

Universidade Federal de Ouro Preto

Instituto de Ciências Exatas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação

**Modulando a partição de corantes
em sistemas aquosos bifásicos por
meio de interações surfactante
catiônico-corante**

Jussara Alves Penido

Ouro Preto

2019



UFOP



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas
Programa de Pós-Graduação em Química



MODULANDO A PARTIÇÃO DE CORANTES EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS POR MEIO DE INTERAÇÕES SURFACTANTE CATIONICO- CORANTE

Autora: **Jussara Alves Penido**

Orientadora: **Prof.^a Dr.^a Aparecida Barbosa Mageste**

Coorientador: **Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração:

Físico-química

Ouro Preto/MG

Outubro de 2019

P411m Penido, Jussara Alves.
Modulando a partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos por meio de interações surfactante catiônico-corante [manuscrito] / Jussara Alves Penido. - 2019.
xv, 86f.: il.: color; grafs; tabs; mapas; Figuras .

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Aparecida Barbosa Mageste .
Coorientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira .

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.
Área de Concentração: Físico Química.

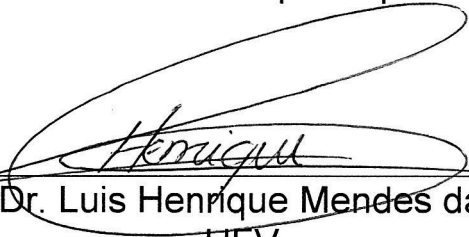
1. Corantes. 2. Agentes ativos de superfícies. 3. Escoamento bifásico. 4. Extração (Química). I. Mageste , Aparecida Barbosa . II. Ferreira , Gabriel Max Dias . III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU: 543.544

“Modulando a partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos por meio de interações surfactante catiônico-corante”

Autora: Jussara Alves Penido

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 07 de outubro de 2019, pela comissão examinadora composta pelos membros:



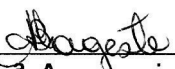
Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva
UFV

Participação por videoconferência

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
UFLA



Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira
UFOP



Prof.^a Dr.^a Aparecida Barbosa Mageste
UFOP

AGRADECIMENTOS

Foi um longo caminho desde a aprovação no mestrado até a defesa. Sem dúvidas, essa dissertação não chegaria a esse ponto sem a ajuda e apoio de diversas pessoas e instituições. Por isso, agradeço muito:

À Deus e ao acaso da vida por colocarem pessoas incríveis no meu caminho.

À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Química por proporcionarem a realização desse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos e por parte do apoio financeiro (Código de Financiamento 001).

Ao Santander Universidades e a Coordenadoria de Assuntos Internacionais (CAINT) da UFOP pela bolsa e auxílio no intercâmbio no programa Santander Mundi.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio financeiro aos projetos.

Aos meus pais, Elizabeth e Homero, que se dedicaram ao máximo para que meus sonhos se realizassem, muitas vezes renunciando seus próprios sonhos. Obrigada pelo amor incondicional e por fornecerem as condições necessárias para que eu pudesse me dedicar exclusivamente aos estudos e a pesquisa. Agradeço em especial à minha mãe, que sempre me incentivou a estudar.

Ao meu irmão, Homero, pela cumplicidade e amizade, e à minha família gigante por todo amor e incentivo.

À minha orientadora Aparecida por ter me acolhido tão bem no laboratório, por ter construído todos os degraus para meu crescimento profissional e pela amizade. Obrigada por ter acreditado em mim em todos esses anos de trabalho que se iniciaram bem no início da graduação. Ao meu coorientador Gabriel por todas as discussões riquíssimas de físico-química, pelo apoio e calma sempre. Foi incrível tê-los como orientadores e amigos. Muito obrigada por todos os ensinamentos e constantes incentivos ao longo desses anos! Serei sempre muito grata a vocês!

Ao professor Artur Valente, coordenador no período sanduíche, por todos os ensinamentos, discussões e incentivos, e ao Grupo de Macromoléculas, Colóides e Fotoquímica por me receberem tão bem na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Aos professores da Universidade Federal de Ouro Preto pelos ensinamentos e motivações constantes durante o curso de graduação e mestrado.

Aos professores Maria João Moreno e Rui Brito da Universidade de Coimbra por todos os ensinamentos e ajuda nas análises de calorimetria e ROESY.

Ao laboratório de materiais Optoeletrônicos e Fotofísica Molecular da UFOP pelas medidas de espectroscopia de fluorescência.

Aos amigos do laboratório de Ouro Preto, Herivelton, Heyder, Poliana, Silvia, Tayrine, e do laboratório de Coimbra, Ana, Carmine, Gianluca, Joana, Maria, Nacho e Roberto, que estiveram presentes no dia a dia da pesquisa. Obrigada pela amizade e por tornarem os dias de trabalho leves e felizes.

Às amigas da Universidade, Emylle, Gabrielle, Joyce, Júlia, Juliana, Maria Clara, Mariana e Roberta, pela amizade, apoio, por me ajudarem no crescimento enquanto pessoa e por compartilharem excelentes histórias e aprendizados.

Às amigas que me acompanham desde a infância, Carol, Gilma, Jaqueline, Janaína, Nayara e Vanessa, pela amizade, por estarem sempre presentes e torcendo por mim. Mas por favor, 1) tentem se lembrar de que minha formação é fisico-química! Não engenharia química, não bioquímica... 2)Eu não sou o Ross Gueller!

Aos amigos do CSI Guest House em Coimbra, Bárbara, Damjam, Francesca, Lisa, Lea, Matteu e Tomás, pela amizade, por todas as histórias compartilhadas e bons momentos culturais nos jantares do CSI.

À nova casa em Ouro Preto, República das Perdidas, pela amizade e por todo o apoio na etapa final do mestrado.

Aos professores Guilherme Max, da Universidade de Lavras, e Luis Henrique da Universidade de Viçosa, por aceitarem participar da banca dessa defesa.

A todos que me apoiaram, incentivaram e contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigada!

me levanto
sobre o sacrifício
de um milhão de mulheres que vieram antes de mim
e penso:
*o que é que eu faço
pra tornar essa montanha mais alta
para que as mulheres que vierem depois de mim
possam ver além*

Legado - Rupy Kaur

RESUMO

Modulando a partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos por meio de interações surfactante catiônico-corante.

Nesse trabalho, sistemas aquosos bifásicos (SABs) foram empregados para separar dois corantes modelo, amarelo ouro remazol (AR) e azul de metileno (AM), usando o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) como modulador seletivo na partição. Experimentos envolvendo a partição individual e simultânea dos corantes foram realizados na presença e ausência de $C_{16}TAB$ em SABs formados por misturas de poli(etileno glicol) (PEG), poli(propileno glicol) (PPG) ou copolímero tribloco poli(etileno glicol)₁₁-poli(propileno glicol)₁₆- poli(etileno glicol)₁₁ (L35), mais sal ($(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 ou Li_2SO_4) e água. Em experimentos de partição individual, os corantes AR e AM foram transferidos para a fase superior dos SABs formados por PEG na ausência de $C_{16}TAB$. No entanto, na presença de certas concentrações de surfactante, o AM permaneceu na fase superior, enquanto o AR foi transferido para a fase inferior. O mesmo resultado foi obtido em experimentos de partição simultânea. Isso foi atribuído a uma interação específica entre $C_{16}TAB$ e AR, que promoveu a formação de agregados AR- $C_{16}TAB$ que foram estabilizados na fase inferior do SAB. A quantidade de AR transferido para a fase inferior na presença de $C_{16}TAB$ foi dependente da massa molar do polímero e da estrutura do sal e do polímero. Curiosamente, o surfactante não promoveu a transferência de AR para a fase inferior em SABs formados por PPG ou L35, devido à competição entre o polímero e o corante AR pelos monômeros de $C_{16}TAB$. O melhor fator de separação entre os corantes foi de 271,2 em SAB formado por PEG com massa molar de 1500 g mol^{-1} , $MgSO_4$ e água, demonstrando o potencial desse SAB para a separação entre os corantes. A interação entre AR e $C_{16}TAB$ foi avaliada em água pelas técnicas de tensiometria, condutimetria, calorimetria de titulação isotérmica e turbidimetria, em diferentes razões molares surfactante:corante. Além disso, o efeito da cauda hidrofóbica do surfactante e a concentração de corante sobre esta interação também foram avaliados. O agregado sólido formado a partir da mistura de soluções de corante e surfactante em razões molares específicas foi analisado por termogravimetria e espectroscopia no infravermelho. A entalpia de interação aparente entre AR e $C_{16}TAB$ foi estimada e apresentou valores iguais a -27 kJ mol^{-1} na região da formação do agregado sólido. A interação entre os dois componentes foi dirigida por um balanço entre interações eletrostáticas e hidrofóbicas, sendo que a formação dos agregados corante-surfactante foi favorecida para surfactantes de maior cadeia hidrofóbica.

Palavras-chave: Separação, corante têxtil, surfactante catiônico, sistema aquoso bifásico, partição simultânea, interação corante-surfactante.

ABSTRACT

Modulating dye partitioning in aqueous two-phase systems by means of cationic surfactant - dye interactions.

In this work, aqueous two-phase systems (ATPSs) were employed to separate two model dyes, remazol golden yellow (RY) and methylene blue (MB), using the hexadecyltrimethylammonium bromide ($C_{16}TAB$) surfactant as a selective modulator in the partitioning. Experiments involving individual and simultaneous partitioning of the dyes were performed in the absence and presence of $C_{16}TAB$ in ATPSs formed by a polymer (polyethylene glycol (PEG), polypropylene glycol (PPG), or poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymer (L35)), a salt ($(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , or Li_2SO_4), and water. In experiments of individual partitioning, RY and MB partitioned to the top phase in ATPSs formed using PEG in the absence of $C_{16}TAB$. However, in the presence of certain surfactant concentrations, the MB dye remained in the top phase, while the RY dye was transferred to the bottom phase. The same result was obtained in experiments of simultaneous partitioning. This was attributed to a specific interaction between $C_{16}TAB$ and RY, which promoted the formation of RY- $C_{16}TAB$ aggregates that were stabilized in the bottom phase. The amount of RY transferred to the bottom phase in the presence of $C_{16}TAB$ was highly dependent on the polymer molar mass and the natures of the salt and the polymer. Interestingly, the surfactant did not promote the transfer of RY to the bottom phase in ATPSs formed by PPG or L35, due to competition between the polymer and the RY dye for the $C_{16}TAB$ monomers. The best separation factor between the dyes was of 271.2 in the ATPS formed by PEG with molar mass of 1500 g mol^{-1} , $MgSO_4$, and water, hence demonstrating the potential of ATPSs for separation among dyes. The interaction between AR and $C_{16}TAB$ was evaluated in water by the techniques of tensiometry, conductivity, isothermal titration calorimetry and turbidimetry, in different surfactant:dye molar ratios. In addition, the effect of the surfactant hydrophobic tail and the dye concentration on this interaction were also evaluated. The solid aggregate formed from the mixture of dye and surfactant solutions at specific molar ratios was analyzed by thermogravimetry and infrared spectroscopy. The apparent interaction enthalpy change between AR and $C_{16}TAB$ has been estimated and has values equal to -27 kJ mol^{-1} in the region of solid aggregate formation. The interaction between the two components was driven by a balance between electrostatic and hydrophobic interactions, and the formation of dye-surfactant aggregates was favored for higher hydrophobic chain surfactants.

Keywords: Separation, textile dyes, cationic surfactant, aqueous two-phase system, simultaneous partition, dye-surfactant interaction.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Composições para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico formado por PEG 400 g mol⁻¹ + (NH₄)₂SO₄ + água à 25 °C. 05
- Figura 1.2.** Representação esquemática do diagrama de fases retangular do SAB formado por PEG e eletrólito. 06
- Figura 1.3.** Remoção do corante azul reativo usando floculação iônica com surfactantes do óleo de coco..... 12
- Figura 1.4.** Diferentes agregados formados entre surfactante e corante de cargas opostas: TTAB e surfactante gemini (14,4,14) na presença de 0,02 mmol L⁻¹ em diferentes concentrações de surfactante.. 15
- Figura 3.1.** Estruturas moleculares do brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TAB), amarelo ouro remazol (AR) e azul de metileno (AM). 28
- Figura 3.2.** Efeito da concentração do C₁₆TAB nos coeficientes de distribuição do AR e AM nos SABs formados por PEG 1500 + (NH₄)₂SO₄ + água. Fotografias dos SABs contendo AR e AM, usando diferentes concentrações de C₁₆TAB. 33
- Figura 3.3.** Efeito do C₁₆TAB nos valores de porcentagem de extração de AR e AM em SABs formados por PEG + (NH₄)₂SO₄ + água, para PEG com diferentes massas molares.....35
- Figura 3.4.** Efeito do C₁₆TAB na porcentagem de extração do AR e AM em SABs formados por PEG 1500 + eletrólito + água.....36
- Figura 3.5.** Efeito do C₁₆TAB nos coeficientes de distribuição de AR em SABs formados por PPG 425 + (NH₄)₂SO₄ + água e L35 + (NH₄)₂SO₄ + água.....38
- Figura 3.6.** Porcentagens de extração para AR e AM e fatores de separação, para a partição simultânea em SABs formados por PEG + (NH₄)₂SO₄ + água e PEG 1500 + sais sulfato + água, na presença de 14.00 mmol kg⁻¹ de C₁₆TAB. 41
- Figura 4.1.** Gráficos de tensão superficial versus log[surfactante] para C₁₆TAB e C₁₂TAB em água e em solução de AR a 0,75 mmol L⁻¹ a 25,0 °C..... 50
- Figura 4.2.** Variação da entalpia observada versus concentração de surfactante para a titulação de solução de C₁₆TAB em água e em 0,75 mmol L⁻¹ de AR, a 25,0 °C. Variação da entalpia observada versus razão molar C₁₆TAB:AR para a titulação de C₁₆TAB..... 52

| | |
|---|----|
| Figura 4.3. Diâmetro hidrodinâmico dos agregados em misturas contendo C ₁₆ TAB e AR em diferentes razões molares C ₁₆ TAB:AR, a 25,0 °C. | 56 |
| Figura 4.4. Curvas de condutividade versus concentração de C ₁₆ TAB em água e em solução de AR 0,25 mmol L ⁻¹ , a 25,0 °C..... | 57 |
| Figura 4.5. Curvas de TGA e DTG para AR, C ₁₆ TAB e complexo AR-C ₁₆ TAB..... | 59 |
| Figura 4.6. Espectros de infravermelho de agregado AR-C ₁₆ TAB sólido, surfactante C ₁₆ TAB puro e corante AR puro. (a) de 3800 a 3100 cm ⁻¹ , (b) de 1700 a 1100 cm ⁻¹ e (c) de 1000 a 700 cm ⁻¹ | 60 |
| Figura A1. Curvas das razões I ₁ /I ₃ do pireno versus log(C _{CTAB}) para soluções aquosas contendo PPG 425 em diferentes porcentagens mássicas..... | 69 |
| Figura A2. Curvas das razões I ₁ /I ₃ do pireno versus log(C _{CTAB}) para soluções aquosas contendo L35 em diferentes porcentagens mássicas..... | 70 |
| Figura A3. Curvas das razões I ₁ /I ₃ do pireno versus log(C _{CTAB}) para soluções aquosas contendo PPG 425 e/ou (NH ₄) ₂ SO ₄ | 71 |
| Figura A4. Potencial do C ₁₆ TAB em promover a separação entre azul de metileno e amarelo remazol em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG1500 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + água a 25,0 °C..... | 75 |
| Figura B1. Gráfico de tensão superficial e transmitância versus a razão molar entre C ₁₆ TAB e AR para a titulação de C ₁₆ TAB em solução de AR a 0,25 mmol L ⁻¹ , a 25,0°C..... | 76 |
| Figura B2. Gráficos de tensão superficial versus concentração de C ₁₆ TAB em diferentes concentrações de AR: 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mmol L ⁻¹ , a 25,0 °C..... | 77 |
| Figura B3. Dados brutos de ITC (fluxo de calor versus tempo) a 25,0 °C para adição de C ₁₆ TAB em água e adição de C ₁₆ TAB em solução de AR 0,75 mmol L ⁻¹ | 78 |
| Figura B4. Variação da entalpia observada com a concentração de surfactante para a titulação de C ₁₄ TAB e C ₁₂ TAB em água e em 0,75 mmol L ⁻¹ de AR a 25,0°C. | 79 |
| Figura B5. Dados brutos de ITC (fluxo de calor versus tempo) a 25,0 °C para adição de C ₁₄ TAB em solução de AR 0,75 mmol L ⁻¹ e adição de C ₁₂ TAB em solução de AR 0,75 mmol L ⁻¹ | 80 |
| Figura B6. Curvas de condutividade versus concentração de C ₁₄ TAB e de C ₁₂ TAB em água e em solução de AR 0,75 mmol L ⁻¹ , a 25,0 °C..... | 81 |

| | |
|--|----|
| Figura B7. Curvas de condutividade versus concentração de C ₁₆ TAB em água e em solução de AR : 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mmol L ⁻¹ , a 25,0 °C..... | 82 |
| Figura B8. Espectros de infravermelho de agregado AR-C ₁₆ TAB sólido, surfactante C ₁₆ TAB puro e corante AR puro..... | 83 |
| Figura C1. Curvas de titulação calorimétrica para os surfactantes C ₁₂ TAB, C ₁₄ TAB e C ₁₆ TAB em água a 25 °C com o esquema de determinação do calculo de ΔH_{obs} . Determinação da CMC dos surfactantes C ₁₂ TAB, C ₁₄ TAB e C ₁₆ TAB pelo método da primeira derivada..... | 85 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1. Alguns sistemas corante-surfactante estudados recentemente e os principais agregados formados..... | 14 |
| Tabela 3.1. Lista de reagentes | 28 |
| Tabela 3.2. Razões I_1/I_3 do pireno nas fases superior (FS) e inferior (FI) dos SABs formados por polímero/copolímero + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água, após partição de C_{16}TAB em diferentes concentrações. | 34 |
| Tabela 4.1. Valores de CMC, ΔH_{mic} obtidos por condutividade e titulação calorimétrica a 25 °C..... | 53 |
| Tabela 4.2. Valores de C_1 , C_2 , C_3 e $\Delta H_{(\text{int AR-CTAB,I})}$ obtidos por condutividade, titulação calorimétrica e/ou tensão superficial, a 25 °C. | 53 |
| Tabela A1. Valores de comprimento da linha de amarração (CLA) e concentrações de polímero e sal nas fases superior e inferior dos SABs estudados a 25,0 °C..... | 66 |
| Tabela A2. Dados experimentais de coeficiente de distribuição para AR e AM em SABs formados por PEG + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + água, em diferentes concentrações de C_{16}TAB , usados para calcular os valores de $\%E_{\text{corante}}$ da Figura 3.2..... | 67 |
| Tabela A3. Dados experimentais de coeficientes de distribuição para AR e AM em SABs formados por PEG 1500 + sal + água, em diferentes concentrações de C_{16}TAB , usados para calcular os valores de $\%E_{\text{corante}}$ da Figura 3.3..... | 68 |
| Tabela A4. Concentrações de C_{16}TAB para a formação do agregado hidrofóbico na presença de diferentes solventes..... | 72 |
| Tabela A5. Fatores de separação ($S_{\text{AM,AR}}$) obtidos nos estudos de partição simultânea em diferentes SABs, na presença de 14,00 mmol kg^{-1} de C_{16}TAB | 73 |
| Tabela A6. Porcentagens de extração do AR e AM obtidas nos estudos de partição individual a simultânea, na presença (14,00 mmol kg^{-1}) e na ausência de C_{16}TAB | 74 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Notação

| | |
|----------------------|--|
| $Abs_{corante}^{FS}$ | Absorbância do corante na fase superior |
| $Abs_{corante}^{FI}$ | Absorbância do corante na fase inferior |
| AM | Azul de metileno |
| AR | Amarelo remazol |
| CAC | Concentração de agregação crítica |
| CB | Curva binodal |
| C_{CTAB} | Concentração do C ₁₆ TAB |
| CG | Composição global |
| CFS | Composição da fase superior |
| CFI | Composição da fase inferior |
| CMC | Concentração micelar crítica |
| CLA | Comprimento da linha de amarração |
| C ₁₂ TAB | Brometo de dodeciltrimetilamônio |
| C ₁₄ TAB | Brometo de tetradeciltrimetilamônio |
| C ₁₆ TAB | Brometo de hexadeciltrimetilamônio |
| ε | Absortividade |
| γ | Tensão Superficial |
| κ | Condutância elétrica específica |
| fd^{FS} | Fator de diluição da fase superior |
| fd^{FI} | Fator de diluição da fase inferior |
| FS | Fase superior |
| FI | Fase inferior |
| ITC | Calorimetria de titulação isotérmica |
| $K_{D,AM}$ | Coefficiente de distribuição do AM |
| $K_{D,AR}$ | Coefficiente de distribuição do AR |
| L35 | Poli(etileno glicol) ₁₁ - poli(propileno glicol) ₁₆ - poli(etileno glicol) ₁₁ |
| LA | Linha de amarração |
| PEG | Poli(etileno glicol) |
| PPG | Poli(propileno glicol) |
| Pc | Ponto crítico |
| SAB | Sistema aquoso bifásico |
| $S_{AM,AR}$ | Fator de separação dos corantes AM e AR |

| | |
|------------------|---|
| T_m | Temperatura máxima de decomposição |
| λ_{\max} | Comprimento de onda máximo de absorção |
| $K_{D,corante}$ | Coeficiente de distribuição do corante |
| $\%E_{corante}$ | Porcentagens de extração do corante para a fase superior dos SABs |
| $\%E_{AR}$ | Porcentagem de extração de AR para a fase superior do SAB |
| $\%E_{AM}$ | Porcentagem de extração de AM para a fase superior do SAB |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1: Revisão de Literatura..... | 1 |
| 1.1. Introdução | 1 |
| 1.2. Usos de Corantes e Partição em Sistemas Aquosos Bifásicos..... | 2 |
| 1.3. Sistemas Aquosos Bifásicos | 4 |
| 1.3.1. <i>Partição de Solutos em Sistemas Aquosos Bifásicos</i> | 7 |
| 1.3.2. <i>Agentes moduladores em Sistema Aquoso Bifásico</i> | 8 |
| 1.3.3. <i>Separação de Solutos em Sistemas Aquosos Bifásicos</i> | 10 |
| 1.4. Interação Corante-Surfactante | 11 |
| 1.4.1. <i>Agregados corante-surfactante: remoção de corantes de efluentes industriais</i> 12 | |
| 1.4.2. <i>Agregados corante-surfactante: Interações, Estruturas e Estabilidade</i> | 13 |
| 1.5. Estrutura da dissertação | 15 |
| 1.6. Referências..... | 17 |
| CAPÍTULO 2: Objetivos..... | 23 |
| 2.1. Objetivo Geral..... | 23 |
| 2.1.1. Objetivos específicos do trabalho partição de corantes em SAB..... | 23 |
| 2.1.2. Objetivos específicos do trabalho de interação entre AR e C ₁₆ TAB | 23 |
| CAPÍTULO 3: Surfactante como modulador seletivo na partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos: uma estratégia para separação | 24 |
| 3.1 Introdução | 25 |
| 3.2 Parte Experimental..... | 27 |
| 3.2.1. <i>Materiais</i> | 27 |
| 3.2.2. <i>Preparação dos sistemas aquosos bifásicos</i> | 29 |
| 3.2.3. <i>Partição individual</i> | 29 |
| 3.2.4. <i>Partição Simultânea</i> | 30 |
| 3.2.5. <i>Análises de fluorescência</i> | 31 |
| 3.3. Resultados e Discussão | 32 |
| 3.3.1 <i>Efeito de C₁₆TAB sobre a partição de corantes em SAB formado por PEG 1500 + (NH₄)₂SO₄ + água</i> | 32 |
| 3.3.2 <i>Efeito de C₁₆TAB sobre a porcentagem de extração de corantes em SABs formados por PEG com diferentes massas molares</i> | 35 |
| 3.3.3. <i>Efeito de C₁₆TAB sobre a partição dos corantes em SABs formados por PEG 1500 + eletrólitos + água</i> | 36 |
| 3.3.4. <i>Efeito do C₁₆TAB sobre a partição de AR em SABs hidrofóbicos</i> | 37 |
| 3.3.5. <i>Estudos de partição simultânea</i> | 40 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.4. | Conclusões | 42 |
| 3.5. | Referências..... | 43 |
| CAPÍTULO 4: Agregação do corante amarelo remazol com os surfactantes brometo de (dodecil, tetrametil ou hexadecil) trimetilamônio em solução aquosa | | 46 |
| 4.1 | Introdução | 46 |
| 4.2. | Parte Experimental..... | 47 |
| 4.2.1. | <i>Materiais</i> | 47 |
| 4.2.2. | <i>Métodos</i> | 47 |
| 4.2.2.1. | <i>Tensão superficial</i> | 47 |
| 4.2.2.2. | <i>Calorimetria de titulação isotérmica</i> | 48 |
| 4.2.2.3. | <i>Condutividade</i> | 48 |
| 4.2.2.4. | <i>Espalhamento dinâmico de luz</i> | 49 |
| 4.2.2.5. | <i>Espectroscopia no infravermelho</i> | 49 |
| 4.2.2.6. | <i>Análise termogravimétrica</i> | 49 |
| 4.3. | Resultados e discussões | 50 |
| 4.3.1. | <i>Formação de agregados corante-surfactante e sua atividade superficial</i> | 50 |
| 4.3.2. | <i>Calorimetria de titulação isotérmica</i> | 52 |
| 4.3.3. | <i>Condutividade das soluções de AR e C₁₆TAB</i> | 57 |
| 4.3.4. | <i>Agregados sólidos formados entre AR e C₁₆TAB</i> | 58 |
| 4.4. | Conclusões | 61 |
| 4.5. | Referências..... | 62 |
| CAPÍTULO 5: Considerações finais | | 64 |
| APÊNDICE A | | 66 |
| APÊNDICE B..... | | 76 |
| APÊNDICE C..... | | 84 |

CAPÍTULO 1:

Revisão de Literatura

1.1 Introdução

A busca por processos de separação de compostos tem sido relatada em diversos trabalhos recentes objetivando tanto a seletividade quanto a recuperação de compostos em efluentes industriais [1-3]. A vantagem no último caso é a reutilização dos compostos recuperados em produtos ou processos, com a geração de uma menor quantidade de resíduo industrial. Essa seria uma alternativa viável para as indústrias têxteis, visto a elevada quantidade de resíduos contendo corantes que essas indústrias geram, permitindo a reutilização desses compostos em novas etapas do tingimento e uma economia de toneladas de corantes descartados por ano por esse tipo de indústria.

Uma alternativa para a separação de compostos é a utilização dos sistemas aquosos bifásicos (SABs). Esses sistemas, à temperatura e pressão ambiente, podem apresentar de 60 a 80% de água em sua composição e seus demais componentes podem ser biocompatíveis, biodegradáveis e/ou recicláveis [4]. Estudos de separação e especiação de metais utilizando SABs já são bastante relatados na literatura e a separação/especiação das espécies ocorre de forma eficiente principalmente na presença de um agente modulador seletivo [1, 5]. Entretanto, os estudos são raros quando se trata de compostos orgânicos e inexistentes para a separação de corantes [3].

Recentemente, Junqueira e colaboradores [6] investigaram a capacidade do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) para modular a partição do corante natural norbixina em SABs formados por polímero e eletrólito. Eles se basearam na interação do surfactante com o corante de carga oposta e no comportamento diferenciado de partição do complexo formado para propor o uso de surfactantes como agentes moduladores em SABs. Neste sentido, esse trabalho de dissertação propõe investigar como a presença do surfactante catiônico $C_{16}TAB$ afeta o comportamento de partição de dois corantes modelo de cargas opostas em SABs, visando a separação desses corantes entre as fases desse sistema.

Nesse contexto, a revisão de literatura a seguir apresenta alguns tópicos importantes para a compreensão do trabalho, como partição de corantes em SABs, SABs, agentes moduladores na partição e separação de compostos em SABs e interação entre corantes e surfactantes.

1.2 Usos de Corantes e Partição em Sistemas Aquosos Bifásicos

Corantes são usados no tingimento de diversos materiais como plásticos, tecidos e papéis. Além disso, são usados como aditivos em alimentos, cosméticos e produtos de limpeza. Devido ao seu amplo uso, principalmente na indústria têxtil, estima-se que existam mais de 10000 tipos de corantes e que são produzidas cerca de 700000 toneladas desses compostos por ano [7]. Além de toda a perda no processo produtivo dos corantes, a eficiência do processo de tingimento é baixa e nem todo o corante utilizado é fixado nos tecidos durante o processamento têxtil, com uma perda estimada de 15 a 20% do corante utilizado [8]. Por esse motivo, o efluente desse tipo de indústria é rico em corantes. Além disso, é um efluente que existe em grande quantidade, já que a indústria têxtil é a terceira maior consumidora de água para o processo produtivo [9].

Devido às ineficiências ocasionais no processo de tratamento dos efluentes de indústrias têxteis, que são originárias do grande volume de efluente, da elevada concentração de corantes e da presença simultânea de outros compostos usados no processo de tingimento [9], um dos grandes problemas atuais é a contaminação de ambientes aquáticos com efluentes de indústria têxteis, que acabam sendo liberados no meio ambiente sem a completa remoção de corantes. Isso causa diversos problemas à fauna, à flora e à saúde humana [7, 9]. Para contornar essa situação, estudos visando ao aumento da eficiência de remoção de corante de efluentes têm sido realizados [10]. No entanto, os processos utilizados e a maioria dos estudos recentes são baseados na destruição desses compostos, sendo poucos os trabalhos que visam à investigação da extração dos corantes para a posterior reutilização no processo de tingimento [10].

Uma alternativa que tem emergido para a remoção de corantes a partir de efluentes têxteis é o uso dos sistemas aquosos bifásicos (SABs). Os SABs são misturas ternárias, compostas majoritariamente por água, que sob certas condições de composição, temperatura e pressão apresentam duas fases em equilíbrio termodinâmico [11]. Os demais componentes desses sistemas podem ser dois polímeros [12], dois surfactantes [13], um polímero e um surfactante [14], dois eletrólitos [15] ou um polímero e um eletrólito [16].

Os primeiros estudos de partição de corantes em SAB foram realizados em sistemas formados por dois surfactantes. Tong e colaboradores [17] avaliaram a partição dos diferentes corantes antraquinona (aniônico), vermelho de metila (aniônico) e azul de metileno (catiônico) em SAB formado por dodecil sulfato de sódio e brometo de dodeciltriethylamônio. Nesse sistema as duas fases eram formadas por micelas mistas dos surfactantes, com a fase superior rica em surfactante e a fase inferior com micelas diluídas. Os corantes antraquinona e vermelho de metila se particionaram para a fase rica em micelas de surfactantes devido às

interações hidrofóbicas e eletrostáticas desses solutos com as micelas de surfactante. Entretanto, o azul de metileno se distribuiu igualmente entre as fases do SAB. Nesse mesmo SAB, Akama e colaboradores [18] observaram a alteração no coeficiente de partição de alaranjado de metila com a mudança do pH do sistema, que modificou a carga do corante, evidenciando que a interação eletrostática entre o corante e o surfactante desempenhou papel importante no processo de partição. Tong e colaboradores [19] avaliaram a partição de corantes no sistema formado por perfluoro octanoato de sódio e brometo de dodeciltrietilamônio e também observaram que os corantes se concentraram na fase rica em micelas.

Mageste e colaboradores [20, 21] investigaram a partição dos corantes naturais carmim [20] e norbixina [21] em SABs formados por copolímero tribloco poli(etileno glicol)₁₁ - poli(propileno glicol)₁₆ - poli(etileno glicol)₁₁ (L35) ou poli(etileno glicol) (PEG) com sais sulfato. Os corantes se concentraram na fase rica em polímero e apresentaram coeficiente de partição dependente de parâmetros do sistema, como CLA, massa molar e hidrofobicidade do polímero, cátion e ânion formadores do sal. Na partição de norbixina, os autores concluíram que a concentração preferencial do corante na fase rica em polímero era favorecida por fatores entálpicos e entrópicos.

Alvarenga e colaboradores [22] e Borges e colaboradores [23] também usaram os SABs formados por polímero e eletrólito para a partição dos corantes amarelo ouro remazol, azul de metileno, verde malaquita e vermelho reativo. Os corantes se concentraram preferencialmente na fase rica em polímero, com elevados valores de coeficiente de partição (K). Os autores também avaliaram o comportamento de partição quando os corantes estavam presentes em um efluente industrial e o comportamento de partição foi similar ao anterior. Esses estudos demonstram a eficiência do SAB na remoção de corantes artificiais mesmo na presença simultânea de outros corantes e em uma matriz complexa como a de um efluente industrial.

Sistemas contendo líquidos iônicos também foram estudados para partição de corantes. Ventura e colaboradores [24] estudaram a partição do corante natural vermelho a partir do caldo fermentado de microorganismos em SABs formados por dois eletrólitos, sais imidazólio ou sais de amônio quaternário (líquidos iônicos) com tampão citrato. O corante se concentrou na fase rica em líquido iônico com maiores coeficientes de partição para os SABs formados por sais de amônio. Além disso, o SAB promoveu um bom fator de separação entre o corante vermelho e as proteínas presentes no caldo. Ferreira e colaboradores [25] também avaliaram a partição dos corantes ácido choranílico, indigo carmim e sudan em SAB formado por sais imidazólio com sais orgânicos e inorgânicos. Os três corantes se concentraram

preferencialmente na fase rica em líquido iônico e a partição dependeu do pH, natureza do sal e estrutura do líquido iônico. Além disso, o corante foi separado da fase rica em líquido iônico para a reutilização da fase em um novo processo de extração após mudança de temperatura da fase seguido de filtração simples.

Em síntese, os SABs são alternativas eficientes para a remoção de corantes, sejam eles naturais ou artificiais. Esse processo de partição ocorre de forma eficiente mesmo na presença de outros compostos, como os presentes em matrizes industriais, em meios de culturas de células e em presença de outros corantes. Além disso, esses sistemas são versáteis: diversos tipos de sistemas podem ser usados para a remoção de corantes, como os SABs formados por dois surfactantes, dois eletrólitos ou por um polímero e um eletrólito. Por outro lado, não apresentar seletividade de extração para corantes é uma desvantagem dos SABs para a remoção desses compostos quando se trata da possibilidade de reutilização. Quando presentes simultaneamente em uma mistura, os corantes se concentram na mesma fase do SAB, não sendo possível separá-los nessa primeira etapa do processo de extração [23]. Assim, novos estudos visando alternativas para aumentar a seletividade de extração de corantes no SAB se fazem necessários.

1.3 Sistemas Aquosos Bifásicos

Os SABs foram descobertos por Beijerinck em 1896, quando esse pesquisador misturou soluções de ágar e gelatina e observou a formação de uma mistura turva com a subsequente separação de fases [26]. O SAB formado possuía a fase superior rica em gelatina e a fase inferior rica em ágar. Somente em 1956, Albertsson descobriu que bactérias, algas, fragmentos de cloroplastos, paredes celulares e grãos de amido se particionavam preferencialmente para uma das fases ou para a interface quando introduzidos em SABs formados por PEG e fosfato de potássio [27]. Em 1960, esse mesmo pesquisador publicou a sua tese investigando fatores que afetavam a partição de proteínas em SABs [28]. Desde essa época, os SABs têm sido estudados para a extração de diversas biomoléculas devido às condições amenas do sistema, como à sua baixa tensão interfacial, que evitam desnaturação das biomoléculas no processo de partição entre as fases do SAB [15]. Após essas descobertas, novas pesquisas surgiram com o intuito de caracterização de SABs, com a obtenção de diagramas de fases e partição de analitos [29].

Nas pesquisas recentes, os SABs formados por polímero e eletrólito são os mais estudados na partição de compostos [30]. Nesses sistemas, a fase superior é rica em polímero e a fase inferior é rica em eletrólito. A Figura 1.1 exemplifica esse tipo de sistema, com as composições globais e das fases do SAB formado por PEG 400 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a 25 °C [31].

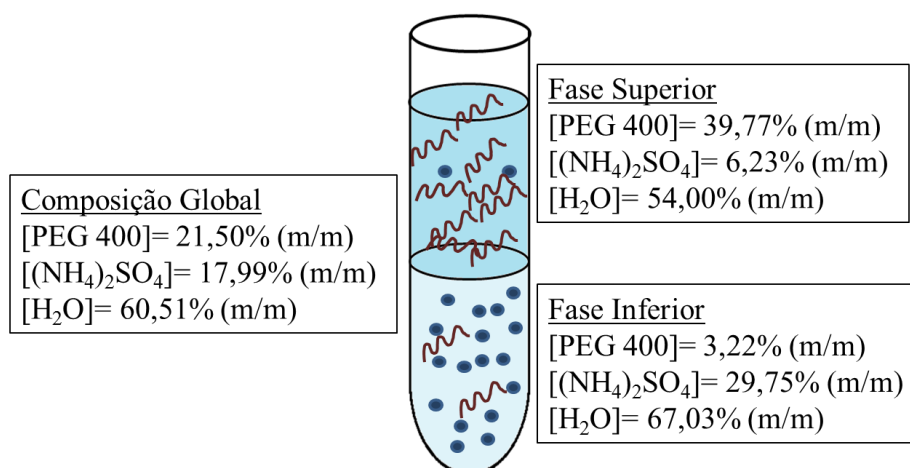


Figura 1.1. Composições para um ponto de mistura do sistema aquoso bifásico formado por PEG 400 g mol^{-1} (ξ) + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (\bullet) + água à 25 °C.
 Fonte: Autoria própria.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido dos SABs são únicos para cada sistema e podem ser apresentados nos diagramas de fases. Esses diagramas são comumente retratados em coordenadas retangulares, como esquematizado na Figura 1.2, com as composições dos componentes em porcentagem mássica (% (m/m)). No caso de SABs formados por polímero e eletrólito, o polímero é representado no eixo das ordenadas e o eletrólito no eixo das abscissas [32].

São apresentados no diagrama de fases a curva binodal, as composições globais do sistema, as composições das fases superior e inferior, a composição crítica e as linhas de amarração. A curva binodal (CB) separa as regiões monofásica e bifásica; ela é formada pelas máximas composições possíveis dos componentes do sistema necessárias à formação de uma única fase em equilíbrio termodinâmico. Assim, em qualquer ponto acima da curva, o sistema terá duas fases em equilíbrio termodinâmico. A posição da curva binodal pode ser deslocada com a mudança de parâmetros do sistema como massa molar do polímero, cátion ou ânion do sal formador do SAB, temperatura, pH ou adição de compostos moduladores [16, 33].

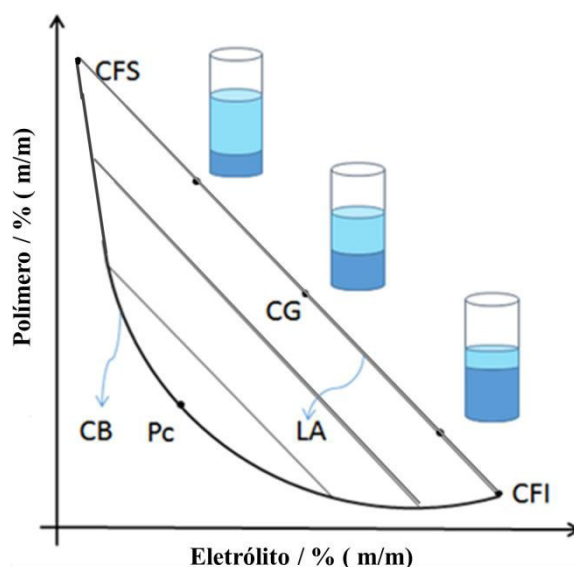


Figura 1.2. Representação esquemática do diagrama de fases retangular do SAB formado por polímero e eletrólito.

Fonte: Autoria própria

As linhas de amarração (LA) ligam as composições da fase superior (CFS), global (CG) e da fase inferior (CFI) do sistema que se encontram em equilíbrio em uma dada composição global dentro da região bifásica do diagrama. Para qualquer composição global em uma mesma linha de amarração, as propriedades termodinâmicas intensivas, como densidade, composição, índice de refração e temperatura, de cada fase são iguais, mas as propriedades termodinâmicas extensivas, como volume e massa das fases, variam relativamente. Assim, na mesma linha de amarração, qualquer composição global mais próxima da composição da fase superior gera um sistema com uma maior quantidade mássica de fase superior. Da mesma forma, qualquer composição global próxima à composição da fase inferior gera um SAB com uma maior quantidade mássica de fase inferior; uma composição global no ponto médio da linha de amarração gera um SAB com a mesma massa das fases superior e inferior [33].

O comprimento da linha de amarração (CLA) é um parâmetro que mede a diferença entre a composição das fases superior e inferior. Logo, ele expressa as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas do sistema [32]. Esse parâmetro é calculado de acordo com a Equação 1.1:

$$CLA = [(C_p^S - C_p^I)^2 + (C_s^S - C_s^I)^2]^{1/2} \quad (1.1)$$

onde C_P^S e C_P^I são as concentrações, em % (m/m), de polímero presentes nas fases superior e inferior, respectivamente, e C_S^S e C_S^I são as concentrações, em % (m/m), de sal na fase superior e inferior, respectivamente.

A diminuição do CLA causa diminuição das diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases superior e inferior. Assim, diminuindo o CLA pode-se chegar ao ponto crítico (Pc), no qual, teoricamente, haveriam duas fases em equilíbrio com propriedades termodinâmicas intensivas iguais [22].

Pesquisas atuais mostram a obtenção de diagramas de fases para novas combinações de componentes formadores do SAB [11, 34]. Esses estudos visam tanto à investigação da termodinâmica de formação desses sistemas quanto à aplicação desses novos SABs na partição de solutos [30, 35].

1.3.1 Partição de Solutos em Sistemas Aquosos Bifásicos

Devido à possibilidade e eficiência de concentração preferencial do soluto em uma das fases de um SAB, esses sistemas podem ser usados para a separação ou pré-concentração de diferentes compostos, como corantes [23], surfactantes [36], íons metálicos [1], nanopartículas [37] e produtos biológicos (proteínas, bionanopartículas, material genético, células e organelas celulares) [4, 38-40]. Pesquisas atuais de partição em SABs investigam o comportamento de distribuição de diversos solutos nesses sistemas, propõem o desenvolvimento ou modificação de novos SABs para aumentar a seletividade da partição e estudam estratégias para o uso do SAB em maior escala [41].

A partição de um soluto em um SAB é calculada pelo coeficiente de partição (K). Esse parâmetro é calculado pela razão entre as atividades do soluto nas fases do SAB, ou, em regime diluído, pela razão entre as concentrações do soluto nas fases do sistema, como mostrado na Equação 1.2:

$$K = \frac{a^{FS}}{a^{FI}} \approx \frac{C^{FS}}{C^{FI}} \quad (1.2)$$

em que a^{FS} e a^{FI} são as atividades do soluto na fase superior e inferior, respectivamente, e C^{FS} e C^{FI} são as concentrações do soluto nas fases superior e inferior, respectivamente.

O coeficiente de partição expressa a distribuição do soluto entre as fases do SAB. Valores de K maiores que 1 indicam a partição preferencial do soluto para a fase superior e valores menores que 1 indicam a partição preferencial para a fase inferior do SAB.

Outro parâmetro usado para expressar a distribuição de solutos em SAB é o coeficiente de distribuição (K_D). Esse parâmetro é usado para ácidos e bases fracos que se ionizam parcialmente em solução aquosa. O cálculo é o mesmo da Equação 1.2 com a ressalva de que a concentração do soluto na fase é a soma da concentração de todas as espécies do soluto presentes na fase.

O coeficiente de partição e/ou distribuição de um soluto depende tanto de sua estrutura molecular quanto do sistema. Assim, a partição de um soluto pode ser alterada pela mudança da hidrofobicidade, tamanho, carga elétrica do soluto e pela mudança de parâmetros do SAB, como massa molar e hidrofobicidade do polímero, cátion e ânion do eletrólito do SAB, CLA, pH, modificação do polímero e adição de compostos ligantes [30]. Compreender como esses fatores influenciam a distribuição de um soluto é essencial para a modulação do processo de partição. Assim, para investigar o comportamento de partição, pesquisas avaliam o coeficiente de partição do soluto em diferentes sistemas [12, 42].

1.3.2 Agentes moduladores em Sistema Aquoso Bifásico

A partição de um soluto pode ser alterada pela adição de um modulador ao sistema que pode interagir tanto com o soluto quanto com um dos componentes do SAB. Esses agentes moduladores são chamados de agentes ligantes, complexantes e adjuvantes.

Os agentes ligantes foram bastante estudados para a remoção de biomoléculas. Essa partição ficou conhecida na literatura como partição por afinidade, e ocorre quando há uma reação química de inserção da molécula na cadeia polimérica, ou quando a molécula usada interage com a cadeia polimérica [43]. Alguns ligantes comuns são os corantes triazina e amarelo ouro remazol para remoção de diferentes tipos de biomoléculas como as enzimas hexoquinase e lactato desidrogenase [43].

Os agentes complexantes, também chamados de agentes extratores, são estudados na extração de metais em SABs. A maioria dos íons metálicos se concentram na fase rica em eletrólito do sistema formado por polímero e eletrólito [2]. Entretanto, a adição de complexantes nesse sistema promove a transferências desses solutos para a fase rica em polímero devido a formação de um complexo entre o soluto e o agente complexante. Esses estudos têm sido realizados para vários íons metálicos [2]. Leite e colaboradores [47] estudaram a complexação de Cu (II) e Co(II) de um resíduo de baterias usando os extratantes 1-(2-pyridyl-azo)-2-naphthol (PAN), 1-nitroso-2-naphthol (1N2N) que em condições específicas de pH, CLA e razão entre as fases transferiram os íons para a fase polimérica do SAB formado por copolímero L64 e Na₂SO₄.

Os agentes adjuvantes são líquidos iônicos adicionados a sistemas formados por PEG e eletrólito para a alteração de partição de biomoléculas [44-46]. Com a adição de líquidos iônicos imidazólicos (5 a 10% m/m) em sistemas formados por PEG e sais inorgânicos foi possível alterar a partição de L-triptofano, ácido vanílico, ácido gálico e ácido siríngico aumentando suas concentrações na fase rica em PEG [45, 46]. O uso desse tipo de sistema evita a funcionalização do PEG e também permite ajustar o comportamento de partição de outras biomoléculas pela simples troca do cátion ou ânion do líquido iônico. Entretanto, o líquido iônico não é capaz de mudar completamente o comportamento de partição do soluto, ou seja, na presença de líquido iônico o coeficiente de partição aumentou três vezes ou até diminuiu três vezes, mas nunca teve os valores menores que 1 [45, 46]. Indicando que o soluto sempre se concentrou na fase superior do sistema, na ausência ou presença dos diferentes líquidos iônicos.

Estudos de modulação da partição de corantes em SABs foram avaliados usando adjuvantes. De Souza e colaboradores [48] avaliaram a partição de rodamina 6G e ácido coranílico em SABs formados por PEG e sais de potássio com a adição de 5% m/m de líquidos iônicos imidazólicos. Na ausência de líquido iônico, os corantes se concentraram na fase rica em polímero e os valores de coeficiente de partição diminuíram com a adição de sais imidazólio ao SAB.

Um avanço recente na área de modulação do comportamento de partição de corantes em SABs foi obtido com investigações de Junqueira e colaboradores [49]. Os autores usaram o surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) (0,02–0,04% m/m) como agente modulador para alterar o comportamento de partição de norbixina, obtida a partir de um extrato da *Bixa orellana L.*, em SABs formados por PEG e citrato de sódio. Na ausência de surfactante, o corante se concentrou preferencialmente na fase superior do sistema ($K=14,40 \pm 5.5$) e na presença do $C_{16}TAB$, o corante natural foi transferido para a fase inferior do SAB ($K=0,64 \pm 0,05$). Esse comportamento ocorreu devido à formação de agregados mistos surfactante-corante que se concentraram na fase inferior do SAB formado [49].

Os trabalhos discutidos nessa seção descreveram o uso de um agente modulador para alterar a partição de um soluto, transferindo-a para a outra fase do sistema. Se mais de um soluto está presente no sistema e o agente modulador interage com apenas uma das espécies presentes, os agentes moduladores podem ser usados para separar solutos entre as fases do SAB.

1.3.3 Separação de Solutos em Sistemas Aquosos Bifásicos

Quando dois ou mais solutos estão presentes em um SAB, a modificação de um ou mais dos parâmetros do sistema pode alterar a partição de apenas um dos compostos e promover a separação entre eles, cada um se concentrando preferencialmente em uma das fases do SAB.

SABs formados por polímero e eletrólitos têm sido extensivamente estudados e têm se mostrado eficientes para a separação de uma série de íons metálicos [2]. Espécies de cromo com estados de oxidação diferentes, Cr(III) e Cr(IV), podem ser separados no SAB formado por L64 ou PEG e eletrólito (Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ou $\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$). A separação é eficiente, com fator de separação (S) de 1.00×10^8 , e alterada pela mudança de parâmetros do SAB como pH, hidrofobicidade do polímero e ânion do sal formador do SAB. Isso ocorre porque apenas a espécie de Cr(IV) interage com unidades de óxido de etileno do polímero e se concentra na fase rica nesse componente [42]. A separação e especiação de metais também têm sido estudadas com a adição de agentes complexantes ao SABs [2]. Lantânio pode ser separado de outras espécies concomitantes de terras raras, como Cério, Praseodímio e Neodímio, em SAB formado por polímero e eletrólito na presença de 1,10-fenantrolina (agente complexante). Essa separação é eficiente ($S_{\text{La,Ce}} = 180$; $S_{\text{La,Pr}} = 184$; $S_{\text{La,Nd}} = 185$) e ocorre em condições específicas do sistema de forma que a fenantrolina se complexa apenas com o La e o complexo é transferido para a fase rica em polímero [1]. O uso de complexantes em SAB para a extração seletiva ou especiação de íons metálicos tem sido bastante investigado e os estudos mostram que parâmetros do sistema como massa molar do polímero, natureza do sal e polímero formadores do sistema, pH e concentração de agente complexante podem alterar a eficiência de separação desses compostos. Além disso, a escolha do agente extratante é feita de maneira cuidadosa, levando em consideração quais compostos estão presentes na matriz. Por outro lado, os estudos de separação de compostos orgânicos entre as fases do SABs não tem sido muito investigados e pouco se sabe sobre agentes moduladores nesses casos [3, 50, 51].

Os SABs foram usados para separar enantiômeros de ácido mandélico α -ciclo-hexil (R e S -CHMA) [3] usando Cu_2 - β -ciclodextrina como agente modulador seletivo em sistema formado por PEG e eletrólito. A separação acontece devido à formação de um complexo “host-guest” entre o R-CHMA e o agente modulador e o fator de separação entre os enantiômeros foi altamente dependente da massa molar do polímero, pH, temperatura e quantidade de Cu_2 - β -ciclodextrina. Esse estudo foi um avanço em termos de separação de compostos orgânicos em SABs, com fatores de separação de 1,36 entre os enantiômeros.

Surfactantes também podem ser adicionados ao SABs pra promover a separação de compostos. Albertsson e colaboradores [52] investigaram o uso do surfactante triton X-100 para separação de clorofila da membrana do cloroplasto no sistema formado por PEO e dextrana. A clorofila se concentrou na fase superior do SAB enquanto as outras proteínas da membrana se concentraram na interface e fase inferior [52]. Tang e colaboradores [53] descreveram o uso do brometo de dodeciltrimetilamônio ($C_{12}TAB$) e N-metilpirrolidona para a separação de nanotubos de carbono metálicos e semicondutores entre as fases do SAB formado por PEG e dextrana. O $C_{12}TAB$ interagiu apenas com o nanotubo semicondutor e esses compostos se concentraram na fase rica em dextrana [53]. Esses trabalhos mostram a eficiência da separação de diferentes compostos usando surfactantes como aditivos em sistemas formados por dois polímeros. Entretanto, o mecanismo de atuação do surfactante na modulação da partição ainda não é compreendido.

Apesar dos avanços relacionados ao uso dos SABs para a separação de solutos, não há relatos de estudos sobre a separação de corantes usando esses sistemas. Entretanto, o trabalho de Junqueira e colaboradores [49] introduziu o $C_{16}TAB$ como modulador da partição de norbixina no SAB, abrindo a possibilidade do uso de surfactantes para modulação seletiva da partição de corantes nesses sistemas e a consequente separação desses compostos entre as fases do SAB. Portanto, a investigação do processo de partição de corantes na presença de surfactantes assim como a investigação da interação entre corantes e surfactantes é essencial para o desenvolvimento de uma metodologia de separação de corantes entre as fases do SAB.

1.4 Interação Corante-Surfactante

Os corantes e surfactantes são usados simultaneamente no processo de produção de diversos produtos em indústrias de tecidos, papéis, plásticos e cosméticos. Isso porque os surfactantes atuam no molhamento, nivelamento e solubilização de corantes nos processos e produtos dessas indústrias [54, 55]. Devido ao amplo uso, estudos de interação entre corantes e surfactantes são de fundamental importância para o desenvolvimento de conhecimentos sobre a termodinâmica e cinética de processos industriais [56, 57]. Na indústria têxtil, a interação entre estes componentes pode ser modulada para aumentar a eficiência de fixação de corantes em tecidos e diminuir a perda desses compostos no processo de lavagem, melhorando a qualidade do produto final e diminuindo a quantidade de corantes nos efluentes [58]. Além disso, o conhecimento de fatores que alteram a formação e estabilidade dos agregados corante-surfactante permite auxiliar nos processos de tratamento de efluentes [59]. Isso porque os agregados formados podem alterar esse processo devido à sua estabilidade em

solução, dificultando ou facilitando os processos de remoção de corante dos efluentes industriais.

Diante disso, a interação entre surfactantes e corantes, principalmente de cargas opostas, têm sido amplamente estudada. Novas pesquisas na área mostraram que o conhecimento da interação entre esses compostos pode auxiliar no desenvolvimento de novas metodologias para a remoção de corantes tóxicos de efluentes, desenvolvimento de modelos da química biológica, desenvolvimento de novos compostos para investigação da associação de surfactantes [59-62].

1.4.1 Agregados corante-surfactante: remoção de corantes de efluentes industriais

Recentemente, pesquisas têm mostrado a eficiência do uso de surfactantes para remoção de corantes presentes em efluentes industriais. Alguns dos principais métodos de remoção estudados foram floculação com surfactantes iônicos, formação de complexo sólido, adsorção de corantes em sólidos tratados com surfactantes e extração líquido-líquido em sistemas coacervados [61, 63-65].

A floculação com surfactantes iônicos consiste na adição desses surfactantes a um efluente contendo corante, permitindo a interação entre o corante e o surfactante com a formação de micelas nas quais o corante pode ser solubilizado no núcleo hidrofóbico. A adição posterior de um metal multivalente promove a formação de outro complexo entre corante, surfactante e metal, que se agrega após a agitação formando flocos. Uma posterior filtração permite a remoção dos flocos de corante-surfactante-metal e a eficiente remoção do corante da solução [61]. A Figura 1.3 mostra esse processo de floculação aniônica em um efluente contendo o corante azul reativo com surfactantes obtidos do óleo de coco (uma mistura de carboxilatos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas) e íons cálcio (Ca^{2+}).

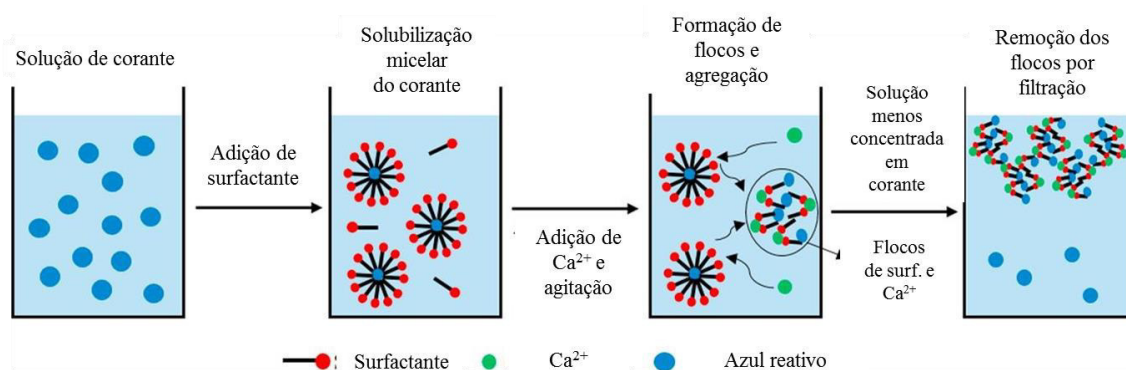


Figura 1.3. Remoção do corante azul reativo usando floculação iônica com surfactantes do óleo de coco.

Fonte: Adaptado de [61] (DOI 10.1016/j.seppur.2017.09.029) com permissão de Separation and Purification Technology 4717071365755. Copyright 2017 - Elsevier.

Nos estudos de adsorção, um sólido com a superfície modificada por surfactantes é colocado em contato com uma solução de corante [65-67]. Diversos estudos usando matrizes e surfactantes diferentes foram realizados e demonstraram que forças eletrostáticas têm grande papel na adsorção de corantes quando na presença de surfactantes e, por isso, as modificações na superfície do sólido usam um surfactante de carga oposta ao corante que se deseja remover.

Alguns estudos também mostraram a eficiência dos coacervados de surfactante para a remoção de corantes [63, 64]. Os coacervados de surfactantes são formados por duas fases líquidas: uma fase densa rica em micelas e a outra com baixa concentração de surfactante. Os componentes formadores podem ser um ou dois surfactantes, mas aditivos como polímeros ou eletrólitos têm sido adicionados para mudar características dos coacervados. Nesses sistemas, o corante se concentra na fase rica em micelas por meio da formação de micelas mistas ou solubilização no núcleo hidrofóbico de micelas do surfactante. Além disso, a fase coacervado pode ser aplicada em sólidos para adsorção/absorção de corantes [63].

Como mostrado, a maioria dos trabalhos usa a interação entre corantes e surfactantes (formação de pares iônicos, agregados sólidos, micelas mistas ou micelas que solubilizam o corante no núcleo hidrofóbico) como uma estratégia para a remoção dos corantes. Por isso, o conhecimento dos tipos de interação, dos agregados formados e dos fatores que afetam a formação desses agregados entre um determinado par corante-surfactante é essencial para a posterior aplicação industrial daquelas estratégias.

1.4.2 Agregados corante-surfactante: Interações, Estruturas e Estabilidade

A interação entre corante e surfactante pode levar a formação de diferentes agregados, como complexos sólidos corante-surfactante, pares iônicos, agregados de corantes puros, pré-micelas ricas em corante, micelas mistas e micelas com o corante solubilizado no núcleo hidrofóbico ou hidrofílico [54, 59, 68, 69]. Alguns dos sistemas estudados recentemente e os principais agregados formados são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Alguns sistemas corante-surfactante estudados recentemente e os principais tipos de agregados formados.

| Sistema (Corante/Surfactante) | Agregados formados | Ref. |
|--|--|------|
| Tween 20, 60 e 80 + Pireno, verde pironina metílica e ácido 8-Anilinoftaleno-1-sulfônico | Corante solubilizado na micela | [62] |
| Copolímero F127 e F108 + oxazina 170 | Complexo corante-surfactante | [54] |
| C ₁₆ TAB e vermelho reativo | Complexo sólido e micelas mistas | [59] |
| C ₁₆ TAB e eosina | Par iônico e corante solubilizado na micela | [69] |
| C ₁₆ TAB e alaranjado de metila ou preto eriocromo | Complexo sólido, micelas mistas (corante na parte hidrofílica da micela) | [70] |
| Triclorobromoholmiato dodeciltrimetilamônio e alaranjado de metila | Complexo sólido, corante solubilizado no núcleo das micelas | [70] |

A formação desses agregados em solução aquosa depende da carga do corante e do surfactante, da razão molar entre esses compostos, do tamanho da cadeia alquílica do surfactante, do contra-íon do surfactante, do pH e da temperatura do meio e da adição de eletrólitos ou álcoois [59, 69, 70]. Assim, mais de um tipo de agregado pode ser formado entre um par corante-surfactante variando apenas um dos fatores citados acima. A estrutura dos agregados também pode mudar com a mudança de um dos fatores citados, como a transição da forma de micelas esféricas para cilíndricas. A Figura 1.4 ilustra a mudança do tipo e forma do agregado formado entre o corante aniônico tartrazina e os surfactantes catiônicos brometo de tetradeciltrimetilamônio (TTAB) e N, N'-ditetradecil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N butanedil-diamônio dibrometo (14,4,14) como função do aumento da concentração de surfactante.

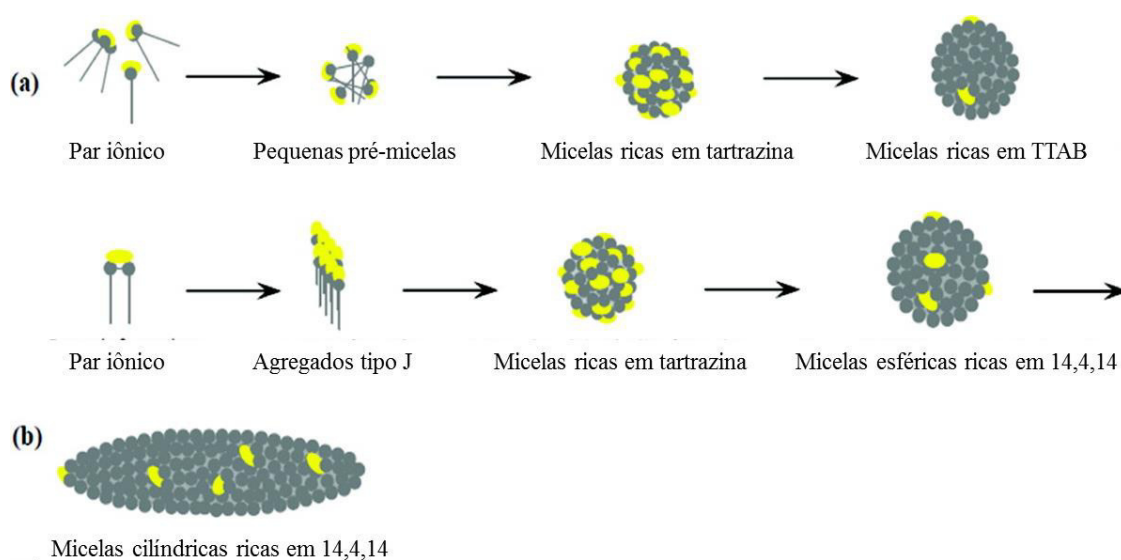


Figura 1.4. Diferentes agregados formados entre surfactante e corante de cargas opostas: (a)TTAB e (b) surfactante gemini (14,4,14) na presença de $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de surfactante.

Fonte: Adaptado de [71] (DOI: 10.1021/jp2051323) com permissão de The Journal of Physical Chemistry B. Copyright 2011 - American Chemical Society.

Os diferentes tipos de agregados formados entre corantes e surfactantes têm sido investigados por uma variedade de técnicas, tais como condutimetria, tensiometria, potenciometria, voltametria, espectroscopia no ultravioleta/visível e espectroscopia de fluorescência [59, 62, 69, 71, 72]. Além disso, alguns trabalhos confirmaram a mudança de estrutura dos agregados usando espalhamento dinâmico de luz, microscopia de transmissão eletrônica (TEM) ou crio-microscopia de transmissão eletrônica (Cryo-TEM) [71]. Estes estudos visam a avaliar os mecanismos de formação de agregados por meio de investigações termodinâmicas e cinéticas da interação corante-surfactante seja usando métodos experimentais ou modelagem molecular [59, 69]. Entretanto, as contribuições das forças eletrostáticas e hidrofóbicas na interação corante-surfactante ainda não são bem entendidas e não existem modelos para prever os tipos de agregados formados entre corantes e surfactantes desconhecidos.

1.5 Estrutura da dissertação

Esse trabalho se propõe investigar a modulação da partição de corantes em SABs formados por polímero e eletrólito por meio de interações entre o surfactante catiônico $C_{16}TAB$ e corante aniônico amarelo remazol, visando à separação de corantes entre as fases desses sistemas. A dissertação está dividida em 5 capítulos. O próximo capítulo aborda os objetivos do trabalho. O capítulo 3 relata o trabalho de investigação do potencial do surfactante $C_{16}TAB$ como modulador seletivo na partição dos corantes amarelo remazol e

azul de metileno em SABs formados por polímero e eletrólito e o capítulo 3 aborda o trabalho de investigação da interação entre o surfactante C₁₆TAB e o corante amarelo remazol em solução aquosa. Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões e perspectivas desse trabalho de dissertação.

1.6 Referências

- [1] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, **Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems**, Chem. Eng. J., 322 (2017) 346-352.
- [2] M.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, J.S.R. Coimbra, L.A. Minim, **Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons**, Quim. Nova, 29 (2006) 1332-1339.
- [3] L.-H. Li, F.-F. Li, **Chiral separation of α -cyclohexyl-mandelic-acid by aqueous two phase system combined with Cu²⁺- β -cyclodextrin complex**, Chem. Eng. J., 211 (2012) 240-245.
- [4] W.N. Phong, P.L. Show, Y.H. Chow, T.C. Ling, **Recovery of biotechnological products using aqueous two phase systems**, J. Biosc. Bioeng., 126 (2018) 273-281.
- [5] M.C.H. da Silva, L.M. da Silva, F. Paggioli, J.R. Coimbra, L. Minim, **Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons**, Quím. Nova, 29 (2006) 1332-1339.
- [6] C.M. Junqueira, D. da Silva Cabral, J.A. Penido, A.B. Mageste, L.S. Virtuoso, **How does the use of surfactants in polymer-salt based aqueous two-phase systems affect the annatto dye (*Bixa orellana* L.) partitioning?**, Fluid Phase Equilib., 478 (2018) 14-22.
- [7] R.D. Saini, **Synthetic Textile Dyes: Constitution, Dying process and Environmental Impacts**, Cellulose, 70 (2018) 5-30.
- [8] R. Mia, M. Selim, A. Shamim, **Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommendation for mitigation**, J. Text. Eng. Fash. Technol., 5 (2019) 220-226.
- [9] D. Yaseen, M. Scholz, **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review**, Int. J. Environ. Sci. Te., 16 (2019) 1193-1226.
- [10] S. Mondal, M.K. Purkait, S. De, **Advances in dye removal technologies**, Springer, 2018.
- [11] T. Yao, H. Zang, S. Yao, X. Dai, H. Song, **Measurement and correlation of phase equilibria in aqueous two-phase systems containing functionalized magnetic ionic liquids and potassium phosphate at different temperatures**, J. Mol. Liq., 263 (2018) 72-80.
- [12] Z. Tan, F. Li, C. Zhao, Y. Teng, Y. Liu, **Chiral separation of mandelic acid enantiomers using an aqueous two-phase system based on a thermo-sensitive polymer and dextran**, Sep. Purif. Technol., 172 (2017) 382-387.
- [13] P. Weschayanwivat, O. Kunanupap, J.F. Scamehorn, **Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures**, Chemosphere, 72 (2008) 1043-1048.
- [14] Y. Liu, Y. Zhang, X. Wu, X. Yan, **Effect of excluded-volume and hydrophobic interactions on the partition of proteins in aqueous micellar two-phase systems composed of polymer and nonionic surfactant**, Fluid Phase Equilib., 429 (2016) 1-8.

- [15] A. He, B. Dong, X. Feng, S. Yao, **Extraction of bioactive ginseng saponins using aqueous two-phase systems of ionic liquids and salts**, Sep. Purif. Technol., 196 (2017) 270-280.
- [16] A.C.G. Veloso, P.R. Patrício, J.C. Quintão, R.M.M. de Carvalho, L.H.M. da Silva, M.C. Hespanhol, **Phase equilibrium of aqueous two-phase systems composed by L35 triblock copolymer + organic and inorganic ammonium electrolytes + water at 298.2 and 313.2 K**, Fluid Phase Equilibr., 469 (2018) 26-32.
- [17] A. Tong, Y. Wu, S. Tan, L. Li, Y. Akama, S. Tanaka, **Aqueous two-phase system of cationic and anionic surfactant mixture and its application to the extraction of porphyrins and metalloporphyrins**, Anal. Chim. Acta, 369 (1998) 11-16.
- [18] Y. Akama, A. Tong, M. Ito, S. Tanaka, **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system**, Talanta, 48 (1999) 1133-1137.
- [19] A.-J. Tong, J.-J. Dong, L.-D. Li, **Aqueous two-phase extraction system of sodium perfluorooctanoate and dodecyltriethylammonium bromide mixture and its application to porphyrins and dyes**, Anal. Chim. Acta, 390 (1999) 125-131.
- [20] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.d.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, **Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine**, J. Chromatogr. A, 1216 (2009) 7623-7629.
- [21] A.B. Mageste, T.D.A. Senra, M.C.H. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.H.M. da Silva, **Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts**, Sep. Purif. Technol., 98 (2012) 69-77.
- [22] J.M. de Alvarenga, R.A. Fideles, M.V. da Silva, G.F. Murari, J.G. Taylor, L.R. de Lemos, G. Dias Rodrigues, A.B. Mageste, **Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilibr., 391 (2015) 1-8.
- [23] G.A. Borges, L.P. Silva, J.A. Penido, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, **A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater**, J. Environ. Manage., 183 (2016) 196-203.
- [24] S.P. Ventura, V.C. Santos-Ebinuma, J.F. Pereira, M.F. Teixeira, A. Pessoa, J.A.P. Coutinho, **Isolation of natural red colorants from fermented broth using ionic liquid-based aqueous two-phase systems**, J. Ind. Microbiol. Biotechnol., 40 (2013) 507-516.
- [25] A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, **Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems**, Sep. Purif. Technol., 128 (2014) 58-66.
- [26] M.W. Beijerinck, **Ueber eine eigentümlichkeit der löslichen stärke**, Zbl. Bakt. II Nature., 627 (1896) 697-699.
- [27] P.-Å.J.N. Albertsson, **Chromatography and partition of cells and cell fragments**, Naure, 177 (1956) 771-774.
- [28] P.A. Albertsson, **Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems**, Adv. Protein Chem., 24 (1970) 309-341.

- [29] P.-Å. Albertsson, **Aqueous Biphasic Systems. Properties and Applications in Bioseparation**, in: **Aqueous Biphasic Separations**, Springer, 1995, pp. 21-30.
- [30] A.L. Grilo, M. R. Aires-Barros, A.M. Azevedo, **Partitioning in aqueous two-phase systems: fundamentals, Applications and trends**, Sep. Purif. Rev., 45 (2016) 68-80.
- [31] G.F. Murari, J.A. Penido, P.A.L. Machado, L.R.d. Lemos, N.H.T. Lemes, L.S. Virtuoso, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, **Phase diagrams of aqueous two-phase systems formed by polyethylene glycol+ammonium sulfate+water: equilibrium data and thermodynamic modeling**, Fluid Phase Equilibr., 406 (2015) 61-69.
- [32] M. González-Amado, E. Rodil, A. Arce, A. Soto, O. Rodríguez, **Polyethylene glycol (1500 or 600)–potassium tartrate aqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilibr., 470 (2018) 120-125.
- [33] J.P. Martins, C.d.P. Carvalho, L.H.M.d. Silva, J.S.d.R. Coimbra, M.d.C.H.d. Silva, G.D. Rodrigues, L.A. Minim, **Liquid–liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly (ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures**, J. Chem. Eng. Data, 53 (2007) 238-241.
- [34] A. Kulaguin-Chicaroux, T. Zeiner, **Interfacial Behavior of Aqueous Two-Phase Systems Based on Linear and Hyperbranched Polymers**, J. Chem. Eng. Data, 63 (2018) 2467-2476.
- [35] Y.K. Yau, C.W. Ooi, E.-P. Ng, J.C.-W. Lan, T.C. Ling, P.L. Show, **Current applications of different type of aqueous two-phase systems**, Bioresour. Bioprocess., 49 (2015) 1-13.
- [36] G.F. Murari, J.A. Penido, H.M. da Silva, B.E.L. Baêta, S.F. de Aquino, L.R. de Lemos, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, **Use of aqueous two-phase PEG-salt systems for the removal of anionic surfactant from effluents**, J. Environ. Manage., 198 (2017) 43-49.
- [37] I. Fischer, C. Morhardt, S. Heissler, M. Franzreb, **Partitioning behavior of silica-coated nanoparticles in aqueous micellar two-phase systems: evidence for an adsorption-driven mechanism from QCM-D and ATR-FTIR measurements**, Langmuir, 28 (2012) 15789-15796.
- [38] P. Albertsson, G. Johansson, F Tjerneld, **Separation processes in biotechnology. Aqueous two-phase separations**, Bioprocess. Technol., 9 (1990) 287-327.
- [39] B.A. Andrews, J.A. Asenjo, **Theoretical and experimental evaluation of hydrophobicity of proteins to predict their partitioning behavior in aqueous two phase systems: a review**, Sep. Sci. Technol., 45 (2010) 2165-2170.
- [40] P.G. Mazzola, A.M. Lopes, F.A. Hasmann, A.F. Jozala, T.C. Penna, P.O. Magalhaes, C.O. Rangel-Yagui, A. Pessoa Jr, **Liquid–liquid extraction of biomolecules: an overview and update of the main techniques**, J. Chem. Technol. Biotechnol., 83 (2008) 143-157.
- [41] J. González-Valdez, K. Mayolo-Deloisa, M. Rito-Palomares, **Novel aspects and future trends in the use of aqueous two-phase systems as a bioengineering tool**, J. Chem. Technol. Biotechnol., 93 (2018) 1836-1844.

- [42] P.R. Patrício, R.C. Cunha, S.J.R. Vargas, Y.L. Coelho, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, **Chromium speciation using aqueous biphasic systems: Development and mechanistic aspects**, Sep. Purif. Technol., 158 (2016) 144-154.
- [43] T. Gu, **Liquid-liquid partitioning methods for bioseparations**, in: Sep. Sci. Technol., Elsevier, 2000, pp. 329-364.
- [44] R.L. de Souza, V.C. Campos, S.P. Ventura, C.M. Soares, J.A. Coutinho, Á.S. Lima, **Effect of ionic liquids as adjuvants on PEG-based ABS formation and the extraction of two probe dyes**, Fluid Phase Equilibr., 375 (2014) 30-36.
- [45] J.F. Pereira, Á.S. Lima, M.G. Freire, J.A. Coutinho, **Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems**, Green Chem., 12 (2010) 1661-1669.
- [46] M.R. Almeida, H. Passos, M.M. Pereira, Á.S. Lima, J.A. Coutinho, M.G. Freire, **Ionic liquids as additives to enhance the extraction of antioxidants in aqueous two-phase systems**, Sep. Purif. Technol., 128 (2014) 1-10.
- [47] D.D.S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, **Hydrometallurgical separation of copper and cobalt from lithium-ion batteries using aqueous two-phase systems**, Hydrometallurgy, 169 (2017) 245-252.
- [48] R.L. de Souza, V.C. Campos, S.P. Ventura, C.M. Soares, J.A. Coutinho, Á.S. Lima, **Effect of ionic liquids as adjuvants on PEG-based ABS formation and the extraction of two probe dyes**, Fluid Phase Equilibr., 375 (2014) 30-36.
- [49] C.M. Junqueira, D. da Silva Cabral, J.A. Penido, A.B. Mageste, L.S. Virtuoso, **How does the use of surfactants in polymer-salt based aqueous two-phase systems affect the annatto dye (*Bixa orellana* L.) partitioning?**, Fluid Phase Equilibr., 478 (2018) 14-22.
- [50] X. Chen, L. Liu, F. Jiao, Z. Wang, **Extraction of phenylalanine enantiomers by aqueous two phase systems containing combinatorial chiral selector**, Chinese J. Chem., 30 (2012) 965-969.
- [51] L.A. Pereira Alcantara, I.V. Amaral, R.C. Ferreira Bonomo, L.H. Mendes da Silva, M.D.C. H. Silva, V.P. Rodrigues Minim, L.A. Minim, **Partitioning of α -lactalbumin and beta-lactoglobulin from cheese whey in aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) and sodium polyacrylate**, Food Bioprod. Process., 92 (2014) 409-415.
- [52] P.-Å. Albertsson, B. Andersson, **Separation of membrane components by partition in detergent-containing polymer phase systems: Isolation of the light harvesting chlorophyll a/b protein**, J. Chromatogr. A, 215 (1981) 131-141.
- [53] M.S. Tang, T. Whitcher, K. Yeoh, C. Chua, K. Woon, P. Show, Y. Lin, T.C. Ling, **The removal of metallic single-walled carbon nanotubes using an aqueous two-phase system**, J. Nanosc. Nanotechnol., 14 (2014) 3398-3402.
- [54] S.A. Ahmed, U. Singh, D. Seth, **Interaction of a red emitting dye with pluronic surfactants: A spectroscopic study**, J. Photoch. Photob. A: Chem., 376 (2019) 247-254.
- [55] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, **Surfactants and interfacial phenomena**, John Wiley & Sons, 2012.

- [56] L. Soldatkina, M. Zavrichko, **Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Anionic Dyes Adsorption on Corn Stalks Modified by Cetylpyridinium Bromide**, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 3 (2019) 1-4.
- [57] Y. Zeng, J. Guo, X. Wang, N. Wang, **Thermodynamics and Kinetic Investigations on the Interactions between Malachite Green and Cetyltrimethylammonium Bromide**, *A. A. T. C. C. J. Research*, 5 (2018) 1-7.
- [58] Y. Oki, H. Komatsu, D. Sakuma, H. Kaneko, **Ink Jet Textile Printing Ink And Ink Jet Textile Printing Ink Set**, in, Google Patents, 2019.
- [59] S. Mahbub, I. Shahriar, M. Iqfath, M.A. Hoque, M.A. Halim, M.A. Khan, M.A. Rub, A.M. Asiri, **Influence of alcohols/electrolytes on the interaction of reactive red dye with surfactant and removal of dye from solutions**, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103364.
- [60] T. Shen, M. Gao, **Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review**, *Chem. Eng. J.*, 375 (2019) 121910.
- [61] R. Melo, E.B. Neto, S. Nunes, T.C. Dantas, A.D. Neto, **Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants**, *Sep. Purif. Technol.*, 191 (2018) 161-166.
- [62] K. Szymczyk, A. Taraba, M. Szaniawska, **Interactions of tween 20, 60 and 80 with dye molecules: Spectroscopic analysis**, *J. Mol. Liq.*, 290 (2019) 111227.
- [63] W. Zhao, Y. Fan, H. Wang, Y. Wang, **Coacervate of polyacrylamide and cationic gemini surfactant for the extraction of methyl orange from aqueous solution**, *Langmuir*, 33 (2017) 6846-6856.
- [64] S.S.S. Hosseini, S. Khezri, A. Khosravi, **Experimental design for the optimization of coacervative extraction of brilliant green in water samples using anionic surfactant**, *Appl. Water Sc.*, 8 (2018) 109.
- [65] W. Wang, G. Huang, C. An, S. Zhao, X. Chen, P. Zhang, **Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: synchrotron infrared, optimization and modeling studies**, *J. Clean. Prod.*, 172 (2018) 1986-1997.
- [66] A.Y. Sham, S.M. Notley, **Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene**, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (2018) 495-504.
- [67] N.M. Mahmoodi, A. Taghizadeh, M. Taghizadeh, M. Azimi, **Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution**, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7 (2019) 103243.
- [68] T. Carmona, M. Pineiro, C.J. Monteiro, M.M. Pereira, A.J. Valente, **Interactions between cationic surfactants and 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin tetrasodium salt as seen by electric conductometry and spectroscopic techniques**, *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 481 (2015) 288-296.
- [69] M.T. Muhammad, M.N. Khan, **Oppositely charged dye surfactant interactions: Extent and selectivity of ion pair formation**, *J. Mol. Liq.*, 266 (2018) 591-596.

[70] A.M. Khan, S. Bashir, A. Shah, M.F. Nazar, H.M.A. Rahman, S.S. Shah, A.Y. Khan, A.R. Khan, F. Shah, **Spectroscopically probing the effects of Holmium (III) based complex counterion on the dye-cationic surfactant interactions**, Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 539 (2018) 407-415.

[71] A. Asadzadeh Shahir, S. Javadian, B.B.M. Razavizadeh, H. Gharibi, **Comprehensive study of tartrazine/cationic surfactant interaction**, J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 14435-14444.

[72] S.-T. Muntaha, M.N. Khan, **Natural surfactant extracted from Sapindus mukurossi as an eco-friendly alternate to synthetic surfactant—a dye surfactant interaction study**, J. Clean. Prod., 93 (2015) 145-150.

CAPÍTULO 2:

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O objetivo foi separar os corantes amarelo remazol (AR) e azul de metileno (AM) em sistemas aquosos bifásicos (SABs) formados por polímero e eletrólito modulando a partição do AR por meio de interações com o surfactante catiônico C₁₆TAB.

2.1.1 *Objetivos específicos do trabalho partição de corantes em SAB*

- Avaliar o efeito da concentração de C₁₆TAB sobre a partição dos corantes AR e AM em SABs formados por polímero, sal e água;
- Investigar o efeito do cátion do sal sulfato, massa molar e hidrofobicidade do polímero na partição dos corantes em diferentes concentrações de C₁₆TAB;
- Estudar o comportamento de distribuição do C₁₆TAB nos SABs formados por poli(etileno glicol) (PEG), poli(propileno glicol) PPG e copolímero tribloco L35 e sulfato de amônio;
- Estudar a partição simultânea dos corantes AR e AM nos SABs formados por PEG e sais sulfatos e avaliar a potencialidade destes sistemas para separação dos corantes entre as fases do SAB.

2.1.2 *Objetivos específicos do trabalho de interação entre AR e C₁₆TAB*

- Investigar o efeito da concentração de surfactante na interação entre corante AR e os surfactantes C₁₆TAB, brometo de tetradeciltrimetilamônio (C₁₄TAB) e brometo de dodeciltrimetilamônio (C₁₂TAB).
- Estudar o efeito da concentração de AR na interação com o surfactante C₁₆TAB.
- Investigar os tipos de agregados formados sobre a interação entre AR e os surfactantes da série C_nTAB usando tensiometria, condutimetria e calorimetria.
- Investigar a variação de entalpia relacionada a formação de agregados AR-C_nTAB em diferentes razões molares AR:C_nTAB.
- Estudar o efeito do comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante sobre interação entre AR e os surfactantes C_nTAB.
- Investigar a estabilidade térmica e interações no sólido formado a partir da mistura de AR e C₁₆TAB.

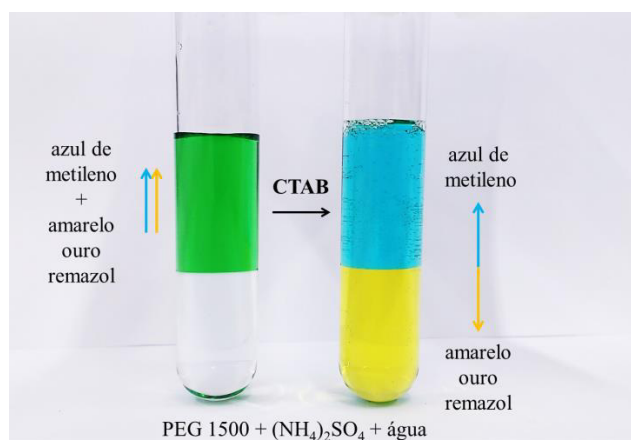
CAPÍTULO 3:

Surfactante como modulador seletivo na partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos: uma estratégia para separação

Tradução do artigo: Penido, Jussara Alves et al. "Surfactant as selective modulator in the partitioning of dyes in aqueous two-phase systems: A strategy for separation." *Journal of Molecular Liquids* 293 (2019): 111501.

(<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111501>)

Resumo Gráfico



Fonte: Autoria própria.

Highlights:

- Brometo de cetiltrimetilamônio (C₁₆TAB) afeta seletivamente a partição de corante aniônico em sistemas aquosos bifásicos (SABs);
- C₁₆TAB e corante aniônico formam agregados que são transferidos para a fase inferior do SABs;
- O efeito do C₁₆TAB na partição de corante depende do polímero e do eletrólito formador dos SABs;
- Corantes são separados em SABs com fatores de separação entre 30,5 e 271,2;
- O método proposto pode fornecer a separação de diferentes solutos de valor agregado.

3.1 Introdução

A maioria dos corantes presentes em efluentes de indústrias de couro, plástico e papel são altamente tóxicos para a saúde humana e causam danos a fauna e à flora, fazendo com que a contaminação de corpos d'água por esses compostos químicos seja uma das grandes preocupações ambientais atuais [1]. Portanto, a identificação de estratégias viáveis para minimizar os impactos negativos do descarte inapropriado de corantes no meio ambiente é uma importante área de pesquisa [2]. Várias opções têm sido propostas para a remoção de corantes de águas residuais de uma forma não seletiva, incluindo processos físicos, químicos e biológicos [3-5]. No entanto, não existem tecnologias visando à separação dos corantes presentes em efluentes da indústria têxtil que contenham dois ou mais desses compostos.

Sistemas de extração líquido-líquido tradicionais usando solventes orgânicos são amplamente empregados em processos de separação de solutos [6, 7]. Apesar da eficiência, as preocupações com a toxicidade e inflamabilidade de tais sistemas tornam atraente o uso de sistemas ambientalmente amigáveis. Nesse contexto, sistemas aquosos bifásicos (SABs) são potenciais candidatos para o desenvolvimento de tecnologias de separação sustentáveis [8, 9]. Os SABs são sistemas ternários que têm água como um dos seus componentes e que sob certas condições termodinâmicas apresentam duas fases imiscíveis coexistindo em equilíbrio. Os outros dois componentes formadores dos SABs podem ser dois polímeros diferentes [9], dois eletrólitos diferentes [8], um polímero e um eletrólito [10], dois surfactantes diferentes [11], um polímero e um surfactante [12] ou um álcool e um eletrólito [13]. Como os SABs apresentam vantagens de alto teor de água, baixa toxicidade, baixo custo e fácil expansão para escala industrial, eles são estratégias atraentes nos processos de purificação, extração e separação de solutos como proteínas [14], nanomateriais [15] e íons metálicos [16].

O uso dos SABs para a purificação e extração de corantes tem se tornado cada vez mais comum nas últimas duas décadas. Os primeiros estudos neste campo foram realizados por Akama e colaboradores [17] e Tong e colaboradores [18], que avaliaram a partição de corantes em SABs formados por surfactantes. Os autores demonstraram que a distribuição de corantes entre as duas fases do SAB depende de um complexo balanço de fatores, incluindo a hidrofobicidade e a carga do corante, a razão molar entre os surfactantes que formam o sistema e a magnitude das interações corante-surfactante. O uso dos SABs formados por polímero, sal e água para a extração de corantes foi descrito nos trabalhos de Mageste e colaboradores [19, 20], que investigaram a partição dos corantes naturais carmim e norbixina. Foi demonstrado que ambos os corantes naturais foram transferidos principalmente para a fase rica em polímero, evidenciando o potencial dos sistemas para a extração de corantes. O potencial de SABs semelhantes para a remoção de corantes têxteis foi evidenciado por

Alvarenga e colaboradores [21] e Borges e colaboradores [22], que demonstraram que os corantes verde malaquita, azul de metileno, vermelho reativo 195 e amarelo ouro remazol se concentraram preferencialmente na fase rica em polímero dos SABs, possibilitando suas remoções de matrizes aquosas. Os SABs baseados em líquidos iônicos também foram aplicados com sucesso na remoção de corantes têxteis em meios aquosos [23], mostrando a versatilidade dos SABs nessa área.

Apesar dos avanços do uso dos SABs na extração e purificação de corantes, até onde sabemos, não há estudos prévios investigando a separação entre corantes removidos de matrizes aquosas contendo dois ou mais corantes. Essa é uma questão importante no campo de tecnologia de separação, porque ela poderia tanto ajudar no desenvolvimento de métodos mais versáteis para a remoção de corantes de efluentes têxteis, quanto guiar o desenvolvimento de novas estratégias de separação.

Estudos envolvendo a separação entre solutos em SABs concentraram-se principalmente na área de extração de metais, principalmente usando SABs formados por poli(óxido de etileno) e eletrólito [16, 24]. A maioria desses sistemas se baseia no uso de um ligante hidrofóbico que se complexa especificamente com um metal e o transfere para a fase mais hidrofóbica do sistema, separando-o de outros metais concentrados na fase mais hidrofílica. Além disso, líquidos iônicos também foram adicionados aos SABs formados por um polímero, sal e água para modular a partição de solutos [25-27], e a habilidade deles de aumentar a extração de solutos dependeu da natureza e concentração (geralmente em torno de 5% m/m) de líquidos iônicos. Essa é uma pesquisa recente que tem grande importância no campo de separação e purificação de solutos.

Em um artigo recente, Junqueira e colaboradores [10] mostraram que pequenas concentrações de brometo de cetiltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) (0,02–0,04% m/m) ($0,45–0,85 \text{ mmol L}^{-1}$) em SAB formado por poli(óxido de etileno), citrato de sódio e água diminuíram o coeficiente de partição do corante norbixina de $14,40 \pm 5,5$ para $0,64 \pm 0,05$ quando comparado com o SAB sem surfactante e esse comportamento foi atribuído à interação entre o corante aniônico e o surfactante catiônico. Com base no fato de que surfactantes catiônicos são capazes de interagir seletivamente com corantes aniônicos [28, 29], esse trabalho investigou o efeito da presença do surfactante catiônico $C_{16}TAB$ sobre o comportamento de partição de dois corantes modelo [amarelo ouro remazol (AR) e azul de metileno (AM)] em SABs formados por polímero ou copolímero, sal e água, com o objetivo de separá-los. Até onde sabemos, é a primeira vez que surfactantes são usados como aditivos nos SABs com o objetivo de separação de solutos.

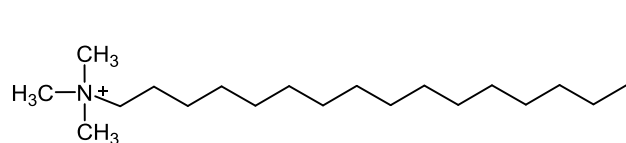
3.2 Parte Experimental

3.2.1 *Materiais*

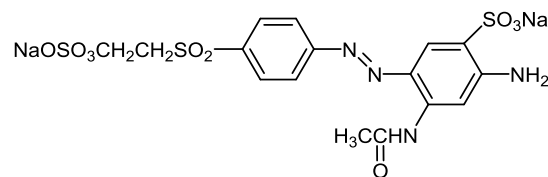
Os reagentes usados nessa pesquisa, juntamente com suas origens e pureza, são apresentados na Tabela 3.1. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional. Água deionizada com condutividade de $1,00 \mu\text{S cm}^{-1}$ foi usada em todos os experimentos. As estruturas moleculares do C_{16}TAB , AR e AM são mostradas na Figura 3.1.

Tabela 3.1. Lista de reagentes

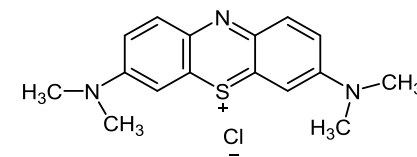
| Reagente | Fórmula Química | Pureza (Fração mássica) | Fonte |
|---|--|-------------------------|------------------------------------|
| Copolímero tribloco poli(etileno glicol) ₁₁ -poli(propileno glicol) ₁₆ -poli(etileno glicol) ₁₁ 1900 g mol ⁻¹ (L35) | (EO) ₁₁ (PO) ₁₆ (EO) ₁₁ | >0,99 | Sigma-Aldrich (EUA) |
| Poli(propileno glicol) 425 g mol ⁻¹ (PPG 425) | H(OCH(CH ₃)CH ₂) _n OH | >0,99 | Sigma-Aldrich (EUA) |
| Poli(etileno glicol) 400 g mol ⁻¹ (PEG 400) | H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | >0,99 | Sigma-Aldrich (EUA) |
| Poli(etileno glicol) 1500 g mol ⁻¹ (PEG 1500) | H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | >0,99 | Synth (Brasil) |
| Poli(etileno glicol) 6000 g mol ⁻¹ (PEG 6000) | H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | >0,99 | Synth (Brasil) |
| Poli(etileno glicol) 10000 g mol ⁻¹ (PEG 10000) | H(OCH ₂ CH ₂) _n OH | >0,99 | Sigma-Aldrich (EUA) |
| Sulfato de amônio | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,99 | Synth (Brasil) |
| Sulfato de sódio | Na ₂ SO ₄ | 0,99 | Synth (Brasil) |
| Sulfato de lítio di-hidratado | Li ₂ SO ₄ .2H ₂ O | 0,99 | Synth (Brasil) |
| Sulfato de magnésio hepta-hidratado | MgSO ₄ .7H ₂ O | 0,98 | Synth (Brasil) |
| Brometo de cetiltrimetilamônio (C ₁₆ TAB) | C ₁₉ H ₄₂ BrN | 0,95 | Vetec (Brasil) |
| Azul de metileno (AM) (número CAS 61-73-4) | C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl.3H ₂ O | 0,98 | Vetec (Brasil) |
| Amarelo ouro remazol (AR) (reactive orange 107, número CAS 90597-79-8) | C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₁₀ S ₃ .Na ₂ | 0,90 | Cia. Itabirito Industrial (Brasil) |
| Pireno | C ₁₆ H ₁₀ | 0,98 | Sigma-Aldrich (EUA) |



C₁₆TAB



AR



AM

Figura 3.1. Estruturas moleculares do brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TAB), amarelo ouro remazol (AR) e azul de metileno (AM).

3.2.2 *Preparação dos sistemas aquosos bifásicos*

A preparação dos SABs foi baseada em trabalhos publicados [8, 21]. Para a formação dos SABs, soluções estoques de polímero e sal foram preparadas pesando os componentes em balança analítica (ATX224, Shimadzu; incerteza de $\pm 0,0001$ g), seguido pela mistura das soluções em tubos de centrifuga de 50 mL em proporções adequadas para a obtenção das composições globais desejadas. As composições globais avaliadas para cada SAB foram calculadas a partir dos dados de equilíbrio disponíveis na literatura e foram escolhidas com o objetivo de gerar sistemas bifásicos com massas das fases superior e inferior iguais, além de gerar SABs com comprimentos de linha de amarração (CLAs) similares entre todos os sistemas estudados.

Os valores dos CLAs avaliados para cada SAB e os respectivos dados de equilíbrio são apresentados na Tabela A1 do apêndice. Os tubos de centrífuga contendo a mistura de soluções estoques foram agitados manualmente por 3 minutos e foram deixados em um banho termostático (SL 152, Solab; incerteza de $\pm 0,1$ °C) a 25,0 °C por até 24 h, a fim de atingir o equilíbrio termodinâmico, que foi determinado pela formação de duas fases límpidas e com uma interface bem definida.

3.2.3 *Partição individual*

Experimentos de partição individual foram baseados em trabalhos publicados [10, 21, 22], com algumas modificações. Após os SABs atingirem o equilíbrio termodinâmico, as fases superior e inferior foram coletadas separadamente: a fase inferior foi reservada e a fase superior foi usada como solvente para preparar as soluções dos corantes. As concentrações de AR e AM no solvente foram de 0,51 e 0,75 mmol kg⁻¹ para AR e AM, respectivamente. Em seguida, novos SABs foram obtidos pela mistura de 3,0000 \pm 0,0010 g de fase inferior, 3,0000 \pm 0,0010 g de fase superior contendo corante e 0,1000 \pm 0,0005 g de solução aquosa de C₁₆TAB em tubos de centrífuga de 15 mL. A concentração de C₁₆TAB nessa solução aquosa foi variada (2,44 a 854,00 mmol kg⁻¹), fazendo a concentração de C₁₆TAB nos SABs variar de 0,04 a 14,00 mmol kg⁻¹ (1,46 x 10⁻³ a 0,51% m/m). As concentrações de AR e AM nos SABs foram 0,25 e 0,37 mmol kg⁻¹, respectivamente. Os sistemas foram agitados manualmente por 3 min e deixados no banho termostático por pelo menos 24 h, a 25,0 °C, para atingir o equilíbrio termodinâmico. Posteriormente, as fases superior e inferior foram coletadas separadamente e diluídas antes das análises usando um espectrômetro UV-VIS de feixe duplo (modelo 1800, Shimadzu). As análises foram realizadas usando cubetas de quartzo de 1 cm, com a fase diluída (superior ou inferior) sem o corante usada na cela de

referência. As amostras foram diluídas com uma solução de 1,8 mmol kg⁻¹ de C₁₆TAB. Isso ocorreu porque o C₁₆TAB presente em diferentes concentrações nas fases causou uma alteração no comprimento de onda máximo de absorção (λ_{\max}) e/ou alterou a absorvidade (ϵ) dos corantes. O uso da solução de C₁₆TAB na diluição assegurou que tanto o λ_{\max} quanto a ϵ do corante permanecessem constantes em todas as amostras analisadas, possibilitando a quantificação correta do corante. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Os coeficientes de distribuição dos corantes ($K_{D,corante}$) foram obtidos a partir da razão das absorvâncias do corante em ambas as fases, de acordo com a Equação 3.1:

$$K_{D,corante} = \frac{Abs_{corante}^{FS} \cdot fd^{FS}}{Abs_{corante}^{FI} \cdot fd^{FI}} \quad (3.1)$$

onde $Abs_{corante}^{FS}$ e $Abs_{corante}^{FI}$ são as absorvâncias de corante, a 435 nm (para AR) ou 664 nm (para AM), nas fases superior e inferior diluídas, respectivamente, e fd^{FS} e fd^{FI} são os fatores de diluição das respectivas fases.

As porcentagens de extração dos corantes para a fase superior dos SABs ($\%E_{corante}$), uma vez que as massas das fases do SAB eram iguais, foram calculadas de acordo com a Equação 3.2:

$$\%E_{corante} = \frac{K_{D,corante}}{K_{D,corante} + 1} \quad (3.2)$$

onde $K_{D,corante}$ é o coeficiente de distribuição do corante.

3.2.4 Partição Simultânea

Os procedimentos usados nos experimentos de partição simultânea foram similares àqueles usados nos estudos de partição individual (Seção 3.2.3), exceto que os dois corantes foram adicionados ao sistema, usando as fases superior e inferior como solventes para preparar as soluções do AR e AM, respectivamente. Portanto, os SABs foram obtidos pela mistura de 3,0000 ± 0,0010 g de fase inferior contendo AM, 3,0000 ± 0,0010 g de fase superior contendo AR e 0,1000 ± 0,0005 g de solução aquosa de C₁₆TAB em tubos de centrífuga de 15 mL. As concentrações de AR e AM nos SABs foram 0,25 e 0,37 mmol kg⁻¹, respectivamente, e a concentração de C₁₆TAB foi 14,00 mmol kg⁻¹. SABs similares foram preparados na ausência de C₁₆TAB. Após os SABs atingirem o equilíbrio termodinâmico, as fases superior e inferior foram coletadas separadamente e diluídas para a determinação da concentração do AR e AM usando um espectrômetro UV-Vis de feixe duplo (as condições

das análises foram as mesmas descritas na seção 3.2.3). Os experimentos foram realizados em duplicata.

As curvas analíticas para a quantificação do AM na fase superior e AR na fase inferior foram preparadas usando como solvente uma solução com a composição das fases diluídas e com a concentração do C₁₆TAB de 1,8 mmol kg⁻¹ (devido à mesma razão explicada na seção 3.2.3). As faixas lineares das curvas analíticas foram entre 1,00 x 10⁻³ e 6,00 x 10⁻³ mmol kg⁻¹ para AM e entre 1,00 x 10⁻³ e 3,00 x 10⁻² mmol kg⁻¹ para AR.

A influência da presença do AM na análise espectrofotométrica do AR foi avaliada através da análise da concentração do AR em soluções padrão contendo diferentes concentrações do AM. A influência da presença do AR na análise espectrofotométrica do AM também foi avaliada. O erro relativo associado às quantificações foi menor que 5%. Todas as determinações foram realizadas em duplicata.

Os coeficientes de distribuição dos corantes ($K_{D,corante}$) foram obtidos de acordo com a Equação 3.3:

$$K_{D,corante} = \frac{[corante]^{FS}}{[corante]^{FI}} \quad (3.3)$$

onde $[corante]^{FS}$ e $[corante]^{FI}$ são as concentrações totais de corante, em mmol kg⁻¹, nas fases superior e inferior, respectivamente. A Equação 3.1 não foi usada nos estudos de partição simultânea, pois em algumas condições as absorvâncias incluíam as contribuições de ambos os corantes. Apesar disso, ambas as equações fornecem a mesma informação.

Os valores de $K_{D,corante}$ foram usados para determinar os valores de % $E_{corante}$ de acordo com a Equação 3.2. Os fatores de separação dos corantes ($S_{AM,AR}$) foram calculados de acordo com a Equação 3.4:

$$S_{AM,AR} = \frac{K_{D,AM}}{K_{D,AR}} \quad (3.4)$$

em que $K_{D,AM}$ e $K_{D,AR}$ são os coeficientes de distribuição do AM e AR no mesmo SAB, calculado a partir da Equação 3.3.

3.2.5 Análises de fluorescência

Os espectros de emissão de fluorescência do pireno nas fases contendo C₁₆TAB foram obtidos usando um espectrofotômetro de fluorescência (Modelo F-7000, Hitachi High-Technologies Corporation, Japão). As fases superior e inferior analisadas foram coletadas dos

SABs preparados conforme descrito antes (Seção 3.2.3), sem adição do corante e com concentrações de $C_{16}TAB$ de 0; 0,04; 1,00 e 14,00 mmol kg⁻¹. Após a coleta das fases, uma solução de pireno preparada em etanol foi adicionada em cada fase, a fim de obter uma concentração final de pireno de 1.20×10^{-6} mol L⁻¹. Os espectros de emissão foram adquiridos na faixa de 360 a 410 nm, usando um comprimento de excitação de 335 nm. As fendas selecionadas foram de 3,0 nm para excitação e 1,5 nm para emissão. As medidas foram realizadas usando uma célula de quartzo de 1,0 cm, com espectros obtidos a uma velocidade de 100 nm min⁻¹. As intensidades de fluorescência do primeiro (I_1 , a 372,5 nm) e do terceiro (I_3 , a 383,5 nm) pico vibrônico no espectro de emissão do pireno foram obtidas, seguidas pelo cálculo da razão I_1/I_3 . As razões I_1/I_3 também foram obtidas para o pireno em soluções contendo $C_{16}TAB$ em diferentes concentrações para diferentes solventes. Os experimentos foram realizados em água ou em soluções aquosas de polímero ou sal (15,80 ou 63,7% m/m de PPG; 2,31 ou 45,98% m/m de L35; e 23,36% m/m de $(NH_4)_2SO_4$), bem como na mistura aquosa de PPG e $(NH_4)_2SO_4$ a 13,80 e 5,00% m/m, respectivamente. As análises dos dados foram realizadas plotando a razão I_1/I_3 em relação ao log da concentração de $C_{16}TAB$.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Efeito de $C_{16}TAB$ sobre a partição de corantes em SAB formado por PEG 1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + água

A distribuição de um soluto entre as fases de um SAB depende de um balanço complexo de interações entre o soluto e os componentes formadores do sistema, bem como das interações presentes em cada fase quando o soluto está ausente. Portanto, alterações nas propriedades do SAB, como temperatura, composição e natureza dos componentes do sistema, podem alterar o comportamento de partição de um soluto [21, 24]. Da mesma forma, é possível modular a partição alterando as propriedades estruturais do soluto ou formando um complexo entre o soluto e uma nova substância, com o complexo resultante interagindo de uma maneira diferente com os componentes do SAB em relação ao soluto na ausência do modulador [10, 26]. Com base nisso, o comportamento de partição dos corantes AR e AM em SABs contendo $C_{16}TAB$ foi investigado. A Figura 3.2 mostra o efeito da concentração do $C_{16}TAB$ (C_{CTAB}) sobre os coeficientes de distribuição ($K_{D,corante}$) do AR e AM nos SABs formados por PEG 1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + água.

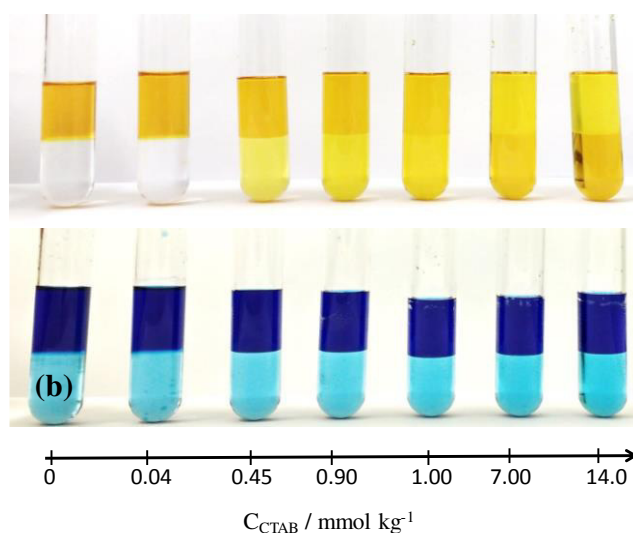
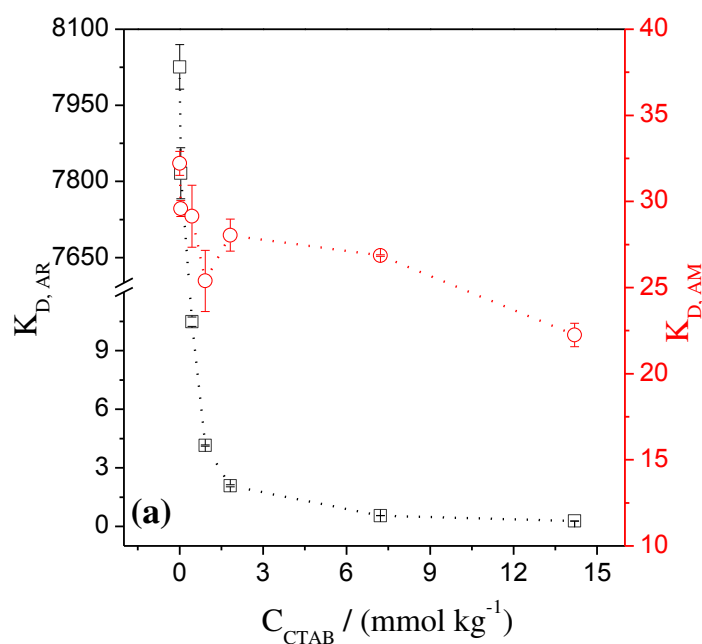


Figura 3.2. (a) Efeito da concentração do $C_{16}TAB$ sobre os valores dos coeficientes de distribuição do (□) AR e (○) AM nos SABs formados por PEG 1500 + $(NH_4)_2SO_4$ + água. (b) Fotografias dos SABs contendo AR (em cima) e AM (embaixo), usando diferentes concentrações de $C_{16}TAB$.
Fonte: Autoria própria.

Na ausência de surfactante, ambos os corantes exibiram coeficientes de distribuição muito maiores que a unidade ($K_{D,AR} = 8026$; $K_{D,AM} = 32,21$), indicando que eles se concentraram preferencialmente na fase superior do sistema. Esses resultados foram de acordo com aqueles obtidos por Alvarenga e colaboradores [21] e Borges e colaboradores [22], que estudaram a partição de AR e AM, respectivamente, em SABs formados por polímero, sal e água. Quando a concentração de $C_{16}TAB$ aumentou, os valores do $K_{D,AR}$ diminuíram rapidamente até atingir valores muito baixos, mostrando que o $C_{16}TAB$ afetou o comportamento de partição do AR em larga extensão. Isso pode ser atribuído à formação de

complexos entre o AR e o C₁₆TAB (pares iônicos ou micelas mistas [29, 30]), que se concentraram na fase inferior dos SABs. Curiosamente, para concentrações do C₁₆TAB maiores que 7,0 mmol kg⁻¹, os coeficientes de distribuição do AR se tornaram menores que 1, mostrando que uma quantidade suficiente de surfactante foi capaz de mudar completamente o comportamento de distribuição deste corante no SAB. Os valores do $K_{D,AM}$ também diminuíram quando a concentração de C₁₆TAB aumentou. Entretanto, nesse caso, os valores foram sempre maiores que a unidade, indicando que mesmo na presença de altas concentrações de C₁₆TAB, o corante AM foi preferencialmente concentrado na fase superior do SAB. A ligeira diminuição dos valores de $K_{D,AM}$ foi atribuída à solubilização de moléculas de AM em micelas de C₁₆TAB, que se concentraram na fase inferior do sistema.

Para confirmar se micelas de C₁₆TAB foram formadas e se elas se concentraram na fase inferior dos SABs, medidas de fluorescência foram realizadas usando pireno como sonda fluorescente. A Tabela 3.2 mostra os valores das razões I₁/I₃ para o pireno nas fases superior (FS) e inferior (FI) dos SABs formados por PEG 1500 / PPG 425 / L35 + (NH₄)₂SO₄ + água, após a partição do surfactante C₁₆TAB em diferentes concentrações.

Tabela 3.2. Razões I₁/I₃ do pireno nas fases superior (FS) e inferior (FI) dos SABs formados por polímero/copolímero + (NH₄)₂SO₄ + água, após partição de C₁₆TAB em diferentes concentrações.

| [C ₁₆ TAB] ^a / (mmol kg ⁻¹) | I ₁ /I ₃ ^b | | | | | |
|--|---|------|---------|------|------|------|
| | PEG 1500 | | PPG 425 | | L35 | |
| | FS | FI | FS | FI | FS | FI |
| 0,00 | 2,01 | 2,15 | 1,68 | 1,75 | 1,63 | 1,79 |
| 0,04 | 2,01 | 1,98 | 1,68 | 1,73 | 1,62 | 1,76 |
| 1,00 | 2,01 | 1,38 | 1,68 | 1,73 | 1,61 | 1,72 |
| 14,0 | 2,02 | 1,38 | 1,65 | 1,66 | 1,55 | 1,56 |

^a Concentração total no SAB.

^b As razões I₁/I₃ foram determinadas experimentalmente, com desvio padrão menor que 0,01.

Para todas as concentrações de C₁₆TAB avaliadas no SAB formado por PEG 1500 + (NH₄)₂SO₄ + água, os valores das razões I₁/I₃ para a fase superior permaneceram constantes em torno de 2. Por outro lado, as razões I₁/I₃ para a fase inferior diminuíram de 2,15 para 1,38 quando a concentração de C₁₆TAB aumentou. Valores das razões I₁/I₃ em torno de 1,8-2,0 são observados quando o pireno está em uma região de alta polaridade, enquanto valores em torno de 1,2 são característicos para moléculas de pireno localizadas em regiões hidrofóbicas [31, 32]. Portanto, a diminuição das razões I₁/I₃ para a fase inferior indicou que o pireno foi transferido de regiões hidrofílicas para regiões hidrofóbicas, mostrando que micelas foram formadas nesta fase inferior, mas não na fase superior. Como a quantidade de AR aumenta na fase inferior com o aumento da concentração de C₁₆TAB, esses resultados de fluorescência também mostraram que maiores quantidades de AR transferido para a fase inferior dos SAB

estavam associadas com a presença de micelas nessa fase, sugerindo a formação de micelas mistas AR- $C_{16}TAB$.

3.3.2 Efeito de $C_{16}TAB$ sobre a porcentagem de extração de corantes em SABs formados por PEG com diferentes massas molares

Os resultados descritos acima sugeriram que o surfactante $C_{16}TAB$ poderia ser usado como um aditivo em SABs a fim de separar AR de AM, sendo importante avaliar como mudanças na natureza do SAB podem afetar a partição de corantes na presença de $C_{16}TAB$. Assim, o efeito de $C_{16}TAB$ na partição de AR e AM foi investigado em SABs formados por diferentes eletrólitos e polímeros com diferentes massas molares e hidrofobicidades. A Figura 3.3 mostra o efeito do $C_{16}TAB$ nos valores de $\%E_{corante}$ para SABs formados por PEG + $(NH_4)_2SO_4$ + água, usando PEG com diferentes massas molares.

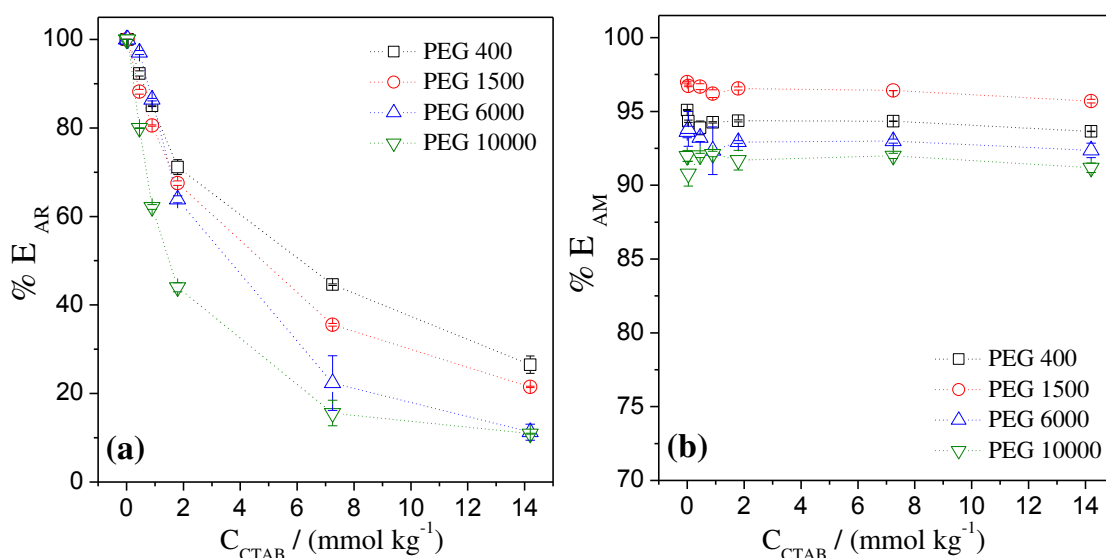


Figura 3.3. Efeito do $C_{16}TAB$ sobre os valores de porcentagem de extração de (a) AR e (b) AM em SABs formados por PEG + $(NH_4)_2SO_4$ + água, para PEG com diferentes massas molares. Dados experimentais dos coeficientes de distribuição usados para obter os valores de $\%E_{corante}$ são apresentados na Tabela A2 (Apêndice).

Fonte: Autoria própria.

O efeito do $C_{16}TAB$ sobre os valores de $\%E_{corante}$ foi semelhante para todos os SABs formados por PEG com diferentes massas molares: enquanto os valores de $\%E_{AR}$ diminuíram quando a concentração de $C_{16}TAB$ aumentou, os valores de $\%E_{AM}$ permaneceram quase constantes (Figura 3.3b). Além disso, para maiores concentrações de $C_{16}TAB$ no SAB e a uma concentração fixa de surfactante, o aumento da massa molar do polímero levou a um decréscimo nos valores de $\%E_{AR}$. O mesmo comportamento foi observado no caso dos valores de $\%E_{AM}$ para todas as concentrações de $C_{16}TAB$, com exceção de uma inversão entre

PEG 400 e PEG 1500, que também foi observada para partição de AR usando baixas concentrações de $C_{16}TAB$.

Quando a massa molar do polímero aumenta, a entropia configuracional da fase rica em polímero diminui, reduzindo a contribuição entrópica para a diminuição da energia livre de Gibbs de transferência quando o soluto é transferido para essa fase [33]. Portanto, em geral, o aumento da massa molar do polímero leva a uma diminuição da quantidade de corante (ou complexo corante- $C_{16}TAB$) na fase rica naquele componente. Esse efeito pode ser equilibrado por alterações nas composições relativas das fases (Tabela A1 no apêndice), levando a maiores valores de $\%E_{corante}$ em sistemas formados por PEG 1500 do que naqueles formados por PEG 400, como observado para algumas condições.

3.3.3 Efeito de $C_{16}TAB$ sobre a partição dos corantes em SABs formados por PEG 1500 + eletrólitos + água

A Figura 3.4 mostra o efeito do $C_{16}TAB$ sobre os valores de $\%E_{corante}$ para os SABs formados por PEG 1500 e diferentes eletrólitos. Embora o efeito do $C_{16}TAB$ sobre a partição de AR tenha sido mais pronunciado em SABs formados por polímeros com maiores massas molares, o PEG 1500 foi escolhido nessa etapa porque ele forneceu rápida separação de fase e maiores valores de $\%E_{AM}$, o que é essencial para atingir separação eficiente entre os dois corantes.

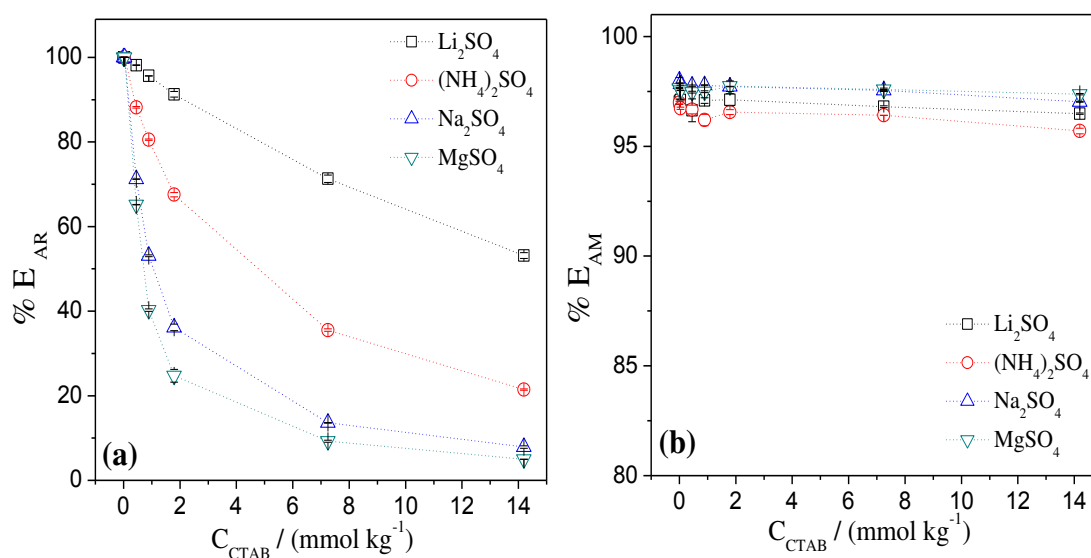


Figura 3.4. Efeito do $C_{16}TAB$ sobre a porcentagem de extração do (a) AR e (b) AM em SABs formados por PEG 1500 + eletrólito + água. Dados experimentais dos coeficientes de distribuição usados para obter os valores de $\%E_{corante}$ são apresentados na Tabela A3 (Apêndice).

Fonte: Autoria própria.

A mudança do eletrólito formador do SAB afetou a capacidade do C₁₆TAB em modular a partição do AR. Para uma concentração fixa de C₁₆TAB, os valores de %E_{AR} aumentaram na seguinte ordem: MgSO₄ < Na₂SO₄ < (NH₄)₂SO₄ < Li₂SO₄. Notavelmente, nos SABs formados por (NH₄)₂SO₄ e Li₂SO₄, as quantidades de C₁₆TAB necessárias para diminuir a %E_{AR} de 100 para 50% foram aproximadamente seis e dezoito vezes maior, respectivamente, em comparação com os sistemas formados por MgSO₄ ou Na₂SO₄. Por outro lado, a influência do C₁₆TAB na partição de AM foi pouco influenciada pela natureza do eletrólito, com valores de %E_{AM} variando na faixa entre 95,5 e 98,0%.

A partição de solutos negativamente carregados em SABs formados por PEG e sais sulfato (Li₂SO₄, Mg₂SO₄, e Na₂SO₄) tem sido amplamente estudada [21, 22] e na maioria dos casos os solutos apresentaram maiores valores de coeficiente de distribuição em SABs formados por Li₂SO₄. Esse comportamento está associado à capacidade dos cátions que formam o SAB de interagir com segmentos óxido de etileno do PEG, resultando na formação de macromoléculas positivamente carregadas chamadas de pseudopolicátions [34]. Essas espécies são concentradas na fase superior dos SABs e podem interagir favoravelmente com espécies aniônicas, transferindo-as para essa fase. Como cátions Li⁺ interagem mais fortemente com macromoléculas de PEG, em comparação com cátions com menor densidade de carga como Na⁺ e Mg²⁺, o pseudopolicátion formado com Li⁺ tem maior densidade de carga positiva e, portanto, interage mais fortemente com solutos aniônicos, resultando em maiores valores de coeficientes de distribuição. Consequentemente, a influência do C₁₆TAB na %E_{AR} foi menor para os SABs formados por Li₂SO₄, em comparação com SABs formados por Mg₂SO₄ e Na₂SO₄, porque o pseudopolicátion formado com Li⁺ competiu mais fortemente com C₁₆TAB pelo corante AR.

3.3.4 Efeito do C₁₆TAB sobre a partição de AR em SABs hidrofóbicos

O efeito do C₁₆TAB sobre a partição do AR também foi estudado em SABs formados por PPG 425 e L35, a fim de avaliar o efeito da hidrofobicidade de polímeros na influência do surfactante sobre a partição do corante. A Figura 3.5 mostra os valores de coeficientes de distribuição para AR em SABs formados por polímero (PPG 425 ou L35) + (NH₄)₂SO₄ + água, em diferentes concentrações de C₁₆TAB.

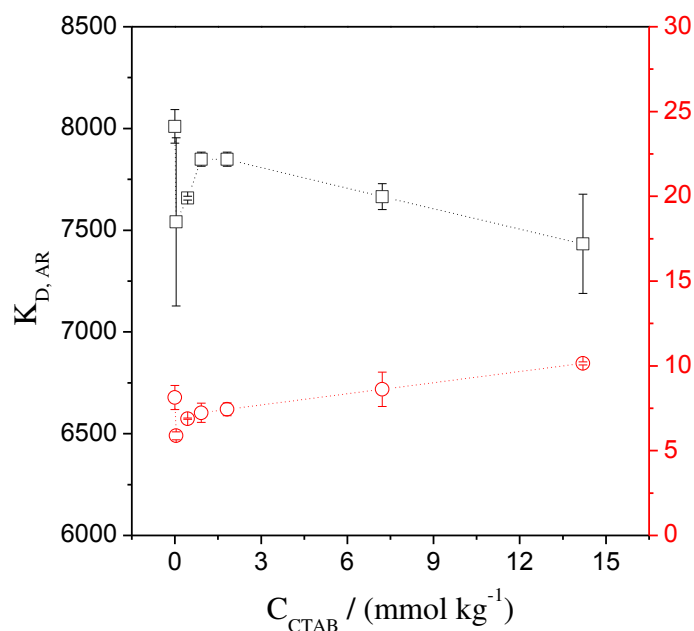


Figura 3.5. Efeito do $C_{16}TAB$ nos coeficientes de distribuição de AR em SABs formados por (○) PPG 425 + $(NH_4)_2SO_4$ + água e (□) L35 + $(NH_4)_2SO_4$ + água.

Fonte: Autoria própria.

Para ambos os SABs, os valores do $K_{D,AR}$ foram sempre maiores que a unidade e diminuíram quando a concentração de $C_{16}TAB$ aumentou de 0 para $0,04 \text{ mmol kg}^{-1}$. Os valores do $K_{D,AR}$ aumentaram quando a concentração de surfactante aumentou de $0,04$ para $0,90 \text{ mmol kg}^{-1}$, com os valores do $K_{D,AR}$ na presença de $C_{16}TAB$ menores que os obtidos quando o surfactante estava ausente. Para o SAB formado por PPG 425, um aumento adicional na concentração de $C_{16}TAB$ perto de $0,90 \text{ mmol kg}^{-1}$ continuou a aumentar os valores do $K_{D,AR}$. Por outro lado, para os SABs formados por L35, um aumento na concentração do surfactante na mesma faixa levou a uma redução dos valores do $K_{D,AR}$. Esses resultados foram muito diferentes daqueles obtidos para os SABs formados por PEG (Figura 3.2-3.4), indicando que o processo de partição envolveu diferentes mecanismos.

O comportamento complexo de partição do AR nos SABs formados por PPG 425 e L35 sugere à interação entre o surfactante e o polímero, que competiu com a interação entre o surfactante e o corante. Quando a concentração de agregação crítica (CAC) foi excedida, os monômeros de $C_{16}TAB$ começaram a interagir com unidades de óxido de propileno presentes na cadeia polimérica do PPG ou nos blocos de poli(propileno glicol) do L35 [35, 36]. Para concentrações de $C_{16}TAB$ inferiores a $0,04 \text{ mmol kg}^{-1}$ o surfactante não atingiu a CAC, de modo que os monômeros de $C_{16}TAB$ interagiram preferencialmente com moléculas de AR para formar pares iônicos, que foram transferidos preferencialmente para a fase inferior do SAB, diminuindo assim os valores do $K_{D,AR}$. Quando a concentração de $C_{16}TAB$ aumentou acima de $0,04 \text{ mmol kg}^{-1}$, a CAC foi atingida e a interação entre os monômeros de surfactante

e o polímero ocorreu. Essa interação ocorreu principalmente na fase superior do sistema, onde o polímero estava presente em maior concentração, e causou um deslocamento do equilíbrio associado com a formação de pares iônicos AR-C₁₆TAB em direção a formação de moléculas de AR livres. Assim sendo, as moléculas de AR foram transferidas para a fase superior do sistema, aumentando assim os valores do $K_{D,AR}$. Nos sistemas formados por PPG 425, esse efeito ocorreu na faixa de concentração de C₁₆TAB acima de 0,04 mmol kg⁻¹. Por outro lado, nos sistemas formados por L35, agregados micelares mistos de AR-C₁₆TAB começaram a se formar em concentrações de C₁₆TAB maiores que 0,90 mmol kg⁻¹, principalmente na fase inferior do SAB, levando a uma diminuição do $K_{D,AR}$. Esse comportamento diferente estava provavelmente associado a menor quantidade de unidades de óxido de polipropileno presentes na fase superior dos sistemas formados por L35, em comparação com os sistemas formados por PPG 425.

Para suportar essa hipótese, foram obtidos os valores das razões I_1/I_3 para ambas as fases dos SABs formados por PPG e L35, após a partição de C₁₆TAB (Tabela 3.2) e as curvas dos valores das razões I_1/I_3 versus o logaritmo da concentração de C₁₆TAB em solução aquosa dos polímeros (Figuras A1, A2 e A3 no apêndice). Nos SABs formados por PPG 425, as razões I_1/I_3 de ambas as fases permaneceram constantes quando a concentração de C₁₆TAB estava na faixa de 0 até 1,00 mmol kg⁻¹, com uma pequena diminuição quando a concentração de C₁₆TAB foi aumentada para 14,0 mmol kg⁻¹. Os valores de razão I_1/I_3 obtidos foram devido à localização do pireno em regiões de alta polaridade e estavam de acordo com os valores obtidos para soluções com monômeros de C₁₆TAB na presença de PPG 425 nas concentrações da fase (Figura A1 no apêndice). Isso confirmou que micelas, responsáveis para a maior transferência de AR para a fase inferior, não foram formadas nesses SABs, nas condições estudadas. Isso ocorreu devido ao aumento de solubilidade dos monômeros de C₁₆TAB na presença do PPG 425, como mostrado pelo fato da concentração de C₁₆TAB em que micelas ou outros agregados hidrofóbicos são formados aumentou em 3,3 e 618 vezes na presença de 15,80 e 63,87% m/m de PPG 425 (porcentagens mássicas de PPG na fase inferior e superior), respectivamente, em comparação com a concentração micelar crítica do C₁₆TAB em água (Tabela A4 no apêndice). Curiosamente, esse comportamento não foi influenciado pela presença de sal no solvente (Figura A3 no apêndice). Por outro lado, nos SABs formados por L35, os valores das razões I_1/I_3 para ambas as fases diminuíram com o aumento da concentração de C₁₆TAB (Tabela 3.2), principalmente na fase inferior, onde os valores das razões I_1/I_3 foram característicos do pireno em soluções micelares de C₁₆TAB na presença de L35, com as composições das fases do SAB (Figura A2 no apêndice). Isso sugeriu que agregados micelares mistos AR-C₁₆TAB foram formados na fase inferior dos sistemas

formados por L35, transferindo o AR para aquela fase e diminuindo os valores do $K_{D,AR}$ em maiores concentrações de C₁₆TAB.

3.3.5 *Estudos de partição simultânea*

Os estudos do efeito de C₁₆TAB sobre a partição individual de AR e AM nos SABs formados por PEG e sal, na presença de altas concentrações de C₁₆TAB, mostraram que o AR se concentrou na fase inferior enquanto o AM se concentrou na fase superior. Para avaliar o potencial real dos sistemas para a separação dos corantes, ensaios de partição simultânea foram realizados na presença de C₁₆TAB. A Figura 3.6 mostra as porcentagens de extração para ambos os corantes, juntamente com o fator de separação ($S_{AM,AR}$) entre eles, para partição simultânea em diferentes SABs contendo 14,00 mmol kg⁻¹ de C₁₆TAB.

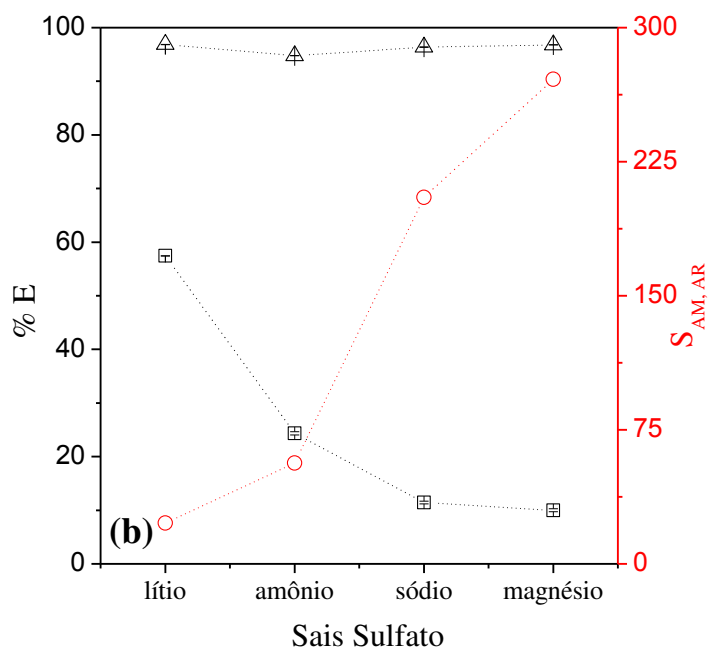
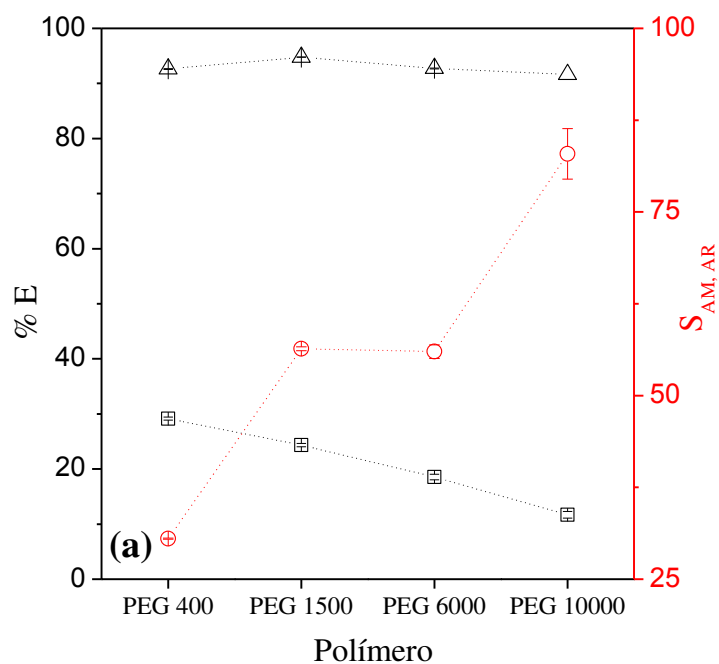


Figura 3.6. Porcentagens de extração para (□) AR e (Δ) AM e (○) fatores de separação, para a partição simultânea em SABs formados por (a) PEG + $(NH_4)_2SO_4$ + água e (b) PEG 1500 + sais sulfato + água, na presença de $14.00 \text{ mmol kg}^{-1}$ de $C_{16}TAB$. Tabela A5 e A6 (Apêndice) fornece os valores de $S_{AM,AR}$ e os desvios padrão.
Fonte: Autoria própria.

Para todos os SABs avaliados, o efeito do $C_{16}TAB$ no comportamento de partição de AM e AR nos ensaios de partição simultânea foi similar aos efeitos observados nos ensaios de partição individual. Portanto, quando ambos os corantes estavam presentes nos SABs, o surfactante $C_{16}TAB$ ainda foi capaz de modular seletivamente o comportamento de partição

do corante AR. Além disso, os valores de porcentagem de extração para o AR e AM foram muito similares àqueles obtidos nos estudos de partição individual (Tabela A6 no apêndice): enquanto os valores de $\%E_{AM}$ não mudaram na presença do corante AR, a presença do AM afetou ligeiramente a porcentagem de extração do corante AR, resultando em menores valores de $\%E_{AR}$.

Em geral, valores elevados de fatores de separação foram obtidos em SABs formados por polímeros com altas massa molares (Figura 3.6a), ou por sulfato de magnésio ou sódio (Figura 3.6b). Notavelmente, nos SABs formados por PEG 1500 + Na₂SO₄ e PEG 1500 + MgSO₄, foram obtidos valores de $S_{AM,AR}$ maiores que 200. Esses resultados indicaram a alta eficiência dos sistemas investigados para a separação dos dois corantes. Para comparação, fatores de separação menores que 2 foram obtidos em estudos prévios usando moduladores em SABs para separar enantiômeros de ácido mandélico α -ciclo-hexil [37] e fenilalanina [38]. Além disso, nossos resultados são notáveis porque a concentração de C₁₆TAB nos SABs necessária para promover a separação eficiente entre os corantes foi muito menor do que aquelas dos líquidos iônicos recentemente usados nos SABs como moduladores na partição de solutos [25-27].

3.4 Conclusões

Com base na hipótese de que surfactantes catiônicos podem interagir com corantes aniônicos e modular seu comportamento de partição em sistemas aquosos bifásicos, o surfactante C₁₆TAB foi usado com sucesso como um aditivo em SABs formados por polímero, eletrólito e água, permitindo a separação de dois corantes modelo com cargas opostas. A separação entre os corantes foi observada exclusivamente em SABs formados por PEG, sem separação em sistemas formados por polímeros PPG ou L35. Além disso, a eficiência de separação foi dependente da massa molar do PEG e da natureza do sal formador do SAB. A alteração do comportamento de partição do corante aniônico na presença de altas concentrações de C₁₆TAB ocorreu devido à formação de agregados AR-C₁₆TAB que foram preferencialmente transferidos para a fase inferior dos SABs. Isso contrasta com os resultados obtidos quando o C₁₆TAB estava ausente ou presente em baixas concentrações, caso em que o corante aniônico permaneceu na fase superior.

Esse estudo fundamental apresenta uma estratégia promissora para a aplicação dos SABs em processos de separação onde seletividade é essencial. Diferentes surfactantes devem ser investigados como potenciais moduladores seletivos na partição de outras moléculas importantes tais como proteínas, drogas e pesticidas, para as quais há alto interesse econômico e industrial.

3.5 Referências

- [1] L. Hossain, S.K. Sarker, M.S. Khan, **Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh**, Environ. Dev. 26 (2018) 23-33.
- [2] L. Dashairya, M. Sharma, S. Basu, P. Saha, **SnS₂/RGO based nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of toxic industrial dyes under visible-light irradiation**, J. Alloys. Compd. 774 (2019) 625-636.
- [3] H. Yang, J. Zhang, Y. Liu, L. Wang, L. Bai, L. Yang, D. Wei, W. Wang, Y. Niu, H. Chen, **Rapid removal of anionic dye from water by poly (ionic liquid)-modified magnetic nanoparticles**, J. Mol. Liq. 284 (2019) 383-392.
- [4] S. Kashefi, S.M. Borghei, N.M. Mahmoodi, **Covalently immobilized laccase onto graphene oxide nanosheets: Preparation, characterization, and biodegradation of azo dyes in colored wastewater**, J. Mol. Liq. 276 (2019) 153-162.
- [5] M. Fatima, R. Farooq, R.W. Lindström, M. Saeed, **A review on biocatalytic decomposition of azo dyes and electrons recovery**, J. Mol. Liq. 246 (2017) 275-281.
- [6] N.N. Hidayah, S.Z. Abidin, **The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review**, Miner. Eng. 121 (2018) 146-157.
- [7] Z. Liu, D. Xu, Y. Ma, J. Zhu, J. Gao, P. Shi, X. Ma, Y. Wang, **Liquid-liquid equilibrium determination and thermodynamics modeling for extraction of isopropanol from its aqueous solution**, Fluid Phase Equilib. 458 (2018) 40-46.
- [8] M. Osloob, A. Roosta, **Experimental study of choline chloride and K₂HPO₄ aqueous two-phase system, and its application in the partitioning of penicillin G**, J. Mol. Liq. 279 (2019) 171-176.
- [9] S.-X. Meng, L.-H. Xue, C.-Y. Xie, R.-X. Bai, X. Yang, Z.-P. Qiu, T. Guo, Y.-L. Wang, T. Meng, **Enhanced enzymatic reaction by aqueous two-phase systems using parallel-laminar flow in a double Y-branched microfluidic device**, Chem. Eng. J. 335 (2018) 392-400.
- [10] C.M. Junqueira, D. da Silva Cabral, J.A. Penido, A.B. Mageste, L.S. Virtuoso, **How does the use of surfactants in polymer-salt based aqueous two-phase systems affect the annatto dye (*Bixa orellana L.*) partitioning?**, Fluid Phase Equilib. 25 (2018) 14-22.
- [11] P. Weschayanwivat, O. Kunanupap, J.F.J.C. Scamehorn, **Benzene removal from waste water using aqueous surfactant two-phase extraction with cationic and anionic surfactant mixtures**, Chemosphere, 72 (2008) 1043-1048.
- [12] Y. Liu, Y. Zhang, X. Wu, X. Yan, **Effect of excluded-volume and hydrophobic interactions on the partition of proteins in aqueous micellar two-phase systems composed of polymer and nonionic surfactant**, Fluid Phase Equilib. 429 (2016) 1-8.
- [13] A. Huang, W. Deng, D. Wu, S. Wu, Y. Xiao, **Hexafluoroisopropanol-salt aqueous two-phase system for extraction and purification of chlorogenic acid from ramie leaves**, J. Chromatogr. A, 1597 (2019) 196-201.

- [14] M. Marchel, K.G. João, I.M. Marrucho, **On the use of ionic liquids as adjuvants in PEG-(NH₄)₂SO₄ aqueous biphasic systems: Phase diagrams behavior and the effect of IL concentration on myoglobin partition**, Sep. Purif. Technol. 210 (2019) 710-718.
- [15] M.S. Tang, T. Whitcher, K. Yeoh, C. Chua, K. Woon, P. Show, Y. Lin, T. Ling, **The removal of metallic single-walled carbon nanotubes using an aqueous two-phase system**, J. Nanosc. Nanotechnol., 14 (2014) 3398-3402.
- M. Lyu, J. Yang, Y. Li, M. Zheng, **New Aqueous Two-Phase Systems for Sorting DNA-Wrapped SWCNTs**, in: Meeting Abstracts, The Electrochemical Society, 2018, pp. 670-670.
- [16] A. Hamta, M.R. Dehghani, **Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals**, J. Mol. Liq. 231 (2017) 20-24.
- [17] Y. Akama, A. Tong, M. Ito, S. Tanaka, **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system**, Talanta, 48 (1999) 1133-1137.
- [18] A.-J. Tong, J.-J. Dong, L.-D. Li, **Aqueous two-phase extraction system of sodium perfluorooctanoate and dodecyltriethylammonium bromide mixture and its application to porphyrins and dyes**, Anal. Chim. Acta. 390 (1999) 125-131.
- [19] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M.d.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, **Aqueous two-phase systems: an efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine**, J. Chromatogr. A 1216 (2009) 7623-7629.
- [20] A.B. Mageste, T.D.A. Senra, M.C.H. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.H.M. da Silva, **Thermodynamics and optimization of norbixin transfer processes in aqueous biphasic systems formed by polymers and organic salts**, Sep. Purif. Technol. 98 (2012) 69-77.
- [21] J.M. de Alvarenga, R.A. Fideles, M.V. da Silva, G.F. Murari, J.G. Taylor, L.R. de Lemos, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, **Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems**, Fluid Phase Equilib. 391 (2015) 1-8.
- [22] G.A. Borges, L.P. Silva, J.A. Penido, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, **A method for dye extraction using an aqueous two-phase system: Effect of co-occurrence of contaminants in textile industry wastewater**, J. Environ. Manage. 183 (2016) 196-203.
- [23] A.M. Ferreira, J.A. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, **Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems**, Sep. Purif. Technol. 128 (2014) 58-66.
- [24] R. Karmakar, K. Sen, **Aqueous biphasic extraction of metal ions: An alternative technology for metal regeneration**, J. Mol. Liq. 273 (2018) 231-247.
- [25] L. Yu, H. Zhang, L. Yang, K. Tian, **Optimization of purification conditions for papain in a polyethylene glycol-phosphate aqueous two-phase system using quaternary ammonium ionic liquids as adjuvants by BBD-RSM**, Protein Expr. Purif. 156 (2019) 8-16.
- [26] C.M. Neves, S.S. Rita de Cássia, M.M. Pereira, M.G. Freire, J.A. Coutinho, **Understanding the effect of ionic liquids as adjuvants in the partition of biomolecules in aqueous two-phase systems formed by polymers and weak salting-out agents**, Biochem. Eng. J. 141 (2019) 239-246.

- [27] R.L. de Souza, V.C. Campos, S.P. Ventura, C.M. Soares, J.A. Coutinho, Á.S. Lima, **Effect of ionic liquids as adjuvants on PEG-based ABS formation and the extraction of two probe dyes**, Fluid Phase Equilib. 375 (2014) 30-36.
- [28] Y. Zeng, J. Guo, X. Wang, N. Wang, **Thermodynamics and Kinetic Investigations on the Interactions between Malachite Green and Cetyltrimethylammonium Bromide**, AATCC J. Res. 5 (2018) 1-7.
- [29] M.T. Muhammad, M.N. Khan, **Oppositely charged dye surfactant interactions: Extent and selectivity of ion pair formation**, J. Mol. Liq. 266 (2018) 591-596.
- [30] V.S. Farafonov, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrossoyan, **Solvatochromic betaine dyes of different hydrophobicity in ionic surfactant micelles: Molecular dynamics modeling of location character**, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 538 (2018) 583-592.
- [31] F.M. Winnik, S.T. Regismond, **Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers**, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 118 (1996) 1-39.
- [32] K. Kalyanasundaram, J. Thomas, **Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems**, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 2039-2044.
- [33] J. Jiang, J.M. Prausnitz, **Molecular thermodynamics for partitioning of native and denatured proteins in aqueous two-phase systems**, J. Phys. Chem. B., 104 (2000) 7197-7205.
- [34] L.H. da Silva, W. Loh, **Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran)**, J. Phys. Chem. B. 104 (2000) 10069-10073.
- [35] M. Sierra, E. Rodenas, **CTAB/poly (propylene glycol) mixed micelles: characterization and its properties as a reaction medium**, The Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 12387-12392.
- [36] A. Niemiec, W. Loh, **Interaction of ethylene oxide–propylene oxide copolymers with ionic surfactants studied by calorimetry: Random versus block copolymers**, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 727-733.
- [37] L.-H. Li, F.-F. Li, **Chiral separation of α -cyclohexyl-mandelic-acid by aqueous two phase system combined with Cu₂- β -cyclodextrin complex**, Chem. Eng. J. 211 (2012) 240-245.
- [38] X. Chen, L. Liu, F. Jiao, Z. Wang, **Extraction of phenylalanine enantiomers by aqueous two phase systems containing combinatorial chiral selector**, Chin. J. Chem. 30 (2012) 965-969.

CAPÍTULO 4:

Agregação do corante amarelo remazol com os surfactantes brometo de (dodecil, tetrametil ou hexadecil) trimetilamônio em solução aquosa

4.1 Introdução

Corantes e surfactantes de cargas opostas são usados simultaneamente em processos produtivos e em produtos de diversas indústrias de tecidos, fármacos, papéis e cosméticos, nos quais os surfactantes atuam como agentes no molhamento, nivelamento, dispersão e solubilização dos corantes [1-3]. Além disso, a possibilidade de modificação da estrutura ou do tipo de agregado formado entre o corante e o surfactante faz com que os sistemas nos quais estas duas substâncias estão presentes tenham potencial uso no tratamento de efluentes industriais ricos em corantes, em modelos de interação de compostos com componentes de membranas biológicas e em nanotecnologia [1, 4-7]. Entretanto, prever essas estruturas ou agregados formados entre corante e surfactante depende do conhecimento fundamental dessa interação, uma área pouco explorada pelas pesquisas.

Quando presentes em solução de corantes, surfactantes podem induzir a formação de diversos tipos de agregados como pares iônicos [8], complexos sólidos [1], agregados de corante do tipo H ou J [9], micelas mistas [2] ou micelas com o monômero de corante solubilizado em regiões hidrofóbicas ou hidrofílicas da micela [10, 11]. Além disso, a presença de corantes pode afetar a forma ou tamanho dos agregados de surfactante, transformando, por exemplo, um agregado esférico em um agregado cilíndrico [12]. A formação destes agregados depende da estrutura e carga do corante e do surfactante, razão molar corante-surfactante, pH e temperatura da solução e da adição de aditivos como eletrólitos ou álcoois [1, 8, 10].

O estudo da interação entre corantes e surfactantes de cargas opostas tem sido conduzido por uma variedade de técnicas como condutimetria, tensiometria, turbidimetria, voltametria, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia ultravioleta-visível, espalhamento dinâmico de luz (DLS) e microscopia eletrônica de transmissão [1, 8, 11-13]. Tais técnicas têm permitido identificar os tipos das interações que regem a formação de agregados corante-surfactante, bem como obter informações sobre a morfologia dos agregados formados. Apesar disso, uma compreensão completa do balanço entre as interações eletrostáticas e hidrofóbicas que controlam a formação dos agregados corante-surfactante não foi alcançada. Nesse sentido, o estudo de novos sistemas corante-surfactante é fundamental a fim de que novos detalhes associados à interação entre tais compostos sejam elucidados.

No capítulo 3, o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{16}TAB$) foi usado para a separação entre os corantes amarelo ouro remazol (AR) e azul de metileno

usando sistemas aquosos bifásicos formados por polímero e eletrólito [6]. Nesse estudo foi demonstrado que o surfactante é capaz de modular seletivamente o comportamento de partição do corante AR, permitindo sua separação do corante catiônico azul de metileno, o que foi atribuído à uma interação específica AR-C₁₆TAB. Entretanto, os aspectos fundamentais desta interação não foram investigados. Assim, esse trabalho investigou a interação entre o corante AR e os surfactantes da série C_nTAB [brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TAB), brometo de tetradeciltrimetilamônio (C₁₄TAB) e brometo de dodeciltrimetilamônio (C₁₂TAB)] usando as técnicas de condutimetria, tensiometria, turbidimetria, espalhamento dinâmico de luz e calorimetria de titulação isotérmica. Agregados sólidos formados pela interação entre AR e C₁₆TAB foram analisados por espectroscopia no infravermelho e termogravimetria.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Materiais

Brometo de dodeciltrimetilamônio (C₁₂TAB), brometo de tetradeciltrimetilamônio (C₁₄TAB) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (C₁₆TAB), todos com 98% de pureza, foram obtidos da Sigma (EUA). O corante amarelo ouro remazol (AR) com 90% de pureza foi doado pela empresa Companhia Industrial de Itabirito (Minas Gerais, Brasil). Brometo de potássio (KBr) com 99,5% de pureza da Merck (Alemanha) foi usado para a produção das pastilhas para as análises de infravermelho. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional e as soluções foram preparadas usando água *Millipore-Q* ($\kappa = 0,6-0,9 \mu\text{S cm}^{-1}$).

4.2.2 Métodos

4.2.2.1 Tensão superficial

As medidas de tensão superficial (γ) foram realizadas usando o método do anel de Du Nouy em um tensiômetro (Kruss K12, Kruss GmbH, Alemanha) equipado com um banho termostático (Phenix II B5, Thermo Scientific, Alemanha). As análises foram realizadas a $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre pressão atmosférica. Antes de cada medida, o anel de platina foi limpo com acetona e água *Millipore-Q*. Os valores de γ foram obtidos para soluções aquosas de C₁₂TAB, C₁₄TAB e C₁₆TAB em diferentes concentrações, na ausência e na presença de AR. A concentração de surfactante foi variada no sistema por meio de adições sucessivas de uma solução concentrada de surfactante na célula de amostra do instrumento que continha inicialmente 20,00 mL de água ou solução do corante. Após cada adição da solução de

surfactante, a mistura foi agitada e deixada equilibrar por 4 min antes da medida. Em todos os casos, três medidas sucessivas foram realizadas e o desvio padrão não foi maior que $0,15 \text{ mN m}^{-1}$.

4.2.2.2 *Calorimetria de titulação isotérmica*

As medidas de calorimetria de titulação isotérmica (ITC) foram realizadas em um calorímetro (VP-ITC MicroCal Inc., Malvern, Reino Unido) equipado com duas células de 1,436 mL, uma de amostra e outra de referência. A célula da amostra foi preenchida completamente com água deionizada ou solução aquosa de AR a 0,25; 0,50; 0,75 ou $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ e a célula de referência foi preenchida com água deionizada. A seringa do titulante foi preenchida com 280 μL de solução de surfactante (C_{12}TAB , C_{14}TAB ou C_{16}TAB) e, dessa solução, alíquotas de 0,5 a 4,0 μL foram adicionadas sucessivamente na célula da amostra. Todas as soluções foram desgaseificadas por 10 min a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ em bomba de vácuo antes dos experimentos a fim de evitar formação de bolhas na seringa ou nas células calorimétricas durante as análises. As medidas calorimétricas foram realizadas a $25,000 \pm 0,001^\circ\text{C}$, com uma agitação constante de 300 rpm na cela de amostra e com intervalos de 3,5 min entre duas adições consecutivas de solução titulante. Esse tempo foi suficiente para garantir o fim do processo térmico. A variação de entalpia observada (ΔH_{obs}) para cada adição da solução de surfactante na célula calorimétrica foi obtida pela razão entre a quantidade de energia absorvida ou liberada na célula calorimétrica e o número de mols de surfactante adicionado.

4.2.2.3 *Condutividade*

As medidas de resistência elétrica das soluções foram realizadas usando um medidor automático (modelo 4265 LCR, Wayne-Kerr, Inglaterra) a 1KHz e uma célula de imersão com uma constante de $0,1178 \text{ cm}^{-1}$ com incerteza de 0,02 %. O controle de temperatura durante as análises foi realizado usando uma célula de amostra conectada a um banho termostático (Phenix II B5, Thermo Scientific, Alemanha). Inicialmente, 20,00 mL de água ou solução do corante AR foram adicionados na célula de amostra, a qual foi titulada por meio de injeções consecutivas de uma solução concentrada de surfactante (C_{12}TAB , C_{14}TAB ou C_{16}TAB). Após cada adição da solução de surfactante, a mistura foi agitada e deixada equilibrar por 4 min antes da medida da condutância. Em todos os casos, três medidas sucessivas foram realizadas e coletadas por um software que forneceu a média dessas medidas com incerteza menor que 0,2 %. A condutância elétrica específica das soluções (κ) foi obtida

subtraindo a condutância específica da água (κ_0) da condutância específica experimental (κ_{exp}) ($\kappa = \kappa_{exp} - \kappa_0$).

4.2.2.4 *Espalhamento dinâmico de luz*

Medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) de soluções de C₁₆TAB em diferentes concentrações, na presença de AR 0,25 mmol L⁻¹, foram realizadas em um Zeta-sizer (Nano Zs 90, Malvern) a fim de determinar o diâmetro hidrodinâmico de agregados AR-C₁₆TAB. As soluções foram preparadas 24 h antes da análise utilizando água deionizada e solução de AR filtradas em membranas de 0,2 µm para remover partículas de sujeira. As análises foram realizadas usando um laser de Hélio a 632,8 nm e a temperatura foi controlada em 25,0 ± 0,1 °C durante todo o experimento.

4.2.2.5 *Espectroscopia no infravermelho*

Espectros no infravermelho do sólido formado pela interação AR-surfactante foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Nicolet 6700 FTIR, Termo Scientific) no modo de transmissão. Para obter uma quantidade de sólido suficiente para realização das análises, quantidades adequadas de uma solução de C₁₆TAB 100,0 mmol L⁻¹ e uma solução de AR 1,0 mmol L⁻¹ foram misturadas de modo que a razão molar entre o surfactante e o corante fosse igual a 1. A mistura foi agitada por 6 horas e deixada em repouso por 12 horas para a decantação do sólido formado. Após esse tempo, o sólido foi separado do líquido e liofilizado por 24 horas para completa remoção de água.

4.2.2.6 *Análise termogravimétrica*

Análises térmicas do corante, do surfactante e do agregado sólido obtido a partir da mistura de soluções aquosas de C₁₆TAB e AR (preparado como descrito na seção 4.2.2.5) foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TG 209 F3 Tarsus, Netzsch Instruments, EUA). As amostras foram pesadas em cadinhos de cerâmica e foram aquecidas de 20 a 900 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ usando fluxo de nitrogênio como gás de purga a 20 mL min⁻¹.

4.3 Resultados e discussões

4.3.1 Formação de agregados corante-surfactante e sua atividade superficial

Corantes e surfactantes de cargas opostas podem interagir formando agregados insolúveis, agregados solúveis na solução ou que se concentram na interface ar-solução. Nesse último caso, ocorre a alteração da estrutura da monocamada superficial e, conseqüentemente, mudanças na tensão superficial da solução [14]. Assim, curvas de tensão superficial versus $\log[\text{surfactante}]$ foram obtidas para investigar a interação do corante amarelo ouro remazol (AR) com os surfactantes $C_{16}\text{TAB}$ e $C_{12}\text{TAB}$ e os resultados são mostrados na Figura 4.1.

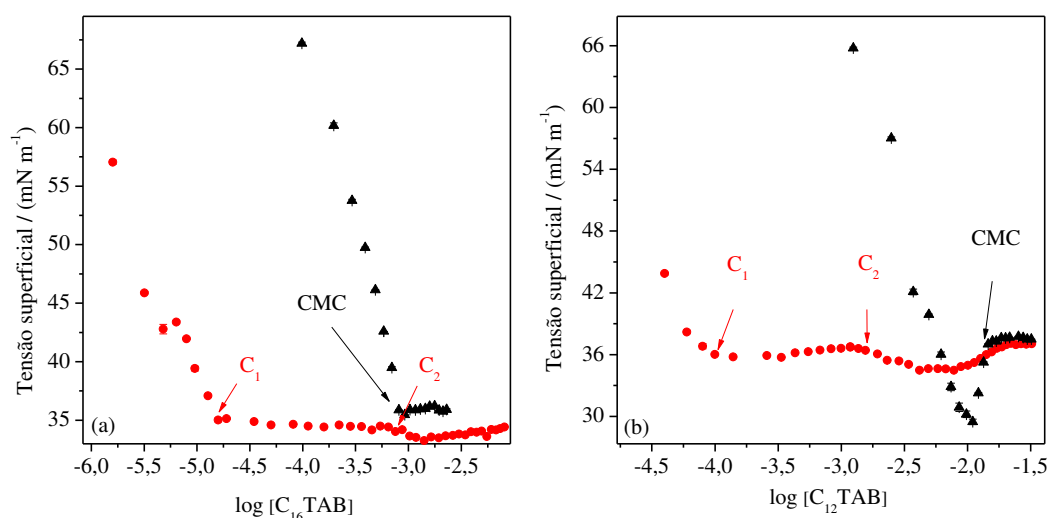


Figura 4.1. Gráficos de tensão superficial versus $\log[\text{surfactante}]$ para (a) $C_{16}\text{TAB}$ e (b) $C_{12}\text{TAB}$ em água (■) e em solução de AR $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ (●) a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.
Fonte: Autoria própria.

Para a curva de $C_{16}\text{TAB}$ em água (Figura 4.1.a), o aumento da concentração de surfactante até $0,924 \text{ mmol L}^{-1}$ ($\log [C_{16}\text{TAB}] = -3,03$) causou uma diminuição da tensão superficial, resultado da adsorção preferencial de monômeros de surfactante na interface ar-solução. Acima desta concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), os valores de tensão superficial permaneceram constantes, indicando a saturação da superfície pelos monômeros, concentração esta que coincide com o início da formação de micelas de $C_{16}\text{TAB}$ em solução [15].

Na presença do corante AR, o perfil da curva de tensão superficial versus $\log[C_{16}\text{TAB}]$ se manteve o mesmo para uma faixa de concentrações inicial de surfactante, porém uma concentração muito menor de $C_{16}\text{TAB}$ (C_1) foi necessária para que um platô fosse alcançado, sugerindo que agregados hidrofóbicos formados por corante (D) e surfactante (S) [neutros, DS_2 , ou iônicos, DS^-] se concentraram na superfície e reduziram a tensão superficial

de forma mais eficiente comparativamente aos monômeros de surfactante. Nessa condição, a saturação da superfície na presença do corante ocorreu quando a concentração de $C_{16}TAB$ atingiu $0,03 \text{ mmol L}^{-1}$ ($\log[C_{16}TAB] = - 4,79$) e ela foi acompanhada de um aumento da turbidez do sistema (Figura B1, no apêndice), atribuído à formação de pequenas partículas de um sólido amarelo formado por $C_{16}TAB$ e AR (Secção 4.3.4) que se agregaram formando partículas maiores à medida que a concentração de $C_{16}TAB$ aumentou. Este comportamento, resultante da formação de agregados hidrofóbicos e sólidos, é similar àquele já relatado em estudos de interação entre corantes e surfactantes de cargas opostas [12, 14].

Quando a concentração de $C_{16}TAB$ atingiu $0,76 \text{ mmol L}^{-1}$ ($\log [C_{16}TAB] = - 3,12$) (C_2), equivalente a uma razão molar $C_{16}TAB:AR$ igual a 1, a dissolução do sólido teve início, como indicado pelas medidas de turbidez, resultando em uma pequena diminuição dos valores de tensão superficial. Por fim, em maiores concentrações de $C_{16}TAB$, os valores de tensão superficial aumentaram levemente quando a concentração de surfactante aumentou sugerindo uma alteração no balanço energético entre o bulk e a interface.

O mesmo comportamento foi verificado quando diferentes concentrações de AR foram utilizadas (Figura B2 no apêndice). Os valores de C_1 foram pouco dependentes da concentração do corante (Tabela 4.2), confirmando que essa concentração se refere à concentração de saturação da superfície pelos agregados hidrofóbicos AR- $C_{16}TAB$. Por outro lado, os valores de C_2 aumentaram com o aumento da concentração de AR, indicando que um maior número de moléculas de corante esteve disponível para formação do precipitado. Apesar disso, os valores de C_2 obtidos para as diferentes concentrações de AR podem ser observados em torno da mesma razão molar (razão molar $C_{16}TAB:AR$ igual a 1:1).

Para avaliar o efeito do comprimento da cauda hidrofóbica do surfactante sobre o processo de interação, avaliamos a tensão superficial de soluções de $C_{12}TAB$ na presença de $0,75 \text{ mmol L}^{-1}$ de AR (Figura 4.1.b). Os comportamentos das curvas para o $C_{12}TAB$ na ausência e presença do corante foram similares ao observado para o $C_{16}TAB$, com exceção do aparecimento de um mínimo na curva em água em concentração de $C_{12}TAB$ próxima à CMC que é atribuído à partição de impurezas da superfície para as micelas de surfactante formadas em solução [16]. Além disso, para curva na presença de corante, o valor de C_1 para o $C_{12}TAB$ foi maior que para o $C_{16}TAB$, indicando que uma maior quantidade total de $C_{12}TAB$ foi necessária para saturar a superfície e que agregados AR- $C_{12}TAB$ foram menos hidrofóbicos que agregados AR- $C_{16}TAB$.

4.3.2 Calorimetria de titulação isotérmica

A calorimetria de titulação isotérmica (ITC) tem sido comumente usada para investigar processos de micelização de surfactantes e de interação entre surfactantes e diferentes moléculas, tendo como base as variações de entalpia associada com a formação dos agregados envolvidos [17, 18]. Apesar de essa técnica ser aplicada no estudo de sistemas cataniônicos [19-21], não existem estudos usando ITC para a investigação da interação corante-surfactante. Nesse trabalho usamos a técnica de ITC para obter as variações de entalpia associadas com a formação dos agregados AR- C_n TAB. A Figura 4.2 mostra os valores da variação de entalpia observada (ΔH_{obs}) para titulação de C_{16} TAB micelar em água e em solução de AR, a 25,0 °C. Os dados brutos (fluxo de potência *versus* tempo), referentes às curvas calorimétricas apresentadas na Figura 4.2.a são mostrados na Figura B3, no apêndice.

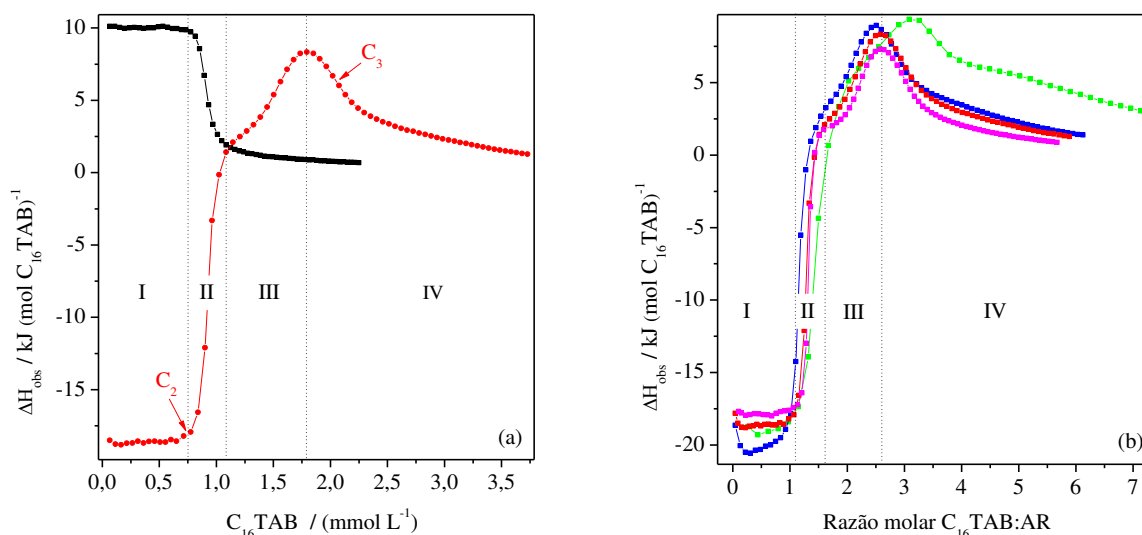


Figura 4.2. (a) Variação da entalpia observada versus concentração de surfactante para a titulação de solução de C_{16} TAB em água (■) e em 0,75 mmol L^{-1} de AR (●), a 25,0 °C. (b) Variação da entalpia observada versus razão molar C_{16} TAB:AR para a titulação de C_{16} TAB em soluções de AR a 0,25 (■); 0,50 (■); 0,75 (■) e 1,00 (■) mmol L^{-1} a 25,0°C.

Fonte: Autoria própria.

O perfil das curvas calorimétricas para diluição de surfactantes iônicos em água (curva em preto, Figura 4.2.a) é bem descrito na literatura e três regiões distintas podem ser destacadas: (i) região pré-micelar, correspondente às primeiras injeções da solução de surfactante na célula calorimétrica, em que os valores de ΔH_{obs} variam pouco à medida que a concentração de surfactante aumenta e resultam dos processos de diluição de micelas na solução, dissociação de micelas em monômeros e diluição dos monômeros na solução; (ii) região micelar, em que os valores de ΔH_{obs} variam acentuadamente com o aumento da

concentração de surfactante na célula calorimétrica e corresponde à faixa de concentração em que apenas uma parte das micelas que são injetadas na célula se dissocia em monômeros e (iii) região pós-micelar, correspondente às concentrações mais elevadas de surfactante em que os valores de ΔH_{obs} voltam a variar pouco com o aumento da concentração de surfactante e são associados principalmente à diluição de micelas em solução [22]. Os valores da concentração micelar crítica (CMC) e a variação de entalpia padrão de micelização (ΔH_{mic}) para o C₁₆TAB são mostrados na Tabela 4.1 e estão condizentes com dados da literatura [23]. Os métodos utilizados para o cálculo da CMC e ΔH_{mic} são apresentados no Apêndice C.

Tabela 4.1. Valores de CMC, ΔH_{mic} obtidos por condutividade e titulação calorimétrica a 25 °C.

| Surfactante | CMC / (mmol L ⁻¹) | ΔH_{mic} / (kJ mol ⁻¹) |
|---------------------|--|--|
| C ₁₆ TAB | 0,899 ^a ; 0,929 ^b ; 0,964* | -9,03; -10,9* |
| C ₁₄ TAB | 3,522 ^a ; 3,550 ^b ; 3,943* | -5,32; -4,49* |
| C ₁₂ TAB | 14,90 ^a ; 14,21 ^b ; 15,30* | -2,00; -2,30* |

Valores obtidos por ^acalorimetria e ^bcondutimetria.

*Valores de CMC e ΔH_{mic} reportados na literatura [23].

Fonte: Autoria própria.

Tabela 4.2. Valores de C₁, C₂, C₃ e $\Delta H_{int AR-CTAB,I}$ obtidos por condutividade, titulação calorimétrica e/ou tensão superficial, a 25 °C.

| [AR] mmol L ⁻¹ | C ₁ mmol L ⁻¹ | C ₂ mmol L ⁻¹ | C ₃ mmol L ⁻¹ | $\Delta H_{int AR-CTAB,I}$ kJ mol ⁻¹ |
|------------------------------|--|--|--|--|
| C ₁₆ TAB | | | | |
| 0,25 mmol L ⁻¹ | 0,011 ^c | 0,281 ^a 0,397 ^b 0,214 ^c | 0,840 ^a 1,19 ^b | -27,9 ^a |
| 0,50 mmol L ⁻¹ | 0,013 ^c | 0,451 ^a 0,756 ^b 0,553 ^c | 1,31 ^a 1,73 ^b | -27,8 ^a |
| 0,75 mmol L ⁻¹ | 0,035 ^c | 0,721 ^a 1,00 ^b 0,872 ^c | 2,05 ^a 3,33 ^b | -27,2 ^a |
| 1,00 mmol L ⁻¹ | 0,024 ^c | 1,11 ^a 1,11 ^b 0,945 ^c | 2,81 ^a 2,31 ^b | -24,8 ^a |
| C ₁₄ TAB | | | | |
| 0,75 mmol L ⁻¹ | | 0,576 ^a 0,89 ^b | 2,93 ^a 4,03 ^b | -24,5 ^a |
| C ₁₂ TAB | | | | |
| 0,75 mmol L ⁻¹ | 0,139 ^c | 0,851 ^a | 16,3 ^a 14,4 ^b | -14,6 ^a |

Valores obtidos por calorimetria^a, condutimetria^b e tensiometria^c.

Fonte: Autoria própria.

Na presença de AR 0,75 mmol L⁻¹ (Figura 4.2.a), o perfil da curva calorimétrica diferiu muito daquele para a diluição do surfactante em água, confirmando que eventos moleculares associados com a formação de agregados AR-C₁₆TAB ocorreram na célula

calorimétrica. Na faixa de concentração entre 0 e 0,71 mmol L⁻¹ de C₁₆TAB, correspondente a razão molar 1:1 (Região I), os valores de ΔH_{obs} foram bastante negativos e praticamente constantes (valores em torno de -18,5 kJ mol⁻¹). Ao mesmo tempo, as medidas de turbidimetria (Figura B1 no apêndice) mostraram que nesta região ocorre a formação de agregados AR-C₁₆TAB sólidos, cuja formação deve ser favorecida, em grande parte, por interações eletrostáticas entre o corante AR e monômeros de C₁₆TAB de cargas oposta, as quais devem ser as principais responsáveis pelos valores muito negativos de ΔH_{obs} . Esse mesmo comportamento foi observado para outras concentrações de AR, sendo que as curvas de ΔH_{obs} versus razão molar C₁₆TAB:AR nas diferentes concentrações do corante (Figura 4.2.b) tem as suas mudanças bruscas de ΔH_{obs} nos mesmos valores de razão molar, indicando que a formação e o tipo dos agregados formados dependem de uma estequiometria específica entre o corante e o surfactante. Vale ressaltar que a formação dos agregados hidrofóbicos CTAB-AR, observados por tensão superficial (Seção 4.3.1), não foi observado na curva de calorimetria devido as baixas concentrações de formação desses agregados, por isso, a curva de ITC se inicia com o aparecimento de C₂.

A fim de compreender o perfil da curva de calorimetria, podemos considerar que a variação da entalpia observada (ΔH_{obs}) em cada injeção no experimento de calorimetria é o somatório das contribuições individuais das variações de entalpia associadas com diferentes subprocessos que ocorrem simultaneamente no interior da célula calorimétrica, de acordo com a Equação 4.1:

$$\Delta H_{obs} = \Delta H_{dil\ mic} + \Delta H_{demic} + \Delta H_{dil\ AR} + \Delta H_{int\ AR-CTAB} \quad (4.1)$$

Em que $\Delta H_{dil\ mic}$, ΔH_{demic} , $\Delta H_{dil\ AR}$ e $\Delta H_{int\ AR-CTAB}$ são as variações de entalpia associadas aos processos de diluição de micelas de surfactante, de demicelização do surfactante, de diluição do corante AR e de interação entre corante e surfactante, respectivamente. Os valores de $\Delta H_{dil\ AR}$ foram calculados e são muito pequenos, portanto, têm uma contribuição negligenciável para a entalpia total observada. Assim, a fim de encontrar a variação de entalpia aparente associada à formação de agregados AR-C₁₆TAB na região I ($\Delta H_{int\ AR-CTAB,I}$), os valores de ΔH_{demic} e $\Delta H_{dil\ mic}$ foram subtraídos do valor de ΔH_{obs} na presença de AR.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de $\Delta H_{int\ AR-CTAB,I}$ para as diferentes concentrações de AR avaliadas e para os diferentes surfactantes investigados. Para o surfactante C₁₆TAB, os valores de $\Delta H_{int\ AR-CTAB}$ foram pouco dependentes da concentração de corante e variaram entre -24,8 e -27,9 kJ mol⁻¹. No entanto, para uma concentração fixa de corante, os valores de

$\Delta H_{int\ AR-CTAB}$ tornaram-se menos negativos com a diminuição do comprimento da cadeia hidrofóbica do surfactante, indicando que, além de interações eletrostáticas, interações hidrofóbicas apresentam forte contribuição para formação dos agregados corante-surfactante (Figuras B4 e B5, apêndice). Apesar disso, deve-se destacar que os valores de entalpia de interação calculados são valores aparentes, pois não levam em consideração a quantidade e o tipo de agregado formado, mas a quantidade de surfactante adicionado na célula calorimétrica, sugerindo que os valores mais negativos de $\Delta H_{int\ AR-CTAB}$ observados para o $C_{16}TAB$ podem estar associados à uma maior quantidade de agregados formados. Os valores encontrados para as variações de entalpia de interação são da mesma ordem de grandeza que aqueles reportados na literatura para misturas catiônicas [20, 21]. Por exemplo, o sistema formado por SDS e $C_{12}TAB$ também apresenta formação de agregados sólidos, apresentando valores de entalpia de interação igual a $-29,5\text{ kJ mol}^{-1}$ [24].

A partir da concentração C_2 (Figura 4.2.a), os valores de ΔH_{obs} aumentaram rapidamente com o aumento da concentração de $C_{16}TAB$, se tornando menos exotérmicos (Região II). Esse aumento abrupto nos valores de ΔH_{obs} estão associados ao rompimento de ligações iônicas na estrutura do sólido formado, o qual se dissolve à medida que a concentração de surfactante aumenta nessa região. Esse aumento nos valores de ΔH_{obs} com o aumento da concentração de $C_{16}TAB$ continua ao longo da região III, porém em uma taxa menor, até uma razão molar surfactante:corante igual a 2,5:1, onde um máximo na curva é observado. Essa mudança no perfil da curva sugere uma reorganização na estrutura dos agregados AR- $C_{16}TAB$ (inicialmente na forma de pares iônicos ou agregados sólidos) para formar estruturas nanométricas, como sugerido pelas medidas de DLS. A Figura 4.3 mostra os valores de tamanho para os agregados formados em misturas de AR e $C_{16}TAB$ com razão molar surfactante:corante variando de 1,4 a 8, correspondente às regiões III e IV das curvas de calorimetria (Figuras 4.2.a).

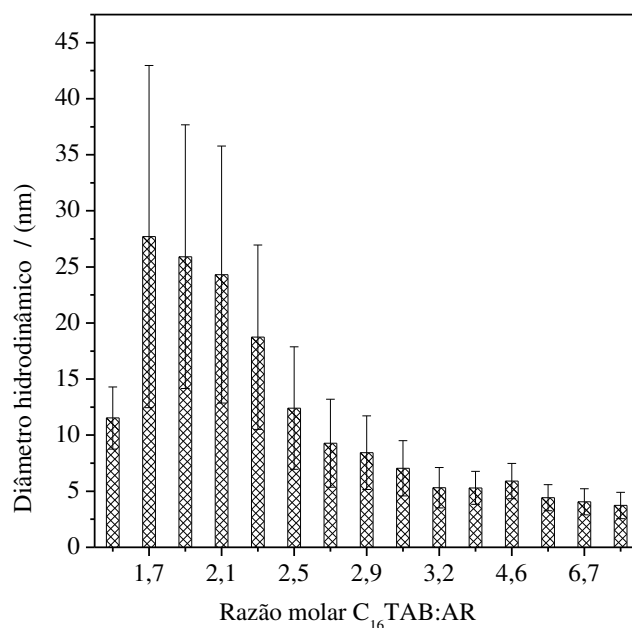


Figura 4.3. Diâmetro hidrodinâmico dos agregados em misturas contendo C₁₆TAB e AR em diferentes razões molares C₁₆TAB:AR, a 25,0 °C.
Fonte: Autoria própria.

Os valores de diâmetro hidrodinâmico obtidos para a faixa de razão molar entre 1,4 e 2,5 (correspondente à região III na curva de calorimetria – Figura 4.2) sugeriram a presença de agregados bem maiores que micelas de C₁₆TAB em água (4,5 ± 1 nm), mas não necessariamente agregados esféricos, com uma larga distribuição de tamanhos. Além disso, à medida que a razão molar C₁₆TAB:AR aumentou nessa faixa de concentração, o tamanho dos agregados diminuiu, indicando que o aumento da concentração do surfactante, para uma concentração fixa do corante, promoveu uma transição contínua na composição e/ou morfologia dos agregados, possivelmente incluindo a presença de micelas mistas corante-surfactante, comumente verificadas no estudo entre corantes e surfactante de cargas opostas [12, 25].

Por fim, na região IV da Figura 4.2.a, um aumento da concentração de C₁₆TAB levou à diminuição dos valores de ΔH_{obs} e, para concentrações muito elevadas do surfactante, estes valores se aproximaram do valor de ΔH_{obs} na região pós-micelar da curva de diluição do C₁₆TAB em água. Ao mesmo tempo, o tamanho dos agregados (Figura 4.3) continuaram a diminuir com o aumento da razão molar C₁₆TAB:AR na faixa correspondente à região IV da figura 4.2.a, se aproximando do tamanho de micelas de C₁₆TAB em água. Esses resultados indicam que o aumento da concentração de surfactante levou à uma diluição do corante AR no interior dos agregados e que estes se aproximaram da estrutura de micelas de C₁₆TAB em água. Interessantemente, a transição entre as regiões III e IV é marcada pela presença de um

pico endotérmico, o qual tem sido observado em curvas de ITC de misturas cataniônicas e associado à formação de micelas mistas [20, 21].

4.3.3 Condutividade das soluções de AR e $C_{16}TAB$

Os processos de agregação, precipitação e dissolução do agregado sólido AR- $C_{16}TAB$, assim como o processo de formação de outros agregados, causam mudanças na curva de condutividade versus concentração do surfactante como resultado de formação de sólido, mudanças no tamanho dos agregados e da adsorção de contra-íons na interface agregado-solução. A Figura 4.4 mostra as curvas de condutividade versus concentração de $C_{16}TAB$ para o surfactante em água e em solução de AR $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Curvas para estudos similares com $C_{12}TAB$ e $C_{14}TAB$ são apresentados na Figura B6, no apêndice.

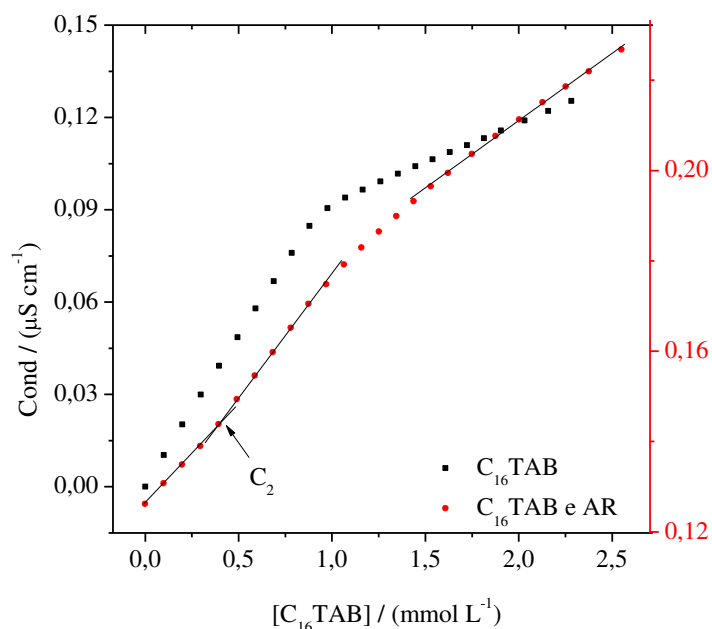


Figura 4.4. Curvas de condutividade versus concentração de $C_{16}TAB$ em água (■) e em solução de AR $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ (●), a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fonte: Autoria própria.

Na ausência do corante AR, o aumento da concentração de $C_{16}TAB$ até $0,93 \text{ mmol L}^{-1}$ causou um aumento linear na condutividade específica da solução (κ) e acima dessa concentração, os valores de condutividade continuaram a aumentar de forma linear, porém em uma taxa de variação menor. A concentração de início na mudança de inclinação da curva coincidiu com o início do processo de formação de micelas de $C_{16}TAB$ em solução e é atribuída, principalmente, à diminuição na concentração de contra íons do surfactante livres em solução que se adsorvem na interface micela-solução para diminuir a repulsão eletrostática entre os grupos cabeça do surfactante. Os valores de CMC obtidos para os surfactantes em

água são apresentados na Tabela 4.1 e estão em concordância com os valores reportados na literatura [23]. Por outro lado, na presença do corante, três regiões lineares distintas puderam ser verificadas na curva de condutividade, sendo a primeira delas observada em concentrações de surfactante muito baixas, em uma estreita faixa de concentração. A inclinação da curva nessa primeira região linear foi menor que aquela na região pré-micelar da curva de condutividade de $C_{16}TAB$ em água, o que é atribuído à formação de agregados neutros (sólidos ou pares iônicos) que não contribuem para o valor de condutividade da solução. Essa região se estendeu até a concentração C_2 (Tabela 4.2), a partir de onde houve um aumento na inclinação da curva devido à dissolução do agregado sólido $AR-C_{16}TAB$ que aumentou a concentração de espécies carregadas em solução.

A segunda mudança na inclinação da curva de condutividade foi verificada em torno da concentração C_3 (Tabela 4.2), e ao contrário do que foi verificado na transição da primeira para a segunda região linear, houve uma diminuição da inclinação da curva. Esse resultado está possivelmente associado com o aumento da razão molar surfactante:corante que conduz à diluição do corante no interior dos agregados $AR-C_{16}TAB$, como proposto anteriormente a partir dos dados de calorimetria e de tamanho, reduzindo a capacidade do corante em diminuir a repulsão eletrostática entre os grupos cabeça do surfactante. Para compensar esse processo, íons brometo livres em solução se adsorvem na dupla camada elétrica da micela, tendo sua mobilidade elétrica reduzida e, conseqüentemente, contribuindo para redução da inclinação na curva de condutividade. Para concentrações muito elevadas de surfactante, a inclinação da curva de condutividade na presença de AR se aproximou da inclinação da curva de condutividade em água, indicando que o corante se tornou muito diluído nos agregados e que estes se assemelharam com micelas de $C_{16}TAB$ em água. Esse mesmo comportamento foi observado para $C_{16}TAB$ em outras concentrações de AR e os resultados são apresentados na Figura B7, no apêndice.

4.3.4 Agregados sólidos formados entre AR e $C_{16}TAB$

É bem conhecido que quando surfactantes e corantes de cargas opostas estão presentes simultaneamente em soluções aquosas e em determinadas razões molares, o surfactante pode induzir a precipitação do corante em agregados do tipo H/J ou pode interagir com o corante levando à formação de agregados sólidos [9]. Assim, os agregados sólidos formados a partir das misturas das soluções aquosas do surfactante catiônico $C_{16}TAB$ e do corante aniônico AR em uma razão molar 1:1 foram isolados para analisar a natureza do precipitado formado. A Figura 4.5 apresenta as curvas de TGA e DTG para decomposição térmica desse sólido formado e dos respectivos componentes puros, também sólidos.

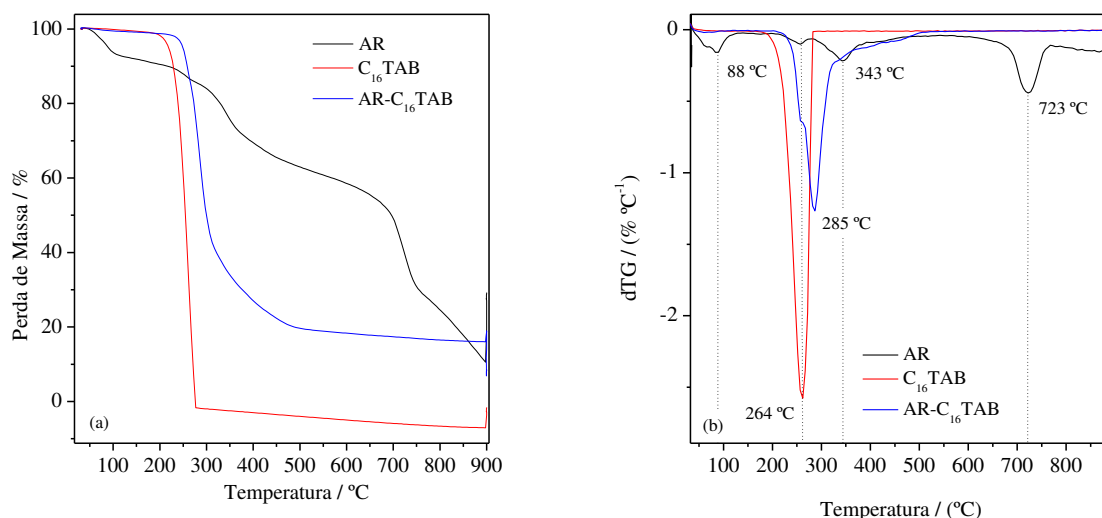


Figura 4.5. Curvas de (a) TGA e (b) DTG para AR, C₁₆TAB e complexo AR-C₁₆TAB sólidos.
Fonte: Autoria própria.

O surfactante C₁₆TAB sólido apresentou um único evento de decomposição térmica com uma temperatura máxima de decomposição (T_m) em 264 °C. O corante AR puro apresentou quatro eventos de decomposição térmica: o primeiro deles em 88 °C, atribuído à perda de água, e os outros três observados em 264, 343 e 723 °C. Por outro lado, no agregado sólido obtido a partir da mistura de soluções aquosas de C₁₆TAB e AR um evento de decomposição térmica principal em 285 °C, sobreposto com um evento de decomposição térmica em 264 °C, pode ser verificado. Esses diferentes perfis nas curvas de TGA/DTG indicaram que o sólido formado a partir da mistura de soluções aquosas de corante e surfactante consistiu em um agregado formado por AR e C₁₆TAB, e não apenas por corante. Além disso, a estabilidade térmica do agregado AR-C₁₆TAB foi menor que a estabilidade térmica do corante puro, sugerindo que a substituição de cátions Na⁺ por cátions hexadeciltrimetilamônio enfraqueceu ligações iônicas no sólido. A fim de confirmar se a interação AR-C₁₆TAB ocorreu no sólido, alterando a sua estabilidade térmica, espectros de infravermelho do sólido formado pela mistura de soluções aquosas de AR e C₁₆TAB em razão molar 1:1 e dos respectivos componentes puros também sólidos foram obtidos e são apresentados na Figura 4.6.

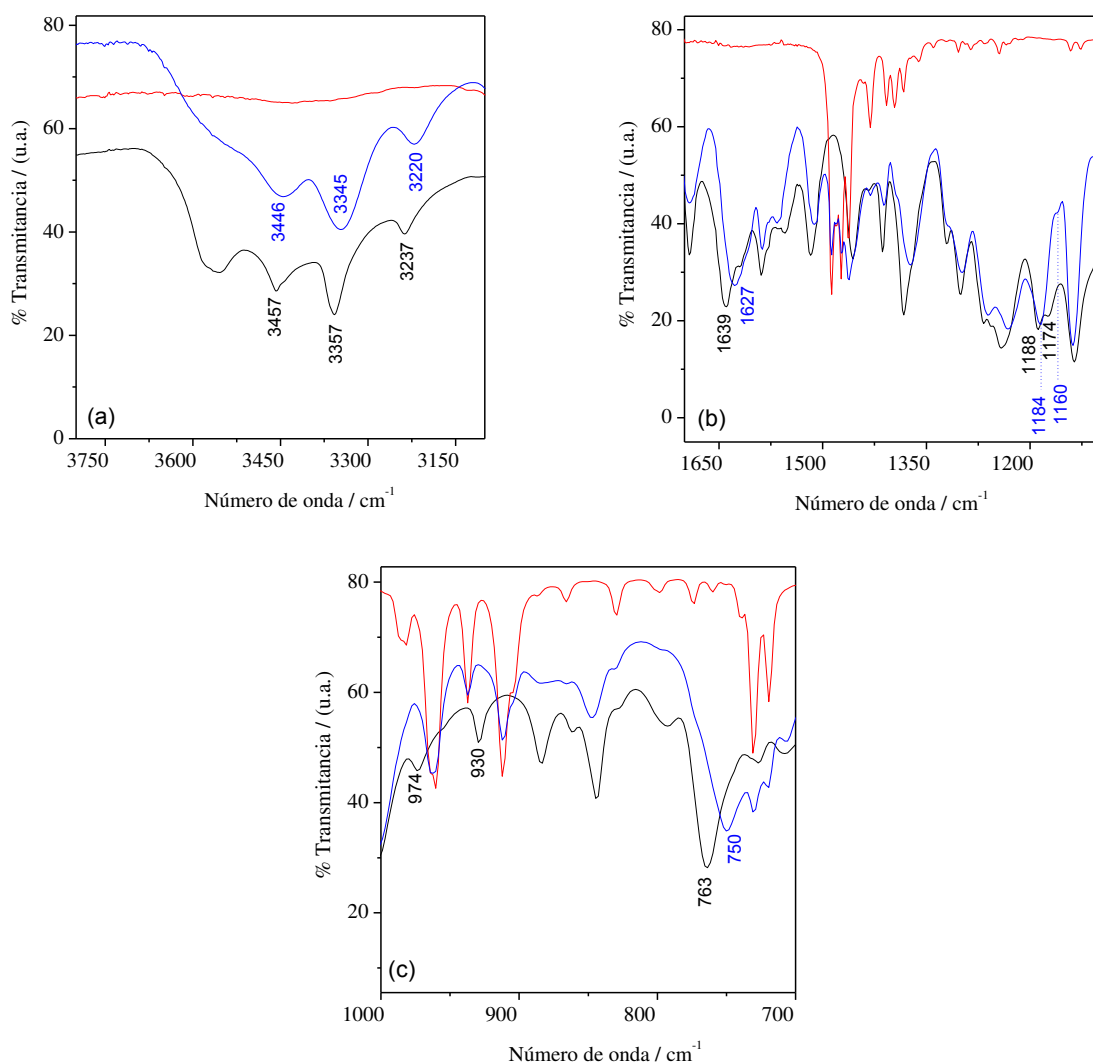


Figura 4.6. Espectros de infravermelho de (—) agregado AR-C₁₆TAB sólido, (—) surfactante C₁₆TAB puro e (—) corante AR puro. (a) de 3800 a 3100 cm⁻¹, (b) de 1700 a 1100 cm⁻¹ e (c) de 1000 a 700 cm⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

O espectro de infravermelho do complexo AR-C₁₆TAB foi uma combinação das bandas dos espectros do C₁₆TAB puro e do AR puro, porém com deslocamentos em algumas bandas específicas que confirmaram que o corante e o surfactante estão interagindo na estrutura do sólido. Bandas em 1188 e 1174 cm⁻¹ no espectro do corante AR, atribuídas ao estiramento simétrico do grupo O=S=O, deslocaram-se para 1184 e 1160 cm⁻¹, respectivamente, indicando que a interação corante-surfactante no sólido envolveu os grupos ionizáveis sulfonato e alquilsulfato na estrutura do corante que provavelmente se ligaram ao grupo trimetilamônio do C₁₆TAB por meio de ligações iônicas. Essas ligações são confirmadas pela alteração do espectro na região entre 1000 e 750 cm⁻¹, onde várias bandas intensas relacionadas às deformações axiais no grupo S-O-C foram deslocadas e/ou se sobrepuseram a outras bandas do espectro.

Além disso, bandas em 3457, 3357 e 3237 cm^{-1} no espectro infravermelho do corante AR, atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações N–H de amina aromática e amida, foram deslocadas para 3446, 3345 e 3220 cm^{-1} , respectivamente no espectro do sólido AR-C₁₆TAB, sugerindo que interações envolvendo os grupos NH₂ da amina e NH da amida foram formadas no sólido. Suportando a existência de tal interação, a banda larga em torno de 1639 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=O e à deformação angular do grupo NH₂, também foi deslocada para 1627 cm^{-1} .

4.4 Conclusões

Nesse trabalho foi avaliada a interação entre o corante aniônico amarelo remazol (AR) e os surfactantes catiônicos da série C_nTAB, com diferentes tamanhos de cadeia alquílica. A interação entre os dois componentes foi dirigida por um balanço entre interações eletrostáticas e hidrofóbicas, sendo que a formação dos agregados corante-surfactante foi favorecida para surfactantes de maior cadeia hidrofóbica. Essa interação levou à formação de diferentes agregados, cuja estabilidade foi dependente da razão molar surfactante:corante na solução. Além de agregados nanométricos em solução, a interação entre o corante e o surfactante levou à formação de agregados sólidos AR-C_nTAB, cuja caracterização por infravermelho sugeriu a existência de ligações de hidrogênio contribuindo para estabilizar a estrutura do sólido. Apesar de medidas calorimétricas serem comumente utilizadas no estudo de misturas cataniônicas, essa foi a primeira vez que a calorimetria de titulação isotérmica foi utilizada no estudo da interação entre surfactantes e corantes de carga oposta, permitindo estimar a entalpia de interação aparente para formação de agregados sólidos corante-surfactante.

4.5 Referências

- [1] S. Mahbub, I. Shahriar, M. Iqfath, M.A. Hoque, M.A. Halim, M.A. Khan, M.A. Rub, A.M. Asiri, **Influence of alcohols/electrolytes on the interaction of reactive red dye with surfactant and removal of dye from solutions**, J. Environ. Chem. Eng., (2019) 103364.
- [2] S.A. Ahmed, U. Singh, D. Seth, **Interaction of a red emitting dye with pluronic surfactants: A spectroscopic study**, J. Photochem. Photob. A, 376 (2019) 247-254.
- [3] Y. Bao, Y. Zhang, J. Guo, J. Ma, Y. Lu, **Application of green cationic silicon-based gemini surfactants to improve antifungal properties, fiber dispersion and dye absorption of sheepskin**, J. clean. Prod., 206 (2019) 430-437.
- [4] R. Melo, E.B. Neto, S. Nunes, T.C. Dantas, A.D. Neto, **Removal of Reactive Blue 14 dye using micellar solubilization followed by ionic flocculation of surfactants**, Sep. Purif. Technol., 191 (2018) 161-166.
- [5] W. Wang, G. Huang, C. An, S. Zhao, X. Chen, P. Zhang, **Adsorption of anionic azo dyes from aqueous solution on cationic gemini surfactant-modified flax shives: synchrotron infrared, optimization and modeling studies**, J. clean. Prod., 172 (2018) 1986-1997.
- [6] J.A. Penido, A.B. Mageste, P.L. Martins, G.M.D. Ferreira, **Surfactant as selective modulator in the partitioning of dyes in aqueous two-phase systems: A strategy for separation**, J. Mol. Liq., 293 (2019) 111501.
- [7] C. Mall, S. Tiwari, P.P. Solanki, **Comparison of dye (oxazine and thiazine) materials as a photosensitizer for use in photogalvanic cells based on molecular interaction with sodium dodecyl sulphate by spectral study**, J. Saudi Chem. Soc., 23 (2019) 83-91.
- [8] M.T. Muhammad, M.N. Khan, **Oppositely charged dye surfactant interactions: Extent and selectivity of ion pair formation**, J. Mol. Liq., 266 (2018) 591-596.
- [9] T. Carmona, M. Pineiro, C.J. Monteiro, M.M. Pereira, A.J. Valente, **Interactions between cationic surfactants and 5, 10, 15, 20-tetrakis (4-sulfonatophenyl) porphyrin tetrasodium salt as seen by electric conductometry and spectroscopic techniques**, Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp., 481 (2015) 288-296.
- [10] A.M. Khan, S. Bashir, A. Shah, M.F. Nazar, H.M.A. Rahman, S.S. Shah, A.Y. Khan, A.R. Khan, F. Shah, **Spectroscopically probing the effects of Holmium (III) based complex counterion on the dye-cationic surfactant interactions**, Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp., 539 (2018) 407-415.
- [11] K. Szymczyk, A. Taraba, M. Szaniawska, **Interactions of tween 20, 60 and 80 with dye molecules: Spectroscopic analysis**, J. Mol. Liq., (2019) 111227.
- [12] A. Asadzadeh Shahir, S. Javadian, B.B.M. Razavizadeh, H. Gharibi, **Comprehensive study of tartrazine/cationic surfactant interaction**, J. Phys. Chem. B, 115 (2011) 14435-14444.
- [13] S.-T. Muntaha, M.N. Khan, **Natural surfactant extracted from Sapindus mukurossi as an eco-friendly alternate to synthetic surfactant—a dye surfactant interaction study**, J. clean. Prod., 93 (2015) 145-150.

- [14] R. Sharma, A. Kamal, R.K. Mahajan, **A quantitative appraisal of the binding interactions between an anionic dye, Alizarin Red S, and alkyloxy pyridinium surfactants: a detailed micellization, spectroscopic and electrochemical study**, *Soft Matter*, 12 (2016) 1736-1749.
- [15] J. Huang, Z.H. Ren, **Micellization and interactions for ternary mixtures of amino sulfonate surfactant and nonionic octylphenol polyoxyethylene ethers in aqueous solution: 1 Blending with nonionic surfactants with smaller numbers of hydrophilic unit**, *J. Mol. Liq.*, 278 (2019) 53-60.
- [16] D. Myers, **Surfaces, interfaces, and colloids**, Wiley-Vch New York etc., 1999.
- [17] Á.J.P. Agudelo, Y.L. Coelho, G.M.D. Ferreira, G.M.D. Ferreira, E.A. Hudson, A.C. dos Santos Pires, L.H.M. da Silva, **Solvophobic effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride on the thermodynamic of complexation between β -cyclodextrin and dodecylpyridinium cation**, *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.*, (2019) 123850.
- [18] G. Ferreira, G. Ferreira, M.C. Hespanhol, Á.J. Agudelo, J.P. Rezende, A. Pires, L.H. Silva, **Effect of Acetonitrile and N, N-Dimethylformamide on the Formation of Poly (ethylene oxide)-Sodium Alkyl Sulfate Aggregates**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 29 (2018) 45-57.
- [19] D. Wang, K. Ou, Z. Yang, M. Lin, Z. Dong, **Thermodynamic insights and molecular environments into cationic surfactant systems: Influence of chain length and molar ratio**, *J. Colloid Interface Sci.*, 548 (2019) 77-87.
- [20] R. Vashishat, S. Chabba, R.K. Mahajan, **Effect of surfactant head group on micellization and morphological transitions in drug-Surfactant cationic mixture: a multi-technique approach**, *Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp.*, 498 (2016) 206-217.
- [21] G. Bai, Y. Wang, Y. Ding, K. Zhuo, J. Wang, M. Bastos, **Thermodynamics of self-assembling of mixture of a cationic gemini surfactant and sodium dodecylsulfate in aqueous solution: Calorimetry, conductivity and surface pressure measurements**, *J. Chem. Thermodyn.*, 94 (2016) 221-229.
- [22] W. Loh, C. Brinatti, K.C. Tam, **Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems**, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1860 (2016) 999-1016.
- [23] A.C. Ribeiro, V.M. Lobo, A.J. Valente, E.F. Azevedo, M.d.G. Miguel, H. Burrows, **Transport properties of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in aqueous solutions**, *Colloid Polym. Sci.*, 283 (2004) 277-283.
- [24] G. Bai, Y. Wang, J. Wang, B. Han, H. Yan, **Microcalorimetric studies of the interaction between DDAB and SDS and the phase behavior of the mixture**, *Langmuir*, 17 (2001) 3522-3525.
- [25] K. Sachin, S.A. Karpe, M. Singh, A. Bhattarai, **Self-assembly of sodium dodecylsulfate and dodecyltrimethylammonium bromide mixed surfactants with dyes in aqueous mixtures**, *Royal Soc. Open Sci.*, 6 (2019) 181979.

CAPÍTULO 5:

Considerações finais

Esse trabalho cumpriu com os objetivos de investigar o efeito do surfactante C₁₆TAB na partição de corantes em SABs e a interação entre o surfactante C₁₆TAB e o corante AR. Esses estudos permitiram grandes avanços na área de separação de compostos entre as fases do SAB usando C₁₆TAB, devido à compreensão de fatores que alteram a formação e partição dos agregados corante:surfactante nesses sistemas.

O C₁₆TAB atuou como modulador na partição do corante aniônico AR, transferindo-o para a fase rica em eletrólito do SAB formado por PEG e sais sulfato. Esse processo ocorreu devido à interação entre o corante e o surfactante formando agregados AR-C₁₆TAB, que foram estáveis na fase rica em eletrólito. A transferência desses agregados foi mais eficiente para sistemas formados por PEG de maiores massas molares e com o sal sulfato de magnésio. Além disso, o C₁₆TAB se mostrou um modulador seletivo e não interferiu na partição do AM, que permaneceu na fase polimérica do SAB.

Os estudos de partição simultânea de AR e AM demonstraram que mesmo com a mudança de parâmetros do sistema como natureza do sal formador ou massa molar do PEG, os fatores de separação foram elevados para todos os sistemas. Isso demonstrou a eficiência do C₁₆TAB como agente modulador seletivo do corante AR, mesmo em diferentes condições do SAB. Dessa forma, a pesquisa avança na fronteira do conhecimento com relação à potencialidade do uso do surfactante como modulador seletivo para separação de corantes de cargas opostas em SABs. Além disso, esse trabalho gera a expectativa do uso de surfactante para a separação de diversas moléculas orgânicas de interesse acadêmico ou industrial.

Os estudos de interação entre C₁₆TAB e AR mostraram que pares iônicos, complexos sólidos C₁₆TAB-AR e micelas mistas foram formados em solução aquosa de AR e CTAB. A formação e o tipo de agregado foi dependente da razão molar corante:surfactante e do tamanho da cadeia do surfactante. A interação entre os dois componentes foi dirigida por um balanço entre interações eletrostáticas e hidrofóbicas, sendo que a formação dos agregados corante-surfactante foi favorecida para surfactantes de maior cadeia hidrofóbica. A compreensão das interações entre esses surfactantes e o AR é essencial para uma posterior aplicação desses componentes em produtos e processos industriais.

Os agregados AR-CTAB formados em solução aquosa não necessariamente são os mesmos formados em SAB. Entretanto, o entendimento das interações corante-surfactante e dos fatores que alteram essas interações é essencial para o entendimento do mecanismo de atuação do surfactante no SAB e para que as interações possam ser moduladas nesses

sistemas para que uma maior eficiência de separação de compostos seja alcançada quando esse surfactante é usado como modulador seletivo.

APÊNDICE A

Surfactante como modulador seletivo na partição de corantes em sistemas aquosos bifásicos: uma estratégia para separação

Tabela A1. Valores de comprimento da linha de amarração (CLA) e concentrações de polímero e sal, em % m/m, nas fases superior e inferior dos SABs estudados a 25,0 °C.

| Sistema | CLA % m/m | Fase Superior | | Fase Inferior | | Ref. |
|---|--------------|---------------|------|---------------|-------|------|
| | | Polímero | Sal | Polímero | Sal | |
| PEG 1500 / Li ₂ SO ₄ | 41,71 | 44,40 | 3,25 | 5,91 | 19,32 | |
| PEG 1500 / Na ₂ SO ₄ | 40,10 | 37,90 | 1,95 | 1,86 | 19,45 | (1) |
| PEG 1500 / Mg ₂ SO ₄ | 40,12 | 42,80 | 1,16 | 6,29 | 17,79 | |
| PEG 1500 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 42,04 | 40,80 | 3,41 | 3,80 | 23,36 | (2) |
| PEG 400 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 43,46 | 39,77 | 6,23 | 3,22 | 29,75 | (3) |
| PEG 6000 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 41,19 | 39,20 | 2,90 | 1,50 | 19,50 | (4) |
| PEG 10000 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 40,71 | 37,37 | 2,82 | 0,22 | 19,46 | (3) |
| PPG 425 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 48,35 | 63,70 | 0,40 | 15,80 | 7,00 | (5) |
| L35 / (NH ₄) ₂ SO ₄ | 45,52 | 45,98 | 2,19 | 2,31 | 15,05 | (6) |

Fonte: Autoria própria.

Referencias da Tabela A1

- [1] Martins, J. P.; Carvalho, C. d. P.; Silva, L. H. M. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Silva, M. d. C. H. d.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A., **Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing poly (ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures.** J. Chem. Eng. Data 2007, 53 (1), 238-241.
- [2] de Lemos, L. R.; da Rocha Patrício, P.; Rodrigues, G. D.; de Carvalho, R. M. M.; da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M., **Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of poly (ethylene oxide) 1500 and different electrolytes ((NH₄)₂SO₄, ZnSO₄ and K₂HPO₄): Experimental and correlation.** Fluid Phase Equilibr. 2011, 305 (1), 19-24.
- [3] Murari, G. F.; Penido, J. A.; Machado, P. A. L.; de Lemos, L. R.; Lemes, N. H. T.; Virtuoso, L. S.; Rodrigues, G. D.; Mageste, A. B., **Phase diagrams of aqueous two-phase systems formed by polyethylene glycol + ammonium sulfate + water: equilibrium data and thermodynamic modeling.** Fluid Phase Equilibr. 2015, 406, 61-69.
- [4] Alves, K. C. N. **Modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos contendo sais e polímeros.** Universidade de São Paulo, 2008.
- [5] Salabat, A.; Abnosi, M.; Motahari, A., **Application of aqueous mixtures of polypropylene glycol or polyethylene glycol with salts in proteomic analysis.** Journal of the Iranian Chemical Society 2010, 7 (1), 142-149.
- [6] de Lemos, L. R.; Santos, I. J. B.; Rodrigues, G. D.; Ferreira, G. M. D.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; de Carvalho, R. M. M., **Phase compositions of aqueous two-phase systems formed by L35 and salts at different temperatures.** J. Chem. Eng. Data 2009, 55 (3), 1193-1199.

Tabela A2. Dados experimentais de coeficiente de distribuição para AR e AM em SABs formados por PEG + (NH₄)₂SO₄ + água, em diferentes concentrações de C₁₆TAB, usados para calcular os valores de %*E*_{corante} da Figura 3.2.

| [C ₁₆ TAB] / (mmol kg ⁻¹) | Coeficiente de distribuição do AR | | | | Coeficiente de distribuição do AM | | | |
|---|-----------------------------------|-------------|-------------|--------------|-----------------------------------|-------------|-------------|--------------|
| | PEG 400 | PEG 1500 | PEG 6000 | PEG 10000 | PEG 400 | PEG 1500 | PEG 6000 | PEG 10000 |
| 0 | 7682 ± | 8026 ± | 8280 ± | 7589 ± | 19,30 ± | 32,21 ± | 14,70 ± | 11,49 ± |
| | 197 | 43 | 42 | 108 | 0,06 | 0,67 | 0,97 | 0,58 |
| 0,04 | 7359 ± | 7816 ± | 8168 ± | 7447 ± | 16,11 ± | 29,59 ± | 15,53 ± | 10,45 ± |
| | 476 | 50,23 | 96,42 | 137 | 0,23 | 0,46 | 2,95 | 0,21 |
| 0,45 | 12,11 ± | 10,48 ± | 33,23 ± | 3,993 ± | 14,89 ± | 29,14 ± | 13,74 ± | 11,54 ± |
| | 0,86 | 0,23 | 5,44 | 0,021 | 1,14 | 1,81 | 0,55 | 0,23 |
| 0,90 | 5,659 ± | 4,141 ± | 6,357 ± | 1,641 ± | 15,81 ± | 25,39 ± | 12,42 ± | 11,68 ± |
| | 0,07 | 0,037 | 0,159 | 0,038 | 0,14 | 1,78 | 2,52 | 0,31 |
| 1,80 | 2,474 ± | 2,081 ± | 1,767 ± | 0,786 ± | 16,15 ± | 28,04 ± | 13,13 ± | 11,06 ± |
| | 0,202 | 0,049 | 0,0587 | 0,032 | 0,16 | 0,93 | 0,18 | 0,98 |
| 7,20 | 0,805 ± | 0,551 ± | 0,292 ± | 0,186 ± | 16,20 ± | 26,86 ± | 13,27 ± | 11,47 ± |
| | 0,005 | 0,007 | 0,102 | 0,040 | 0,02 | 0,04 | 0,28 | 0,27 |
| 14,0 | 0,361 ± | 0,274 ± | 0,127 ± | 0,123 ± | 13,80 ± | 22,24 ± | 12,13 ± | 10,35 ± |
| | 0,036 | 0,003 | 0,022 | 0,001 | 0,03 | 0,68 | 0,81 | 0,42 |

Fonte: Autoria própria.

Tabela A3. Dados experimentais de coeficientes de distribuição para AR e AM em SABs formados por PEG 1500 + sal + água, em diferentes concentrações de C₁₆TAB, usados para calcular os valores de %E_{corante} da Figura 3.3.

| [C ₁₆ TAB] / (mmol kg ⁻¹) | Coeficiente de distribuição do AR | | | | Coeficiente de distribuição do AM | | | |
|---|-----------------------------------|---|---------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---|---------------------------------|-------------------|
| | Li ₂ SO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ | MgSO ₄ | Li ₂ SO ₄ | (NH ₄) ₂ SO ₄ | Na ₂ SO ₄ | MgSO ₄ |
| 0 | 8530 ± 168 | 8025 ± 43 | 8023 ± 100 | 8341 ± 21 | 32,80 ± 1,32 | 32,21 ± 0,70 | 49,24 ± 3,21 | 41,65 ± 0,49 |
| 0,04 | 8100 ± 0,542 | 7815 ± 50 | 8101 ± 21 | 8157 ± 139 | 32,46 ± 0,36 | 29,59 ± 0,46 | 43,23 ± 1,46 | 38,57 ± 0,18 |
| 0,45 | 53,39 ± 1,76 | 10,48 ± 0,24 | 2,473 ± 0,005 | 1,872 ± 0,003 | 28,58 ± 4,58 | 29,14 ± 1,81 | 42,36 ± 0,63 | 37,26 ± 0,61 |
| 0,90 | 21,91 ± 0,15 | 4,141 ± 0,037 | 1,132 ± 0,010 | 0,674 ± 0,007 | 32,33 ± 1,47 | 25,39 ± 1,78 | 42,64 ± 0,35 | 37,17 ± 0,30 |
| 1,80 | 10,48 ± 0,87 | 2,081 ± 0,049 | 0,567 ± 0,018 | 0,329 ± 0,026 | 32,93 ± 3,18 | 28,04 ± 0,93 | 41,55 ± 0,19 | 37,49 ± 0,24 |
| 7,20 | 2,487 ± 0,11 | 0,551 ± 0,006 | 0,157 ± 0,001 | 0,102 ± 0,002 | 29,28 ± 0,38 | 26,86 ± 0,04 | 38,47 ± 0,70 | 39,29 ± 0,88 |
| 14,0 | 1,134 ± 0,032 | 0,274 ± 0,002 | 0,085 ± 0,003 | 0,052 ± 0,001 | 25,76 ± 0,23 | 22,24 ± 0,68 | 30,61 ± 0,22 | 34,51 ± 0,12 |

Fonte: Autoria própria.

Curvas das razões I_1/I_3 versus $\log(C_{CTAB})$

As Figuras A1 e A2 mostram as curvas com os valores das razões I_1/I_3 versus $\log(C_{CTAB})$ para diferentes concentrações de PPG 425 e L35 e em água pura. As concentrações de polímero avaliadas foram as mesmas das fases superior e inferior dos SABs usados nos estudos de separação entre AM e AR.

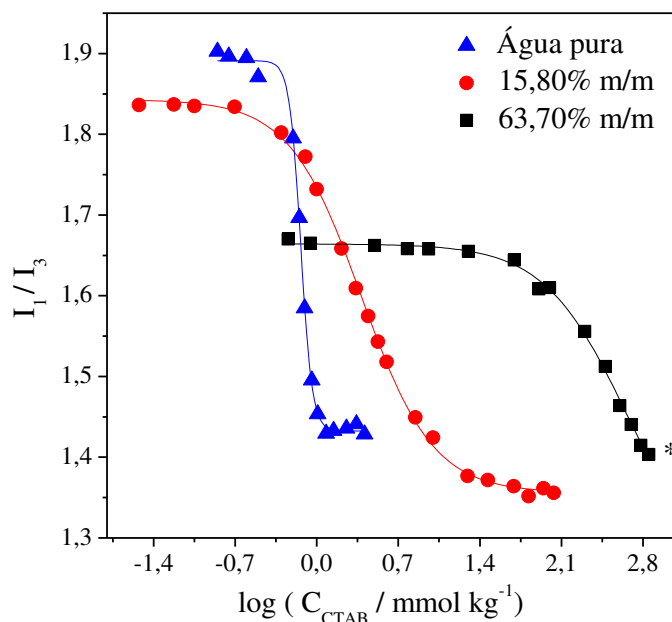


Figura A1. Curvas das razões I_1/I_3 do pireno versus $\log(C_{CTAB})$ para soluções aquosas contendo PPG 425 em diferentes porcentagens mássicas. A concentração de pireno foi de $1,2 \mu\text{M}$. Acima da concentração de C_{16TAB} indicada pelo asterisco, o surfactante precipitou em solução. As concentrações de PPG 425 foram as mesmas das fases superior e inferior dos SABs estudados. Os dados foram ajustados usando funções sigmoidais (mostrado por linhas sólidas).

Fonte: Autoria própria.

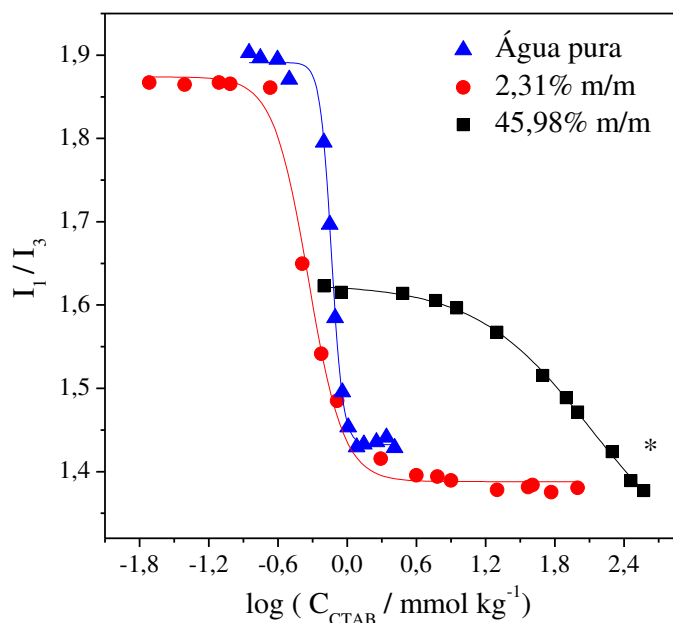


Figura A2. Curvas das razões I_1/I_3 do pireno versus $\log(C_{CTAB})$ para soluções aquosas contendo L35 em diferentes porcentagens mássicas. A concentração de pireno foi de $1,2 \mu\text{M}$. Acima da concentração de $C_{16}\text{TAB}$ indicada pelo asterisco, o surfactante precipitou em solução. As concentrações de L35 foram as mesmas das fases superior e inferior dos SABs estudados. Os dados foram ajustados usando funções sigmoidais (mostrado por linhas sólidas).

Fonte: Autoria própria.

Os perfis das curvas foram semelhantes para água pura e na presença de polímeros. Em baixas concentrações de $C_{16}\text{TAB}$, no início da curva, os valores das razões I_1/I_3 permanecem quase constantes. Os valores das razões I_1/I_3 diminuíram repentinamente com o aumento da concentração de $C_{16}\text{TAB}$, indicando que o pireno foi transferido para uma região de menor polaridade, devido à sua incorporação dentro do domínio hidrofóbico dos agregados formados. Para ambos PPG 425 e L35, o aumento da concentração de polímero levou a uma diminuição dos valores das razões I_1/I_3 na região inicial das curvas, indicando que a presença dos polímeros reduziu a polaridade do solvente. Ao mesmo tempo, as concentrações nas regiões onde ocorreu a formação de agregados hidrofóbicos aumentaram com o aumento da concentração de polímeros, indicando que o PPG 425 e L35 estabilizaram o $C_{16}\text{TAB}$ monomérico. Para maiores concentrações de polímero, a formação de agregados hidrofóbicos começou em maiores concentrações de $C_{16}\text{TAB}$, com precipitação do surfactante antes do segundo platô da curva ser observado.

A Figura A3 mostra as curvas com os valores das razões I_1/I_3 versus $\log(C_{CTAB})$ para 23,36% de $(NH_4)_2SO_4$ e para a mistura aquosa com 13,80 e 5,00% m/m de PPG e $(NH_4)_2SO_4$, respectivamente. A curva para 15,80% m/m de PPG 425 é apresentada para comparação.

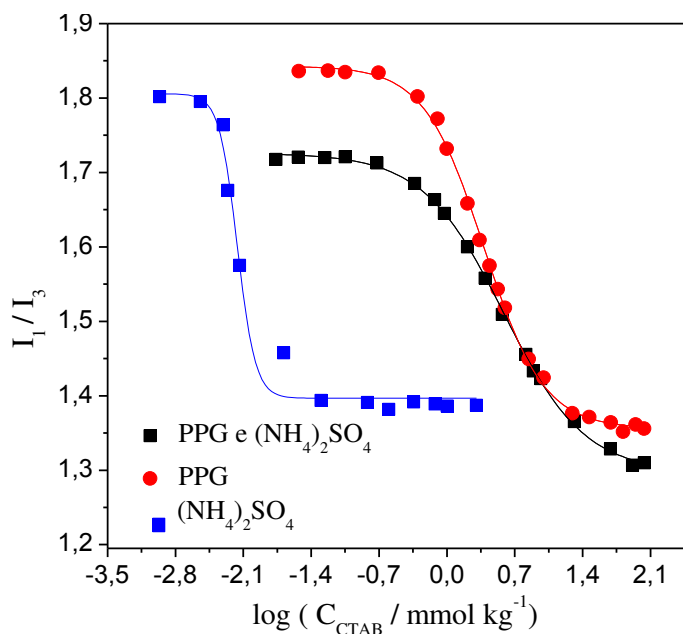


Figura A3. Curvas das razões I_1/I_3 do pireno versus $\log(C_{CTAB})$ para soluções aquosas contendo PPG 425 e/ou $(NH_4)_2SO_4$. A concentração de pireno foi de $1,2 \mu\text{M}$. As concentrações usadas foram 15,80% m/m de PPG 425 (composição de PPG 425 da fase inferior do SAB estudado) e 13,80 e 5,00% m/m de PPG e $(NH_4)_2SO_4$, respectivamente (composições similares à fase inferior do SAB). Os dados foram ajustados usando funções sigmoidais (mostrado por linhas sólidas).

Fonte: Autoria própria.

As concentrações de formação dos agregados foram obtidas dos pontos de inflexão da curva sigmoidal ajustada aos dados da curva de razões I_1/I_3 versus $\log(C_{\text{CTAB}})$, e são apresentados na Tabela A4.

Tabela A4. Concentrações de $C_{16}\text{TAB}$ para a formação do agregado hidrofóbico na presença de diferentes solventes.

| Solvente | CMC / (mmol kg^{-1}) |
|---|---------------------------------|
| Água pura | 0,7296 |
| 23,36% m/m de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,006887 |
| 15,80% m/m de PPO | 2,411 |
| 13,80% m/m de PPO e 5,00% m/m de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 3,852 |
| 63,70% m/m de PPO | 451,5 |
| 2,35% m/m de L35 | 0,4604 |
| 45,98% m/m de L35 | 126,6 |

Fonte: Autoria própria.

Tabela A5. Fatores de separação ($S_{AM,AR}$) obtidos nos estudos de partição simultânea em diferentes SABS, na presença de $14,00 \text{ mmol kg}^{-1}$ de $C_{16}TAB$.

| Sistema | $S_{AM,AR}$ |
|----------------------------|-------------------|
| PEG 400 / $(NH_4)_2SO_4$ | $30,51 \pm 0,07$ |
| PEG 1500 / $(NH_4)_2SO_4$ | $56,37 \pm 0,27$ |
| PEG 6000 / $(NH_4)_2SO_4$ | $55,98 \pm 0,91$ |
| PEG 10000 / $(NH_4)_2SO_4$ | $82,91 \pm 3,44$ |
| PEG 1500 / $(NH_4)_2SO_4$ | $56,37 \pm 0,27$ |
| PEG 1500 / Na_2SO_4 | $205,13 \pm 1,36$ |
| PEG 1500 / Li_2SO_4 | $22,85 \pm 0,14$ |
| PEG 1500 / $MgSO_4$ | $271,18 \pm 4,21$ |

Fonte: Autoria própria.

Tabela A6. Porcentagens de extração do AR e AM obtidas nos estudos de partição individual a simultânea, na presença ($14,00 \text{ mmol kg}^{-1}$) e na ausência de C_{16}TAB .

| Sistema | Partição simultânea | | | | Partição individual | | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | % E_{AR} | | % E_{AM} | | % E_{AR} | | % E_{AM} | |
| | Sem C_{16}TAB | Com C_{16}TAB | Sem C_{16}TAB | Com C_{16}TAB | Sem C_{16}TAB | Com C_{16}TAB | Sem C_{16}TAB | Com C_{16}TAB |
| PEG 400 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $105,7 \pm 1,3$ | $29,14 \pm 0,28$ | $95,30 \pm 0,06$ | $92,62 \pm 0,07$ | $99,99 \pm 0,01$ | $26,51 \pm 1,97$ | $95,09 \pm 0,03$ | $93,64 \pm 0,02$ |
| PEG 6000 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $103,9 \pm 0,2$ | $18,56 \pm 0,51$ | $94,74 \pm 0,07$ | $92,73 \pm 0,07$ | $99,99 \pm 0,01$ | $11,26 \pm 1,79$ | $93,62 \pm 0,39$ | $92,36 \pm 0,49$ |
| PEG 10000 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $104,1 \pm 1,3$ | $11,71 \pm 0,61$ | $94,62 \pm 0,13$ | $91,65 \pm 0,00$ | $99,99 \pm 0,01$ | $10,93 \pm 0,11$ | $91,98 \pm 0,36$ | $91,19 \pm 0,32$ |
| PEG 1500 / $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $102,6 \pm 0,1$ | $24,35 \pm 0,29$ | $97,07 \pm 0,00$ | $94,78 \pm 0,04$ | $99,99 \pm 0,01$ | $21,48 \pm 0,16$ | $96,88 \pm 0,02$ | $96,12 \pm 0,00$ |
| PEG 1500 / Na_2SO_4 | $100,1 \pm 0,1$ | $11,45 \pm 0,24$ | $98,42 \pm 0,02$ | $96,37 \pm 0,05$ | $99,99 \pm 0,01$ | $7,87 \pm 0,28$ | $97,96 \pm 0,10$ | $96,70 \pm 0,05$ |
| PEG 1500 / Li_2SO_4 | $101,0 \pm 2,1$ | $57,44 \pm 0,01$ | $97,50 \pm 0,03$ | $96,86 \pm 0,03$ | $99,98 \pm 0,01$ | $53,15 \pm 0,69$ | $97,25 \pm 0,07$ | $96,40 \pm 0,02$ |
| PEG 1500 / MgSO_4 | $104,8 \pm 0,1$ | $10,00 \pm 0,27$ | $98,20 \pm 0,00$ | $96,79 \pm 0,03$ | $99,99 \pm 0,01$ | $4,98 \pm 0,01$ | $97,38 \pm 0,01$ | $96,95 \pm 0,03$ |

Fonte: Autoria própria.

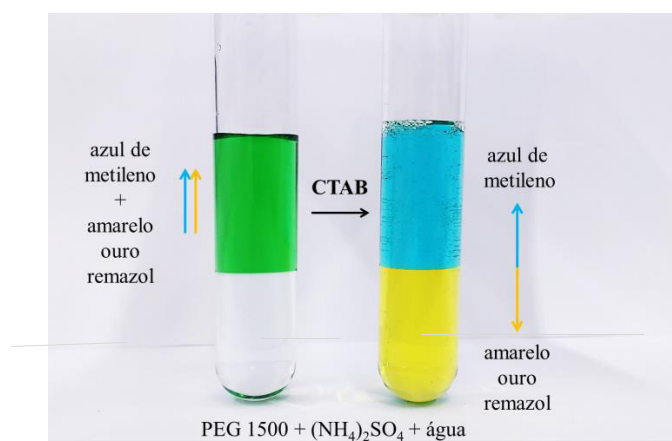


Figura A4. Potencial do C₁₆TAB em promover a separação entre azul de metileno e amarelo remazol em sistemas aquosos bifásicos formados por PEG1500 + (NH₄)₂SO₄ + água a 25,0 °C
Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE B

Agregação do corante amarelo remazol com os surfactantes brometo de (dodecil, tetrametil ou hexadecil) trimetilamônio em solução aquosa

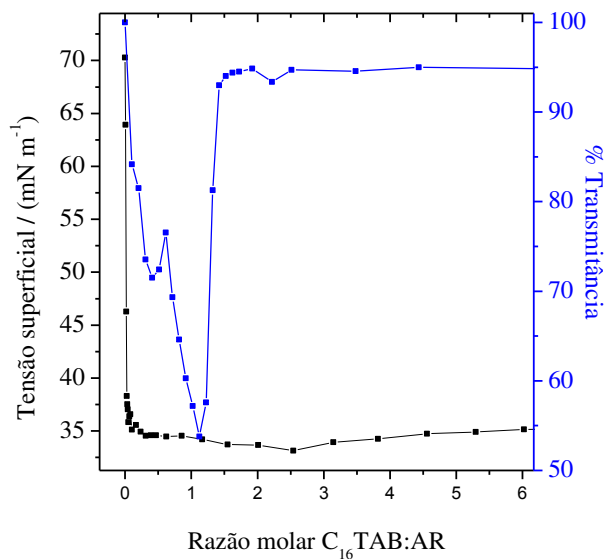


Figura B1. Gráfico de tensão superficial e transmitância versus a razão molar entre C_{16}TAB e AR para a titulação de C_{16}TAB em solução de AR a $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ $25,0^\circ\text{C}$.

Fonte: Autoria própria.

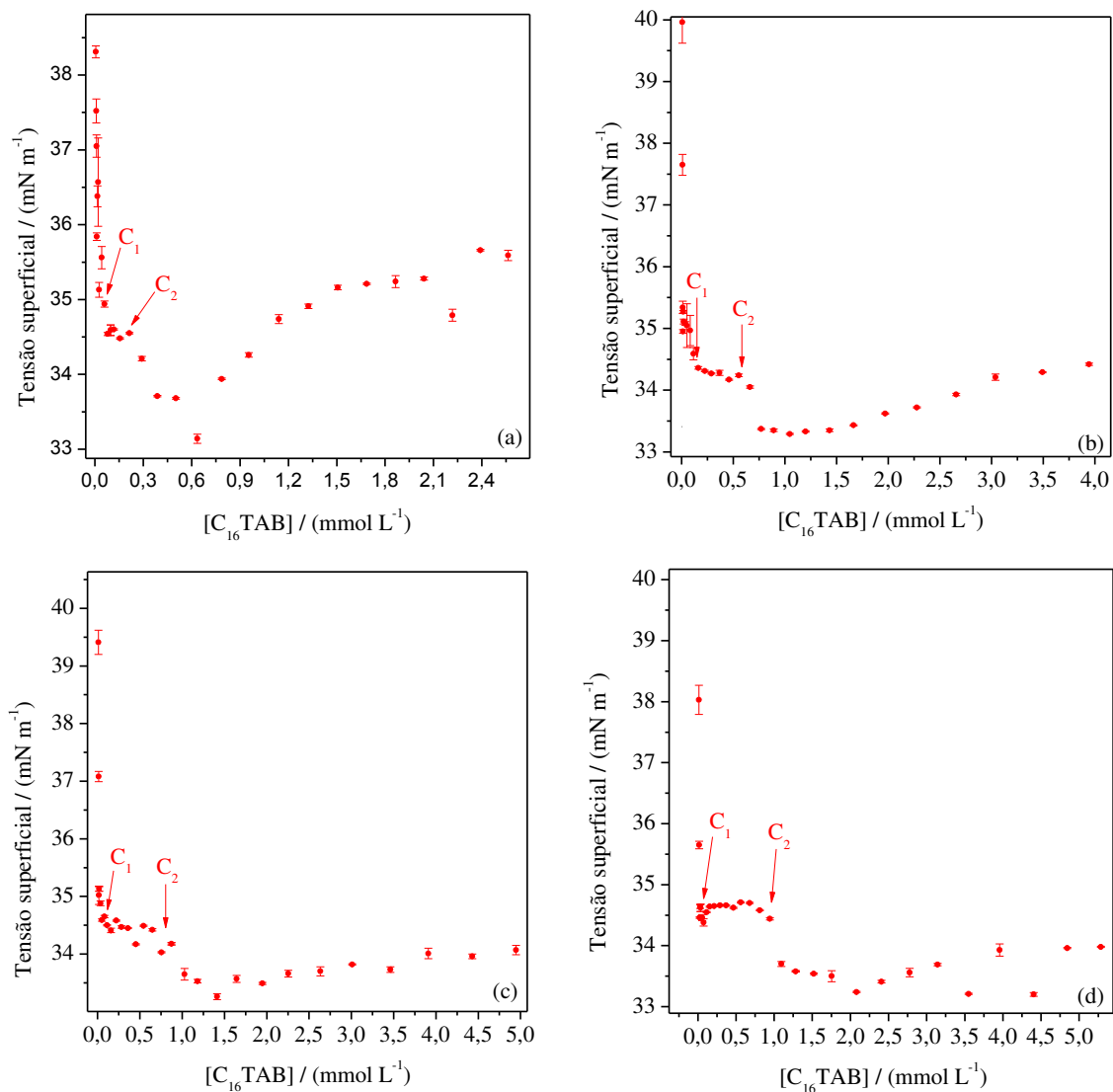


Figura B2. Gráficos de tensão superficial versus concentração de C_{16}TAB em diferentes concentrações de AR: (a) 0,25; (b) 0,50; (c) 0,75 e (d) 1,00 mmol L^{-1} , a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$.
 Fonte: Autoria própria.

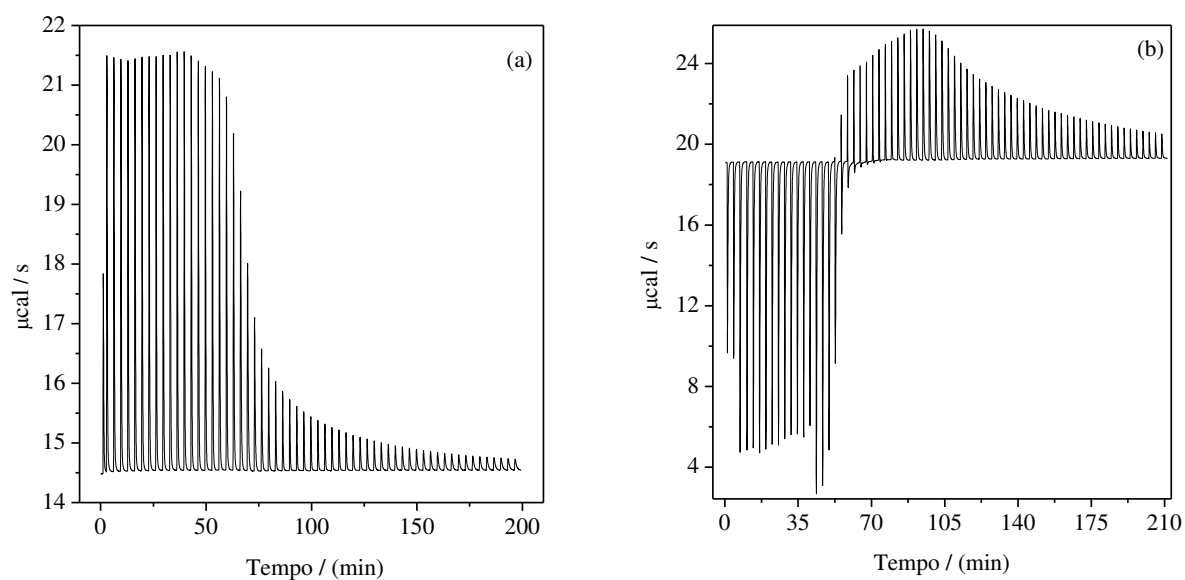


Figura B3. Dados brutos de ITC (fluxo de calor versus tempo) a 25,0 °C para (a) adição de C₁₆TAB 16 mmol L⁻¹ em água (60 adições de 4 μL) e (b) adição de C₁₆TAB 24 mmol L⁻¹ em solução de AR 0,75 mmol L⁻¹ (14 adições de 3 μL seguidas de 56 adições de 4 μL).
 Fonte: A autoria própria.

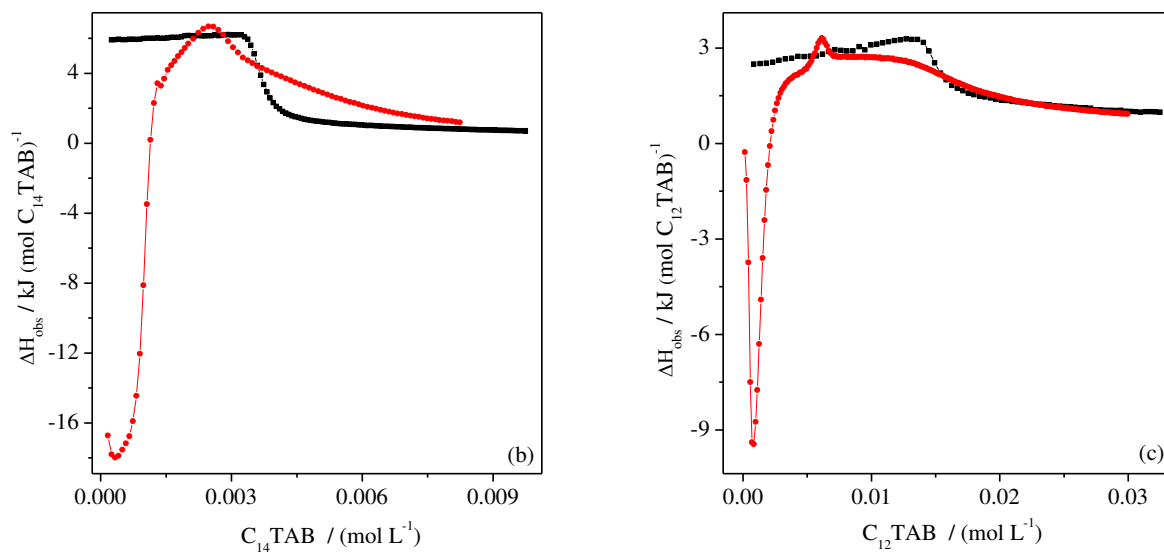


Figura B4. Variação da entalpia observada com a concentração de surfactante para a titulação de (a) C_{14}TAB e (b) C_{12}TAB em água (•) e em $0,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de AR (●) a $25,0^\circ\text{C}$.
 Fonte: Autoria própria.

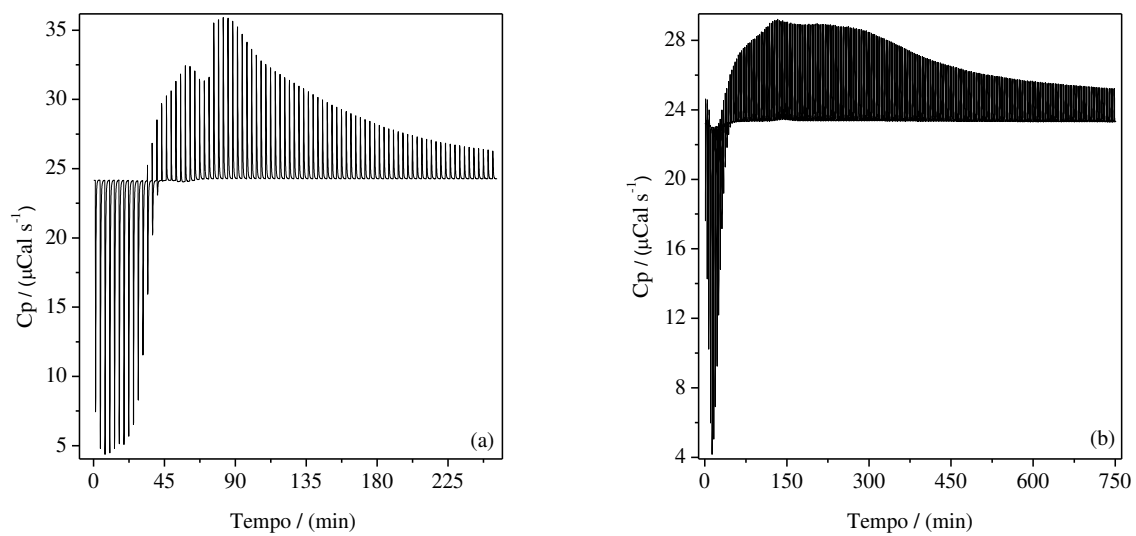


Figura B5. Dados brutos de ITC (fluxo de calor versus tempo) a 25,0 °C para (a) adição de $C_{14}\text{TAB}$ 60 mmol L^{-1} em solução de AR 0,75 mmol L^{-1} (25 adições de 2 μL seguidas de 60 adições de 3 μL) e (b) adição de $C_{12}\text{TAB}$ 210 mmol L^{-1} em solução de AR 0,75 mmol L^{-1} (250 adições de 1 μL)
 Fonte: Autoria própria.

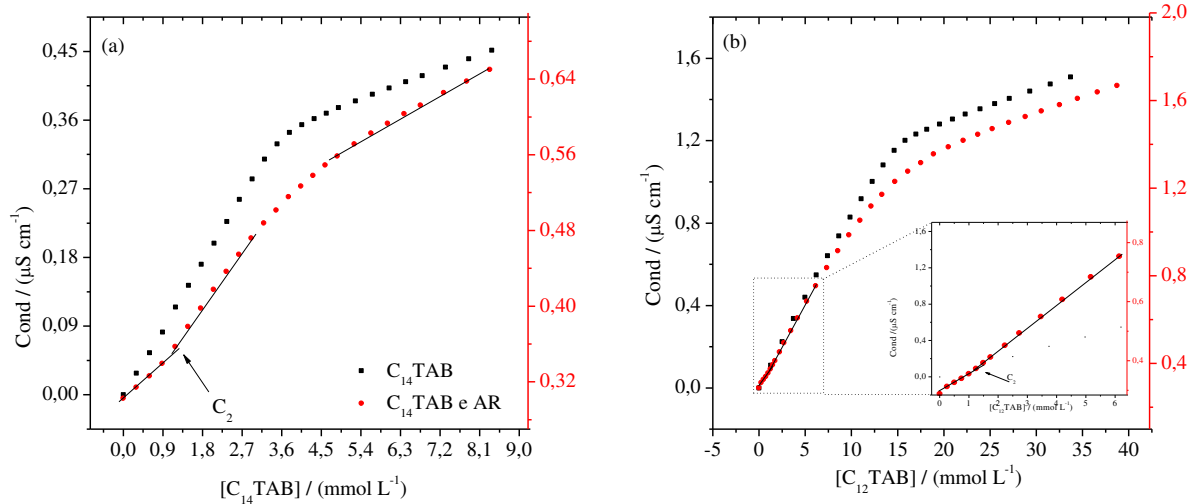


Figura B6. Curvas de condutividade versus concentração de (a) C_{14}TAB e de (b) C_{12}TAB em água (■) e em solução de AR 0,75 mmol L^{-1} (●), a 25,0 °C.
 Fonte: Autoria própria.

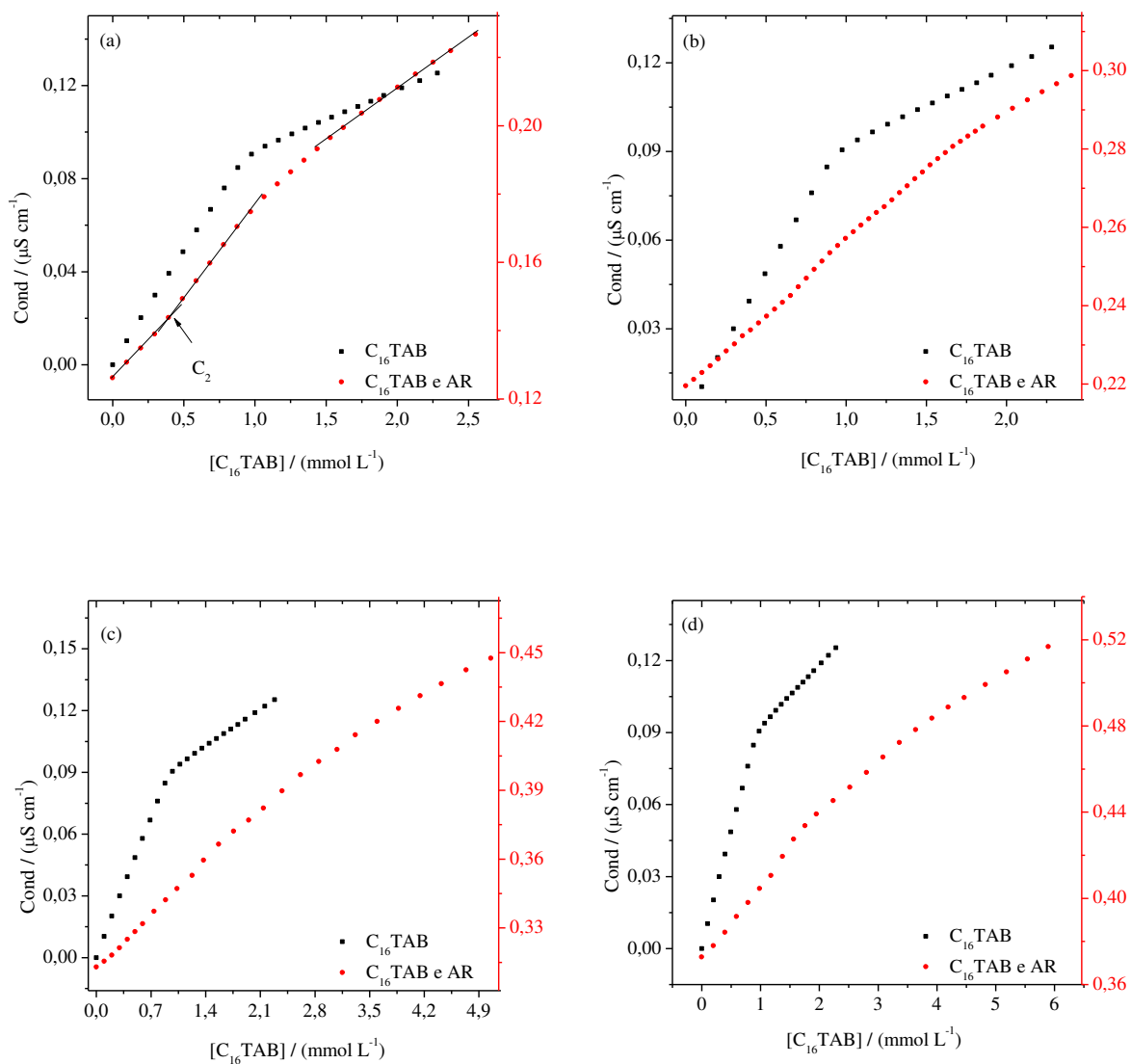


Figura B7. Curvas de condutividade versus concentração de $C_{16}TAB$ em água (■) e em solução de AR (●) (a) 0,25; (b) 0,50; (c) 0,75 e (d) 1,00 $mmol\ L^{-1}$, a 25,0 °C.
 Fonte: Autoria própria.

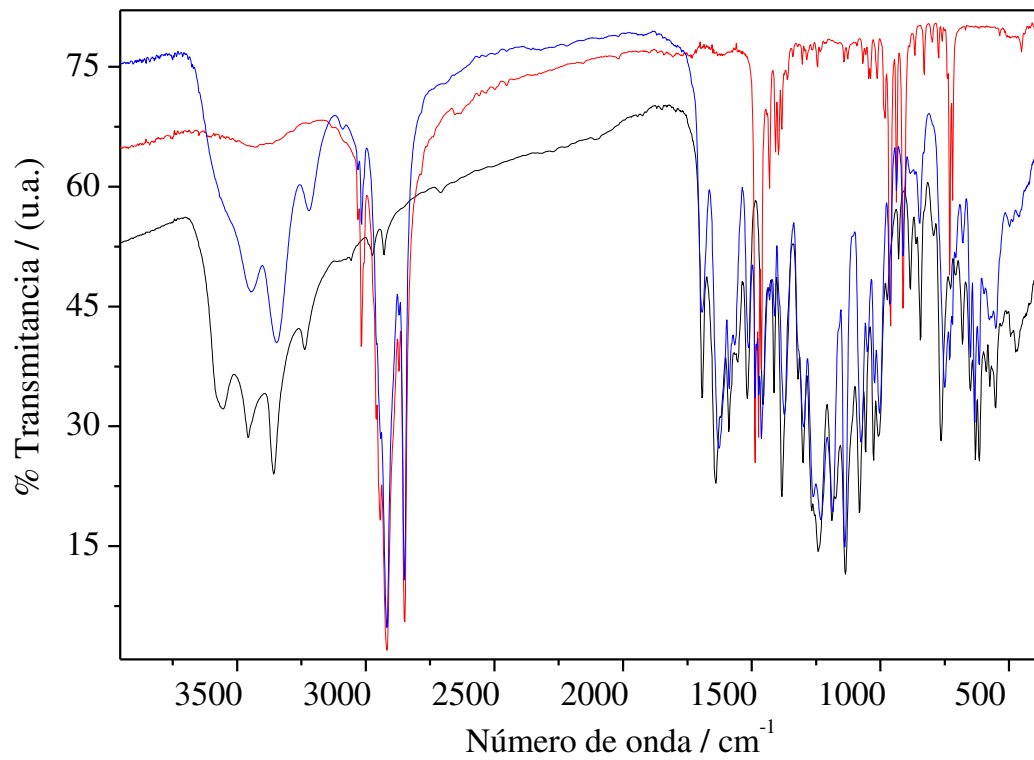


Figura B8. Espectros de infravermelho de (—) agregado AR-C₁₆TAB sólido, (—) surfactante C₁₆TAB puro e (—) corante AR puro.
Fonte: Autoria própria.

APÊNDICE C

Concentração micelar crítica e variação da entalpia de micelização para os surfactantes da série CTAB em água por titulação calorimétrica isotérmica.

A concentração micelar crítica (CMC) nos estudos de titulação calorimétrica isotérmica (ITC) foi calculada pelo ponto de inflexão, usando o método da primeira derivada da curva de variação de entalpia observada versus concentração de surfactante [1]. Os valores da variação da entalpia de micelização do surfactante (ΔH_{mic}) para os mesmos experimentos foram obtidos por meio de dois processos. Primeiro foi feita uma extrapolação da região pré-micelar até a CMC e da região pós-micelar de volta a CMC por meio de ajustes lineares dos pontos da curva. Os pontos de encontro dessas retas com a reta vertical no valor da CMC, foram definidos como os valores da variação da entalpia inicial e final ($\Delta H_{obs (inicial)}$, $\Delta H_{obs (final)}$), respectivamente. A subtração desses valores fornece o ΔH_{obs} , de acordo com a Equação 1:

$$\Delta H_{obs} = \Delta H_{obs (final)} - \Delta H_{obs (inicial)} \quad (1)$$

A Figura C1 mostra as curvas de ITC obtidas para os surfactantes C₁₂TAB, C₁₄TAB e C₁₆TAB em água com as representações do cálculo de ΔH_{obs} e as derivadas dessas curvas.

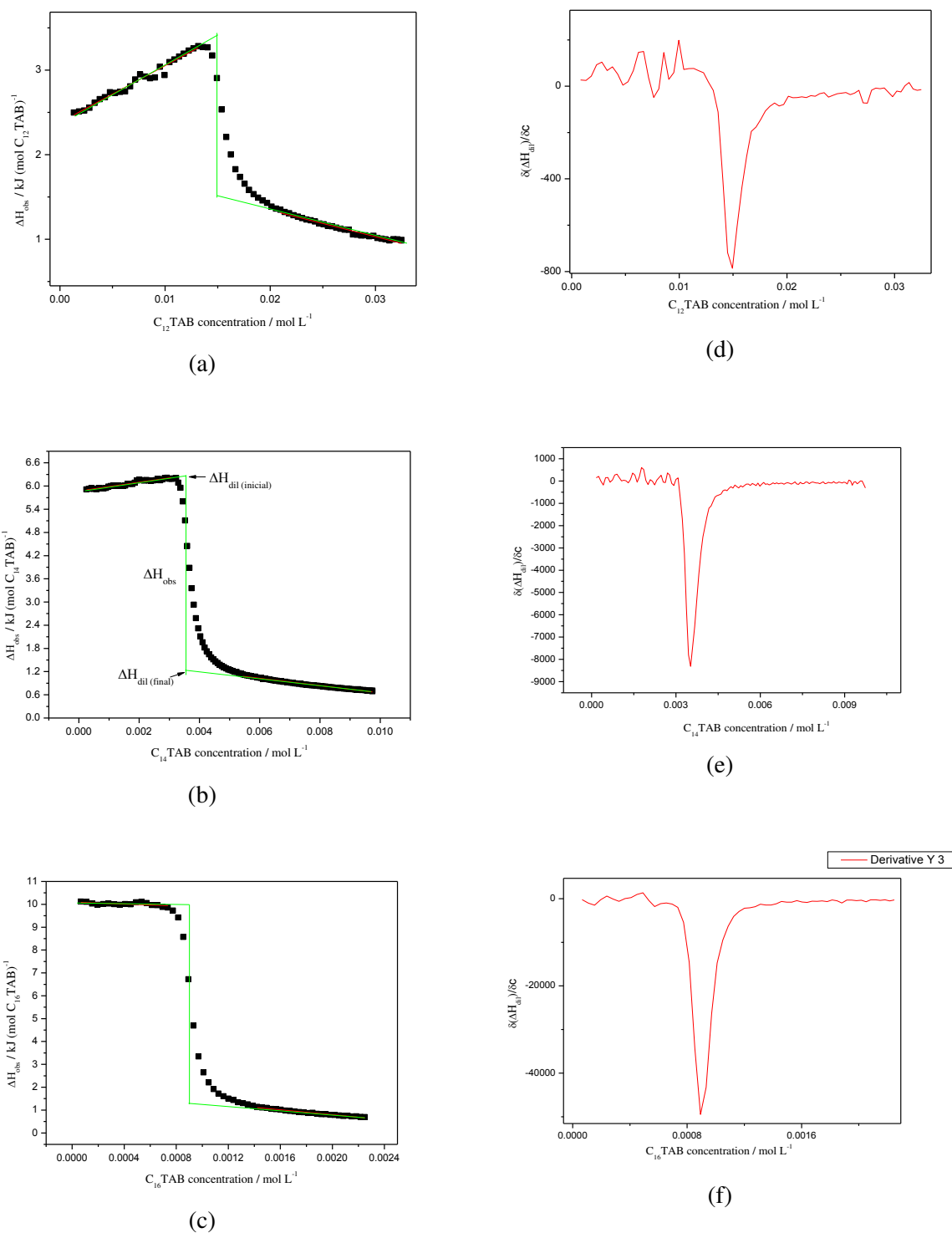


Figura C1. Curvas de titulação calorimétrica para os surfactantes (a) $C_{12}TAB$, (b) $C_{14}TAB$ e (c) $C_{16}TAB$ em água a 25 °C com o esquema de determinação do cálculo de ΔH_{obs} . Determinação da CMC dos surfactantes (d) $C_{12}TAB$, (e) $C_{14}TAB$ e (f) $C_{16}TAB$ pelo método da primeira derivada.
 Fonte: Autoria própria.

O próximo passo para o cálculo da ΔH_{mic} foi levar em consideração a fração de monômeros na solução de surfactante titulante. Para isso é necessário levar em consideração a concentração total de surfactante na seringa do calorímetro (C_T) e o valor da CMC. Assim, o ΔH_{mic} pode ser obtido de acordo com a Equação 2:

$$\Delta H_{mic} = -\Delta H_{obs} \times \frac{C_t}{(C_t - CMC)} \quad (2)$$

onde C_T e CMC são as concentrações de surfactante titulante, na seringa do calorímetro, e a concentração micelar crítica, respectivamente.

Referência do apêndice C:

[1] W. Loh, C. Brinatti, K.C. Tam, **Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems**, Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 1860 (2016) 999-1016.

