

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LILLIAN CRISTINA TOPANOTTI

**EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS POR MEMBRANAS LÍQUIDAS
EMULSIONADAS: UMA REVISÃO DE LITERATURA DA PERFORMANCE E
MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

FRANCISCO BELTRÃO

2022

LILLIAN CRISTINA TOPANOTTI

**EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS POR MEMBRANAS LÍQUIDAS
EMULSIONADAS: UMA REVISÃO DE LITERATURA DA PERFORMANCE E
MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

**Extraction of heavy metals by emulsified liquid membranes: a literature review
of performance and mass transfer models**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador (a): Fernanda Batista de Souza.

FRANCISCO BELTRÃO

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LILLIAN CRISTINA TOPANOTTI

**EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS POR MEMBRANAS LÍQUIDAS
EMULSIONADAS: UMA REVISÃO DE LITERATURA DA PERFORMANCE E
MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 22/junho/2022

Fernanda Batista de Souza
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

André Zuber
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Claiton Zanini Brusamarello
Doutorado em Engenharia Química
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me guiar e me dar forças para enfrentar os desafios da vida.

Aos meus pais Noemi e Lenoir, por sempre me apoiarem e não medirem esforços para que mais essa etapa fosse concluída.

Aos meus irmãos, Larissa e Marcos, que sempre estiveram ao meu lado me incentivando.

Aos meus amigos Anderson, Patrícia e Ana, por todos os momentos vividos dentro e fora da Universidade.

À Prof^a Dr^a Fernanda, por ter aceitado o convite em orientar este trabalho, pelos ensinamentos e ajuda.

À banca, Prof Dr André Zuber e Prof Dr Claiton Brusamarello, pela contribuição neste trabalho.

E todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste estudo. Muito obrigada!

RESUMO

Com o constante desenvolvimento industrial, a geração de efluentes líquidos cresce a cada dia. Atrelado a este fato, surge grande preocupação com o descarte desses efluentes, visto que muitos deles são contaminados por substâncias nocivas ao meio ambiente e aos seres humanos e por isso, necessitam de tratamentos adequados antes de serem lançados aos corpos d'águas receptoras. Dentre as substâncias presentes nos efluentes provindos das indústrias, estão os metais pesados. Estes são compostos de alta toxicidade e de natureza acumulativa nos organismos e por isso, necessitam de uma atenção especial no tratamento desses efluentes. Diversos são os métodos para extração de metais pesados, porém, boa parte destes apresentam desvantagens como alto custo de implantação, baixa eficiência na remoção dos poluentes e também, geração de resíduos. Nesse sentido, o emprego das membranas líquidas emulsionadas (MLE) têm se mostrado um método bastante vantajoso, visto que permite a separação eficiente de pequenas concentrações de metais pesados e também, necessita de pequena quantidade de solvente orgânico para o processo. Entretanto, parâmetros como propriedades do surfactante, extratante, fases interna e membrana, bem como o preparo da emulsão, devem ser estudados para possibilitar maior eficiência de extração. Dessa forma, uma revisão crítica da literatura foi realizada com base na metodologia *ProKnow-C*, a qual consistiu na seleção da base de dados da pesquisa por meio de um portfólio bibliográfico, seguido de uma análise bibliométrica e sistemática do portfólio e por fim, a avaliação dos resultados obtidos a respeito da performance e modelos de transferência de massa da extração de metais pesados por meio das MLE's. Em relação à performance, foram elencados os principais fatores que afetam a extração desses compostos e também, foram abordados os modelos de difusão facilitada tipo I e II para análise da transferência de massa. Dentre os trabalhos selecionados para estudo, foi possível concluir que fatores como a concentração de surfactante, extratante, diâmetro da gota de emulsão e velocidade de agitação afetam a eficiência da extração, sendo necessário o desenvolvimento de novos estudos nesta área, a fim de verificar as melhores condições experimentais de forma isolada para cada metal pesado.

Palavras-chave: extração de metais pesados; tratamento de efluente; membrana líquida emulsionada; transferência de massa; *ProKnow-C*.

ABSTRACT

With the constant industrial development, the generation of liquid effluents increases each day. Linked to this fact, there is great concern about the disposal of these effluents, since many of them are contaminated by substances that are harmful to the environment and human beings; therefore, they need appropriate treatments before being released into bodies of water. Among the substances present in effluents from industries are heavy metals. These are compounds of high toxicity and accumulative nature in organisms and therefore, need special attention. There are several methods for extracting heavy metals, but most of them have high cost of implantation, low efficiency in the removal of pollutants and also, generation of residues. In that regard, the use of emulsion liquid membranes (ELM) has been shown to be a method very advantageous, since it allows the efficient separation of small concentrations of heavy metals and also needs a small amount of organic solvent for the process. However, parameters such as properties of the surfactant, extractant, internal and membrane phases, as well as the preparation of the emulsion, should be studied to enable greater extraction efficiency. In this way, a critical literature review was performed based on the ProKnow-C methodology, which consisted of selecting the research database through a portfolio bibliographic analysis, followed by a bibliometric and systematic analysis of the portfolio and, finally, the evaluation of the results obtained regarding the performance and models of mass transfer of heavy metals extraction through ELM. In relation to performance, the main factors that affect the extraction of these compounds and also, the models of facilitated diffusion type I and II for mass transfer analysis. Among the works selected for study, it was possible to conclude that factors such as surfactant concentration, extractant, droplet diameter of emulsion and stirring speed affect the extraction efficiency, requiring new studies in this field in order to verify the best experimental conditions for each heavy metal.

Keywords: extraction of heavy metals; effluent treatment; emulsion liquid membrane; mass transfer; ProKnow-C.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo usando membrana líquida emulsionada	18
Figura 2 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana	22
Figura 3 - Método <i>ProKnow-C</i>	24
Figura 4 - Número de publicações e citações nos últimos 20 anos no <i>Web of Science</i> usando as palavras-chave " <i>emulsion liquid membrane</i> "	25
Figura 5 - Número de publicações nos últimos 20 anos no <i>Web of Science</i> usando as palavras-chave " <i>heavy metal extraction</i> "	26
Figura 6 - Número de citações e publicações nos últimos 9 anos no <i>Web of Science</i> usando as palavras-chave " <i>heavy metal extraction</i> "	26
Figura 7 - Número de publicações nos últimos 10 anos no <i>Web of Science</i> usando as palavras-chave " <i>mass transfer models</i> "	27
Figura 8 - Efeito da concentração de surfactante na eficiência de remoção de cromo (III)	32
Figura 9 - Efeito da concentração do transportador no diâmetro da emulsão e na ruptura da membrana	34
Figura 10 - Extração de Ag^+ pelo processo MLE	38
Figura 11 – Mapa da literatura	40

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Padrões de lançamento de efluentes de acordo com a Resolução CONAMA nº430/2011	15
Quadro 2 - Trabalhos selecionados para discussão.....	28
Quadro 3 - Trabalhos selecionados para discussão a respeito dos modelos de transferência de massa	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SGA	Sistema de Gestão Ambiental
MLE	Membrana Líquida Emulsionada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<i>ProKnow-C</i>	Knowledge Development Process – Constructivist
MCDA	Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo geral.....	12
2.2	Objetivos específicos.....	12
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1	Metais pesados.....	13
3.2	Metais pesados e métodos de tratamento	15
3.3	Membranas líquidas emulsionadas (MLE)	16
3.4	Extração de metais pesados por membrana líquida emulsionada ..	19
3.5	Modelos de transferência de massa	20
4	METODOLOGIA	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1	Análise e discussão dos fatores que afetam a extração de metais pesados por meio das membranas líquidas emulsionadas	28
5.1.1	Efeito da concentração de surfactante	31
5.1.2	Efeito da concentração de extratante (transportador)	33
5.2	Análise e discussão dos modelos de transferência de massa para extração de metais pesados.....	36
5.3	Mapa da literatura.....	40
6	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	41
7	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS.....	43
	APÊNDICE A - EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS	49

1 INTRODUÇÃO

Com o constante crescimento populacional e industrial, a geração de resíduos aumenta proporcionalmente. Um dos principais resíduos provenientes das indústrias é o efluente líquido e este, quando despejado aos corpos de águas sem o devido tratamento, pode causar danos irreparáveis ao meio ambiente (ARCHELA *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, têm-se discutido bastante sobre a utilização de processos para tratamento de efluentes menos agressivos em relação ao meio ambiente. A norma ISO 14001 estabelece as diretrizes para criação de planos de Sistema de Gestão Ambiental (SGA) e, a adoção desses conceitos pelas indústrias expressa a preocupação com o meio ambiente em relação aos resíduos industriais e, as incentivam a prevenir futuros problemas ambientais. No geral, empresas que adotam métodos sustentáveis em suas cadeias produtivas recebem essa certificação ambiental, que é também uma forma de se diferenciar neste ramo de atividade e conquistar mercados mais exigentes no quesito ambiental, como o europeu, por exemplo (MAZZER; CAVALCANTI, 2004; SILVA NETO, 2021).

Os contaminantes inorgânicos ganharam destaque nos últimos tempos, principalmente os metais pesados, por estarem presentes em efluentes líquidos provindos de indústrias. Essas substâncias são de natureza tóxica e acumulativa nos organismos, sendo que muitos deles estão associados a diversas doenças. Além disso, o tratamento desses efluentes acaba sendo incompatível com os tratamentos usados comumente e por isso, requerem uma atenção especial na recuperação de corpos de águas contaminados por esses metais (KOLLER; SALEH, 2018).

Segundo Ali, Khan e Ilahe (2019), a mineração e o processamento industrial de extração dos metais pesados para a utilização no desenvolvimento industrial, agrícola e econômico vêm causando perturbações nas concentrações desses minerais no meio ambiente, resultando em problemas ambientais, contaminação de ecossistemas e gerando preocupação com a saúde pública. Em decorrência dessas atividades antrópicas, a capacidade do meio ambiente em promover vida é reduzida, devido a bioacumulação destes minerais nas cadeias alimentares, uma vez que são minerais não degradáveis (KOLLER; SALEH, 2018).

Os metais pesados são substâncias presentes no nosso cotidiano em virtude das suas propriedades químicas e físicas e devido a isso, as fontes de contaminação

por esses metais são diversas (KOLLER; SALEH, 2018). Em razão da grande complexidade e variedade desses efluentes e das exigências legais para preservação dos recursos naturais, metodologias mais eficientes, econômicas e sustentáveis têm sido buscadas para tratamento de efluentes. Nesse sentido, um método bastante eficaz é o emprego de membranas líquidas emulsionadas (MLE) (AHMAD *et al.*, 2011). Tal método foi elaborado por Norman Li para estudo da separação de hidrocarbonetos e, atualmente, vem sendo amplamente utilizado para remoção de diversos poluentes, como os metais pesados, por exemplo (SALMAN; MOHAMMED, 2019).

Por apresentar uma grande área interfacial para transferência de massa, esse método permite a separação eficiente de diversos compostos em sistemas líquidos, sendo capaz de separar pequenas concentrações de metais pesados nos efluentes. Além disso, de forma individual ou coletiva, é possível concentrar e remover os contaminantes seletivamente, necessitando de apenas uma pequena quantidade de solvente orgânico para o processo (AHMAD *et al.*, 2011).

No Brasil, a maioria dos estudos com membranas líquidas emulsionadas voltadas para o tratamento de efluentes líquidos e extração de metais pesados trata-se de trabalhos de conclusão de curso, dissertações ou teses (BAYER, 2005; PEREIRA, 2013; BARBOSA, 2019; OLIVEIRA, 2019). São poucos os trabalhos brasileiros que já foram publicados em revistas científicas (SOUZA *et al.*, 2021), comprovando que é um campo de estudo ainda pouco estudado e com muito potencial de expansão. Assim, o presente trabalho objetiva elaborar uma análise crítica da literatura sobre a extração de metais pesados através de membranas líquidas emulsionadas avaliando sua performance e os modelos de transferência de massa, através da seleção e categorização de trabalhos científicos por meio da aplicação da metodologia *ProKnow-C*.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é, a partir da seleção e categorização de trabalhos científicos, elaborar uma análise crítica da literatura a respeito da performance e dos modelos de transferência de massa sobre a extração de metais pesados por meio do emprego de membranas líquidas emulsionadas.

2.2 Objetivos específicos

- Selecionar os principais trabalhos científicos a respeito do assunto por meio de um levantamento bibliográfico;
- Identificar e categorizar os trabalhos científicos por meio dos critérios estabelecidos que abordem os estudos a respeito da performance e dos modelos de transferência de massa da extração de metais pesados por MLE;
- Analisar criticamente o conjunto de trabalhos científicos que detalha a performance desse tipo de tratamento, bem como, os mecanismos de transferência de massa;
- Analisar os trabalhos categorizados e elencar as principais lacunas que necessitam de estudos na área;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Metais pesados

Não há consenso sobre a definição de metais pesados. Geralmente, o conceito é associado a uma substância tóxica, acumulativa nos seres vivos e que geralmente provem de um descarte inadequado no meio ambiente. Considerando as propriedades químicas, entretanto, os metais pesados são aqueles que possuem massa específica elevada, geralmente entre 3,5 a 7,0 g/cm³; massa atômica elevada também, acima de 23 (do Sódio, como referência); número atômico maior que 20 (do Cálcio como referência) (LIMA; MERÇON, 2011, CORRÊA, 2021).

Além das propriedades químicas, outras características são importantes para definir os metais pesados. Dentre elas, cabe destacar a formação de sulfetos e hidróxidos insolúveis, a formação de sais que geram soluções aquosas com cor e a geração de complexos coloridos. Além disso, metal pesado geralmente está associado com contaminações e potencial toxicidades e ecotoxicidade (LIMA; MERÇON, 2011).

Os elementos químicos comumente classificados como metais pesados são: arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), estanho (Sn), antimônio (Sb), chumbo (Pb), bismuto (Bi), prata (Ag), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), índio (In), ósmio (Os), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), cromo (Cr), níquel (Ni) e vanádio (V), dentre outros. Dentre esses, o arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio se destacam devido à sua alta toxicidade (UFMS, 2022). Alguns deles, em pequenas concentrações, são essenciais para manutenção da vida, pois desempenham funções biológicas importantes no metabolismo de diversos organismos, plantas e animais, como cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, etc. É válido ressaltar ainda que, os metais pesados essenciais, mesmo em concentrações altas, podem causar toxicidade, sendo um potencial agente carcinogênico a diversos organismos vivos, incluindo o homem (BIONDI, 2010; LIMA; MERÇON, 2011).

No ramo industrial, os metais pesados são encontrados em diversos processos em função das suas propriedades físicas e químicas. Na indústria metalúrgica, por exemplo, em função das suas propriedades semimetálicas, o elemento Arsênio é utilizado como um metal aditivo; o Bário, por sua vez, é liberado na atmosfera por meio da combustão de carvão e petróleo e também é utilizado na confecção de pigmentos, fogos de artifício, vidros, praguicidas e borracha. Na

indústria petrolífera, a queima de combustíveis fósseis impacta na liberação de chumbo, elemento este que possui um grau de toxicidade elevado podendo afetar todos os órgãos e sistemas do corpo humano (CASTRO, 2006).

Em função do alto grau de toxicidade, boa parte dos metais pesados não possuem tratamentos biologicamente compatíveis e por isso, são expressamente proibidos de serem despejados aos corpos receptores. A atividade tóxica dessas substâncias é determinada de acordo com a sua concentração no meio e o tipo de organismos expostos (AGUIAR *et al.*, 2002; BENVENUTI, 2012).

Além disso, a presença de um metal em um corpo d'água afeta os seres vivos ali presentes de duas maneiras. A primeira é através da toxicidade ao organismo e a segunda é através da bioacumulação, que acaba potencializando o seu efeito ao longo da cadeia alimentar. Essa segunda maneira é também chamada de biomagnificação ou amplificação biológica, que representa a concentração progressiva do metal à medida que avança na cadeia alimentar. Isso se deve ao fato de que o contaminante é lipossolúvel, ou seja, se acumula nos tecidos gordurosos dos seres vivos e também, à necessidade de um grande número de indivíduos do nível trófico anterior para alimentar um ser do nível trófico superior (AGUIAR *et al.*, 2002; LIMA; MERÇON, 2011).

Devido ao grande impacto dessas substâncias nocivas no meio ambiente, a resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) determina as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para lançamento de efluentes contendo substâncias químicas em corpos de água receptores, a fim de prevenir a contaminação de ecossistemas aquáticos e terrestres (CONAMA, 2011). Dentre as condições e parâmetros para lançamento de efluentes, estão o pH numa faixa de 5 a 9, temperatura abaixo de 40°C, presença de materiais sedimentáveis permitido até 1 mL/L, ausência de materiais flutuantes e remoção mínima de 60% de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).

O Quadro 1 exhibe os padrões de lançamento de efluentes em corpos receptores, de acordo com o tipo de substância presente e a concentração máxima permitida.

Quadro 1 - Padrões de lançamento de efluentes de acordo com a Resolução CONAMA nº430/2011

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos (mg/L)
Arsênio	0,5
Bário	5,0
Cádmio	0,2
Chumbo	0,5
Cobre	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Manganês	1,0
Níquel	2,0
Prata	0,1
Zinco	5,0

Fonte: Adaptado de CONAMA (2011)

3.2 Metais pesados e métodos de tratamento

Segundo Singh *et al.* (2022) e Borba (2006), diversos métodos são utilizados para tratamento de efluentes contaminados por metais pesados. É possível citar os seguintes: troca iônica, adsorção, coagulação, floculação, precipitação, oxidação, dentre outros. Apesar disso, a maioria das técnicas apresentam desvantagens em suas aplicações como alto custo de implantação, baixa eficiência na remoção dos poluentes e também, geração de resíduos.

O principal método utilizado para recuperação de águas residuais contaminadas com metais pesados é a precipitação química, visto que apresenta um grau de eficiência elevado na redução de metais em altas concentrações. Entretanto, a desvantagem desta técnica é o acúmulo de lodo, o que torna o tratamento de efluente mais difícil visto que, é necessário a adição de uma etapa no processo para tratamento desse resíduo sólido (MOHAMED; IBRAHIM, 2012).

Outro método que pode ser utilizado para tratamento de efluentes é a extração por solvente, a qual se baseia na separação do soluto e do solvente a partir da diferença de solubilidade. Contudo, além de apresentar baixa eficiência para remoção de metais pesados em pequenas concentrações, essa técnica utiliza grandes quantidades de solventes – que são potenciais poluentes ao meio ambiente – para

recuperação do soluto, gerando, conseqüentemente, um aumento na quantidade de resíduos (MOHAMED; IBRAHIM, 2012).

A fim de reduzir a concentração e os efeitos desses compostos nocivos ao meio ambiente, nos últimos anos vem sendo desenvolvido novos estudos e métodos para remoção dessas substâncias, dado que a grande preocupação com os problemas ambientais, assim como a maior rigidez no cumprimento das leis e normas para descarte de efluentes contendo esses poluentes, têm estimulado a busca e desenvolvimento de métodos mais eficazes para tratamento desses efluentes.

Além dos métodos destacados anteriormente, o tratamento de águas residuárias por adsorção vem sendo utilizado por diversos ramos industriais a fim de reduzir a concentração de substâncias tóxicas presentes nos efluentes (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005; CORRÊA, 2021). A ampla aplicação desta técnica está atrelada ao baixo custo de materiais adsorventes e também, na possibilidade de recuperação deste material (CORRÊA, 2021). O método da adsorção também é utilizado para purificar gases e separar fluidos, além de que as indústrias químicas e de óleo utilizam desta técnica para limpeza e purificação de águas residuárias e desidratação de gases (STEPHEN, 2005).

3.3 Membranas líquidas emulsionadas (MLE)

A técnica de extração por membranas líquidas foi desenvolvida em 1968 por N. N. Li. De modo geral, na maioria das aplicações, uma emulsão de água em óleo, estabilizada por surfactantes, é dispersa em uma mistura aquosa. A fase orgânica da emulsão estabilizada age como uma membrana líquida separando as duas fases aquosas (COLINART *et al*, 1984).

Uma membrana pode ser caracterizada como uma barreira seletiva entre duas fases. A maneira que o transporte seletivo de material acontece entre essas duas fases varia de acordo com as propriedades químicas e estruturais da membrana e com a natureza das interações entre a superfície da membrana e a fase pelo qual o transporte acontece (BAYER, 2005).

As membranas líquidas podem ser classificadas em suportadas e emulsionadas (ou surfactantes). A membrana líquida suportada trata-se de uma estrutura polimérica microporosa, que é usada como suporte, impregnada com a fase membrana. Já as emulsionadas caracterizam-se por um sistema composto por três fases, duas da mesma natureza e uma distinta, que se interpõe entre as outras duas

fases e se chama fase membrana (DRAXTER *et al.*, 1988; PEREIRA, 2013; HUSSEIN *et al.*, 2019).

As MLE são compostas por três fases líquidas que não se misturam. São elas: a fase de alimentação que contém o(s) soluto(s) de interesse (ou fase externa), a fase membrana que contém o agente extratante e a fase receptora desse(s) soluto(s) (ou fase interna). A técnica de separação dessas membranas se baseia na permeabilidade seletiva da membrana ou película imiscível entre a fase externa e a fase interna. O transporte do soluto através da fase membrana se dá devido à diferença de potencial químico entre as fases externa e interna. A emulsão é quebrada após a separação da fase externa e por fim, a fase membrana é reutilizada (BAYER, 2005; DÂAS; HAMDAOUI, 2010).

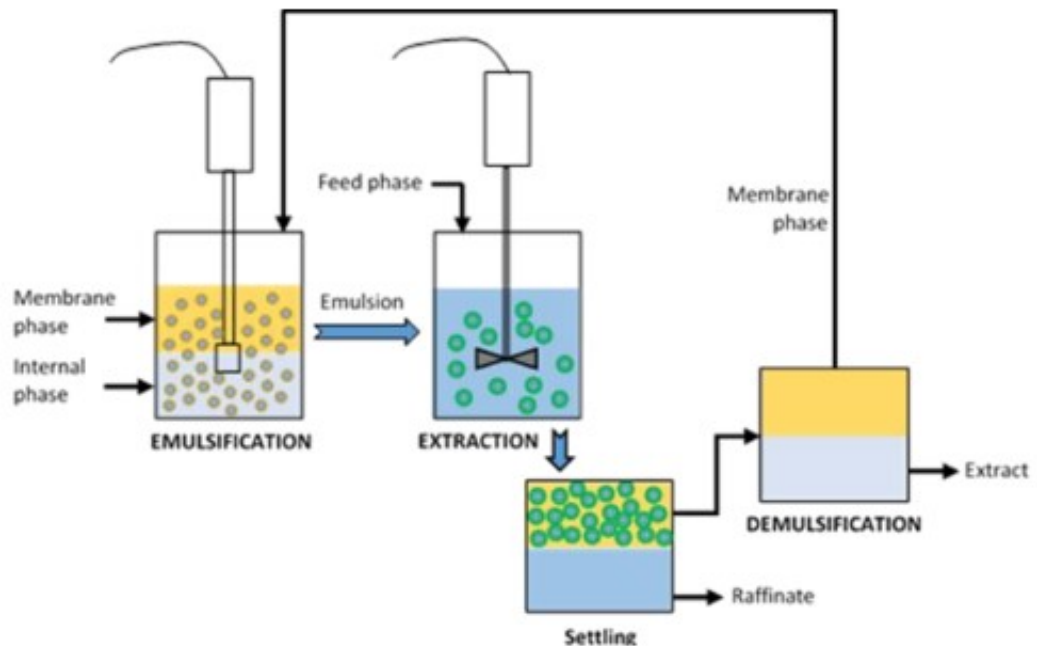
Sistemas emulsionados podem ser obtidos de três formas: emulsões óleo em água (O/A), emulsões água em óleo (A/O) e emulsões múltiplas. No primeiro caso, a fase interna (oleosa) é dispersa em forma de gotículas na fase aquosa. Já nas emulsões A/O, ocorre o processo inverso, a fase interna (aquosa) é dispersa na fase contendo óleo (RODRIGUES, 2013). As emulsões múltiplas do tipo água/óleo/água (A/O/A), são formadas por partículas de óleo dispersas na fase aquosa que abrigam gotículas de água no interior. De maneira oposta, quando gotículas de água são dispersas no meio e, partículas de óleo são alojadas no interior, a emulsão é do tipo O/A/O (CUNHA, 2007). As membranas A/O/A são aplicadas na hidrometalurgia e na descontaminação de águas residuais e as membranas O/A/O são utilizadas na separação de hidrocarbonetos, principalmente (LI *et al.*, 1971; DRAXLER *et al.*, 1988; HUSSEIN *et al.*, 2019).

A estrutura da membrana é constituída em duas etapas. A primeira consiste na dispersão da fase interna na fase membrana, sob forte agitação, formando uma emulsão (emulsão primária). A segunda etapa corresponde a dispersão da emulsão primária na fase externa, sob agitação menor, formando uma dispersão (emulsão múltipla) (BAYER, 2005).

O sistema MLE envolve três etapas principais: emulsificação (emulsification), extração (extraction) e desemulsificação (demulsification) (Figura 1). A emulsificação consiste em formar, sob intensa agitação, a emulsão primária, que é formada pela fase dispersa (ou interna), sob a forma de gotículas, e uma fase contínua (fase membrana). Pelo fato de uma emulsão ter alta tensão interfacial, ela é termodinamicamente instável. Portanto, há uma tendência de união entre as fases

para minimizar a área interfacial, o que desfaz a emulsão. Por isso, é necessário utilizar um emulsificador ou surfactante para reduzir a tensão interfacial entre os líquidos (BAYER, 2005). A emulsão pode ser produzida usando um mixer, homogenizador, sonda ultrassônica ou agitador (KUSUMASTUTI *et al.*, 2020).

Figura 1 - Processo usando membrana líquida emulsionada



Fonte: Kusumastuti *et al.* (2020)

A escolha do surfactante é muito importante para a estabilidade das emulsões. Os surfactantes são geralmente compostos orgânicos que são anfipáticos, ou seja, contêm tanto grupos hidrofóbicos quanto grupos hidrofílicos. Assim, são solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos (CHAKRABORTY *et al.*, 2010 apud AHMAD *et al.*, 2011). Um surfactante é adequado para o processo MLE se possibilitar uma pequena taxa de quebra dos glóbulos, aumentar a seletividade do soluto a ser separado, estabilizar o sistema sem inviabilizar a desmemulsificação, ser quimicamente estável e apresentar custo viável e fácil síntese (BAYER, 2005).

A separação ou permeação é a etapa onde a solução contendo o(s) soluto(s) é misturada à emulsão primária, formando glóbulos que formam uma emulsão múltipla. É aqui que ocorre o transporte do soluto da fase externa para a interna, ou seja, onde, de fato, ocorre a separação. Nessa fase, a agitação deve ser moderada para evitar a quebra dos glóbulos (BAYER, 2005; KUSUMASTUTI *et al.*, 2020).

A sedimentação é a etapa onde a emulsão carregada é separada da fase externa empobrecida no soluto. Essa separação depende da diferença de densidade, da viscosidade da fase membrana, do tempo de residência e da área disponível para sedimentação. Já a desemulsificação é onde a emulsão primária é quebrada e os solutos envolvidos são liberados, os quais podem ser recuperados para outros usos. A desemulsificação pode ser realizada através de diferentes métodos, como desemulsificação química, gravidade ou centrifugação, ajuste do pH, filtração, aquecimento, desemulsificação eletrostática ou técnica de membrana (BAYER, 2005; KUSUMASTUTI *et al.*, 2020).

3.4 Extração de metais pesados por membrana líquida emulsionada

Desde o desenvolvimento da técnica de extração de solutos por MLE, em 1968, ela tem sido aplicada em diversas áreas, como na engenharia médica, tratamento de efluentes e hidrometalurgia. Isto porque, é eficiente na extração de contaminantes bastante diluídos e é capaz de concentrar os contaminantes de forma individual ou coletiva a fim de removê-los da solução (COLINART *et al.*, 1984; AHMAD *et al.*, 2011; ABBASSIAN; KARGARI, 2016).

Além das vantagens acima, o processo de MLE apresenta ainda várias outras. As principais se referem a: I) uma área interfacial alta para transferência de massa devido às pequenas gotas na fase aquosa; II) alta taxa de difusão de íons metálicos pela membrana; III) performance simultânea da extração e remoção no mesmo sistema e IV) capacidade de tratar uma grande variedade de elementos e compostos a nível industrial, rapidamente e com um grau de eficiência elevado. O fato da extração e remoção acontecer no mesmo estágio leva a uma purificação e concentração simultâneas do soluto, reduzindo o tempo do processo e impedindo que ocorra limitação no equilíbrio do sistema, o que também é um ponto positivo (MOHAMED; IBRAHIM, 2012). Além disso, outra vantagem é a exigência de apenas pequenas quantidades de solventes orgânicos (HACHEMAOUI *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2010; AHMAD *et al.*, 2011). Soma-se a esses fatores o fato do processo de MLE ser muito mais barato, por ser menos exigente em termos de equipamentos e reagentes, o que torna o processo até 40% mais barato que a extração por solvente (FRANKENFELD *et al.*, 1981).

A utilização das membranas líquidas emulsionadas tem se mostrado um método satisfatório, pois elas apresentam boa capacidade para tratamento de águas

residuais, principalmente na extração de metais pesados devido à alta seletividade para esses contaminantes, tendo como possibilidade a posterior reutilização da membrana (NOAH *et al.*, 2018). Outra vantagem das membranas é que é uma técnica limpa com a ausência de lodo (SENGUPTA *et al.*, 2009).

Em 1988, Draxler e colaboradores já afirmavam que as membranas líquidas emulsionadas atendem os dois pré-requisitos para o tratamento de efluentes: que os íons metálicos possam ser separados abaixo dos limites estipulados pelas agências de proteção ambiental e que a solubilidade dos compostos orgânicos da fase membrana também seja abaixo de um valor crítico. Mesmo assim, os autores comentam que a aplicação dessa técnica ainda era muito incipiente, mas que tinha um futuro muito promissor.

Diversos estudos foram realizados avaliando a eficiência das MLE's para remoção de metais pesados, como cobre (KUSUMASTUTI *et al.*, 2020; VALENZUELA *et al.*, 2009; CHIHA *et al.*, 2010), níquel (HACHEMAOUI *et al.*, 2010; SINGH *et al.*, 2011), mistura de zinco com cobre (SENGUPTA *et al.*, 2009), cromo (HASAN *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2010; GOYAL *et al.*, 2011; ANARAKDIM *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2021), cobalto (GASSER *et al.*, 2008; HACHEMAOUI *et al.*, 2010), tungstênio (LENDE; KULKARNI, 2015), urânio (KULKARNI *et al.*, 2018), bem como a remoção de cádmio (AHMAD *et al.*, 2012; AHMAD *et al.*, 2017).

Na extração de metais pesados, as MLE geralmente são compostas por um surfactante, um extratante (carrier/transportador), fase interna (solução *stripping*) e a fase membrana (diluyente). Aqui, o mecanismo de transferência de massa ocorre devido à reação química na fase membrana, que é o transportador que pode ser incorporado no solvente orgânico na fase membrana e facilitar o transporte. A molécula transportadora pode seletivamente e reversivelmente reagir com o soluto. Uma reação reversível providencia um meio de reforçar o fluxo de soluto e melhorar a seletividade ao mesmo tempo (AHMAD *et al.*, 2011).

3.5 Modelos de transferência de massa

Levando em consideração os princípios da Segunda Lei da Termodinâmica, em um sistema que contenha dois ou mais componentes, o fluxo de matéria tende a ocorrer da espécie química com maior concentração para a menos concentrada, de forma a minimizar o gradiente de concentração do sistema (CREMASCO, 2015).

A transferência de massa pode ocorrer em nível molecular (difusão) e também, em nível macroscópico (convecção). Na difusão mássica, há a movimentação de forma aleatória das moléculas, sendo que, a força motriz atuante nesse sistema é a diferença de concentração do sistema e, a resistência oferecida pelo meio ao transporte do soluto está relacionada com a interação soluto-meio. Na convecção mássica, a força motriz do sistema também é relativa ao gradiente de concentração entre as moléculas, porém, neste caso, a resistência ao transporte está atrelada à interação soluto-meio com influência de uma força externa (características dinâmicas/geometria do meio) (CREMASCO, 2015).

A transferência de massa de sistemas através das MLE's é diretamente ligada com a estabilidade da emulsão, de modo que, quando a tensão interfacial entre as fases diminui, a concentração de surfactante aumenta até um valor limite favorecendo a formação de gotas mais finas produzindo uma emulsão mais estável. No entanto, simultaneamente ao aumento da concentração de surfactante, o efeito de inchaço da emulsão também sofre um aumento e em concentrações mais altas, o surfactante tende a formar agrupamentos e diminuir a estabilidade da emulsão. Essa condição aumenta a resistência na interface, desfavorecendo a cinética de extração e conseqüentemente, diminui o coeficiente de difusão e de transferência de massa (AHMAD *et al.*, 2011).

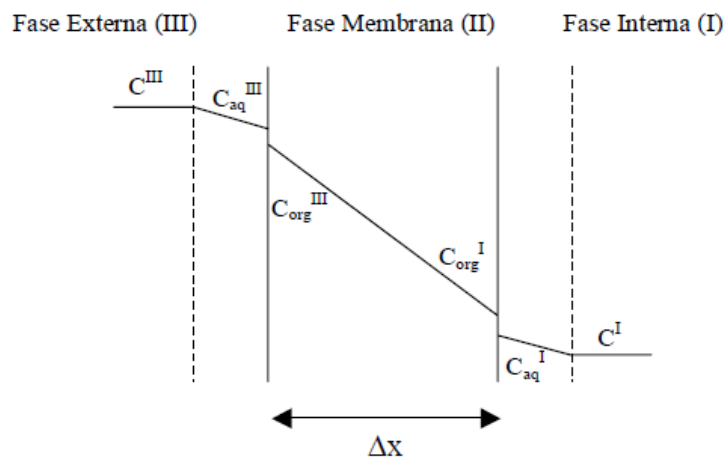
De maneira geral, a extração de um determinado componente através de uma membrana líquida ocorre devido ao transporte de matéria entre as fases interna e externa por meio da fase membrana. De acordo com Salum (1998), esse processo pode ser classificado em 5 etapas:

1. Difusão na camada limite da fase externa
2. Solubilização do soluto na fase membrana
3. Difusão através da membrana
4. Dessorção da membrana
5. Difusão na camada limite da fase interna

Na primeira etapa representada na Figura 2, o soluto é difundido no filme de fase externa (C^{III}), apresentando um perfil ligeiramente inclinado devido à baixa variação no gradiente de concentração. Já na etapa posterior, ocorre a solubilização do soluto entre as fases membrana (C_{org}^{III}) e externa (C_{aq}^{III}), ocasionando uma ruptura no perfil de concentração. Na terceira etapa, nota-se uma grande variação na concentração do sistema influenciada principalmente devido a permeação do soluto

por meio da membrana. Nesta fase, o perfil de concentração é caracterizado por uma inclinação mais intensa quando comparada as outras etapas – fato que está atrelado à uma maior resistência ao transporte de massa (BAYER, 2005). As etapas quatro e cinco são caracterizadas, respectivamente pela solubilização do soluto na interface das fases membrana (C_{org}^I) e interna (C_{aq}^I), representada pela leve inclinação no perfil de concentração e, por fim, a difusão do soluto na fase interna (C^I).

Figura 2 - Perfil de concentração através de uma membrana líquida plana



Fonte: Konzen (2000)

Ainda de acordo com Bayer (2005), considerando que o sistema atua em regime estacionário e que o fluxo de transporte do soluto é limitado pela difusão, considera-se que a transferência de massa é regida pelos princípios da primeira Lei de Fick. Essas considerações permitem uma melhor aproximação dos processos reais pois não há o desenvolvimento de fluxo convectivo no sistema.

4 METODOLOGIA

Apesar de alguns modelos matemáticos terem sido estabelecidos para os processos de MLE, as melhorias ainda são necessárias para avaliar o desempenho da transferência de massa com maior precisão. Dessa forma, o presente trabalho buscou avaliar, por meio de uma revisão bibliográfica da literatura, a performance e a transferência de massa no processo de extração de metais pesados utilizando as MLE's.

Para elaboração da revisão, foi aplicado o método *ProKnow-C (Knowledge Development Process – Constructivist)* (ENSSLIN *et al.*, 2010), o qual foi desenvolvido pelo Laboratório de Metodologias Multicritério em Apoio à Decisão (MCDA) da Universidade Federal de Santa Catarina. A metodologia adotada neste trabalho foi definida devido à sua fácil compreensão e organização das ideias para elaboração da pesquisa (TASCA *et al.*, 2010; AFONSO *et al.*, 2012) e se baseia em 4 etapas:

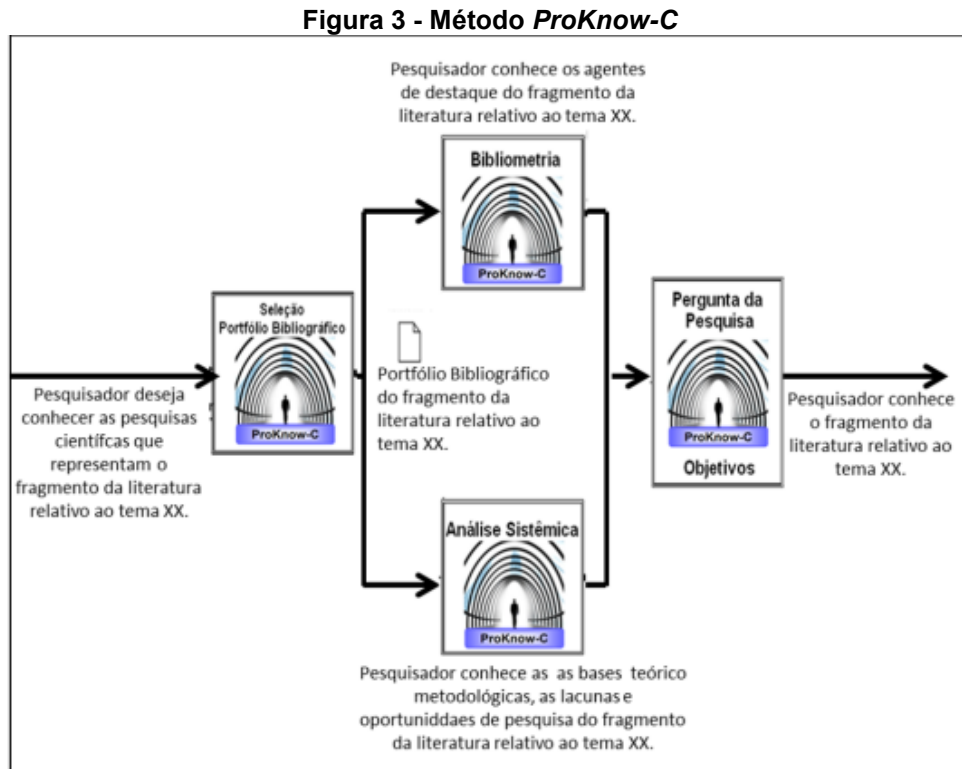
- 1) Seleção do portfólio bibliográfico;
- 2) Análise bibliométrica do portfólio bibliográfico;
- 3) Análise sistemática do portfólio bibliográfico;
- 4) Formulação dos resultados da pesquisa.

Inicialmente foi realizado uma busca e seleção de trabalhos científicos da literatura para construção de um portfólio bibliográfico, a fim de reunir fontes que relacionam a transferência de massa da extração de metais pesados por meio das MLE's. Para a seleção do conjunto de trabalhos, foram definidos critérios de pesquisa: restrição temporal (publicações a partir de 2008), base de dados (Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES) e palavras-chave para realização da pesquisa (*Emulsion Liquid Membrane, Heavy Metal Extraction, Mass Transfer Models*).

Para o segundo momento da pesquisa, a partir dos trabalhos selecionados previamente, identificaram-se as características do conjunto de dados (teses, artigos ou dissertações) com foco nas fontes que melhor se relacionavam com o tema da pesquisa.

Na terceira etapa, efetuou-se, a partir de uma análise crítica, a categorização dos trabalhos – trabalhos referentes aos fatores que influenciam na extração de metais pesados e trabalhos a respeito dos modelos de transferência de massa – a fim de identificar quais as lacunas e carência de conhecimentos nesse assunto.

A etapa final para a realização deste trabalho consistiu em pôr em prática o objetivo inicial, ou seja, analisar criticamente e discutir as informações a respeito dos modelos de transferência de massa e a performance dos processos de extração de metais pesados. A Figura 3 abaixo exemplifica o método adotado neste trabalho.



Fonte: Valmorbida *et al.* (2016)

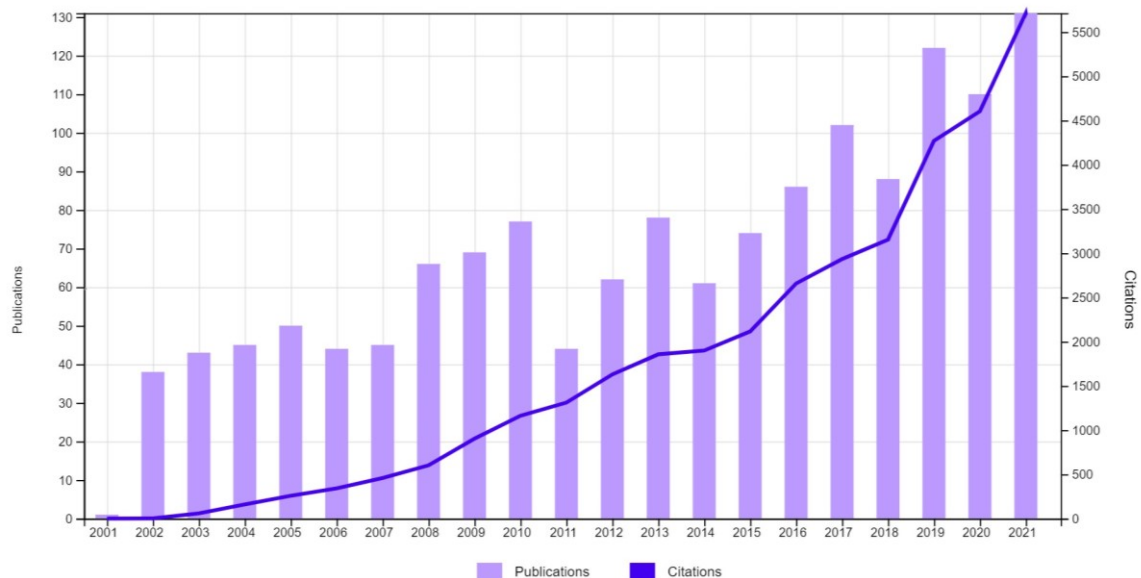
Além disso, foi elaborado um mapa da literatura para sintetizar os caminhos traçados no estudo a respeito da performance e modelos de transferência de massa da extração de metais pesados através das MLE's.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A busca constante pelo desenvolvimento de novos estudos tem crescido em um ritmo acelerado nas últimas décadas. A demanda por novas informações a respeito dos parâmetros que afetam a extração de substâncias por meio das MLE's, bem como a transferência de massa durante esse processo, tem ganhado notoriedade à medida que a geração de efluentes líquidos aumenta.

A Figura 4 ilustra a quantidade de publicações e citações nas últimas 2 décadas. O máximo de citações observadas no período de 2001 a 2021, com as palavras-chave “*emulsion liquid membrane*”, no *Web of Science*, foi de 5706, no ano de 2021. Na sequência, o ano de 2019, com 4269 citações. As primeiras publicações com essas palavras-chave foram registradas em 1978 (um total de 2), em 1979 (1) e 1980 (1). Citações com essas palavras-chave só começaram a existir a partir de 1980 (1). Esses dados revelam que a tecnologia de tratamento com as membranas ganhou enorme interesse no tratamento de águas residuais ao longo dos últimos anos.

Figura 4 - Número de publicações e citações nos últimos 20 anos no *Web of Science* usando as palavras-chave “*emulsion liquid membrane*”

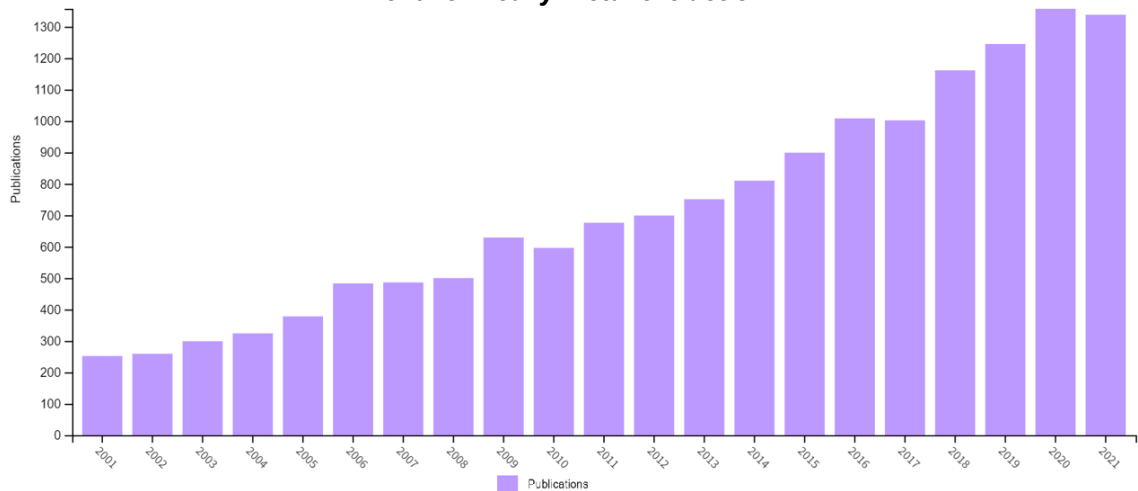


Fonte: *Web of Science* (2022)

Nota: Pesquisa de 01 de janeiro de 2001 a 31 de dezembro de 2021.

Considerando as palavras-chave “*heavy metal extraction*”, há um total de 16.635 publicações registradas no *Web of Science*, entre os anos 1959 e 2021. O maior número de publicações foi registrado em 2020, com um total de 1.357 (Figura 5). O maior número de citações foi observado em 2021: um total de 49.931 (Figura 6).

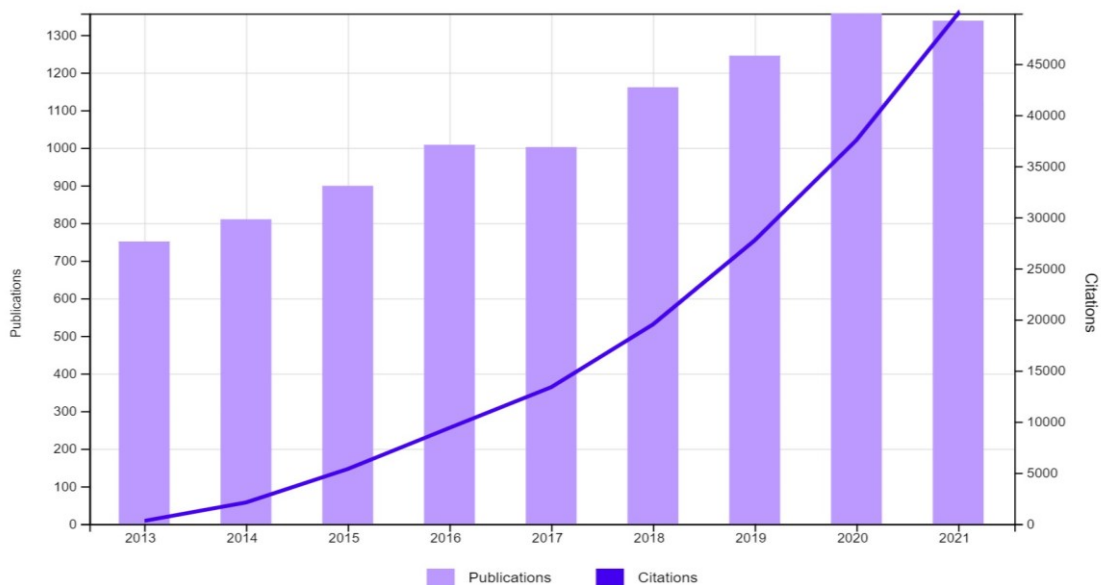
Figura 5 - Número de publicações nos últimos 20 anos no *Web of Science* usando as palavras-chave “*heavy metal extraction*”



Fonte: *Web of Science* (2022)

Nota: Pesquisa de 01 de janeiro de 2001 a 31 de dezembro de 2021.

Figura 6 - Número de citações e publicações nos últimos 9 anos no *Web of Science* usando as palavras-chave “*heavy metal extraction*”



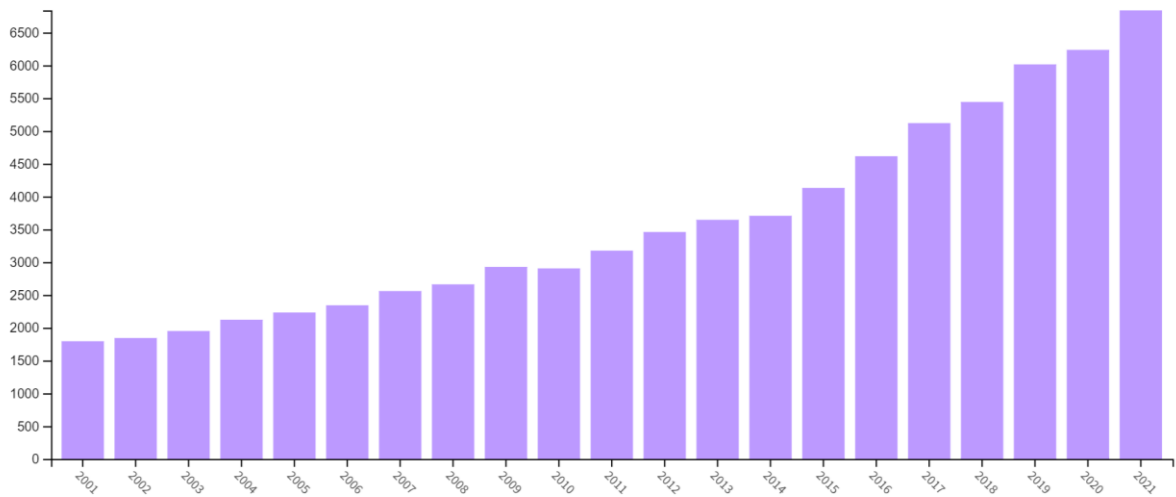
Fonte: *Web of Science* (2022)

Nota 1: Em 2011 e 2012, houve um total de 676 e 699 publicações, respectivamente, mas o sistema de geração de gráficos do *Web of Science* só aceita um número de citações de até 10.000 no período selecionado, por isso os resultados de citações são mostrados a partir de 2013.

Nota 2: Pesquisa de 01 de janeiro de 2001 a 31 de dezembro de 2021.

Já para as palavras-chave “*mass transfer models*”, há um total de 91.327 publicações registradas no *Web of Science*, entre os anos 1958 e 2022. O maior número de publicações foi registrado em 2021, com um total de 6.837 (Figura 7). As citações também aumentaram exponencialmente nos últimos anos, com um total de 8.861 em 2021. Como somente em 2020 e 2021 as citações somam 17.212, ultrapassando o valor limite para elaborar um gráfico no sistema, 10.000, não foi possível gerar um gráfico de citações para essas palavras-chave.

Figura 7 - Número de publicações nos últimos 10 anos no *Web of Science* usando as palavras-chave “*mass transfer models*”



Fonte: *Web of Science* (2022)

Nota: Pesquisa de 01 de janeiro de 2001 a 31 de dezembro de 2021.

Analisando as Figuras 4 a 7, é possível perceber o interesse contínuo por informações acerca desses temas. De maneira geral, as fontes de contaminação por metais pesados são diversas e isso se deve à rápida industrialização dos centros urbanos e a alta demanda para atender o mercado. Dessa forma, a busca por alternativas para tratar essas fontes contaminantes tem despertado grande interesse em reduzir a concentração de substâncias tóxicas aos seres humanos e ao meio ambiente.

Como forma de compreender a área de pesquisa, inicialmente foram descritos os parâmetros que afetam a extração de metais pesados por meio das membranas líquidas emulsionadas e, na segunda parte dessa pesquisa, estão descritos os modelos de transferência de massa para esse processo.

5.1 Análise e discussão dos fatores que afetam a extração de metais pesados por meio das membranas líquidas emulsionadas

Nos últimos anos, é possível observar um aumento no número de citações a respeito desse tema na plataforma *Web of Science*. Nota-se avaliando o portfólio bibliográfico que a concentração de surfactante está entre os parâmetros mais influentes que afetam a eficiência do MLE, em termos de extração e estabilidade.

No Quadro 2, encontram-se dados, como título, autor, ano de publicação e a base de dados relativos aos trabalhos selecionados.

Quadro 2 - Trabalhos selecionados para discussão

Título	Autor	Ano	Fonte
<i>Extracción de zinc y cobre mediante membranas líquidas emulsionadas en diferentes condiciones fisicoquímicas de la fase externa</i>	Ontiveros et al.	2008	<i>Revista Ciencia e Ingeniería</i>
<i>Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane</i>	Mortaheb et al.	2009	<i>Journal of Hazardous Materials</i>
<i>Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant</i>	Kumbasar	2009	<i>Hydrometallurgy</i>
<i>Liquid membrane emulsion process for recovering the copper content of a mine drainage</i>	Valenzuela et al.	2009	<i>Chemical Engineering Research and Design</i>
<i>Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane</i>	Zhao et al.	2010	<i>Journal of Hazardous Materials</i>
<i>Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of</i>	Chiha et al.	2010	<i>Ultrasonics Sonochemistry</i>

Título	Autor	Ano	Fonte
<i>copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process</i>			
<i>Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization</i>	Ahmad et al.	2011	<i>Chemical Engineering Journal</i>
<i>Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]+[NTf2] – as stabilizer and TOMAC as extractant</i>	Goyal et al.	2011	<i>Desalination</i>
<i>Emulsion liquid membrane for cadmium removal: studies on emulsion diameter and stability</i>	Ahmad et al.	2012	<i>Desalination</i>
<i>Selective recovery of tungsten from printed circuit board recycling unit wastewater by using emulsion liquid membrane process</i>	Lende e Kulkarni	2015	<i>Journal of Water Process Engineering</i>
<i>Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone</i>	Zaheri e Davarkhah	2017	<i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>
<i>Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview</i>	Hussein et al.	2019	<i>Environmental Science and Pollution Research</i>
<i>Experimental and modeling studies on Cd (II) ions extraction by emulsion liquid</i>	Benderrag et al.	2019	<i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>

Título	Autor	Ano	Fonte
<i>membrane using Triton X-100 as biodegradable surfactant</i>			
<i>Green extraction based on emulsion liquid membranes: Removal of Cr (III) from synthetic effluents</i>	Souza et al.	2021	<i>Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management</i>
<i>Application of Emulsion Liquid Membrane Using Green Surfactant for Removing Phenol from Aqueous Solution: Extraction, Stability and Breakage Studies.</i>	Mohammed e Al-Khateeb	2022	<i>Journal of Ecological Engineering</i>

Fonte: Autoria própria (2022)

O primeiro ponto a ser discutido é referente às propriedades que afetam a extração de substâncias por meio das membranas líquidas emulsionadas.

As propriedades do surfactante, extratante, fase interna e fase membrana, assim como a velocidade de agitação e o tempo de contato tem um efeito significativo no inchaço da emulsão e no vazamento da membrana e, conseqüentemente, na eficiência de extração (AHMAD *et al.*, 2011).

A eficiência da extração das membranas líquidas emulsionadas está diretamente ligada à estabilidade da emulsão e na recuperação da fase interna concentrada. Os principais fatores que afetam a estabilidade da emulsão são a formulação da membrana, a técnica de preparação da emulsão e a condição na qual a emulsão tem contato com a fase externa. Para promover a estabilização dessas misturas, energia deve ser providenciada no sistema, e isso pode ser feito de diversas formas, como agitação mecânica e ondas de ultrassom. Outro desafio se refere ao cotransporte de água, que gera a concentração do efluente e a diluição da fase interna concentrada. De qualquer maneira, o transporte de água por osmose pode ser reduzido com uma seleção adequada de surfactantes e diluentes (CHIHA *et al.*, 2010).

A velocidade de agitação também afeta diretamente a estabilidade da membrana. Velocidades maiores levam à formação de glóbulos menores, o que aumenta a área interfacial entre a fase interna e a fase membrana e acelera a

transferência de massa para extração. Além disso, elevadas velocidades de agitação podem aumentar a porcentagem de quebra. Assim, a velocidade de agitação é um fator muito importante e deve ser selecionada com cuidado a fim de manter uma estabilidade adequada da membrana e minimizar o inchaço da emulsão (CHIHA *et al.*, 2010).

É possível obter altas taxas de remoção de metais pesados utilizando-se MLE. Zhao *et al.* (2010) atingiram uma taxa de remoção de cromo de 99,71-99,83%, em condições otimizadas. Em condições otimizadas também, Goyal *et al.* (2011) alcançaram taxas de remoção de cromo de 97%. Na remoção de cromo (III), Souza *et al.* (2021) obtiveram uma eficiência de 89,2% usando MLE formulada com dodecil sulfato de sódio, álcool isoamílico, querosene e solução de cloreto de potássio. De maneira similar, Hachemaoui *et al.* (2010) alcançaram porcentagens de extração de níquel e cobalto maiores que 97% dependendo do tempo de reação. Com 15 minutos de reação, Ahmad *et al.* (2017) atingiram uma taxa de remoção de cádmio de 98,9%. García *et al.* (2013) alcançaram uma eficiência de extração de cromo (III) de 94% nos primeiros 5 minutos de emulsão.

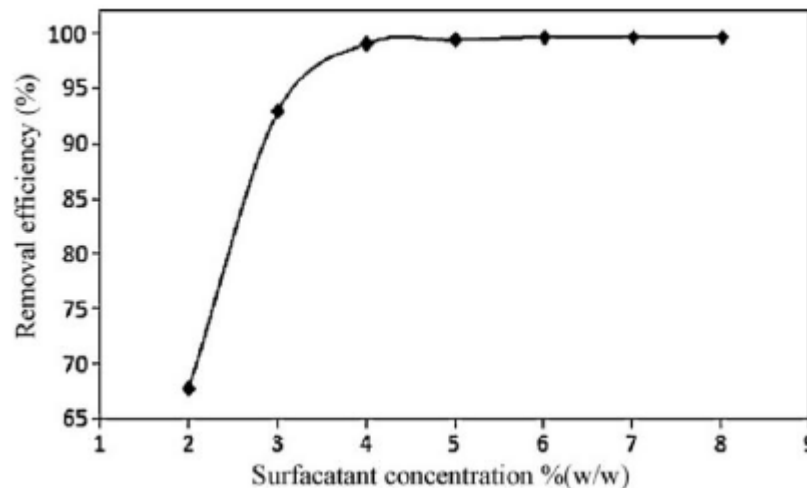
5.1.1 Efeito da concentração de surfactante

A escolha do surfactante no preparo da emulsão tem grande influência na estabilidade do sistema MLE (KUMBASAR, 2009; TANG *et al.*, 2010), podendo resultar em efeitos indesejáveis, como o inchaço da emulsão e a resistência na transferência de massa (GASSER *et al.*, 2008; HACHEMAOUI *et al.*, 2010; GOYAL *et al.*, 2011).

De maneira geral, quando há aumento da concentração de surfactante no sistema, a eficiência aumenta simultaneamente devido ao fato da membrana apresentar maior estabilidade na presença de moléculas extras de surfactante (ZHAO *et al.*, 2010; GOYAL *et al.*, 2011; BENDERRAG *et al.*, 2019). Os autores também avaliaram que em determinados limites de concentrações do surfactante, a extração apresenta taxa de remoção máxima, mantendo constante a eficiência do processo. Entretanto, quando em altas concentrações de surfactante, o sistema tende a reduzir a taxa de extração, causando um aumento na viscosidade da membrana e conseqüentemente, conferindo ao sistema uma maior resistência de transferência de massa na interface da membrana.

Na Figura 8 está representado o comportamento da eficiência de extração do cromo (III) por meio das membranas líquidas emulsionadas em função da concentração de polibutadieno líquido sulfonado (LYF). Tal pesquisa foi desenvolvida por Zhao *et al.* (2010) que utilizaram fosfato de tributila (TBP) em seu trabalho, por ser um dos extratantes organofosforados mais utilizados. Além disso, segundo os mesmos autores, o TBP tem se mostrado como um eficiente carregador para a separação e purificação de metais e ácidos orgânicos devido à sua excelente estabilidade química, alto ponto de ebulição e baixa solubilidade em água.

Figura 8 - Efeito da concentração de surfactante na eficiência de remoção de cromo (III)



Fonte: Zhao *et al.* (2010)

De maneira similar, Kumbasar (2008) verificou que o volume final da emulsão reduziu depois do processo de extração em baixas concentrações de surfactante. Isso indica que a quebra da emulsão ou a estabilidade da emulsão é fortemente dependente da concentração de surfactante. Em seu trabalho, o autor verificou que a estabilidade da emulsão melhorou com o aumento da concentração de surfactante, principalmente na concentração de 2 a 4%. Ao aumentar para a faixa de 4% a 6%, a estabilidade aumentou, porém, a transferência de massa reduziu, já que quantidades excessivas de surfactante tendem a aumentar a resistência na interface, atribuído ao aumento da viscosidade na fase membrana.

Outro aspecto a ser levado em consideração é o efeito da concentração de surfactante no diâmetro da gota de emulsão. Segundo Ahmad *et al.* (2011), tanto a emulsificação quanto a composição da membrana influenciam a estabilidade da membrana, o que está diretamente relacionado ao diâmetro da gota da emulsão.

Gotas com diâmetro pequeno tendem a ter uma extração mais rápida e com quebra de resistência maior. Entretanto, se a gota for muito pequena, é muito difícil quebrar a emulsão por meios mecânicos. Se o tamanho da gota for muito grande, por outro lado, a emulsão se torna instável e com baixa eficiência na extração das substâncias (AHMAD *et al.*, 2011).

De acordo com os autores, o diâmetro das gotas de emulsão diminui à medida que a concentração de surfactante aumenta. Em baixas concentrações de surfactante, não há o total revestimento da interface da membrana, resultando na coalescência da emulsão e aumentando o tamanho da gota. Os autores avaliaram também que o tamanho das gotas é ainda mais reduzido acima da concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes, fato que pode ser justificado devido a formação de agregados na solução. Esses agregados promovem o transporte de água para a fase externa que causa a quebra da emulsão enquanto a fase interna, causa inchaço (AHMAD *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2012).

Ainda segundo os autores, o aumento constante na concentração de surfactante possibilita um maior diâmetro das gotículas da emulsão, decorrente da coalescência das gotículas devido ao excesso de surfactante ou micelas adsorvidas na superfície das gotículas da emulsão. No trabalho de Hachemaoui *et al.* (2010), foi observado que a adição de mais surfactante reduziu a tensão superficial e diminuiu o tamanho das gotas da emulsão, o que gera uma maior área para transferência de massa e, como resultado, uma extração mais eficiente do soluto. Altas concentrações de surfactante podem também causar o transporte de água da fase externa para a interna por osmose (ONTIVEROS *et al.*, 2008).

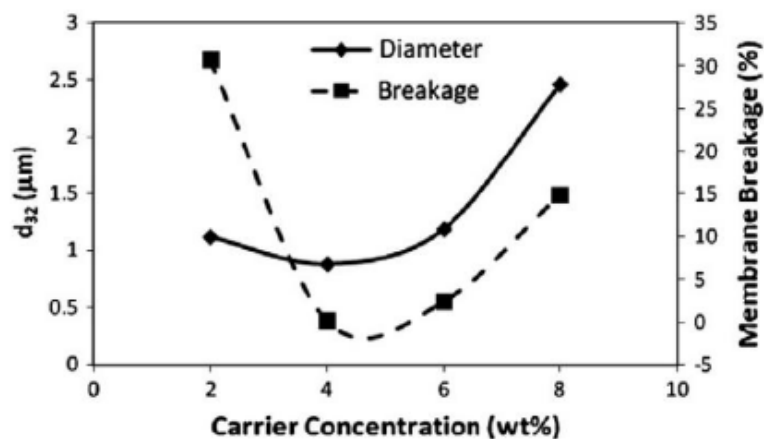
5.1.2 Efeito da concentração de extratante (transportador)

A substância extratante atua com o intuito de transportar a substância metálica através da membrana líquida. No entanto, sua presença na fase de membrana pode diminuir a estabilidade da emulsão. Esse fato é causado pela adsorção competitiva com o surfactante, pois eles têm comportamento oposto. As tensões interfaciais aumentam com o aumento da concentração de extratante na fase de membrana levando à formação de glóbulos de emulsão de tamanho maior na emulsão dispersa. Por outro lado, as tensões interfaciais diminuem aumentando a concentração de surfactante até um valor específico (AHMAD *et al.*, 2011). Além disso, os autores destacaram que a principal característica na escolha da solução

extratante é que ela e o complexo formado devem ser solúveis na fase de membrana, mas não solúvel na fase interna e fase de alimentação.

É possível avaliar também a influência da concentração de extratores no diâmetro da emulsão. Ahmad *et al.* (2012) afirmaram que com o aumento da concentração da solução transportadora de 2% para 4% em massa, o diâmetro (d_{32}) diminui, como pode ser observado na Figura 9. O aumento da concentração de extrator não favorece o processo de emulsificação, visto pelo aumento de d_{32} à medida que a concentração de carreador foi aumentada. Os fenômenos de transporte de água ocorreram na maior concentração de carreador levando a um efeito de inchamento mais sério.

Figura 9 - Efeito da concentração do transportador no diâmetro da emulsão e na ruptura da membrana



Fonte: Ahmad *et al.* (2012)

A incorporação do transportador na fase membrana aumenta a quebra da membrana, resultando na rápida transferência da fase interna para a fase externa. O alto teor de carreador na membrana não é benéfico devido ao aumento da viscosidade, o que leva a glóbulos maiores.

Avaliando a quebra da membrana, os autores alegam que para concentrações do transportador variando de 2% em massa a 4% em massa, a quebra da membrana diminui com o aumento da concentração do transportador, em função das propriedades interfaciais do transportador. A estabilidade da emulsão diminui além dessa concentração, resultando na quebra da membrana.

De acordo com Lende e Kulkarni (2015), uma maior concentração de extratante na interface entre a membrana e a fase de alimentação (externa) promove

o transporte de metais no processo MLE. Vários autores apresentam conclusões semelhantes no que diz respeito à eficiência do processo de remoção. Segundo eles, o aumento da concentração de extratante gera um aumento na eficiência de remoção de substâncias metálicas (MORTAHEB *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2010; GOYAL *et al.*, 2011).

Entretanto, isso é observado até um certo ponto de concentração de extratante (GASSER *et al.*, 2008; KUMBASAR, 2009; VALENZUELA *et al.*, 2009; HACHEMAOUI *et al.*, 2010; TANG *et al.*, 2010; LENDE; KULKARNI, 2015). No trabalho de Kumbasar (2008), o aumento da concentração de extratante de 2% para 4% levou a um aumento também nas taxas de extração. Porém, a mesma eficiência com 4% e 6% de concentração foi observada aos 10 minutos de extração. O autor recomenda a concentração de 4% para remoção de cromo (VI) para o extratante trioctilamina (TOA). De maneira semelhante, Zaheri e Davarkhah (2017) observaram que o aumento da concentração do extratante de 0,005 a 0,01 mol/L aumentou a remoção de urânio; porém, em maiores concentrações, a remoção de urânio permaneceu constante. Todavia, a porcentagem de *stripping* diminuiu, provavelmente devido a uma maior viscosidade da membrana, o que diminui o coeficiente de difusão das substâncias removidas. Similarmente, Lende e Kulkarni (2015) verificaram que um aumento na concentração de extratante até certo ponto promoveu uma maior eficiência de extração, porém, em concentrações mais altas que esse limite, a extração do metal reduziu.

De fato, Valenzuela *et al.* (2009) já tinham observado esse efeito em seu trabalho, pois afirmam que a concentração do extratante na fase membrana não deve ser aumentada indiscriminadamente porque há um aumento na viscosidade dessa fase, levando a uma difusão do complexo de metal na membrana líquida. O aumento da viscosidade da emulsão, que leva a glóbulos maiores na fase membrana, também foi mencionado por Gasser *et al.* (2008), Hachemaoui *et al.* (2010) e Lende e Kulkarni (2015). Com uma viscosidade maior, a transferência de massa é limitada e, conseqüentemente, a extração do soluto é afetada (ONTIVEROS *et al.*, 2008; LENDE; KULKARNI, 2015).

De acordo com o Apêndice A, pode-se observar que a maioria dos trabalhos usam Span 80 como surfactante e querosene como diluente, assim como observado por Ahmad *et al.* (2011), em seu trabalho de revisão bibliográfica. Enquanto isso, o tipo de extratante e componente da fase interna depende do tipo de metal a ser

extraído. Os mesmos autores afirmam que, na extração de cobre, as pesquisas preferem LIX (mistura de 2-hidroxi-5-nonalacetofenona oxima com uma pequena quantidade de 5-dodecilsalicilaldoxima) como extratante e H_2SO_4 como fase interna. No caso de cádmio, tem-se preferência por TOA e TIOA (tri-isooctilamina) como extratantes e NaOH como fase interna.

5.2 Análise e discussão dos modelos de transferência de massa para extração de metais pesados

Neste segundo tópico, foram selecionados trabalhos envolvendo os mecanismos de transferência de massa nos processos de extração de metais pesados (Quadro 3). A partir da pesquisa feita, foi possível perceber uma certa dificuldade em encontrar referências a respeito das palavras-chaves utilizadas para discussão desse assunto, já que foram poucos os trabalhos com MLE para extração de metais pesados com foco na transferência de massa usando as palavras-chave selecionadas.

Quadro 3 - Trabalhos selecionados para discussão a respeito dos modelos de transferência de massa

Título	Autor	Ano	Fonte
<i>Extraction of metal ions mixture Cadmium, Iron, Zinc and Copper from aqueous solutions using Emulsion Liquid Membrane technique</i>	<i>Ammar et al.</i>	2012	<i>First National Conference for Engineering Sciences</i>
<i>Emulsion Liquid Membrane for Cadmium Removal: Experimental Results and Model Prediction</i>	<i>Ahmad et al.</i>	2013	<i>Jurnal Teknologi</i>
<i>Influences of Axial Mixing of Continuous Phase and Polydispersity of Emulsion Drops on Mass Transfer Performance in a Modified</i>	<i>Zeng et al.</i>	2016	<i>Industrial & Engineering Chemistry Research</i>

<i>Rotating Disc Contactor for an Emulsion Liquid Membrane System</i>			
<i>Extraction of Silver Ions from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membrane</i>	Laki e Kargari	2016	<i>Journal of Membrane Science & Research</i>

Fonte: Autoria própria (2022)

No processo de transporte de soluto por meio de uma membrana líquida emulsionada, existem dois mecanismos principais para transferência de massa: difusão facilitada tipo I e tipo II. Esse tipo de mecanismo é caracterizado pela presença de um agente extratante que atua como transportador na fase membrana, aumentando o grau de solubilidade do soluto por meio da formação de um complexo soluto-transportador. A substância transportadora tem como função aumentar a eficiência da transferência de massa do sistema.

Na primeira classificação, em casos em que o soluto apresenta baixa solubilidade com a fase membrana, a transferência de massa é regida por meio da diferença de concentração entre a fase interna e externa. A solubilidade do soluto é o parâmetro de controle que determina a taxa de transferência de massa por difusão. Uma vez que o soluto se difundiu na fase interna, ele reagirá com o agente de remoção e não poderá se difundir de volta para a fase externa devido à insolubilidade do complexo. Este mecanismo é encontrado em processos de extração de fenol usando o sistema MLE (AHMAD *et al.*, 2013).

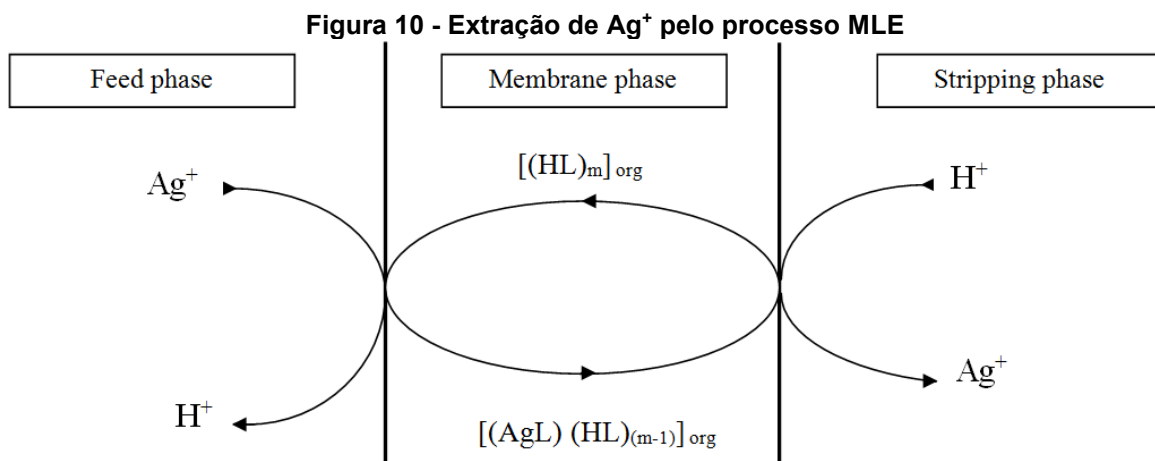
Por outro lado, para o transporte facilitado tipo II, devido ao soluto ser insolúvel na fase de membrana, um extrator é necessário para transportar o soluto da fase externa para a fase interna. Na fase externa, o soluto reagirá com o extrator – o qual é solúvel na fase de membrana. Após o complexo extrator-soluto atingir a fase interna, o soluto será liberado e reagirá com o extratante. O extrator então se difundirá de volta para a fase externa para formar um novo complexo extrator-soluto. Este mecanismo de transporte ocorre na extração de metais pesados (AHMAD *et al.*, 2013).

De modo geral, para o mecanismo de facilitação do tipo II, a taxa de transporte de metal por MLE consiste nas seguintes etapas (AMMAR *et al.*, 2012):

- 1) difusão de íons metálicos dentro da solução de alimentação em direção à interface externa da gota de emulsão;
- 2) ocorrência da reação interfacial entre os íons metálicos e as espécies ativas da substância extratante na interface externa;
- 3) difusão do complexo metal-extrator no glóbulo da emulsão em direção à interface interna das gotículas de água;
- 4) reação de separação (extração) entre o complexo metálico e o agente de separação.

Laki e Kargari (2016), em seu estudo para extração de íons prata de soluções aquosas, avaliaram o transporte facilitado por um agente transportador através da membrana líquida (Figura 10). De acordo com os autores, o extratante (HL) reage com o íon metálico (Ag^+) na interface da solução de alimentação e fase membrana, formando um complexo metal-extratante $[(\text{AgL})(\text{HL})]$ e liberando íons $[\text{H}^+]$ durante a formação deste complexo metálico.

Após a formação do complexo, o mesmo se difunde para a interface entre a fase membrana e a fase interna (*stripping*), onde há a remoção dos íons não dissociados para a fase interna. Essa reação também possibilita que o transportador se difunda novamente através da fase membrana, voltando à interface da fase alimentação a fim de completar o ciclo de transporte facilitado.



Fonte: Laki e Kargari (2016)

Ahmad *et al.* (2013) propuseram um modelo para transporte facilitado de cádmio tipo II baseado no modelo de glóbulo esférico oco imobilizado. Para o desenvolvimento deste modelo, os autores levaram em consideração a resistência à

transferência de massa na fase externa, reação de *stripping* e difusão do complexo. Além disso, algumas suposições foram feitas: concentração de cádmio é uniforme, glóbulo da emulsão é monodisperso e esférico, gotículas internas são imóveis e distribuídas de forma heterogênea e também, a transferência de massa na fase de membrana ocorre por difusão, sendo a difusividade efetiva na fase de membrana constante.

Partindo dessas considerações, os autores desenvolveram balanços de massa para o cádmio tanto na fase externa, quanto na interna além de balanços de massa do transportador bem como do complexo cádmio-extrator a fim de avaliar a interferência do coeficiente de transferência de massa em diferentes condições experimentais. A difusividade efetiva do cádmio nas fases membrana e interna foi então determinada por meio da equação Wilke-Change (Equação 1), enquanto que para o complexo, a difusividade efetiva foi dada por meio da equação de Jefferson-Witzell-Sibbelt (Equação 2).

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \frac{TM^{1/2}}{\eta V^{0,6}} \quad (1)$$

Em que T é a temperatura da solução (K), M é massa molar do solvente (g/mol), η é a viscosidade da solução (cP) e V é o volume molar do soluto.

$$D = D_m \left[1 - \frac{\pi}{4(1+2p)^2} \right] + \frac{\pi}{4(1+2p)} \left[\frac{D_m D_A}{D_m + 2p D_A} \right] \quad (2)$$

Em que D_m é a difusividade na fase membrana (cm^2/s), D_A está relacionado com as difusividades nas fases membrana e interna e,

$$p = 0,403 \phi_I^{-1/3} - 0,5 \quad (3)$$

Sendo que ϕ_I é a fração de volume da fase interna na gota de emulsão.

Como resultado desse estudo, Ahmad e seus colaboradores (2013) verificaram que o coeficiente de transferência de massa favoreceu a taxa de extração quando a velocidade de agitação no processo foi aumentada. O mesmo aconteceu no parâmetro discutido sobre a razão de volume da emulsão para a fase de alimentação, o qual influenciou a taxa de extração devido a área interfacial e aumento no tamanho do glóbulo de emulsão.

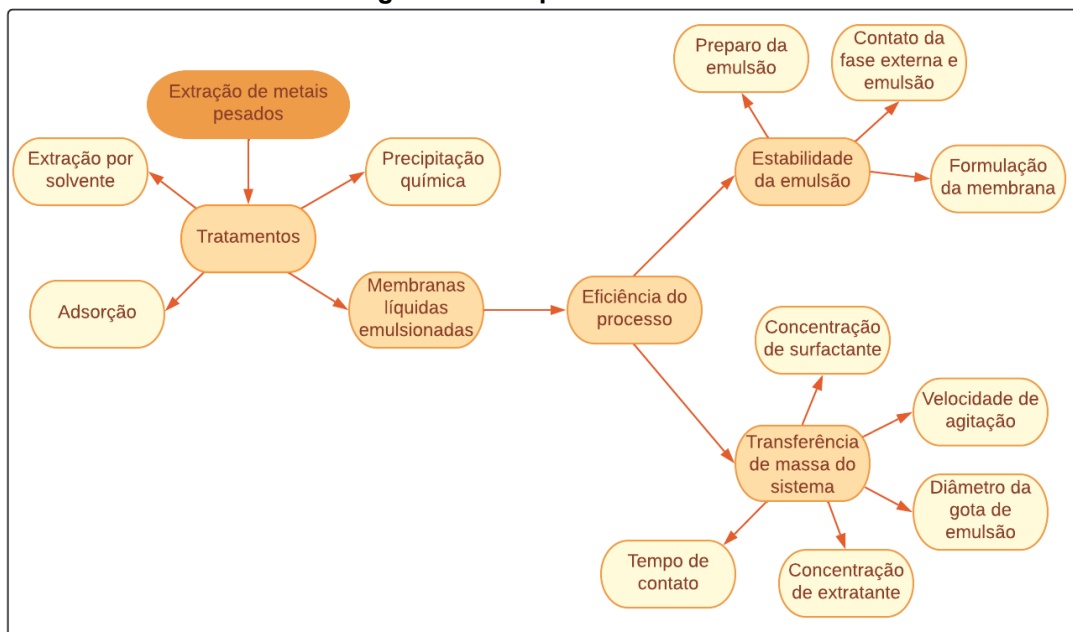
Estudos mais antigos ainda citam o mecanismo de difusão simples para a transferência de massa por meio das membranas líquidas emulsionadas. Os primeiros estudos de modelagem utilizando esse mecanismo levaram em consideração a representação esférica da casca do glóbulo de emulsão, a qual caracteriza o glóbulo de emulsão como uma casca dupla em torno de uma única gota da fase interna. No entanto, a aplicação dessa técnica apresenta desvantagens, pois conforme há variação de parâmetros experimentais, o mecanismo não representa de forma adequada as taxas de extração do processo.

5.3 Mapa da literatura

A partir da análise do portfólio bibliográfico, foi possível elaborar um mapa da literatura que sintetiza as variáveis trabalhadas nos artigos pesquisados (Figura 11).

Os estudos buscam reunir conhecimentos sobre os diferentes tipos de tratamentos de efluentes contaminados por metais pesados, com ênfase nos princípios da técnica de membranas líquidas emulsionadas. Além disso, são discutidos parâmetros de processo que afetam a estabilidade da emulsão, bem como os modelos de transferência de massa e as variáveis que influenciam o transporte de massa.

Figura 11 – Mapa da literatura



Fonte: Autoria própria (2022)

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No que se refere à metodologia utilizada, o uso das palavras-chave “*Emulsion Liquid Membrane*” e “*Heavy Metal Extraction*” se mostrou muito eficiente, pois foram encontrados diversos trabalhos com esse tema. Entretanto, ao buscar pelas palavras-chave “*mass transfer models*”, uma gama de trabalhos foi encontrada, mas não necessariamente vinculados à extração de metais pesados por membranas líquidas emulsionadas. Assim, sugere-se, para um próximo trabalho, seja de caráter prático ou de revisão, que a busca por literatura combine, de alguma forma, essas palavras-chave (por exemplo, “*emulsion liquid membrane mass transfer models*” ou “*heavy metal extraction mass transfer*”).

Outra recomendação, a nível prático, seria testar diferentes concentrações de surfactante e extratante, diferentes métodos de agitação, faixas de pH da fase externa, entre outros parâmetros, a fim de identificar as condições ótimas para a extração de determinado tipo de metal.

7 CONCLUSÃO

Foi possível observar que, desde o desenvolvimento da técnica de membranas líquidas emulsionadas, em 1968, houve um grande avanço na aplicação dessa técnica em diferentes áreas, sobretudo na extração de metais pesados.

Mesmo com todas as vantagens, aplicações e taxa de eficiência de extração de metais pesados do processo de membrana líquida emulsionada, a aplicação dessa técnica a nível industrial ainda é muito restrita. A industrialização lenta dessa metodologia se deve aos problemas de estabilidade (por exemplo, a tendência de a emulsão permanecer dispersa) combinados com a emulsão e sua tendência de inchar. Além da estabilidade, o tempo de vida das membranas também é um fator limitante, pois ambos são muito baixos para garantir um bom uso industrial. Entretanto, essa também é uma lacuna de pesquisa, já que são escassos os trabalhos desenvolvidos a nível industrial. Vale ressaltar que a maioria dos estudos selecionados neste trabalho, são provenientes de efluente sintético, assim, os resultados positivos de extração de metal obtidos nas pesquisas aqui citadas podem servir como subsídio para que indústrias testem essa tecnologia no tratamento de seus efluentes reais contaminados com metais pesados.

Em relação à performance e os modelos de transferência de massa, é possível concluir que determinadas condições experimentais podem ter impacto na extração de metais pesados por meio as MLE. A escolha do agente extrator, surfactante, diluentes e o método de preparação são fundamentais para resolver o problema de estabilidade das membranas e, conseqüentemente, para o sucesso da extração de metais pesados usando MLE. Além disso, foi observado que existe uma faixa de concentração de extratante e surfactante que promove a maior taxa de extração de metais pesados. Entretanto, essa faixa de concentração varia com a composição da emulsão (exemplo, metal pesado a ser removido, escolha do surfactante e extratante, etc).

Há, também, poucos estudos com alguns metais extremamente contaminantes, como mercúrio, chumbo, arsênio e cádmio. Na extração de cádmio, se destacam os trabalhos de Mortaheb *et al.* (2009), Ahmad *et al.* (2012) e Ahmad *et al.* (2017). Porém, nenhum trabalho foi encontrado com os demais metais. Assim, sugere-se que mais pesquisas envolvendo esses metais sejam desenvolvidas.

REFERÊNCIAS

- ABBASSIAN, K.; KARGARI, A. Modification of membrane formulation for stabilization of emulsion liquid membrane for extraction of phenol from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 3926-3933, 2016.
- AFONSO, M. H. F. *et al.* Como construir conhecimento sobre o tema de pesquisa? Aplicação do processo ProKnow-C na busca de literatura sobre avaliação do desenvolvimento sustentável. **RGSA: Revista de Gestão Social e Ambiental**, v.5, p. 47-62, 2012.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, 2002.
- AHMAD, A.L.; KUSUMASTUTI, A.; DEREK, C. J. C.; OOI, B. S. Emulsion liquid membrane for cadmium removal: studies on emulsion diameter and stability. **Desalination**, v. 287, p. 30-34, 2012.
- AHMAD, A.L.; KUSUMASTUTI, A.; DEREK, C. J. C.; OOI, B. S. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: an overview on emulsion stabilization and destabilization. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 870-882, 2011.
- AHMAD, A. L.; KUSUMASTUTI, A.; BUDDIN, M. M. H. S.; DEREK, D. C. J.; OOI, B. S. Emulsion Liquid Membrane for Cadmium Removal: Experimental Results and Model Prediction. **Jurnal Teknologi**, v. 65, n. 4, p. 17-24, 2013.
- AHMAD, A. L.; SHAH BUDDIN, M. M. H.; OOI, B. S.; KUSUMASTUTI, A. Utilization of environmentally benign emulsion liquid membrane (ELM) for cadmium extraction from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 15, p.26-30, 2017.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of Phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14 – 24, 2005.
- ANARAKDIM, K.; GUTIERREZ, G.; CAMBIELLA, A.; SENHADJI-KEBICHE, O.; MATOS, M. The effect of emulsifiers on the emulsion stability and extraction efficiency of Cr(VI) using emulsion liquid membranes (ELMs) formulated with a green solvent. **Membranes**, v. 10, n. 4, 2020.
- ARCHELA, E.; CARRARO, A.; FERNANDES, F.; BARROS, O. N. F.; ARCHELA, R. S. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517-525, 2003.
- BARBOSA, T. H. C. **Remoção de metais pesados de efluentes de galvanoplastia por meio de precipitação e membranas líquidas emulsionadas**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.
- BAYER, V. **Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfactantes, visando o tratamento de efluentes líquidos**

de curtumes. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

BECHIRI, O.; ISMAIL, F.; ABBESSI, M.; SAMAR, M. E. H. Stability of the emulsion (W/O): Application to the extraction of a Dawson type heteropolyanion complex in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, n.152, p. 895-902, 2008.

BENDERRAG, A. *et al.* Experimental and modeling studies on Cd (II) ions extraction by emulsion liquid membrane using Triton X-100 as biodegradable surfactant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n.3, 2019.

BENVENUTI, T. *et al.* Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, p. 349-356, 2012.

BIONDI, C. M. **Teores naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco.** 2010. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife 2010.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** 2006. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRASIL, **Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicação DOU nº 92, de 16 de maio de 2011.

CASTRO, S. V. D. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do Alto Rio das Velhas – MG.** 2006. Tese (Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

CHAKRABORTY, M.; BHATTACHARYA, C.; DATTA, S. Effect of drop size distribution on mass transfer analysis of the extraction of nickel(II) by emulsion liquid membrane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 224, p. 65-74, 2003.

CHIHA, M.; HAMD AOUI, O.; AHMEDCHEKKAT, F.; PÉTRIER, C. Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper (II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process. **Ultrasonic Sonochemistry**, v. 17, p. 318-325, 2010.

COBBINA, S.J.; CHEN, Y.; ZHOU, Z.; WU, X.; ZHAO, T.; ZHANG, Z.; FENG, W.; WANG, W.; LI, Q.; WU, X.; YANG, L. Toxicity assessment due to sub-chronic exposure to individual and mixtures of four toxic heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 109-120, 2015.

COLINART, P.; DELEPINE, S.; TROUVE, G.; RENON, H. Water transfer in emulsified liquid membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 20, p. 167-187, 1984.

CORRÊA, N.S. **Avaliação dos métodos de remoção de metais pesados (Pb, Cd e Ni) por bioadsorção em efluentes contaminados.** 2021. Trabalho de Conclusão

de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2021.

CREMASCO, M.A. **Fundamentos de transferência de massa**. Marco Aurélio Cremasco. – São Paulo: Blucher, 3a edição, 2015.

CUNHA, E.P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

DÂAS, A.; HAMD AOUI, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, n.178, p. 973-981, 2010.

DRAXLER, J.; FÜRST, W.; MARR, R. Separation of metal species by emulsion liquid membranes. **Journal of Membrane Science**, v.38, n.3, p.281-293, 1988.

ENSSLIN, L *et al.* **ProKnow-C: Processo técnico com patente de registro pendente junto ao INPI**, Brasil, 2010.

FRANKENFELD, J. W.; CAHN, R. P.; LI, N. N. Extraction of copper by liquid membranes. **Separation science and technology**, v. 16, p. 385-402, 1981.

GASSER, M.S.; EL-HEFNY, N.E.; DAOUD, J.A. Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2-3, p. 610-615, 2008.

GOYAL, R. K.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A. Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]⁺[NTf₂]⁻ as stabilizer and TOMAC as extractant. **Desalination**, v. 278, p. 50-56, 2011.

HACHEMAOUI, A.; BELHAMEL, K.; BART, H. J. Emulsion liquid membrane extraction of Ni(II) and Co(II) from acidic chloride solutions using bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid as extractant. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 63, n. 13, p. 2337-2348, 2010.

HASAN, M. A.; SELIM, Y.T.; MOHAMED, K. M. Removal of chromium from aqueous waste solution using liquid emulsion membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2-3, p. 1537-1541, 2009.

HUSSEIN, M. A.; MOHAMMED, A. A.; ATIYA, M. A. Application of emulsion and Pickering emulsion liquid membrane technique for wastewater treatment: an overview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 36184-36204, 2019.

KOLLER, M.; SALEH, H. M. **Introductory Chapter: Introducing Heavy Metals. In Heavy Metals**. IntechOpen: London, UK, 2018.

KONZEN, C. **Estudo da Técnica de Extração por Membranas Líquidas Surfactantes Aplicada à Separação de Ácido Cítrico**. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

KULKARNI, S. S.; JUVEKAR, V.A.; MUKHOPADHYAY, S. Intensification of emulsion liquid membrane extraction of uranium (VI) by replacing nitric acid with sodium nitrate solution. **Chemical Engineering and Processing – Process Intensification**, v. 125, p. 18-26, 2018.

KUMBASAR, R. A. Extraction and concentration study of cadmium from zinc plant leach solutions by emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. **Hydrometallurgy**, v. 29, p. 290-296, 2009.

KUMBASAR, R. A. Selective separation of chromium (VI) from acidic solutions containing various metal ions through emulsion liquid membrane using trioctylamine as extractant. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 1. P. 56-63, 2008.

KUSUMASTUTI, A.; ANIS, S.; AHMAD, A. L.; OOI, B. S.; BUDDIN, M. M. H. S. Emulsion liquid membrane for heavy metals removal: emulsion breaking study. **Jurnal Teknologi**, v. 82, n. 5, p. 51-57, 2020.

LENDE, A. B.; KULKARNI, P. S. Selective recovery of tungsten from printed circuit board recycling unit wastewater by using emulsion liquid membrane process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p.75-81, 2015.

LI, N. N.; CAHN, R. P.; SHRIER, A. L. Removal of organic compounds by liquid membrane, **U.S. Patent**, 1971.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, 2011.

MAZZER, C.; CAVALCANTI, O. A. Introdução à gestão ambiental de resíduos. **Infarma**, v. 16, n. 11-12, 2004.

MOHAMED, Y. T.; IBRAHIM, A. H. Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane. **Journal of Environmental Protection**, v. 3, n. 1, p. 129-134, 2012.

MOHAMMED, A. A.; AL-KHATEEB, R. W. Application of Emulsion Liquid Membrane Using Green Surfactant for Removing Phenol from Aqueous Solution: Extraction, Stability and Breakage Studies. **Journal of Ecological Engineering**, v. 23, n. 1, p. 305-314, 2022.

MORTAHEB, H. R.; KOSUGE, H.; MOKHTARANI, B.; AMINI, M.H.; BANIHASHEMI, H.R. Study on removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1-3, p. 630-636, 2009.

N. F. M. *et al.* Development of stable green emulsion liquid membrane process via liquid-liquid extraction to treat real chromium from rinse electroplating wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 231-241, 2018.

OLIVEIRA, M. C. F. **Remoção de chumbo e níquel de efluente sintético utilizando membrana líquida emulsionada**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.

ONTIVEROS, J.; MEDINA, H.; BULLÓN, J.; CÁRDENAS, A. Extracción de zinc y cobre mediante membranas líquidas emulsionadas em diferentes condiciones

fisicoquímicas de la fase externa. **Revista Ciencia e Ingeniería**, v. 29, n. 2, p. 157-164, 2008.

PEREIRA, N. A. S. **Extração de fenol, pela técnica de membranas líquidas surfactantes, tendo como estudo de caso, o efluente da Refinaria Gabriel Passos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

RODRIGUES, L. M. **Desenvolvimento e estudo da estabilidade preliminar de emulsões óleo/água (O/A) a base de óleos vegetais para prevenção e/ou adjuvante no tratamento de úlceras por pressão**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Farmácia). Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SALMAN, H. M.; MOHAMMED, A. A. Extraction of lead ions from aqueous solution by co-stabilization mechanisms of magnetic Fe₂O₃ particles and nonionic surfactants in emulsion liquid membrane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, p. 301-310, 2019.

SALUM, A. **Estudo da permeação de cobalto e separação cobalto/níquel em meio sulfúrico, com cyanex 272, pela técnica de membranas líquidas surfactantes**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1998.

SENGUPTA, B.; BHAKHAR, M. S.; SENGUPTA, R. Extraction of zinc and copper-zinc mixtures from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 841. **Hydrometallurgy**, v. 99, n. 1-2, p. 25-32, 2009.

SILVA NETO, P. C. **Sustentabilidade e gestão ambiental: processos e resultados obtidos a partir da implementação da ISO 14001**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Administração). Universidade de Brasília, Brasília, 2021.

SINGH, A.; PAL, D. B.; MOHAMMAD, A.; ALHAZMI, A.; HAQUE, S.; YOON, T.; SRIVASTAVA, N.; GUPTA, V. K. Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight. **Bioresour. Technol.**, n. 343, 2022.

SOUZA, F. B.; SOUZA, A. A. U.; OLIVEIRA, J. V.; SOUZA, S. M. A. G. U. Green extraction based on emulsion liquid membranes: removal of Cr (III) from synthetic effluents. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, 2021.

STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942 – 1949, 2005.

TANG, B.; YU, G.; FANG, J.; SHI, T. Recovery of high-purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane-crystallization process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 377-383, 2010.

TASCA, J. E. *et al.* An approach for selecting a theoretical framework for the evaluation of training programs. **Journal of European Industrial Training**, v. 34, p. 631-655, 2010.

UFSM (2022). Os metais pesados/heavy metals. Disponível em: <https://www.ufsm.br/laboratorios/laqia/metais-pesados-heavy-metals/>. Acesso em 25 de abril de 2022.

VALENZUELA, F.; ARANEDA, C.; VARGAS, F.; BASUALTO, C.; SAPAG, J. Liquid Membrane Emulsion Process for Recovering the Copper Content of a Mine Drainage. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, n. 1, p. 102-108, 2009.

VALMORBIDA, S. M. I.; ENSSLIN, S. R.; ENSSLIN, L.; RIPOLL-FELIU, V. M. Rankings universitários mundiais. Que dizem os estudos internacionais? REICE. **Revista Iberoamericana sobre Calidad, Eficacia y Cambio en Educación**, v. 14, n. 2, 2016.

GU, Z.; HO, W.S.; LI, N.N. Emulsion liquid membrane: design considerations, in: W.S. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), **Membrane Handbook**, Chapman & Hall, New York, p. 656–700, 1992.

ZAHERI, P.; DAVARKHAH, R. Rapid removal of uranium from aqueous solution by emulsion liquid membrane containing thenoyltrifluoroacetone. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4064-4068, 2017.

ZENG, L.; ZHANG, Y.; LIU, Q.; YANG, L.; XIAO, J.; LIU, X.; YANG, Y. Determination of mass transfer coefficient for continuous removal of cadmium by emulsion liquid membrane in a modified rotating disc contactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p. 452–462, 2016.

ZHAO, L.; FEI, D.; DANG, Y.; ZHOU, X.; XIAO, J. Studies on the extraction of chromium (III) by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 130-135, 2010.

APÊNDICE A - EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

Autores	Metal pesado	Extratante	Surfatante	Diluyente	Fase interna	Tempo de contato	Velocidade	Eficiência de extração (%)
Ahmad <i>et al.</i> (2012)	Cádmio	trioctylamine (TOA)	Span 80	Querosene	HCl, NaOH	15 min	250 rpm	0,493 mg Cd/mL
Ahmad <i>et al.</i> (2017)	Cádmio	Aliquat 336	Span 80	Óleo de milho	Solução de amônia (Merck, 25%)	12 min	300 rpm	98,9
Benderrag <i>et al.</i> (2019)	Cádmio (II)	ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA)	Triton X-100	Querosene	HCl	-	220 rpm	98
Chiha <i>et al.</i> (2010)	Cobre	bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)	Span 80	Hexano, Heptano e Dodecano	H ₂ SO ₄	-	-	95
García <i>et al.</i> (2013)	Cromo (III)	2-ethylhexyl phosphonic acid mono-w-ethylhexyl ester (PC-88A)	Span 80	Querosene	H ₂ SO ₄ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	5 min	-	94
Goyal <i>et al.</i> (2011)	Cromo	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([BMIM] ⁺ [NTf ₂] ⁻) e Tri-n-octylmethylammonium chloride (TOMAC)	Span 80	Querosene	NaOH, dicromato de potássio e ácido hidroclórico	5 min	4.000 – 10.000 rpm	97

Autores	Metal pesado	Extratante	Surfatante	Diluente	Fase interna	Tempo de contato	Velocidade	Eficiência de extração (%)
Hachemaoui <i>et al.</i> (2010)	Níquel e cobalto	bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)	Span 80	Querosene	HCl	20 min	400 rpm	-
Kumbasar (2009)	Cádmio	trioctylamine (TOA)	Span 80	Querosene	Solução de amônia 6 M	10 min	250 rpm	98
Lende e Kulkarni (2015)	Tungstênio	Aliquat 336	Span 80	Hexano	NaOH	6 min	300 rpm	80
Mortaheb <i>et al.</i> (2009)	Cádmio	tri-iso-octyl amine (TIOA)	Sintetizado pelos autores	Tolueno	NaOH	10 min	280 rpm	-
Ontiveiros <i>et al.</i> (2008)	Zinco e cobre	bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)	Span 80	Querosene	H ₂ SO ₄	-	100 - 250 rpm	94 (cobre) 57,3 (zinco)
Sengupta <i>et al.</i> (2009)	Zinco e cobre	LIX 841	Span 80	Querosene	H ₂ SO ₄	-	160 rpm	55
Zhao <i>et al.</i> (2010)	Cromo	tri-n-butyl phosphate (TBP)	Polibutadieno líquido sulfonatado	Querosene	H ₂ SO ₄ , hidróxido de sódio (NaOH), água deionizada	5 min	300 rpm	99,71-99,83