



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABIANA INOUE

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CORANTES TÊXTEIS
EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Londrina
2008

FABIANA INOUE

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CORANTES TÊXTEIS
EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Wagner José Barreto

Co-orientador(a): Profa. Dra. Sônia Regina Giancoli Barreto

Londrina
2008

FABIANA INOUE

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA PARA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE CORANTES TÊXTEIS
EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, como parcial à obtenção do título de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Wagner José Barreto (Orientador)
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi
Universidade Estadual de Campinas –
UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Alberto da Silva Alfaya
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de março de 2008.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Jorge e Maria, que tanto colaboraram para que eu chegasse até aqui, por todo o amor, dedicação, carinho e confiança.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

...À Deus que acima de tudo orienta minha vida.

...Ao Professor Dr. Wagner José Barreto, pela orientação, apoio e confiança
na execução deste trabalho.

...À professora Dra. Sônia Regina Giancoli Barreto pela co-orientação e
amizade.

...À professora Dra. Ieda Spacino Scarminio pelo empréstimo do espectrofotômetro UV-vis e
pela grande contribuição e ajuda nos métodos
estatísticos.

...Àos professores do Programa de Mestrado de Química dos Recursos Naturais do
Departamento de Química da UEL pela contribuição em meu
crescimento profissional.

...À Malharia X de Maringá - PR por gentilmente ter aberto as portas para nós e pelo
material cedido para a realização deste trabalho.

...À Dalva Iamamura pela amizade.

...Aos meus amigos Angelita, Caryna, Thiago, Nathália, Bianca e Marcos
pelos momentos divertidos no laboratório.

...Ao Itamar pelo carinho, amor e compreensão em todas as horas.

...À Capes pela bolsa concedida.

...A todos agradeço imensamente.

"Ser um campeão não é superar o outro, mas conseguir realizar os seus talentos no nível mais alto da sua existência".

(Roberto Shinyashiki)

INOUE, Fabiana. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação quantitativa de corantes têxteis em efluentes industriais.** 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

RESUMO

Neste trabalho foi utilizada a espectrofotometria UV-vis associada a um modelo de calibração multivariada, Regressão nas Componentes Principais (PCR), para quantificação individual e simultânea de misturas ternárias de corantes reativos em amostra de efluente industrial e de efluentes obtidos em escala laboratorial. Foram construídos três conjuntos de calibração, denominados de grupo I e II, contendo os corantes: Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% em concentrações diferentes e um terceiro conjunto, grupo III, contendo os corantes: Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R. Para obtenção da curva de calibração, foi utilizado um planejamento experimental do tipo Centróide-Simplex, representado por um triângulo com três pontos axiais. A região espectral selecionada para as amostras da curva de calibração e de seus respectivos efluentes foi entre 230 a 705 nm. O número de componentes principais incluídos no modelo foi 3 para o grupo I e 4 para os grupos II e III. A capacidade de previsão e o ajuste do modelo foram avaliados através da análise de variância e da regressão linear dos resultados obtidos. As porcentagens dos corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% que não foram fixados na fibra no processo de tingimento industrial foram respectivamente, 47,40%, 10,99% e 24,72%, enquanto que nos efluentes obtidos em escala laboratorial, as porcentagens variaram entre 1,85 a 5,68%, 44,43 a 48,02% e 30,90 a 33,52%. No grupo II, essas porcentagens foram de 48,05 a 49,00%, 32,53 a 36,31% e 60,31 a 64,58% respectivamente para os corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%. E no grupo III, as porcentagens dos corantes que foram encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial variaram entre 48,20 a 59,65% para o corante Azul Procion HEGN 125%, 14,94 a 28,19% para o corante Marinho Procion HER 150% e 67,92 a 74,79% para o corante Azul Remazol 3R. Os resultados mostraram a viabilidade do método na determinação de corantes numa mistura sem necessidade de processos de separação e no qual há grande sobreposição espectral na região UV-Vis.

Palavras-chave: Corante. Espectrofotometria UV-vis. Calibração multivariada. Regressão nas componentes principais.

INOUE, Fabiana. **Development of analytical methods for quantitative determination of dyes in textile effluents.** 2008. 87f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2008.

ABSTRACT

It was used in this work the UV-vis spectrophotometry associated with a multivariate calibration model, Principal Component Regression (PCR), for individual and simultaneous quantification of ternary mixtures of reactive dyes in a sample of industrial effluent as well as effluents obtained in laboratory. Three calibration sets were set up, identified as groups I and II, containing the following dyes: Yellow Procion HE4R 100%, Navy Blue Procion HER 150% and Blue Procion HEGN 125% in different concentrations and a third set, group III, containing the following dyes: Blue Procion HEGN 125%, Navy Blue Procion HER 150% and Blue Remazol 3R. In order to obtain the calibration curve, the Centroid-Simplex-type experimental planning was used, represented by a triangle with three axial points. The spectral region selected for the calibration curve samples as well as its respective effluents was between 230 and 705 nm. The number of principal components included in the model was of 3 for group I and 4 for groups II and III. The forecast capacity and the model adjustment were evaluated by means of the variance analysis and the linear regression of the obtained results. The dyes percentages, Yellow Procion HE4R 100%, Navy Blue Procion HER 150% and Blue Procion HEGN 125% that were not fixed in the fiber in the industrial dyeing process were respectively, 47.40%, 10.99% and 24.72%, whereas in effluents obtained in laboratory, the percentages ranged between 1.85 to 5.68%, 44.43 to 48.02% and 30.90 to 33.52%. In group II, these percentages were of 48.05 to 49.00%, 32.53 to 36.31% and 60.31 to 64.58% respectively for the dyes Yellow Procion HE4R 100%, Navy Blue Procion HER 150% and Blue Procion HEGN 125%. And in group III, the percentages of dyes that were found in the effluents obtained in laboratory ranged between 48.20 to 59.65% for the Blue Procion HEGN 125%, 14.94 to 28.19% for the Navy Blue Procion HER 150% and 67.92 to 74.79% for the Blue Remazol 3R. The results showed the viability of the method for the determination of dyes in a mixture with no need of separation processes and where there is a substantial spectral superposition in the UV-Vis region.

Keywords: Dye. UV-vis Spectrophotometry. Multivariate calibration. Principal component regression.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Estrutura química da mauve	15
Figura 2	– Representação da estrutura química de um corante contendo a função azo como grupo cromóforo	17
Figura 3	– Estrutura química dos corantes, (a) Amarelo Procion HE4R 100% e (b) Azul Procion HEGN 125%	20
Figura 4	– Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para produção de tecido.....	21
Figura 5	– Mistura de três componentes no espaço.....	27
Figura 6	– Simplex em uma, duas e três dimensões.....	27
Figura 7	– Centróide Simplex de três fatores	28
Figura 8	– Matriz X contendo n linhas e p colunas	30
Figura 9	– Fluxograma geral dos métodos de calibração.....	33
Figura 10	– Planejamento experimental do tipo Centróide-Simplex com três pontos axiais	45
Figura 11	– Etapas do processo industrial de tingimento de malhas fornecida pela Malharia X.....	46
Figura 12	– Espectro de absorção UV-vis dos corantes Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150%, Azul Procion HER 125% e Azul Remazol 3R	53
Figura 13	– Espectros de absorção UV-vis das amostras da curva de calibração e seus respectivos efluentes para os grupos I (a), II (b) e III (c) na região espectral entre 230 a 705 nm	54
Figura 14	– Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% pelo modelo PCR utilizando 3 componentes principais.....	60
Figura 15	– Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125%.....	62

Figura 16 – Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% pelo modelo PCR utilizando 4 componentes principais.....	68
Figura 17 – Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125%.....	70
Figura 18 – Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Remazol 3R pelo modelo PCR utilizando 4 componentes principais.....	75
Figura 19 – Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Remazol 3R.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes adicionados ao processo de tingimento de malhas.....	22
Tabela 2 – Histórico resumido da quimiometria	29
Tabela 3 – Volumes de soluções estoque dos corantes adicionados às misturas.....	46
Tabela 4 – Reagentes adicionados nas etapas A à I no processo de tingimento.....	47
Tabela 5 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR	56
Tabela 6 – Valores previstos, em mg L^{-1} , e os erros absolutos de previsão para as misturas dos corantes do grupo I utilizando PCR com 3 componentes	57
Tabela 7 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	58
Tabela 8 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	59
Tabela 9 – Porcentagem dos corantes encontrados no efluente industrial.....	63
Tabela 10 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.....	64
Tabela 11 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR	65
Tabela 12 – Valores previstos, em mg L^{-1} , e os erros absolutos de previsão para as misturas dos corantes do grupo II utilizando PCR com 4 componentes	66
Tabela 13 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	67
Tabela 14 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	67
Tabela 15 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.....	71
Tabela 16 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR	72
Tabela 17 – Valores previstos, em mg L^{-1} , e os erros absolutos de previsão (EP) para as misturas dos corantes do grupo III utilizando PCR com 4 componentes	73

Tabela 18 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	74
Tabela 19 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear	74
Tabela 20 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.....	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 FIBRAS TÊXTEIS	16
1.2 CORANTES TÊXTEIS.....	16
1.2.1 Corantes Estudados	20
1.3 PROCESSO DE TINGIMENTO INDUSTRIAL	21
1.4 EFLUENTE TÊXTIL	24
1.5 DETERMINAÇÃO DE CORANTES	25
1.6 MISTURAS	26
1.6.1 Modelo Centróide-Simplex	27
1.7 QUIMIOMETRIA.....	29
1.7.1 Análise das Componentes Principais	30
1.7.2 Calibração Multivariada	32
1.7.2.1 CLS.....	34
1.7.2.2 MLR	35
1.7.2.3 PCR.....	36
1.7.2.4 PLS.....	38
1.8 REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE CORANTES E MÉTODOS MULTIVARIADOS	40
2 OBJETIVOS	42
2.1 GERAL	42
2.2 ESPECÍFICOS.....	42
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	43
3.1 AMOSTRAGEM	43
3.2 PREPARO DA SOLUÇÕES	43
3.2.1 Soluções Estoques dos Corantes	43
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	45
3.4 PROCESSO DE TINGIMENTO.....	46
3.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO	47
3.5.1 Misturas dos Corantes.....	47

3.5.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225mg/L (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 1625mg/L (Corante 2) e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L (Corante 3)	47
3.5.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000mg/L (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 1600mg/L (Corante 2) e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L (Corante 3) e Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000mg/L (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 800mg/L (Corante 2) e Azul Remazol 3R 1200mg/L (Corante 3)	48
3.6 PROCESSO DE TINGIMENTO DO TECIDO EM ESCALA LABORATORIAL PARA OBTENÇÃO DE EFLUENTE.....	48
3.6.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%	49
3.6.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%	49
3.6.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R	49
3.7 DETERMINAÇÃO DO PH.....	50
3.8 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS).....	50
3.9 PREPARAÇÃO DO BRANCO	50
3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 PH DAS SOLUÇÕES.....	52
4.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225mg/L, Marinho Procion HER 150% 1625mg/L e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L.....	52
4.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000mg/L, Marinho Procion HER 150% 1600mg/L e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L.....	52
4.1.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000mg/L, Marinho Procion HER 150% 800mg/L e Azul Remazol 3R 1200mg/L	52
4.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	53
4.2.1 Regressão nas Componentes Principais.....	55
4.2.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225mg/L, Marinho Procion HER 150% 1625mg/L e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L.....	56

4.2.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000mg/L, Marinho Procion HER 150% 1600mg/L e Azul Procion HEGN 125% 1300mg/L.....	64
4.2.1.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000mg/L, Marinho Procion HER 150% 800mg/L e Azul Remazol 3R 1200mg/L.....	72
CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS	80
ANEXOS	86
ANEXO A – Fórmulas	87

1 INTRODUÇÃO

As cores sempre exerceram fascínio pela humanidade. O uso de corantes pelo homem tem mais de 20000 anos. Até o século XIX, todos os corantes eram derivados de fontes naturais como folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais (GUARATINI; ZANONI, 2000). O primeiro corante sintético, a mauve (Figura 1), foi sintetizado pela primeira vez em 1856 pelo químico inglês William Henry Perkins (SHREVE; BRINK, 1980). Hoje, mais de 90% dos corantes empregados são sintéticos.

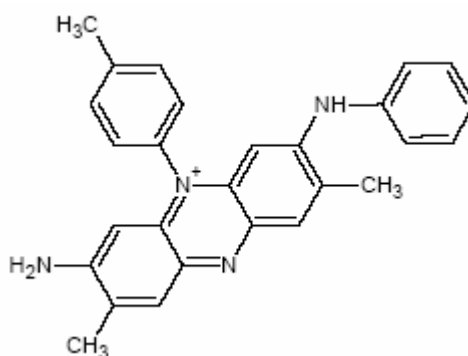


Figura 1 – Estrutura química da mauve.

Os corantes sintéticos possuem estruturas moleculares complexas, pois durante a sua síntese podem ocorrer várias reações químicas envolvendo mais de 500 intermediários (SHREVE; BRINK, 1980). Esses corantes podem ser usados em indústrias têxteis, de cosméticos, couro, papel, plásticos, farmacêutica, alimentícia, etc. a fim de colorir seus produtos (GARG et al., 2004).

Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes e pigmentos diferentes são usados industrialmente, o que representa um consumo anual mundial de cerca de 7×10^5 ton, sendo 26.500 ton no Brasil (KUNS et al., 2002). Entretanto, estima-se que 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Nas últimas décadas, devido ao crescimento populacional e à atividade industrial, têm aumentado a preocupação em relação aos problemas

ambientais que têm se tornado cada vez mais freqüentes. O setor têxtil merece um destaque especial, pois apresenta elevado consumo de água e corantes, podendo gerar grandes volumes de efluentes coloridos que causam sérios problemas de contaminação aquática.

1.1 FIBRAS TÊXTEIS

As fibras têxteis são divididas e classificadas em (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000):

- **Naturais:** podem ser de origem vegetal (consistindo essencialmente de celulose que são cadeias poliméricas lineares de glucose como o algodão e o linho), animal (fibras protéicas, como a seda e a lã) e mineral (amianto).

O algodão é a fibra mais utilizada pela indústria têxtil brasileira (cerca de 70% do total).

- **Não-naturais:** são subdivididas em: artificiais (ou reagentes), como a viscose (xantato de celulose obtida da madeira) e o acetato de celulose (triacetato de celulose obtida da madeira) e sintéticas que são produzidas a partir de matérias primas da indústria petroquímica, como o acrílico (obtido através da polimerização da acrilonitrila), poliamida (obtido a partir da reação de um diácido e uma diamina) e o poliéster (polímero de ácido tereftálico e etilenoglicol).

1.2 CORANTES TÊXTEIS

As estruturas moleculares dos corantes utilizados no tingimento da fibra têxtil são divididas em duas partes principais, cromógeno e auxocromo.

O cromógeno é a parte aromática da molécula que contém o grupo cromóforo (radical químico) responsável pela coloração do corante. Existem vários grupos cromóforos utilizados na síntese de corantes como o nitro (grupo cromóforo -NO₂), azo (grupo cromóforo -N=N-), nitroso (grupo cromóforo -NO ou =N-OH), antraquinona (grupo cromóforo =C=O e =C=C=), etc (SHREVE; BRINK, 1980). O

grupo mais representativo e largamente empregado no tingimento da fibra têxtil, pertence à família dos azocorantes. Este grupo representa cerca de 60% dos corantes utilizados atualmente no mundo (Figura 2) (KUNS et al., 2002).

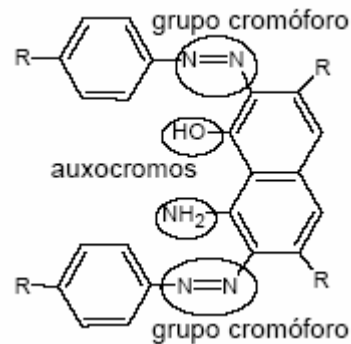


Figura 2 – Representação da estrutura química de um corante contendo a função azo como grupo cromóforo.

O auxocromo é o grupo auxiliar da molécula responsável pela fixação à fibra. Em geral são grupos como o -NH₂, -OH, e seus derivados, ou radicais como -COOH ou -SO₃H (Figura 2) (SHREVE; BRINK, 1980). A fixação da molécula do corante à fibra é feita através de reações químicas, geralmente em solução aquosa, e envolve basicamente as ligações iônicas, covalentes, de hidrogênio e as interações de van der Waals. Nas ligações iônicas os corantes interagem com grupos de polaridade oposta presente nas fibras. Nas ligações covalentes ocorre uma ligação entre a molécula do corante que contém o grupo reativo (grupo eletrofílico) com o grupo nucleofílico da fibra. As ligações de hidrogênio são provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante, com os pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra. As interações de van der Waals são baseadas nas interações provenientes das aproximações máximas entre orbitais *n* do corante e da molécula da fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os corantes são classificados de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (KUNS et al., 2002). Os principais são: corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersos, pré-metalizados e branqueadores.

- **Corantes Reativos:** São assim chamados devido a sua capacidade de formarem ligações covalentes com a fibra em meio alcalino

(ALCÂNTARA; DALTIM, 1996; KUNS et al., 2002). Possuem elevada solubilidade em água e resistência à umidade. Os principais corantes reativos contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000). Este último, em presença de álcali, é hidrolisado para um grupo vinilsulfônico que é responsável pelo aumento da afinidade do corante à fibra (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

Podem ser divididos em corantes de alta reatividade e de baixa reatividade. Os corantes de alta reatividade reagem facilmente com as fibras, em presença de álcali fraco e na temperatura ambiente. Ao contrário, os corantes de baixa reatividade necessitam de um meio altamente alcalino e temperaturas mais elevadas para que ocorra a reação (BAUAB, 1998).

Os corantes reativos pertencem a uma das classes de corantes mais utilizadas no Brasil para tintura do algodão (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estes corantes por apresentarem boa estabilidade durante a lavagem e procedimentos simples de tingimento são muito utilizados na indústria têxtil (ARAÚJO et al., 2006).

- **Corantes Diretos:** São corantes solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de van der Waals e caracterizam-se por possuírem mais de um grupo azo (díazo, triazo, etc.) em sua estrutura (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes Azóicos:** São compostos insolúveis em água, obtidos sinteticamente sobre as fibras vegetais, seda, viscose e poliamida durante o processo de tingimento. Nesse processo impregna-se um agente de acoplamento, o naftol, à fibra. Esta substância é um aromático insolúvel em água, mas solúvel em solução de hidróxido de sódio, formando o naftolato de sódio que apresenta alta afinidade por celulose. Posteriormente, a adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes Ácidos:** São corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos que os tornam solúveis em água. São empregados para tingir fibras de origem animal (lã, seda) e fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado se liga à fibra através de troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes à Cuba:** A maior aplicação desta classe de corantes tem sido a tintura do algodão, devido as suas excelentes propriedades de fixação. Quando aplicados são insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com hidrossulfito de sódio (ditionito de sódio) em meio alcalino, transformando-se em um composto solúvel. Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogênio, regenera a forma original do corante sobre a fibra (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes de Enxofre:** São corantes insolúveis em água. A sua aplicação ocorre após terem sido reduzidos com hidrossulfito de sódio, conferindo-lhes a forma solúvel. Quando o corante é transferido da solução para a superfície da fibra, é oxidado pelo contato com o ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cor preta, verde oliva, azul marinho e marrom, e apresentando boa fixação no tecido. Entretanto, estão sendo cada vez menos utilizados por apresentarem resíduos tóxicos (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes Dispersos:** São corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas, como o acetato de celulose, nylon, polyester e poliácridonitrila, através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Para a sua aplicação são necessários agentes dispersantes, normalmente contidos na formulação do corante, que estabilizam a suspensão (ALCÂNTARA; DALVIN, 1996; GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes Pré-metalizados:** São corantes que possuem um grupo hidroxila ou carboxila em posição orto em relação ao cromóforo azo. Estes ligantes permitem a formação de complexos com íons metálicos. O processo de tingimento ocorre através da interação entre o metal e os agrupamentos funcionais, portadores de pares de elétrons livres, presentes nas fibras protéicas. Estes corantes são utilizados principalmente para a tintura de fibras protéicas e poliamida. A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nos efluentes gerados (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- **Corantes Branqueadores:** São utilizados para diminuir a tonalidade amarelada das fibras têxteis no seu estado bruto compostas primariamente de materiais orgânicos. Estes corantes apresentam grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) aliados a sistemas

benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

1.2.1 Corantes Estudados

Os corantes utilizados neste estudo são os corantes reativos: Amarelo Procion HE4R 100% (seu nome genérico no Colour Index (CI) é Reactive Yellow 84), Marinho Procion HER 150% (CI Reactive Blue 171), Azul Procion HEGN 125% (CI Reactive Blue 198) e Azul Remazol 3R (CI Reactive Blue 28). As estruturas do (a) Amarelo Procion HE4R 100% e do (b) Azul Procion HEGN 125% estão apresentadas na Figura 3. O Marinho Procion HER 150% e o Azul Remazol 3R não possuem estruturas moleculares conhecidas. Os corantes da linha Procion possuem como grupo reativo o grupo funcional mono ou diclorotriazinílicos e os da linha Remazol o grupo funcional é o vinil sulfônico (BAUAB, 1998).

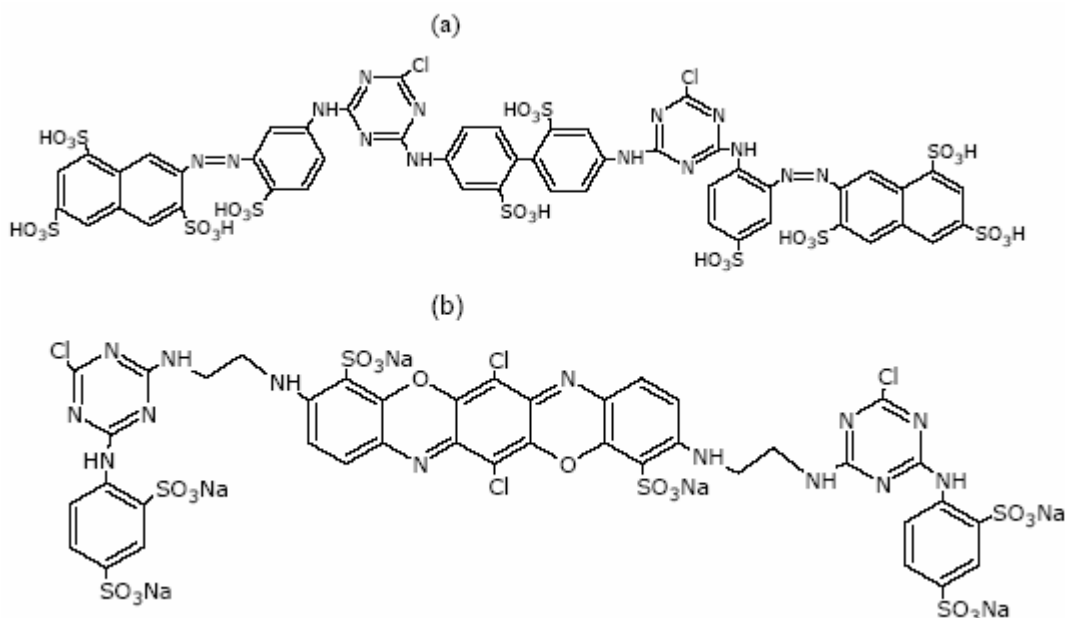


Figura 3 – Estrutura química dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100% e (b) Azul Procion HEGN 125%.

1.3 PROCESSO DE TINGIMENTO INDUSTRIAL

As etapas básicas para produção de tecido, que vão desde a matéria-prima até o produto final, podem ser observadas na Figura 4.



Figura 4 – Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para produção de tecido (PERES; ABRAHÃO, 1999 *apud* OLIVEIRA, 2006).

Quando a indústria não produz o fio e o tecido, realizando somente o processo de tingimento, a malha crua chega à indústria onde será submetida à

adição de reagentes, sendo que cada classe de corantes escolhidos para o tingimento requer grupos de reagentes distintos. No caso de tingimento de malhas de algodão, que foi o tecido utilizado nesta dissertação, os reagentes utilizados no processo são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes adicionados ao processo de tingimento de malhas.

Grupos de reagentes	Reagentes
Grupo A	Quimiwet 468 Quimerol 535 Soda cáustica
Grupo B	Peróxido de hidrogênio 50%
Grupo C	Quimipur EP
Grupo D	Ácido acético
Grupo E	Quimerol 535
Grupo F	Corantes Quimerol 535
Grupo G	Sal refinado
Grupo H	Barrilha leve
Grupo I	Quimerol 535

* Dados fornecidos pela Malharia X – Maringá-PR

Durante a etapa de tingimento três fases são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. A montagem é a fase na qual o corante é transferido da solução para a superfície da fibra, podendo ser feita por esgotamento (processo na qual o tecido fica por longo tempo em contato com o banho de tingimento) ou impregnação (processo na qual o corante entra em contato com a fibra com o auxílio de uma força mecânica após ter entrado em um banho de corante). A segunda etapa, a fixação, é a reação entre o corante e o tecido. E por último, o tratamento final, é a etapa da lavagem em banhos correntes para retirada do excesso do corante original ou do corante hidrolisado não fixado à fibra (ALCÂNTARA; DALTIM, 1996).

As etapas de tingimento relacionadas aos corantes em estudo nesta dissertação estão descritas a seguir (OLIVEIRA, 2006):

a) Pré-alveamento: Etapa na qual o principal objetivo é o clareamento máximo das malhas pela adição dos reagentes pertencentes aos

grupos A, B e C (Tabela 1). A soda cáustica (NaOH) torna o pH alcalino (pH 12) e têm a função de abertura da fibra para facilitar a migração do corante ao tecido.

b) Neutralização: Nesta fase ocorre uma diminuição do pH, em torno de 6-6,5, pela adição de uma solução de ácido acético.

c) Tingimento: Nesta etapa são utilizados os reagentes dos grupos E e F (Tabela 1). O Quimerol 535 atua primeiramente como sequestrante e dispersante na dissolução do produto e em seguida, como coadjuvante na estabilização da cor. Do ponto de vista ambiental e visual esta etapa é a mais agressiva, pois é neste momento que ocorre o descarte dos corantes não fixados à fibra.

d) Dosagem de sal: A função do sal é de aumentar a força iônica para impedir que o corante já fixado saia da fibra.

e) Equalização: Nesta etapa ocorre a elevação da temperatura do sistema para 85°C e a rotação do tecido durante 25 minutos para melhor homogeneização da solução de tingimento.

f) Dosagem de álcali: Neste momento é adicionado o reagente do grupo H (Tabela 1) para levar a solução novamente a pH 12. Esta etapa é necessária pois o pH alcalino da solução impede a dimerização da molécula do corante proporcionando um melhor rendimento na fixação do corante. Em seguida, para completa homogeneização, o material é submetido à rotação por 40 minutos.

g) Lavagem e resfriamento: Nesta etapa é utilizado um volume de 5.000 a 6.000 L de água para o resfriamento do tecido tingido. O processo de lavagem é completado com a adição de detergente e com aumento da temperatura do sistema para 95°C sob rotação durante 15 minutos.

h) Fixação: Neste momento é adicionado ao processo o reagente do grupo I (Tabela 1) por um período de 25 minutos. Esta etapa é realizada para assegurar a fixação do corante ao tecido.

i) Dosagem de amaciante: Para melhorar a qualidade do tecido, tornando-o mais macio, são adicionados ao processo quantidades de amaciante com rotação durante 25 minutos.

1.4 EFLUENTE TÊXTIL

Entre os desafios que se colocam à sobrevivência do homem moderno, o mais relevante diz respeito à preservação dos ecossistemas. E nesse item a contaminação do suprimento mundial de água doce tem merecido atenção especial, pois apenas 0,03 % das reservas mundiais estão disponíveis para as atividades humanas (SANTOS, 2006).

As indústrias têxteis consomem diariamente grande quantidade de água e são responsáveis pela descarga de grandes quantidades de corantes e outros contaminantes nas águas naturais devido à ineficiência nas técnicas de tingimento (MCMULLAN, et al., 2001). No Brasil cerca de 20 ton/ano de corantes são consumidos por estas indústrias dos quais cerca de 20% são descartados como resíduos ou efluentes (DALLAGO, et al., 2005). A quantidade de corante perdido depende da classe do corante usado e pode chegar a 50% quando utilizados corantes reativos (MCMULLAN, et al., 2001). A principal fonte dessa perda está associada à fixação incompleta dos corantes às fibras, durante o processo de tingimento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Estes efluentes apresentam coloração forte, grande quantidade de sólidos suspensos, pH alto, temperatura elevada, alto índice de demanda química de oxigênio (DQO), compostos orgânicos clorados, surfactantes e muitas vezes, uma considerável quantidade de metais pesados como Cr, Ni ou Cu (CISNEROS, et al., 2002). É importante salientar que a remoção da cor é o foco principal do tratamento desses efluentes.

A grande diversidade e complexidade dos efluentes gerados durante os processos têxteis, aliadas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes antes do descarte, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor tratamento e o mais adequado, considerando custos, tempo e eficiência dos processos (KAMIDA et al., 2005).

Normalmente têm sido utilizado a combinação de vários processos físicos, químicos e biológicos, como por exemplo: adsorção em carbono ativado, coagulação e floculação seguido por sedimentação ou flotação, degradação oxidativa por cloro e por ozônio, oxidação eletroquímica, tratamentos biológicos aeróbicos e anaeróbicos, dentre outros (PEKAKIS, et al., 2006). A remoção de

corantes de efluentes têxteis é uma tarefa cansativa e desafiadora, porque em geral, eles são estáveis e de difícil degradação devido à presença de estruturas aromáticas complicadas que resistem à luz solar, agentes oxidantes e microorganismos, além de possuírem um alto custo (PASCHOAL; FILHO, 2005; CHU, 2001).

1.5 DETERMINAÇÃO DE CORANTES

Os corantes, devido a sua própria natureza, são facilmente detectáveis a olho nu. Em alguns casos, a presença de quantidades inferiores a 1 mg L^{-1} são altamente visíveis, afetando a transparência das águas e a solubilidade dos gases em rios, lagos e outros corpos de água (BANAT, et al., 1996).

Vários métodos analíticos podem ser utilizados em análises de determinação de corantes, dentre eles têm-se a espectrofotometria UV-vis (NEVADO, et al., 1998; BLANCO et al., 1996), cromatografia (GENNARO et al., 1997; SCARPI et al., 1998; MINIOTI et al., 2007), eletroforese capilar (GIOVINE; BOCCA, 2003; HUANG et al., 2003; MASUKAWA, 2006), voltametria (NI; BAI, 1997) e polarografia (ZANONI et al., 1995; COMBEAU et al., 2002). Com exceção da espectrofotometria UV-vis, estes métodos necessitam de instrumentos sofisticados e consequentemente possuem um custo operacional elevado.

Os métodos cromatográficos são bastante eficientes na análise de multi-elementos, mas além de serem caros não são convenientes para análises de grandes quantidades de amostras devido a demora da resposta do equipamento (SÖZGEN; TÜTEM, 2004). Entretanto, as determinações espectrofotométricas UV-vis são preferíveis devido a possibilidade de obter alta exatidão e boa reprodutibilidade de uma matriz complexa usando procedimentos relativamente simples e baratos quando comparados às outras técnicas (SAHIN et al., 2007).

Medidas de absorção molecular no ultravioleta e visível (UV-vis) são os métodos mais amplamente usados dentre todas as técnicas de análise quantitativa em laboratórios químicos em todo o mundo. Este método está baseado na medida de transmitância (T) ou absorvância (A) de soluções contidas em cubetas transparentes tendo caminho óptico de b cm. Dessa forma, a concentração de um

analito absorvente está relacionada linearmente à absorvância, sendo expressa a partir da Lei de Beer (SKOOG et al., 2002):

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (1)$$

Em que P_0 é a energia radiante, P a energia transmitida, c a concentração (mol L^{-1}) e a a absortividade molar ($\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Em geral, medidas de absorvância fornecem resultados precisos e confiáveis, mas possuem uma seletividade limitada. A limitação está relacionada ao fato dos compostos apresentarem absorção na mesma região do espectro eletromagnético causando, conseqüentemente, uma sobreposição espectral (KARPINSKA; SZOSTAK, 2005).

1.6 MISTURAS

Para um químico, qualquer combinação de várias substâncias é uma mistura. Geralmente admite-se que a resposta de uma propriedade medida, por exemplo, a absorvância, para uma mistura é uma função das proporções das espécies e não uma função da quantidade total da mistura (SCARMINIO et al., 1998). A soma das proporções (fração em mol, fração da massa ou de volume ou porcentagem), dos diversos componentes de uma mistura é sempre 100%. Assim, para uma mistura qualquer de q componentes têm-se (NETO et al., 2001):

$$\sum_{i=1}^q x_i = 100\% = 1 \quad (2)$$

em que x_j representa a proporção do j -ésimo componente.

Muitos problemas na química podem produzir um conjunto de dados consistindo essencialmente em proporções. Estes dados ocorrem quando os dados originais são normalizados a fim de tornar a soma sempre uma constante (SCARMINIO et al., 1998). Como a soma de todas as frações é igual a 1 (ou 100%), apenas $n-1$ componentes devem ser especificados independentemente, o restante é uma variável dependente (PALASOTA; DEMING, 1992).

Uma mistura pode ser representada como pontos no espaço (BRERETON, 2003):

- Para dois componentes a mistura no espaço é simplesmente uma linha reta.

- Para três componentes a mistura no espaço é um triângulo (corte transversal bidimensional de um espaço tridimensional representado por um cubo) (Figura 5).

- Para quatro componentes a mistura no espaço é um tetraedro.

Cada objeto é chamado "simplex" e é o objeto mais simples possível no espaço de uma dada dimensionalidade (Figura 6). A dimensionalidade é menor que o número de fatores (ou componentes) na mistura, ou seja, um tetraedro (três dimensões) representa uma mistura de quatro componentes (BRERETON, 2003).

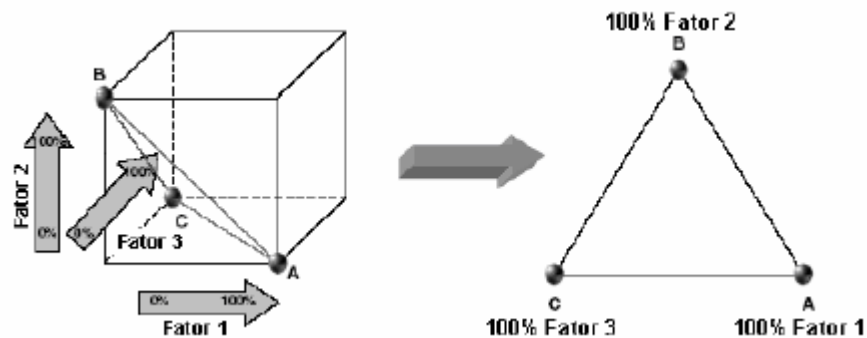


Figura 5 – Mistura de três componentes no espaço.

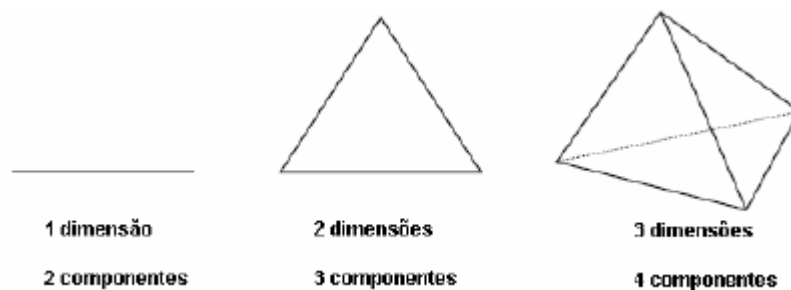


Figura 6 – Simplex em uma, duas e três dimensões.

1.6.1 Modelo Centróide-Simplex

Estes modelos são provavelmente os mais difundidos. No geral, para k fatores são executados $2^k - 1$ experimentos, por exemplo; para 3 fatores, 7

experimentos são feitos, envolvendo todas as combinações possíveis das proporções 1, 1/2 a 1/k. Assim, um desenho de três fatores consiste de (Figura 7) (BRERETON, 2003):

- Três combinações simples;
- Três combinações binárias;
- Uma combinação ternária.

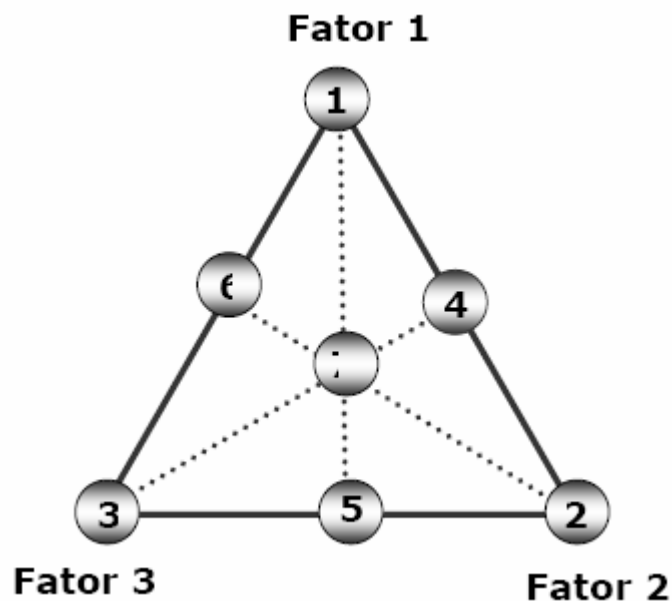


Figura 7 – Centróide Simplex de três fatores.

O modelo centróide-simplex pode ser aumentado para incluir experimentos adicionais localizados internamente nas arestas e vértices do simplex (PALASOTA; DEMING, 1992).

A fim de modelar superfícies de resposta (composições das misturas) sobre todo o espaço dos fatores, são construídos modelos de calibração com as misturas fornecidas por um modelo experimental, o qual garante que todo o espaço dos fatores está representado corretamente (MARENGO et al., 2005).

1.7 QUIMIOMETRIA

Nos últimos anos, com o desenvolvimento de métodos analíticos instrumentais, tem sido muito usadas as técnicas estatísticas como ferramenta para solucionar problemas cada vez mais complexos. São extraídas informações a fim de identificar e quantificar as espécies químicas presentes em uma grande variedade de amostras, auxiliando na interpretação da grande quantidade de dados obtidos pelos métodos instrumentais. Surgiu assim a Quimiometria que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada, que pode ser definida como:

"Uma área da química que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar procedimentos experimentais de forma otimizada, para fornecer o máximo de informação química relevante com a análise dos dados obtidos e para obter conhecimentos sobre sistemas químicos" (FERREIRA *et al.*, 1999, HOPKE, 2003).

Para Geladi (2003) o surgimento da quimiometria foi devido a dois fatores: (1) introdução da instrumentação que fornecem respostas multivariadas para cada amostra analisada e (2) a disponibilidade de computadores.

É difícil descrever em detalhe toda a contribuição histórica da quimiometria, mas alguns fatos que marcaram o seu surgimento podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Histórico resumido da quimiometria.

1971	Artigo clássico sobre resolução da curva espectral por Lawton e Sylvestre.
1971	Introdução do nome "quimiometria" por Svante Wold.
1972	Primeiros artigos quimiométricos reais por Kowalski, Massart e Wold.
1974	Formação da International Chemometrics Society como parte do desenvolvimento da quimiometria como uma subdisciplina.
1975	Primeiro artigo com o termo quimiometria no título.
1977	Introdução da seção quimiométrica "Computer Techniques and Optimization" na <i>Analytica Chimica Acta</i> .
1987	Dois jornais dedicados à quimiometria foram lançados: <i>Chemometrics and Intelligent Laboratory</i> sob fundação do editor Luc Massart e o <i>Journal of Chemometrics</i> sob fundação do editor Bruce Kowalski.

* Adaptada de Geladi, 2003 e Hopke, 2003.

Neto et al. (2001), afirma que os trabalhos em quimiometria no Brasil podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação) e calibração multivariada.

1.7.1 Análise das Componentes Principais (ACP)

O ponto de partida em toda análise de dados multivariados é uma matriz de dados ou tabela de dados. As n linhas da matriz são denominadas "objetos" que normalmente correspondem às amostras e as p colunas são denominadas "variáveis" que compreendem as medidas feitas nos objetos (valores das absorvâncias, altura dos picos cromatográficos, etc.) (WOLD et al., 1987).

A ACP forma a base da análise de dados multivariados e é um termo utilizado para descrever métodos usados para analisar as inter-relações dentro de um conjunto de variáveis ou objetos (JÖRESKOG, 1976). Tem como principal objetivo a redução das variáveis originais, gerando uma nova representação destas variáveis através das componentes principais (CP), fatores ou variáveis latentes que são combinações lineares das variáveis originais (WOLD et al., 1987; BEEBE; KOWALSKI, 1987; MELLINGER, 1987). Considerando que n amostras (objetos) foram espectroscopicamente medidos em p comprimentos de onda (variáveis), pode-se escrever esta informação na forma de uma matriz X (Figura 8):

$$X = \begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2p} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{np} \end{pmatrix}$$

Figura 8 – Matriz X contendo n linhas e p colunas.

em que $x_{-i} = [x_{i1} \ x_{i2} \ \dots \ x_{ip}]$ é o vetor linha contendo as absorvâncias medidas em p comprimentos de onda para a primeira amostra, x_2 é o vetor linha contendo o espectro para a segunda amostra e assim sucessivamente. A ACP fornece então, uma aproximação de uma matriz de dados X em termos do produto de duas pequenas matrizes T e P' , ou seja (Wold et al., 1987):

$$X = TP' + E \quad (3)$$

em que T é a matriz dos escores, P' a matriz transposta dos loadings, sendo suas colunas combinações lineares das colunas originais de P e E a matriz dos resíduos.

Após a transformação da matriz de dados em CPs, o tamanho de cada componente pode ser medido, chamado de autovalor. Cada autovalor e seu autovetor relacionado definem um fator. Os autovetores são frequentemente chamados de loadings das CPs (MELLINGER, 1987; BRERETON, 2003).

A primeira CP é uma combinação linear das variáveis que descrevem a máxima variância contida nas amostras. Quando toda variação na amostra não puder ser descrita usando apenas uma CP, uma segunda componente, ortogonal ao primeiro, pode ser encontrada sendo definida como a máxima variância entre todas as componentes que não estão correlacionadas com a primeira CP e assim sucessivamente (JÖRESKOG, 1976).

Antes do desenvolvimento da ACP, é conveniente ajustar o conjunto de dados (pré-tratamento ou transformação dos dados) a fim de tornar os dados mais simetricamente distribuídos facilitando o desenvolvimento dos cálculos, obtendo assim informações mais precisas e exatas dos dados. Normalmente os valores de cada variável, dependente e independente, são escalonados ou centrados na média. Escalonar corresponde a mudar o comprimento dos eixos de coordenadas, padronizando a matriz de dados tal que, cada coluna passe a ter variância igual a um. O escalonamento da variância faz com que todos os eixos de coordenadas tenham o mesmo comprimento e cada variável tenha a mesma influência no modelo. Quando tipos diferentes de variáveis estão presentes o escalonamento pode ser realizado dividindo cada elemento da coluna pelo seu desvio padrão, de modo que a variância total seja a mesma para cada tipo de variável. Centrar na média consiste em deslocar o sistema de coordenadas para o centro dos dados, subtraindo o valor de cada elemento da coluna pelo valor médio dos elementos dessa coluna, resultando numa matriz em que todas as colunas

passarão a ter média zero, conforme pode ser observado na equação 4 (GELADI; KOWALSKI, 1986; BEEBE; KOWALSKI, 1987; WOLD et al., 1987):

$$\bar{x}_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j, \text{ em que } \bar{x}_j = \sum \frac{x_j}{N} \quad (4)$$

Existem dois métodos de análise das componentes principais, o chamado tipo-R ($X'X$) no qual os cálculos são feitos em relação às variáveis e a do tipo-Q (XX') em que se calcula a relação entre os objetos. Para a ACP a matriz usada para calcular os fatores é a matriz de correlação ou covariância (ver Anexo I), este último é utilizado somente quando as variáveis são homogêneas, por exemplo, quando eles possuem iguais variâncias (MELLINGER, 1987).

1.7.2 Calibração Multivariada

Dentro da química analítica e áreas relacionadas, o campo da calibração tem evoluído para se tornar uma disciplina própria devido ao grande avanço na instrumentação e à crescente disponibilidade dos computadores nos laboratórios químicos. A calibração na química analítica é o procedimento que relaciona as respostas do instrumento à concentração da espécie de interesse, denominada analito (THOMAS, 1994). O processo consiste nas etapas de calibração ou treinamento e previsão ou teste. A etapa de calibração consiste na investigação das características de um método de análise ou instrumento na tentativa de encontrar o melhor modelo para sua atuação, sendo o modelo uma relação $Y = f(X)$ entre dois grupos de variáveis, frequentemente chamados de dependente Y e independente X . As medidas instrumentais são então, obtidas de várias amostras para determinar a quantidade de analito em cada amostra. O conjunto de dados desta etapa é chamado de conjunto de calibração ou treinamento. Na etapa de previsão, um segundo conjunto de medidas é obtido para uma ou mais amostras e junto com os coeficientes de regressão é utilizado para prever as concentrações das referidas amostras, isto é, os valores das variáveis dependentes. Esse conjunto de amostras é chamado de conjunto de previsão ou de teste (GELADI; KOWALSKI, 1986; THOMAS, 1994).

Existem vários métodos estatísticos utilizados nos processos de calibração para analisar espectros de misturas como a Regressão pelos Mínimos Quadrados Clássicos (Classical Least Squares - CLS), Regressão Linear Múltipla (Multiple Linear Regression - MLR) ou Regressão pelo Inverso dos Mínimos Quadrados (Inverse Least Squares - ILS), Regressão nas Componentes Principais (Principal Component Regression - PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (Partial Least Squares - PLS).

O fluxograma abaixo, Figura 9, mostra um esquema geral dos métodos de calibração (FERREIRA et al., 1999).

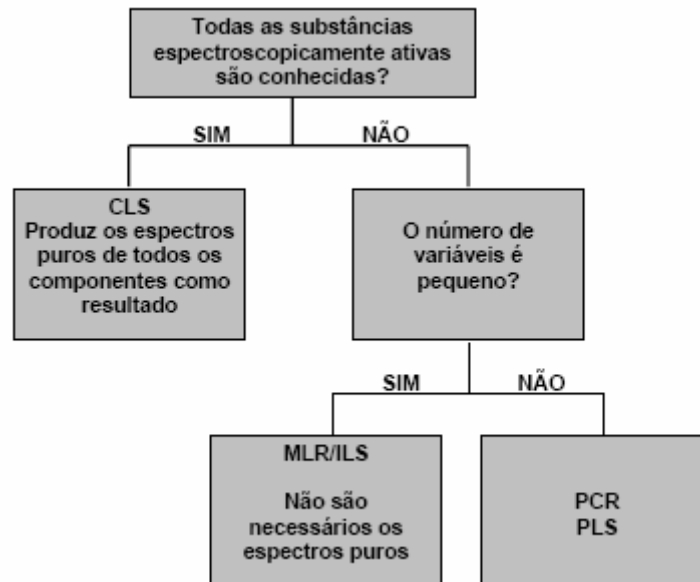


Figura 9 – Fluxograma geral dos métodos de calibração.

Para a construção dos modelos de calibração considera-se que os espectros de cada amostra são transformados numa matriz $X_{n \times p}$ de variáveis independentes em que cada linha representa uma amostra e as colunas correspondem aos valores de absorvâncias nos diferentes comprimentos de onda escolhidos para a análise. A matriz Y de variáveis dependentes terá o mesmo número de linhas da matriz X , mas o número de colunas será igual ao número de parâmetros estudados, como por exemplo, a concentração.

1.7.2.1 CLS

O método CLS assume a equação da Lei de Beer relacionando a medida instrumental à concentração do analito de interesse, podendo ser escrita como (HAALAND; THOMAS, 1988; THOMAS, 1994):

$$X = YK + E \quad (5)$$

em que X é a matriz $n \times p$ contendo as absorvâncias, Y a matriz $n \times m$ das concentrações, K a matriz $m \times p$ do produto do caminho óptico pela absorvidade molar e E a matriz $n \times p$ dos erros associados ao modelo. A matriz K é obtida através da equação:

$$K = XY^{-1} \quad (6)$$

em que Y^{-1} é o inverso da matriz Y . Dessa forma a solução dos mínimos quadrados clássicos é:

$$\hat{K} = (YY')^{-1}XY' \quad (7)$$

em que \hat{K} é os quadrados mínimos estimados de K com a soma dos quadrados dos erros espectrais sendo minimizados, pois supõe-se que os erros associados ao modelo é devido aos erros espectrais.

Durante a etapa de previsão, a determinação da concentração, y , da amostra desconhecida é:

$$y = (\hat{K} \hat{K}')^{-1} \hat{K} x \quad (8)$$

em que x é a absorvância da amostra desconhecida.

A maior desvantagem deste método é que todas as espécies químicas (até mesmo os interferentes) na região espectral de interesse precisam ser conhecidas e incluídas na calibração, o que em geral é impossível nos problemas práticos e não pode ser usado para misturas nas quais os componentes interajam entre si (HAALAND; THOMAS, 1983).

1.7.2.2 MLR

O objetivo do método MLR é encontrar uma combinação linear entre as variáveis independentes em \mathbf{X} e as variáveis dependentes em \mathbf{Y} de modo que minimize os erros na reprodução de \mathbf{Y} . Em linguagem estatística é a regressão das colunas de \mathbf{Y} no espaço definido pelas colunas de \mathbf{X} . A relação entre \mathbf{X} e \mathbf{Y} é tal que (GELADI; KOWALSKI, 1986; BEEBE; KOWALSKI, 1987):

$$\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \mathbf{E} \quad (9)$$

em que \mathbf{B} é uma matriz $p \times m$ dos coeficientes de regressão e \mathbf{E} é uma matriz $n \times m$ dos erros de modelagem. Graficamente tem-se:

O diagrama mostra a equação $\mathbf{Y} = \mathbf{XB} + \mathbf{E}$ com as dimensões das matrizes indicadas por números n , m e p . A matriz \mathbf{Y} é vertical com n na base e m no topo. A matriz \mathbf{X} é quadrada com n na base e p no topo. A matriz \mathbf{B} é vertical com p na base e m no topo. A matriz \mathbf{E} é vertical com n na base e m no topo.

Neste caso, n é o número de amostras e p o número de variáveis independentes. Pode-se distinguir três situações:

1) quando $n < p$: Nesta situação há um número infinito de soluções para \mathbf{b} , não sendo útil para a química analítica.

2) $n = p$: Esta situação não é encontrada frequentemente na prática, não permite uma avaliação da qualidade estatística do modelo, pois:

$$\mathbf{E} = \mathbf{Y} - \mathbf{XB} = \mathbf{0} \quad (10)$$

3) $n > p$: Este caso não permite uma solução exata para \mathbf{B} , mas pode-se chegar a uma solução minimizando o comprimento da matriz residual na Equação 9, de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima:

$$\mathbf{E} = \mathbf{Y} - \mathbf{XB} \quad (11)$$

O método mais popular para este procedimento é chamado de método dos quadrados mínimos, tendo como solução:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y} \quad (12)$$

Durante a etapa de previsão, a concentração do analito na amostra desconhecida é:

$$Y_{prev} = X_{desc}B \quad (13)$$

em que X_{desc} é a matriz contendo as amostras de previsão.

A aplicação do modelo MLR será adequada quando se trata de sistemas ideais, ou seja, quando as respostas são lineares, sem interferências de sinais, de colinearidade (quando o número de variáveis excede o número de amostras), de interações analito-analito e baixo ruído. Entretanto, alguns problemas podem ser encontrados na etapa de inversão da matriz (XX) , que pode incorporar quantidades significantes de informações irrelevantes no modelo (BEEBE; KOWALSKI, 1987).

1.7.2.3 PCR

O PCR tem um papel importante na espectroscopia de misturas. É útil apenas quando alguns compostos podem ser identificados na mistura, não tendo conhecimento ou interesse nas identidades e concentrações de todos os outros componentes químicos presentes (BRERETON, 2007).

Um ponto crucial deste método é determinar quantas CPs devem ser usadas (retidas). Idealmente, deveria ser igual ao número de compostos na mistura, por exemplo, se há 10 compostos, as 10 primeiras CPs deveriam ficar retidas. Mas, em muitos casos, o número de CPs necessárias para modelar os dados é diferente do número de componentes reais na mistura. Isto é devido às correlações entre as concentrações dos compostos, similaridades espectrais e modelo experimental que frequentemente reduzem o número de componentes. O ruído e as características instrumentais tais como as linhas base podem aumentar o número de componentes (BRERETON, 2007).

Este modelo se desenvolve em duas etapas (GELADI; KOWALSKI, 1986; BEEBE; KOWALSKI, 1987). A primeira etapa consiste em determinar os autovetores para a matriz X . Este passo é usado para converter X em uma matriz escore T projetando a matriz X no espaço definido pelos autovetores, ou seja,

$$T = XP \quad (14)$$

em que \mathbf{P} é a matriz $p \times m$ dos autovetores. A matriz escore \mathbf{T} é composta de pontos dos dados originais em um novo sistema de coordenadas descrito pelos seus autovetores. Graficamente tem-se:

$$\begin{array}{c} \boxed{\mathbf{T}} \\ \begin{array}{l} m \\ n \end{array} \end{array} = \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{X}} \\ \begin{array}{l} p \\ n \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{P}} \\ \begin{array}{l} m \\ p \end{array} \end{array}$$

A segunda etapa do PCR usa o MLR para a regressão da matriz \mathbf{Y} na matriz escore como:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad (15)$$

em que \mathbf{B} é uma matriz $m \times a$ dos coeficientes de regressão, obtida por $\mathbf{B} = (\mathbf{T}'\mathbf{T})^{-1}\mathbf{T}'\mathbf{Y}$, e \mathbf{E} é a matriz $n \times a$ dos erros associados ao modelo MLR. Graficamente tem-se:

$$\begin{array}{c} \boxed{\mathbf{Y}} \\ \begin{array}{l} a \\ n \end{array} \end{array} = \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{T}} \\ \begin{array}{l} m \\ n \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{B}} \\ \begin{array}{l} a \\ m \end{array} \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{\mathbf{E}} \\ \begin{array}{l} a \\ n \end{array} \end{array}$$

A matriz dos autovetores, \mathbf{P} , e a matriz dos coeficientes de regressão, \mathbf{B} , juntos, formam o modelo PCR que serão utilizados na etapa de previsão.

Nesta etapa a matriz \mathbf{X}_{prev} é multiplicada pela matriz dos autovetores, \mathbf{P} , para obter a matriz dos escores, \mathbf{T}_{prev} . Dessa forma, multiplica-se \mathbf{T}_{prev} pela matriz dos coeficientes de regressão, \mathbf{B} , para produzir \mathbf{Y}_{prev} , ou seja:

$$\mathbf{T}_{prev} = \mathbf{X}_{prev}\mathbf{P} \quad (16)$$

$$\mathbf{Y}_{prev} = \mathbf{T}_{prev}\mathbf{B} \quad (17)$$

em que \mathbf{Y}_{prev} contém as concentrações estimadas dos analitos nas amostras desconhecidas.

As duas principais vantagens deste método são (BEEBE; KOWALSKI, 1987):

1) As novas variáveis são ortogonais e não há o problema de inversão da matriz ($T'T = I$), como ocorre quando as variáveis originais são correlacionadas, pois os autovetores são calculados de uma matriz simétrica como a matriz de correlação ou covariância.

2) Nas primeiras novas variáveis ou CPs, a maioria da variância do dado original, contém informações significativas, enquanto que as últimas variáveis, contém apenas ruído e pode ser descartada, não reduzindo a quantidade de informações úteis presentes. Isto é devido ao fato de que os autovetores descrevem a variação máxima nas variáveis originais, podendo ser usados para determinar a rotação que melhor descreve a informação na matriz X usando um número mínimo de dimensões.

1.7.2.4 PLS

O PLS, igualmente o PCR, é uma poderosa ferramenta estatística na qual grande quantidade de medidas instrumentais podem ser usadas simultaneamente, e tem sido aplicados com sucesso em muitos campos da química (THOMAS, 1994). Embora estes dois métodos sejam similares, a maneira de se realizar a decomposição do espectro e a previsão da concentração são diferentes (HAALAND; THOMAS, 1988).

Este método consiste em estimar simultaneamente as componentes principais em ambas as matrizes X e Y . O modelo consiste em uma regressão entre os escores das matrizes X e Y . Isto é realizado usando as colunas da matriz Y para estimar os fatores de X . Do mesmo modo, as colunas de X são usadas para estimar os fatores de Y . O PLS pode ser considerado como consistindo de relações externas (matrizes X e Y individualmente) e uma relação interna (união das duas matrizes). As relações externas podem ser descrita como (GELADI; KOWALSKI, 1986; BEEBE; KOWALSKI, 1987):

$$X = TP + E$$

$$Y = UQ + F$$

em que os elementos de T e U são chamados de escores de X e Y , respectivamente, e os elementos de P e Q são chamados de loadings. As matrizes E e F são os erros associados à modelagem com o modelo PLS. Graficamente tem-se:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} p \\ \boxed{X} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} m \\ \boxed{T} \\ n \end{array} \begin{array}{c} p \\ \boxed{P} \\ m \end{array} + \begin{array}{c} p \\ \boxed{E} \\ n \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} a \\ \boxed{Y} \\ n \end{array} = \begin{array}{c} m \\ \boxed{U} \\ n \end{array} \begin{array}{c} a \\ \boxed{Q} \\ m \end{array} + \begin{array}{c} a \\ \boxed{F} \\ n \end{array}
 \end{array}$$

A relação interna pode ser feita observando no gráfico dos escores, u_i , da matriz Y , contra os escores, t_i , da matriz X :

$$u_i = b_i t_i + e \quad (20)$$

em que b_i é o coeficiente de regressão para as i -ésimas componentes.

Para a previsão de amostras desconhecidas, o modelo utilizado para obter os escores de X e Y e o coeficiente b_i são usados nesta etapa. O vetor dos escores das amostras desconhecidas, x_{desc} , é obtido através do modelo de calibração e o vetor t_{desc} é calculado. Utilizando o coeficiente de regressão, b_i , t_{desc} produz os escores da matriz de concentrações previstas ($u_{desc} = b_i t_{desc} + e$). O vetor u_{desc} é então transformado em concentrações usando o modelo de calibração para a matriz Y .

Os métodos PCR e PLS são considerados mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. Todas as informações relevantes são incluídas nos modelos, o que implica que a calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes, desde que estes interferentes estejam presentes nas amostras de calibração (vantagem de 1º ordem), não havendo necessidade do conhecimento do número e natureza dos mesmos. São métodos robustos, ou seja, seus parâmetros praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração (FERREIRA et al., 1999).

1.8 REVISÃO DE ARTIGOS CIENTÍFICOS SOBRE CORANTES E MÉTODOS MULTIVARIADOS

A literatura apresenta poucos trabalhos que relacionam medidas instrumentais e métodos quimiométricos para determinação quantitativa de corantes.

Gilbert e Kokot (1995), aplicaram a PCA para discriminar diferentes tipos de tecidos celulósicos naturais e sintéticos tingidos e não tingidos baseados nos dados espectrais da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e reflectância difusa (DRIFTS).

López-de-Alba *et al.* (1996), determinaram o corante Allura Red (R40) em bebidas não alcoólicas pelo método PLS usando dados espectroscópicos.

Kokot *et al.* (1997), realizaram um estudo que teve como objetivo analisar o estado de um corante (não fixado ao substrato, fixado ao substrato ou quimicamente tratado) de estrutura e composição química desconhecida e submetida à DRIFTS e PCA para determinar se os espectros dos tecidos com diferentes formas de substrato podem ser diferenciados e o método PLS para tentar prever o tempo de fixação do corante e a concentração do corante não fixado à fibra.

Zamora *et al.* (1998), desenvolveram uma metodologia utilizando a espectrofotometria UV-vis e o método PLS com o objetivo de determinar simultaneamente os corantes: vermelho reativo 195, amarelo reativo 145 e laranja reativo 122 numa mistura aquosa, quando estes eram submetidos à descolorização através do processo de ozonização.

Nevado *et al.* (1999), utilizando a espectrofotometria UV-vis, compararam dois métodos de calibração, PLS e o PCR, na determinação simultânea de três corantes alimentícios (Tartrazine, Patent Blue V e Índigo Carmine) em três diferentes produtos comerciais. Em um outro trabalho, este mesmo autor e colaboradores, determinaram simultaneamente três outros corantes (Tartrazine, Sunset Yellow e Ponceua 4R) em três diferentes produtos comerciais, utilizando a espectrofotometria UV-vis e os métodos PLS e PCR de calibração e os resultados foram comparados com os obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (NEVADO *et al.*, 1998).

Berzas *et al.* (1999), utilizaram o PCR e PLS para otimizar os resultados obtidos na determinação de três corantes alimentícios em misturas em

diferentes razões e em três produtos alimentícios usando a espectrofotometria derivativa.

O estudo de Blanco *et al.* (2000), teve como objetivo a determinação simultânea de corantes utilizados no processamento do couro baseados nos espectros de reflectância na região do visível utilizando o PLS.

Sahin *et al.* (2007), estimaram as concentrações de seis corantes têxteis dispersos em misturas aquosas por espectrofotometria UV-vis e os métodos PCR e PLS de calibração.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico espectrofotométrico, baseado em espectro fotométrico na região do UV-vis, associado às técnicas quimiométricas de tratamento de dados para determinar a concentração individual e simultânea de corantes têxteis em efluentes industriais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Aplicar a técnica da Regressão nas Componentes Principais usando a espectrofotometria UV-vis para análise quantitativa individual dos corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% (grupo I), em amostra de efluente industrial e de efluentes obtidos em escala laboratorial.
- Aplicar a técnica da Regressão nas Componentes Principais usando a espectrofotometria UV-vis para análise quantitativa individual dos corantes utilizando os mesmos corantes do grupo I, mas em concentrações diferentes (grupo II), em amostras dos efluentes obtidos em escala laboratorial.
- Aplicar a técnica da Regressão nas Componentes Principais usando a espectrofotometria UV-vis para análise quantitativa individual dos corantes, Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R (grupo III), em amostras dos efluentes obtidos em escala laboratorial.
- Fornecer à indústria uma metodologia para o controle dos corantes lançados nos efluentes contribuindo dessa forma, para a preservação do meio ambiente aquático.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os corantes e reagentes utilizados neste trabalho são comerciais e foram cedidos pela Malharia X, localizada no município de Maringá - PR.

As massas dos corantes foram obtidas utilizando balança analítica (Adveturer OHAUS) e dos reagentes, balança semi-analítica (Gehaka BG 2000).

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, utilizando purificador de água USF Elga Modelo Máxima.

3.1 AMOSTRAGEM

A amostra de efluente foi obtida da Malharia X. Foi coletado aproximadamente 1 litro de efluente em uma das máquinas desta tinturaria antes que os mesmos fossem misturados com efluentes de outras máquinas. As amostras foram coletadas no dia 07 de fevereiro de 2007 e armazenadas a 4°C na ausência de luz até a sua análise.

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

3.2.1 Soluções Estoques dos Corantes

- **Amarelo Procion HE4R 100%**

a) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,0225 g do corante Amarelo Procion HE4R 100% e os volumes completados com água ultra pura. Desta forma foram obtidas três soluções estoques de concentração 225 mg L⁻¹.

b) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1000 g do corante Amarelo Procion HE4R 100% e os volumes completados com água ultra pura. Desta forma foram obtidas três soluções estoques de concentração 1000 mg L^{-1} .

- **Marinho Procion HER 150%**

a) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1625 g do corante Marinho Procion HER 150% e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 1625 mg L^{-1} .

b) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1600 g do corante Marinho Procion HER 150% e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 1600 mg L^{-1} .

c) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,0800 g do corante Marinho Procion HER 150% e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 800 mg L^{-1} .

- **Azul Procion HEGN 125%**

a) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1300 g do corante Azul Procion HEGN 125% e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 1300 mg L^{-1} .

b) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1000 g do corante Azul Procion HEGN 125% e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 1000 mg L^{-1} .

- **Azul Remazol 3R**

a) Em três balões volumétricos de 100,00 mL foram dissolvidos 0,1200g do corante Azul Remazol 3R e os volumes completados com água ultra pura. Dessa forma foram obtidas três soluções estoque de concentração 1200 mg L^{-1} .

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As proporções das misturas dos corantes para a obtenção da curva de calibração foram determinadas seguindo o planejamento experimental do tipo Centróide-Simplex. Este planejamento é representado por um triângulo equilátero (Figura 10), que equivale a uma mistura de três componentes, no qual os vértices (1), (2) e (3) correspondem às soluções de corantes puros, as arestas (4), (5) e (6) às misturas binárias de mesma proporção e o ponto central (7) à uma mistura ternária de mesma proporção. Misturas ternárias axiais (8), (9) e (10) foram incluídas no planejamento, totalizando 10 composições diferentes de misturas das soluções dos corantes (Tabela 3).

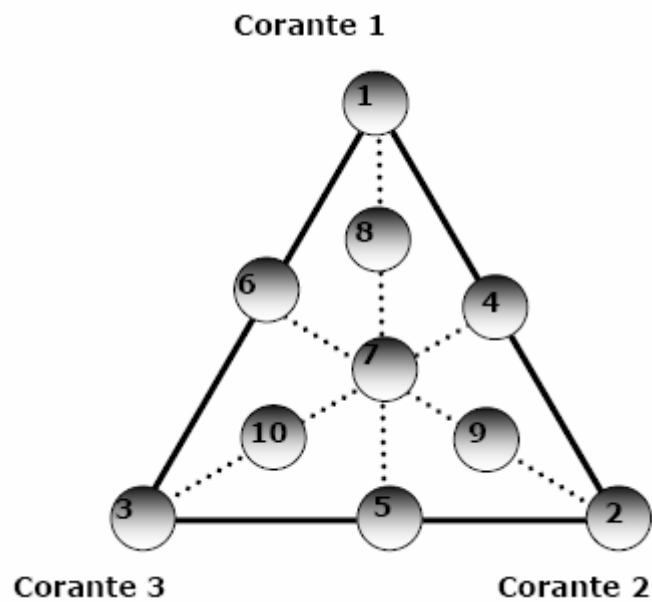


Figura 10 – Planejamento experimental do tipo Centróide-Simplex com três pontos axiais.

Tabela 3 – Volumes de soluções estoque dos corantes adicionados às misturas.

Misturas	Corante 1	Corante 2	Corante 3
1	3,00 mL	0	0
2	0	3,00 mL	0
3	0	0	3,00 mL
4	1,50 mL	1,50 mL	0
5	0	1,50 mL	1,50 mL
6	1,50 mL	0	1,50 mL
7	1,00 mL	1,00 mL	1,00 mL
8	2,00 mL	0,50 mL	0,50 mL
9	0,50 mL	2,00 mL	0,50 mL
10	0,50 mL	0,50 mL	2,00 mL

3.4 PROCESSO DE TINGIMENTO

A Figura 11 representa as etapas de um processo de tingimento de malhas em escala industrial. Como a indústria nos forneceu amostras de tecido já alvejado, o nosso estudo se iniciou a partir da etapa E, que é a dosagem dos corantes. O processo de alvejamento do tecido é representado pelas etapas A, B e C, seguido da etapa D, que é a neutralização do meio. A Tabela 4 mostra os reagentes adicionados durante o processo.

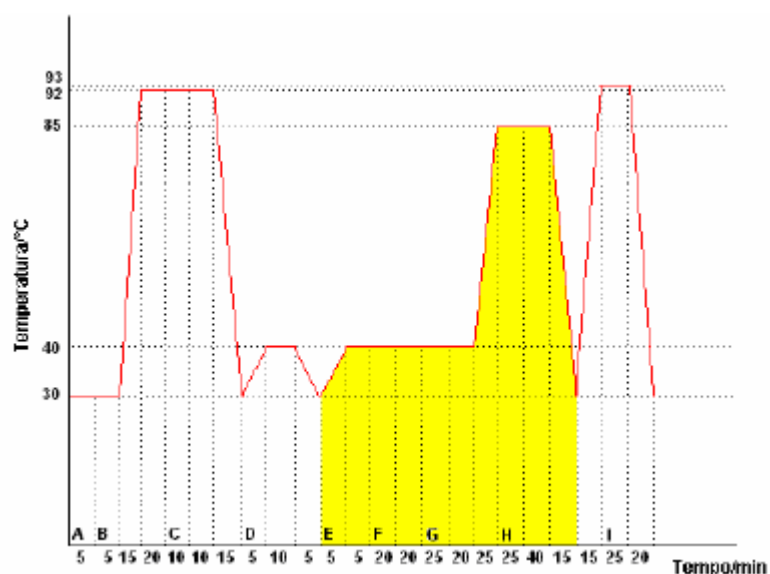
**Figura 11** – Etapas do processo industrial de tingimento de malhas fornecida pela Malharia X.

Tabela 4 – Reagentes adicionados nas etapas A à I no processo de tingimento.

Etapa do processo	Grupos de reagentes	Reagentes
A	A	Quimiwet 468 (Detergente e umectante) Quimerol 535 (Sequestrante e dispersante) Soda cáustica (NaOH)
B	B	Peróxido de Hidrogênio 50% (H ₂ O ₂)
C	C	Quimipur EP (Redutor)
D	D	Ácido acético
E	E	Quimerol 535 (Sequestrante e dispersante)
F	F	Corantes Quimerol 535 (Sequestrante e dispersante)
G	G	Sal refinado (NaCl isento de I)
H	H	Barrilha leve (Na ₂ CO ₃)
I	I	Quimerol 535 (Sequestrante e dispersante)

3.5 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para obtenção das misturas dos corantes para a curva de calibração, foi utilizado o processo de tingimento (Figura 11) passando pelas etapas E a H (em amarelo) sem a presença do tecido. Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente e em triplicata.

3.5.1 Misturas dos Corantes

3.5.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225 mg L⁻¹ (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 1625 mg L⁻¹ (Corante 2) e Azul Procion HEGN 125% 1300 mg L⁻¹ (Corante 3)

Seguindo as etapas destacadas em amarelo da Figura 11, 100,00 mL de água ultra pura (pH 6,5) em erlenmeyer de 500 mL foi aquecida à 30°C, em

banho Ultra-Termostático (MQBMP 01 - Microquímica Equipamentos LTDA). Após atingida a temperatura de 30°C, acrescentou-se 5 gotas de Quimerol 535 e elevou-se a temperatura até 40°C. A mistura permaneceu a 40°C durante 5 min e em seguida adicionou-se as soluções dos corantes, Amarelo Procion HE4R 100% 225 mg L⁻¹ (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 1625 mg L⁻¹ (Corante 2) e Azul Procion HEGN 125% 1300 mg L⁻¹ (Corante 3) seguindo as proporções em volumes conforme o planejamento experimental (Tabela 3) obtendo-se sempre um volume constante de 3,00 mL, e 1 gota de Quimerol 535. A mistura permaneceu por mais 40 min a 40°C e então adicionou-se 3,000 g de sal refinado (NaCl), mantendo-se nessa temperatura por 45 minutos e em seguida foi aquecida até 85°C. Após atingida a temperatura de 85°C, foi adicionado 1,000 g de barrilha leve (Na₂CO₃) e manteve-se a mistura à 85°C por mais 65 min, esfriando em seguida até 30°C.

3.5.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000 mg L⁻¹ (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 1600 mg L⁻¹ (Corante 2) e Azul Procion HEGN 125% 1300 mg L⁻¹ (Corante 3) e Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000 mg L⁻¹ (Corante 1), Marinho Procion HER 150% 800 mg L⁻¹ (Corante 2) e Azul Remazol 3R 1200 mg L⁻¹ (Corante 3)

Para os grupos II e III foram realizados o mesmo procedimento no item 3.5.1.1.

3.6 PROCESSO DE TINGIMENTO DO TECIDO EM ESCALA LABORATORIAL PARA OBTENÇÃO DE EFLUENTE

Foram obtidas 6 amostras de efluentes para os Grupos I, II e III, duas a duas em três dias distintos.

As amostras dos efluentes contendo os corantes foram diluídas (1 mL: 25 mL) antes de serem submetidas às análises espectrofotométricas para a determinação dos espectros UV-vis.

3.6.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%

Para simular um processo de tingimento em escala laboratorial, 10,000 g de tecido alvejado foi mergulhado em um erlenmeyer de 500 mL contendo 100,00 mL de água ultra pura aquecida à 40°C em banho Ultra-Termostático, 0,0202 g do corante Amarelo Procion HE4R 100%, 0,1455 g do corante Marinho Procion HER 150%, 0,1165 g do corante Azul Procion HEGN 125% e 6 gotas de Quimerol 535. O erlenmeyer permaneceu a 40°C durante 40 min. Adicionou-se 3,000 g de sal refinado (NaCl), mantendo-se a temperatura do banho a 40°C por 45 minutos e em seguida aquecida elevou-se a temperatura para 85°C. Neste momento, foi adicionado 1,000 g de barrilha leve (Na₂CO₃) e manteve-se a essa temperatura por 65 min para em seguida esfriar à 30°C.

3.6.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%

Foi realizado o mesmo processo do item 3.6.1 utilizando 0,0500 g do corante Amarelo Procion HE4R 100%, 0,0800 g do corante Marinho Procion HER 150% e 0,0650 g do corante Azul Procion HEGN 125%.

3.6.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R

Foi realizado o mesmo processo do item 3.6.1 utilizando 0,0500 g do corante Azul Procion HEGN 125%, 0,0400 g do corante Marinho Procion HER 150% e 0,0600 g do corante Azul Remazol 3R.

3.7 DETERMINAÇÃO DO PH

Os pH das soluções das misturas dos corantes usadas para a obtenção da curva de calibração, dos efluentes obtidos em laboratório e do efluente industrial foram medidos com potenciômetro Hanna instruments, modelo HI 9321.

3.8 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros de absorção UV-vis das soluções de misturas dos corantes usadas para a obtenção da curva de calibração, do efluente obtido em escala laboratorial e do efluente industrial foram registrados à temperatura ambiente com espectrofotômetro UV-vis, modelo CHEM2000, na faixa de leitura de 200 a 900 nm, utilizando cubeta de quartzo de um centímetro de caminho ótico e utilizando branco preparado conforme descrito no item 3.9.

3.9 PREPARAÇÃO DO BRANCO

Primeiramente aqueceu-se à 30°C, em banho Ultra-Termostático, 100,00 mL de água deionizada (pH 6,5) em erlenmeyer de 500 mL. Após atingida a temperatura de 30°C, acrescentou-se 5 gotas de Quimerol 535 e elevou-se a temperatura até 40°C. O banho permaneceu a 40°C durante 5 min e em seguida adicionou-se 1 gota de Quimerol 535. O erlenmeyer permaneceu a 40°C durante 40 min e então, adicionou-se 3,000 g de sal refinado (NaCl) mantendo-se nessa temperatura por 45 min e em seguida foi aquecida até 85 °C. Após de atingida a temperatura, foi adicionado 1,000 g de barrilha leve e manteve-se à 85°C por mais 65 min, esfriando em seguida até 30°C.

Este procedimento foi realizado para cada repetição da curva de calibração e efluente.

3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para os cálculos da PCR, foi utilizado um software desenvolvido pela Profa. Dra. Ieda Spacino Scarminio da Universidade Estadual de Londrina - UEL.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PH DAS SOLUÇÕES

4.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225 mg L⁻¹, Marinho Procion HER 150% 1625 mg L⁻¹ e Azul Procion HEGN 125% 1300 mg L⁻¹

O pH médio das dez misturas, realizadas em triplicata, correspondentes à curva de calibração do grupo I, apresentou valor de $11,15 \pm 0,01$ e dos efluentes obtidos em escala laboratorial, $10,60 \pm 0,06$.

O valor do pH do efluente industrial é 10,40.

4.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000 mg L⁻¹, Marinho Procion HER 150% 1600 mg L⁻¹ e Azul Procion HEGN 125% 1300 mg L⁻¹

O pH médio das dez misturas, realizadas em triplicata, correspondentes à curva de calibração do grupo II, apresentou valor de $11,12 \pm 0,04$ e o pH dos efluentes obtidos em escala laboratorial apresentou um valor médio de $10,66 \pm 0,12$, valores próximos ao pH do efluente industrial.

4.1.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000 mg L⁻¹, Marinho Procion HER 150% 800 mg L⁻¹ e Azul Remazol 3R 1200 mg L⁻¹

O pH médio das dez misturas, realizadas em triplicata, correspondentes à curva de calibração do grupo III, apresentou valor de $10,94 \pm 0,02$ e o pH dos efluentes obtidos em escala laboratorial apresentam um valor médio de $10,72 \pm 0,06$.

Os altos valores de pH das misturas e dos respectivos efluentes foram causados pela adição do carbonato de sódio ao meio, tornando-os alcalino.

4.2 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Os espectros de cada um dos corantes estudados estão apresentados na Figura 12. É possível observar que os corantes: Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R apresentam uma banda em comum em torno de 600 nm. Isto mostra porque é difícil a análise quantitativa destes corantes numa mistura na ausência de processos de separação devido à sobreposição das bandas de absorção. O Amarelo Procion HE4R 100% possui uma banda em torno de 420 nm.

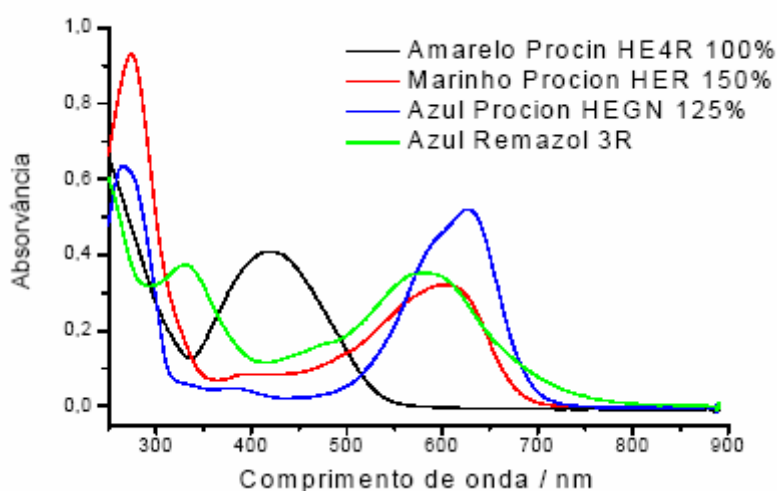


Figura 12 – Espectro de absorção UV-vis dos corantes Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150%, Azul Procion HER 125% e Azul Remazol 3R.

Para a análise quimiométrica, a região espectral selecionada para as amostras das misturas da curva de calibração e dos respectivos efluentes dos Grupos I, II e III que contém mais informações úteis, foi entre 230 nm a 705 nm conforme pode ser observado na Figura 13.

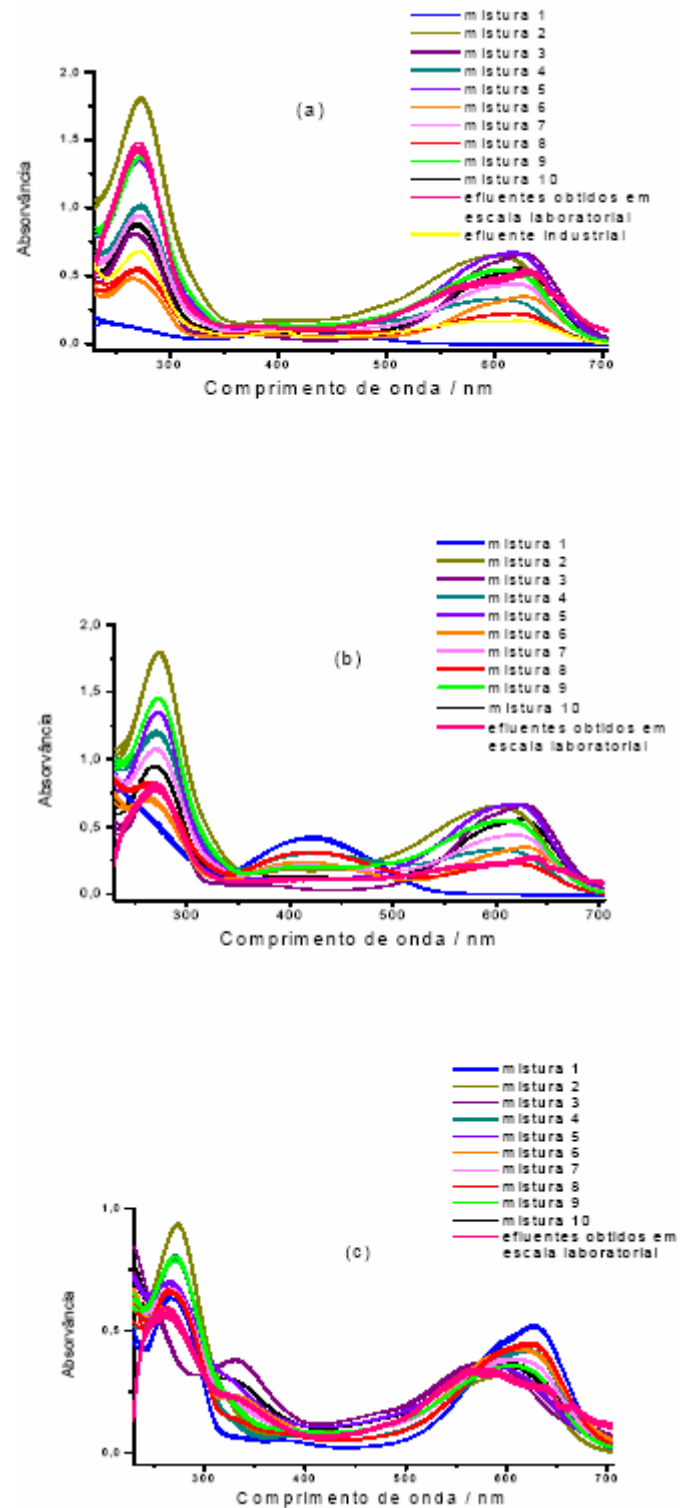


Figura 13 – Espectros de absorção UV-vis seus respectivos efluentes para os grupos entre 230 a 705 nm. das amostras da curva de calibração e I (a), II (b) e III (c) na região espectral

4.2.1 Regressão nas Componentes Principais

O modelo de calibração PCR foi obtido do planejamento descrito na Tabela 3, e os volumes das soluções de corantes adicionados às misturas para obtenção da curva de calibração foram transformados em concentração em mg L^{-1} .

Para aplicar os métodos quimiométricos aos dados espectrais, foram construídos dois conjuntos, um contendo os espectros das amostras 1-21 (1 a 7 da Tabela 3 feitos em triplicata), que foi chamado de conjunto de calibração e o outro contendo os espectros das amostras 22-37 para o grupo I, equivalentes às amostras de 8 a 10 da Tabela 3 feitos em triplicata somada aos 6 efluentes obtidos no laboratório e ao efluente industrial e 22-36 para os grupos II e III, equivalentes às amostras de 8 a 10 da Tabela 3 feitos em triplicata somados com os 6 efluentes obtidos no laboratório, chamado de conjunto de previsão. Estes dados foram colocados na forma de uma matriz X contendo 37 linhas no grupo I e 36 linhas nos grupos II e III (amostras) e 1342 colunas (variáveis) que foram as absorvâncias encontradas nos diferentes comprimentos de onda. Foram construídas também as matrizes, Y 37×3 para o grupo I e Y 36×3 para os grupos II e III, com os valores das concentrações dos corantes em cada mistura da Tabela 3.

Para os cálculos da PCR, os dados da matriz X foram centrados na média. Após a transformação, foram feitos os cálculos usando o conjunto de calibração formado com os 21 espectros correspondentes às amostras de 1 a 21. O modelo foi utilizado para prever os valores das concentrações dos corantes nas amostras 22-37 do grupo I e nas amostras 22-36 dos grupos II e III do conjunto de previsão. As amostras 22-30 são de concentrações conhecidas e foram utilizadas na etapa de previsão para validação do modelo de calibração, e as amostras 31-37 são de concentrações desconhecidas correspondentes aos efluentes.

Um ponto importante no modelo de calibração PCR é selecionar quantas componentes principais serão incluídas no modelo. Quanto maior o número de fatores melhor é o ajuste do modelo, porém são incluídos ruídos. Mas por outro lado, um número pequeno de fatores pode fazer com que informações importantes fiquem sem serem modeladas. O ideal seria selecionar um número de componentes principais com informações suficientes que modele o sistema sem superajustamento.

O PCR foi testado com 3, 4, 5 e 6 componentes principais em todos os grupos de corantes, e em todos os casos a partir da terceira componente principal, não obteve-se diferenças significativas da porcentagem de variância explicada contida nos dados com o aumento do número de fatores. Dessa forma, a escolha do número de fatores na construção do modelo foi baseada nos menores erros de previsão. No grupo I o PCR foi modelado utilizando 3 componentes principais e nos grupos II e III, 4 componentes principais.

4.2.1.1 Grupo I: Amarelo Procion HE4R 100% 225mg L⁻¹, Marinho Procion HER 150% 1625mg L⁻¹ e Azul Procion HEGN 125% 1300mg L⁻¹

A Tabela 5 mostra a porcentagem de variância contida nos dados para as 6 primeiras componentes principais. A primeira componente principal descreve 73,06% da variância dos dados, enquanto que a segunda componente principal 26,81%, totalizando 99,87%. A terceira componente explica 99,93% da variância contida nos dados sem perda de informação relevante.

Tabela 5 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR.

CP	Porcentagem de variância	Porcentagem acumulada
1	73,06	73,06
2	26,81	99,87
3	0,06	99,93
4	0,02	99,95
5	0,02	99,97
6	0,01	99,98

As concentrações reais (experimentais), em mg L, as previstas pelo modelo utilizando 3 componentes principais, os erros de previsão (EP) e os erros padrão de calibração (EPC) para o grupo I, estão apresentadas na Tabela 6. O modelo obtido foi utilizado para prever os valores das concentrações das amostras 22-37 do conjunto de previsão. A amostra 31 corresponde ao efluente industrial e as amostras 32-37 aos efluentes obtidos em escala laboratorial. A Tabela também mostra os erros padrão de previsão (EPP).

Tabela 6 – Valores previstos, em mg L, e os erros absolutos de previsão para as misturas dos corantes do grupo I utilizando PCR com 3 componentes.

	Amarelo Procion HE4R 100%			Marinho Procion HER 150%			Azul Procion HEGN 125%		
	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP
1	6,55	6,52	0,03	0,00	0,32	-0,32	0,00	0,01	-0,01
2	6,55	6,62	-0,07	0,00	-0,44	0,44	0,00	-0,09	0,09
3	6,55	6,59	-0,04	0,00	-0,26	0,26	0,00	-0,09	0,09
4	0,00	0,06	-0,06	47,33	47,70	-0,37	0,00	-0,59	0,59
5	0,00	0,12	-0,12	47,33	46,49	0,84	0,00	-0,14	0,14
6	0,00	0,10	-0,10	47,33	46,10	1,23	0,00	0,30	-0,30
7	0,00	0,04	-0,04	0,00	-0,18	0,18	37,86	37,59	0,27
8	0,00	0,09	-0,09	0,00	-0,42	0,42	37,86	37,38	0,48
9	0,00	0,13	-0,13	0,00	0,03	-0,03	37,86	36,72	1,14
10	3,28	3,22	0,06	23,67	23,71	-0,04	0,00	0,24	-0,24
11	3,28	3,24	0,04	23,67	24,38	-0,71	0,00	-0,45	0,45
12	3,28	3,31	-0,03	23,67	24,20	-0,53	0,00	-0,84	0,84
13	0,00	-0,18	0,18	23,67	24,25	-0,58	18,32	19,29	-0,97
14	0,00	-0,09	0,09	23,67	24,00	-0,33	18,32	18,99	-0,67
15	0,00	-0,10	0,10	23,67	24,31	-0,64	18,32	18,70	-0,38
16	3,28	3,29	0,01	0,00	-0,36	0,36	18,32	18,77	-0,45
17	3,28	3,28	0,00	0,00	-0,25	0,25	18,32	18,83	-0,51
18	3,28	3,23	0,05	0,00	-0,11	0,11	18,32	19,04	-0,72
19	2,18	2,08	0,10	15,78	15,84	-0,06	12,62	13,05	-0,43
20	2,18	2,21	-0,03	15,78	16,13	-0,35	12,62	11,91	0,71
21	2,18	2,11	0,07	15,78	15,88	-0,10	12,62	12,73	-0,11
EPC			0,09			0,54			0,61
22	4,37	4,29	-0,08	7,89	8,46	0,57	6,31	6,11	-0,20
23	4,37	4,37	0,00	7,89	8,03	0,14	6,31	6,07	-0,24
24	4,37	4,37	0,00	7,89	8,07	0,18	6,31	6,05	-0,26
25	1,09	1,03	-0,06	31,55	31,58	0,03	6,31	6,47	0,16
26	1,09	1,17	0,08	31,55	30,56	-0,99	6,31	6,53	0,22
27	1,09	1,08	-0,01	31,55	31,15	-0,40	6,31	6,55	0,24
28	1,09	1,12	0,03	7,89	8,26	0,37	25,24	24,41	-0,83
29	1,09	1,15	0,06	7,89	7,79	-0,10	25,24	24,75	-0,49
30	1,09	1,17	0,08	7,89	8,16	0,27	25,24	24,34	-0,90
31	0,00	3,84	3,84	0,00	6,40	6,40	0,00	11,52	11,52
32	0,00	0,30	0,30	0,00	27,40	27,40	0,00	14,73	14,73
33	0,00	0,34	0,34	0,00	27,49	27,49	0,00	14,40	14,40
34	0,00	0,46	0,46	0,00	26,16	26,16	0,00	14,77	14,77
35	0,00	0,46	0,46	0,00	25,86	25,86	0,00	15,05	15,05
36	0,00	0,15	0,15	0,00	28,05	28,05	0,00	15,03	15,03
37	0,00	0,35	0,35	0,00	25,91	25,91	0,00	15,62	15,62
EPP			1,02			17,05			9,91

As expressões matemáticas dos EP, EPC e EPP estão descritas no Anexo A primeira vista, o modelo de calibração multivariada PCR obteve bons resultados para a análise de misturas complexas de corantes, possuindo baixos EPCs.

Uma maneira de se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo é através da análise de variância, ou ANOVA, medida pelo coeficiente de determinação do modelo, R^2 . Este é obtido dividindo a soma quadrática (soma dos quadrados dos desvios) devida à regressão (SQ_R) pela soma quadrática total (SQ_T), que é a soma quadrática devida a regressão mais a soma quadrática residual (SQ_r). A SQ_r representa a parte da variação das respostas em torno da média que o modelo não consegue explicar e pode ser devida aos erros aleatórios e a falta de ajuste do modelo. Quanto mais próximo de um estiver o valor de R^2 , melhor será o ajuste do modelo às respostas observadas. A Tabela 7 mostra os valores das somas quadráticas e as porcentagens de variação explicada para cada corante com 20 graus de liberdade, o que significa que 99,87%, 99,91% e 99,82% da variação total em torno da média, para os corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion 150% e Azul Procion HEGN 125% respectivamente, são explicadas pela regressão.

Tabela 7 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	SQ_R	Graus de liberdade	SQ_r	Graus de liberdade	SQ_T	Graus de liberdade total	R^2
Amarelo Procion HE4R 100%	107,22	3	0,14	17	107,36	20	99,87%
Marinho Procion HER 150%	5595,38	3	4,95	17	5600,33	20	99,91%
Azul Procion HEGN 125%	3533,18	3	6,29	17	3539,47	20	99,82%

A Tabela 8 mostra os resultados das médias quadráticas (MQ), obtidos da divisão das somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, e o teste F tabelado.

Para avaliar se a regressão é estatisticamente significativa e que haja uma relação linear entre as variáveis, absorvância e concentração, a razão entre as médias quadráticas devido à regressão (MQ_R) e as médias quadráticas residuais (MQ_r) deve ser maior que o valor tabelado da distribuição F. E quanto maior o valor de MQR/MQ_r , mais significativa é a equação. Como pode ser observado na Tabela 8, os três corantes apresentam evidência de uma regressão significativa, com valor de $F_{3,17}$ igual a 3,20 no nível de 95% de confiança.

Tabela 8 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	MQ_R	MQ_r	MQ_R/MQ_r	$F_{3,17}$
Amarelo Procion HE4R 100%	35,74	0,01	3574,00	3,20
Marinho Procion HER 150%	1865,13	0,29	6431,48	3,20
Azul Procion HEGN 125%	1177,73	0,37	3183,05	3,20

Uma outra maneira de se obter a capacidade de previsão do modelo de calibração é através da análise da regressão linear dos resultados obtidos, ou seja, a comparação dos valores das concentrações reais com os valores das concentrações previstas pelo modelo. Na Figura 14 pode ser observada uma boa correlação entre esses valores para os três corantes, (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% em que os coeficientes de correlação estão em torno de 0,99.

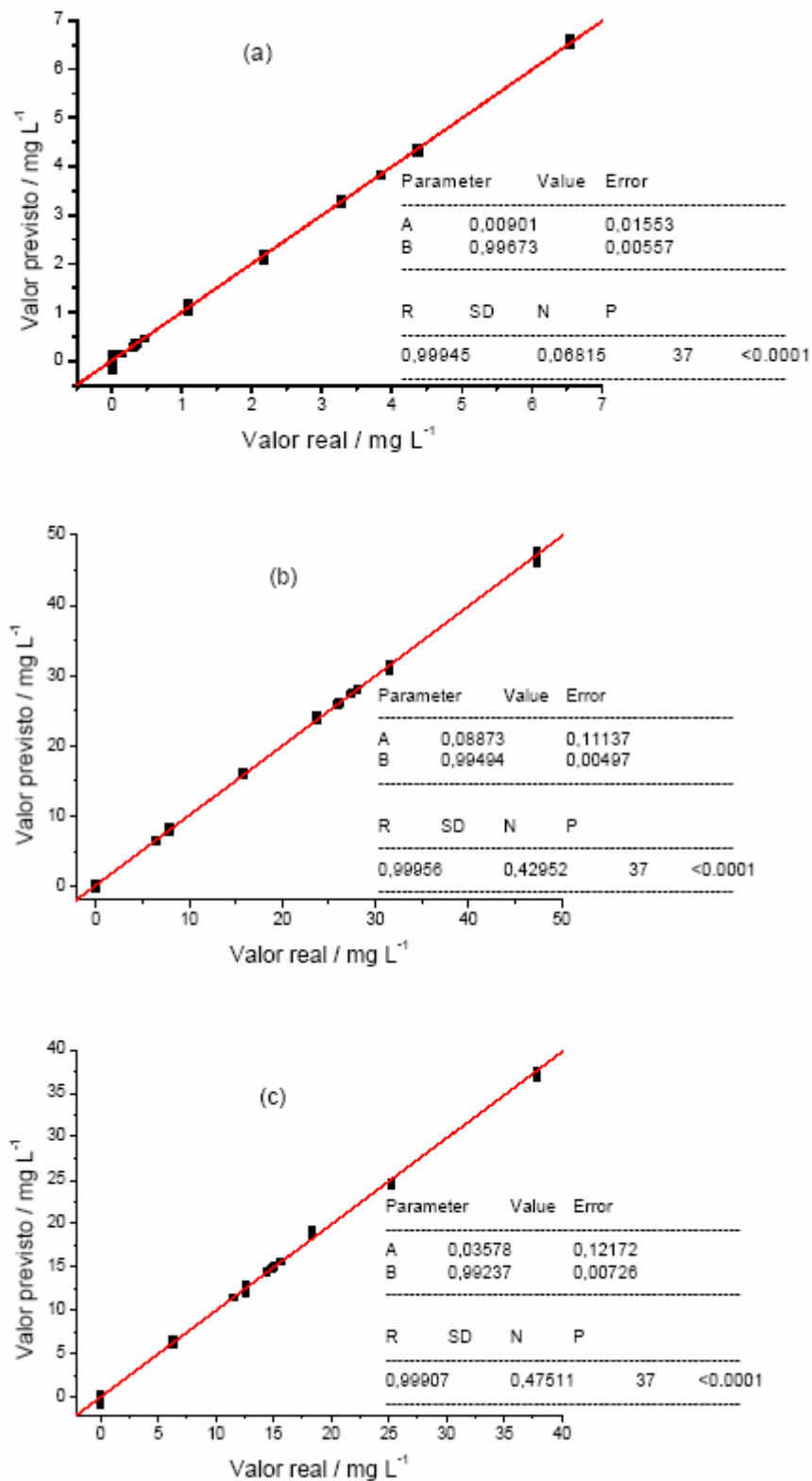


Figura 14 – Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% pelo modelo PCR utilizando 3 componentes principais.

No gráfico dos resíduos, quando um modelo linear não está ajustado, os resíduos têm uma tendência e formam uma estrutura geométrica. Ao contrário, uma distribuição uniforme dos erros centrados aleatoriamente ao redor do zero indica que o modelo linear está bem ajustado, como ocorre na Figura 15. Observa-se nos gráficos dos valores previstos versus os resíduos uma distribuição aleatória dos resíduos, indicando que o modelo linear está bem ajustado.

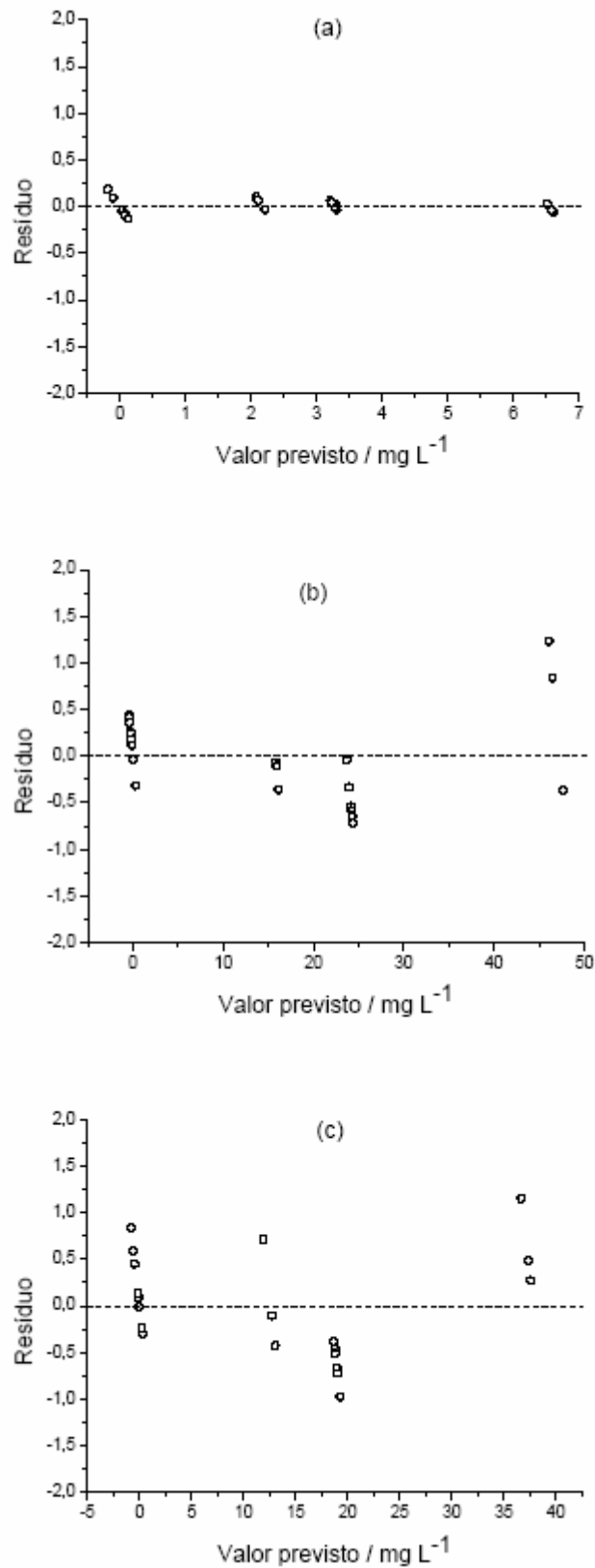


Figura 15 – Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125%.

Após verificar a qualidade do ajuste e a capacidade de previsão, o modelo PCR mostrou-se eficiente na análise quantitativa dos corantes numa mistura na ausência de processos de separação. As concentrações dos corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% presentes inicialmente na solução do processo de tingimento industrial e nas soluções realizadas em escala laboratorial foram respectivamente 8,1 mg L⁻¹, 58,2 mg L⁻¹ e 46,6 mg L⁻¹.

A Tabela 9 mostra a porcentagem de cada corante, utilizado no processo de tingimento, que foram encontrados no efluente industrial. O corante que teve menor fixação ao tecido foi o Amarelo Procion HE4R 100%, com uma perda de 47,40%, seguido do Azul Procion HEGN 125% e do Marinho Procion 150% com perdas de 24,72% e 10,99% respectivamente.

Tabela 9 – Porcentagem dos corantes encontrados no efluente industrial.

Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% de corante perdido
Amarelo Procion HE4R 100%	3,84	47,40
Marinho Procion HER 150%	6,40	10,99
Azul Procion HEGN 125%	11,52	24,72

A Tabela 10 mostra as porcentagens de cada corante que foram encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial. O corante que foi menos fixado na fibra foi o Marinho Procion HER 150% com porcentagem de perda variando de 44,43 a 48,02%, seguido do Azul Procion HEGN 125% e do Amarelo Procion HE4R 100% com porcentagens variando respectivamente entre 30,90 a 33,52% e 1,85 a 5,68%.

Tabela 10 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.

Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Amarelo Procion HE4R 100%	0,30	3,70	0,34	4,20	0,46	5,68
Marinho Procion HER 150%	27,40	47,08	27,49	47,23	26,16	44,95
Azul Procion HEGN 125%	14,73	31,61	14,40	30,90	14,77	31,70
Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Amarelo Procion HE4R 100%	0,46	5,68	0,15	1,85	0,35	4,32
Marinho Procion HER 150%	25,86	44,43	28,05	48,20	25,91	44,52
Azul Procion HEGN 125%	15,05	32,30	15,03	32,25	15,62	33,52

As diferenças entre as porcentagens dos corantes encontrados no efluente industrial e nos efluentes obtidos em escala laboratorial são devido à baixa eficiência do processo de tingimento realizados no laboratório quando comparados ao processo industrial.

4.2.1.2 Grupo II: Amarelo Procion HE4R 100% 1000mg L, Marinho Procion HER 150% 1600mg L⁻¹ e Azul Procion HEGN 125% 1300mg L⁻¹

A Tabela 11 mostra a porcentagem de variância contida nos dados para as 6 primeiras componentes principais. A primeira componente principal descreve 61,26% da variância dos dados, enquanto que a segunda componente

principal 38,45%, em um total de 99,71%. A terceira e a quarta componentes explicam respectivamente 99,83% e 99,93% da variância contida nos dados, sem perda de informação relevante.

Tabela 11 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR.

CP	Porcentagem de variância	Porcentagem acumulada
1	61,26	61,26
2	38,45	99,71
3	0,12	99,83
4	0,10	99,93
5	0,05	99,98
6	0,01	99,99

As concentrações reais, em mg L⁻¹, as previstas pelo modelo utilizando 4 componentes principais, os erros de previsão (EP) e os erros padrão de calibração (EPC) para os corantes pertencentes ao grupo II, estão apresentadas na Tabela 12. O modelo obtido foi utilizado para prever os valores das concentrações das amostras 22-36 do conjunto teste. A Tabela também mostra os erros padrão de previsão (EPP).

Tabela 12 – Valores previstos, em mg L, e os erros absolutos de previsão para as misturas dos corantes do grupo II utilizando PCR com 4 componentes.

	Amarelo Procion HE4R 100%			Marinho Procion HER 150%			Azul Procion HEGN 125%		
	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP
1	29,13	28,77	0,36	0,00	0,43	-0,43	0,00	0,12	-0,12
2	29,13	28,99	0,14	0,00	0,22	-0,22	0,00	-0,01	0,01
3	29,13	29,29	-0,16	0,00	-0,21	0,21	0,00	-0,04	0,04
4	0,00	0,15	-0,15	46,60	46,30	0,30	0,00	0,05	-0,05
5	0,00	0,22	-0,22	46,60	46,20	0,40	0,00	0,05	-0,05
6	0,00	0,08	-0,08	46,60	45,78	0,82	0,00	0,56	-0,56
7	0,00	0,24	-0,24	0,00	-0,07	0,07	37,86	37,61	0,25
8	0,00	0,04	-0,04	0,00	0,11	-0,11	37,86	37,72	0,14
9	0,00	0,20	-0,20	0,00	0,13	-0,13	37,86	37,49	0,37
10	14,56	14,44	0,12	23,30	23,44	-0,14	0,00	0,04	-0,04
11	14,56	14,76	-0,20	23,30	24,17	-0,87	0,00	-0,96	0,96
12	14,56	14,78	-0,22	23,30	23,16	0,14	0,00	-0,17	0,17
13	0,00	-0,52	0,52	23,30	23,98	-0,68	18,93	19,05	-0,12
14	0,00	-0,49	0,49	23,30	23,77	-0,47	18,93	19,19	-0,26
15	0,00	-0,22	0,22	23,30	23,62	-0,32	18,93	18,96	-0,03
16	14,56	14,50	0,06	0,00	-0,86	0,86	18,93	19,71	-0,78
17	14,56	14,78	-0,22	0,00	-0,55	0,55	18,93	19,10	-0,17
18	14,56	14,62	-0,06	0,00	-0,78	0,78	18,93	19,49	-0,56
19	9,71	9,64	0,07	15,53	15,63	-0,10	12,62	12,63	-0,01
20	9,71	9,80	-0,09	15,53	15,96	-0,43	12,62	12,15	0,47
21	9,71	9,79	-0,08	15,53	15,78	-0,25	12,62	12,31	0,31
EPC			0,26			0,54			0,42
22	19,42	19,03	-0,39	7,77	7,89	0,12	6,31	6,72	0,41
23	19,42	19,24	-0,18	7,77	8,14	0,37	6,31	6,23	-0,08
24	19,42	19,24	-0,18	7,77	7,84	0,07	6,31	6,48	0,17
25	4,85	4,99	0,14	31,07	31,05	-0,02	6,31	6,14	-0,17
26	4,85	4,90	0,05	31,07	31,80	0,73	6,31	5,66	-0,65
27	4,85	5,05	0,20	31,07	30,78	-0,29	6,31	6,30	-0,01
28	4,85	4,81	-0,04	7,77	8,33	0,56	25,24	24,85	-0,39
29	4,85	4,93	0,08	7,77	7,88	0,11	25,24	25,06	-0,18
30	4,85	4,98	0,13	7,77	8,08	0,31	25,24	24,83	-0,41
31	0,00	9,71	9,71	0,00	11,13	11,13	0,00	16,20	16,20
32	0,00	9,71	9,71	0,00	10,41	10,41	0,00	16,79	16,79
33	0,00	9,76	9,76	0,00	11,05	11,05	0,00	16,20	16,20
34	0,00	9,80	9,80	0,00	11,62	11,62	0,00	15,68	15,68
35	0,00	9,61	9,61	0,00	11,13	11,13	0,00	16,33	16,33
36	0,00	9,73	9,73	0,00	11,58	11,58	0,00	15,81	15,81
EPP			6,37			7,31			10,59

A Tabela 13 mostra os valores das somas quadráticas e as porcentagens de variação explicada para cada corante com 20 graus de liberdade, o que significa que 99,95%, 99,91% e 99,92% da variação total em torno da média para os corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% respectivamente, são explicadas pela regressão.

Tabela 13 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	SQ_R	Graus de liberdade	SQ_r	Graus de liberdade	SQ_T	Graus de liberdade total	R^2
Amarelo Procion HE4R 100%	2119,76	4	1,08	16	2120,84	20	99,95%
Marinho Procion HER 150%	5424,64	4	4,71	16	5429,35	20	99,91%
Azul Procion HEGN 125%	3581,37	4	2,85	16	3584,22	20	99,92%

A Tabela 14 mostra os resultados das médias quadráticas e do teste F tabelado. A razão entre MQ_R e MQ_r foi maior que o valor tabelado da distribuição F. Os três corantes apresentam evidência de uma regressão significativa, com valor de $F_{4,16}$ igual a 3,01 no nível de 95% de confiança.

Tabela 14 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	MQ_R	MQ_r	MQ_R/MQ_r	$F_{4,16}$
Amarelo Procion HE4R 100%	529,94	0,07	7570,57	3,01
Marinho Procion HER 150%	1356,16	0,29	4676,41	3,01
Azul Procion HEGN 125%	895,34	0,18	4974,11	3,01

A Figura 16 mostra a comparação dos valores das concentrações reais com os valores das concentrações previstas pelo modelo. Observa-se que o coeficiente de correlação para os três corantes, (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% estão em torno de 0,99, mostrando uma boa capacidade de previsão do modelo.

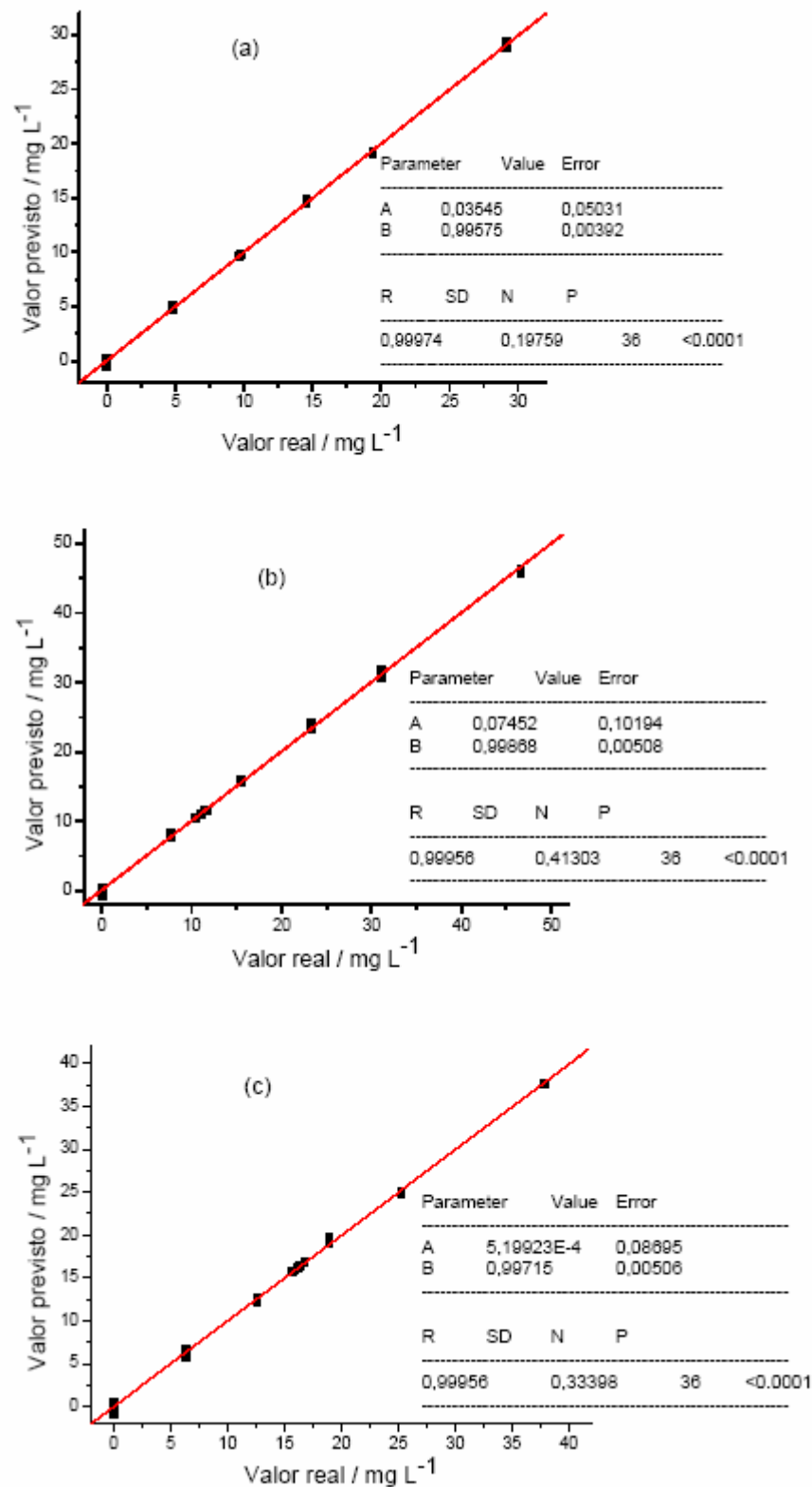


Figura 16 – Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125% pelo modelo PCR utilizando 4 componentes principais.

A Figura 17 mostra o gráfico dos valores previstos versus os resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração, podendo ser observado uma distribuição aleatória dos resíduos ao redor do zero, indicando que o modelo linear está bem ajustado.

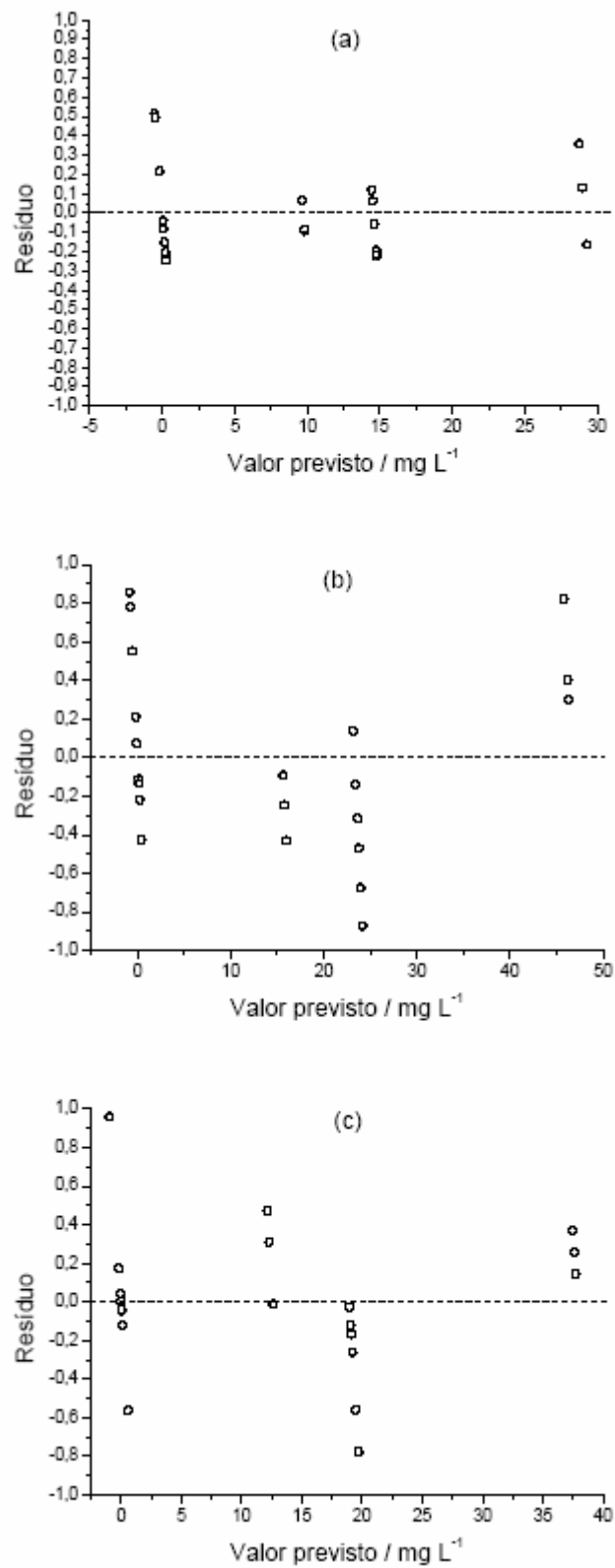


Figura 17 – Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Amarelo Procion HE4R 100%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Procion HEGN 125%.

As concentrações dos corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125% presentes inicialmente nas soluções dos processos de tingimento em escala laboratorial foram respectivamente 20 mg L⁻¹, 32 mg L⁻¹ e 26 mg L⁻¹.

A Tabela 15 mostra as porcentagens dos corantes que não foram fixados na fibra e que foram encontrados nos efluentes. O corante que teve menor porcentagem de perda, com 32,53 a 36,31%, foi o Marinho Procion HER 150%. A porcentagem de perda do Amarelo Procion HE4R e do Azul Procion HEGN 125% variaram respectivamente entre 48,05 a 49,00% e 60,31 a 64,58%.

Tabela 15 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.

Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Amarelo Procion HE4R 100%	9,71	48,55	9,71	48,55	9,76	48,80
Marinho Procion HER 150%	11,13	34,78	10,41	32,53	11,05	34,53
Azul Procion HEGN 125%	16,20	62,31	16,79	64,58	16,20	62,31
Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Amarelo Procion HE4R 100%	9,80	49,00	9,61	48,05	9,73	48,65
Marinho Procion HER 150%	11,62	36,31	11,13	34,78	11,58	36,19
Azul Procion HEGN 125%	15,68	60,31	16,33	62,81	15,81	60,81

4.2.1.3 Grupo III: Azul Procion HEGN 125% 1000mg L, Marinho Procion HER 150% 800mg L⁻¹ e Azul Remazol 3R 1200mg L⁻¹

A Tabela 16 mostra a porcentagem de variância contida nos dados para as 6 primeiras componentes principais. A primeira componente principal descreve 69,88% da variância dos dados, enquanto que a segunda componente principal 28,38%, em um total de 98,26%. A terceira e a quarta componentes explicam respectivamente 99,23% e 99,73% da variância contida nos dados, sem perda de informação relevante.

Tabela 16 – Porcentagem de variância e porcentagem acumulada explicada para o método PCR.

CP	Porcentagem de variância	Porcentagem acumulada
1	69,88	69,88
2	28,38	98,26
3	0,97	99,23
4	0,50	99,73
5	0,14	99,87
6	0,06	99,93

As concentrações reais, em mg L , as previstas pelo modelo utilizando 4 componentes principais, os erros de previsão (EP) e os erros padrão de calibração (EPC) para os corantes pertencentes ao grupo II, estão apresentadas na Tabela 17. O modelo obtido foi utilizado para prever os valores das concentrações das amostras 22-36 do conjunto teste. A Tabela também mostra os erros padrão de previsão (EPP).

Tabela 17 – Valores previstos, em mg L, e os erros absolutos de previsão (EP) para as misturas dos corantes do grupo III utilizando PCR com 4 componentes.

	Azul Procion HE4R 125%			Marinho Procion HER 150%			Azul 3R		
	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP	Real	Prev.	EP
1	29,13	29,12	0,01	0,00	0,10	-0,10	0,00	-0,13	0,13
2	29,13	29,61	-0,48	0,00	-0,27	0,27	0,00	-0,18	0,18
3	29,13	28,37	0,76	0,00	0,28	-0,28	0,00	0,48	-0,48
4	0,00	0,68	-0,68	23,30	22,87	0,43	0,00	-0,18	0,18
5	0,00	-0,17	0,17	23,30	23,38	-0,08	0,00	0,09	-0,09
6	0,00	0,34	-0,34	23,30	22,77	0,53	0,00	0,39	-0,39
7	0,00	0,01	-0,01	0,00	0,03	-0,03	34,95	34,90	0,05
8	0,00	-0,69	0,69	0,00	0,59	-0,59	34,95	34,90	0,05
9	0,00	0,78	-0,78	0,00	-0,49	0,49	34,95	34,75	0,20
10	14,56	14,50	0,06	11,65	11,94	-0,29	0,00	-0,36	0,36
11	14,56	13,97	0,59	11,65	12,13	-0,48	0,00	-0,00	0,00
12	14,56	14,55	0,01	11,65	11,81	-0,16	0,00	-0,23	0,23
13	0,00	-0,37	0,37	11,65	11,85	-0,20	17,48	17,62	-0,14
14	0,00	-0,46	0,46	11,65	11,90	-0,25	17,48	17,66	-0,18
15	0,00	-0,31	0,31	11,65	11,94	-0,29	17,48	17,41	0,07
16	14,56	14,78	-0,22	0,00	-0,24	0,24	17,48	17,58	-0,10
17	14,56	14,86	-0,30	0,00	-0,42	0,42	17,48	17,74	-0,26
18	14,56	14,73	-0,17	0,00	-0,24	0,24	17,48	17,64	-0,16
19	9,71	9,84	-0,13	7,77	7,78	-0,01	11,65	11,47	0,18
20	9,71	9,90	-0,19	7,77	7,61	0,16	11,65	11,66	-0,01
21	9,71	9,84	-0,13	7,77	7,80	-0,03	11,65	11,45	0,20
EPC			0,47			0,36			0,24
22	19,42	18,87	-0,55	3,88	4,28	0,40	5,83	5,89	0,06
23	19,42	19,13	-0,29	3,88	3,78	-0,10	5,83	6,33	0,50
24	19,42	19,05	-0,37	3,88	4,23	0,35	5,83	5,74	-0,09
25	4,85	5,34	0,49	15,53	15,02	-0,51	5,83	6,01	0,18
26	4,85	5,24	0,39	15,53	14,87	-0,66	5,83	6,35	0,52
27	4,85	5,05	0,20	15,53	14,92	-0,61	5,83	6,51	0,68
28	4,85	4,99	0,14	3,88	3,53	-0,35	23,30	23,66	0,36
29	4,85	4,64	-0,21	3,88	4,18	0,30	23,30	23,12	-0,18
30	4,85	4,47	-0,38	3,88	4,43	0,55	23,30	22,94	-0,36
31	0,00	11,18	11,18	0,00	2,39	2,39	0,00	17,95	17,95
32	0,00	11,93	11,93	0,00	2,57	2,57	0,00	16,78	16,78
33	0,00	10,28	10,28	0,00	4,21	4,21	0,00	16,30	16,30
34	0,00	9,92	9,92	0,00	4,23	4,23	0,00	16,71	16,71
35	0,00	10,50	10,50	0,00	3,62	3,62	0,00	16,93	16,93
36	0,00	9,64	9,64	0,00	4,51	4,51	0,00	16,62	16,62
EPP			6,95			2,44			11,06

A Tabela 18 mostra os valores das somas quadráticas e as porcentagens de variação explicada para cada corante com 20 graus de liberdade, o que significa que 99,83%, 99,85% e 99,97% da variação total em torno da média para os corantes, Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion 150% e Azul Remazol 3R respectivamente, são explicadas pela regressão.

Tabela 18 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	SQ_R	Graus de liberdade	SQ_r	Graus de liberdade	SQ_T	Graus de liberdade total	R^2
Azul Procion HEGN 125%	2117,29	4	3,55	16	2120,84	20	99,83%
Marinho Procion HER 150%	1355,28	4	2,06	16	1357,34	20	99,85%
Azul Remazol 3R	3053,08	4	0,94	16	3054,02	20	99,97%

A Tabela 19 mostra os resultados das médias quadráticas e do teste F tabelado. A razão entre MQ_R e MQ_r foi maior que o valor tabelado da distribuição F. Os três corantes apresentam evidência de uma regressão significativa, com valor de F_{416} igual a 3,01 no nível de 95% de confiança.

Tabela 19 – Análise de variância para o ajuste de um modelo linear.

	MQ_R	MQ_r	MQ_R/MQ_r	Teste F
Azul Procion HEGN 125%	529,32	0,22	2406,00	3,01
Marinho Procion HER 150%	338,82	0,13	2606,31	3,01
Azul Remazol 3R	763,27	0,06	12721,17	3,01

A Figura 18 mostra a comparação dos valores das concentrações reais com os valores das concentrações previstas pelo modelo. Observa-se que o coeficiente de correlação para os três corantes, (a) Azul Procion HEGN 125%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Remazol 3R estão em torno de 0,99, mostrando uma boa capacidade de previsão do modelo.

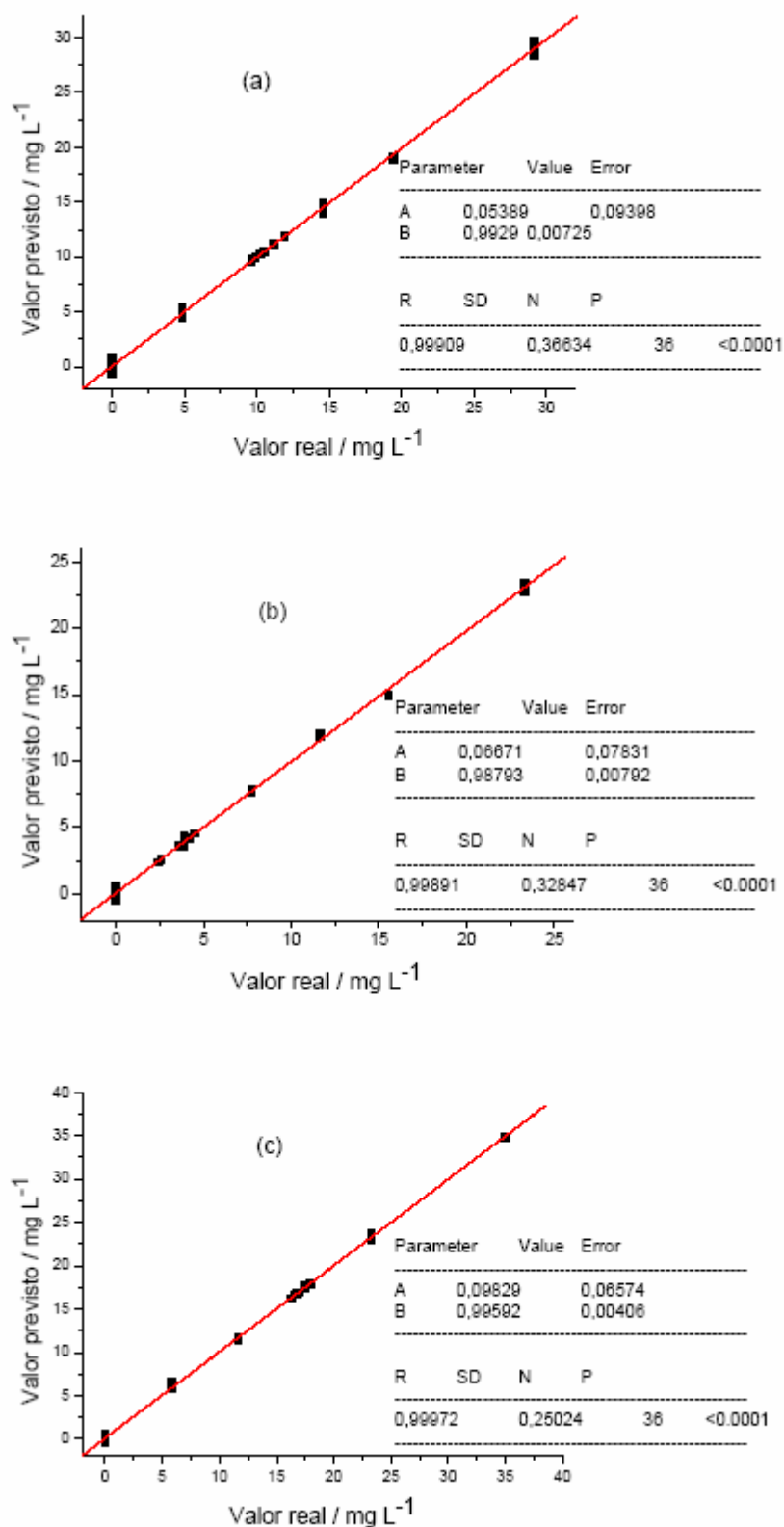


Figura 18 – Gráficos da comparação entre os valores das concentrações reais e previstas, em mg L^{-1} , dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Remazol 3R pelo modelo PCR utilizando 4 componentes principais.

A Figura 19 mostra o gráfico dos valores previstos versus os resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração, podendo ser observado uma distribuição aleatória dos resíduos centrados ao redor do zero, indicando que o modelo linear está bem ajustado.

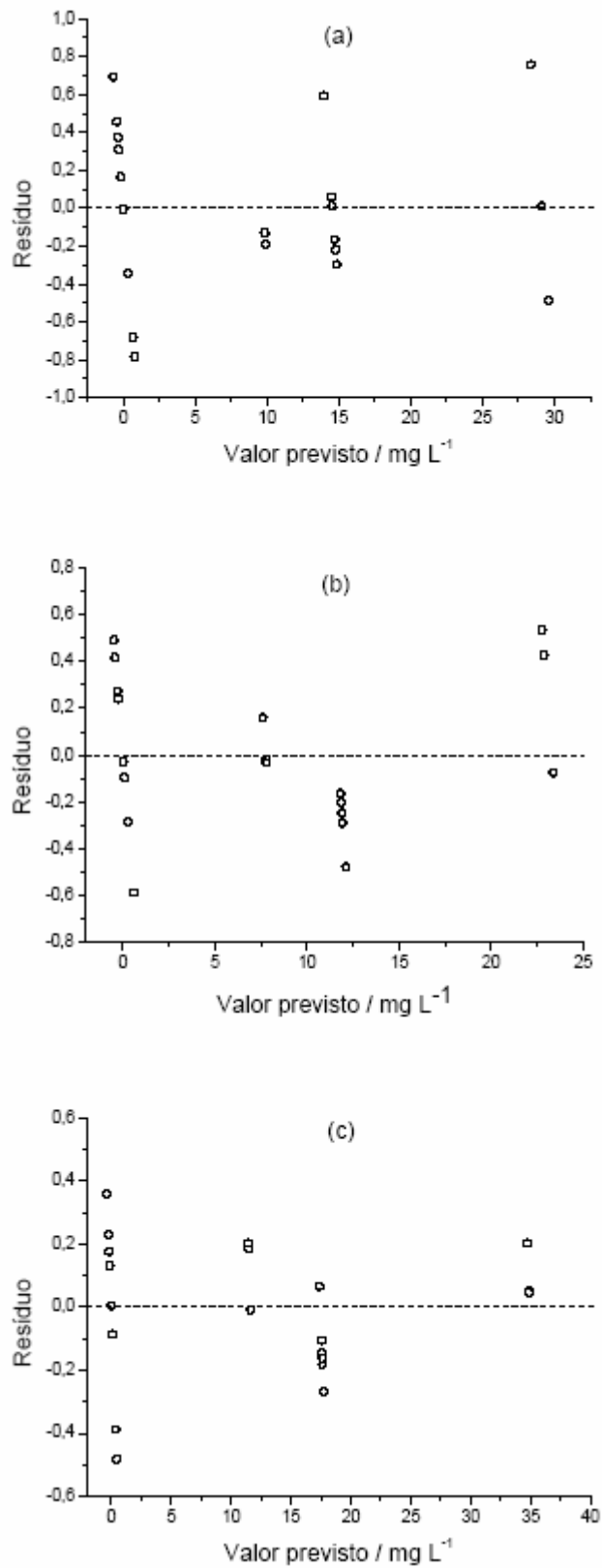


Figura 19 – Resíduos das 21 amostras do conjunto de calibração dos corantes (a) Azul Procion HEGN 125%, (b) Marinho Procion HER 150% e (c) Azul Remazol 3R.

As concentrações dos corantes, Azul Procion HEGN 125%, Marinho Procion HER 150% e Azul Remazol 3R presentes inicialmente nas soluções dos processos de tingimento em escala laboratorial foram respectivamente 20 mg L⁻¹, 16 mg L⁻¹ e 24 mg L⁻¹.

A Tabela 20 mostra as concentrações dos corantes que não foram fixados na fibra. O corante que teve maior porcentagem de perda, com 67,92 a 74,79% foi o Azul Remazol 3R, seguido do Azul Procion HEGN 125% com 48,20 a 59,65%. O Marinho Procion HER 150% teve uma porcentagem de perda de 14,94 a 28,19%.

Tabela 20 – Porcentagem dos corantes encontrados nos efluentes obtidos em escala laboratorial.

Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Azul Procion HEGN 125%	11,18	55,90	11,93	59,65	10,28	51,40
Marinho Procion HER 150%	2,39	14,94	2,57	16,06	4,21	26,31
Azul Remazol 3R	17,95	74,79	16,78	69,92	16,30	67,92
Corante	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido	Concentração prevista / mg L ⁻¹	% corante perdido
Azul Procion HEGN 125%	9,92	49,60	10,50	52,50	9,64	48,20
Marinho Procion HER 150%	4,23	26,44	3,62	22,63	4,51	28,19
Azul Remazol 3R	17,71	73,79	16,93	70,54	16,62	69,25

CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida utilizando espectrofotometria UV-vis associada ao método de calibração PCR, mostrou-se eficiente na determinação quantitativa de corantes têxteis em efluentes industriais. O modelo PCR mostrou-se linearmente ajustado com os resíduos distribuídos aleatoriamente.

As porcentagens dos corantes, pertencentes ao grupo I, que não foram fixados à fibra têxtil no efluente industrial foram 47,40%, 10,99% e 24,72% respectivamente para os corantes, Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%. Nos efluentes obtidos em escala laboratorial, essas porcentagens foram diferentes devido a ineficiência do processo de tingimento realizado no laboratório e variaram de 1,85 a 5,68%, 44,43 a 48,02% e 30,90 a 33,52% respectivamente para o Amarelo Procion HE4R 100%, Marinho Procion HER 150% e Azul Procion HEGN 125%.

No grupo II as porcentagens variaram entre 48,05 a 49,00% para o Amarelo Procion HE4R 100%, 32,53 a 36,31% para o Marinho Procion HER 150% e 60,31 a 64,58% para o Azul Procion HEGN 125%.

No grupo III o corante Azul Remazol 3R foi o menos fixado à fibra com perda de 67,92 a 74,79%. O Azul Procion HEGN 125% e o Marinho Procion HER 150% tiveram uma porcentagem de perda de 48,20 a 59,65% e 14,94 a 28,19% respectivamente.

Com esta metodologia, é possível controlar a quantidade de corante usado no início do processo, contribuindo na preservação de ambientes aquáticos e provavelmente, na economia da indústria.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 3, n. 19, p. 320-330, 1996.

ARAÚJO, F. V. da F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

BAUAB, C. **Lavagens - índigos e brins**. Vicunha Nordeste, 1998, 20-21 p.

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An introduction to multivariate calibration and analysis. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 17, p. 1007-1017, 1987.

BERZAS, J. J.; FLORES, J. R.; LLERENA, M. J. V.; FARIÑAS, N. R. Spectrofotometric resolution of ternary mixtures of tartrazine, patent Blue V and indigo carmine in commercial products. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 353-364, 1999.

BLANCO, C. C.; CAMPAÑA, A. M. G.; BARRERO, F. A. Derivative spectrophotometric resolution of mixtures of the foods colourants tartrazine, amaranth and curcumin in a micellar medium. **Talanta**, v. 43, p. 1019-1027, 1996.

BLANCO, M.; CANALS, T.; COELLO, J.; GENÉ, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S. Direct determination of leather dyes by visible reflectance spectroscopy using partial least-squares regression. **Analytica Chimica Acta**, v. 419, p. 209-214, 2000.

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data analysis for the laboratory and chemical plant**. England: John Wiley & Sons Ltd. 2003, 192-194, 196 p.

BRERETON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**. United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

CHU, W. Dye removal from textile dye wastewater using recycled alum sludge. **Water Resource**, v. 35, n.13, p. 3147-3152, 2001.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**, v. 48, p. 393-399, 2002.

COMBEAU, S.; CHATELUT, M.; VITTORI, O. Identification and simultaneous determination of azorubin, allura red and ponceau 4R by differential pulse polarography: application to soft drinks. **Talanta**, v. 56, p. 115-122, 2002.

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

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

GARG, V. K.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *prosopis cineraria*. **Dyes and Pigments**, v. 62, p. 1-10, 2004.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v. 185, p. 1-17, 1986.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 767-782, 2003.

GENNARO, M. C.; GIOANNINI, E.; ANGELINO, S.; AIGOTTI, R.; GIACOSA, D. Identification and determination of red dyes in confectionary by ion-interaction high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 767, p. 87-92, 1997.

GILBERT, C.; KOKOT, S. Discrimination of cellulosic fabrics by diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy and chemometrics. **Vibrational Spectroscopy**, v. 9, p. 161-167, 1995.

GIOVINE, L. D.; BOCCA, A. P. Determination of synthetic dyes in ice-cream by capillary electrophoresis. **Food Control**, v. 14, p. 131-135, 2003.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 7178, 2000.

HAALAND, D. M.; THOMAS, E. V. Partial least-squares methods for spectral analyses. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. **Analytical Chemistry**, v. 60, n. 11, p. 1193-1202, 1988.

HOPKE, P. K. The evolution of chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, p. 365-377, 2003.

HUANG, H. Y.; CHIU, C. W.; SUE, S. L.; CHENG, C. F. Analysis of food colorants by capillary electrophoresis with large-volume sample stacking. **Journal of Chromatography A**, v. 335, p. 29-36, 2003.

JÖRESKOG, K. G.; KLOVAN, J. E.; REYMENT, R. A. **Geological factor analysis**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R.; MONTEIRO, R. T. R.; Armas, E. D. Biodegradação de efluente têxtil por pleorotus saior-caju. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KARPINSKA, J.; SZOSTAK, J. Determination of chlorprothixene and amitriptyline hydrochlorides by UV-derivative spectrophotometry and UV-solid-phase spectrophotometry. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 975-981, 2005.

KOKOT, S.; CRAWFORD, K.; RINTOUL, L.; MEYER, U. A DRIFTS study of reactive dye states on cotton fabric. **Vibrational Spectroscopy**, v. 15, p. 103-111, 1997.

KUNS, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LÓPEZ-de-ALBA, P. L.; WRÓBEL-KACZMARCZYK, K.; WRÓBEL, K.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, L.; HERNÁNDEZ, J. A. Spectrophotometric determination of allura red (R40) in soft drink powders using the universal calibration matrix for partial least squares multivariate method. **Analytica Chimica Acta**, v. 330, p. 19-29, 1996.

MARENGO, E.; LIPAROTA, M. C.; ROBOTTI, E.; BOBBA, M. Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: analysis of the pigments on the surface of a painting. **Analytica Chimica Acta**, v. 553, p. 111-112, 2005.

MASUKAWA, Y. Separation and determination of basic dyes formulated in hair care products by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1108, p. 140-144, 2006.

MCMULLAN, G.; MEEHAN, C.; CONNEELY, A.; KIRBY, N.; ROBINSON, T.; NIGAM, P.; BANAT, I. M.; MARCHANT, R.; SMYTH, W. F. Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 56, p. 81-87, 2001.

MELLINGER, M. Multivariate data analysis: Its methods. **Chemometrics Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, p. 29-36, 1987.

MINIOTI, K. S.; SAKELLARIOU, C. F.; THOMAIDIS, N. S. Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. **Analytica Chimica Acta**, v. 583, p. 103-110, 2007.

NETO, B. B.; SACARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Campinas: Unicamp. 2001.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 29, p. 1401-1406, 2006.

NEVADO, J. J. B.; FLORES, J. R.; CABANILLAS, C. G.; LLERENA, M. J. V.; SALCEDO, A. C. Resolution of ternary mixtures of tartrazine, sunset yellow, and ponceau 4R by derivative spectrophotometric ratio spectrum-zero crossing method in commercial foods. **Talanta**, v. 46, p. 933-942, 1998.

NEVADO, J. J. B.; FLORES, J. R.; LLERENA, M. J. V. FARIÑAS, N. R. Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine, patent blue V and indigo carmine in commercial products by partial least squares and principal component regression methods. **Talanta**, v. 48, p. 895-903, 1999.

NEVADO, J. J. B.; FLORES, J. R.; LLERENA, M. J. V. Simultaneous spectrophotometric determination of tartrazine, sunset yellow and ponceau 4R in commercial products by partial least square and principal component regression multivariate calibration methods. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 361, p. 465-472, 1998.

NI, Y.; BAI, J. Simultaneous determination of amaranth and sunset yellow by ratio derivative voltammetry. **Talanta**, v. 44, p. 105-109, 1997.

Nigam, P.; Banat, I. M.; Singh, D.; Marchant, R. Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo and reactive dyes. **Process Biochemistry**, v. 31, n. 5, p. 435-442, 1996.

OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de corantes têxteis e aplicação da quitosana como tratamento terciário destes efluentes**. 2006. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T. Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

PEKAKIS, P. A.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; Mantzavinos, D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis. **Water Research**, v. 40, p. 1276-1286, 2006.

SAHIN, S.; DEMIR, C.; GÜÇER, S. Simultaneous UV-vis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 368-376, 2007.

SANTOS, W. V. dos. Tingimento rápido de poliacrilonitrilo pelo método ecológico. **Química Têxtil**, v. 82, p. 24-27, 2006.

SCARMINIO, I. S.; ISHIKAWA, D. N.; BARRETO, W. J.; PACZKOWSKI, E. D.; ARRUDA, I. C. Calibração multivariada para sistemas com bandas sobrepostas através da análise de fatores do tipo Q. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 590-596, 1998.

SCARPI, C.; NINCI, F.; CENTINI, M.; ANSELMINI, C. High performance liquid chromatography determination of direct and temporary dyes in natural hair colourings. **Journal of Chromatography A**, v. 796, p. 319-325, 1998.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1980, 652, 654-655, 660 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SÖZGEN, K.; TÜTEM, E. Second Derivative spectrophotometric method for simultaneous determination of cobalt, nickel and iron using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol. **Talanta**, v. 62, p. 971-976, 2004.

THOMAS, E. V. A primer on multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 15, p. 795A-804A, 1994.

ZAMORA, P. P.; KUNS, A.; NAGATA, A.; POPPI, R. J. Spectrophotometric determination of organic dye mixtures by using multivariate calibration. **Talanta**, v. 47, p. 77-84, 1998.

ZANONI, M. V. B.; FOGG, A. G.; BAREK, J.; ZIMA, J. Electrochemical investigations of reactive dyes; polarographic determination of anthraquinone-based chlorotriazine dyes. **Analytica Chimica Acta**, v. 315, p. 41-54, 1995.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, p. 37-52, 1987.

ANEXOS

ANEXO A – Fórmulas

1.1 Matriz de covariância: $\mathbf{R} = \frac{\mathbf{X}'\mathbf{X}}{N}$

em que: N = número de amostras

\mathbf{X} = matriz contendo as variáveis independentes.

1.2 Matriz de correlação: $\mathbf{C} = \frac{\mathbf{Z}'\mathbf{Z}}{N}$

$$\mathbf{Z} = \mathbf{X}\mathbf{D}^{-1/2}$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{R}^{-1/2}$$

em que: N = número de amostras

\mathbf{D} = matriz diagonal

1.3 EP: $EP = y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}$

1.4 EPC: $EPC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - q - 1}}$,

em que: n = número de amostras do conjunto de calibração e,

q = número de componentes principais usadas na calibração.

1.5 EPP: $EPP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 1}}$,

em que: n = número de amostras do conjunto teste.