade da separação das fases pela diminuição da densidade aparente, reduzindo assim a eficiência da extração.

Após definir a velocidade, tentou-se definir o tempo ideal de agitação. Verificou-se, entretanto, que o tempo necessário para dissolver o tensoativo era em torno de 3 minutos. Considerando a separação espontânea (e instantânea) das fases, optou-se por um tempo de 5 minutos de agitação, o que garante a completa dissolução do tensoativo.

## 5.8 Influência da salinidade

A presença de sal em banhos de tingimento com corantes reativos em processos de esgotamento (batelada) é imprescindível e altas concentrações são utilizadas. Entretanto, em processos contínuos esta quantidade é reduzida a um mínimo. Assim, a salinidade (necessária para a formação de WII) pode definir a eficiência do tratamento.

Para este estudo utilizaram-se concentrações de NaCl variando de 0 a 80 g/L. A composição da microemulsão foi a do ponto 4, com a solução sintética do BER, em pH 9, como fase aquosa e álcool isoamílico como cotensoativo. A velocidade de agitação utilizada foi de 500 rpm. Após a extração a diferença de cor foi analisada em relação ao efluente, conforme a curva de calibração da Figura 5.16. Os resultados obtidos, como esperado, mostram que a remoção da cor aumenta com a concentração de sal, conforme demonstra a Figura 5.23.

A solução sintética sem adição de sal não apresentou extração porque nestas condições não se forma a região de WII no sistema em estudo.

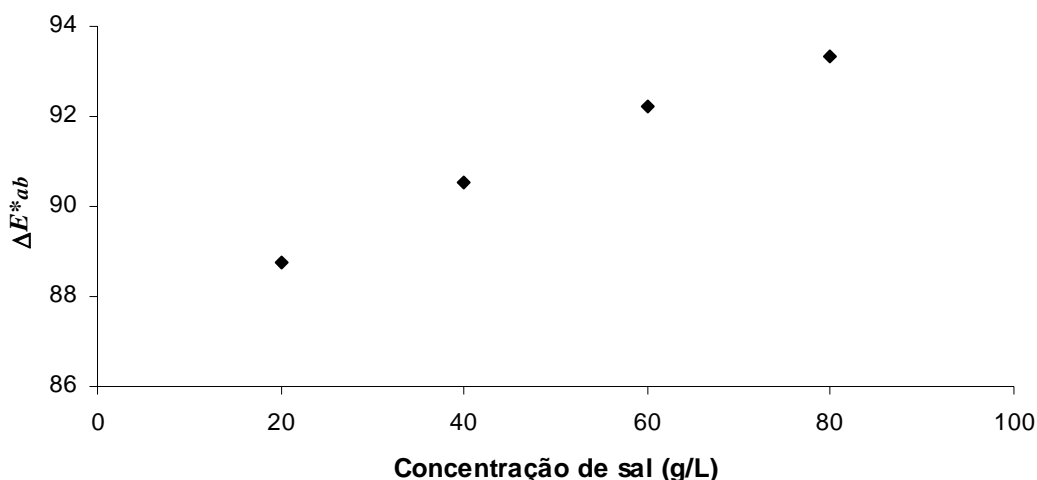


Figura 5.23 – Influência da salinidade na remoção da cor.

A melhor extração em salinidades altas ocorre devido ao fato de o sal, por ser altamente solúvel em água, diminuir a interação do corante e do tensoativo com a mesma. Logo, a solubilidade do corante na microemulsão aumenta. Comparando o coeficiente de distribuição referente às diferentes concentrações de sal percebe-se este efeito, conforme demonstra a Figura 5.24.

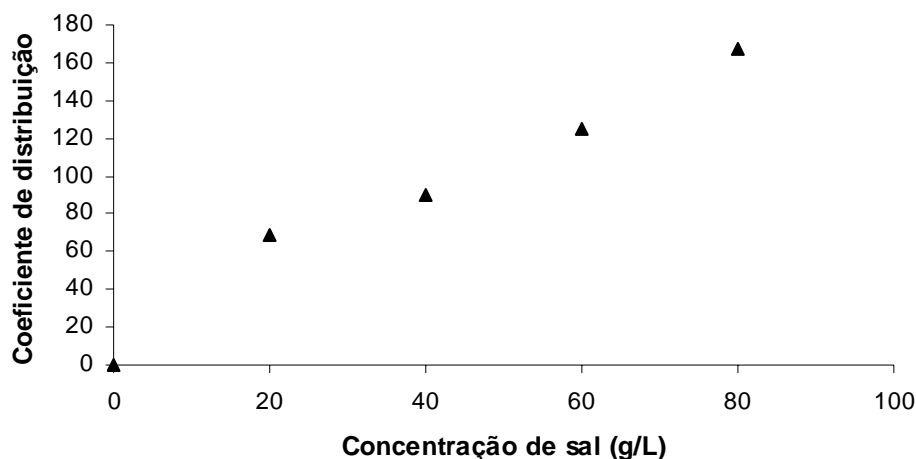


Figura 5.24 – Coeficiente de distribuição obtido em relação à concentração de sal presente na fase aquosa.

De acordo com a Figura 5.24, fica claro que ao aumentar a concentração de sal no efluente, aumenta o coeficiente de distribuição, otimizando a extração. Em termos percentuais, o aumento de 20 para 80 g/L, diminui a concentração de corantes na fase aquosa em 57,67% ou, em termos gerais, a cada aumento de 20 g/L de sal o teor de corantes na fase aquosa diminui aproximadamente de 24%.

Neste estudo observou-se ainda a diferença entre o coeficiente de distribuição quando se utiliza um efluente real e uma solução sintética. Comparando o resultado obtido do coeficiente de distribuição no ponto 4 (Tabela 5.6) utilizando um efluente real (com 45 g/L de sal) que é de 62,3 e o coeficiente de distribuição utilizando uma solução sintética (Figura 5.24) com 40 g/L de sal, que é de 90, verifica-se que o valor para a solução sintética é bastante superior. Esta diferença pode ser explicada devido a interferência dos outros componentes do BER, que competem com o corante na extração.

## 5.9 Influência da temperatura

O tingimento com corantes reativos ocorre a 80°C, temperatura em que é descarregado o BER. Verificou-se então a influência da temperatura na remoção da cor a partir da temperatura ambiente até a temperatura de descarga do banho (80°C).

Neste estudo, o efluente foi aquecido na temperatura desejada e então adicionado aos componentes da microemulsão sob agitação de 500 rpm. A composição da microemulsão

utilizada foi a do ponto 4. O BER teve seu pH corrigido até 9 antes do aquecimento e o cotensoativo usado foi o álcool isoamílico. Após a extração, a diferença de cor foi analisada em relação ao efluente original e os resultados estão representados na Figura 5.25.

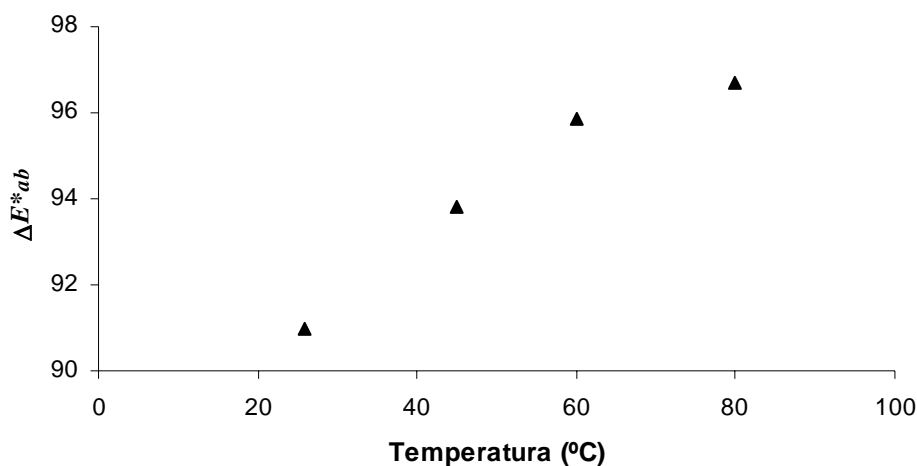


Figura 5.25 – Influência da temperatura na remoção da cor.

Observa-se na Figura 5.25 uma acentuada elevação do  $\Delta E^*_{ab}$  (maior eficiência na remoção da cor) à medida que a temperatura aumenta, atingindo níveis excelentes a 80°C. Por ser o fator responsável pelo maior valor de  $\Delta E^*_{ab}$  obtido, pode-se concluir que a temperatura é um fator de grande influência na remoção da cor. Como 80°C é a temperatura de descarga do BER, além de melhor remoção da cor obtém-se ainda uma economia de energia, sem necessidade de aquecimento.

O aumento da temperatura faz com que o tensoativo aumente a solubilidade da água na microemulsão, o que favoreceria uma transição de WII para WI. Porém, a elevada concentração de sal do BER aumenta a afinidade do tensoativo pelo óleo, tendendo a uma estrutura bicontínua, com maior quantidade de gotículas de água (contendo o corante) dispersas na fase de microemulsão (maior coeficiente de difusão). O resultado é a redução da coloração da fase aquosa.

Para melhor visualização, a Figura 5.26 apresenta o coeficiente de distribuição para as nas temperaturas estudadas.

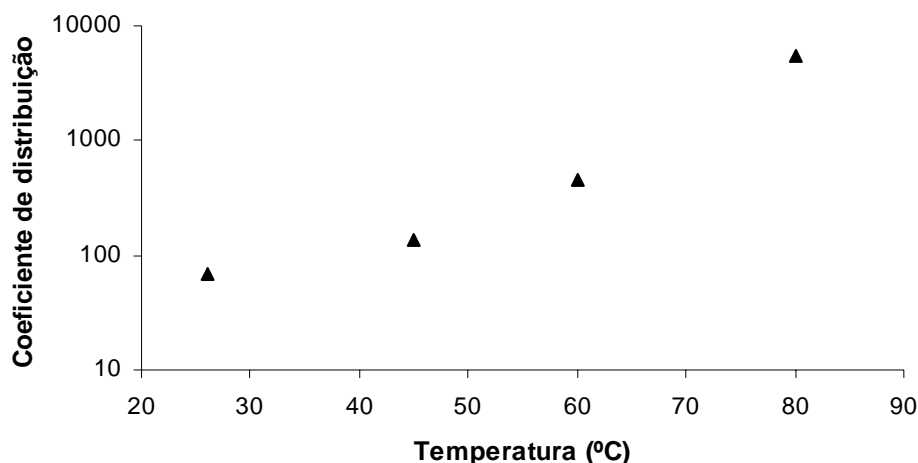


Figura 5.26 – Coeficiente de distribuição obtido em relação à temperatura do efluente na extração (escala logarítmica).

Conforme pode ser observado na Figura 5.26, à 80°C o coeficiente de distribuição é elevadíssimo, sendo o corante praticamente removido da fase aquosa, concentrando-se na microemulsão.

## 5.10 Efeito da diluição do efluente

Concluído o tingimento, o BER é descarregado. Seguem-se então as lavagens do material tingido para remover o corante não fixado à fibra. A primeira água de lavagem é ainda intensamente colorida e a coloração decresce à medida que aumenta o número de lavagens. Cores escuras necessitam de maior número de lavagens a fim de retirar todo o corante não fixado. Uma amostra das diferenças de intensidade de coloração obtidas após oito lavagens utilizando cores escuras está apresentada na Figura 5.27.

Partindo-se do fato de a concentração do BER ser de 252,24 ppm de corantes e tendo sido usada 900 kg de malha no processo de tingimento na indústria, numa relação de banho 1:10, considerando um volume retido na malha de 1,5 vezes o seu peso após a descarga, teríamos 1350 L. Assim, após a primeira lavagem a concentração seria de 0,0378 g/L e na segunda lavagem 0,00378 g/L. Estas concentrações correspondem aproximadamente a uma diluição de 1:6 para a 1ª lavagem e de 1:65 para a 2ª lavagem.

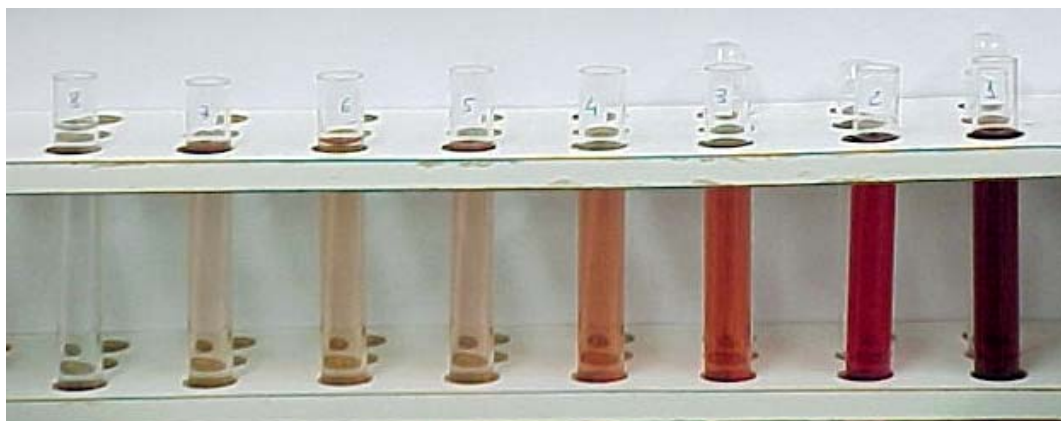


Figura 5.27 - Demonstração das intensidades de cor obtidas em efluentes das lavagens de tingimentos com tonalidades escuras

Diluindo o BER nas proporções de 1:6 e 1:65 e ajustando o pH até 9, utilizou-se estas diluições como fase aquosa para proceder a extração (ponto 4). Verificou-se que a extração ainda ocorre na diluição 1:6, porém não ocorre na diluição 1:65. O valor da diferença de cor obtida na diluição 1:6 está apresentado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados da remoção da cor em efluentes diluídos.

Diluição do BER	$\Delta E_{ab}^*$
1:6	87,12
1:65	-

A remoção da cor do sistema que utilizou o BER diluído 1:65 não ocorreu devido ao teor de sal presente no efluente ser muito baixo, não sendo possível obter a região de WII. Contudo, deve-se considerar que, embora a cor referente a segunda lavagem seja facilmente perceptível, a concentração de corantes corresponde a 3,8 ppm ou o equivalente a 1,5% do teor de corante original.

## 5.11 Extração de metais

A presença de Cd, Cu, Cr e Fe ocorre normalmente em efluentes têxteis (Beltrame, 2000). Sendo assim, o BER foi analisado quanto à presença destes metais, sendo detectada apenas a presença de cobre, conforme Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Teor de metais presentes no BER e na fase aquosa obtida após a extração.

Metais	BER	Fase aquosa após a extração
Cu (ppm)	1,34	0,05
Cr (ppm)	-	-
Fe (ppm)	-	-
Cd (ppm)	-	-

Em um estudo inicial, utilizando a composição do ponto b (20% de C/T, 79% de fase aquosa e 1% de fase oleosa) como fase de microemulsão, misturada na proporção 1:1 ao BER sem correção do pH, obteve-se uma remoção do cobre de 96,27%. Entretanto, a quantidade de cobre detectada no BER foi muito pequena, conforme pode ser observado na Tabela 5.9.

### 5.11.1 Seleção de corantes reativos contendo metais

Procurou-se então verificar o teor de metais em outros corantes reativos. Para isso foram preparadas soluções de vários corantes com concentração de 10.000 ppm e posteriormente analisadas por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos na análise estão apresentados na Tabela 5.10.

A Tabela 5.10 demonstra que metais como Cd e Zn apresentaram teores não detectáveis pelo equipamento ou valores muito baixos (considerando uma solução de 10.000 ppm de corante). Ni, Fe, Pb e Cr também estavam presentes em baixos teores. Apenas Cu apresentou altos teores e, mesmo assim, em apenas três dos treze corantes analisados: Procion azul H-ERD, Remazol azul RR e Remazol azul turquesa G. A presença de metais, especialmente o Cu mesmo estando na forma de complexo metálico, tem sofrido limites rigorosos, especialmente nos Estados Unidos (Wu e Baughman, 2001; Baughman, 2001). Portanto, estes corantes foram selecionados para estudo.



Tabela 5.10 – Teor de metais pesados em corantes reativos.

CORANTES	Teor de metais – (ppm em 10000 ppm de corante)						
	Cd	Cu	Cr	Pb	Fe	Ni	Zn
Amarelo Procion HE4R	-	0,010	0,100	1,080	0,240	0,190	0,220
Amarelo Remazol RR	0,100	-	0,140	0,220	0,120	-	-
Azul Procion HEGN	-	0,040	0,259	1,346	0,918	0,918	0,150
Azul Procion HERD	-	196,300	0,130	1,360	2,660	0,240	0,160
Azul Remazol RR	-	121,990	1,539	1,539	1,359	1,219	0,150
Azul Turquesa Remazol G	-	203,978	0,480	0,360	0,780	0,300	-
Laranja Procion HER	-	0,010	0,060	1,118	1,098	0,200	0,210
Marinho Procion HER	-	0,120	0,290	1,598	0,619	0,200	0,110
Preto Remazol B	-	0,090	0,200	1,410	3,140	0,220	0,150
Verde Procion HE4BD	-	0,010	0,279	1,383	0,189	0,179	0,119
Vermelho Procion HE3B	-	-	0,280	1,458	0,659	0,220	0,220
Vermelho Procion HE7B	-	0,120	0,560	0,560	0,400	-	-
Vermelho Remazol RR	-	0,100	1,429	-	0,859	-	-

### 5.11.2 Composição do sistema de microemulsão

Para que se obtivessem resultados a partir de um efluente real, os corantes foram usados em banhos de tingimento (conforme composição e processo industrial) e os banhos de exaustão obtidos foram utilizados neste estudo. A composição do banho inicial se encontra na Tabela 4.5.

Os sistemas de microemulsão foram formados pelos banhos de exaustão como fase aquosa (BER-HERD, BER-G e BER-RR), álcool isoamílico como cotensoativo, DAC como tensoativo e querosene como fase oleosa, na razão C/T 2 em pH 9. Por tratar-se de novos sistemas, optou-se por testar novamente o octanol como cotensoativo.

### 5.11.3 Construção dos diagramas de microemulsão

Inicialmente foram construídos os diagramas em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5 para os dois cotensoativos. Esses diagramas estão apresentados nas Figuras 5.28 a 5.33.

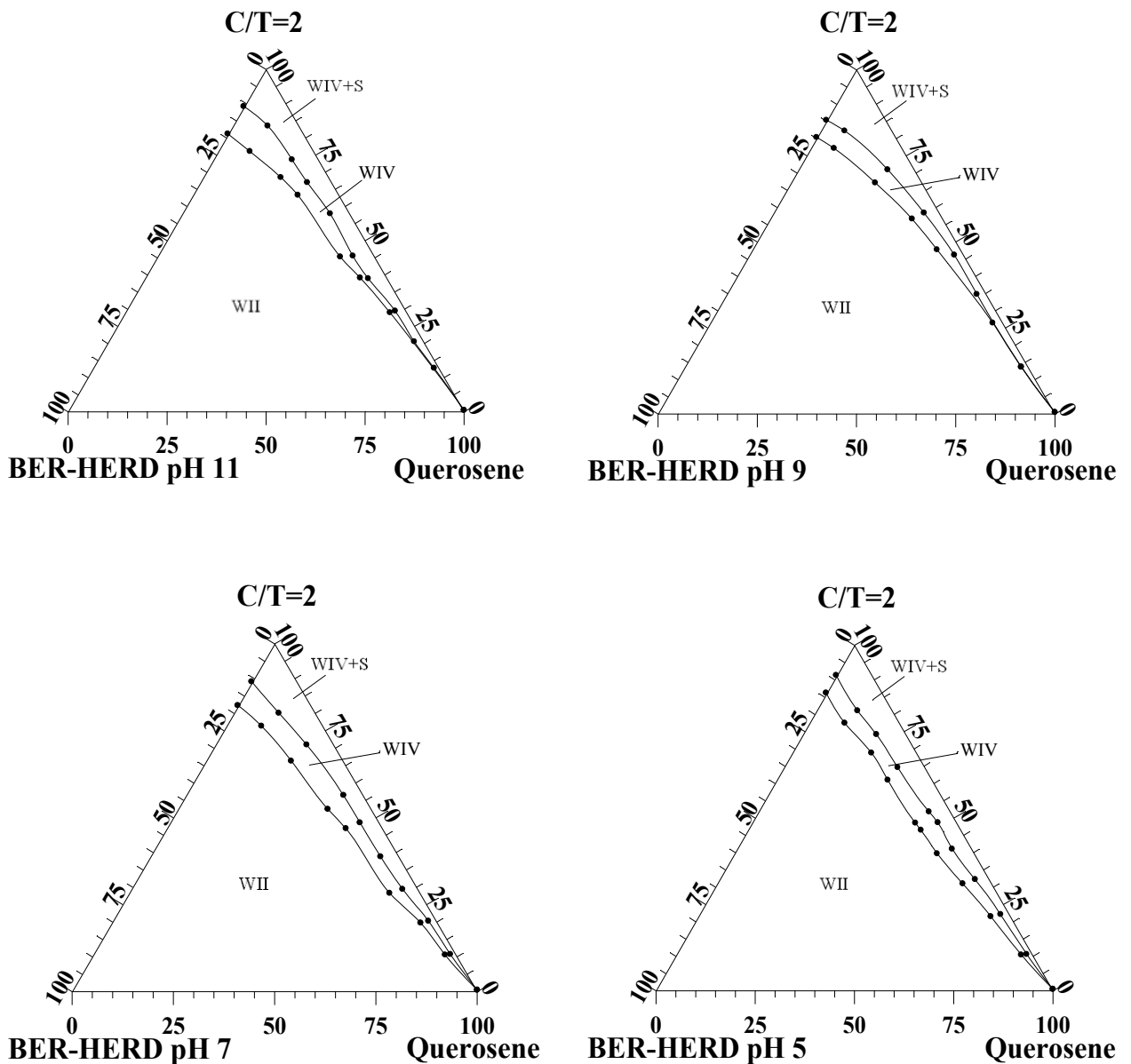


Figura 5.28 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-HERD em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão  $C/T=2$ .

A utilização de BER-HERD como fase aquosa (Fig. 5.28) e álcool isoamílico como cotensoativo determinou o surgimento de uma nova região de WIV, e conseqüente diminuição da região de WII. Entretanto, o mesmo comportamento não foi encontrado para a mesma fase aquosa (BER-HERD) utilizando octanol como cotensoativo, conforme a Figura 5.29.

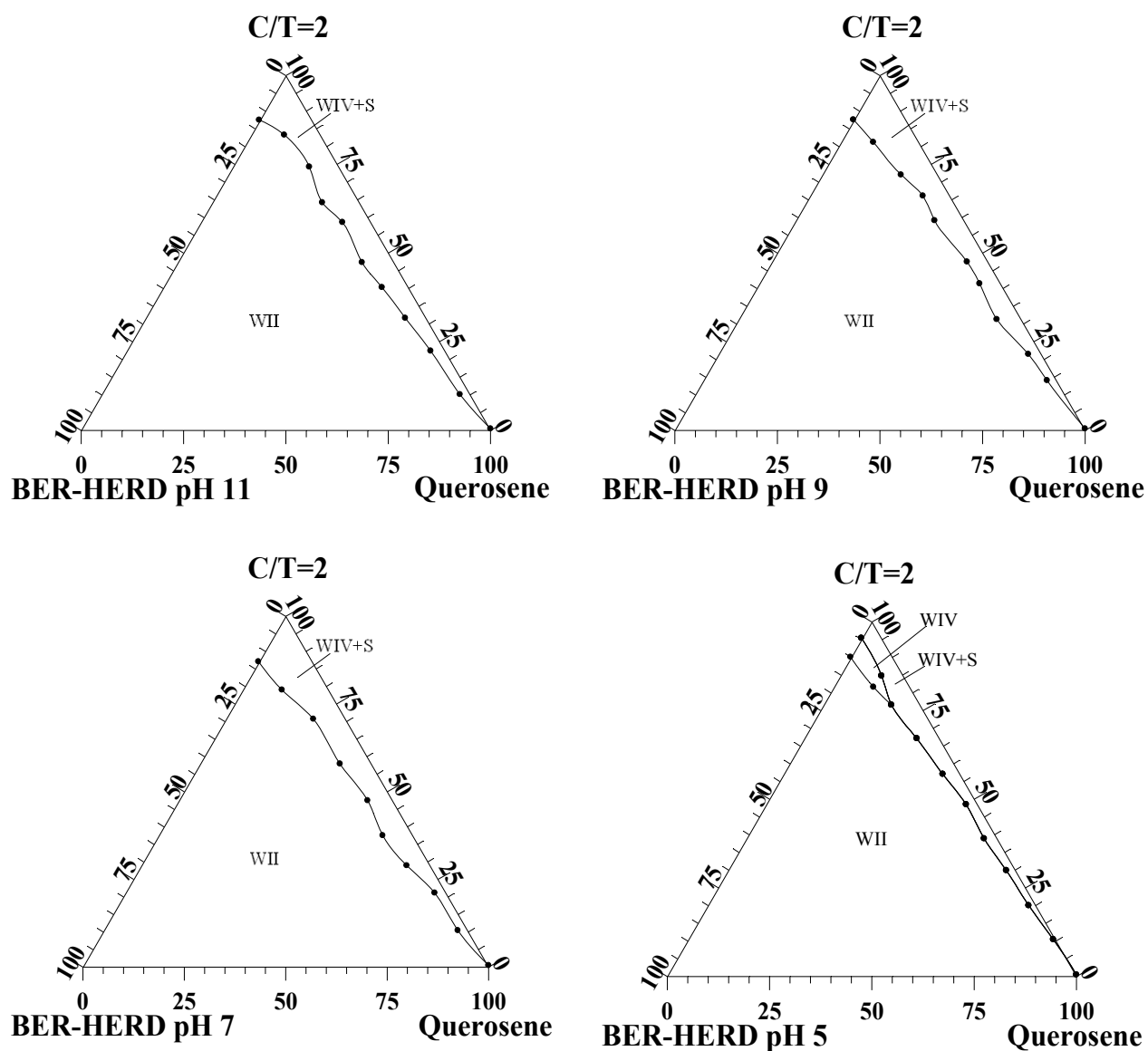


Figura 5.29 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-HERD em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão C/T=2.

O surgimento de uma nova região de WIV quando se utiliza octanol como cotensoativo não é tão freqüente quanto a obtida com álcool isoamílico, exceto para o pH 5. Neste estudo observou-se apenas uma pequena região de WIV em pH 5. Contudo, para a construção deste diagrama foi necessário aquecer a temperatura do banho até 45°C a fim de evitar a formação de gel. Este gel não é estável, desfazendo-se após 2 a 3 horas, mas para efeito de construção do diagrama, quando é necessário observar as fases mediante pequenas quantidades adicionadas, este cuidado deve ser tomado.

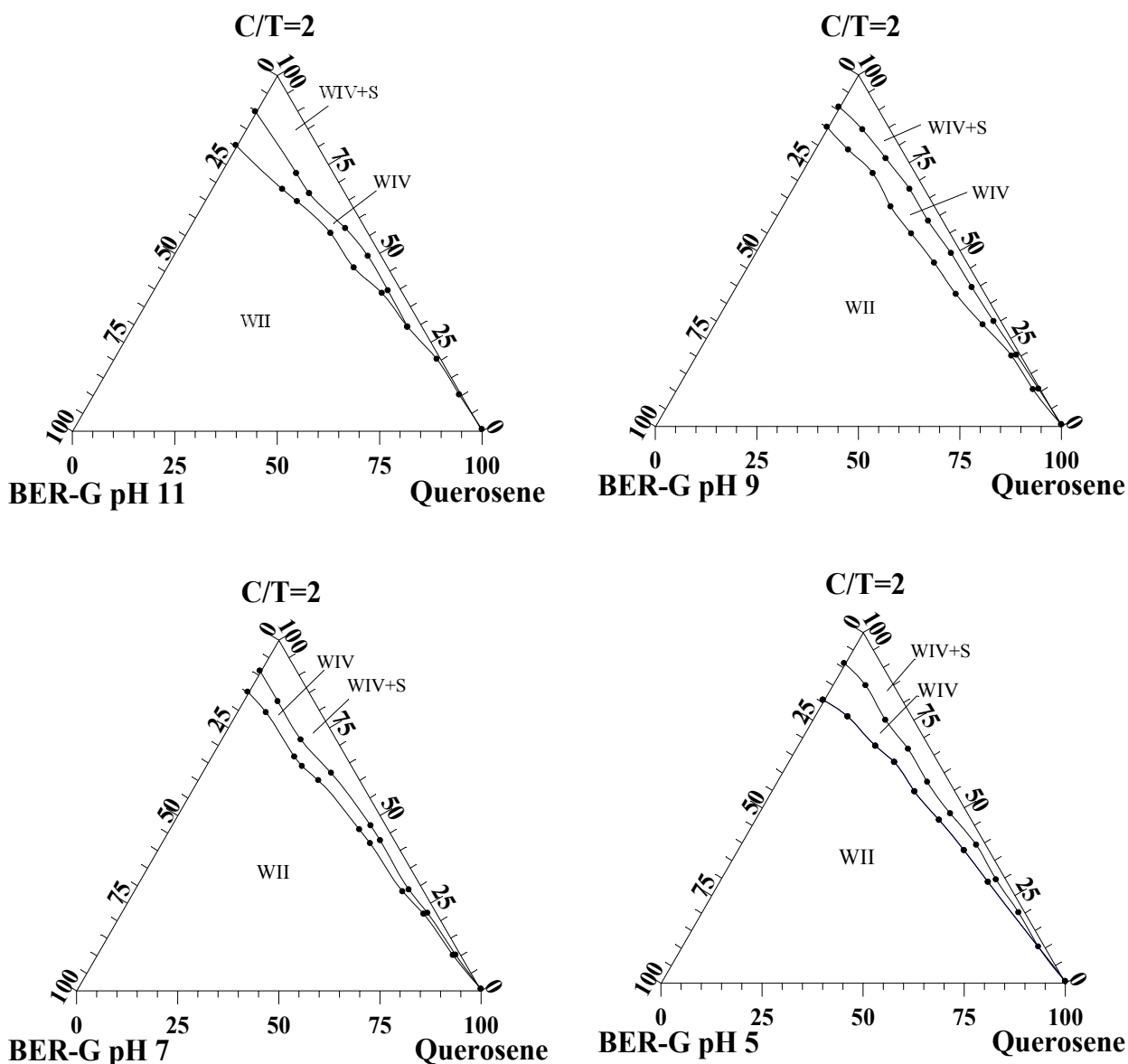


Figura 5.30 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-G em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão C/T=2.

Observa-se, na Figura 5.30 que o BER-G apresenta o mesmo comportamento verificado para o BER-HERD (Figura 5.28), ou seja, a formação da região de WIV e WIV+S, apesar de o corante e as características do banho (tipo e concentração de sal – ver Tabela 4.5) serem diferentes.

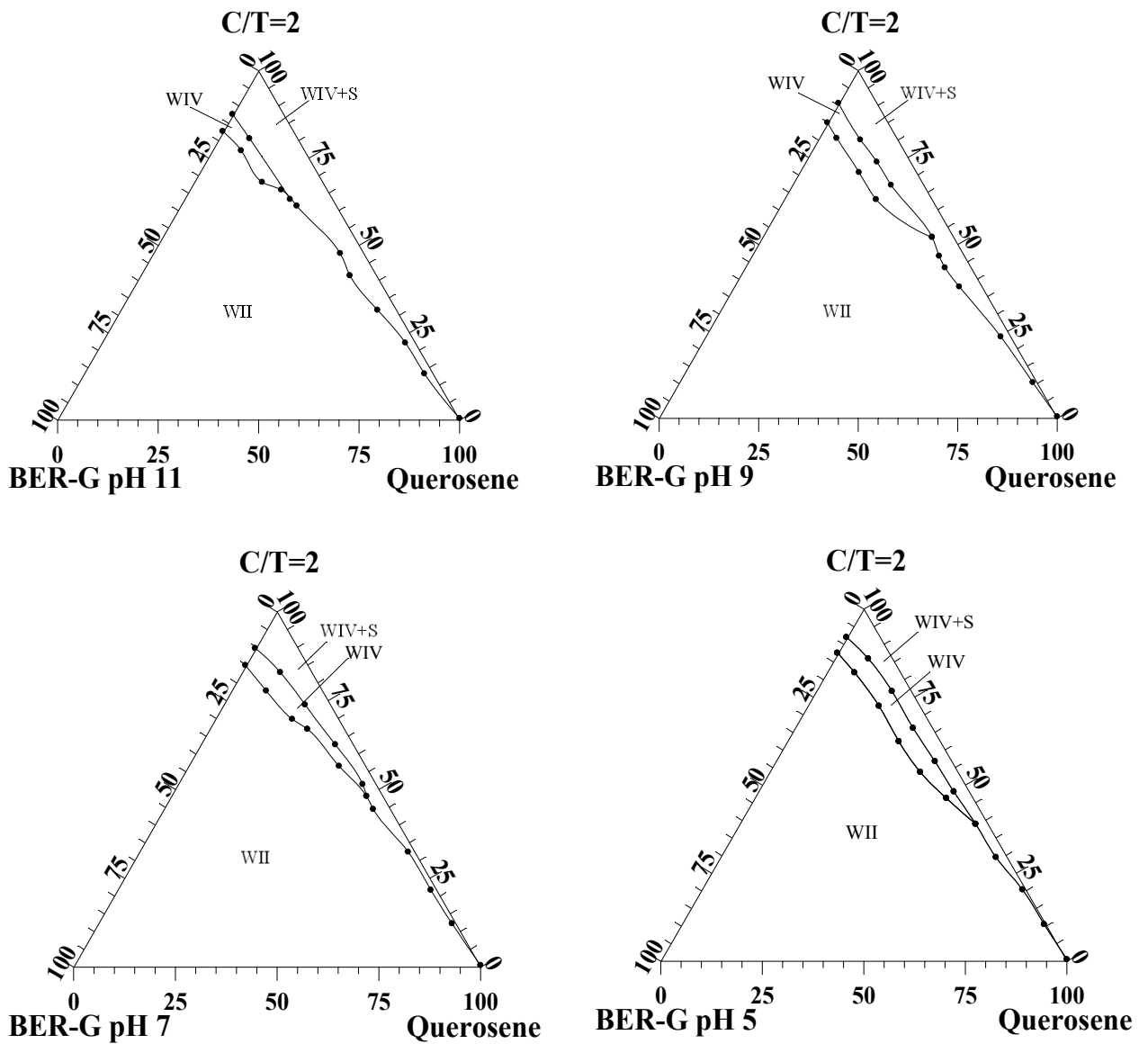


Figura 5.31 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-G em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão  $C/T=2$ .

Utilizando BER-G e octanol como cotensoativo (Fig. 5.31) observa-se o surgimento de uma nova fase de WIV em todos os valores de pH estudados, diferentemente da Figura 5.29. Mas o problema da formação de gel permanece, especialmente em pH 5, tendo sido este diagrama também realizado a 45°C.

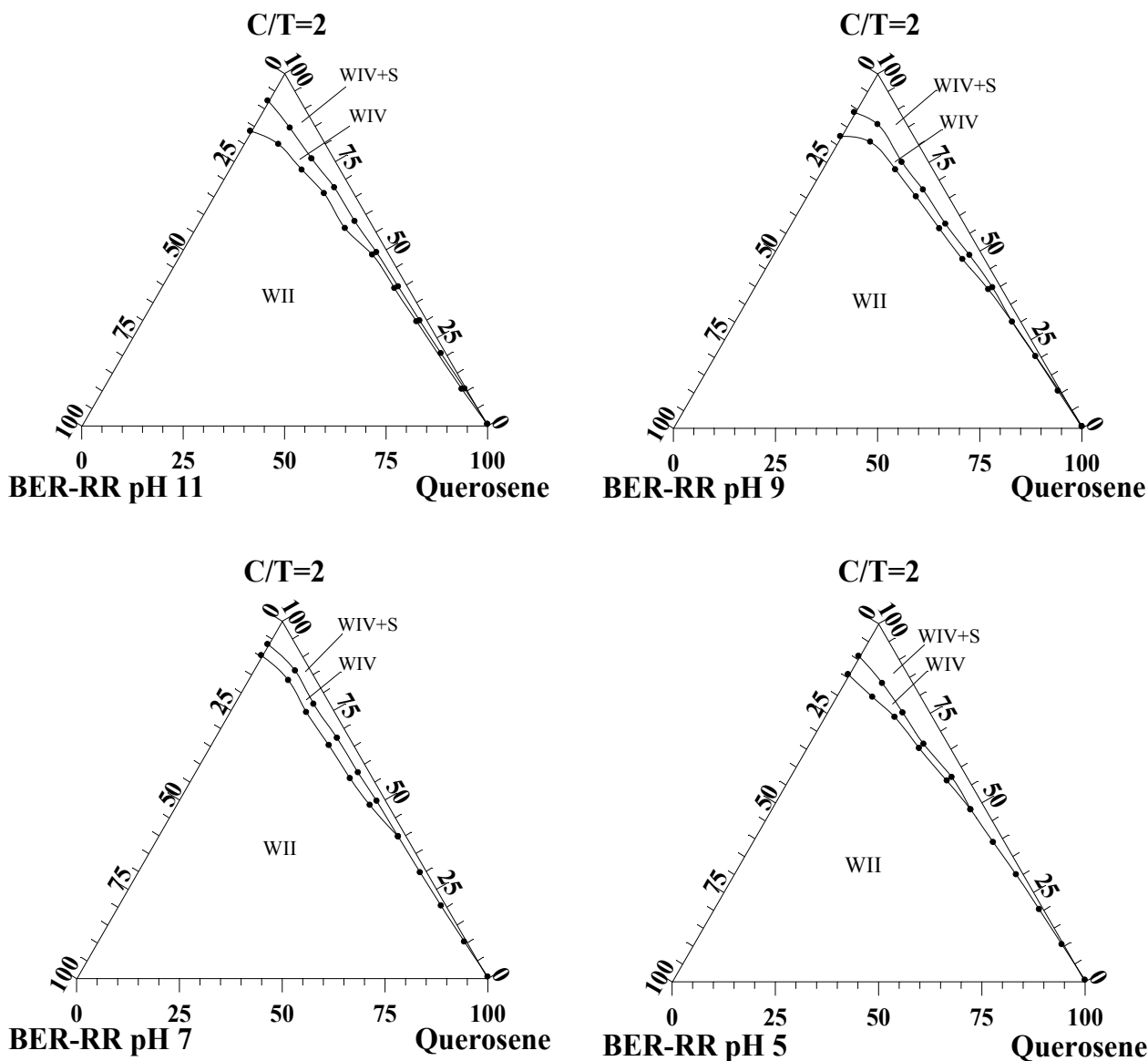


Figura 5.32 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-RR em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e álcool isoamílico na razão C/T=2.

Novamente, o mesmo comportamento observado para o BER-HERD e BER-G se repete para o BER-RR quando se utiliza álcool isoamílico como cotensoativo (Figura 5.32).

Em todos os diagramas em que se utilizou álcool isoamílico, a fase aquosa obtida na região de WII se mostrou incolor e transparente, sem traços de formação de gel.

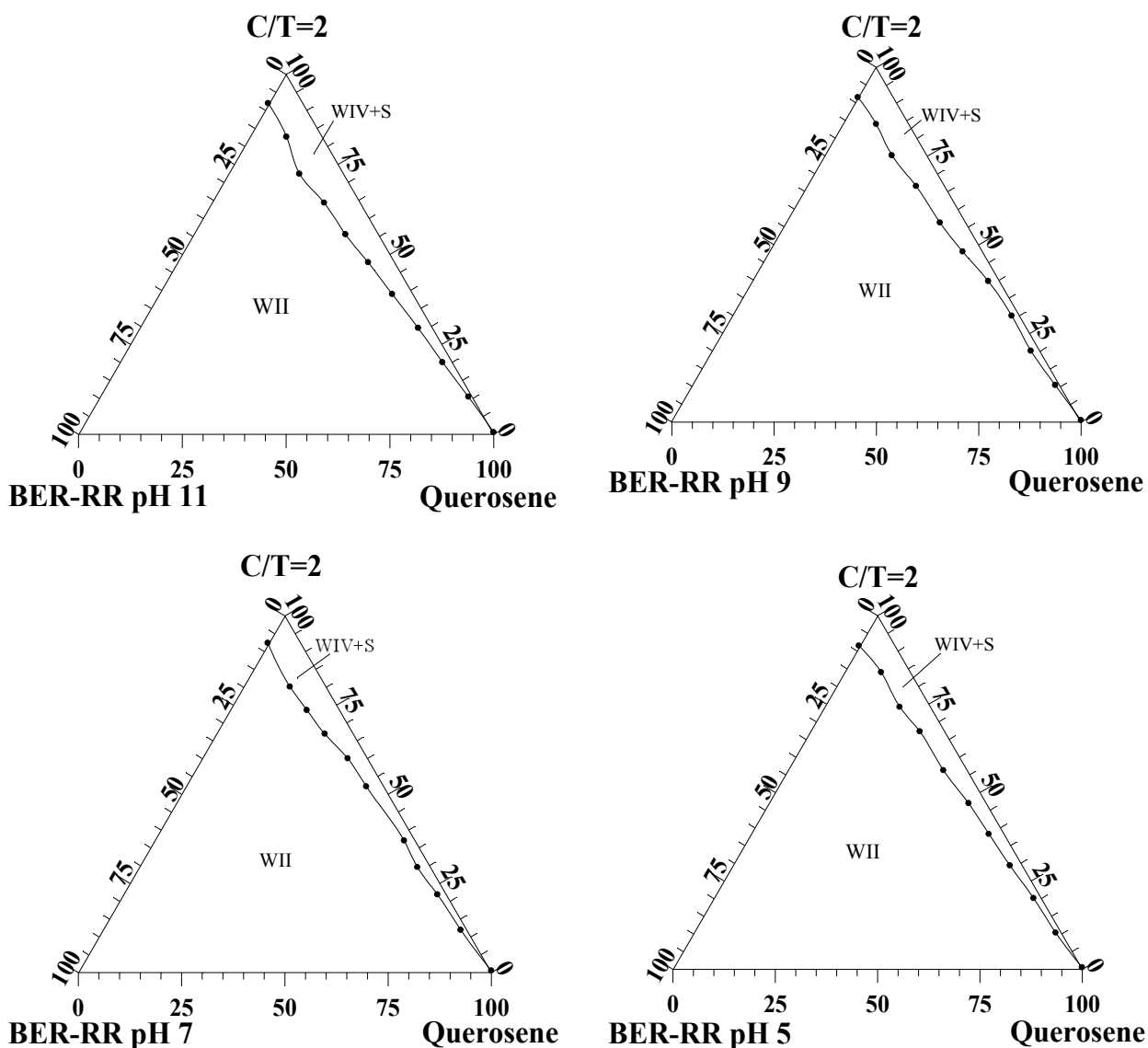


Figura 5.33 – Diagramas pseudo-ternários dos sistemas formados por BER-RR em pH 11 (normal do efluente), 9, 7 e 5, querosene, DAC e octanol na razão  $C/T=2$ .

Na construção dos diagramas da Figura 5.33, com octanol como cotensoativo, além do controle da temperatura foi necessário utilizar rotação mais baixa no preparo de cada ponto para evitar a formação de gel. Em pH 11, todos os pontos puderam ser construídos a 250 rpm; entretanto, a fase aquosa obtida em WII se mostrou levemente avermelhada.

O corante Remazol azul RR, utilizado no BER-RR, é formado por uma mistura de corantes não identificados pelo fabricante. Provavelmente, um dos componentes desta mistura, responsável pela tonalidade mais avermelhada do azul, não é completamente extraído em pH 11, caracterizando uma fase aquosa mais avermelhada em WII.

Na construção dos diagramas em pH 7 e 9 quase todo o diagrama pode ser construído a 45°C e com 250 rpm. Mas, ao chegar à região mais rica em óleo (a partir do ponto 9), a rotação precisou ser reduzida a 200 rpm. No diagrama construído em pH 5, a partir do ponto 7 foi necessário reduzir a agitação ainda mais até 150 rpm.

A formação de gel em diagramas contendo octanol não é incomum, tendo sido observada por Ray e Moulik (1995) e Alany et al. (2000). Gradzielski et al. (1999) observou ainda a formação de sistemas lamelares densamente empacotados, com índices superiores aos obtidos normalmente em vesículas.

A tendência à formação de gel, especialmente em pH ácido, é devida à maior interação eletrostática. Nestas condições, especialmente onde  $C/T$  é pequeno e, portanto, com maior quantidade de tensoativo, o octanol deixa de agir como um cotensoativo e forma longas cadeias poliméricas polares com 4 a 6 moléculas de octanol ligadas por pontes de hidrogênio entre os grupos OH, contendo água em seu interior e formando gel (Abécassis et al., 2003).

Após este estudo, optou-se apenas pelo álcool isoamílico como cotensoativo devido à tendência de formação de gel pelo octanol. Vale salientar que o gel formado não é estável, desfazendo-se em aproximadamente duas horas. Contudo, sua formação poderia limitar as condições de uso do octanol em um processo industrial, em que os efluentes (banhos de exaustão) variam continuamente.

#### 5.11.4 Rede de Scheffé

Por se tratar de novos sistemas, realizou-se novamente a rede de Scheffé para verificar o comportamento da extração de metais e da cor no domínio da região escolhida. Esta região foi a mesma utilizada anteriormente, assim como a composição dos pontos (ver Figura 5.12 e Tabela 5.4).

Os resultados da extração de metais e remoção da cor encontram-se na Tabela 5.11. Nesta tabela, a fase aquosa obtida após a extração foi analisada em relação à água, a fim de se obter um padrão comum aos três sistemas, tornando mais fácil a comparação dos resultados obtidos. Neste caso, quanto menor o valor de  $\Delta E_{ab}^*$ , mais semelhante à água e, portanto, maior a eficiência da extração. A extração de cobre foi determinada em relação ao teor encontrado nos banhos de exaustão: 11,18 ppm (BER-HERD), 11,34 ppm (BER-RR) e 17,92 ppm (BER-G).



Tabela 5.11 – Resultados obtidos após a extração em termos de percentual de extração de cobre e diferença de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ )

	BER-HERD		BER-G		BER-RR	
	% Cu	$\Delta E^*_{ab}$	% Cu	$\Delta E^*_{ab}$	% Cu	$\Delta E^*_{ab}$
<b>1</b>	99,57	0,80	99,38	1,77	99,54	5,96
<b>2</b>	99,40	1,14	99,30	2,58	99,43	8,43
<b>3</b>	99,38	1,33	99,21	2,49	99,39	8,79
<b>4</b>	99,35	1,39	99,21	2,75	99,36	10,96
<b>5</b>	99,29	1,85	99,13	4,08	99,24	15,86
<b>6</b>	99,28	2,12	99,10	3,80	99,20	17,98
<b>7</b>	99,28	2,29	99,07	3,63	99,12	19,86
<b>8</b>	99,48	1,01	99,33	2,15	99,47	6,98
<b>9</b>	99,31	1,66	99,16	3,48	99,32	13,93
<b>10</b>	99,31	1,91	99,13	3,29	99,27	14,79

Pode-se observar na Tabela 5.11 que, em termos de remoção da cor, melhores resultados foram obtidos para o BER-HERD. Isto se deve, provavelmente, à maior quantidade de sal contida neste banho. Os piores resultados foram obtidos para o BER-RR. Este corante é composto por uma mistura de corantes e, após a extração, a fase aquosa obtida apresenta uma coloração avermelhada. Isto pode ser explicado pela maior interação entre o tensoativo e um dos componentes da mistura (possivelmente devido ao maior número de grupos sulfônicos na molécula) que é extraído mais facilmente, restando no banho o outro componente (com menor número de grupos sulfônicos), de tonalidade mais avermelhada, observada na fase aquosa.

Observa-se ainda na Tabela 5.11 que a remoção de metais é muito semelhante para os três efluentes, o que poderia sugerir um excesso de matéria ativa no processo.

Em termos de extração de cobre, todos os pontos no domínio estudado apresentaram bons resultados, com índices superiores a 99%. Quanto à remoção da cor, observou-se uma variação maior do  $\Delta E^*_{ab}$ , porém, em termos visuais, essas variações não foram detectadas. Observa-se ainda pouca ou nenhuma relação entre os resultados da remoção da cor e dos metais, o que pode ser explicado pelo fato de a intensidade de cor variar de corante para corante mesmo a concentrações iguais. Isto é evidenciado através das curvas de calibração dos três corantes analisados: Procion azul H-ERD, Remazol azul turquesa G e Remazol azul RR (Figuras 5.34, 5.35 e 5.36).

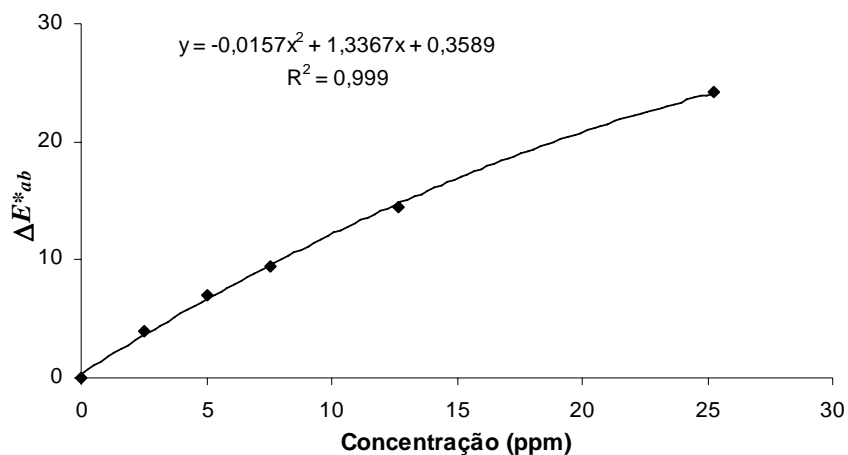


Figura 5.34 – Curva de calibração do corante Procion azul H-ERD.

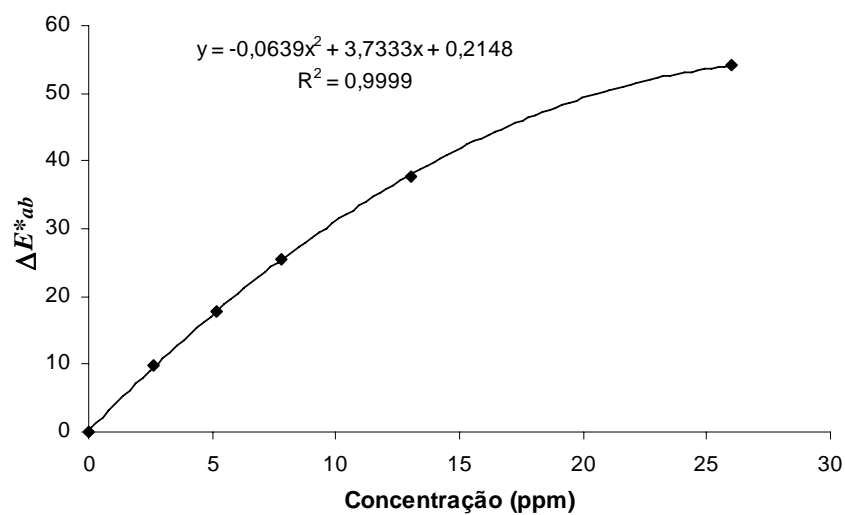


Figura 5.35 – Curva de calibração do corante Remazol azul turquesa G.

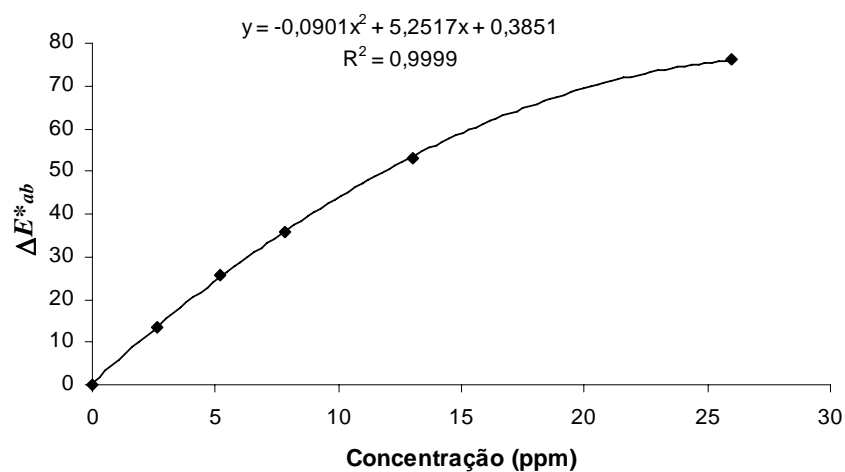


Figura 5.36 – Curva de calibração do corante Remazol azul RR.

Como pode ser observado nas Figuras 5.34 a 5.36, para uma mesma concentração, o corante Remazol azul RR apresenta maior intensidade de cor, já que apresenta o maior  $\Delta E^*_{ab}$ . A menor intensidade de cor corresponde ao corante Procion azul H-ERD.

A modelagem dos sistemas, determinada em termos de remoção da cor e de extração de cobre, está apresentada a seguir.

#### 5.11.4.1 BER-HERD

Verificou-se inicialmente a hipótese do modelo linear, tomando-se como resposta a remoção da cor, obtendo-se a equação 5.11:

$$\Delta E^*_{ab} = 1,361X_A + 2,428X_O - 1,243X_{C/T} \quad (5.11)$$

E a extração de cobre, obtendo-se a equação 5.12:

$$\% E = 99,122X_A + 99,054X_O + 100,37X_{C/T} \quad (5.12)$$

Na remoção da cor, o erro obtido foi 21%, invalidando o modelo. No caso da extração de cobre, o erro foi de 0,04%, o que validou o modelo linear.

Testou-se então o modelo quadrático para a remoção da cor, obtendo-se a equação 5.13:

$$\Delta E^*_{ab} = 1,731X_A + 1,601X_O + 3,212X_{C/T} + 2,37X_AX_O - 7,98X_AX_{C/T} - 9,402X_OX_{C/T} \quad (5.13)$$

Neste caso, o erro obtido foi de 4,4% (inferior a 5%), validando o modelo.

As superfícies de iso-respostas para os modelos validados da extração de cobre e da remoção da cor estão apresentadas nas Figuras 5.37 e 5.38.

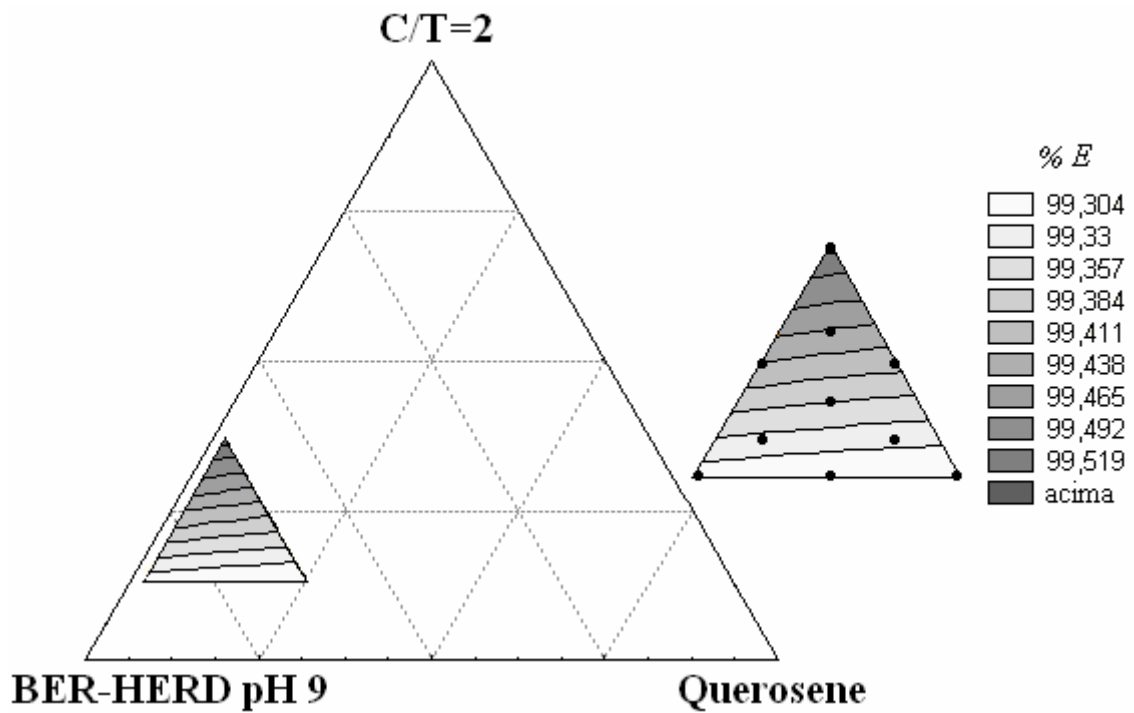


Figura 5.37 - Superfícies de iso-respostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-HERD em pH 9, utilizando o modelo linear.

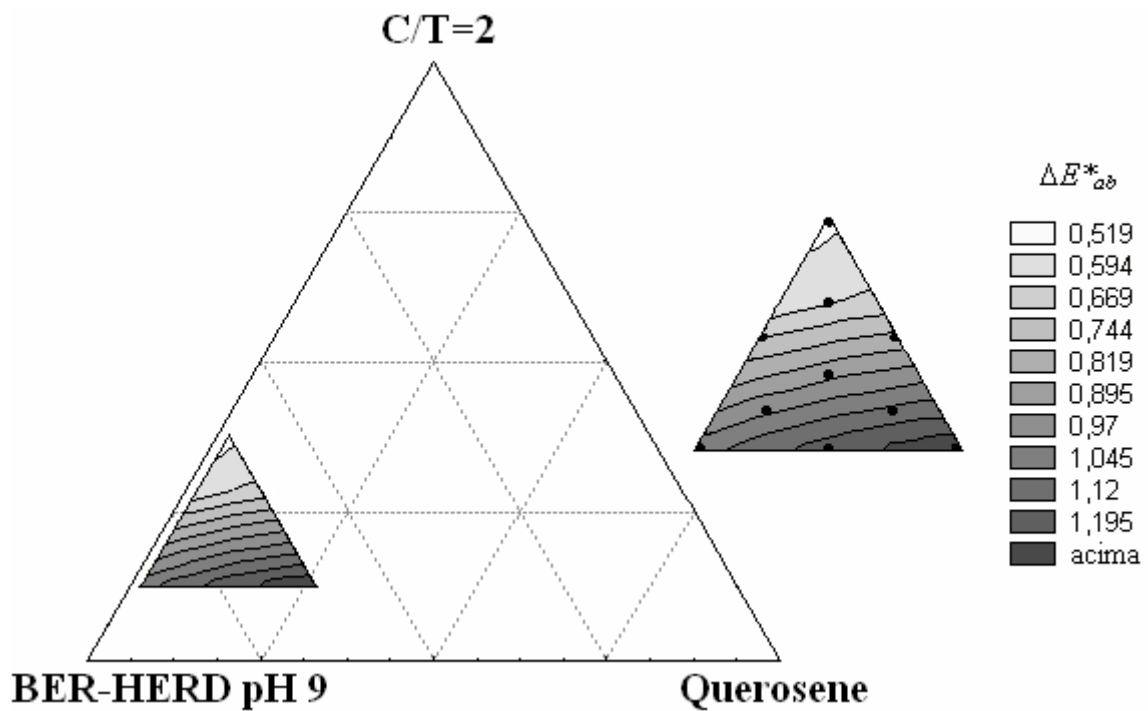


Figura 5.38 - Superfícies de iso-respostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-HERD em pH 9, utilizando o modelo quadrático.

Utilizando a curva de calibração do corante Procion Azul H-ERD (Figura 5.34), em que  $\Delta E^*_{ab}$  foi medido em relação à água, verifica-se que a concentração de corantes na fase aquosa após a extração variou de 0,06 ppm (ponto 1) a 0,69 ppm (ponto 7). Com esses dados, pode-se concluir que a extração do corante foi aproximadamente total, não apenas visual, mas também quantitativamente.

#### 5.11.4.2 BER-G

Como para o BER-HERD, testou-se inicialmente o modelo linear tomando-se como resposta a remoção da cor e a extração de cobre. Na extração de cobre, o modelo obtido foi:

$$\% E = 98,981X_A + 98,731X_O + 100,105X_{C/T} \quad (5.14)$$

E na remoção da cor:

$$\Delta E^*_{ab} = 5,542X_A + 3,542X_O - 4,725X_{C/T} \quad (5.15)$$

O erro obtido para a extração de cobre foi de 0,3% (inferior a 5%), validando o modelo. Para a remoção da cor o erro obtido foi de 17,8% (superior a 5%), invalidando assim o modelo. Testou-se então o modelo quadrático:

$$\Delta E^*_{ab} = 6,983X_A + 6,301X_O + 9,961X_{C/T} - 4,741X_AX_O - 27,259X_AX_{C/T} - 16,593X_OX_{C/T} \quad (5.16)$$

Neste caso, o erro obtido foi de 4,97%, validando o modelo.

As superfícies de iso-respostas obtidas através do modelo linear, para a extração de cobre e do modelo quadrático, para a remoção da cor, estão apresentadas nas Figuras 5.39 e 5.40.

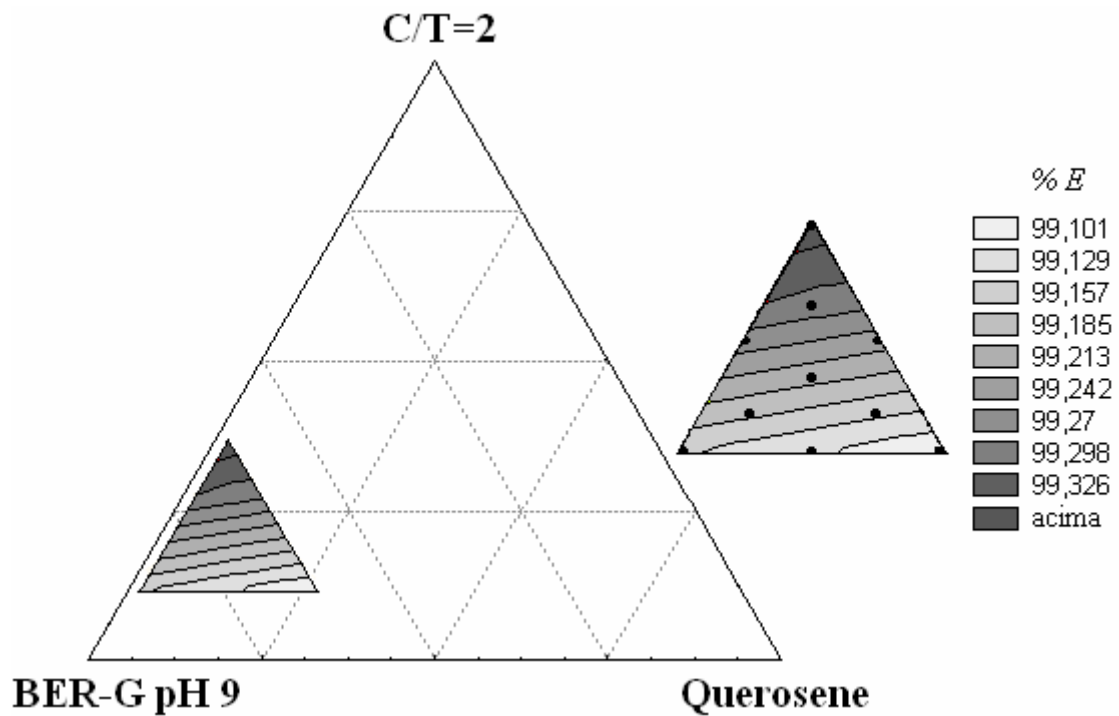


Figura 5.39 - Superfícies de isorespostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-G em pH 9, utilizando o modelo linear.

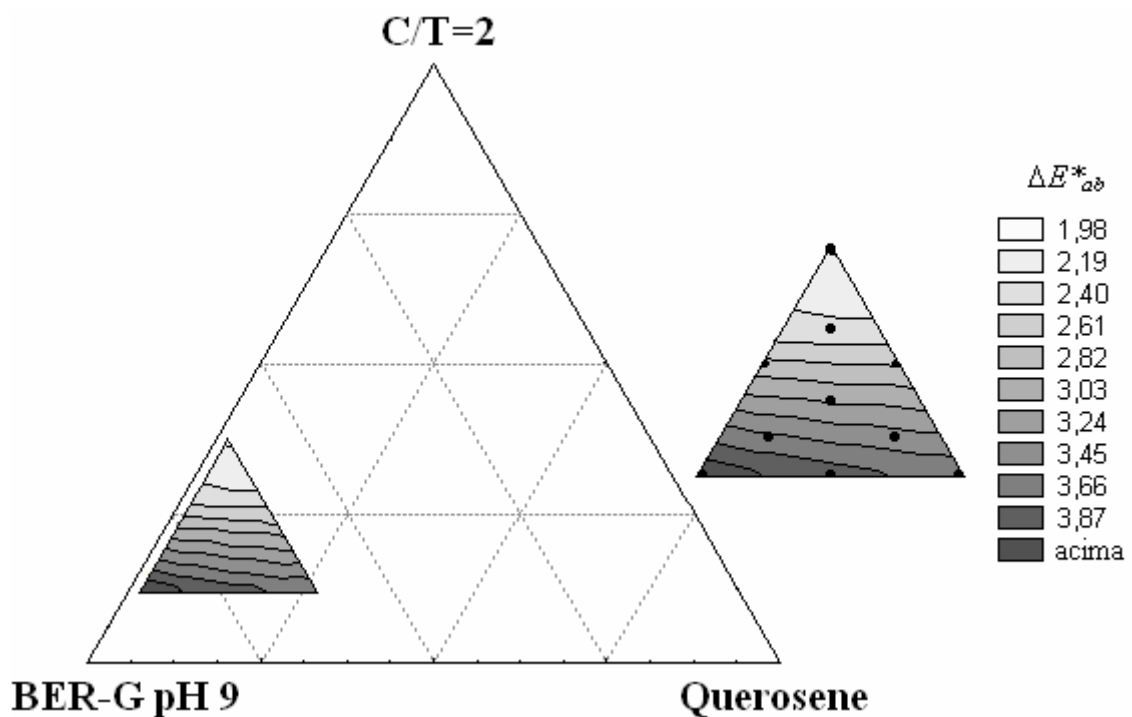


Figura 5.40 - Superfícies de isorespostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-G em pH 9, utilizando o modelo quadrático.

Através da curva de calibração do corante Remazol Azul Turquesa G (Figura 5.35), verifica-se que a concentração de corantes na fase aquosa após a extração variou de 0,42 ppm (ponto 1) a 1,06 ppm (ponto 5), restando na fase aquosa muito pouco corante, não identificados visualmente.

### 5.11.4.3 BER-RR

Aqui, os mesmos procedimentos utilizados anteriormente para o BER-HERD e BER-G foram adotados, tomando-se como resposta a extração do cobre e a remoção da cor. Testou-se o modelo linear para extração do cobre obtendo-se:

$$\%E = 99,07X_A + 98,537X_O + 100,403X_{C/T} \quad (5.17)$$

E para a remoção da cor:

$$\Delta E^*_{ab} = 21,473X_A + 39,25X_O - 22,561X_{C/T} \quad (5.18)$$

Na extração do cobre, o erro obtido foi de 0,06%, validando o modelo. Entretanto, para a remoção da cor o erro obtido foi bastante alto, superior a 46%, invalidando assim o modelo linear. Testou-se então o modelo quadrático, obtendo-se a equação:

$$\Delta E^*_{ab} = 30,704X_A + 60,69X_O + 88,197X_{C/T} + 9,545X_AX_O - 196,053X_AX_{C/T} - 325,628X_OX_{C/T} \quad (5.19)$$

Neste modelo, o erro obtido foi de 3,98%, validando o modelo.

As superfícies de iso-respostas obtidas para a extração de cobre e para a remoção da cor encontram-se nas Figuras 5.41 e 5.42, respectivamente.

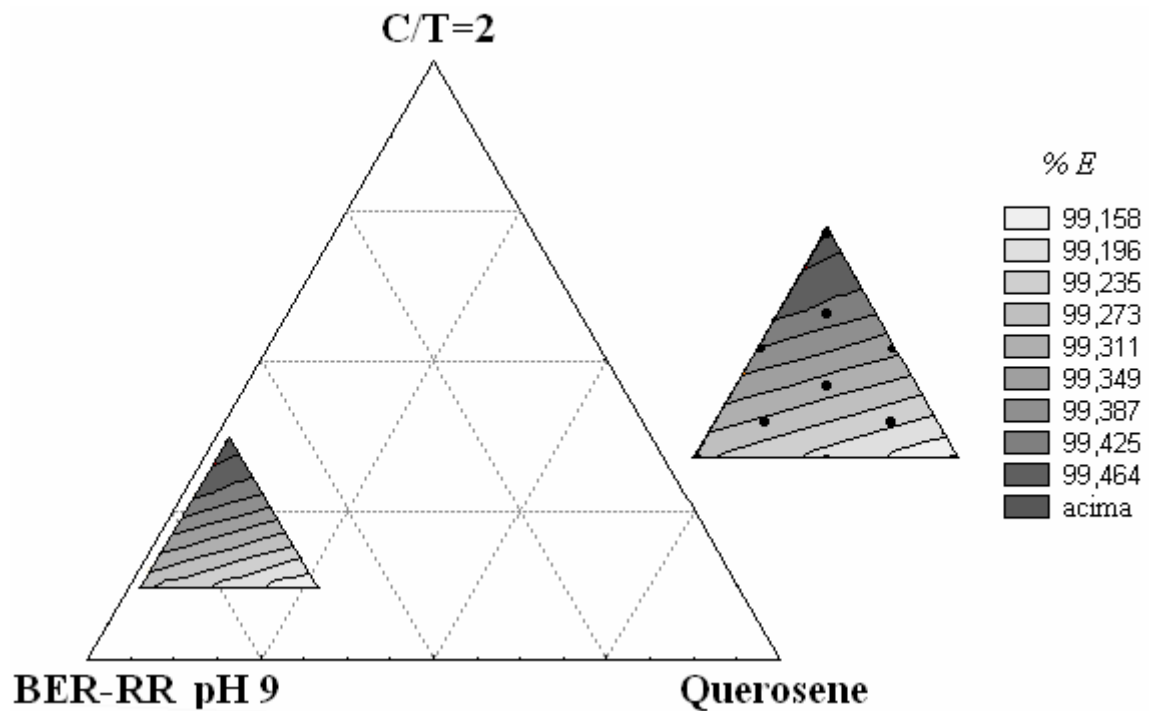


Figura 5.41 - Superfícies de iso-respostas da extração de cobre dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-RR em pH 9, utilizando o modelo linear.

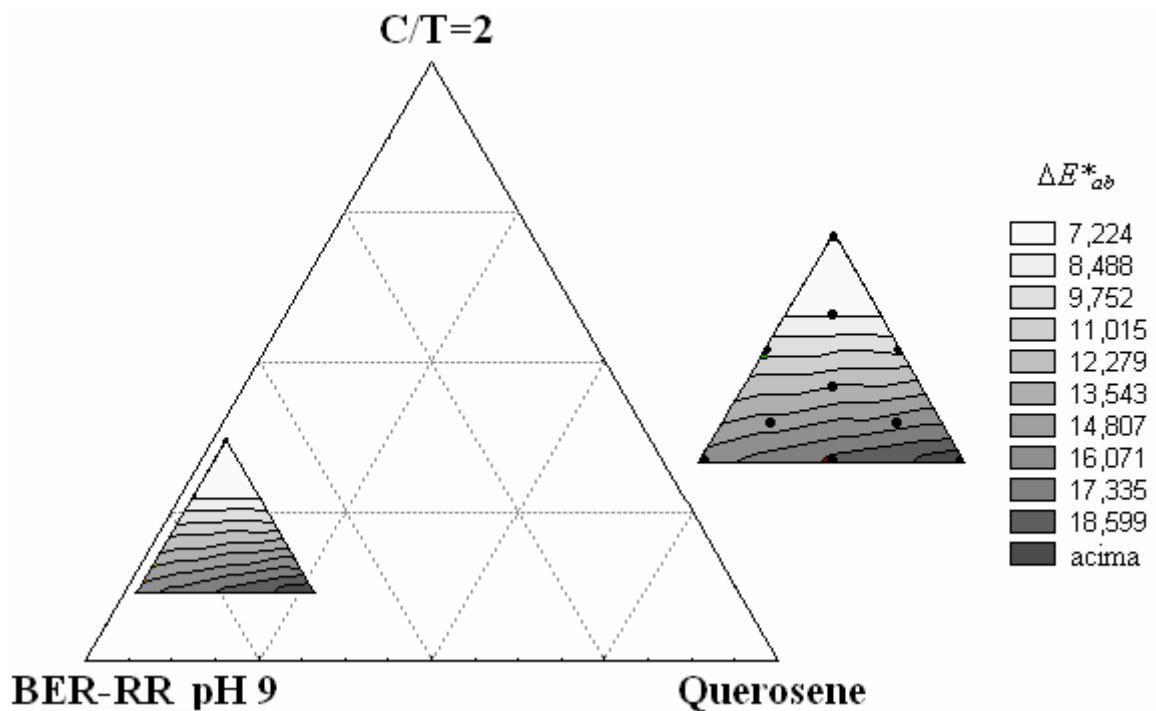


Figura 5.42 - Superfícies de iso-respostas da remoção da cor dentro do domínio estudado no sistema contendo álcool isoamílico, DAC, querosene e BER-RR em pH 9, utilizando o modelo quadrático.



Utilizando-se a curva de calibração do corante Remazol Azul RR (Figura 5.36), pode-se verificar que a concentração de corantes na fase aquosa após a extração variou de 1,09 (ponto 1) a 3,98 (ponto 5). Neste caso, embora a concentração de corantes seja baixa, é possível visualizar uma coloração avermelhada na fase aquosa após a extração.

No processo de extração por microemulsão, o corante é complexado com o tensoativo, não havendo quebra da molécula. Desta forma, os metais quando presentes são eliminados juntamente com o corante, o que explica os altos índices de extração de cobre e baixa concentração de corantes na fase aquosa após a extração.

Em todas as superfícies de iso-respostas observou-se a otimização dos resultados à medida que aumenta o teor de C/T. Observa-se ainda uma leve tendência em relação à fase aquosa, provavelmente devido à solubilidade do corante em água.

## 5.12 Estudo da relação das fases

A relação de fases é um dos principais parâmetros que influenciam na capacidade de extração, e deve ser considerada em um processo contínuo.

Em geral, a eficiência da extração diminui com o aumento da relação de fases, porém, a escolha da melhor relação de fases a ser utilizada deve ser determinada experimentalmente. Para isso, foi preparada uma fase de microemulsão através da composição do ponto 4, utilizando água como fase aquosa. Após a separação das fases, a fase de microemulsão foi separada e utilizada em diferentes proporções em relação ao efluente, previamente ajustado em pH 9. Após a extração, as fases aquosas obtidas foram analisadas quanto a diferença de cor em relação ao efluente inicial. A partir destes resultados, determinaram-se as concentrações de corante nas fases aquosas finais. Os resultados correspondentes à eficiência de extração em função da relação de fases encontram-se na Figura 5.43.

A Figura 5.43 demonstra, como esperado, uma perda na eficiência da extração à medida que aumenta a relação entre as fases. Para uma remoção de cor suficiente para não ser detectada visualmente, a relação  $V_{aq}/V_o = 10$ , pode ser utilizada. Para esta relação, a eficiência de extração (E%) corresponde a 96,47% (bastante próxima à obtida no ponto 4) da rede de Scheffé.

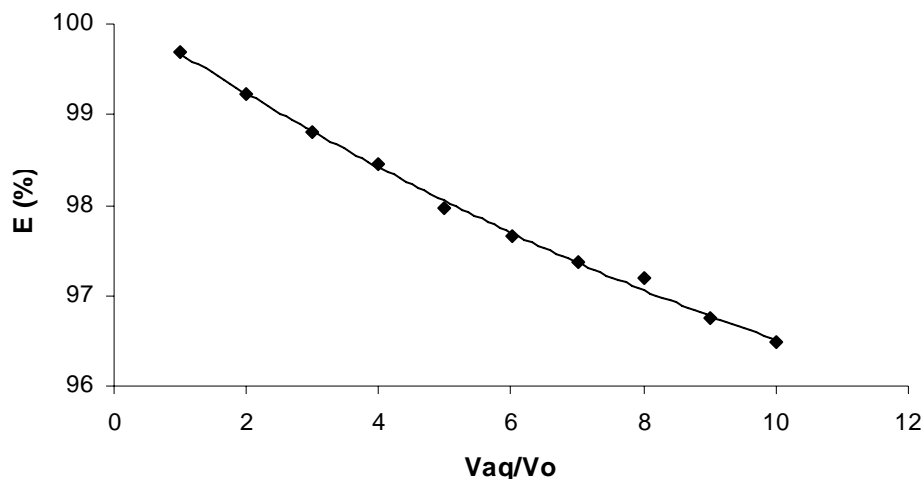


Figura 5.43 – Representação da influência da relação das fases na eficiência da extração.

### 5.13 Capacidade de carga da microemulsão

A capacidade de carga da microemulsão foi testada após a extração. O sistema formado por DAC, álcool isoamílico, querosene e BER em pH 9, foi utilizado nas mesmas proporções usadas no ponto 4. A fase de microemulsão obtida após a extração foi misturada a uma nova amostra de BER em pH 9 e assim sucessivamente. As proporções utilizadas foram as mesmas utilizadas do ponto 4, ou seja, 31,3% de microemulsão para 68,7% de BER. Observou-se que a fase aquosa obtida apresentava boa remoção da cor e o processo foi repetido ainda 13 vezes. Os resultados, com a diferença de cor medida em relação ao efluente original, encontram-se na Tabela 5.12.

De acordo com a Tabela 5.12, observa-se pouca variação nos resultados para as 15 extrações. Entretanto, a viscosidade da fase de microemulsão aumenta continuamente devido ao aumento gradativo da concentração de corantes e, após a 15ª extração, a viscosidade é muito alta, dificultando a continuidade do processo.

Através da curva de calibração de BER (Figura 5.16), pode-se obter a partir do  $\Delta E_{ab}^*$  a concentração final de corantes na fase aquosa, também apresentada na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Remoção da cor e concentração da fase aquosa depois de repetidas extrações com a mesma fase de microemulsão.

Número de extrações	$\Delta E^*_{ab}$	Concentração (ppm)	Eficiência da extração %E
1 <sup>a</sup>	90,52	8,6	96,59
2 <sup>a</sup>	86,11	14,88	94,10
3 <sup>a</sup>	85,81	15,32	93,93
4 <sup>a</sup>	85,62	15,60	93,82
5 <sup>a</sup>	83,94	18,05	92,84
6 <sup>a</sup>	81,40	21,80	91,36
7 <sup>a</sup>	80,54	23,09	90,85
8 <sup>a</sup>	78,63	25,97	89,70
9 <sup>a</sup>	78,52	27,68	89,03
10 <sup>a</sup>	77,51	27,69	89,02
11 <sup>a</sup>	77,48	27,73	89,01
12 <sup>a</sup>	75,88	30,21	88,02
13 <sup>a</sup>	75,65	30,57	87,88
14 <sup>a</sup>	75,52	30,77	87,80
15 <sup>a</sup>	75,39	31,07	87,68

A capacidade de carga da microemulsão com relação aos efluentes BER-HERD, BER-G e BER-RR foi igualmente verificada e os resultados podem ser observados na Figura 5.44. Neste caso, a diferença de cor foi medida em relação à água, utilizando a composição do ponto 4.

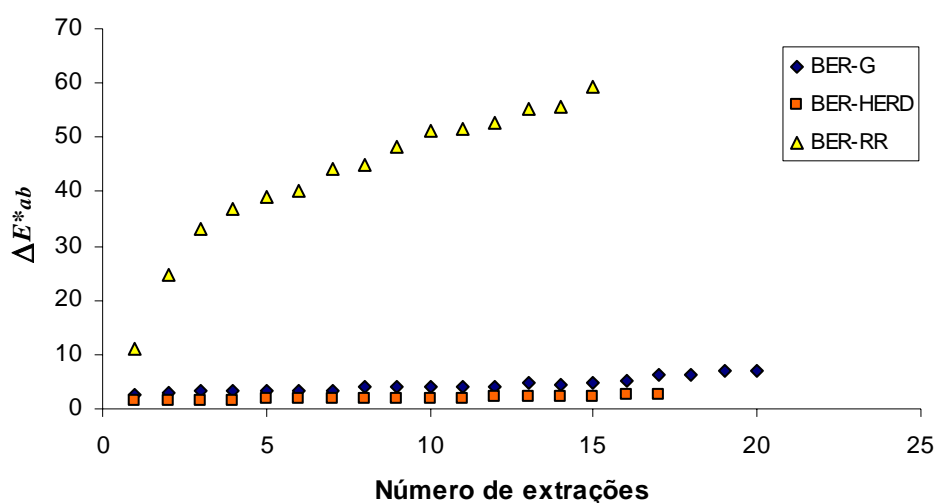


Figura 5.44 – Representação gráfica das extrações consecutivas utilizando a mesma fase de microemulsão nos efluentes BER-G, BER-HERD e BER-RR.

Na Figura 5.44 pode-se observar que a capacidade de carga da microemulsão para o BER-G é superior a dos outros banhos, suportando até 20 extrações consecutivas. A capacidade da microemulsão com o BER-HERD suportou até 17 extrações e com o BER-RR apenas 15. Pode-se observar ainda um comportamento semelhante entre o BER-HERD e BER-G, em que pequenas variações de cor foram obtidas em todas as extrações. Entretanto, a microemulsão em relação ao BER-RR não possui o mesmo poder de extração, provavelmente devido a menor afinidade do corante Remazol azul RR com o tensoativo, cada vez mais sobrecarregado pelas extrações consecutivas.

Após a série de extrações, a concentração de corantes na fase aquosa foi de 1,84 ppm para o BER-G, 1,73 para o BER-HERD e de 15,22 ppm para o BER-RR.

Diante destes resultados decidiu-se então verificar o ponto de saturação da microemulsão. Para isso, foram preparadas várias soluções sintéticas do BER, com concentrações variando de 200 (50.448 ppm) a 1000 vezes (252.240 ppm) a concentração inicial do BER. Prepararam-se as microemulsões com a mesma composição descrita anteriormente (ponto 4), com a fase aquosa em pH 9 e 45 g/L de sal. Após a extração, analisaram-se as fases aquosas obtidas e os resultados se encontram na Tabela 5.13. Nestas análises, a diferença de cor foi medida em relação à água.

Tabela 5.13 – Remoção da cor em soluções sintéticas concentradas de 200 a 1000 vezes a concentração inicial do BER

Concentração	$\Delta E^*_{ab}$
200 vezes (50.448 ppm)	21,17
300 vezes (75.672 ppm)	28,98
400 vezes (100.896 ppm)	77,15
500 vezes (126.120 ppm)	91,64
850 vezes (214.404 ppm)	103,81
1000 vezes (252.240 ppm)	119,08

Embora a diferença de cor entre a fase aquosa obtida após a extração de uma solução até 1000 vezes concentrada seja alta em relação à água, ainda houve extração. A fase aquosa se mostrou nitidamente mais clara que a fase de microemulsão, não ocorrendo ainda a

saturação da microemulsão. Devido à alta concentração de corantes na fase de microemulsão, esta não pôde ser analisada.

Ao utilizar concentrações até 1000 vezes superiores à concentração do BER, não se obteve a mesma viscosidade obtida no estudo da capacidade de carga, demonstrando a interferência dos auxiliares presentes no efluente real.

Verificou-se ainda o ponto de saturação da microemulsão utilizando os corantes Procion azul H-ERD, Remazol azul G e Remazol azul RR, em soluções sintéticas com concentrações semelhantes às utilizadas no estudo anterior. Os resultados encontram-se na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Remoção da cor em soluções sintéticas concentradas de corantes Procion azul H-ERD, Remazol azul G e Remazol azul RR.

Concentração (ppm)	Azul HERD $\Delta E^*_{ab}$	Azul G $\Delta E^*_{ab}$	Azul RR $\Delta E^*_{ab}$
12.612	2,08	3,02	11,82
25.224	5,39	6,55	29,48
50.448	8,28	10,18	38,56
100.896	14,18	18,90	68,99
151.344	20,08	36,55	98,66
201.792	35,6	47,49	-
252.240	63,96	74,76	-

As soluções de Procion azul HERD e Remazol azul G, como no estudo da tricromia, não apresentaram saturação da microemulsão durante as extrações. Porém, a solução de corante Remazol azul RR a partir de 151.344 ppm mostrou-se completamente saturada.

## 5.14 Reextração do corante

Após a extração, duas possibilidades podem ocorrer: a fase de microemulsão pode ser reutilizada em novas extrações conforme demonstrado acima, ou sofrer uma reextração do corante. Na reextração, o corante é extraído da fase de microemulsão, concentrando-se em um pequeno volume de fase aquosa.

Os corantes presentes no BER, por serem hidrolisados, não podem ser reutilizados em novos tingimentos. A finalidade de sua concentração em uma nova fase aquosa visa novas utilizações, como a substituição de pigmentos para cerâmicas, tijolos, etc.

A fase de microemulsão (isenta de corantes) pode retornar ao processo para novas extrações.

Microemulsões contendo tensoativos catiônicos são quebradas mediante a adição de álcalis (Ramos, 1996), que provocam a passagem do soluto (aniônico) para a fase aquosa. Para a quebra da microemulsão utilizada, vários álcalis foram testados, sendo os melhores resultados obtidos com NaOH e KOH 12N. Por ser mais econômico, NaOH foi escolhido. Concentrações até 3N podem também ser utilizadas, porém a cinética da regeneração é muito lenta enquanto que a 12 N ela é quase instantânea. Nesta concentração, a fase de microemulsão se torna límpida e a fase aquosa intensamente colorida.

Testou-se o comportamento na regeneração da microemulsão contendo fase aquosa com altas concentrações de corantes e verificou-se que acima de 2000 ppm a reextração do corante não é completa e a microemulsão se torna levemente colorida.

Verificou-se ainda a reutilização da microemulsão (sem regeneração) após a quebra. Observou-se então que a microemulsão após 3 extrações e reextrações ainda se mantinha incolor ficando levemente colorida a partir de 4 reextrações.

As relações utilizadas entre o volume da fase de microemulsão e o volume de NaOH 12 N é de 1:0,2.

## 5.15 Demanda química de oxigênio (DQO)

A presença de NaCl em concentrações superiores a 2.000 ppm interfere na análise da DQO (APHA, 1995). O BER, com concentração de NaCl de 45.000 ppm (superior inclusive à água do mar corresponde aproximadamente a de 35.000 ppm), não pode ser utilizado diretamente na determinação da DQO. Entretanto, utilizando-se diluições até um nível de salinidade  $\leq 2.000$  ppm foi possível realizar as análises.

Durante as análises verificou-se que a DQO do BER era de 812 mg O<sub>2</sub>/L e, após a extração, a fase aquosa apresentava um aumento de 20 a 25% deste valor, chegando a atingir

1016 mg O<sub>2</sub>/L. Contudo, deve-se considerar que a extração por microemulsão é realizada numa etapa anterior ao tratamento de efluentes, devendo ainda sofrer diluições ao unir-se com as águas de lavagem dos banhos de tingimento, do acabamento, do pré-tratamento e, inclusive, do esgoto sanitário, na estação de tratamento de efluentes.

## 5.16 Conclusão

A utilização de microemulsões na remoção da cor mostrou-se bastante eficiente em todos os estudos realizados. Utilizadas como agente extratante, mesmo sem a otimização dos resultados através da rede de Scheffé, ajuste de pH e velocidade, apresentou resultados com níveis muito inferiores aos exigidos por entidades como a EPA (Reino Unido), mesmo antes de atingir o efluente final.

Vários ensaios foram necessários para a escolha do cotensoativo, sendo os melhores resultados obtidos com o álcool isoamílico. Outros fatores foram igualmente considerados, como a solubilidade em água e a formação de gel, o que desclassificou o n-butanol e o octanol respectivamente.

A formação de gel pelo octanol pode ser solucionada através do controle da velocidade de agitação e da temperatura. Mesmo ocorrendo a formação de gel, este não é estável, desfazendo-se após 2 horas aproximadamente.

Na extração, o ajuste de pH é muito importante e os melhores resultados foram obtidos em pH ácido. Porém um ajuste mínimo até pH 9, em que menor quantidade de ácido é adicionado ao efluente, já garante bons resultados.

Além do pH, a razão C/T também deve ser considerada e melhores resultados são obtidos na razão C/T = 2.

Dentro do diagrama pseudo-ternário, a região rica em água e, portanto, rica em efluente mostrou-se bastante interessante tanto em termos de remoção da cor como em termos econômicos, já que o próprio efluente é o maior componente do sistema. Nesta região foi utilizado um planejamento experimental a fim de verificar a melhor composição de microemulsão e o comportamento nesta região ao variar a composição do sistema. Considerando a eficiência na remoção da cor e aspectos econômicos, a escolha caiu sobre o ponto 4: 7,08% de tensoativo (DAC), 14,16% de cotensoativo (álcool isoamílico), 10,02% de

fase oleosa (querosene) e 68,74% de fase aquosa (BER). Através das superfícies de iso-respostas observou-se a importância do tensoativo na extração do corante, com a otimização dos resultados à medida que aumenta a proporção de C/T.

Utilizando-se o coeficiente de distribuição entre as fases, verificou-se que o ponto 2 (8,33 % de tensoativo, 16,67% de cotensoativo (álcool isoamílico) e 2,53% de fase oleosa (querosene)) apresentou melhor resultado.

No estudo da velocidade ideal de agitação, verificou-se que melhores resultados foram obtidos em rotações mais baixas, sendo 500 rpm a velocidade ideal.

A salinidade, como esperado, possui grande influência na remoção da cor, pois favorece a formação de WII e quanto maior a concentração de sal, maior a remoção da cor.

A temperatura também apresentou um efeito benéfico na remoção da cor e melhores resultados foram obtidos à 80°C, temperatura de descarte do efluente.

O tratamento é sensível à diluição do efluente. Simulando as águas de lavagens descartadas após o tingimento, o efluente foi diluído e em diluições 1:65 (2ª lavagem) já não ocorre extração.

A extração de metais foi determinada em banhos de exaustão contendo corantes complexo-metálicos. Observaram-se ótimos índices de remoção da cor e extração de cobre superior a 99% nos três sistemas testados.

Após a extração, a mesma fase de microemulsão pode ser reutilizada em novas extrações. Os ensaios nos sistemas utilizados mostraram uma capacidade de carga variando de 15 a 20 extrações consecutivas, dependendo do sistema utilizado.

O corante presente na fase de microemulsão, após a extração, pode ser reextraído com a adição de NaOH 12N, que provoca uma nova separação de fases concentrando o corante em um pequeno volume de água. A fase de microemulsão após a separação da fase aquosa contendo o corante pode ser novamente reutilizada.

A extração por microemulsão provoca um aumento da DQO. Contudo, por ser uma etapa anterior ao tratamento de efluentes, onde a fase aquosa será ainda diluída com outros efluentes provenientes dos demais processos, este efeito é minimizado.

Um aspecto importante a ser ressaltado neste tratamento é a remoção da molécula do corante intacta, sem degradação parcial, que poderia provocar a formação de novas substâncias mais tóxicas que o corante original.



---

## **Capítulo 6**

### **Conclusão Geral**

---

## 6. Conclusão geral

O problema da cor em efluentes têxteis tem mobilizado tanto a opinião pública como autoridades e cientistas em todo o mundo. Entre todos os corantes utilizados em processos de tingimento, os corantes reativos são considerados os mais problemáticos e a presença de cor em efluentes está normalmente ligada a eles. Muitas técnicas voltadas para o tratamento destes corantes existem: algumas já aplicadas a níveis industriais e outras ainda em escala laboratorial.

A extração por microemulsão é uma nova tecnologia que vem se somar às demais trazendo aspectos positivos como a remoção instantânea da cor e aplicação diretamente no banho de descarga onde o volume a ser tratado é menor. Dada à rapidez com que a cor é extraída e o efeito benéfico ao tratamento pela temperatura de descarga, o tratamento pode ser aplicado imediatamente após a descarga, sem necessidade de estoques ou de resfriamento do efluente.

A capacidade de carga da microemulsão, suportando até 20 extrações com a mesma fase de microemulsão, dependendo do efluente a ser tratado, é um outro aspecto positivo do tratamento. Além da economia que isto acarreta, torna bastante viável a utilização de extratores em contra-corrente, principalmente para grandes produções e empresas que operam em regime contínuo.

No estudo da composição da microemulsão, a região rica em água e, portanto, rica em efluente mostrou-se bastante interessante tanto em termos de remoção da cor como em termos econômicos, já que o próprio efluente é o maior componente do sistema.

Comparada com a extração líquido-líquido convencional, a extração por microemulsão apresenta a vantagem de requerer menor velocidade de agitação, uma vez que a dispersão de uma fase em outra é espontânea.

A microemulsão utilizada como agente extratante, mesmo sem a otimização dos resultados através da rede de Scheffé, ajuste de pH e velocidade, atingiu níveis de absorvância muito inferiores aos exigidos por entidades como a EPA (Reino Unido). Vale salientar que o tratamento foi aplicado diretamente no banho de exaustão, o que após a chegada à estação de tratamento de efluentes, diluiria ainda mais a coloração (se ainda houvesse) do efluente.

Outro aspecto a ser salientado é a remoção da molécula inteira de corante, sem degradação parcial que poderia levar a formação de compostos mais tóxicos que os corantes originais. Corantes complexo-metálicos são removidos da mesma forma, permanecendo complexados.

Buscou-se neste estudo utilizar o tratamento dentro de condições práticas vivenciadas pela indústria. Para isso utilizou-se um efluente real onde os auxiliares presentes no efluente poderiam interferir na remoção da cor. Apesar disso, o tratamento se mostrou indiferente a qualquer interferência.

---

**REFERÊNCIAS  
BIBLIOGRÁFICAS**

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABÉCASSIS, B.; TESTARD, F.; ZEMB, T.; BERTHON, L.; MADIC, C. Effect of *n*-octanol on the structure at the supramolecular scale of concentrated dimethyldioctylhexylethoxymalonamide extractant solutions. *Langmuir*, v.19, p.6638-6644, 2003.

ABIQUIM. Atividades setoriais: corantes e pigmentos. 2004. Disponível em <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)> Acesso em 28 janeiro 2006.

ABRAHÃO, A. J.; SILVA, G. A. Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. *Química Têxtil*, n.67, p.8-34, junho, 2002.

ADACHI, M.; HARADA, M.; NISHITA, R.; SHIOI, A. Extraction kinetics of small charged molecules in water-in-oil microemulsion/brine. *Journal of Physical Chemistry*, v.99, p.8722-8729, 1995.

ALANY, R. G.; RADES, T.; AGATONOVIC-KUSTRIN, S.; DAVIES, N. M.; TUCKER, I. G. Effects of alcohols and diols on the phase behaviour of quaternary systems. *International Journal of Pharmaceutics*, v.196, p.141-145, 2000.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v.34, n.3, p.927-935, 2000.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, v.69, p.229-238, 2003.

ALINSAFI, A.; KHEMIS, M.; PONS, M. N.; LECLERC, J. P.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOUC, A.; NEJMEDDINED, A. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical Engineering and Processing*, v.44, p.461-470, 2005.

APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 16.ed., Washington: American Public Health Association, 1995.

ARAÚJO M.; CASTRO E. M. M. *Manual de Engenharia Têxtil*. 2. ed. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987. V. 2.

ARRUDA, T. L. *Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação da água subterrânea contendo compostos organoclorados*. 2005. 147f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-a processes. *Dyes and Pigments*, v.47, p.207-218, 2000.

ASPLAND, J. R. What are dyes? What is dyeing? *Textile Chemist and Colorist*, v.12, n.1, p.40–42, 1980.

ASPLAND, J. R. The application of anions to nonionic fibers: cellulosic fibers and their sorption of anions. *Textile Chemist and Colorist*, v.23, n.10, p.14-20, 1991.

ASPLAND, J. R. Practical application of Reactive dyes. *Textile Chemist and Colorist*, v.24, n.6, p.35-40, 1992.

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. *Surfactants systems*. London: Chapman and Hall, 1983.

BALAN, D. S. L.; MONTEIRO, R. T. R.; MUNHOZ, J. S.; RANZANI, M. Potencial da aplicação de fungos brasileiros em biotecnologia: descoloração de corantes e efluentes têxteis. *Química Têxtil*, n.64, p.30-34, setembro, 2001.

BARROS NETO, R. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. 141f. 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.

BASF. Procion Amarelo H-E4R. *Ficha de Segurança de Produtos Químicos*, p.1-6, 1997-a.

BASF. Procion Azul H-ERD. *Ficha de Segurança de Produtos Químicos*, p.1-5, 1997-b.

BASF. Procion Vermelho H-E3B. *Ficha de Segurança de Produtos Químicos*, p.1-6, 1997-c.

BAUGHMAN, G. L. Fate of copper in copper-complexed dyes during biological waste treatment III. *Dyes and Pigments*, v.48, p.179-186, 2001.

BELTRAME, L. T. C. *Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento*. 2000. 161f. 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.

BERBERICH, J.; DEE, K. H.; HAYAUCHI, Y.; PÖRTNER, C. A new method to determine discoloration kinetics of uncoated white tablets occurring during stability testing – an application of instrumental color measurement in the development pharmaceuticals. *International Journal of Pharmaceutics*, v.234, p.55-66, 2002.

BERNS, R. S. *Bilmayer and Saltzman's principles of color technology*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 2000.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. *Química Nova*, v.25, n.3, p.477-482, 2002.

BERTHOD, A. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v.80, 1983. In: OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v.27, n.1, p.131-138, 2004.

BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science & Technology*, v.38, n.18, p.4905-4909, 2004.

BOURRELL, M.; SCHECHTER, R. S. *Microemulsions and related systems*. New York: Marcel Dekker, Inc. 1988, p.207-287.

BONAN, A. A.; KOROISHI, E. T.; SILVA, C. F.; ANDRADE, C. B., SILVA, A. F.; SANTOS, W. L. F. Estudo da adsorção de corantes têxteis. *Química Têxtil*, n. 63, p.46-49, junho, 2001.

BRADBURY, M. J.; COILISHAW, P. S.; MOORHOUSE, S. Seleção de corantes para prevenir a degradação da cor dos tecidos tintos com corantes reativos. *Química têxtil*, n.51, p.56-68, junho, 1999.

BRANDÃO, M. S. B. Substâncias tensoativas. *Biotechnologia Ciência e Desenvolvimento*, v.2, n.8, p.30-34, 1999.

BRÁS, R.; DIAS, J.; REGO, G.; BAPTISTA, N.; GONÇALVES, I. C.; USSMANN, M. H. Degradação de corantes azo por processos biológicos. *Química Têxtil*, n.68, p.5-8, setembro, 2002.

BRIDGEMAN, I. The nature of light and its interaction with matter. In: McDONALD, R. *Colour Physics for Industry*. Bradford: John Willey and Sons, Cap. 1, 1987.

BROWN, D. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.13, p.139, 1987 – in: BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science & Technology*, v.38, n.18, p.4905-4909, 2004.

BROWN, D.; HAMBURGER, B. *Chemosphere*, v.16, n.7, p.1569, 1987 – in: REIFE, A. *Encyclopedia of chemical technology*. 4.ed. New York: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1992, V.8, p.753-783.

BUNTON, C. A.; MINCH, M. J.; HIDALGO, J.; SEPULVEDA, L. *Journal of the American Chemical Society*, v.95, p.3262, 1973 – in: DUTTA, R. K.; BHAT, S. Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.106, p.127-134, 1996.

BUNTON, C. A.; MINCH, M. J. *Journal of Physical Chemistry*, v.87, p.1490, 1974 – in: DUTTA, R. K.; BHAT, S. Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.106, p.127-134, 1996.

BUSTARD, M.; MCMULLAN, G.; McHALE, A. P. Biosorption of textile dyes by biomass derived from *Kluyveromyces marxianus* IMB3. *Bioprocess Engineering*, v.19, p.427-430, 1998.

CAMMAROTA, M. C.; COELHO, M. A. Z. Tratamento Enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil. *Química Têxtil*, n.65, p.40-48, dezembro, 2001.

CARNEIRO, P. A.; BORALLE, N.; STRADIOTTO, N. R.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Decolorization of anthraquinone reactive dye by electrochemical reduction on reticulated glassy carbon electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.15, n.4, p.587-594, 2004.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, v.59, p.431-439, 2005.

CARRIERI, J.; JONES, J. P.; BROADBENT, A. D. In: AATCC International Conference and Exhibition, 1991. *Book of Papers*, Charlotte, p.231 – in: STRICKLAND, A. F.; PERKINS, W. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, v.27, n.5, p.11-15, 1995.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, p.2219-2224, 2001.

CASTRO DANTAS, T. N.; LUCENA NETO, M. H.; DANTAS NETO, A. A. Gallium extraction by microemulsions. *Talanta*, v.56, p. 1089-1097; 2002.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E. L.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. Heavy metals extraction by microemulsion. *Water Research*, v. 37, p.2709-2717, 2003.

CAVALCANTE JR., C. L. *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. 1998. 188f. Tese (Professor titular) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza.

CEGLIE, A.; DAS, K. P.; LINDMAN, B. Microemulsion structure in 4-component systems for different surfactants. *Colloids and Surfaces*, v.27, p.29-40, 1987.

CHALLENGOR, K. C. A. B.; KNAPP, J. S.; ZHANG, Z.; GRAY, N. C. C.; HETHEIDGE, M. J.; EVANS, M. R. Decolorization of an azo dye by unacclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Water Research*, v.34, n.18, p.4410-4418, 2000.

CHINWETKITVANICH, S.; TUNTOOLVEST, M.; PANSWAD, T. Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two-stage UASB system with tapioca as a co-substrate. *Water Research*, v.34, n.8, p.2223-2232, 2000.

CIARDELLI, G.; RANIERI, N. Water recycling in the textile industry: several case studies. In: AWT-98 INTERNATIONAL CONFERENCE, 1998, Milão. *Anais*, Milão: v.2, p.847-854.

Disponível

em:

<[www.tecnotex.it/Tetris/PDF\\_Convegno23\\_03\\_00/WATER%20RECYCLING%20IN%20THE%20TEXTILE%20INDUSTRY.pdf](http://www.tecnotex.it/Tetris/PDF_Convegno23_03_00/WATER%20RECYCLING%20IN%20THE%20TEXTILE%20INDUSTRY.pdf)> Acesso em 4 janeiro 2006.

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Safety in use of organic colorants: health and safety aspects. *Review of Progress in Coloration*, v.14, p.84-89, 1984 – in: O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, p.1009-1018, 1999.



CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

CONCHON, J. A. Indústria têxtil e o meio ambiente. *Química Têxtil*, n.40, p.13-16, setembro, 1995.

COOPER, P. Removing colour from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.109, p.97-100, 1993.

CPRH. Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização para a tipologia têxtil, 2001.

CRESPI, M. Tratamentos de águas residuais do setor têxtil. *Química Têxtil*, n.66, p.12-19, março, 2002.

DECRETO nº 8.468 de 8 de setembro de 1976, Governo do Estado de São Paulo.

DOLBY, P. J. Dyeing with reactive dyes. *Textile Chemist and colorist*. v.12, n.9, p.231–233, 1980.

DUNGAN, S. R.; BAUSH, T.; HATTON, T. A.; PLUCINSKI, P.; NITSCH, W. *I Colloid Interface Science*, v.145, p.33, 1991 – in: WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of Chromatography A*. v.780, p.93-102, 1997.

DUTTA, R. K.; BHAT, S. Interaction of phenazinium dyes and methyl orange with micelles of various charge types. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.106, p.127-134, 1996.

DYSTAR. Remazol Azul Turquesa G. *Folha de Dados de Segurança*, p.1-4, 1995.

DYSTAR. Remazol Azul RR. *Folha de Dados de Segurança*, p.1-4, 1996.

ECKENFELDER, W. W. *Industrial Water Pollution Control*. 2.ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1989, p.211-390.

EPA. Economic Assessment for the proposed listing of the wastewater treatment sludge from the production of triarylmethane (TAM) dyes and pigments, and spent filter aids from azo, anthraquinone, or triarylmethane dyes, pigments and colorants, junho 1999. Disponível em <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/id/dyes/ria.pdf>>. Acesso em 23 agosto 2004.

EPA. Chemical summary for 1-butanol, August, 2004. Disponível em: <[http://www.epa.gov/chemfact/s\\_butano.txt](http://www.epa.gov/chemfact/s_butano.txt)>. Acesso em: 15 fevereiro 2006.

ERSWELL, A.; BROUCKAERT, C. J.; BUCKLEY, C. A. The reuse of reactive dye liquors using charged ultrafiltration membrane technology. *Desalination*, v.70, p.157-167, 1988 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

ETAD. Information notice nº 3 – Reactive dyes: mode of action and safe handling, junho 1991.

FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Research*, v.39, p.1461-1470, 2005.

FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. *Separation and Purification Technology*, v.20, p.129-141, 2000 – in: BLACKBURN, R. S. Natural polysaccharides and their interactions with dye molecules: applications in effluent treatment. *Environmental Science & Technology*, v.38, n.18, p.4905-4909, 2004.

FRIBERG, S. E. *Microemulsions theory and practice*. New York: Academic Press, Inc. 1977. P.133-146.

GÄHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMANN, W. Ozonation – an important technique to comply with new German laws for textile wastewater treatment. *Water, Science and Technology*, v.30, p.255-263, 1994 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

GARCIA, M. E. D.; MEDEL, A. S. Dye-surfactant interactions: a review. *Talanta*, v.33, p.255-264, 1986.

GÄRTNER, R.; MÜLLER, W.; SCHULZ, G.; LEHR, T. Neue sorptionsmaterialien auf basis speziell auf-bereiter polyamidabfälle als adsorptivreiniger für ärbereibwässer. *Melliand Textilberichte*, v.77, p.67-72, 1996.

GATEWOOD, B. M. Evaluation of aftertreatments for reusing reactive dyes. *Textile Chemist and Colorist*, v.28, n.1, p.38-42, 1996.

GEORGIOU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments*, v.52, p.69-78, 2002.

GIBSON, P. J. Os corantes reativos: histórico e princípios básicos. *Química Têxtil*, n.14, p.16-24, abril, 1986.

GOLOB, V.; VINDER, A.; SIMONIC, M. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. *Dyes and Pigments*, v.67, p.93-97, 2005.

GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited – 1. A colorimetric definition using the CIELAB scale. *Food Chemistry*, v.63, n.3, p.409-415, 1998.

GONNET, J. F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited – 2. A colorimetric look at the solutions of cyanin co-pigmented by rutin using the CIELAB scale. *Food Chemistry*, v.66, p.387-394, 1999.

GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; STEPHEN, F. The toxicity of reactive azo dyes after hydrolysis and decolourization. *Journal of Biotechnology*, v.101, p.49-56, 2003.

GRADZIELSKI, M.; MÜLLER, M.; BERGMEIER, M.; HOFFMANN, H.; HOINKIS, E. Structural and macroscopic characterization of a gel phase of densely packed monodisperse, unilamellar vesicles. *Journal of Physical Chemistry B*, v.103, p.1416-1424, 1999.

GREAVES, A. J.; CHURCHLEY, J. H.; HUTCHINGS, M. G.; PHILLIPS, D. A. S.; TAYLOR, J. A. A chemometric approach to understand the bioelimination of anionic, water-soluble dyes by a biomass using empirical and semi-empirical molecular descriptors. *Water Research*, v.35, n.5, p.1225-1239, 2001.

GREGORY, P. Dyes and dye intermediates. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1992. V.8, p.542-602.

GREENE, J. C.; BAUGHMAN, G. L. Effects of 46 dyes on population growth of fresh water green alga *Selenastrum capricornutum*. *Textile Chemist and Colourist*, v.28, p.23-30, 1996 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

GUARANTINI, C. I.; ZANONI V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, n.1, p.71-78, 2000.

GUPTA, G.; TORRES, N. Use of fly ash in reducing toxicity of and heavy metals in wastewater effluent. *Journal of Hazardous Materials*, v.57, p.243-248, 1998.

HÄGER, M.; HOLMBERG, K.; GONSALVES, A. M. R.; SERRA, A. C. Oxidation of azo dyes in oil-in-water microemulsions catalyzed by metalloporphyrins in presence of lipophilic acids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.183-185, p.247-257, 2001.

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

HATTON, T. A. – in: J. F. SCAMEHORN, J. H. HARWELL, (Eds) Surfactant-Based Separation Processes. Dekker, New York, 1989, p.55-90 – in: WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of Chromatography A*. v.780, p.93-102, 1997.

HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. *Nature*, v.152, p.102, 1943. In: OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v.27, n.1, p.131.

HOBBS, S. J. Acquisition and use data for assessment of the environmental impact of colorants. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.105, p.355-362, 1989.

HU, H.; YANG, M.; DANG, J. Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, v.42, p.129-136, 2005.

HUANG, C. R.; LIN, Y. K.; SHU, H. Y. Wastewater decolorization and TOC-reduction by sequential treatment. *American Dyestuff Reporter*, v.83, n.10, p.15-18, 1994 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

HUL, J. P.; RÁCZ, I. G.; REITH, T. The application of membrane technology for reuse of process water and minimization of waste water in a textile washing range. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.113, p.287-294, 1997.

IBILCE-UNESP-CISQ. Segurança química: álcool isoamílico, 2004. Disponível em: <[http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/alcool\\_i.html](http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/alcool_i.html)>. Acesso em: 14 fevereiro 2006.

IMADA, K.; HARADA, N.; YOSHIDA, T. Recent developments in optimizing reactive dyeing of cotton. *Textile chemist and colorist*, v.24, n.9, p.83-87, november, 1992.

IMBERG, A. On phase behaviours in lipid/polymer/solvent/water systems and their application for formation on lipid/polymer composite particles. 2003. 58f. Dissertation (Doctor in Philosophy) – Uppsala Biomedical Centre, Faculty of Pharmacy, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala.

ISO/CIE 10526:1999(E) CIE S 005-1998. CIE standard illuminants for colorimetry. *International Standard*. 2. ed., Genève: International Organization for Standardization, 1999.

ISO/CIE 10527:1991(E). CIE standard colorimetric observers. *International Standard*. Genève: International Organization for Standardization, 1991.

JACOBS, A. SynthLight Handbook. Chapter 1: Fundamentals, março, 2004. Disponível em <http://www.learn.londonmet.ac.uk/packages/synthlight/handbook/doc/chapter1.pdf> Acesso em 01 junho 2005.

JÖNSSON, B.; LINDMAN, B.; HOMBERG, K.; KRONBERG, B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Chichester: John Wiley and sons, 1998 – in: IMBERG, A. On phase behaviours in lipid/polymer/solvent/water systems and their application for formation on lipid/polymer composite particles. 2003. 58f. Dissertation (Doctor in Philosophy) – Uppsala Biomedical Centre, Faculty of Pharmacy, Acta Universitatis Upsaliensis, Uppsala.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.43, p.7683-7696, 2004.

KANG, S. F.; KUO, S. P. Correlation among indicators in regulating colored industrial wastewaters. *Chemosphere*, v.39, n.12, p.1983-1996, 1999.

KAO, C. M.; CHOW, M. S.; FANG, W. L.; LIU, B. W.; HUANG, B. R. Regulating colored textile wastewater by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan. *Chemosphere*, v.44, p.1055-1063, 2001.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes. *Dyes and pigments*, v.51, p.111-125, 2001-a.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Cucurbituril for water treatment. Part I: solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water Research*, v.35, n.14, p.3309-3316, 2001-b.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewater. *Water Research*, v.36, p.4717-4724, 2002.

KEQIANG, C.; PERKINS, W. S.; REED, E. Dyeing of cotton fabric with reactive dyes using ozonated, spent dyebath water. *Textile Chemist and Colorist*, v.24, n.4, 1994.

KERMER, W. D.; RICHTER, I. S. Entfärbung von Färbereiabwasser durch Ionenpaarextraction. *Melliand Textilberichte*, v.76, n.6, p.433-437, 1995.

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-DEGS, Y. S.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, p.1651-1657, 2002.

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-GHOUTI, M. S. Enhanced dye adsorption by microemulsion-modified calcined diatomite ( $\mu$ E-CD). *Adsorption*, v.11, p.547-559, 2005.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.51-57, jul/set, 1999.

KOPRINAVAC, N.; KOLAR, J. J.; BOSANAC, G. MEIXNER, A. J. Studies on wastewater decolorization by precipitation/flocculation process. *Microchemical Journal*, v.46, p.379-384, 1992.

KOYUNCU, I. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*, v.143, p.243-253, 2002.

KNUDSEN, H. H.; WENZEL, H. Environmental friendly method in reactive dyeing of cotton. *Water, Science and Technology*, v.33, n.6, p.17-27, 1996 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

KUMAR, S.; SENGH, H. N. Influence of alkyl chain branching of cosurfactant on the water solubilizing capacity of a water-in oil microemulsions. *Colloids and surfaces*, v.44, p.17-27, 1990.

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.

KURBUS, T.; MARECHAL, A. M. L.; VOCINA, D. B. Comparison of  $H_2O_2/UV$ ,  $H_2O_2/O_3$  and  $H_2O_2/Fe^{2+}$  processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes and Pigments*, v.58, p.245-252, 2003.

LAGUNAS, F. G.; LIS, M. J. Tratamento de efluentes na indústria têxtil algodoeira. *Química Têxtil*, n.50, p.6-15, março, 1998.

LAING, I. G. The impact of effluent regulations on the dyeing industry. *Review of Progress in Coloration*, v.21, p.56-70, 1991 – in: ROZZI, A.; MALPEI, F.; COLLI, S.; UBERTI, M. Distribution of absorbance in the visible spectrum related to molecular size fractions in secondary and tertiary municipal-textile effluent. *Water Science Technology*, v.38, n.4-5, p. 473-480, 1998.

LEITE, R. H. L. *Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões*. 1995. 111f. 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.

LEWIS, D. Coloração 2000. *Química Têxtil*, n.58, p.59-61, março, 2000.

LIN, S. H.; PENG, C. F. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water Research*, v.30, p.587-592, 1996 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

LIONG, S. *A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites*. 2005. 176f. Dissertation (Doctor of Philosophy) – School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta.

LIPPERT, G.; MROTZECK, U.; QUECK, B. New dyestuff concept for trichromatic dyeings by the exhaust process. *Melliand Textilberichte – International Textile Reports*, v.77, n.11, p.E168-E170, 1996.

LOPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. *Química Têxtil*, n.59, p. 66-69, junho, 2000.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M. N. M.; KLUG, M.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.9, n.5, p.435-440, 1998.

LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *Journal of Biotechnology*, v.89, p.163-174, 2001.

LUCENA NETO, M. H. *Extração de gálio utilizando microemulsão*. 1999. 94f. 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.

LUCENA NETO, M. H. *Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração de gálio e alumínio*. 2005. 127f. Tese (Doutorado 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.

LUTTRINGER, J. P. A new generation of reactive dyes for cotton. *Textile chemist and colorist*, v.25, n.5, p.25-29, May, 1993.

MARMAGNE, O.; COSTE, C. Color removal from textile plant effluents. *American Dyestuff reporter*, v.85, n.4, p.15-21, 1996.

MARTELLUCCI, S; CHESTER, A. N. (Edit). *Progress in Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1989, p.41-59.

MARTINELLI, U.A.; BREHMER, M. C. Corantes e resinas em ação combinada. *Textília – Têxteis Interamericanos*, v.13, p.54-60, 1994.

McLAREN, K. Colour space, colour scales and colour difference. In: McDONALD, R. *Colour Physics for Industry*. Bradford: John Willey and Sons, Cap. 4, 1987.

MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Micelles, Vesicles and Microemulsions. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 2*, v.77, p.601-629, 1981.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. *Chemosphere*, v.40, p.369-373, 2000.

MORAIS, L. C.; FREITAS, O. M.; GONÇALVES, E. P.; VASCONCELOS, L. T.; BEÇA, C. G. G. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process. *Water Research*, v. 33, n.4, p. 979-988, 1999.

MORAN, C.; HALL, M. E.; HOWELL, R. Effects of sewage treatment on textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.113, p.272-274, 1997.

MORRISON, R.; BOYDE, R. *Química orgânica*. 6. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.78, p.99-195, 1998.

MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. 1997. 139f. 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.

MOURA, M. C. P. A. *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos*. 2001. 181f. Tese (Doutorado 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.

MOURA, E. F. *Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço carbono*. 2002. 230f. Tese (Doutorado 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.

NASSAU, K. Color. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. New York: John Willey and Sons, 1993. V.6, p.841-876.

NIETO, R. Caracterização Ecotoxicológica de Efluentes Líquidos Industriais - Ferramentas para Ações de Controle da Poluição das Águas. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. *Anais*, Rio de Janeiro: ABES, 2000.v. 1, p. 1-16.

NIGAM, P.; MCMULLAN, G.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R. Decolorization of effluent from textile industry by a microbial consortium. *Biotechnology Letters*, v.18, p.117-120, 1996.

OLES, V.; HELLMANN, W.; LAZAR, D. The costs of effluent treatment in the textile finishing industry. *Melliand Textilberichte*, v.76, p.E182-E184, 1995.

OLIVEIRA, G. A.; SALES, P. T. F.; BRITO, N. N.; MONTEIRO, F. S.; WERNECK, L. E. M.; PINTO, W. S. V.; LOPES, T. A.; BARROS, R. M.; TONSO, S.; PELEGRINI, R. Eletroquímica e meio ambiente – estudos mecânicos e possibilidades de aplicação. III Fórum de Estudos Contábeis 2003. Disponível em: <[www.ceset.unicamp.br/te/Artigos/3fec2405.pdf](http://www.ceset.unicamp.br/te/Artigos/3fec2405.pdf)>. Acesso em 10 de janeiro de 2006.

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v.27, n.1, p.131, 2004.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Color in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, p.1009-1018, 1999.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, B98, p.211–224, 2003.

ÖZEN, A. S.; AVIYENTE, V.; TEZCANLY-GÜYER, G.; INCE, N. H. Experimental and modeling approach to decolorization of azo dyes by ultrasound: degradation of the hidrazone tautomer. *Journal of Physical Chemistry A*, v.109, n.15, p.3506-3516, 2005.

PANDIT, P.; BASU, S. Removal of organic dyes from water by liquid–liquid extraction using reverse micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.245, p.208-214, 2002.

PANDIT, P.; BASU, S. Removal of ionic dyes from water by solvent extraction using reverse micelles. *Environmental Science & Technology*, v.38, p.2435-2442, 2004-a.

PANDIT, P.; BASU, S. Dye and solvent recovery in solvent extraction using reverse micelles for the removal of ionic dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.43, p.7861-7864, 2004-b.

PANSWAD, T.; IAMSAMER, K.; ANOTAI, J. Decolorization of azo-reactive dye by polyphosphate and glycogen-accumulating organisms in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Bioresource Technology*, v.76, p.151-159, 2001.



PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Microemulsions: an overview. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v.18, n.4, p.301-367, 1997.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, v.80, n.8, p.990-1001, 2001.

PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.22, p.83-90, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*, v.38, n.4, p.835-852, 1999.

PERALTA-ZAMORA, P. P.; TRIBURTIUS, E. R. L.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Degradação enzimática de corantes têxteis. *Química Têxtil*, n.68, p.32-38, setembro, 2002.

PERALTA-ZAMORA, P.; PEREIRA, C. M.; TRIBURTIUS, E. R. L.; MORAES, S. G.; ROSA, M. A.; MINUSSI, R. C.; DURÁN, N. Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. *Applied Catalysis*, v.42, p.131-144, 2003.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. Uma primeira abordagem. *Química Têxtil*, n.52, p.22-39, setembro, 1998.

PERKINS, W. The principles of textile dyeing. *American Textiles International*, v.24, n.6, p.86-89, June, 1995

PERKINS, W. S. Research targets textile wastewater. *American Textiles International*, v.25, n.4, p.48-50, 1996.

PRINCE, L. M. *Microemulsion: Theory and Practice*. New York: Academic Press, 1977.

PURKAIT, M. K.; BANERJEE S.; MEWARA, S.; DASGUPTA, S.; DE, S. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant. *Water Research*, v.39, p.3885-3890, 2005.

QU, Y.; BARZI, S. J. Problems in measuring dyebath exhaustion and fixation yields in dyeing cotton with reactive dyes. *Textile Chemist and Colorist*, v.24, n.3, p.13-16, 1992.

RAMOS, A., C., S. Extração de tungstênio usando microemulsões. 1996. 121f. 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.

RAMOS, A. C.; DANTAS NETO, A. A.; CASTRO DANTAS, T. N. Application of an experimental methodology in the optimization of a tungsten concentration process by microemulsion. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.14, p.159-165, 1997.

RAY, S.; MOULIK, S. P. Phase behavior, transport properties and thermodynamics of water/AOT/alkanol microemulsion systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.173, p.28

REARICK, W. A.; FARIAS, L. T.; GOETTSCHE, H. B. G. Water and salt reuse in the dyehouse. *Textile Chemist and Colorist*, v.29, n.4, p.10-19, 1997.

REIFE, A. *Encyclopedia of chemical technology*. 4.ed. New York: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1992, V.8, p.753-783.

RETTMER, R. S.; KRULL, R.; METZEN, P. Procesos biológicos para la degradación de colorantes de aguas residuales. *International Textile Bulletin*, v.4, p.67-72, 1996.

RICHTER, I. S.; KERMER, W. D. Decolorising textile effluents. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.104, n.4, p.182-186, 1992 – in: 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.

RIGG, B. Colorimetry and the CIE system. In: McDONALD, R. *Colour Physics for Industry*. Bradford: John Wiley and Sons, Cap. 3, 1987.

ROBB, I. D. *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

ROSANO, H. L.; CLAUSE, M. C. *Microemulsion Systems*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987. P.259-276.

ROSEN, M. J. (Edit.) *Structure/Performance Relationships in Surfactants*. Washington: American Chemical Society, 1984. P.153-173.

ROSOLEN, L. A.; MONTEIRO, R. T. R.; DELLAMATRICE, P. M.; KAMIDA, H. M. Biodegradação de efluente têxtil e nove corantes técnicos utilizando fungos basidiomicetos. *Química Têxtil*, n.76, p.44-52, 2004.

ROZZI, A.; MALPEI, F.; COLLI, S.; UBERTI, M. Distribution of absorbance in the visible spectrum related to molecular size fractions in secondary and tertiary municipal-textile effluent. *Water Science Technology*, v.38, n.4-5, p. 473-480, 1998.

ROZZI, A.; MALPEI, F.; BONOMO, L.; BIANCHI, R. Textile wastewater reuse in Northern Italy (COMO). *Water Science Technology*, v.39, n.5, p.122-128, 1999 – in: HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.30, p.449-505, 2000.

RUCKENSTEIN, E.; CHI, J. Stability of microemulsions. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.2, n.71, p.1960, 1975. In: FRIBERG, S. E.; BOTHOREL, P. *Microemulsions: Structure and Dynamics*. Boca Raton: CRC Press, Inc., 1988, p.173-196.

SADO, G.; SADO, M.-C. *Les Plans d'Expérience – de l'experimentation à l'assurance qualité*. 2.ed. Paris: Editora Afnor, 1991 – in: MOURA, M. C. P. A. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. 2001. 181f. Tese (Doutorado 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.

SALEM, V. Técnicas inovadoras no tingimento por esgotamento de fibras celulósicas com corantes reativos de FCP. *Química Têxtil*, n.24, p.10-22, abril, 1989.

SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, H.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. *Water Research*, v.32, n.9, p.2721-2727, 1998 – in: HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.30, p.449-505, 2000.

SAUER, T. *Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil*. 2002. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SCHULMAN, J. H.; ROBERTS, T. S. *Transactions of the Faraday Society*, n.42B, p.165, 1976. In: ROBB, I. D. *Microemulsions*. New York: Plenum Press, 1982.

SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L. M. *Journal of Physical Chemistry*, v.63, p.1677, 1959. In: SCHWUGER, M. J.; STICKDORN, K.; SCHOMÄCKER, R. Microemulsions in technical processes. *Chemical Reviews*, v.95, p.849-864, 1995.

SCHWUGER, M. J.; STICKDORN, K.; SCHOMÄCKER, R. Microemulsions in technical processes. *Chemical Reviews*, v.95, p.849-864, 1995.

SENTHILKUMAR, M.; MUTHUKUMAR, M. Studies on the possibility of recycling reactive dye bath effluent after decolouration using ozone. *Dyes and Pigments*, in press, 2006.

SHAHIDZADEH, N.; BONN, D.; CHARIOL, O. A.; MEUNIER, J. Spontaneous emulsification: relation to microemulsion phase behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.147, p.375-380, 1999.

SHEN, Z.; YANG, J.; HU, X.; LEI, Y.; JI, X.; JIA, J.; WANG, W. Dual electrodes oxidation of dye wastewater with gas diffusion cathode. *Environmental Science Technology*, v.39, p.1819-1826, 2005.

SILVA, H. S. Princípios de tratamento de efluentes líquidos. *Química Têxtil*, n.39, p.56-65, junho, 1995.

SIMONCIC, B.; SPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 1. Effect of chemical structure of acid dyes and surfactants on the complex formation. *Dyes and Pigments*, v.36, n.1, p.1-14, 1998.

SIMONCIC, B.; SPAN, J. A study of dye-surfactant interactions. Part 3. Thermodynamics of the association of C.I. Acid Orange 7 and cetylpyridinium chloride in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, v.46, p.1-8, 2000.

SMITH, R. E. Reactive dyes. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1992. V.8, p.809-838.

SOARES, J. L. Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. 1998. 84f. Dissertação. Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

SOUZA, K. V.; TIBURTIUS, E. L.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; CAMARGO, F. A.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de soluções aquosas de corantes reativos utilizando-se processo de co-precipitação seguido de fotocatalise heterogênea. *Química Têxtil*, n.76, p.58-63, setembro, 2004.

STATE OF ISRAEL. Environmental Quality Standards for the Mediterranean Sea in Israel, junho, 2002. Disponível em [http://sviva.gov.il/Enviroment/Static/Binaries/odotHamisrad/environmental\\_std\\_1.pdf](http://sviva.gov.il/Enviroment/Static/Binaries/odotHamisrad/environmental_std_1.pdf) Acesso em 06 junho 2005.

STEYTLER, D. C.; TOWEY, T.F.; ROBINSON, B. H.; ATAY, N. Z. Mechanisms of solute interfacial transfer in Winsor II systems. *Langmuir*, v.17, p.417-426, 2001.

STOKES, R. J.; EVANS, D. F. *Fundamentals of interfacial engineering*. New York: Wiley – VCH Inc., 1997, c.5, p.200-268.

STRICKLAND, A. F.; PERKINS, W. Decolorization of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist*, v.27, n.5, p.11-15, 1995.

SUMATHI, S.; MANJU, B. S. Uptake of textile dyes by *Aspergillus foetidus*. *Enzyme and microbial technology*, v.27, p.347-355, 2000.

SWAMY, J.; RAMSAY, J. A. The evaluation of white rot fungi in the decoloration of textile dyes. *Enzyme and Microbial Technology*, v.24, p.130-137, 1999.

SYNTHETIC DYES, depressed Japan by emerged China. *Chemical Journal*, 17.07.2004. Disponível em <[http://www.chemlocus.com/news/newssub\\_read.htm?menu=D13&Sequence=6915](http://www.chemlocus.com/news/newssub_read.htm?menu=D13&Sequence=6915)>. Acesso em 22 agosto 2004.

TALARPOSHTI, A. M.; DONNELLY, T.; ANDERSON, G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research*, v.35, p.425-432, 2001.

TASCA, J. A comparação visual de cores e a importância do controle das variáveis externas. *Química Têxtil*, n.62, p.74-77, março, 2001.

TATARA, E.; MATERNA, K.; SCHAADT, A.; BART, H. J.; SZYMANOWSKI, J. Cloud point extraction of direct yellow. *Environmental Science & Technology*, v.39. n.1, p.3110-3115, 2005.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. *Wastewater engineering – treatment, disposal and reuse*. New York: Metcalf & Eddy, Inc., McGraw – Hill, 1991.

TEZCANLI-GUYER, G.; INCE, N. H. Degradation and toxicity reduction of textile dyestuff by ultrasound. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 10, p.235-240, 2003.

TWARDOKUS, R. G. *Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil*. 2004. 136f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC.

VAGHELA, S. S.; JETHVA, A. D.; MEHTA, B. B.; DAVE, S. P.; ADIMURTHY, S.; RAMACHANDRAIAH, G. Laboratory studies of electrochemical treatment of industrial azo dye effluent. *Environmental Science & Technology*, v.39, n.8, p.2848-2855, 2005.

VALLDEPERAS, J. M.; CRESPI, M. R.; CEGARRA, J. S. Características contaminantes e possibilidades de reutilização dos banhos residuais dos tingimentos de algodão. *Química Têxtil*, n.43, p.21-34, junho, 1996.

VALLDEPERAS, J. M. Estado atual e evolução previsível da tecnologia de tingimento. *Química Têxtil*, n.54, p.5-14, março, 1999.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

VENKATARAMAN, K.; *The Chemistry of Synthetic Dyes. The Reactive Dyes*. New York: Academic Press, 1974, V.7 – in: GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. *Química Nova*, v.23, n.1, p.71-78, 2000.

VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol black B. *Water Research*, v.32, n.12, p.3646-3650, 1998 in: HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. C. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.30, p.449-505, 2000.

WATARAI, H. Microemulsions in separation sciences. *Journal of Chromatography A*. v.780, p.93-102, 1997.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. *Water Research*, v.27, n.1, p.63-67, 1993.

WILLMOTT, N.; GUTHRIE, J.; NELSON, G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, v.114, p.38-41, 1998.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilization and related emulsification processes. *Transactions of the Faraday Society*, v.44, p.376-398, 1948.

WOERNER, D. L.; FARIAS, L.; HUNTER, W. Utilization of membrane filtration for dyebath reuse and pollution prevention. In: PROCEEDINGS WORKSHOP ON MEMBRANES AND FILTRATION SYSTEMS, February 14-16, Hilton Head, SC, 1996, p.240-151 – in: VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.72, p.289-302, 1998.

WON, S. W.; CHOI, S. B.; CHUNG, B. W.; PARK, D.; PARK, J. M.; YUN, Y. S. Biosorptive decolorization of Reactive Orange 16 using the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.43, p.7865-7869, 2004.

- WONG, Y. C.; SZETO, Y. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan. *Langmuir*, v.19, p.7888-7894, 2003.
- WU, F.C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials*, B73, p.63-75, 2000.
- WU, Y.; BAUGHMAN, G. L. Effect of EDTA on total dissolved copper concentration in textile effluents. *Dyes and Pigments*, v.50, p.177-183, 2001.
- YANG, Y.; HARYSLAK, C. A. Reuse of Reactive dyebaths – dyeing nylon 6.6, nylon 6, and wool with hydrolyzed reactive dyes. *Textile Chemist and Colorist*, v.29, p.38-46, 1997.
- YEH, R. Y. L.; THOMAS, A. Color difference measurement and color removal from dye wastewaters using different adsorbents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.63, p.55-59, 1995.
- YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; LI, Y.; QIU, M. Q. Effect of dye structure in interaction between organic flocculant PAN-DCD and dye. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.41, n.6, p.1589-1596, 2002.
- YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; WANG, Z. H.; QIU, M. Q. Adsorption of water-soluble dyes onto resin NKZ. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.42, p.6898-6903, 2003.
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v.29, n.174, p.61-64, agosto, 2001.
- ZOLLINGER, H. R. Princípios básicos de colorimetria. *Química Têxtil*. n.43, p.36-71, junho, 1996.

---

# **ANEXOS**

---

# ANEXO 1

## O método CIELAB

Cor é o resultado da modificação física da luz por um objeto, detectada pelo olho humano e interpretada no cérebro. Desta forma, trata-se de um fenômeno subjetivo que depende da fonte de luz utilizada, do objeto e do observador ou sistema visual. Portanto, para quantificar a cor é necessário descrever numericamente luz, objeto e observador e então quantificá-la através de modelos matemáticos.

Quase toda medida de cor moderna é baseada em um sistema empírico de especificação de cor denominado “sistema CIE”, proveniente do título em francês “Comission Internationale de l’Èclairage” – ou Comissão Internacional de Iluminação, estabelecido em 1931, e modificado ao longo dos anos. Através do sistema CIE, quantifica-se LUZ, OBJETO e OBSERVADOR, padroniza-se a fonte luminosa e o observador (sensibilidade do olho humano) e assim a sensação subjetiva (cor) é transformada em dados objetivos expressos em números.

### A.1. Luz

Existem muitos tipos de radiação, com comprimentos de onda variando de  $10^{-14}$  m (raios cósmicos) até muitos metros de comprimento (ondas de rádio) (Bridgeman, 1987). A radiação visível ocupa um pequeno intervalo destes comprimentos de onda – aproximadamente de 380 a 780 nm (ver figura A.1) (Berns, 2000). A tonalidade que reconhecemos como violeta se encontra entre 380-450 nm, azul entre 450-490 nm, verde entre 490-560 nm, amarelo entre 560-590 nm, laranja entre 590-630 nm, e vermelho entre 630-780 nm. (Jacobs, 2004).

A luz de qualquer fonte pode ser descrita em termos de sua força ou energia relativa (quantidade de luz) emitida a cada comprimento de onda. Plotando-se esta energia como função do comprimento de onda, obtém-se a curva de distribuição da energia espectral



(Zollinger, 1996; Berns, 2000). Por convenção, a energia espectral de uma fonte é definida em relação à sua energia a 560 nm. (Berns, 2000).

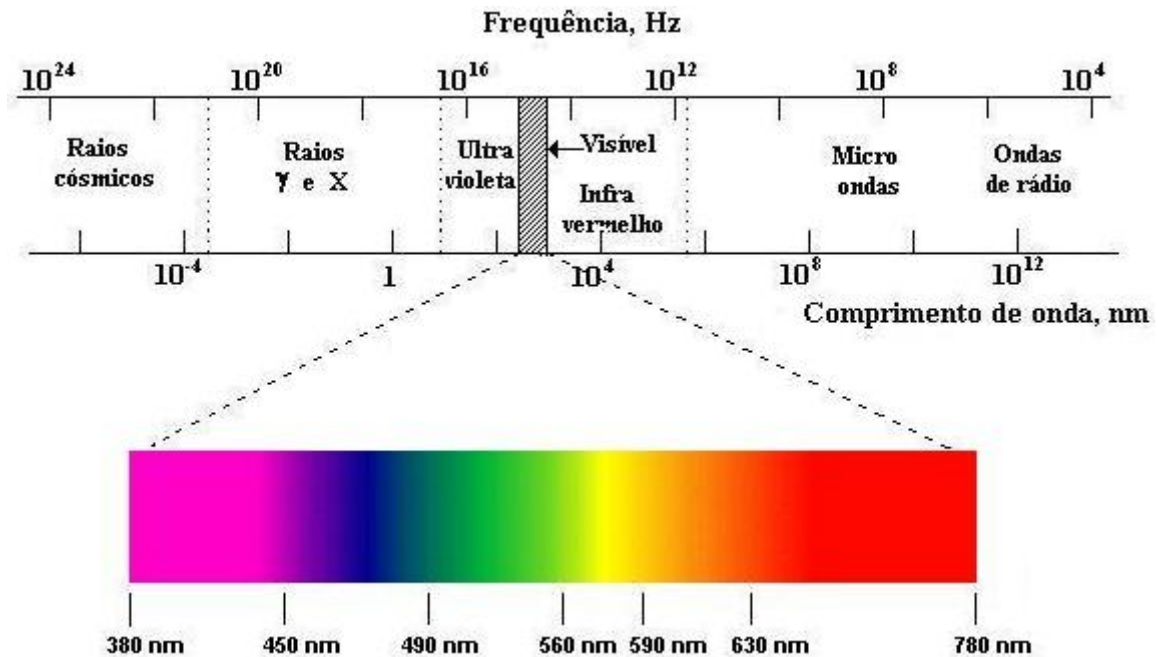


Figura A.1 – O espectro visível e sua relação com outros tipos de espectros eletromagnéticos.

Um dos grupos mais importantes de fonte de luz é denominado “corpo negro” ou radiador Planckian, que consiste em uma cavidade em um corpo, negro quando frio, que ao ser aquecido modifica sua coloração, não devido a alguma propriedade do material, mas apenas à temperatura recebida. A temperatura do corpo negro é chamada temperatura da cor e é dada em graus K (Berns, 2000).

Muitas fontes de luz de corpos não negros podem ser descritas pela temperatura de cor do corpo negro que mais se assemelha visualmente, que são as temperaturas de cor correlacionadas (Berns, 2000). Uma lâmpada de tungstênio de 100 W apresenta a mesma distribuição da energia espectral obtida por um corpo negro aquecido a 2856 K; lâmpadas fluorescentes brancas assemelham-se à obtida a 4150 K e uma simulação da média da luz do dia é obtida a 6500 K (Tasca, 2001; Berns, 2000).

De acordo com a CIE, *fonte de luz* é uma luz física real, e sua distribuição de energia espectral pode ser determinada experimentalmente. Quando esta determinação é feita e especificada, a fonte se torna uma *fonte padrão*. Um *iluminante* é uma luz definida como uma distribuição da energia espectral relativa baseada em um corpo negro radiador ou

representações estatísticas de medida de luz, podendo ou não ser fisicamente realizável como fonte. Normalmente, fontes padrões são definidas apenas para iluminantes A e C. O iluminante A representa uma lâmpada doméstica incandescente, de filamento de tungstênio, que corresponde à distribuição de energia espectral a 2856 K, representada na Figura A.2. O iluminante C é obtido através da filtragem do iluminante A por um conjunto de filtros líquidos, simulando a luz de um dia nublado. Sua distribuição da energia espectral está representada na Figura A.2.

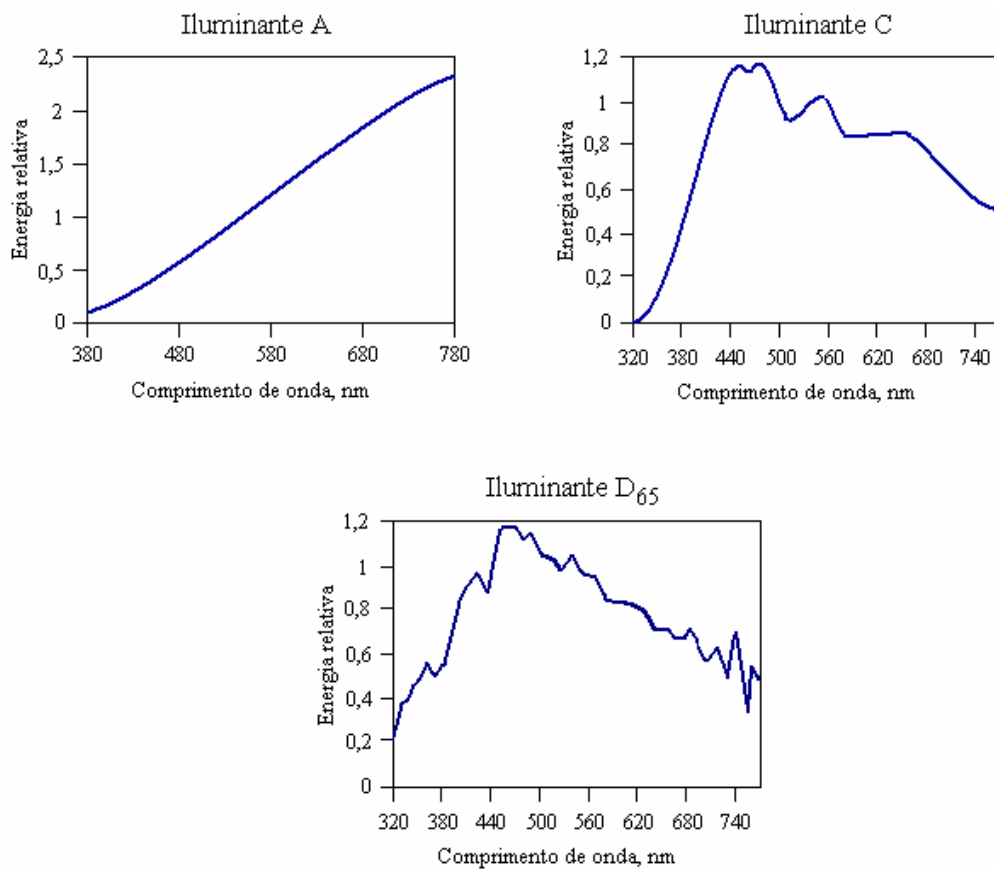


Figura A.2 – Distribuição da energia espectral dos iluminantes A, C e D<sub>65</sub>  
*Fonte: Berns, 2000.*

Uma série especial de iluminantes (D), definidas sem uma fonte padrão, foram elaboradas de modo a permitir que a distribuição da força espectral da luz seja calculada para um largo intervalo de temperaturas de cor correlacionadas. Entre estes iluminantes, destaca-se o iluminante D<sub>65</sub>, adotado pelas indústrias de tintas, plásticos e têxteis.

O iluminante D<sub>65</sub> representa a média da luz do dia, com temperatura de cor correlacionada de 6500 K (Figura A.2). Esta média considera as variações da região espectral

do ultravioleta, em função da estação, hora do dia, e localização geográfica. Contudo, não existe nenhuma fonte padrão recomendada pela CIE para este iluminante (ISO 10526:1999 (E)).

De acordo com a norma ISO 10526:1999(E), que trata dos “Iluminantes padrão CIE para colorimetria”, apenas os iluminantes A e D<sub>65</sub> são recomendados.

## A.2. Objeto

A luz ao atingir um objeto, pode ser transmitida, absorvida, refletida, difundida ou ainda a combinação de alguns destes fenômenos, dependendo das características da luz e do objeto.

A luz é **transmitida** quando pode atravessar um objeto sem mudanças, o qual é chamado de transparente. Se o material é incolor, toda a luz é transmitida, exceto uma pequena quantidade que é refletida das duas superfícies do objeto.

Esta reflexão e a difusão da luz ocorrem onde quer que exista uma variação no índice de refração, que mede quanto a velocidade da luz é reduzida no material, em relação à sua velocidade no ar. E a não ser que a incidência da luz seja normal (perpendicular), a direção da luz é modificada.

A luz é **absorvida** quando os elétrons de um objeto são excitados pelos fótons absorvidos e suas energias podem aparecer como calor ou fluorescência, uma luz adicional emitida a baixa energia (ou maiores comprimentos de onda). Se apenas uma determinada quantidade de luz for absorvida pelo objeto, ele se mostrará colorido, podendo a outra parte ser transmitida ou refletida. Esta é a propriedade característica de corantes e pigmentos – a de absorver (subtrair) preferencialmente alguma fração da luz incidente de diferentes comprimentos de onda e, assim (desde que a luz incidente seja essencialmente branca), o objeto se mostra com a cor complementar à absorvida.

A Tabela A.1 apresenta os intervalos de comprimentos de onda das cores transmitidas e suas cores complementares. No caso de cores refletidas, a mesma tabela é válida, porém as cores observadas serão as da coluna “cores complementares” e as cores complementares serão as que se encontram na coluna “cores transmitidas”.

A luz pode ser *difundida* quando interage com a matéria. Neste caso, a luz é absorvida e re-emitada no mesmo comprimento de onda, em direções diferentes. A quantidade da luz difundida depende da diferença do índice de refração de dois materiais e do tamanho das partículas.

Tabela A.1 – Cores complementares.

Comprimento de onda (nm)	Cores (transmitidas)	Cores complementares
400 – 435	Violeta	Verde-amarelado
435 – 480	Azul	Amarelo
480 – 490	Azul-esverdeado	Laranja
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
500 – 560	Verde	Púrpura
560 – 580	Verde-amarelado	Violeta
580 – 595	Amarelo	Azul
595 – 610	Laranja	Azul-esverdeado
610 - 750	Vermelho	Verde azulado

*Fonte: Vogel, 1991*

Do ponto de vista da quantificação da cor, o efeito de um objeto na luz pode ser descrito por sua curva espectral de transmitância ou reflectância. Estas curvas mostram a fração da luz refletida pelo material ou transmitida através deste a cada comprimento de onda (comparada com a refletida de um padrão de reflexão branco). Estas curvas descrevem o objeto da mesma forma que a distribuição da energia espectral descreve a fonte de luz.

### A.3. Observador

A percepção da cor envolve um observador humano. Os raios luminosos ao atravessarem o cristalino atingem a retina, onde receptores de luz absorvem uma porção da luz incidente gerando um sinal que será interpretado pelo cérebro. A qualidade da imagem na retina depende da absorção, difusão e propriedades de foco da córnea, lentes e fluidos do globo ocular (Berns, 2000).

Existem duas classes de receptores ou células: cones e bastonetes. Os bastonetes são os responsáveis pela cor observada em ambientes escuros, com intensidade de luz muito baixa. Todos os bastonetes têm a mesma sensibilidade espectral e por esta razão é possível observar os objetos com graus de cinza, sem distinguir cores. À medida que a luz aumenta, os bastonetes cessam de enviar sinais ao cérebro e então os cones passam a funcionar.

Os cones possuem baixa sensibilidade à luz incidente e são os responsáveis pela visão da cor. A sensação de cor que possuímos resulta de termos 3 tipos de cones que respondem diferentemente à luz de comprimentos de onda curto (azul), médio (verde) e longo (vermelho). A Figura A.3 apresenta a representação gráfica destas 3 sensibilidades espectrais dos cones denominadas de S, M e L de comprimentos de onda curto, médio e longo, respectivamente.



Figura A.3 – Sensibilidade espectral relativa dos cones S, M e L.

Como pode ser observado nesta figura, as sensibilidades espectrais se sobrepõem grandemente, principalmente as de médio e longo comprimento de onda, o que permite a otimização da distinção de cores de modo a discriminar inúmeras tonalidades.

Os compostos químicos que formam os receptores de cor variam grandemente na população. Cada pessoa tem diferentes lentes de absorção e propriedades de difusão e assim, a visão da cor mesmo entre observadores de visão normal varia significativamente. Houve então a necessidade de se criar um observador padrão.

Segundo Berns (2000), dois experimentos realizados por Guild em 1931 e Wright em 1928 e 1929, mediram as funções de um pequeno número de pessoas consideradas com visão normal da cor (Guild - 7 e Wright - 10 observadores). Em ambos experimentos foram usadas as mesmas condições de visão: um campo bipartido sob um ângulo de visão de 2° envolto pela escuridão. Em 1931 a CIE considerou válidos estes experimentos, sendo que a média dos

resultados obtidos permitiria excelente repetibilidade na construção de colorímetros visuais. Para a transformação em um sistema computacional alguns ajustes descritos em Berns (2000) e Rigg (1987) foram necessários. O sistema transformado é denominado de  $X, Y, Z$  com as funções de comparação de cor  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  (Fig. A.4). Este sistema passou a ser o *observador padrão CIE 1931* ou *observador 2°* e assumiu-se representar as propriedades da visão da cor obtida através da média da população com visão normal de cor (ISO/CIE 10527:1991(E)).

Como os experimentos de 1931 utilizaram um ângulo de visão de 2°, cobriam apenas a região central do olho (ou fóvea), a qual não possui bastonetes, e a luz utilizada para a colorimetria visual era relativamente escura, de forma que os resultados obtidos não poderiam ser aplicados para um campo de visão maior. Assim, novos experimentos foram realizados por Stiles e Burch (com 49 observadores) e Speranskaya (27 observadores) em 1959, utilizando um campo de visão de 10° e altos níveis de iluminação, desprezando os efeitos dos bastonetes. Obteve-se então o *observador padrão suplementar CIE 1964* ou *observador 10°* e suas funções de comparação de cores, representadas na Figura A.4, são descritas como  $\bar{x}_{10}(\lambda)$ ,  $\bar{y}_{10}(\lambda)$  e  $\bar{z}_{10}(\lambda)$  com valores tristímulus  $X_{10}, Y_{10}$  e  $Z_{10}$  (Berns, 2000).

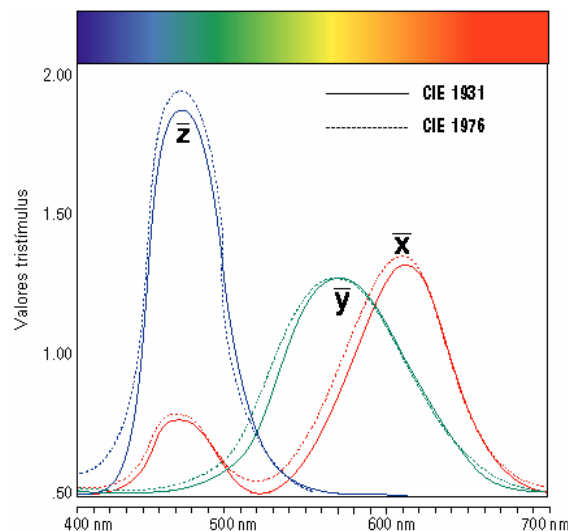


Figura A.4 – Funções de comparação de cor  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  e  $\bar{z}(\lambda)$  de acordo com o observador padrão CIE 1931 (linha preenchida) e  $\bar{x}_{10}(\lambda)$ ,  $\bar{y}_{10}(\lambda)$  e  $\bar{z}_{10}(\lambda)$  do observador padrão CIE 1964 (linha pontilhada)

## A.4. Cálculo dos valores tristímulus dos materiais

A base da colorimetria CIE é formada pelos valores tristímulus  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Estes valores combinam os efeitos de luz, objeto e observador em um modelo numérico da percepção da cor.

Os valores tristímulus  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  de uma cor são obtidos através da multiplicação da energia espectral relativa de um iluminante padrão CIE, pelos dados espectrais de um objeto (reflectância ou transmitância) e pelas funções de comparação de cor de um observador padrão. Os produtos obtidos para todos os comprimentos de onda do espectro visível são somados (para obter a área sob a curva) e os resultados são os valores tristímulus, representados graficamente na Figura A.5.

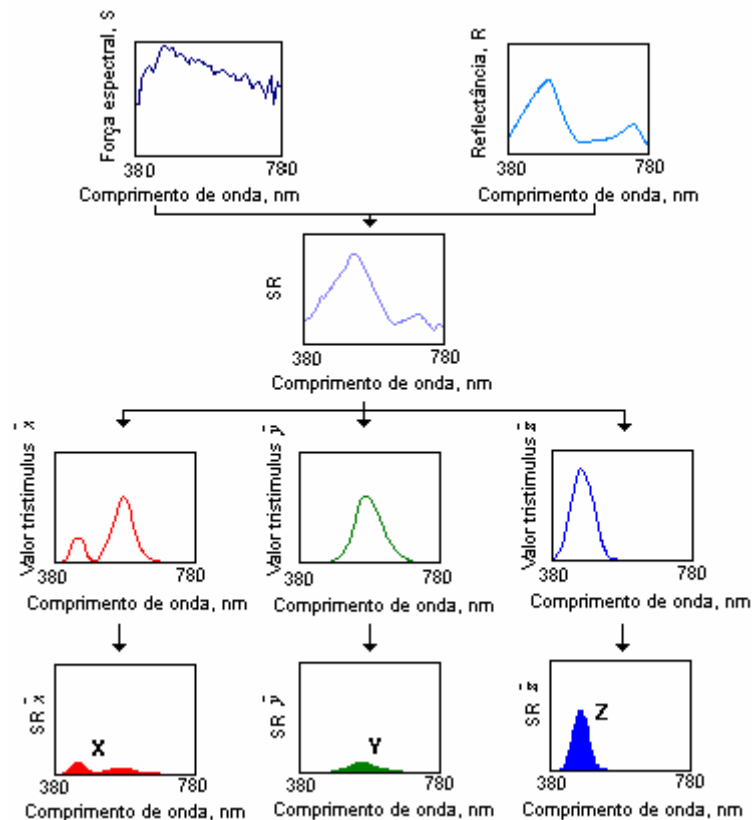


Figura A.5 – Curvas espectrais utilizadas na obtenção dos valores tristímulus de um material.

Matematicamente, os valores tristímulus são obtidos através das equações A.1, A.2 e A.3:

$$X = k \sum_{\lambda} S_{\lambda} R_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} \Delta\lambda \quad (\text{A.1})$$

$$Y = k \sum_{\lambda} S_{\lambda} R_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda \quad (\text{A.2})$$

$$Z = k \sum_{\lambda} S_{\lambda} R_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} \Delta\lambda \quad (\text{A.3})$$

Sendo:

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} \Delta\lambda} \quad (\text{A.4})$$

onde:  $S_{\lambda}$  = energia espectral relativa do iluminante;

$R$  = fator de reflectância (ou transmitância);

$\bar{x}_{\lambda}, \bar{y}_{\lambda}, \bar{z}_{\lambda}$  = funções de combinações de cores do observador padrão;

$k$  = constante de normalização;

$\sum_{\lambda}$  = somatório dos comprimentos de onda;

$\Delta\lambda$  = intervalo de medição dos comprimentos de onda.

Os valores tristímulus não correspondem diretamente a vermelho, verde e azul; são apenas aproximações. A curva do valor tristímulus é igual à curva que indica a resposta do olho humano à energia total de uma fonte de luz, e por isso é denominado fator de luminância. Este fator está relacionado à claridade ou luminosidade de um material. Por convenção, um objeto reflector perfeito (não fluorescente) ou uma amostra completamente incolor que reflitam ou transmitam 100% em todos os comprimentos de onda, apresentariam  $Y = 100$  (valor máximo). Contudo, não existem valores máximos para  $X$  e  $Z$ . Estes valores para casos ideais são determinados pela energia espectral do iluminante usado e pela característica espectral do observador padrão selecionado.

## A.5. Coordenadas de cromaticidade

Os valores tristímulus, como três coordenadas, teriam uma representação espacial tridimensional, em que cada eixo representaria um valor tristímulus. Para facilitar a visualização da cor, criou-se um mapa bidimensional denominado diagrama de cromaticidade em que as magnitudes dos valores tristímulus são transformadas em razão dos valores tristímulus, denominadas coordenadas de cromaticidade. Estas coordenadas são obtidas através da razão entre o valor tristímulus e a soma dos valores tristímulus de acordo com as equações A.5, A.6, A.7 e A.8.



$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{A.5})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{A.6})$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (\text{A.7})$$

Onde:  $x + y + z = 1$  (A.8)

Como a soma das coordenadas de cromaticidade é 1, pode-se usar apenas duas das três coordenadas necessárias para descrever a cor, usualmente  $x$  e  $y$ . Um dos valores tristímulus, normalmente  $Y$  (a 3ª dimensão, partindo do ponto do iluminante), também deve ser especificado. O diagrama tem a forma de “ferradura de cavalo”, em que a linha que conecta os pontos representa as cromaticidades das cores do espectro (Figura A.6).

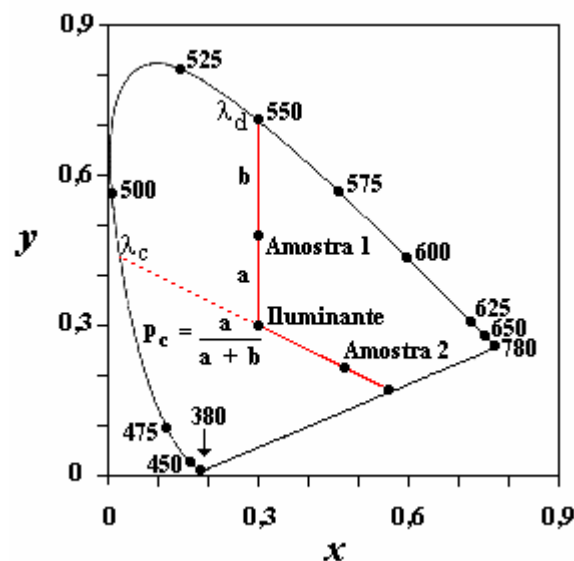


Figura A.6 – Diagrama de cromaticidade com as representações das coordenadas de Helmholtz (comprimento de onda dominante,  $\lambda_d$ , comprimento de onda complementar,  $\lambda_c$ , e pureza de excitação,  $p_c$ )

Através deste diagrama, utilizando as coordenadas de Helmholtz: comprimento de onda dominante ( $\lambda_d$ ) e pureza de excitação ( $p_c$ ) pode-se obter uma correlação com o aspecto visual da cor: tonalidade e saturação, respectivamente (Berns, 2000). O comprimento de onda dominante é o comprimento de onda do espectro da cor cuja cromaticidade está no

alongamento da linha que passa pela amostra a partir do iluminante. Pureza de excitação é a distância entre o iluminante e a amostra, dividida pela distância total entre o iluminante e a linha espectral. Caso a amostra se encontre entre o iluminante e o limite púrpura (linha inferior da “ferradura”), prolonga-se esta linha no sentido oposto e o comprimento de onda obtido será o comprimento de onda dominante complementar ( $\lambda_c$ ).

Uma representação simplificada das diferentes tonalidades encontradas num diagrama de cromaticidade está apresentada na Figura A.7. É importante considerar que nesta figura, a 3ª dimensão não está representada (comparar com Figura A.8) e, assim, cores como o preto, marrom e cinza não estão demonstradas. Além disso, a localização do iluminante irá variar dependendo do iluminante a ser usado.

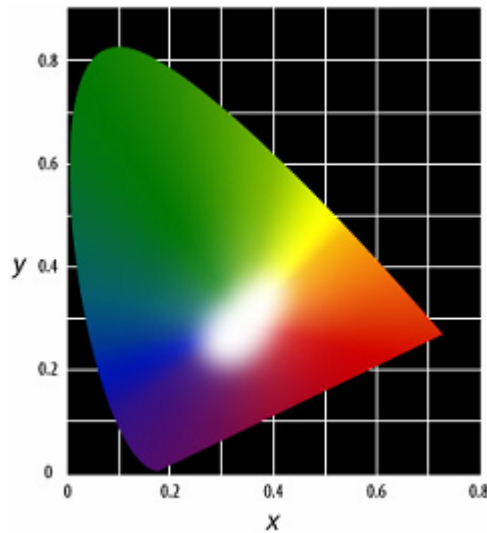


Figura A.7 – Diagrama de cromaticidade com a representação simplificada das cores do espectro.

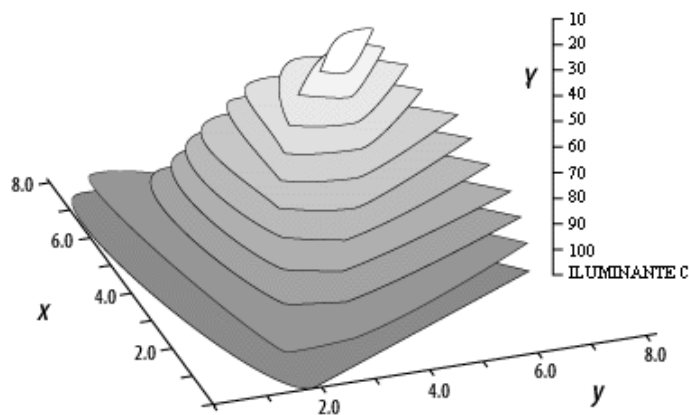


Figura A.8 – Representação do diagrama de cromaticidade em 3ª dimensão (eixo Y) do iluminante C.

O sistema tristímulus CIE apresenta alguns problemas. Como pode ser observado na Figura A.7, o sistema tristímulus CIE não possui uma representação proporcional da percepção visual. Outro fator importante é a localização da cor preta que, teoricamente, e segundo a percepção de espaço, deveria estar localizada em um único ponto na base dos eixos acromáticos. Mas, de acordo com o espaço CIE  $x$ ,  $y$  e  $Y$ , a localização do preto não é bem definida, pois corresponderia a todos os valores tristímulus  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  iguais a zero, e por definição matemática de  $x$  e  $y$ , o preto estaria localizado em qualquer ponto do diagrama. É importante ainda observar que este sistema é capaz apenas de determinar se duas cores são iguais (têm os mesmos valores tristímulus sob o mesmo iluminante), e não sua aparência ou o quanto difere entre si.

Assim, outros sistemas foram criados, entre eles o espaço CIE 1976  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  ou simplesmente CIELAB.

## A.6. Espaço de cor CIELAB

O espaço de cor CIELAB é uma transformação não linear do espaço CIE  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (Nassau, 1993), a fim de obter um espaço simétrico tridimensional, conforme Figura A.9. Neste espaço, o  $L^*$  (luminância) pode variar de 0 (preto) a 100 (branco), passando pelo cinza; o eixo  $a^*$  assume valores negativos (verde) ao positivo (vermelho) e o eixo  $b^*$  varia de valores negativos (azul) a valores positivos (amarelo). Os eixos  $a^*$  e  $b^*$  interceptam-se num ângulo reto em suas origens (0,0), num ponto acromático. Planos  $a^*b^*$  podem ocorrer em qualquer nível de  $L^*$ , variando a claridade (luminância) das cores.

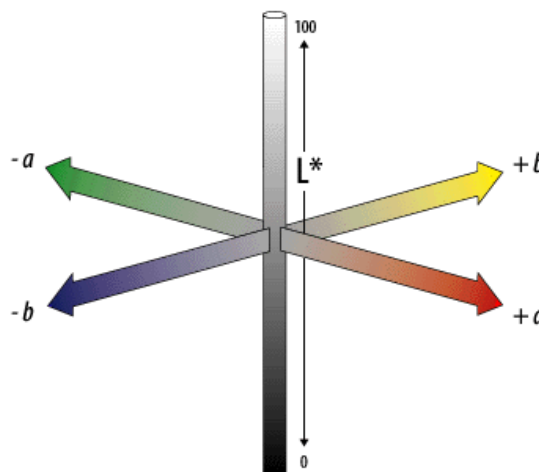


Figura A.9 – Espaço de cor CIELAB.

As cores nos planos  $a^*b^*$  podem também ser descritas em termos de croma ( $C_{ab}^*$ ), que é a distância direta entre as coordenadas da cor e do ponto acromático da origem (0,0), e seus ângulos de tonalidades, ( $h_{ab}$ ), que é medido em graus numa escala de 0 – 360° em sentido anti-horário a partir do eixo  $a^*$  (vermelho). Este ângulo também pode ser convertido em distância – tonalidade métrica ( $H_{ab}^*$ ) (ver Figura A.10).

As equações utilizadas para obter o espaço de cor CIELAB são (Berns,2000):

$$L^* = 116 \left( \frac{Y}{Y_n} \right)^{1/3} - 16 \quad (\text{A.9})$$

$$a^* = 500 \left[ f \left( \frac{X}{X_n} \right) - f \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \right] \quad (\text{A.10})$$

$$b^* = 200 \left[ f \left( \frac{Y}{Y_n} \right) - f \left( \frac{Z}{Z_n} \right) \right] \quad (\text{A.11})$$

em que  $X_n$ ,  $Y_n$  e  $Z_n$  são valores tristímulos da referência branco (que são os mesmos do iluminante), apresentados na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Valores tristímulos do iluminante

Iluminante	Observador	$X_n$	$Y_n$	$Z_n$
A	2°	109,9	100,0	35,6
	10°	111,1	100,0	35,2
C	2°	98,1	100,0	118,2
	10°	97,3	100,0	116,1
D <sub>65</sub>	2°	94,0	100,0	108,9
	10°	94,8	100,0	107,3

Fonte: McLaren, 1987.

As equações de  $a^*$  e  $b^*$  podem assumir diferentes formas de acordo com o valor da razão  $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$  e  $Z/Z_n$ :

$$f(X/X_n) = (X/X_n)^{1/3} \quad \text{para } X/X_n > 0,008856$$

$$f(X/X_n) = 7,787(X/X_n) + 16/116 \quad \text{para } X/X_n \leq 0,008856$$

$$f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{1/3} \quad \text{para } Y/Y_n > 0,008856$$

$$f(Y/Y_n) = 7,787(Y/Y_n) + 16/116 \quad \text{para } Y/Y_n \leq 0,008856$$

$$f(Z/Z_n) = (Z/Z_n)^{1/3} \quad \text{para } Z/Z_n > 0,008856$$

$$f(Z/Z_n) = 7,787(Z/Z_n) + 16/116 \quad \text{para } Z/Z_n \leq 0,008856$$

Para valores de  $Y/Y_n \leq 0,008856$ ,  $L^*$  é dado por:

$$L^* = 903,3 \left( \frac{Y}{Y_n} \right) \quad (\text{A.12})$$

Para cores definidas por  $L^*$ ,  $C_{ab}^*$  e  $h_{ab}$ , tem-se:

$$C_{ab}^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{A.13})$$

$$h_{ab} = \arctan (b^* / a^*) \quad (\text{A.14})$$

ou:  $a^* = C_{ab}^* \cos (h_{ab}) \quad (\text{A.15})$

$$b^* = C_{ab}^* \text{sen} (h_{ab}) \quad (\text{A.16})$$

## A.7. Diferença de cor

Como o CIELAB é um sistema de coordenadas retangulares com eixos de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , pode-se descrever as diferenças na luminância ( $\Delta L^*$ ), medidas de vermelho-verde ( $\Delta a^*$ ) e medidas de amarelo-azul ( $\Delta b^*$ ) entre um padrão e uma amostra que se deseja analisar. Esta diferença pode ser quantificada plotando-se as coordenadas do padrão e da amostra no espaço. A distância entre as duas coordenadas é a medida da diferença total da cor,  $\Delta E_{ab}^*$ , que é calculada como sendo a raiz quadrada da soma dos quadrados da distância entre elas ao longo de três eixos de coordenadas perpendiculares entre si, conhecida como distância métrica Euclidiana. Assim:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{A.17})$$

onde:  $\Delta L^* = L_{amostra}^* - L_{padr\tilde{a}o}^* \quad (\text{A.18})$

$$\Delta a^* = a_{amostra}^* - a_{padr\tilde{a}o}^* \quad (\text{A.19})$$

$$\Delta b^* = b_{amostra}^* - b_{padrão}^* \quad (\text{A.20})$$

Dos três componentes usados para medir a diferença de cor ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ ), apenas  $\Delta L^*$  é representativo em termos do sinal da diferença:  $L_{amostra}^* - L_{padrão}^*$ , indicando que a amostra é mais clara se  $\Delta L^*$  é positivo e mais escura para valores negativos. Contudo, para definir se a amostra está mais avermelhada, ou amarelada, por exemplo, é necessário utilizar  $\Delta C_{ab}^*$  e  $\Delta H_{ab}^*$ . Diferenças ao longo da linha do ângulo da tonalidade são diferenças de croma (ou saturação) enquanto que diferenças perpendiculares à linha do ângulo são diferenças de tonalidade. Isto está evidenciado na Figura A.10.

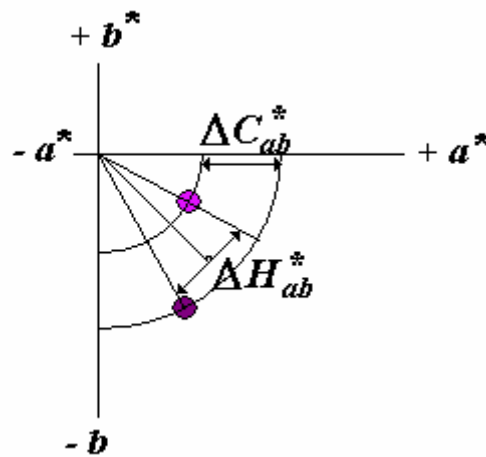


Figura A.10 – Representação gráfica de  $\Delta C_{ab}^*$  e  $\Delta H_{ab}^*$

Assim, a diferença de cor também pode ser definida em termos de luminância ( $\Delta L^*$ ), croma ( $\Delta C_{ab}^*$ ) e tonalidade ( $\Delta H_{ab}^*$ ):

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C_{ab}^*)^2 + (\Delta H_{ab}^*)^2} \quad (\text{A.21})$$

$$\Delta C_{ab}^* = C_{ab,amostra}^* - C_{ab,padrão}^* = \left\{ \left[ (a_{amostra}^*)^2 + (b_{amostra}^*)^2 \right]^{1/2} - \left[ (a_{padrão}^*)^2 + (b_{padrão}^*)^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (\text{A.22})$$

$$\Delta H_{ab}^* = \sqrt{(\Delta E_{ab}^*)^2 - (\Delta L^*)^2 - (\Delta C_{ab}^*)^2} \quad (\text{A.23})$$

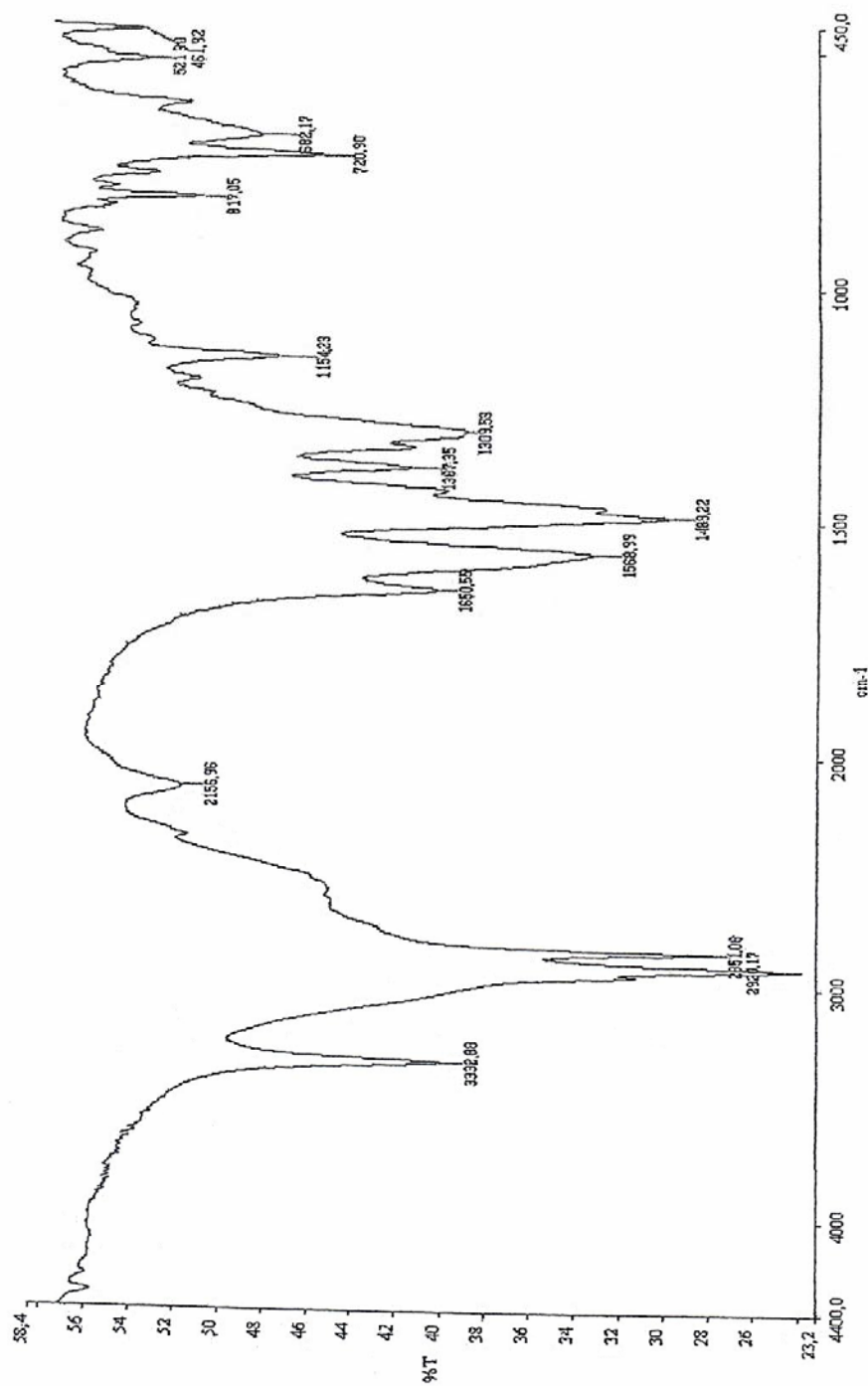
Sendo que  $\Delta H_{ab}^*$  pode ser calculada diretamente através da equação A.24:

$$\Delta H_{ab}^* = \frac{a_{amostra}^* b_{padrão}^* - a_{padrão}^* b_{amostra}^*}{\left[0,5(C_{ab,amostra}^* C_{ab,padrão}^* + a_{amostra}^* a_{padrão}^* + b_{amostra}^* b_{padrão}^*)\right]^{1/2}} \quad (\text{A.24})$$

Embora a diferença total de cor ( $\Delta E_{ab}^*$ ) não demonstre a direção da cor (mais avermelhada, azulada, etc), pode ser perfeitamente aplicada para quantificar a cor final da amostra no caso de remoção da cor de efluentes, pois neste caso o objetivo é a quantificação da cor e não a determinação da tonalidade final.

## ANEXO 2

## Espectro de infravermelho do DAC





*“Posso todas as coisas,  
naquele que me fortalece”.*

*(Filipenses, 4:13)*

# Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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