

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIA CLARA FARIA DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL DE EFLUENTE SINTÉTICO
UTILIZANDO MEMBRANA LÍQUIDA EMULSIONADA**

FRANCISCO BELTRÃO

2019

MARIA CLARA FARIA DE OLIVEIRA

**REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL DE EFLUENTE SINTÉTICO
UTILIZANDO MEMBRANA LÍQUIDA EMULSIONADA**

Trabalho de Conclusão de Curso;
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná; Engenharia Química.
Orientadora: Prof^a Dr^a Fernanda
Batista de Souza.
Coorientadora: Prof^a Dr^a Ana Paula
Romio.

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARIA CLARA FARIA DE OLIVEIRA

REMOÇÃO DE CHUMBO E NIQUEL DE EFLUENTE SÍNTETICO UTILIZANDO MEMBRANA LÍQUIDA EMULSIONADA

Trabalho de Conclusão de Curso;
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná; Engenharia Química.

Data de aprovação: 01 de julho de 2019.

Fernanda Batista de Souza - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Paula Romio - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Thalita Grando Rauen - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química”

Dedico a minha família, foram meu alicerce

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa realização na minha vida, por sempre estar lá e ser minha fonte de energia.

Agradeço profundamente à minha família. Todos sempre me incentivaram e acreditaram que eu poderia mover montanhas.

Agradeço à minha orientadora Prof^a Dr^a Fernanda B. Souza, que me acolheu e acreditou na minha pessoa, sua fé me motivou. Muito obrigada!

À minha coorientadora Prof^a Dr^a Ana Paula Romio por sempre ser apoio na minha pesquisa.

A UTFPR por ser o local onde eu obtive minhas maiores conquistas.

RESUMO

Devido à intensificação das atividades industriais, agrícolas e ao desenvolvimento urbano, com o passar do tempo, cresceu a preocupação com a geração de resíduos. Os metais pesados ganham destaque devido a sua toxicidade, que podem ser prejudiciais para a saúde humana e biota aquática. Para tratamento de efluentes, existem diversos tipos de tratamento que dependem da natureza e complexidade do efluente. Em relação aos metais pesados, existem alguns tratamentos amplamente utilizados para remoção desses no efluente. Como desvantagem, esses métodos apresentam geração de um lodo tóxico, custos elevados, utilização de grandes quantidades de reagente e, por vezes, não conseguem tratar concentrações traços desses metais. Em virtude disso, as membranas líquidas emulsionadas foram propostas, pois conseguem remover baixas concentrações de metais, não formam um resíduo sólido a ser tratado. Além disso, as membranas líquidas emulsionadas podem ser reutilizadas, o que diminui a quantidade de reagentes utilizados para o tratamento. Nesse estudo pretendeu-se estudar a viabilidade de utilização das membranas líquidas emulsionadas para remoção de chumbo e níquel, avaliando a interferência dos surfactantes e extratantes nas condições pré-definidas. O estudo ainda propõe a utilização de um biossurfactante, que potencializa a viabilidade econômica e ambiental da utilização da membrana. O extratante utilizado no estudo foi o álcool octílico, o surfactante foi o *Span 80*. O biossurfactante foi a lecitina de soja e o solvente o querosene. Foi constatado que o níquel não possui afinidade com o extratante e o surfactante, por isso obteve resultados de baixa remoção em todos os casos avaliados. O chumbo chegou a remoções de 98% m/m na utilização tanto do *Span 80* quanto da Lecitina de Soja, apresentando boa afinidade com o surfactante utilizado. Um ciclo de 12 reaproveitamentos das membranas líquidas emulsionadas foi avaliado para ambos os surfactantes. Não foi atingida a saturação da membrana para o chumbo e para o níquel não houve remoção. Constatou-se a viabilidade da utilização da Lecitina de soja como surfactante na obtenção de membranas líquidas emulsionadas no tratamento do chumbo.

Palavras-Chave: Extração. Biossurfactante. Emulsão. Metais pesados. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Due to the intensification of industrial, agricultural and urban development activities, over time, the concern with the generation of waste has grown. Heavy metals are prominent due to their toxicity, which can be harmful to human health and aquatic biota. For the treatment of effluents, there are several types of treatment that depend on the nature and complexity of the effluent. With regard to heavy metals, there are some treatments widely used for removal of them. As disadvantages, these methods present toxic sludge generation, high costs, use of large quantities of reagent and sometimes fail to treat trace concentrations of them. Due to it, the emulsified liquid membranes have been proposed since they can remove low concentrations of metals, and they do not form a solid residue to be treated. In addition, the emulsified liquid membranes can be reused, which decreases the number of reagents used for the treatment. This study aims to analyze the feasibility of using emulsified liquid membranes to remove lead and nickel, evaluating the interference of surfactants and extractants under the pre-defined conditions. The study also proposes the use of a biosurfactant, which enhances the economic and environmental viability of membrane utilization. The extract used in the study was octyl alcohol, the surfactant was *Span 80*. The biosurfactant was soy lecithin and the solvent was kerosene. It was found that nickel has no affinity with the extractant and the surfactant, so it obtained results of low removal in all evaluated cases. The lead reached 98% m/m removals in the use of both *Span 80* and Soy Lecithin, which shows a good affinity with the surfactant used. A cycle of 12 emulsified liquid membrane recyclings was evaluated for both surfactants. The saturation of the membrane was not reached for lead and for nickel there was no removal. The feasibility was verified for the use of soy lecithin as a surfactant in the production of emulsified liquid membranes in the treatment of lead.

Keywords: Extraction. Biosurfactant. Emulsion. Heavy metals. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura básica de um surfactante	19
Figura 2: Estrutura química <i>Span 80</i>	20
Figura 3- Extratante no mecanismo de remoção de metais	21
Figura 4- Estrutura da lecitina de soja	24
Figura 5- Esquema do processo de formação da membrana líquida emulsionada	30
Figura 6- Membranas líquidas emulsionadas para o <i>Span 80</i>	33
Figura 7- Influência da variação do extratante na remoção de Ni e Pb	35
Figura 8- Formulação de 0,5% v/v para <i>Span 80</i>	37
Figura 9- Membranas líquidas emulsionadas em diferentes concentrações do <i>Span 80</i>	37
Figura 10- Membrana líquida emulsionada para mesma concentração do <i>Span 80</i>	38
Figura 11- Influência da variação do <i>Span 80</i> na remoção de Ni e Pb	40
Figura 12- Volume recuperado para <i>Span 80</i>	41
Figura 13- Lecitina de soja	41
Figura 14- Membrana formada com lecitina de Soja	43
Figura 15- Comportamento da membrana com a lecitina de soja com o tempo	43
Figura 16- Membrana líquida emulsionada para Lecitina de Soja e <i>Span 80</i>	44
Figura 17- Remoção de Ni e Pb em função da concentração da Lecitina de Soja	45
Figura 18- Remoção dos metais na solução multicomponente para o <i>Span 80</i> e lecitina de soja	47
Figura 19- Reaproveitamento da membrana com <i>Span 80</i>	47
Figura 20 - Remoção dos metais Ni e Pb após reaproveitamento da membrana líquida emulsionada	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes e soluções	27
Tabela 2- Formulações para formação da membrana líquida emulsionada	30
Tabela 3- Relação da concentração do extratante e volume recuperado	32
Tabela 4- Dados da variação do Extratante	35
Tabela 5- Dados média das triplicata da variação do surfactante <i>Span 80</i> na remoção de Ni e Pb	39
Tabela 6- Relação surfactante/extratante na formação da membrana	42
Tabela 7- Variação da concentração do surfactante Lecitina de Soja na remoção de Ni e Pb	44
Tabela 8- Dados da remoção multicomponentes para <i>Span 80</i> e lecitina de soja	46
Tabela 9- Dados da reutilização das membranas com <i>Span 80</i> e lecitina de soja	48
Tabela 10- Relação massa do metal por massa surfactante para chumbo e <i>Span 80</i>	50
Tabela 11- Relação massa do metal por massa surfactante para chumbo e Lecitina de soja	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	METAIS PESADOS	14
3.1.1	Chumbo	14
3.1.2	Níquel	15
3.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE METAIS PESADOS	15
3.3	REMOÇÃO POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS	17
3.4	SURFACTANTE	19
3.5	EXTRATANTE	20
3.6	REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL UTILIZANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS	21
3.7	BIOSURFACTANTE	23
3.8	CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	25
4	METODOLOGIA	27
4.1	REAGENTES E SOLUÇÕES	27
4.2	TESTES DE FORMULAÇÕES	27
4.2.1	Preparação da Membrana	27
4.2.2	Avaliação do Extratante	28
4.2.3	Surfactante	28
4.2.4	Soluções de Metais	29
4.2.5	Reutilização da Membrana	29
4.3	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS	30
5	RESULTOS E DISCUSSÕES	32
5.1	EXTRATANTE	32
5.2	<i>SPAN 80</i>	36
5.3	LECITINA DE SOJA	41
5.4	SOLUÇÃO MULTICOMPONENTE	45
5.5	REAPROVEITAMENTO DA MEMBRANA	47
6	CONCLUSÃO	51
6.1	AVALIANDO A CAPACIDADE DE REMOÇÃO PARA NÍQUEL	51
6.2	AVALIANDO A CAPACIDADE DE REMOÇÃO PARA CHUMBO	51

6.3	AVALIAÇÃO DO BIOSURFACTANTE LECITINA DE SOJA	52
6.4	AVALIANDO O REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS	52
6.5	AS CONDIÇÕES IDEIAS	52
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades industriais e agrícolas, bem como o aumento do desenvolvimento urbano, trouxeram uma grande preocupação para a sociedade atual em relação aos resíduos gerados dessas atividades. Entre os tipos de resíduos encontram-se os efluentes, que são os resíduos líquidos. Os efluentes, em grande maioria, necessitam de um tratamento especial antes de ser despejados nos corpos de águas receptores, para que atendam os requisitos das normas – que têm por objetivo preservar o corpo receptor e proteger a saúde humana a fauna e a flora. Dentre os compostos que podem estar presentes, existem os efluentes que contêm substâncias inorgânicas, como os metais pesados.

Os contaminantes inorgânicos ganharam destaque nos últimos tempos, principalmente os metais pesados. Essas substâncias são de natureza tóxica e acumulativa nos organismos, sendo muitos deles estão associados a diversas doenças. Além disso, o tratamento desses efluentes acaba sendo incompatível com os tratamentos biológicos usados comumente. Assim, trata-se de substâncias que necessitam de uma atenção especial quando presentes nos efluentes.

Atualmente, existem métodos que conseguem remover significativamente os metais, com a possibilidade de serem utilizados em larga escala. No entanto, tais métodos apresentam como desvantagem a geração de um resíduo sólido que necessita ser tratado – como é o caso da precipitação química – ou a utilização de grandes quantidades de energia – como o tratamento por eletrodeposição química – e, ainda, alguns apresentam custo elevado para sua utilização. Soma-se a isso o fato de que os métodos mais comuns não são muito eficazes quando a concentração do metal a ser removida é relativamente baixa (CAROLIN *et al.*, 2017).

Segundo resolução do CONAMA nº 430 (2011), existe um requisito a se cumprir no despejo de efluentes que contenham metais pesados, segundo qual a concentração nos efluentes para lançamento nos corpos d'água deve ser consideravelmente pequena.

As novas tecnologias desenvolvidas para esse fim visam ao menor uso de solventes e não geração de resíduos sólidos para serem tratados o que, por sua vez, necessita de mais etapas de tratamento. Além disso, são

economicamente mais viáveis e empregáveis em larga escala. Nesse cenário, a remoção por membranas líquidas emulsionadas ganha destaque por atender aos requisitos específicos e apresentarem a vantagem de conseguir remover pequenas concentrações de metais pesados.

Desenvolvidas com o propósito de tratamento de diversos efluentes, o uso das membranas líquidas emulsionadas tem sido amplamente utilizado em estudos para remoção de metais pesados nos últimos anos (SALMAN, 2019). Observou-se que apresentam: grande seletividade; eficiência na remoção de metais em pequenas concentrações; além da grande variedade de reagentes que podem ser utilizados na preparação da membrana.

O método mostrou viabilidade ambiental por apresentar baixa utilização de solventes e por ser possível a reutilização da membrana por um determinado número de vezes (NOAH *et al.*, 2018). Por fim, a preparação das membranas líquidas emulsionadas requer uma instrumentação muito simples – não necessita de equipamentos caros – tornando o método ainda mais econômico.

A utilização de um biossurfactante torna o método ainda mais atrativo, pelo fato de serem compostos obtidos a partir de fontes renováveis. Além disso são biodegradáveis e funcionam em condições extremas de pH e temperatura (NITSCHKE, 2002). Dessa forma, o método de remoção de metais pesados por membranas líquidas emulsionadas apresenta grande potencial no que se refere à eficiência de remoção de pequenas concentrações. Trata-se também de um método que causa um pequeno impacto no ambiente, sendo possível a não geração de resíduos proveniente do método.

O presente trabalho pretende estudar como é a formação da membrana líquida emulsionada e como é a remoção pela membrana para os metais chumbo e níquel individualmente e em conjunto, fixando-se parâmetros como velocidade de agitação, tempo, concentração da solução de alimentação de metais e razão entre fase oleosa e aquosa, e variando as concentrações do surfactante *Span 80*, o biossurfactante lecitina de soja, e do extratante álcool octílico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Demonstrar a viabilidade técnica do tratamento de efluentes que contenham chumbo e níquel utilizando membranas líquidas emulsionadas obtidas a partir do biossurfactante de lecitina soja e o surfactante *Span 80*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade de remoção do níquel pelas membranas líquidas emulsionadas a partir de testes de formulação;
- Avaliar a capacidade de remoção do chumbo pelas membranas líquidas emulsionadas a partir de testes de formulação;
- Determinar as condições ideais de remoção para uma solução multicomponente de chumbo e níquel;
- Avaliar a preparação de membranas líquidas emulsionadas com o surfactante *Span 80* e o biossurfactante lecitina de soja e a eficiência na remoção de metais;
- Avaliar a reutilização da membrana líquida emulsionada em diferentes ciclos de extração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 METAIS PESADOS

Atualmente, uma das maiores preocupações é poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, em especial a contaminação por metais pesados. Adquiriu destaque nos últimos tempos devido a sua presença em muitos efluentes industriais e pelos riscos à saúde que tal contaminação proporciona. A Revolução Industrial, segundo Nriagu (1996), ocasionou uma grande demanda por metais pesados, gerando com isso um aumento exponencial de emissões destes. Atualmente, diversas atividades industriais e agrícolas, além do acentuado desenvolvimento urbano, intensificaram o descarte desses metais – principalmente nos corpos d'água – tornando a poluição por metais pesados um sério problema a se resolver nos ecossistemas estuarinos (CUNDY et al., 2003).

Muitos efluentes são descartados em corpos de água receptores após seu tratamento. Portanto, é necessário garantir a remoção desses compostos poluentes até os padrões estabelecidos, para que não ocorram impactos negativos na saúde humana e na biota aquática.

Devido ao grande impacto negativo dessas substâncias, existe uma regulamentação que prevê as condições de despejo de tais efluentes. A resolução do CONAMA nº430 que dispõe sobre as condições padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores, indica que a concentração de despejo para o chumbo é $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o níquel de $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (CONAMA, 2011).

3.1.1 Chumbo

O chumbo (Pb) é um metal abundante na crosta terrestre. Está presente naturalmente nas águas superficiais com concentração de $0,02 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ele existe naturalmente nas plantas, resultante da capacidade de captação e incorporação delas. O chumbo é considerado um dos metais mais perigosos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) devido a sua toxicidade elevada até mesmo em níveis traços (SCHIFER; JUNIOR; ECHART, 2005).

A poluição do chumbo é acentuada principalmente por sua ampla utilização industrial. O chumbo é utilizado de diversas formas, tanto na forma pura, quanto na de metal ou ligado com outros metais e/ou compostos químicos. Sua utilização está associada a suas propriedades, que são muito atraentes para a indústria, como baixo ponto de fusão, alta resistência à corrosão, excelente maleabilidade, alta opacidade aos raios-X e gama (PAOLIELLO; CHASIN, 2001).

A siderurgia é uma das atividades geradoras potencial de efluente, com altos índices de metais pesados, incluindo o chumbo. Outras atividades que mais geram esse metal pesado nos seus efluentes são os aditivos para gasolina e de baterias automotivas. O chumbo é um metal de efeito cumulativo no organismo capaz de provocar doenças crônicas (NASCIMENTO et al., 2006), pode ocasionar problemas cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, renais, neurológicos, imunológicos e etc. (PAOLIELLO; CHASIN, 2001).

3.1.2 Níquel

Igualmente perigoso para os organismos é o níquel (Ni), empregado na niquelagem, em pinturas, vernizes, além de ser amplamente utilizado como catalisador e para proteger metais mais fracos contra corrosão (CASTRO, 2006). É empregado na fabricação de aço inoxidável e em superligas de níquel, além de atividades como a galvanoplastia, devido aos preparos de banhos industriais com o cloreto e o sulfeto de níquel (BENVENUTI et al., 2012).

Os efeitos do níquel incluem tosse seca, dores no peito, podendo ocasionar problemas respiratórios, náusea, diarreia, erupção cutânea e, em casos mais graves, fibrose pulmonar, dor gastrointestinal e edema renal (DEMIM et al., 2013).

3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE METAIS PESADOS

As indústrias têm como responsabilidade tratar previamente os efluentes, de forma a reduzir ao máximo a concentração de metais pesados antes do seu despejo em corpos aquáticos. Algumas técnicas que foram desenvolvidas e são mais amplamente utilizadas, em sua maioria, necessitam

de grandes quantidades de reagentes, geram muitos resíduos tóxicos e possuem custos elevados.

A troca iônica baseia-se na transferência de íons de uma solução concentrada para uma menos concentrada. A técnica utiliza resinas de materiais específicos que têm capacidade específica de recuperar e remover íons. As resinas são formadas por inúmeras cadeias poliméricas ligadas entre si, formando uma grande rede polimérica, na qual há ligações covalentes e espaços estruturais que possibilitam a passagem de íons (CAROLIN et al., 2017). No entanto a resina precisa ser recuperada constantemente para que a remoção seja efetiva, o que acaba elevando os custos deste método de tratamento (BILAL et al., 2013).

Precipitação química é o método convencional, comparavelmente mais barato, utilizado pelas indústrias. Ele consiste na adição de substâncias químicas que causem a precipitação do metal, não permitindo que ele se dissolva na solução (HASHIM et al., 2011). No entanto, esse método requer uma grande quantidade de produtos químicos para precipitar os metais, além de produzir lama tóxica e ser inadequado para baixas concentrações de metais (CAROLIN et al., 2017).

Outro método utilizado é o tratamento eletroquímico que associado às outras técnicas é bem aplicado no tratamento de efluentes devido a sua versatilidade. A eficiência do método é relacionada ao tipo de material do eletrodo, à transferência de massa e à composição da água. O método é vantajoso para os contaminantes que não podem liberar produtos secundários. No entanto, sua utilização apresenta desvantagens, como por exemplo, a pequena vida útil do material eletrodo necessitando troca constante e as baixas taxas de transferência de massas obtidas, devido ao aumento da temperatura durante o processo (CAROLIN et al., 2017).

Um método que vem sendo estudado é a extração com solvente, sendo essa uma técnica de extração líquido-líquido, no qual separa-se compostos de acordo com a sua solubilidade em líquidos imiscíveis entre si (OTHMAN et al., 2014). Esse mecanismo serviu de base para o desenvolvimento da extração por membranas líquidas emulsionadas (NOAH et al., 2018).

3.3 REMOÇÃO POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

A extração líquido-líquido é comumente utilizada para separação e concentração de soluções. Nesse procedimento há a transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo. É uma técnica que necessita de pouco tempo de contato para se realizar e, por essa grande vantagem, diversas técnicas de separação foram derivadas dela.

A transferência de solutos de uma solução aquosa para uma fase orgânica, na maioria dos casos, ocorre mediante ao contato intensivo entre essas fases, que são imiscíveis entre si e, conseqüentemente, geram espécies neutras como associações iônicas (FACCHIN e PASQUINI, 1998).

Na extração líquido-líquido utiliza-se um solvente para extrair os componentes da outra fase, baseada na diferença de solubilidade do soluto nesses processos. Assim, foi desenvolvido um método de separação que se baseia em tal mecanismo, as denominadas membranas líquidas emulsionadas. O método utiliza os princípios da extração líquido-líquido na escolha do extratante, do diluente e do surfactante. A união da extração e remoção do soluto caracteriza a remoção por membranas líquidas emulsionadas (NOAH et al., 2018).

A extração utilizando membranas líquidas emulsionadas possui grande potencial para separação de contaminantes, principalmente no que diz respeito aos metais pesados. O método é interessante por utilizar poucos reagentes que, além de tudo, não são custosos e requer uma aparelhagem muito simples. Sobretudo, trata-se de um método eficiente devido à alta área superficial para transferência de massa, além da sua alta seletividade para os metais pesados, e exigência de pequenas quantidades de solvente (AHMAD ET AL., 2011).

As membranas líquidas emulsionadas têm sido estudadas, principalmente, pelo seu potencial em tratar efluentes industriais e por conseguirem concentrar seletivamente metais pesados (AHMAD et al., 2012). O ponto interessante do método destaca-se nos casos em que as concentrações dos solutos são relativamente baixas e quando sua remoção em outras técnicas de separação se torna inviável (KUMBASAR e TUTKUN, 2008).

O pioneiro a trabalhar nesse método foi Norman Li em 1968, e nos desenvolvimentos subsequentes o método foi aprimorado, especialmente onde os métodos convencionais em separar pequenas quantidades de soluto

costumam falhar. No geral, as membranas líquidas emulsionadas foram desenvolvidas para diversas separações de compostos inorgânicos, entre as quais ficou comprovada a sua utilização para a recuperação de metais pesados em efluentes industriais.

De acordo com Ahmad (2011) a membrana líquida emulsionada (MLE) é uma técnica de separação de contaminantes, tais como metais, espécies ácido/base e espécies inorgânicas. Tem capacidade de remover e concentrar seletivamente, individualmente ou coletivamente, e requer pouco solvente. A extração é basicamente a mesma realizada na extração por solvente, contudo, esta é governada por parâmetros cinéticos, em vez de equilíbrio (SULAIMAN et al., 2014).

O processo de remoção do soluto nas membranas líquidas emulsionadas ocorre pela permeabilidade do mesmo através da membrana da fase externa para fase interna (SEIFOLLAHI e RAHBAR-KELISHAMI, 2017). Na MLE a fase aquosa é dispersa na fase oleosa usando alta agitação, promovendo uma homogeneização. O resultado da mistura é tido como emulsão e essa emulsão é estabilizada utilizando surfactante ou estabilizante.

Basicamente, no sistema das membranas líquidas emulsionadas existem três fases imiscíveis, são essas: a fase externa ou fase de alimentação, que é a fase que contém o soluto; a fase interna que recebe o soluto e; a membrana (LIU et al., 2017). A fase interna é formada de pequenas gotas originadas devido à ação do surfactante e de uma forte agitação. Um dos pontos positivos do método é que após a extração a membrana pode ser recuperada e reutilizada (AHMAD ET AL., 2011).

Os parâmetros estudados para avaliar a eficiência da MLE são baseados nos que afetam a sua estabilidade. Um dos obstáculos na sua utilização em escala maior é justamente como se obter o nível desejado de estabilidade da emulsão (AHMAD et al., 2012). Normalmente, a instabilidade da emulsão está associada à quebra da membrana, à coalescência e ao inchaço da emulsão.

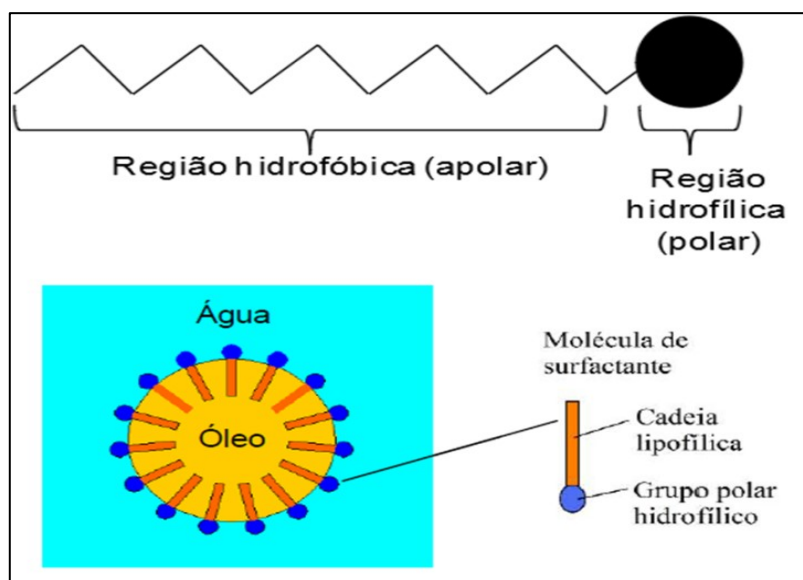
A quebra da membrana, devido a sua instabilidade leva a uma queda na eficiência da extração (Z. GU, 1992), porém uma membrana muito estável causa dificuldades durante o processo da sua reutilização (BOYADZHIEV e LAZAROVA, 1995). Assim, para sua utilização com determinado soluto é necessário estudar as condições ideais para que não ocorra a instabilidade da

membrana nem a impossibilidade de sua reutilização. Os fatores que influenciam na estabilidade da emulsão incluem principalmente o surfactante e o extratante, além deles, o diluente, pH e a agitação necessária para ocorrer o processo (AHMAD ET AL., 2011).

3.4 SURFACTANTE

O surfactante é um composto utilizado por sua capacidade de conseguir alterar as propriedades interfaciais e superficiais de um líquido. Em sua molécula, o surfactante apresenta duas regiões principais. Uma dessas regiões é denominada região hidrofóbica, que é a região apolar e possui menos afinidade com a água, ou com compostos polares. A outra região é denominada hidrófila, região polar que possui afinidade com a água. Essa característica do surfactante possibilita que sua molécula se junte na interface de dois líquidos imiscíveis como, por exemplo, água e óleo, como demonstra a Figura 1.

Figura 1- Estrutura básica de um surfactante



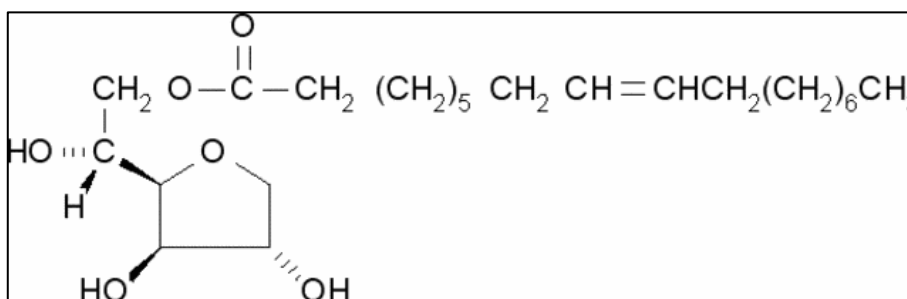
Fonte: Adaptado FLORES; RIBEIRO; LEAL (2010)

Na remoção por membrana líquida emulsionada o surfactante tem um importante papel, ele está diretamente relacionado com o grau de estabilidade da emulsão e no transporte do soluto (UDDIN e KATHIRESAN, 2000). O surfactante influencia no tipo de emulsão que será formada, devido ao seu balanço hidrofílico-lipofílico. Em um surfactante com baixo balanço hidrofílico-

lipofílico, ele será mais solúvel em óleo do que em água e formará uma emulsão água-em-óleo, já um surfactante com um alto balanço hidrofílico-lipofílico a solubilidade é maior em água e produzirá um sistema óleo-em-água. (AHMAD ET AL., 2011).

O surfactante utilizado nesse trabalho será o *Span 80*, nome comercial, ou *monoolate de sorbitan* ($C_{24}H_{44}O_6$). Trata-se de um surfactante não iônico da família ésteres de ácidos graxos de sorbitano, é insolúvel em água, porém solúvel na maioria dos solventes existentes. O *Span 80* é altamente estável, empregado amplamente na obtenção de emulsão óleo em água (O/A) devido ao seu HLB que *80* é em torno de 4.3. É um líquido viscoso de cor castanha, possui densidade média de $0,98 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e peso molecular de $428,61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PUBCHEM, 2019; LIU, 2019).

Figura 2: Estrutura química *Span 80*



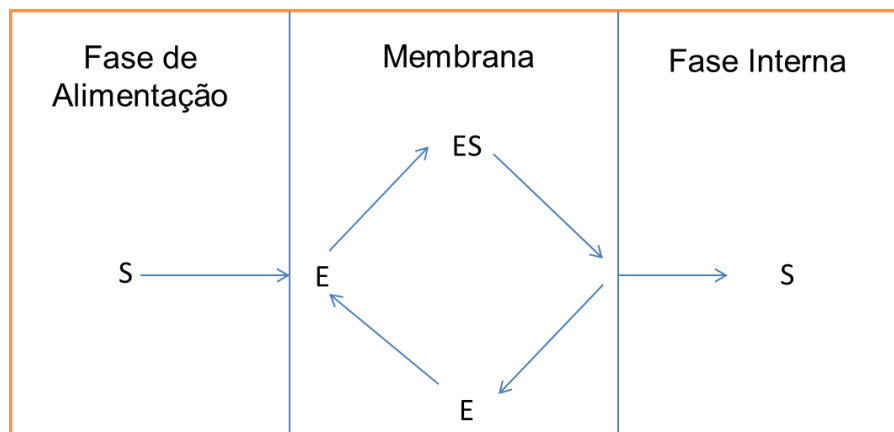
Fonte: Sigma- Aldrich (2019).

3.5 EXTRATANTE

O extratante atua como um catalisador, agindo como um veículo que leva o metal através da membrana. O extratante (E) forma complexo com o soluto (S) e realizam o transporte desses para dentro da membrana (Figura 2), assim, o soluto não precisa ser necessariamente solúvel na membrana. A junção do solvente e do extratante formam a fase denominada fase orgânica.

A principal característica que interfere no mecanismo de extração pelas membranas líquidas emulsionadas no caso do extratante é a sua viscosidade, uma vez que essa afeta na difusão do soluto pela membrana (BHATLURI, 2016).

Figura 3- Extratante no mecanismo de remoção de metais



Fonte: Adaptado Bhatlri (2016).

A sua relação com a estabilidade da emulsão deve-se a sua competitividade de adsorção com o surfactante. Dessa forma, o tipo de extratante ou o aumento da concentração do mesmo pode acarretar a diminuição da estabilidade da emulsão (SENGUPTA et al., 2007).

O extratante utilizado será o octanol, possui estrutura molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ e densidade média de $0,8240 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$. Possui uma viscosidade de $8,5 \text{ cP}$, temperatura de ebulição $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Sua estrutura se assemelha a de alguns extratantes amplamente empregados.

3.6 REMOÇÃO DE CHUMBO E NÍQUEL UTILIZANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

Segundo Kumbasar (2009), o processo de formação da membrana líquida emulsionada na extração de metais se dá primeiramente pela formação da membrana. Elas são um sistema água em óleo (A/O), que foi estabilizado por um surfactante e que contém um extratante para o metal. Após preparada a emulsão ela é dispersa em baixa agitação na solução de alimentação, na qual contém o metal dissolvido a ser separado. Após o metal migrar para fase interna a membrana é separada da solução de alimentação e pode ser reaproveitada.

Alguns estudos foram propostos para avaliar a eficiência da remoção por membranas líquidas emulsionadas de chumbo (Pb) e Níquel (Ni). Kumbasar e Kasap (2009) estudaram a seletividade da membrana para o níquel de uma solução amoniacal contendo o níquel e o cobalto. Foi possível promover uma extração de 95 a 99% de Ni com parâmetros como pH,

concentração do extratante, do surfactante e diferentes tipos de diluente, em condições ótimas.

A escolha do solvente foi apontada como fator importante também devido a sua viscosidade, uma vez que ela é determinante da permeabilidade do soluto pela membrana. No estudo foi possível averiguar que o querosene comercial foi indicado como melhor opção para obter uma remoção acima de 95%.

Observou-se que existe uma forte relação do surfactante no processo de remoção. Kumbasar (2009) avaliou a extração do níquel utilizando o surfactante *Span 80*. No estudo foi avaliada uma faixa de concentração de 2% a 10 % v/v do *Span 80*. Para as menores concentrações do surfactante, observou-se que a eficiência de extração, juntamente com o volume final da emulsão decaíram, comprovando assim que a estabilidade da emulsão está fortemente relacionada à concentração do surfactante. Dessa forma, em condições ótimas entre 4% e 8% v/v obteve-se uma extração de 99% de Ni, comprovando assim a seletividade da membrana para o níquel.

Sabry et. al (2007) realizou um estudo da remoção do chumbo utilizando as membranas líquidas emulsionadas com o objetivo de avaliar a importância da estabilidade da emulsão na remoção do chumbo. Os autores utilizaram ácido di-(2-etilhexil) fosfórico como extratante, querosene como solvente e *Span 80* como surfactante. No estudo, avaliaram conjuntamente o tempo de agitação para obtenção da emulsão, a velocidade da emulsificação a razão de volume entre a fase oleosa e a fase aquosa.

Na investigação do surfactante, a concentração do mesmo variou de 2% a 12% v/v. Na questão da estabilidade da emulsão, observou-se que com o aumento da concentração do surfactante até uma concentração de 8% v/v aumenta a estabilidade da emulsão. No entanto, no que se refere à remoção do chumbo, o aumento elevado da concentração do surfactante causa uma queda na remoção do chumbo.

O extratante ácido di-(2-etilhexil) fosfórico mostrou grande relevância na remoção do chumbo e na estabilidade da emulsão, variando a concentração de 1% a 12% v/v. Dessa forma, os resultados mostraram que com aumento do extratante houve uma diminuição da estabilidade da emulsão, porém com o aumento da concentração do extratante até 4% v/v houve um aumento da eficiência da remoção do chumbo.

Na avaliação da razão do volume da fase oleosa e fase aquosa (O/A) na estabilidade da emulsão, constatou-se que a estabilidade aumenta significativamente com o aumento da razão da membrana/fase interna de 0,3 para 1. No entanto, para razões maiores que 1 esse aumento é relativamente pequeno.

Gurel et. al. (2005) realizou um estudo detalhado da remoção do chumbo por membranas líquidas emulsionadas de águas residuais de indústrias de bateria. Utilizou-se soluções na fase alimentação com concentração em torno de $4,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chumbo em pH ácido. Foram empregados o surfactante *Span 80*, o querosene, óleo mineral como solvente, e o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico como extratante e foi determinado como essas variáveis influenciam no sistema das membranas líquidas emulsionadas. Assim, conclusões acerca do surfactante e do extratante foram as mesmas obtidas por Sabry et. al (2007) no que se diz respeito à estabilidade da membrana e na eficiência da remoção do chumbo.

Gurel et al (2005) ainda avaliam a importância do solvente no sistema, uma vez que ele é o componente principal no qual está dissolvido o surfactante e o extratante. Comparando o óleo mineral e o querosene, constatou-se que a viscosidade tem forte influência na remoção do chumbo. Utilizando-se apenas o óleo mineral, o processo de emulsificação e a transferência de massa foram afetados negativamente, causando uma menor remoção do chumbo. No caso do querosene a eficiência da remoção aumentou consideravelmente, mas houve uma queda da estabilidade da membrana em determinado tempo. O melhor sistema obtido foi uma mistura com maior quantidade de querosene e porções de óleo mineral.

3.7 BIODISSURFACTANTE

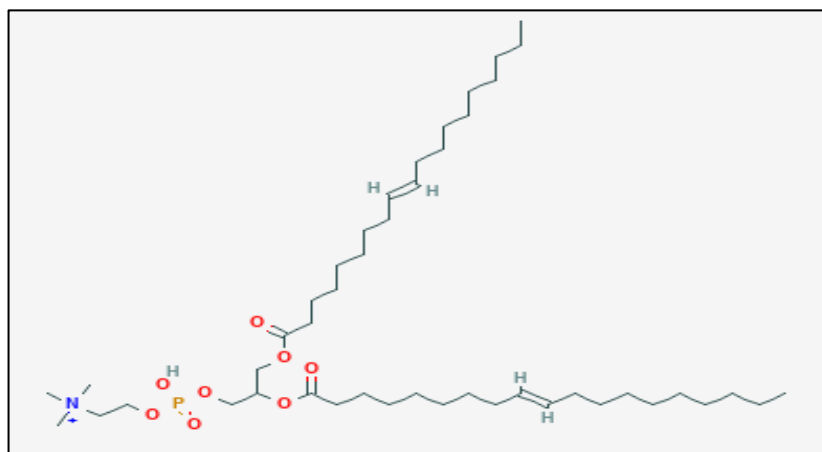
O surfactante é um componente essencial na MLE, principalmente no que se refere à estabilidade e seletividade da membrana. Possui uma estrutura anfipática que significa que o surfactante contém em sua estrutura grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (ROSEN, 2004).

Em muitos trabalhos observou-se que o *Span 80* é um surfactante eficiente na remoção de metais pesados, especialmente nos metais chumbo e níquel, que são estudados nesse trabalho. Outra classe de interesse de

surfactantes estudados atualmente, com grande potencial de utilização, são os biossurfactantes.

Estudos recentes têm mostrado a utilização da lecitina de soja como um biossurfactante eficiente em vários processos (Figura 3). A Lecitina de soja é uma mistura de fosfatídeos, óleo e umidade, seu Balanço Hidrofóbico Lipofílico (HBL) é de aproximadamente 7.0, o que proporciona sistemas óleo/água (CASTEJON, 2010). Possui peso molecular $758,075 \text{ g.gmol}^{-1}$ (PUBCHEM, 2019). Razo-Lazcano et al (2018) utilizaram a lecitina de soja como extratante na produção de membranas líquidas emulsionadas em um sistema água em óleo (A/O), com intuito de demonstrar remoção de compostos que apresente em sua formulação uma quantidade mínima de materiais tóxicos.

Figura 4- Estrutura da lecitina de soja



Fonte: PubChem (2019).

O estudo mostrou que a utilização da lecitina de soja na emulsão diminui o tamanho das gotículas da emulsão. Em contrapartida, sua presença possibilita obter emulsões que são individualmente mais dispersas e mais estáveis. A concentração da lecitina de soja variou de 0,001% a 5% e constatou-se que nas concentrações acima de 3% m/V começa a ocorrer um decaimento na extração, ocasionado provavelmente pela formação de uma bicamada lipídica que causa certa dureza na membrana e, conseqüentemente, acaba por diminuir a transferência do soluto de uma fase para outra.

O estudo constatou que a lecitina de soja pode ser utilizada na produção de membranas líquidas emulsionadas. Foi avaliado a remoção de compostos orgânicos, sendo o estudo na remoção de metais um método

inovador, mas com grande potencial sustentável na utilização de efluentes que contenham metais pesados (RAZO-LAZCANO et al., 2018).

3.8 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Deve-se destacar a importância da determinação da CMC, por ser a concentração mínima em que a formação de micelas é favorável. O conhecimento da CMC auxilia no planejamento das formulações. A CMC pode ser determinada de diversas formas, e é dependente das características do material. Na obtenção por condutividade ao adicionar o surfactante gota a gota em um volume de água e registrando a cada momento sua condutividade, constrói-se um gráfico da variação da condutância em função da concentração do surfactante. O valor da CMC é obtido pela intersecção de duas retas no gráfico, anterior a esse ponto. Tem-se uma variação da condutividade que ocorre devido à concentração das moléculas do surfactante e após esse tempo a variação da condutividade dá-se devido ao aumento das micelas no meio, por esse método a CMC do *Span 80* é de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (MICHOR; BERG, 2015).

Para a CMC do *Span 80* por tensão superficial encontrou-se na literatura seu valor em torno de $1,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (PELTONEN; YLIRUUSI, 2000). Nesse método é utilizado um tensiometro. Promove-se a saturação do surfactante na superfície da fase líquida com o gotejar do surfactante na solução. Obtém-se um gráfico de tensão superficial por concentração. Conforme a concentração aumenta, a tensão superficial diminui até o ponto em que atinge a saturação e permanece constante dessa forma (MARTÍNEZ, 2012).

Na literatura foi encontrado que a CMC da lecitina de soja pode ser obtida pela técnica TCNQ (Tetracyanoquinodimethane), utilizada quando o surfactante apresenta uma CMC baixa. Os surfactantes não-iônicos formam complexos doador-receptor com iodo em meio aquoso. A absorção espectral é observada de acordo com a concentração do surfactante e pode ser obtida a concentração crítica de micelas (PELTONEN; HIRVONEN; YLIRUUSI, 2001; SCHICK, 1987). No estudo de Kim et al (2018), a partir do uso desse método, foi obtido para lecitina de soja a CMC de $1790 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.9 ESTABILIDADE DA EMULSÃO

Os surfactantes são usualmente utilizados para estabilizar as emulsões, pois se concentram nas interfaces óleo-água formando um filme interfacial reduzindo a tensão superficial o que promove a dispersão e emulsificação das gotas (FLORES, 2010). Assim pode se dizer que uma emulsão é estável quando as gotas dispersas na fase contínua por um tempo considerável sem que ocorra a separação das fases (ALBERTON, J. 2017).

Outro sistema que pode ser obtido a partir de um sistema de dois líquidos imiscíveis entre si (óleo-água) e estabilizados por um filme interfacial surfactante são as microemulsões (HIGUITA, 2017). Essas microemulsões são termodinamicamente estáveis, ou seja, ao contrário das emulsões não ocorre a separação das fases naturalmente (TADROS, 2016).

A estabilidade da emulsão pode ser alcançada ao se diminuir a tensão interfacial da dispersão e será maior também quanto menor for a energia livre proveniente da expansão da área interfacial, assim as microemulsões apresentam estabilidade devido a energia remanescente da interface é próxima de zero.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Tabela 1 – Reagentes e soluções

Solvente	Descrição
Surfactante	<i>Span 80</i> , EMFAL PM 428,62 g.gmol ⁻¹ C ₂₄ H ₄₄ O ₆ HBL 4,3
Biossurfactante	Lecitina de soja refinada, Alfa Aeser Nº CAS 8002-43-5, PM 758,075 g.gmol ⁻¹ FM-CH ₄ H ₈₀ NO ₈ P HBL 7-0
Extratante	Álcool octílico CAS 111-87-5 PM- 130,231 g/mol
Solução de H ₂ SO ₄ ;	Padrão UTFPR
Solução de níquel;	Padrão UTFPR
Solução de chumbo	Padrão UTFPR

Fonte: Autoria própria (2019).

4.2 TESTES DE FORMULAÇÕES

Os parâmetros para avaliar a utilização de membranas líquidas emulsionadas na remoção de metais pesados são diversos. Nesse estudo, adaptando da metodologia de Sabry et. al. (2007), desenvolveu-se o procedimento de teste de formulações, nos quais foram preparadas diversas formulações para obtenção da membrana, variando o volume de extratante, surfactante e solvente, a fim de avaliar a interferência desses na estabilidade da emulsão e na eficiência de remoção dos metais estudados. O procedimento é capaz de fornecer o comportamento da emulsão e auxilia a decisão das condições ideais.

4.2.1 Preparação da Membrana

O meio para da fase interna da membrana neste trabalho é ácido. A concentração da solução H₂SO₄ foi determinada de acordo com Sabry et al (2007), no qual avaliou-se a que a melhor condição para a membrana é de uma solução aquosa de H₂SO₄ 1 M, uma vez que concentrações maiores não obtinham mudanças significativas na remoção de metais e em concentrações muito menores a remoção era mínima. Dessa forma, adiciona-se 25 mL de

uma solução 1M de H_2SO_4 e 25 mL de uma solução que contém o extratante, o surfactante e o solvente, fase orgânica, em diferentes formulações, obtendo 50 mL de emulsão. A agitação foi realizada no agitador mecânico Gehaka AM-20 com o impelidor hélice e magnético Even HJ-5, a fim de avaliar a contribuição da agitação na estabilidade da membrana (Figura 5).

4.2.2 Avaliação do Extratante

O extratante utilizado foi o álcool octílico, $CH_3(CH_2)_6OH$, variando de 1-9% v/v, surfactante com concentração de 2% v/v, o solvente completando o volume de 25 mL. O tempo de agitação para preparação de emulsão é de 5 minutos, com agitação e tempo de contato fixo e a razão fase oleosa/fase aquosa (O/A) igual a 1. Após a obtenção da emulsão, adicionou-se a mesma na solução do metal (Pb ou Ni) com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O contato entre as fases por agitação com velocidade fixa, nos agitadores descritos no item 4.2.1 e com tempo de 5 minutos. Em seguida, utilizou-se um funil de separação para a partição das fases. Após a separação da fase emulsão de fase aquosa foi retirada uma alíquota de 15 mL que foi enviada para análise de quantificação de metal. O procedimento foi realizado em triplicata para cada concentração de extratante.

4.2.3 Surfactante

A fase oleosa de 25 mL foi formada pelo surfactante, avaliando a variação de concentração de 1-9% v/v. Foram utilizados surfactante *Span 80* e o biossurfactante lecitina de soja. O extratante na concentração de 6 % v/v e o solvente completando o volume de 25 mL. Adicionou-se em 25 mL de solução de H_2SO_4 formando uma a membrana com volume de 50 mL com a razão fase oleosa/fase aquosa (O/A) igual a 1. Foi promovida agitação de acordo com item 4.2.1 para preparação de emulsão com tempo de 5 minutos. Após a obtenção da emulsão, adicionou-se à solução do metal (Pb ou Ni) com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, onde o contato entre as fases foi realizado por agitação com velocidade fixa, no agitador mecânico e com tempo de 5 minutos. Em seguida, as fases foram separadas em um funil de separação e uma alíquota de 15 mL, foi retirada da fase aquosa para análise de quantificação de

metal. O procedimento foi realizado em triplicata para cada concentração de surfactante.

4.2.4 Soluções De Metais

Os testes foram realizados em soluções monocomponentes, denominadas fase aquosa nesse trabalho, avaliando o comportamento da membrana líquida emulsionada na extração de chumbo e níquel. Cada solução monocomponente com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do metal. Em seguida, a partir dos resultados obtidos, foi proposto o estudo da solução multicomponente com os metais. Foi utilizada 100 mL da solução de alimentação multicomponente com a concentração de cada metal de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O procedimento da solução multicomponente foi realizado em triplicata para cada surfactante.

4.2.5 Reutilização da Membrana

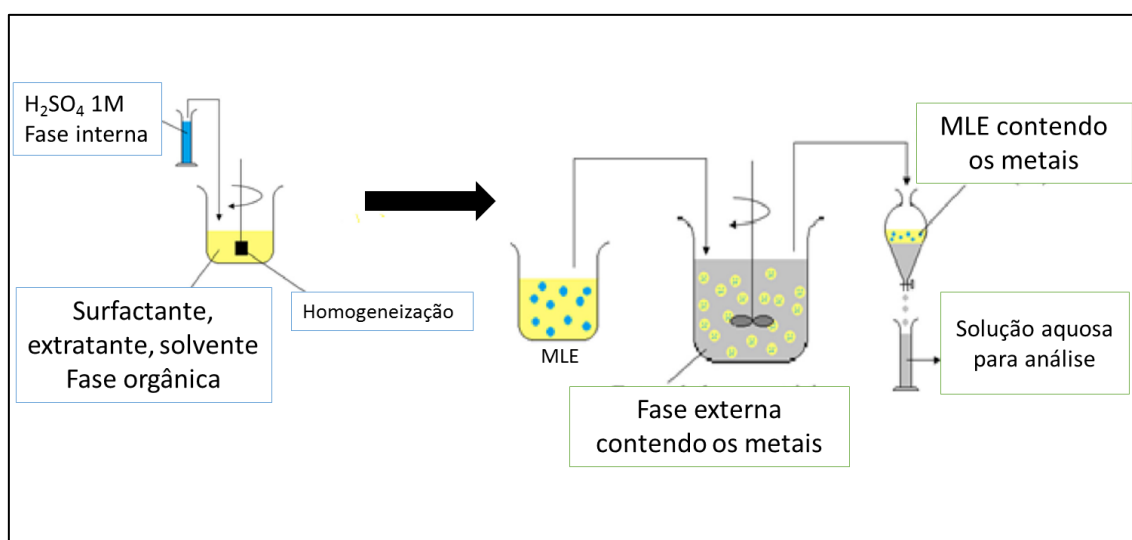
Após o primeiro contato da emulsão com a solução de alimentação multicomponente por um determinado tempo, foi realizado o procedimento de separação das fases por um tempo pré-determinado. Em seguida, a fase aquosa foi encaminhada para a análise de quantificação dos metais e a membrana (emulsão) foi reutilizada. Foi promovido o contato com 100 mL de uma nova solução de metais multicomponentes na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, agitando por um tempo de 5 minutos, em seguida realizou-se a separando as fases, repetindo o processo até a total desestabilização da membrana.

Tabela 2- Formulações para formação da membrana líquida emulsionada

Parâmetro	Variação
Fase orgânica	25 mL
Fase interna	25 mL
Solução de metais	100 mL
Extratante	1-9% v/v
Surfactante	1-9% v/v
Biossurfactante	1-9% v/v
Velocidade agitação	
Formação da MLE	Fixo
Velocidade agitação	
Contato entre fases	Fixo

Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 5- Esquema do processo de formação da membrana líquida emulsionada



Fonte: Adaptado NOAH, N. F. M. et al (2018).

4.3 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

A concentração dos metais níquel e chumbo na fase aquosa foram determinadas por espectrometria de absorção atômica na Central de Análises da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus de Pato Branco e no LAMAQ – Laboratório Multiusuário de Análises Químicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná de campus Ecoville.

A porcentagem de remoção foi calculada a partir da massa inicial do metal na solução de alimentação (100 mg) e a massa de metal obtida na concentração final como indicado na Equação 1, obtendo uma porcentagem em função da massa de metal:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_i * V_i) - (C_f * V_f)}{C_i * V_i} * 100 \quad (1)$$

Onde C_i é a concentração inicial do metal, V_i volume inicial da solução, C_f concentração final do metal após a extração e separação, V_f volume final obtido após a separação de fases.

5 RESULTOS E DISCUSSÕES

5.1 EXTRATANTE

Inicialmente foi avaliada a faixa de concentração de 1 a 9% v/v do extratante, fixando a concentração de surfactante de 2% v/v e completando o volume de 25 mL com o querosene com agitação magnética. Nos primeiros testes, observou-se principalmente a formação da membrana. Com a concentração de 9% v/v de extratante e 2% de surfactante separou as fases membrana e fase aquosa, com volume recuperado de 68 mL. O volume recuperado foi menor do que o esperado, 100 mL. Com intuito de verificar a relação de volume recuperado com a concentração de extratante e surfactante, foi realizado mais formulações variando extratante e surfactante de 6% a 12% (Tabela 3).

Tabela 3- Relação da concentração do extratante e volume recuperado

S	Surfactante % v/v	Extratante % v/v	Volume Inicial (mL)	Volume final (mL)
Span 80	2,00	12%	100	64
	4,00	12%	100	ME
	2,00	9%	100	68
	4,00	9%	100	ME
	5,00	9%	100	ME
	6,00	9%	100	ME
	1,00	6%	100	80
	2,00	6%	100	65
	4,00	6%	100	50
	6,00	6%	100	45
Lecitina de soja	2,00	9%	100	NF
	5,00	9%	100	NF
	1,00	6%	100	95
	5,00	6%	100	90
	7,00	6%	100	90
	11,00	6%	100	65

Fonte: Autoria própria (2019).

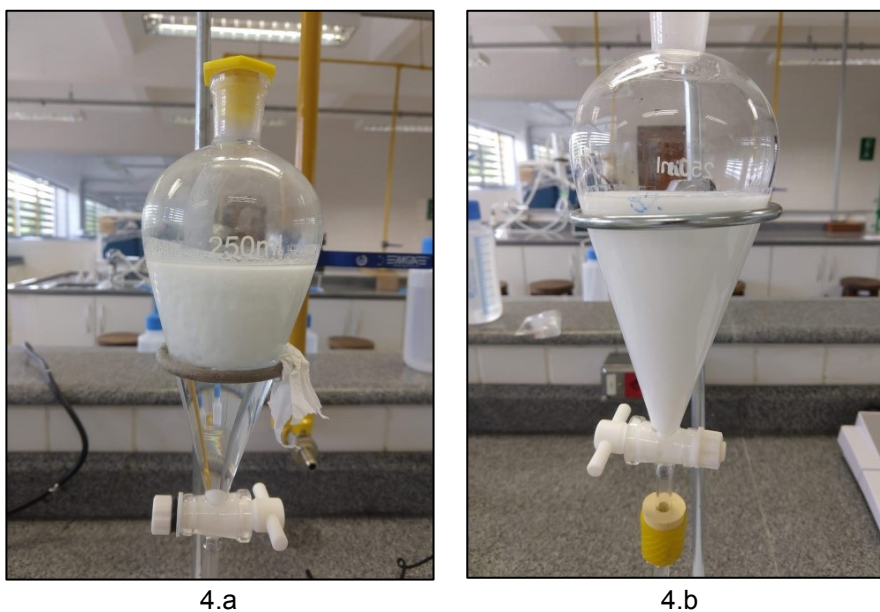
Nota: S- surfactante; ME- Microemulsão; NF- Não ocorreu formação da membrana.

Na concentração de 12 % v/v de extratante e 2% v/v de surfactante ocorreu a separação da fase membrana e de volume recuperado. Testando a concentração do surfactante 4% v/v e 12%v/v de extratante não ocorreu a separação das fases membrana e fase aquosa. Concentrações elevadas de

extratante e surfactante não poderão ser utilizadas. Na concentração de 9 % v/v de extratante e 4 % v/v de surfactante também não foi possível obter um volume recuperado, pois não houve separação das fases. Assim, mesmo diminuído a concentração de extratante, quanto maior a concentração do surfactante, maior a de não ocorrer a separação das fases. Com esse teste foi possível avaliar que a concentração de extratante e surfactante estão relacionados entre si na formação da membrana. Tal influência resulta na obtenção de uma membrana menos ou mais estável e na recuperação do volume final da fase aquosa após tratamento. Quanto maior concentração do extratante menor deve ser a concentração de surfactante para ocorrer a separação das fases.

Na figura 6 a seguir é possível ver a formação da membrana para 6% v/v e 12 % v/v de extratante e 4 % v/v de surfactante *Span 80*, na maior concentração ocorreu uma microemulsão. Nesse ponto, a emulsão se torna muito estável e não ocorre separação das fases. Um dos efeitos do extratante é na estabilidade da emulsão. No estudo de Sabry et al (2007) em alguns casos o aumento da concentração do extratante pode ocasionar certo inchaço ou a microemulsão, apesar da membrana não se desfazer, a extração do metal pode ser reduzida (LENDE et al., 2014).

Figura 6- Membranas líquidas emulsionadas para o *Span 80*



Fonte: Autoria própria (2019).

Nota: 4.a Membrana com concentração do extratante 6%v/v, 4% v/v de surfactante *Span 80* e 90% v/v de solvente..b Membrana com concentração do extratante 12 %v/v, 4% v/v de surfactante *Span 80* e 84% v/v de solvente.

Após testar toda a faixa de concentração a ser estudada, averiguando em quais era possível trabalhar sem que houvesse a formação de uma microemulsão, mesmo variando a concentração do surfactante *Span 80*, foi determinado a variação do extratante de 1 a 6 % v/v. A formação da membrana em agitador magnético não apresentou bons resultados por ser uma agitação menos uniforme e mais difícil de se controlar a velocidade. Os testes iniciais no agitador magnético não puderam ser utilizados para escolha da faixa de concentração do extratante, uma vez que as respostas variavam muito. Ao utilizar o agitador mecânico, observou-se que a agitação uniforme e controle da velocidade puderam resultar em respostas mais uniformes, assim os experimentos seguiram com a utilização do agitador mecânico para preparação das membranas.

Os efeitos de microemulsão foram mais acentuados para o *Span 80*, no qual a variação do surfactante e do extratante provocou a formação de microemulsões sem que houvesse a separação das fases membrana e aquosa e conseqüentemente nenhum volume recuperado. Os testes para *Span 80* serviu de base para os da lecitina de soja, no entanto nas mesmas condições, para a lecitina de soja a maior dificuldade foi em formar a membrana quando variou-se a concentração do extratante e do surfactante como representado na Tabela 3.

A faixa de concentração na qual se espera avaliar a influência do extratante na remoção dos metais, sem que ocorra a microemulsão ou a não formação da membrana, foi de 1-6% v/v de extratante.

A concentração do surfactante foi selecionada como a menor concentração possível para formação da membrana. Como houve um comportamento diferenciado na formação da membrana em relação ao *Span 80* e a lecitina de soja, a concentração mínima de ambos são diferentes, uma vez que em concentrações menores a lecitina não forma a membrana e em concentrações maiores o *Span80* forma microemulsão. A concentração mínima do *Span 80* foi de 2% com velocidade de agitação de 900 rpm e a lecitina de soja com concentração de 5 % v/v com velocidade de agitação de 1000 rpm. A Tabela 4 apresenta os dados de formulações para variação do extratante. Os dados foram obtidos em triplicata e apresenta-se a média entre eles.

Tabela 4- Dados da variação do Extratante

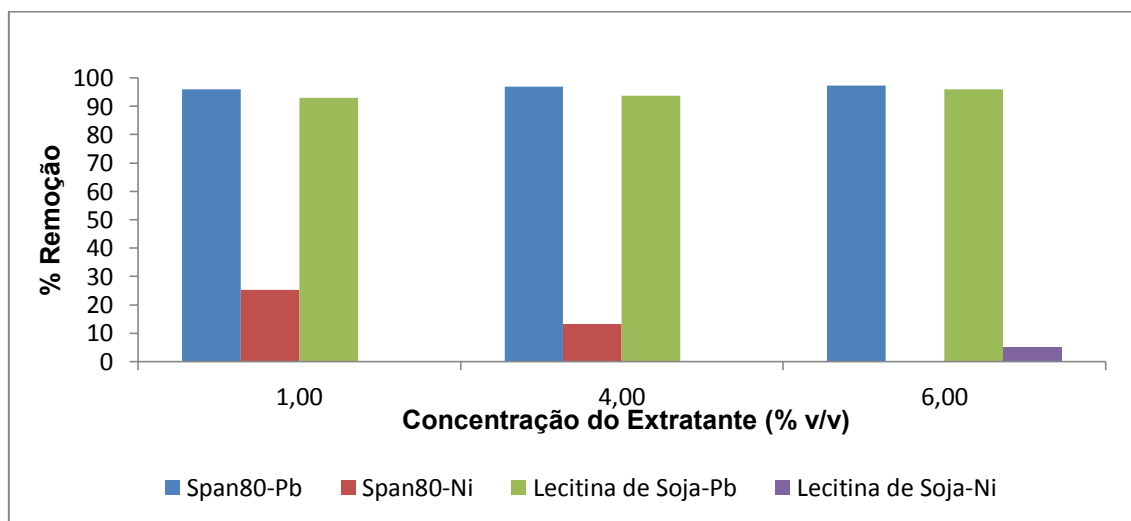
S	Metal	[Extratante] % v/v	[Surfactante] % v/v	Volume Solvente (mL)	VA (rpm)	VR (mL)	Massa final na fase aquosa recuperada (g)	Desvio padrão	% remoção
Span80	Pb	1,00	2,00	24,25	900	70,00	0,41	0,04	95,94
	Pb	4,00	2,00	23,50	900	61,00	0,30	0,00	96,96
	Pb	6,00	2,00	23,00	900	64,00	0,26	0,07	97,39
	Ni	1,00	2,00	24,25	1010	50,00	7,48	0,00	25,21
	Ni	4,00	2,00	23,50	1010	50,00	8,69	0,87	13,14
	Ni	6,00	2,00	23,00	900	56,70	10,00	0,74	0,00
Lecitina de soja	Pb	1,00	5,00	23,50	1000	90,00	0,70	0,00	93,02
	Pb	4,00	5,00	22,75	1010	90,00	0,63	0,00	93,68
	Pb	6,00	5,00	22,25	1000	84,67	0,41	0,05	95,89
	Ni	1,00	5,00	23,50	1002	90,00	10,00	0,00	0,00
	Ni	4,00	5,00	22,75	1000	90,00	10,00	0,00	0,00
	Ni	6,00	5,00	22,25	1010	81,67	9,49	0,19	5,12

Fonte: Autoria própria (2019)

Nota: S- surfactante; V.A.- velocidade de agitação; V.R-Volume recuperado

A partir dos dados obtidos foi elaborada a Figura 7, que indica a remoção do metal em função da concentração do extratante para ambos os surfactantes e metais.

Figura 7- Influência da variação do extratante na remoção de Ni e Pb



Fonte: Autoria própria (2019)

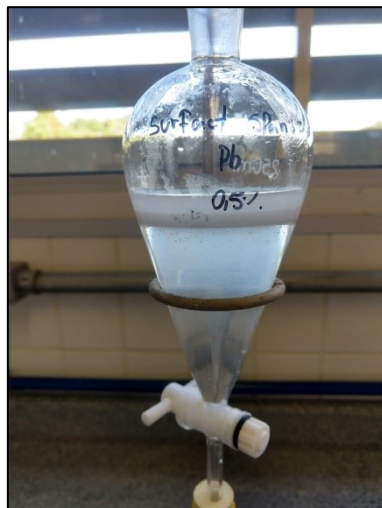
A remoção para o chumbo apresentou resultados satisfatórios variando o extratante, tanto para o *Span 80*, quanto para a lecitina de soja, indicando boa afinidade com o extratante. No entanto, o volume recuperado diminuiu quando se aumenta a concentração do extratante. Para o níquel, observaram-se remoções baixa para o *Span 80* e para a lecitina de soja, possivelmente,

não há interação do extratante utilizado com esse metal ou a presença do mesmo dificulta a remoção do Ni, uma vez que onde há menor interferência do octanol a remoção para o níquel é maior.

O extratante é adicionado à membrana para facilitar a dispersão do soluto e promover a extração do metal da fase de alimentação para a fase da membrana. O extratante forma um complexo com o soluto na interface da fase de alimentação e da membrana para promover o processo de remoção (BHATLURI, 2016), assim espera-se que além de pouco solúvel na membrana o níquel não possua afinidade com o extratante utilizado. No trabalho de Kumbasar e Tutkun (2008) para melhorar a remoção do níquel pelo extratante 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) foi utilizado uma solução amoniacal, formando um complexo de níquel e amônia que interagiu com o extratante e ocorria a remoção do metal para a membrana. Uma forma de se utilizar a mesma membrana para o níquel seria a adição de uma substância capaz de formar um complexo de maior interação com o extratante.

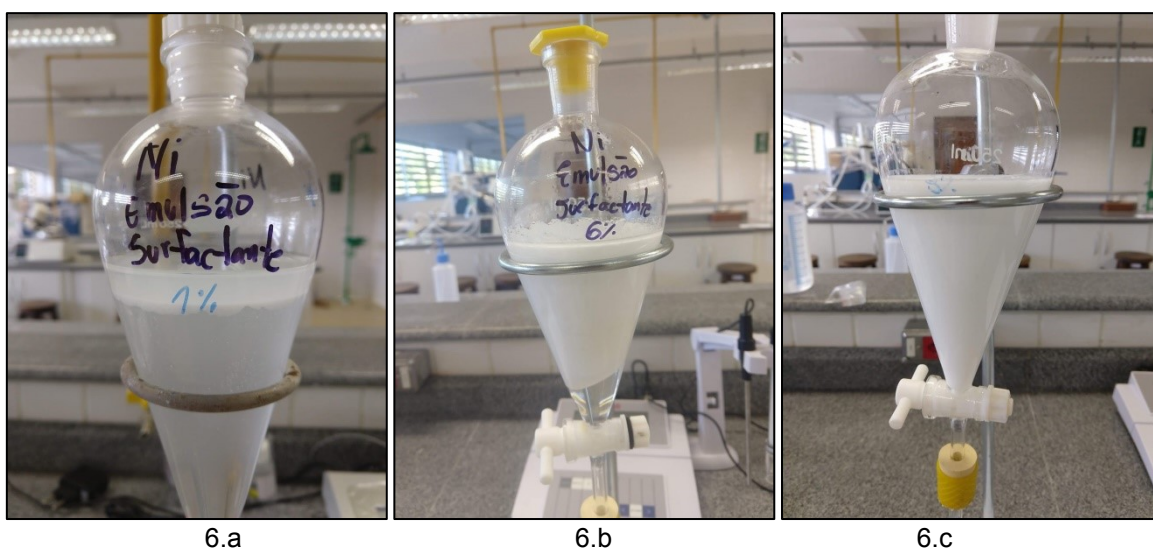
5.2 SPAN 80

Inicialmente os experimentos foram realizados em um agitador magnético. Estipulou-se a mesma velocidade de formação da membrana e de contato da fase de alimentação com a membrana e o mesmo tempo para ambas as situações. A faixa de concentração estudada para o *Span 80* foi determinada como de 1-9% v/v, dentro da faixa de concentrações estudada por Sabry *et al* (2007). Estudos preliminares foram conduzidos para avaliar como ocorria a formação da membrana nessa faixa de concentração utilizando um agitador magnético. Para a concentração de 0,5 % v/v, do surfactante, 6% v/v do extratante 88% v/v do solvente, observa-se na Figura 8 que não houve a formação da membrana nem para o agitador magnético nem para o mecânico. De acordo com Sulaiman, Othman e Amin, (2014) esse fato pode ser atribuído pela baixa concentração de surfactante, ou seja, apenas um pequeno número de gotas de água internas aparecem nos glóbulos de emulsão dispersos e essas são insuficientes para estabilizar a emulsão, o que leva à quebra da emulsão.

Figura 8- Formulação de 0,5% v/v para *Span 80*

Fonte: Autorial Própria (2019).

Para a concentração de 12 % v/v de surfactante, 6% v/v do extratante 82% v/v do solvente ocorria a formação da microemulsão, e as fases membrana e aquosa não se separavam. Assim, com o aumento da concentração do surfactante favoreceu-se a formação de microemulsões.

Figura 9- Membranas líquidas emulsionadas em diferentes concentrações do *Span 80*

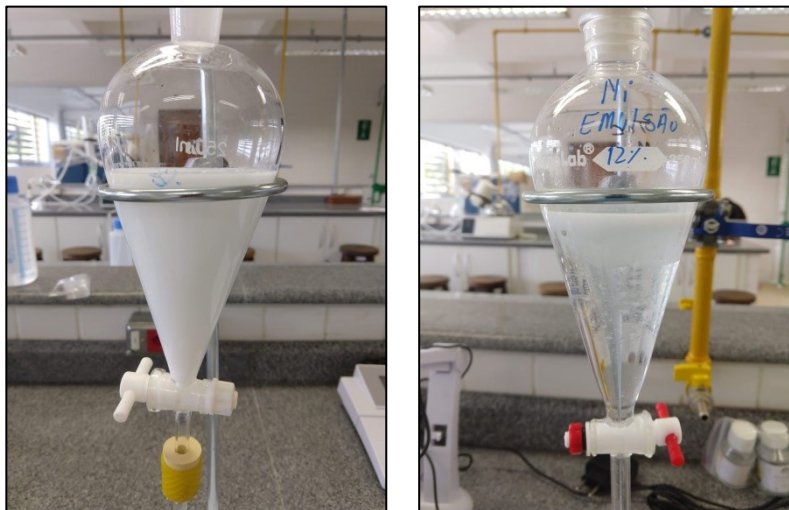
Fonte: Autorial Própria

Nota: 6. a *Span 80* 1% v/v, Extratante 6% v/v, Solvente 93% %v/v; 6. b *Span 80* 6% v/v Extratante 6% v/v, Solvente 88% %v/v; 6.c *Span 80* 12 % v/v Extratante 6% v/v, Solvente 92% %v/v

Na formação de microemulsão foi observada a influência do tipo de agitação e velocidade de agitação, além da concentração do surfactante. Na agitação magnética, dificultou-se o processo de obtenção da membrana. A agitação não pôde ser mantida constante e uniforme. Para alguns casos, mantendo as mesmas condições de formulação na triplicata, os resultados

foram separação de fases aquosa e membrana e também microemulsão – como indica a figura 10. Para a concentração de 12% v/v de surfactante, devido à instabilidade da agitação em uma das formulações, ocorreu a microemulsão e, na outra, a membrana ocorreu na separação das fases.

Figura 10- Membrana líquida emulsionada para mesma concentração do *Span 80*



Fonte: Autoria própria (2019).

Ao utilizar o agitador mecânico, foi possível controlar melhor a velocidade de formação da membrana e assim fazer a emulsão nas concentrações de 1 a 6 % v/v de surfactante sem que houvesse a formação de uma microemulsão. As condições de formação da membrana para o *Span 80*, foram de velocidade de 900 rpm em agitador mecânico e tempo de 5 minutos. Para o contato entre as fases membrana e fase aquosa a velocidade foi de 300 rpm pelo tempo de 5 minutos.

No entanto, para concentração menor que 0,5 % v/v não foi possível formar a membrana. Nesse caso, acredita-se que, mesmo com a concentração maior que a CMC, seria necessário fornecer maior força de cisalhamento para estabilizar a emulsão. Para manter as mesmas condições de contato entre as fases optou-se em trabalhar com a concentração mínima em 1% v/v de surfactante.

Para concentrações acima de 6 % ocorre a formação da emulsão. Contudo, o volume recuperado é baixo. Além disso, nesses casos, foi observado que, para a mesma velocidade de agitação e tempo de agitação no contato entre as fases, ocorreu à formação da microemulsão. Para diminuir o efeito da velocidade de agitação e permanecer com as mesmas condições para o contato entre as fases membrana e aquosa em todos os experimentos,

optou-se por fornecer menos energia no momento de formação da membrana, diminuindo a velocidade para 700 rpm. Evitou-se assim a formação da microemulsão e utilizou-se a concentração de 6% v/v como limite máximo do estudo.

As condições de estudos para o *Span 80* estão resumidas na Tabela 5, a porcentagem de remoção mássica foi obtida pela Equação 1. Os dados das triplicatas são apresentados por suas médias na tabela.

Após a formação da membrana e do contato com a fase de alimentação de metal aguardou-se a total separação de fases e retirou-se a fase de alimentação. Uma alíquota era retirada para análise de metais.

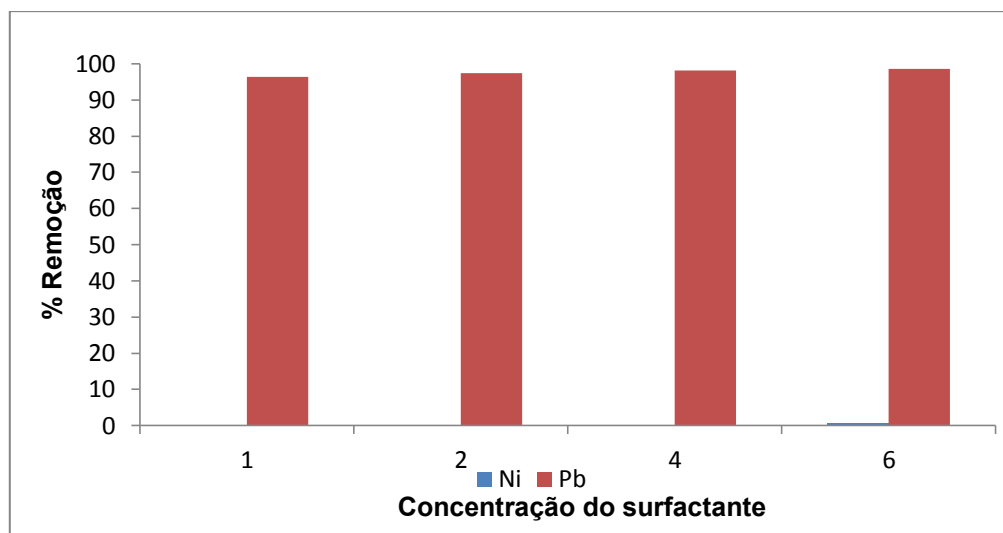
Tabela 5- Dados média das triplicata da variação do surfactante *Span 80* na remoção de Ni e Pb

Metal	[Extratante] % v/v	[Surfactante] % v/v	Volume Solvente (mL)	VA (rpm)	Volume recuperado (mL)	Massa final na fase na fase aquosa recuperada (g)	Desvio padrão	% remoção
Ni	6	1	23,25	910	81	10,00	1,04	0,00
	6	2	23,00	900	56,7	10,00	0,74	0,00
	6	4	22,50	900	54,5	10,00	1,46	0,00
	6	6	22,00	700	50,1	9,92	1,96	0,78
Pb	6	1	23,25	901	83,3	0,36	0,09	96,43
	6	2	23,00	900	64	0,26	0,07	97,39
	6	4	22,50	905	44	0,19	0,06	98,12
	6	6	22,00	705	41,5	0,14	0,01	98,58

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: V.A- Velocidade de agitação.

Na Figura 11, encontra-se apresentados os dados de porcentagem de remoção mássica para o chumbo e o níquel em função da concentração o *Span 80*.

Figura 11-Influência da variação do *Span 80* na remoção de Ni e Pb

Fonte: Autoria própria (2019)

Como previsto, no estudo do extratante o Ni não possui afinidade pela membrana, mesmo em diferentes concentrações do surfactante *Span 80*. Para esse, a remoção é baixíssima nas condições de fase de alimentação para um único metal. Na concentração de 6% v/v houve uma pequena remoção, nessa situação, a maior concentração do surfactante pode ter favorecido a remoção e poderia propor um maior tempo de contato para avaliar se ocorreria uma remoção maior no metal.

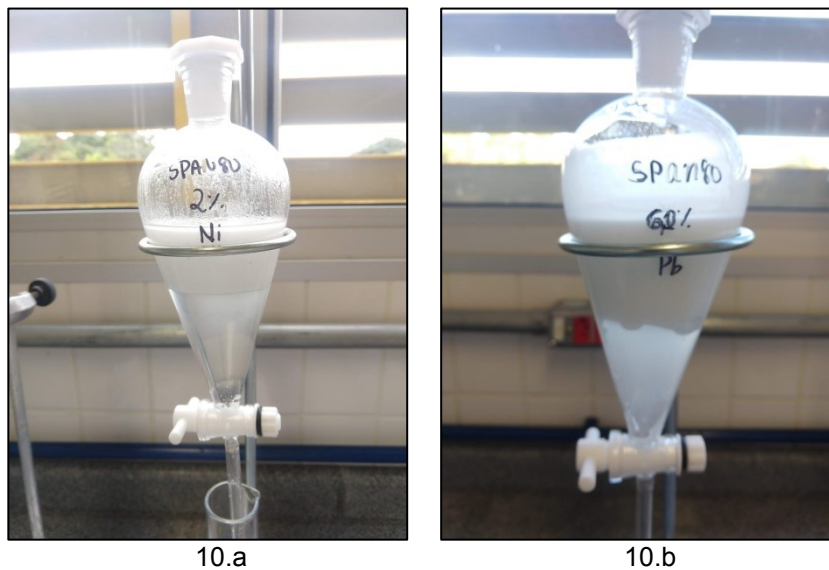
O chumbo respondeu bem ao surfactante, apresentando concentrações de remoção elevadas. O aumento da concentração do surfactante causou um leve aumento da remoção do chumbo. No entanto, de acordo com o estudo de Sabry *et al* (2007), o aumento do surfactante causa uma diminuição da eficiência de remoção do chumbo que pode ser explicada pela resistência à transferência de massa causada pelo filme do surfactante.

Neste trabalho, a remoção do chumbo manteve-se alta ao variar de 1 até a concentração de 6% v/v de *Span 80*, e espera-se que a com o aumento da concentração de surfactante ocorra a diminuição da eficiência de remoção. Assim, na faixa de concentração estudada ainda não há efeitos de redução de remoção em função do aumento da concentração.

Observa-se que a variação da concentração do surfactante resultou em mínima diferença na porcentagem de remoção. Porém, no volume recuperado a diferença é maior, sendo que para a concentração de 6% v/v praticamente metade do volume da fase de alimentação permanece na membrana (Figura 12). Para as concentrações de 1% v/v o volume médio recuperado foi de 80

mL, enquanto para a concentração de 6% v/v o volume médio recuperado foi de 50 mL. A melhor condição seria, então, a concentração de 1% v/v, uma vez que a remoção é alta e se obtém um volume recuperado significativo.

Figura 12- Volume recuperado para *Span 80*



10.a

10.b

Fonte: Autoria própria (2019)

Nota :10.a 2% v/v de surfactante, 6% v/v de extratante e 88% v/v de solvente; 10.b 6% v/v de surfactante, 6% v/v de extratante, 82% v/v de solvente.

5.3 LECITINA DE SOJA

Não foi possível encontrar, na literatura, estudos sobre a lecitina de soja (Figura 13), como um surfactante na formação de membranas líquidas emulsionadas para remoção de metais pesados. Desse modo pretendeu-se partir como modelo a formulação do *Span 80*. Foi avaliada a faixa de concentração de 1 a 9% v/v de biossurfactante para averiguar se haveria a formação da membrana, como também a formação da microemulsão.

Figura 13- Lecitina de soja



Fonte: Autoria própria (2019).

Para a lecitina de soja utilizada, a membrana não pode ser obtida na agitação magnética na faixa de concentração proposta. Mesmo com maior tempo de agitação não foi possível formar a membrana. Comparou-se com a CMC da lecitina de soja do estudo de Kim *et al* (2018) e constatou-se que pelo menos a concentração de 5 % v/v deveria formar a membrana. Para a obtenção da membrana foi utilizado um agitador mecânico na velocidade de 1000 rpm.

Observou-se que para a lecitina de soja a relação de surfactante/extratante (S/E) foi bem expressiva. Quanto maior a relação surfactante/extratante mais estável foi a membrana obtida, como indica a Tabela 6. A concentração mínima para o surfactante foi de 5% v/v em todos os ensaios. A concentração do extratante máxima foi de 11% v/v, pois acima dessa concentração, apesar da formação da membrana, parte do surfactante não foi dissolvido na fase do solvente.

Apesar de formar a membrana, a concentração de 9% v/v de extratante não foi utilizada, uma vez que nessa concentração para o *Span 80* ocorre a microemulsão e, portanto, os resultados não poderiam ser comparados. Assim, como para o *Span 80*, a variação do surfactante foi realizada à concentração fixa de 6 % v/v de extratante.

Tabela 6- Relação surfactante/extratante na formação da membrana

Teste	Extratante % v/v	Surfactante % v/v	S/E	Membrana
1	12	2	0,17	N
2	12	5	0,42	F
3	9	2	0,22	N
4	9	5	0,56	F
5	9	7	0,78	F
6	6	2	0,33	F
7	6	5	0,83	F
8	6	7	1,17	F
9	6	11	1,83	F

Fonte: Autoria própria (2019)

Legenda: S/E surfactante/extratante; N não formou a membrana; F formou a membrana.

O agitador mecânico proporcionou uma agitação maior e constante e possibilitou a formação da membrana com uma concentração mínima de 5 % v/v para a lecitina de soja (Figura 14). A agitação para a formação da membrana foi de 1000 rpm e tempo de 5 minutos, e para o contato com a fase

de alimentação foi de 300 rpm e 5 minutos. A concentração máxima estudada foi de 10 % v/v de biossurfactante.

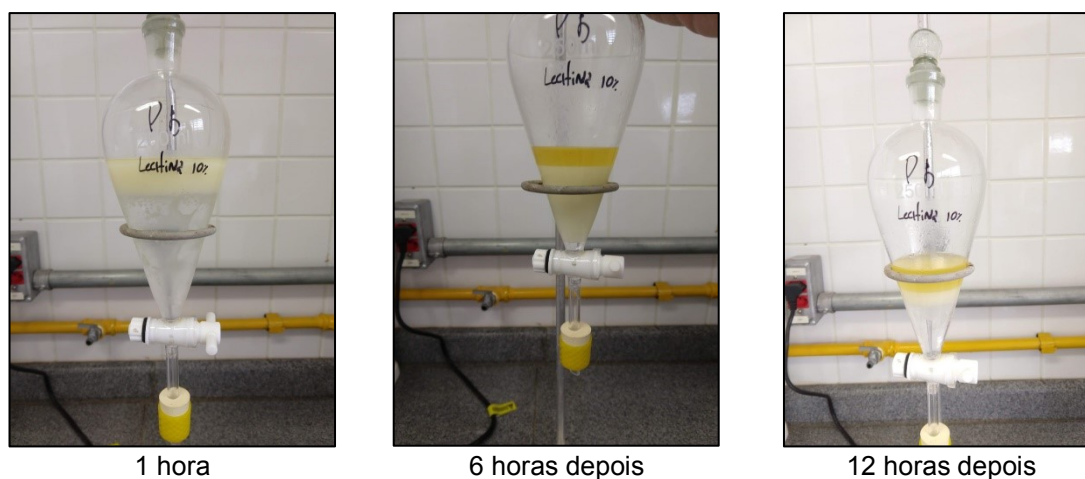
Figura 14- Membrana formada com lecitina de Soja



Fonte: Autoria própria (2019).

A lecitina de soja apresentou maiores volumes recuperados de fase aquosa em relação ao *Span 80*, em média 81 mL. Observou-se que a membrana é menos estável e separa suas fases mais rapidamente que o *Span 80*. A Figura 15 mostra o comportamento da membrana ao longo de 12 horas. Ao fim do processo, parte da membrana separou a fase oleosa e parte inorgânica.

Figura 15- Comportamento da membrana com a lecitina de soja com o tempo



1 hora

6 horas depois

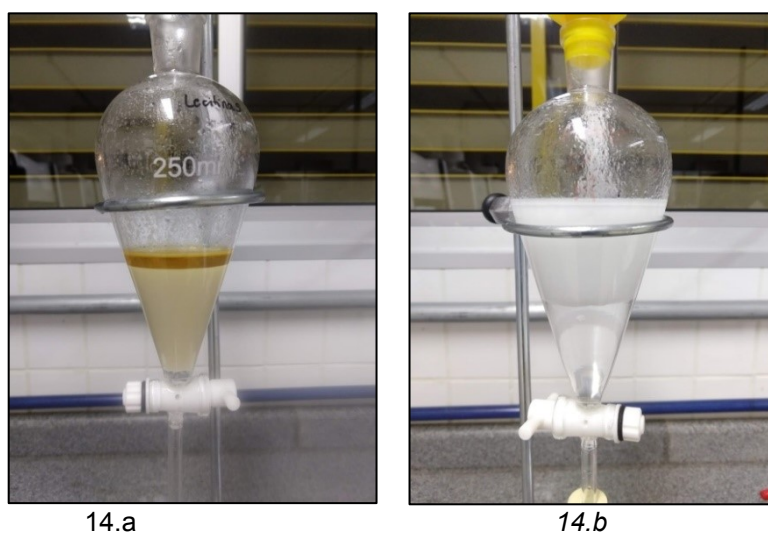
12 horas depois

Fonte: Autoria própria (2019)

A Figura 16 apresenta a membrana de lecitina de soja e *Span 80* após 6 horas em repouso. A desestabilização da membrana não ocorre facilmente para o *Span 80* como ocorre para a Lecitina de Soja. Para o *Span 80*, após 6

hora em repouso ocorreu separação da fase membrana e fase aquosa, já para a Lecitina de soja, houve a quebra de parte da membrana.

Figura 16- Membrana líquida emulsionada para Lecitina de Soja e *Span 80*



14.a

14.b

Fonte: Autoria própria (2019)

Nota: 14.a Lecitina de soja 14.b *Span 80*

Os dados de formulação da membrana, volume recuperado e recuperação mássica estão resumidos na Tabela 7. Os dados foram obtidos em triplicatas e apresenta-se a média entre eles na tabela. A % remoção foi calculada a partir da Equação 1.

Tabela 7- Variação da concentração do surfactante Lecitina de Soja na remoção de Ni e Pb

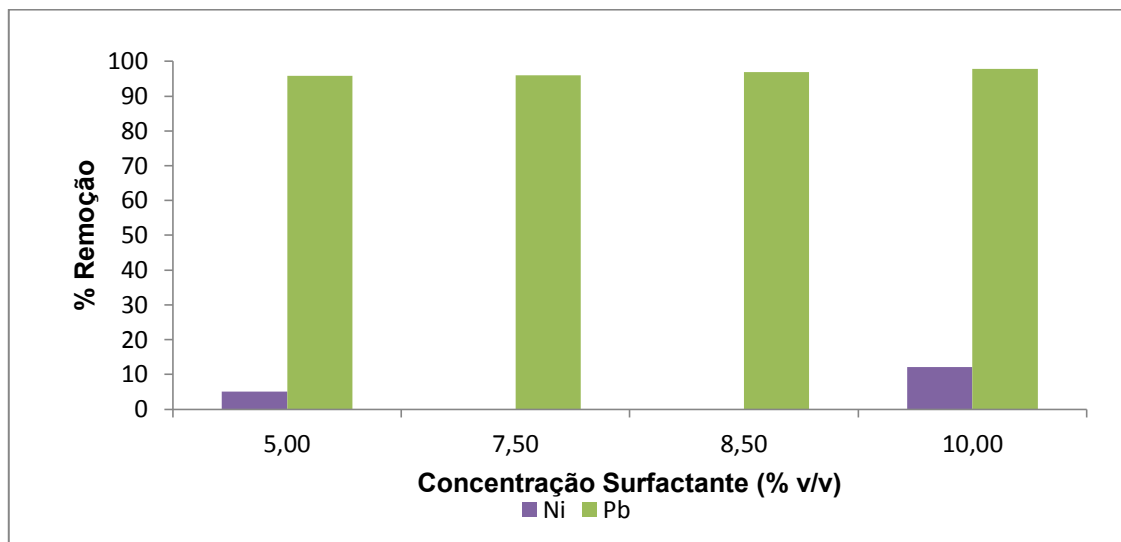
Metal	[Extratante] % v/v	[Surfactante] % v/v	Volume Solvente (mL)	VA (rpm)	VR (mL)	Massa final na fase aquosa recuperada (g)	Desvio padrão	% remoção
Ni	6,00	5,00	22,25	1010	81,67	9,49	0,19	5,12
	6,00	7,50	21,63	1010	70,00	10,00	0,14	0,00
	6,00	8,50	21,33	1025	75,00	10,00	0,16	0,00
	6,00	10,00	21,00	1036	80,00	8,79	0,72	12,11
Pb	6,00	5,00	22,25	1000	84,67	0,41	0,05	95,89
	6,00	7,50	21,63	1007	83,00	0,40	0,07	96,00
	6,00	8,50	21,38	1024	79,00	0,32	0,00	96,84
	6,00	10,00	21,00	1030	85,00	0,22	0,01	97,76

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: V.A. Velocidade de agitação; C.F. Concentração final.

A interação dos metais com a lecitina de soja pode ser observada na Figura 17 de remoção em função da concentração do surfactante.

Figura 17- Remoção de Ni e Pb em função da concentração da Lecitina de Soja



Fonte: Autoria própria (2019).

A remoção de chumbo utilizando a lecitina de soja na membrana líquida emulsionada apresentou resultados satisfatórios, com alta porcentagem de remoção, sendo a concentração de 10% v/v a melhor resposta para remoção e volume recuperado. A interação do Pb com o extratante foi boa para os dois tipos de membrana, obtendo remoção relativamente menor que para o *Span 80*. Seria interessante avaliar até que ponto o surfactante mantém a remoção elevada, testando maiores concentrações de lecitina de soja. Pela sua remoção de 97,4 % de chumbo considera-se viável sua utilização na formação de membranas líquidas emulsionadas para remoção de chumbo.

Para o níquel em comparação com o *Span 80* obteve-se respostas melhores de remoção, no entanto, a porcentagem de remoção para o níquel ainda é baixa (20%). Pela concentração de 10% v/v da lecitina de soja nota-se que o níquel pode apresentar certa solubilidade nesse surfactante, e que seria facilitada pela escolha de um extratante que apresenta maior afinidade com o metal.

5.4 SOLUÇÃO MULTICOMPONENTE

Os estudos dos metais individualmente fornecem base para a formulação da membrana líquida emulsionada para a remoção multicomponente. Optou-se por utilizar os resultados dos pré-testes e fazer

uma formulação em que se pudesse avaliar como é a remoção para uma solução de multicomponentes, e se há remoção nessa situação. Assim, a solução de multicomponente foi avaliada para o *Span 80* na concentração de 2% v/v e para lecitina de soja de 5 % v/v, com o extratante com concentração de 6% v/v. A Tabela 8 apresenta a média das triplicatas resultantes do *Span 80* e lecitina de soja. A % de remoção mássica foi calculada pela Equação 1. Para o experimento multicomponente o experimento foi realizado uma única vez.

Tabela 8- Dados da remoção multicomponentes para *Span 80* e lecitina de soja

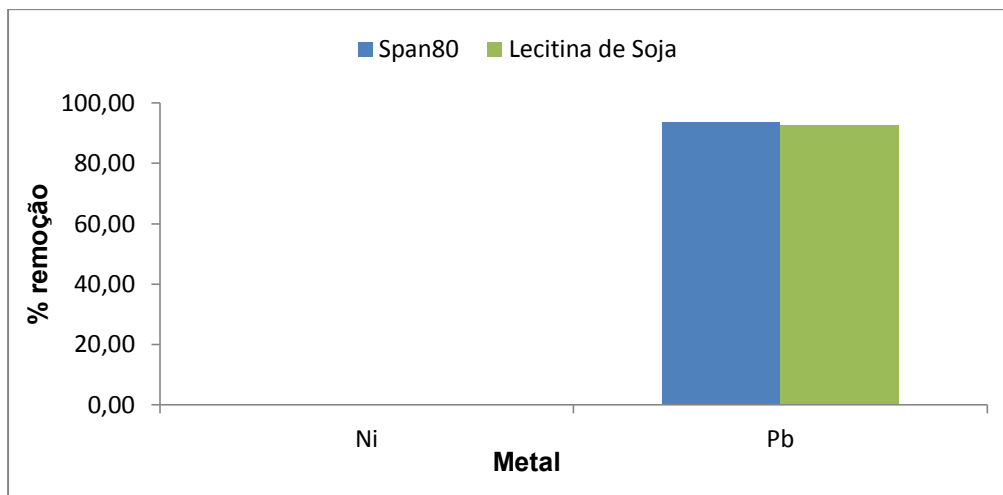
S	Metal	[Extratante] % v/v	[Surfactante] %v/v	Solvente (mL)	V.A. rpm	Volume recuperado	C.F mg.L ⁻¹	% remoção
<i>Span 80</i>	Ni	6	2	23,00	1010	70,00	124,65	0,00
	Pb	6	2	23,00	1010	70,00	4,57	93,60
Lecitina de Soja	Ni	6	5	22,25	1015	83,00	84,08	0,00
	Pb	6	5	22,50	1015	83,00	4,425	92,65

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: V.A.- Velocidade de agitação; C.F- Concentração final.

Nas condições estudadas para o *Span 80* a remoção da solução multicomponente foi melhor para o chumbo com remoção de 93,5 %, o níquel não apresentou remoção nas condições estudadas. Para a lecitina de soja a remoção do chumbo foi de 92,65 % e não houve remoção para níquel. A Figura 16 apresenta o comportamento do chumbo e do níquel na solução multicomponentes.

Figura 18- Remoção dos metais na solução multicomponente para o *Span 80* e lecitina de soja



Fonte: Autoria própria (2019)

5.5 REAPROVEITAMENTO DA MEMBRANA

O reaproveitamento da membrana líquida emulsionada foi realizado com a solução multicomponente. A membrana foi reaproveitada até que se observasse sua desestabilização. A emulsão formada apresentou boa estabilidade, sendo reaproveitada até 16 ciclos para o *Span 80* e 12 ciclo para a lecitina de soja sem que ocorresse a quebra da emulsão.

A capacidade de extração dos metais foi estudada no intervalo de 12 ciclos para cada surfactante.

Figura 19- Reaproveitamento da membrana com *Span 80*



Fonte: Autoria própria (2019)

A boa estabilidade da emulsão pode ser atribuída a sua velocidade de formação, que foi em torno de 900 rpm para o *Span 80* e de 1000 rpm para a lecitina de soja no agitador mecânico. No trabalho de Sabry et al (2007) ao se elevar a velocidade de agitação até 2000 rpm obtém-se uma membrana estável uma vez que uma emulsificação eficiente dá uma boa dispersão da fase interna na membrana. A agitação em que se promoveu o contato com a fase membrana e fase aquosa foi de 300 rpm. Nessa velocidade ocorre a transferência de massa sem que ocorra a quebra da membrana (KUMBASAR; TUTKUN, 2008). Tanto a velocidade de formação da membrana, quanto a de contato entre as fases membrana e aquosa proporcionaram a emulsão uma boa estabilidade, sendo possível um bom ciclo de reaproveitamento.

Para avaliar a capacidade de extração da membrana, reaproveitou-se a mesma por 12 vezes e após cada ciclo de remoção. Para verificar se ocorre a saturação da membrana, obteve-se a concentração de metal na fase aquosa recuperada. Os dados são apresentados na Tabela 9. Para o procedimento de reaproveitamento o teste foi realizado uma única vez.

Tabela 9- Dados da reutilização das membranas com *Span 80* e lecitina de soja

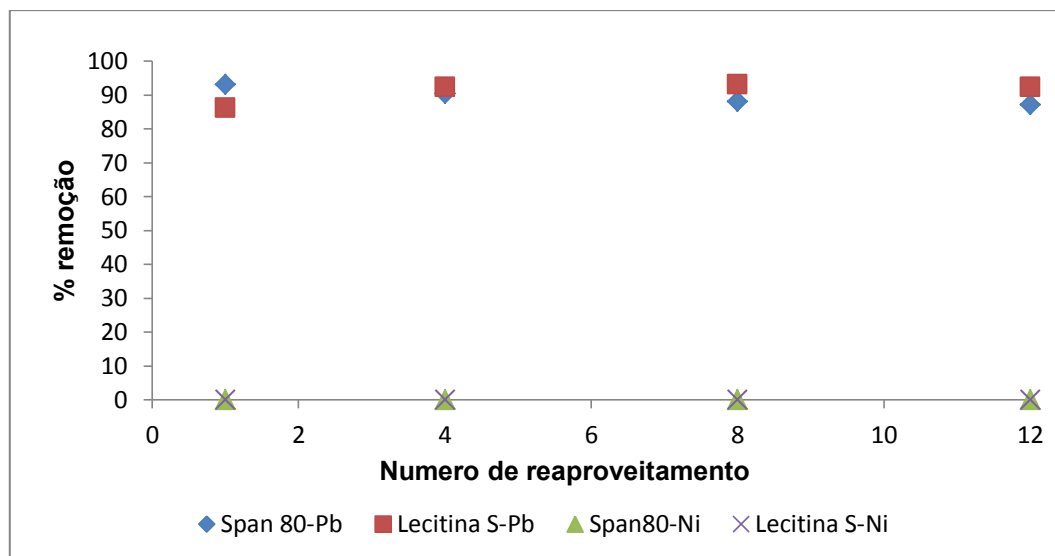
S	N°C	Metal	Extratante % v/v	Surfactante %v/v	Solvente (mL)	V.A rpm	V. R	CF mg.L ⁻¹	% Remoção	
<i>Span 80</i>	1	Ni	6,00	2,00	23,00	1010	70,00	159,00	0,00	
	1	Pb	6,00	2,00	23,00	1000	70,00	5,00	93,00	
	4	Ni	6,00	2,00	23,00	1000	80,00	92,94	0,00	
	4	Pb	6,00	2,00	23,00	1001	80,00	5,97	90,45	
	8	Ni	6,00	2,00	23,00	1000	80,00	89,62	0,00	
	8	Pb	6,00	2,00	23,00	1000	80,00	7,45	88,08	
	12	Ni	6,00	2,00	23,00	1000	115,00	82,60	0,00	
	12	Pb	6,00	2,00	23,00	1005	115,00	5,61	87,11	
	1	Ni	6,00	5,00	22,50	1010	89,00	87,14	0,00	
	1	Pb	6,00	5,00	22,50	1010	89,00	7,80	86,12	
	Lecitina de Soja	4	Ni	6,00	5,00	22,50	1000	85,00	88,68	0,00
		4	Pb	6,00	5,00	22,50	1000	85,00	4,52	92,32
8		Ni	6,00	5,00	22,50	1000	80,00	79,92	0,00	
8		Pb	6,00	5,00	22,50	1000	80,00	4,34	93,06	
12		Ni	6,00	5,00	22,50	1000	108,00	57,54	0,00	
12		Pb	6,00	5,00	22,50	1000	108,00	3,57	92,28	

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: V.A- Velocidade de agitação; V.R.- Volume recuperado; C.F. Concentração final.

O Figura 20 apresenta os resultados de remoção dos metais em função do número de reutilização da membrana líquida emulsionada.

Figura 20 - Remoção dos metais Ni e Pb após reaproveitamento da membrana líquida emulsionada



Fonte: Autoria própria (2019).

Nas condições de estudo, o níquel não apresentou bom resultados de remoção. Por apresentar certa remoção com a lecitina de soja seria possível testar o tempo de contato da fase de alimentação com a membrana. Em alguns estudos o tempo de contato entre essas fases aumenta a remoção do metal. De acordo com estudo de Sulaiman, Othaman e Amin (2014), um aumento no tempo de contato entre as fases de 5 a 20 minutos ocasionou um aumento da remoção do metal. Porém é necessário averiguar a formação de microemulsão para tempos superiores 10 minutos.

Em relação ao chumbo, houve uma diminuição na remoção do metal pela membrana para o *Span 80*, no entanto, a remoção permaneceu alta. Para a lecitina de soja a remoção do chumbo manteve-se constante. Para a lecitina de soja houve uma pequena remoção e em seguida permaneceu constante. Entretanto, até o décimo segundo reaproveitamento não ocorreu a saturação da membrana, o que indica que além da sua estabilidade, foram alcançadas altas porcentagens remoção, 87,1% para o chumbo. Dessa forma, não foi possível determinar a capacidade total de remoção de Pb para as membranas estudadas.

Para uma mesma membrana é possível extrair uma boa quantidade do metal na concentração estudada, assim, pela relação da Tabela 8 observa-se

que para a massa de 0,490 gramas de *Span 80* é possível extrair um total de 17,93 miligramas de metal. Como os testes não apresentaram a saturação da membrana acredita-se que essa relação pode ser ainda maior, sendo um benefício de custo na utilização das membranas líquidas emulsionadas.

Tabela 10- Relação massa do metal por massa surfactante para chumbo e *Span 80*

N° ciclos	Soma massa metal (mg)	Massa surfactante (g)	Mm/Msurf (mg.g ⁻¹)
1	4,65	0,490	9,496
4	9,17	0,490	18,731
8	13,58	0,490	27,724
12	17,93	0,490	36,618

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: Mm/Msurf- Massa do metal por massa do surfactante

Tabela 11- Relação massa do metal por massa surfactante para chumbo e Lecitina de soja

N° contatos	Soma massa metal(mg)	Massa surfactante	Mm/Msurf (mg/g)
1	4,31	1,287	3,35
4	8,92	1,287	6,94
8	13,58	1,287	10,55
12	18,19	1,287	14,14

Fonte: Autoria própria (2019).

Legenda: Mm/Msurf- Massa do metal por massa do surfactante

As relações de massa de metal por massa de surfactante para a lecitina de soja são menores, uma vez que é necessária uma quantidade maior em massa do que para o *Span 80*, ainda assim, para cada grama do biossurfactante é possível remover até 14,14 miligramas do chumbo, sendo economicamente mais viável devido a sua obtenção de fonte renovável.

6 CONCLUSÃO

No estudo da viabilidade da utilização de membranas líquidas emulsionadas para o tratamento de metais chumbo e níquel foram estudados alguns parâmetros que avaliaram a estabilidade e porcentagem de remoção dos metais. Com isso, foi possível discutir os objetivos propostos e constatar a viabilidade de sua utilização para o chumbo, tanto na utilização do surfactante *Span 80* quanto na utilização da lecitina de soja.

6.1 AVALIANDO A CAPACIDADE DE REMOÇÃO PARA NÍQUEL

No estudo constatou-se que nas condições propostas não foi possível utilizar as membranas líquidas emulsionadas estudadas para tratamento do níquel. Este não apresentou afinidade com o extratante utilizado, nem com o surfactante *Span 80*, mesmo tendo sido removido uma pequena quantidade de 32%. O mesmo foi observado quando utilizado a lecitina de soja para obtenção das membranas, sendo removido no máximo 18,20%. Sugere-se utilizar outro extratante, bem como, um maior tempo de contato da membrana com a fase de alimentação e uma velocidade de agitação maior para obter uma maior remoção de níquel.

6.2 AVALIANDO A CAPACIDADE DE REMOÇÃO PARA CHUMBO

A proposta da utilização das membranas líquidas emulsionadas na remoção do chumbo apresentou boa perspectiva. Constatou-se sua afinidade com o extratante, surfactantes e às condições propostas pelo trabalho. A concentração avaliada para o chumbo foi baixa, uma vez que a ideia inicial seria tratar os traços desse metal nos efluentes. No entanto, por ter obtido bons resultados, seria interessante um estudo que avaliasse a concentração máxima de chumbo no efluente em que a membrana consiga remover com alta porcentagem de remoção.

6.3 AVALIAÇÃO DO BIOSSURFACTANTE LECITINA DE SOJA

O estudo mostrou o potencial da utilização da lecitina de soja como biossurfactante na remoção de metais pesados. Devido as suas propriedades a lecitina de soja ganha umidade com muita facilidade, o que pode interferir no seu uso diversas vezes. Nesse estudo, avaliou-se que apesar dessas condições, a lecitina de soja obtém bons resultados de remoção de 97,4% para o chumbo, além de se mostrar uma membrana estável. Como surfactante obtido de fonte renovável e por seu potencial na remoção de chumbo poderia também ser estudada na remoção de quantidades maiores de chumbo e para outros metais.

6.4 AVALIANDO O REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS

As membranas líquidas emulsionadas obtidas apresentaram ótima estabilidade ao testar seu reaproveitamento, sendo possível para ambos surfactantes ciclos de 8 aproveitamentos com boa porcentagem de remoção, 92,3%. Não foi possível avaliar a saturação da membrana líquida emulsionada, uma vez que se esperava que ela fosse atingida até o último reaproveitamento. Existe a possibilidade dessa membrana ser utilizada em um ciclo maior até atingir a saturação. Tanto para o *Span 80* quanto para a lecitina de soja seria interessante o teste da saturação em concentrações maiores que $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de chumbo, a fim de avaliar sua utilização em tratamentos de metais em maiores concentrações e não somente no refinamento.

6.5 AS CONDIÇÕES IDEIAS

Após o estudo, apresentam-se as condições ideais para a extração de chumbo utilizando as membranas líquidas emulsionadas. Para o *Span 80* com concentração de 1% v/v, extratante 6%v/v, volume de solvente de 23,25 mL, velocidade de agitação de formação da membrana de 900 rpm com tempo de 5 minutos e velocidade de agitação de contato entre as fases de 300 rpm com tempo de contato de 5 minutos. Para lecitina de soja, com concentração de 10% v/v, extratante 6%v/v, volume de solvente de 21 mL, velocidade de agitação de formação da membrana de 1000 rpm com tempo de 5 minutos e

velocidade de agitação de contato entre as fases de 300 rpm com tempo de contato de 5 minutos.

O níquel não apresentou resultados significativos nesse estudo, sendo assim necessária uma reformulação da membrana para esse metal.

O presente estudo indicou uma alternativa ao tratamento de metais pesados que possibilita a utilização de menor quantidade de solventes orgânicos e não geração de um resíduo sólido tóxico a ser tratado e que promovam a remoção de pequenas quantidade de metais presente nos efluentes. O método ainda ganha destaque pela utilização de um biossurfactante, que proporciona as membranas líquidas emulsionadas viabilidade ambiental, além da técnica comprovada pela sua boa estabilidade e alta remoção de chumbo.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. L. et al. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 870-882, 2011/07/15/ 2011. ISSN 1385-8947.

Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006838> >.

AHMAD, A. L. et al. Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability. **Desalination**, v. 287, p. 30-34, 2012/02/15/ 2012. ISSN 0011-9164. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411009179> >.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (BRASIL). Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Resolução do CONAMA nº430**. 16 maio 2011.

BENVENUTI, T. et al. Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, p. 349-356, 2012. ISSN 0370-4467. Disponível em: <

http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672012000300011&nrm=iso >.

BHATLURI, K. K. Liquid Membrane based Technology for the Separation of Toxic Heavy Metals from Industrial Effluents. 2016.

BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 322-333, 2013/12/15/ 2013. ISSN 0304-3894. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413005505> >.

BOYADZHIEV, L.; LAZAROVA, Z. Chapter 7 Liquid membranes (liquid pertraction). In: NOBLE, R. D. e STERN, S. A. (Ed.). **Membrane Science and Technology**: Elsevier, v.2, 1995. p.283-352. ISBN 0927-5193.

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017/06/01/ 2017. ISSN 2213-3437.

Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717302208> >.

CASTRO, S. V. D. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto rio das velhas-MG**. 2006.

Programa de pós-graduação em saneamento, meio ambiente e recursos hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 110 p.

CASTEJON, L. V. **Estudo da clarificação da lecitina de soja**. 2010. 133f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

CUNDY, A. B. et al. Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminated estuaries: studies from Bilbao, Southampton Water

and Sicily. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 2, p. 311-325, 2003/02/01/ 2003. ISSN 0883-2927. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702001270> >.

DEMIM, S. et al. Cadmium and nickel: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by L. gibba. **Ecological Engineering**, v. 61, p. 426–435, 1 dez. 2013.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova**, v. 21, p. 60-68, 1998. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000100010&nrm=iso >.

FLORES, R. V. P.; RIBEIRO, A. S. M.; LEAL, G. E. **Formação de Emulsão no Escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios**. [s.l.] Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

GUREL, L.; ALTAŞ, L.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. **Removal of Lead from Wastewater Using Emulsion Liquid Membrane Technique**. 2005. 411-420.

HASHIM, M. A. et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2355-2388, 2011/10/01/ 2011. ISSN 0301-4797. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479711002064> >.

KIM, J. et al. Lecithin Near Its Critical Micelle Concentration Increases Oxidative Stability of Non-Stripped Corn Oil But Not Stripped Corn Oil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 121, n. 1, p. 1800219, 2019.

KUMBASAR, R. A. Selective extraction of nickel from ammoniacal solutions containing nickel and cobalt by emulsion liquid membrane using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ) as extractant. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 6, p. 530-536, 2009/05/01/ 2009. ISSN 0892-6875. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687508001854> >.

KUMBASAR, R. A.; KASAP, S. Selective separation of nickel from cobalt in ammoniacal solutions by emulsion type liquid membranes using 8-hydroxyquinoline (8-HQ) as mobile carrier. **Hydrometallurgy**, v. 95, n. 1, p. 121-126, 2009/01/01/ 2009. ISSN 0304-386X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X08001357> >.

KUMBASAR, R. A.; TUTKUN, O. Separation of cobalt and nickel from acidic leach solutions by emulsion liquid membranes using Alamine 300 (TOA) as a mobile carrier. **Desalination**, v. 224, n. 1, p. 201-208, 2008/04/15/ 2008. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916408000532> >.

LENDE, A. B. et al. Emulsion ionic liquid membranes (EILMs) for removal of Pb(II) from aqueous solutions. **RSC Adv.**, v. 4, n. 94, p. 52316–52323, 20 out. 2014.

LIU, H. et al. Optimization of vanadium (IV) extraction from stone coal leaching solution by emulsion liquid membrane using response surface methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 123, p. 111-119, 2017/07/01/2017. ISSN 0263-8762. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876217302721>>.

LIU, Z. et al. Effect of surfactant HLB value on Methane hydrate formation in non-ionic surfactant-oil water emulsions systems. **Energy Procedia**, v. 158, p. 5275–5280, 1 fev. 2019.

MARTÍNEZ, L. **Introdução à Tensão Superficial** Campinas Instituto de Química – UNICAMP, , 2012. Disponível em: <http://leandro.iqm.unicamp.br/leandro/shtml/didatico/apoio/tensao_superficial_apoio.pdf>. Acesso em: 29 maio. 2019.

MICHOR, E. L.; BERG, J. C. **The temperature effects on micelle formation and particle charging with Span surfactants in apolar media**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.langmuir.5b02711/suppl_file/la5b02711_si_001.pdf>. Acesso em: 1 jun. 2019.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. **Sorbitan monooleate**, CID=9920342, Disponível em : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sorbitan-monooleate>. Acessp em: 9 julho, 2019.

NASCIMENTO, S. C.; HYPOLITO, R.; RIBEIRO, A. A. Disponibilidade de metais pesados em aterro de indústria siderúrgica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 11, p. 196-202, 2006. ISSN 1413-4152. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522006000300002&nrm=iso>.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772–776, set. 2002.

NRIAGU, J. O. A History of Global Metal Pollution. **Science**, v. 272, n. 5259, p. 223, 1996.

NOAH, 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, 2018/10/25/ 2018. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X18302636>>.

OTHMAN, N. et al. Liquid-liquid extraction of palladium from simulated liquid waste using phosphinic acid as a carrier. **Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)**, v. 68, n. 5, p. 41-45, 2014. ISSN 01279696 (ISSN). Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84901683369&doi=10.11113%2fjt.v68.3029&partnerID=40&md5=67553a8c03f1c52b92b9b80965984e4a>>.

PAOLIELLO, M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos - PDF**. Salvador: [s.n.].

PELTONEN, L.; HIRVONEN, J.; YLIRUUSI, J. The Behavior of Sorbitan Surfactants at the Water-Oil Interface: Straight-Chained Hydrocarbons from Pentane to Dodecane as an Oil Phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 240, p. 272–276, 2001.

PELTONEN, L. J.; YLIRUUSI, J. Surface Pressure, Hysteresis, Interfacial Tension, and CMC of Four Sorbitan Monoesters at Water–Air, Water–Hexane, and Hexane–Air Interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 227, n. 1, p. 1–6, 1 jul. 2000.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Soybean lecithin, CID=6438359. Disponível em :
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Soybean-lecithin>.

RAZO-LAZCANO, T. A. et al. Chlorpheniramine recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using soy lecithin as carrier. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 68–73, 2018.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. Wiley, 2004. ISBN 9780471478188. Disponível em: <
<https://books.google.com.br/books?id=wtJTAAAAMAAJ> >.

SABRY, R. et al. Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I. **Desalination**, v. 212, n. 1, p. 165-175, 2007/06/25/ 2007. ISSN 0011-9164. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407002676> >.
SCHICK, M. J. **Nonionic surfactants : physical chemistry**. [s.l.] M. Dekker, 1987.

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.

SCHIFER, TI. DOS S.; JUNIOR, S. B.; ECHART, M. A. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS DO CHUMBO. **Infarma**, v. 17, n. 5/6, p. 67–72, 2005.

SEIFOLLAHI, Z.; RAHBAR-KELISHAMI, A. Diclofenac extraction from aqueous solution by an emulsion liquid membrane: Parameter study and optimization using the response surface methodology. **Journal of Molecular Liquids**, v. 231, p. 1-10, 2017/04/01/ 2017. ISSN 0167-7322. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216330823> >.

SENGUPTA, B.; BHAKHAR, M. S.; SENGUPTA, R. Extraction of copper from ammoniacal solutions into emulsion liquid membranes using LIX 84 I®. **Hydrometallurgy**, v. 89, n. 3, p. 311-318, 2007/12/01/ 2007. ISSN 0304-386X. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X07001727> >.

UDDIN, M. S.; KATHIRESAN, M. Extraction of metal ions by emulsion liquid membrane using bi-functional surfactant: equilibrium and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 19, n. 1, p. 3-9, 2000/06/01/2000. ISSN 1383-5866. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586699000799> >.

TADROS, T. F. **Emulsions : Formation, Stability, Industrial Applications**. Berlin: De Gruyter, 2016.

Z. GU, W. S. H., N.N. LI. **Emulsion liquid membrane: design considerations**. New York: 1992.