



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

EXTRAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLUE 19 UTILIZANDO TENSOATIVO NÃO IÔNICO

Ricardo Paulo Fonseca Melo

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Coorientador: Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

Natal / RN
Julho / 2012

Ricardo Paulo Fonseca Melo

**EXTRAÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLUE 19
UTILIZANDO TENSOATIVO NÃO IÔNICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e coorientação da Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte.

Natal / RN

Julho / 2012

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolas Solimo".

Melo, Ricardo Paulo Fonseca.

Extração do corante Reactive Blue 19 utilizando tensoativo não iônico / Ricardo Paulo Fonseca Melo. - Natal, 2012.

95 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Coorientador: Márcia Maria Lima Duarte.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Tratamento de efluentes - Indústria têxtil - Dissertação. 2. Remoção de corantes - Extração por ponto nuvem - Dissertação. 3. Cloud Point Extraction (CPE) - Processo de separação - Dissertação. 4. Corante Reactive Blue - Remoção - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Duarte, Márcia Maria Lima. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

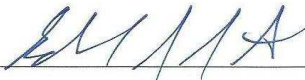
CDU 628.5(043.3)

Ricardo Paulo Fonseca Melo

Extração do corante Reactive Blue 19 utilizando tensoativo não iônico

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 20 Julho, 2012



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador(a) – UFRN



Profª. Dra. Márcia Maria Lima Duarte
Co-orientadora - UFRN



Profª. Dra. Marta Lúcia Pereira da Silva
Membro Externo – UFRSA



Profª. Dra. Tereza Neuma Castro Dantas
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
Membro Externo – UFRSA

MELO, Ricardo Paulo Fonseca – Extração do corante Reactive Blue 19 utilizando tensoativo não iônico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Mestrado em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Fenômenos de transporte, sistemas particulados e processos de separação. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Coorientador: Profa. Dra. Márcia Maria Lima Duarte

RESUMO: A geração de efluente proveniente do processo de acabamento na indústria têxtil é um grave problema ambiental e se transformou em objeto de estudo em diversos trabalhos científicos. A contaminação por corantes e a presença de substâncias que são tóxicas ao meio ambiente caracterizam este efluente de difícil tratamento. Vários processos já foram avaliados para remover e até degradar tais poluentes são exemplos: a coagulação-floculação, tratamento biológico e processos oxidativos avançados, mas ainda não foram suficientes para possibilitar a recuperação do corante ou pelo menos do agente separador. Uma alternativa para este problema é a extração por ponto nuvem que envolve a aplicação de tensoativos não iônicos a temperaturas acima do ponto de nuvem, tornando a água um solvente fraco para o tensoativo, proporcionando a aglomeração destas moléculas ao redor do corante por afinidade a fase orgânica. Depois disso ocorre a formação de duas fases: uma chamada de diluída pobre em corante e tensoativo e a coacervato com concentração de corante e tensoativo bem maior que a outra fase. A utilização posterior do coacervato como reciclo de corante e tensoativo mostra a viabilidade técnica e econômica do processo. Neste trabalho a extração por ponto nuvem é utilizada para remover o corante *Reactive Blue* da água utilizando tensoativo não-iônico nonil fenol com 9,5 etoxilações. O objetivo é solubilizar as moléculas de corante no tensoativo, variando-se a concentração deste e a temperatura para estudar seus efeitos. Avaliando a concentração de corante na fase diluída após a extração é possível analisar variáveis termodinâmicas, construir isotermas de Langmuir, determinar o comportamento do volume de coacervato para uma concentração de tensoativo e temperatura, o coeficiente de distribuição e a eficiência de remoção de corante. A concentração de tensoativo mostrou-se fundamental para o sucesso do tratamento. Os resultados de eficiência de remoção alcançaram valores de 91,38%, 90,69%, 89,58%, 87,22% e 84,18% para temperaturas de 65,0, 67,5, 70,0, 72,5 e 75,0°C, respectivamente, mostrando que a extração por ponto nuvem é uma alternativa eficiente para o tratamento de efluentes contendo *Reactive Blue*.

Palavras-Chave: Reactive Blue, Ultranex 95, eficiência de remoção, isoterma de Langmuir

Extraction of Reactive Blue 19 dye using nonionic surfactant

ABSTRACT

The generation of effluent from the finishing process in textile industry is a serious environmental problem and turned into an object of study in several scientific papers. Contamination with dyes and the presences of substances that are toxic to the environment characterize this difficult treatment effluent. Several processes have already been evaluated to remove and even degrade such pollutants are examples: coagulation-flocculation, biological treatment and advanced oxidative processes, but not yet sufficient to enable the recovery of dye or at least of the recovery agent. An alternative to this problem is the cloud point extraction that involves the application of nonionic surfactants at temperatures above the cloud point, making the water a weak solvent to the surfactant, providing the agglomeration of those molecules around the dyes molecules by affinity with the organic phase. After that, the formation of two phases occurred: the diluted one, poor in dye and surfactant, and the other one, coacervate, with higher concentrations of dye and surfactants than the other one. The later use of the coacervate as a dye and surfactant recycle shows the technical and economic viability of this process. In this paper, the cloud point extraction is used to remove the dye Reactive Blue from the water, using nonionic surfactant nonyl phenol with 9,5 etoxilations. The aim is to solubilize the dye molecules in surfactant, varying the concentration and temperature to study its effects. Evaluating the dye concentration in dilute phase after extraction, it is possible to analyze thermodynamic variables, build Langmuir isotherms, determine the behavior of the coacervate volume for a surfactant concentration and temperature, the distribution coefficient and the dye removal efficiency. The concentration of surfactant proved itself to be crucial to the success of the treatment. The results of removal efficiency reached values of 91,38%, 90,69%, 89,58%, 87,22% and 84,18% to temperatures of 65,0, 67,5, 70,0, 72,5 and 75,0°C, respectively, showing that the cloud point extraction is an efficient alternative for the treatment of wastewater containing Reactive Blue.

Keywords: Reacive Blue, Ultranex 95, removal efficiency, Langmuir isotherm.

AGRADECIMENTOS

Agradeço acima de tudo a Deus e a minha família.

Ao meu orientador Eduardo Lins de Barros Neto pela oportunidade concedida para desenvolver este trabalho.

A co-orientadora Márcia Maria Lima Duarte pela atenção e disponibilidade.

Aos amigos Alessandro, Chicão, Everaldo, Jéssica, Laerte, Mossoró, Vanessa e aqueles que indiretamente deram suas contribuições para este resultado final.

A todos os professores e funcionários do PPGEQ e NUPEG que são os responsáveis por manter toda a estrutura utilizada durante este trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	16
2. Aspectos Teóricos.....	19
2.1 - Atividade Industrial Têxtil	19
2.2 - Cadeia de Produção Têxtil.....	19
2.3 - Corantes	20
2.4 - Tingimento	21
2.5 - Tipos de corantes	21
2.5.1 - Corantes catiônicos	21
2.5.2 - Corantes diretos	22
2.5.3 - Corantes reativos.....	22
2.5.4 - Corantes sulfurosos.....	24
2.5.5 - Corantes azoicos	24
2.5.6 - Corantes dispersos	25
2.6 - Extração líquido-líquido	25
2.6.1 - Introdução à extração líquido-líquido.....	25
2.6.2 - Diagramas de equilíbrio de fases	26
2.6.3 - Representações.....	26
2.6.4 - Termodinâmica do equilíbrio.....	28
2.6.5 - Eficiência de extração	28
2.7 - Tensoativos	29
2.7.1 - O balanço hidrófilo-lipófilo	30
2.7.2 - Concentração micelar crítica	32
2.7.3 - Extração por ponto nuvem.....	33
2.8 - Isoterma de Langmuir.....	34
2.9 - Análise de parâmetros termodinâmicos.....	37
3. Estado da arte.....	40
4. Metodologia.....	43
4.1 - Procedimento experimental	43

4.2 - Determinação da eficiência de extração	44
4.3 - Obtenção da fração volumétrica do coacervato.....	45
4.4 - Calculo do coeficiente de distribuição.....	45
4.5 - Construção da isoterma de Langmuir	46
4.6 - Interpretação dos dados termodinâmicos	46
5. Resultados e discussões	48
5.1 - Extração de corante	48
5.2 - Modelos para extração de corante	50
5.2.1 - O modelo linear	50
5.2.2 - O modelo quadrático.....	52
5.3 - Fração volumétrica do coacervato.....	54
5.4 - Coeficiente de distribuição	59
5.5 - Isoterma de Langmuir.....	67
5.6 - Análise termodinâmica	74
6. Conclusão.....	79
7. Referências bibliográficas.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura química Reactive Blue 19.	24
Figura 2.2 - Processo de extração de A em solução com B, S solvente; Q extrato e P refinado, M ponto de mistura e, F alimentação.	27
Figura 2.3 - Estruturas de associação de micelas	33
Figura 2.4 - Curvas associadas a cada tipo de isoterma.	36
Figura 4.1 - Fluxograma representando o resumo do procedimento experimental.	43
Figura 4.2 - Estrutura química do ultranex 95.....	44
Figura 5.1 - Eficiência de remoção de corante (%) em função do percentual de tensoativo (%).	49
Figura 5.2 - Superfície de resposta para eficiência de remoção de corante obtida com o modelo linear.....	50
Figura 5.3 - Superfície de resposta do modelo quadrático para eficiência de remoção de corante.....	52
Figura 5.4 - Variação da fração volumétrica do coacervato em função do percentual de tensoativo.....	55
Figura 5.5 - Variação do coeficiente angular vs temperatura.	56
Figura 5.6 - Variação do coeficiente linear vs temperatura.....	57
Figura 5.7 - Relação da fração volumétrica do coacervato com a concentração inicial de corante.....	59
Figura 5.8 - Coeficiente de distribuição em função do percentual de tensoativo para várias temperaturas.....	61
Figura 5.9 - Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição em função da temperatura e fração mássica de tensoativo para o modelo linear.	63

Figura 5.10 - Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição em função da temperatura e fração mássica de tensoativo para o modelo quadrático.....	65
Figura 5.11 - Isotermas obtidas através da equação linearizada do modelo de Langmuir.	68
Figura 5.12 - Capacidade de adsorção em função da temperatura	69
Figura 5.13 - Energia de adsorção em função da temperatura.	70
Figura 5.14 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 65,0°C.....	71
Figura 5.15 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 67,5°C.....	71
Figura 5.16 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 70,0°C.....	72
Figura 5.17 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 72,5°C.....	72
Figura 5.18 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 75,0°C.....	73
Figura 5.19 - Energia de Gibbs em função do percentual de tensoativo para temperaturas fixas.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Relação de faturamento por atividade industrial.....	19
Tabela 2.2 - Características do Reactive Blue 19.....	23
Tabela 2.3 - HLB para nonilfenol polietoxilado.....	31
Tabela 2.4 - Tipo de isoterma para faixas de valores do fator de separação.	36
Tabela 5.1 - Resultados da eficiência de remoção de corante em % para cada par temperatura x percentual de tensoativo.	48
Tabela 5.2 - Desvios da eficiência de remoção de corante em % fornecidos pelo modelo linear em relação aos pontos experimentais.	51
Tabela 5.3 - Desvios da eficiência de remoção de corante em % fornecidos pelo modelo quadrático em relação aos pontos experimentais.	53
Tabela 5.4 - Percentual volumétrico do coacervato em função da temperatura e percentual de tensoativo.....	54
Tabela 5.5 - Modelos para fração volumétrica do coacervato em função da fração mássica de tensoativo para cada temperatura.	56
Tabela 5.6 - Relação do coeficiente angular e linear com a temperatura.....	57
Tabela 5.7 - Percentual volumétrico do coacervato e eficiência de extração para diferentes concentrações de corante na alimentação.....	58
Tabela 5.8 - Coeficiente de distribuição para vários pares percentual de tensoativo e temperatura.....	60
Tabela 5.9 - Equações para o coeficiente de distribuição para cada temperatura	62
Tabela 5.10 - Coeficiente de distribuição máximo para os modelos da Tabela 4.9.	62
Tabela 5.11 - Desvios do coeficiente de distribuição em % obtido pelo modelo linear em relação aos dados experimentais.....	64

Tabela 5.12 - Desvios do coeficiente de distribuição em % obtido pelo modelo quadrático em relação aos dados experimentais.....	66
Tabela 5.13 - Coeficiente de distribuição para diferentes concentrações de alimentação de corante.....	67
Tabela 5.14 - Equações das retas da Figura 4.11 com seus respectivos R^2 para cada temperatura.....	68
Tabela 5.15 - Capacidade de adsorção e energia de adsorção para diferentes temperaturas....	69
Tabela 5.16 - Fator de separação para diferentes temperaturas.....	73
Tabela 5.17 - Entalpia e entropia para percentuais de tensoativo diferentes.....	74
Tabela 5.18 - Energia de Gibbs para determinadas temperaturas e percentual de tensoativo..	75

NOMENCLATURA

Símbolos

$%U95$	Fração mássica de tensoativo
$%FV$	Fração volumétrica do coacervato
a	Dosagem de adsorvente (mg/L)
C	Concentração
CMC	Concentração micelar crítica
D	Coefficiente de distribuição
ΔG	Varição da energia de Gibbs (J/mol)
ΔH	Varição de entalpia (J/mol)
HLB	Balanço hidrófilo lipófilo
j	Número de etapas do processo
K	Razão da taxa de adsorção pela taxa de dessorção
KA	Coefficiente angular
KB	Coefficiente linear
L	Número do ácido graxo
m	Capacidade de adsorção máxima (mol/mol)
$m-U95$	Massa de tensoativo (g)
$m-RB_C$	Massa de corante no coacervato (mg)
N	Número total de sítios
n	Energia de adsorção (L/mol)
P	Pressão
P^{sat}	Pressão de saturação
q	Capacidade de adsorção
q_m	Capacidade máxima de adsorção
q_s	Concentração efetiva dos centros ativos que não reagiram sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa
R	Constante dos gases
RB	<i>Reactive Blue</i>
R^2	R-quadrado da regressão
r	Fator de separação
ΔS	Varição de entropia (J/mol.K)

S	Número de saponificação
T	Temperatura
t	Tempo
V	Volume do extrato
v	Volume do refinado
V_C	Volume do coacervato
X	Razão entre a concentração de equilíbrio e máxima
x	Fração mássica no líquido
Y	Razão da capacidade de adsorção pela capacidade de adsorção máxima
y	Fração mássica no vapor

Símbolos gregos

α	Fase alfa
β	Fase beta
ξ	Fator de extração
μ	Potencial químico
γ	Coefficiente de atividade
θ	Fração da superfície coberta
Δ	Varição
φ	Fração do soluto não extraído

Sobrescritos

sat	Saturação
-------	-----------

Subscritos

0	Inicial
1	Componente 1
2	Componente 2
A	Componente A
ad	Adsorção

<i>C</i>	Coacervato
<i>D</i>	Diluída
<i>e</i>	Equilíbrio
<i>i</i>	Componente i
<i>m</i>	Máxima
<i>mis</i>	Mistura
<i>p</i>	Componente p
<i>q</i>	Componente q
<i>S</i>	Soluto

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução

Os corantes constituem em um grupo de substâncias orgânicas introduzidas no ambiente como resultado de várias atividades realizadas pelo homem gerando contaminação. Uma grande quantidade de corantes é produzida industrialmente a cada ano, e eles estão comumente presentes em efluentes industriais, principalmente vindos de fábricas têxteis (Andrade *et al*, 2007). A geração de efluentes altamente tóxicos pela indústria de tingimento têxtil constitui, atualmente, um grave problema ambiental. Em 1978, estimava-se que cerca de 2% das 450.000 toneladas de corantes produzidos no mundo foram descarregados como efluentes, enquanto que cerca de 9% foram liberados de efluentes têxteis de tingimento (Senthilkumar *et al*, 2011). Estes efluentes são extremamente difíceis de tratar, devido ao elevado teor de poluentes tais como íons de metais pesados, detergentes, solventes e compostos recalcitrantes, muitas vezes tóxicos com a biomassa (Lotito *et al*, 2011). A fonte primária de efluente nas operações da indústria têxtil é consequência do consumo de água no banho de corante. Para o tratamento destes efluentes, tratamento biológico, precipitação química, adsorção e membranas tecnológicas são processos comuns aplicados (Yigit *et al*, 2009), mas que não obtiveram bons resultados e ainda impossibilitam a recuperação do corante. É inevitável pensar em tingimento sem se lembrar do tratamento posterior a ser aplicado no efluente.

Extração por ponto nuvem (*Cloud Point Extraction* - CPE) é um processo de separação de interesse na área de tratamento de efluentes, pois tem demonstrado ser uma técnica eficaz para remover contaminantes orgânicos dissolvidos em águas residuais, por exemplo, aromáticos voláteis (Kungsanant et al., 2008) e corantes (Purkait et al., 2005). Os tensoativos não iônicos na temperatura do ponto de nuvem realizam separação de fases, uma rica em tensoativo com pequeno volume em relação à solução inicial, conhecida por fase coacervato, e outra com concentração de tensoativo um pouco maior que a concentração micelar crítica (CMC), conhecida por fase diluída. Quando a temperatura aumenta, um dos três fenômenos pode ocorrer: número de agregados micelares aumenta devido à hidrofobicidade elevada, forças de interação micelares repulsivas tornam-se atrativas ou ocorre desidratação na camada externa dos grupos etóxi do tensoativo, tornando a água um solvente pobre para moléculas de tensoativo (Purkait et al., 2005). Além disso, reduzir a porção hidrofóbica do tensoativo não iônico mostra-se um fator importante por diminuir o ponto de nuvem.

Na separação, fatores como temperatura e concentração de tensoativo são variáveis fundamentais na otimização dos resultados. Estes parâmetros são medidos antes de iniciar a extração, que, quando finalizada, são usados para avaliar as variáveis do processo como: volume da fase coacervato, eficiência de remoção de corante, propriedades termodinâmicas, relação entre soluto (g) e tensoativo (g) e coeficiente de distribuição. Com o interesse de apresentar um método inovador ao utilizar tensoativos não iônicos no tratamento de efluentes têxteis, este trabalho tem como principal objetivo melhorar os parâmetros que afetam a remoção de corantes das águas residuais e efetuar uma comparação dos dados obtidos experimentalmente com aqueles obtidos de modelos.

A revisão bibliográfica, conteúdo do capítulo 2, apresenta a importância da indústria têxtil para economia brasileira e as características de cada tipo de corante utilizado no tingimento, além de mostrar propriedades dos tensoativos que variam para determinadas classes. A fundamentação teórica a respeito do equilíbrio de fases, as propriedades termodinâmicas e o modelo de Langmuir estão detalhados. Alguns trabalhos ligados a separação de substâncias utilizando a extração por ponto nuvem e outros ao tratamento do efluente contendo *Reactive Blue* estão presentes no capítulo 3 que trata do estado da arte. A metodologia experimental e os procedimentos de cálculo das variáveis estudadas são apresentados no capítulo 4. Os resultados e discussões para a eficiência de remoção de corante, a fração volumétrica do coacervato, o coeficiente de distribuição, aplicação do modelo de Langmuir e os parâmetros termodinâmicos estão contidos no capítulo 5, apresentando as relações que estas variáveis de saída têm com as variáveis de entrada. A conclusão do trabalho é mostrada no capítulo 6 e as referências bibliográficas estão no capítulo 7.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS
TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1 - Atividade Industrial Têxtil

A industrialização brasileira começou com a indústria têxtil. Até alcançar o início da 1ª guerra mundial, quando veio a sua consolidação, a indústria atravessou várias crises. Atualmente ela é um setor importante para indústria e economia do país.

O Brasil ocupa a posição de sexto maior produtor têxtil do planeta, em 2008, o setor produtivo têxtil criou 1,6 milhões de empregos formais e informais e alcançou faturamento de US\$ 33 bilhões. Fazendo um comparativo entre as atividades industriais, durante o período de um ano, a indústria têxtil superou o faturamento da indústria de bebidas, laticínios e derivados de carne. Os números apresentados na Tabela 2.1 mostram a dimensão da importância desta atividade industrial para o Brasil (Albuquerque, 2009).

Tabela 2.1 - Relação de faturamento por atividade industrial

Atividade industrial	Faturamento (R\$ bilhões)	Faturamento (US\$ bilhões)
Bebidas	34,4	19,26
Laticínios	23,66	13,25
Derivados de carne	50,83	28,46
Têxtil	58,93	33,00

O objetivo principal da indústria têxtil é realizar a transformação de fibras em fios e de fios em tecidos, inserindo-se ainda, a confecção do vestuário. As fibras e os corantes são as principais matérias primas do processo de produção de fios e tecidos.

2.2 - Cadeia de Produção Têxtil

A divisão do fluxo industrial têxtil consiste principalmente em fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento de tecidos, em que todos os processos podem estar inseridos em uma única indústria ou apenas alguns ou ter somente uma fase de produção.

A transformação da fibra crua em tecido não acabado ou em fios é, basicamente, uma operação mecanizada sem efluentes líquidos. No momento da fabricação, tingimento e beneficiamento do tecido, são gerados os efluentes, tendo chances de atingir 6800 litros por

metro de tecido linear (Albuquerque, 2009). Nos últimos anos, os volumes de efluente em algumas indústrias já conseguiram ser diminuídos, chegando a 100 litros por metro de tecido linear, aplicando esforços no uso mais racional da água e investimentos em tecnologias inovadoras.

2.3 - Corantes

O tingimento de substratos têxteis é uma antiga arte e por muitos séculos foram empregados corantes naturais, por métodos totalmente empíricos. Foram encontrados tecidos tintos em túmulos de faraós do Egito, em que esses artigos eram coloridos com corantes naturais procedentes da China e Índia.

Dos mais remotos tempos até meados do século XIX, os corantes eram de origem vegetal ou animal e seu uso implicava em inúmeros problemas: ausência regular de suprimentos, falta de standardização e baixa substantividade e, como consequência, má reprodutibilidade. Frequentemente, os tingimentos tinham má solidez. No século XVIII foram empregados corantes produzidos nas fibras por precipitações de sais inorgânicos (corantes minerais).

A grande revolução na química de corantes ocorreu com a descoberta casual do primeiro corante sintético por Perkin, um estudante inglês.

Perkin, em 1856, tentando sintetizar o quinino por oxidação de anilina com bicromato de potássio, obteve um corante que tingia a seda em cor violeta muito viva. O jovem químico havia acidentalmente sintetizado a malveína e isso ocorreu dez anos antes da descoberta da estrutura hexagonal do benzeno por Kekulé. A essa descoberta se sucederam muitas outras, na área da química orgânica e, paralelamente, na química dos corantes.

As primeiras matérias primas para síntese dos corantes foram obtidas a partir da destilação fracionada do alcatrão da hulha, o qual era, no século passado, um resíduo indesejável da destilação da hulha. Essas matérias primas, como benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, antraceno etc., hoje produzidas na indústria petroquímica e submetidas a reações de sulfonação, nitração, aminação, diazotação, halogenação, oxidação, redução, etc., resultam em intermediários para indústria de corantes e pigmentos.

2.4 - Tingimento

A alteração físico-química de um material, de tal maneira que a percepção da cor causada pela reflexão da luz seja obtida, é conhecida por tingimento. As substâncias responsáveis por essa alteração são definidas como materiais corantes.

Os materiais corantes são substâncias orgânicas que colorem substratos têxteis ou não têxteis. O tratamento aplicado ao substrato deve ser de tal modo que a cor seja sólida (resistente) à luz e a tratamentos úmidos. São classificados em:

- Corantes: são solúveis ou dispersáveis no meio de aplicação (água). No interior da fibra os corantes são adsorvidos e se difundem durante o tingimento. Entre o corante e a fibra existem interações físico-químicas.
- Pigmentos: são usados na região superficial da fibra e fixados utilizando resinas sintéticas.

Tipos de processos de tingimento

- Contínuos: neste processo o substrato passa a todo instante através do banho de impregnação que se mantém estacionário, depois é espremido mecanicamente e fixado por vapor ou repouso prolongado ou ainda por calor seco.
- Esgotamento: o deslocamento do corante ocorre do banho para fibra. Durante este processamento há contato permanente entre a fibra e o banho com os dois ou apenas um locomovendo-se, devido a substantividade, propriedade do corante de se deslocar do banho de tingimento para fibra, o corante move-se do banho para a fibra.

2.5 - Tipos de corantes

2.5.1 - Corantes catiônicos

Os corantes catiônicos, também chamados básicos modificados, foram especialmente adaptados às exigências das fibras acrílicas e desenvolvidos quando houve a introdução destas fibras. Os corantes catiônicos possuem carga positiva e podem ser divididos em dois grupos principais.

2.5.1.1 - Corantes com carga positiva não localizada

É no cromóforo destes corantes que está localizada a carga positiva, não estando necessariamente ligado ao átomo de nitrogênio, mas, como uma carga não localizada distribuída em todo o corante. Portanto, existe uma ressonância de carga positiva. Os principais exemplos para este tipo de corante são a fucsina ou o verde malaquite. Os corantes deste grupo, que foram desenvolvidos recentemente, apresentam boa solidez em relação à luz, lavagem e vaporização, além de uma elevada intensidade colorística (Salem, 2010).

2.5.1.2 - Corantes com carga positiva localizada

São em sua maioria corantes dispersos que sofreram a conversão em corantes catiônicos hidrossolúveis através da inserção de grupos trimetilamonio ou piridina. As partes externas destas moléculas, onde se encontram as cargas positivas, são separadas por uma camada alifática do grupo cromóforo (azo ou antraquinônico). Os corantes geralmente têm bom nível de solidez em relação à vaporização, à luz e à lavagem. Porém, não apresenta o brilho dos corantes do grupo com carga positiva não localizada.

2.5.2 - Corantes diretos

Também são conhecidos por corantes substantivos. Eles são tratados com esta denominação por ter uma grande substantividade com as fibras celulósicas, realizando o tingimento diretamente. Economicamente os corantes diretos são mais vantajosos em relação a outros corantes aplicados à celulose. Alguns desses corantes apresentam boa solidez à luz e baixa, quando submetido ao tratamento úmido. Os corantes diretos no geral são formados de compostos azóicos sulfonados com cadeia longa.

2.5.3 - Corantes reativos

As fibras compostas de celulose, antes da aparição dos corantes reativos, eram tingidas de acordo com os seguintes princípios:

- Adsorção de corantes pela fibra, formando com elas tênues ligações por pontes de hidrogênio: corantes diretos.
- Adsorção por mecanismo similar ao anterior e seguida de insolubilização do corante por oxidação: corantes à tina e ao enxofre.
- Formação de corantes insolúveis na fibra: corantes azóicos.

Durante muito tempo, os químicos têxteis estudaram a possibilidade de realizar tingimentos sólidos através da reação do corante com a celulose. Os grupos reativos desses primeiros corantes eram diclorotriazina e monoclorotriazina. Após o surgimento dos corantes reativos, estabeleceu-se um 4º princípio para tingir fibras de celulose: adsorção do corante seguida de reação com a celulose, formando com esta última uma ligação covalente.

Atualmente, depois de anos do aparecimento dos corantes reativos, existe uma grande necessidade desses produtos no mercado: algo em torno de 40% dos corantes aplicados à celulose consumidos no Brasil são corantes reativos. Este tipo de corante, estando em meio alcalino, pode provocar duas reações, uma desejável com a fibra e outra indesejável com a água. Tais reações podem ser:

- Por substituição: quando o grupo reativo é portador de um ou mais átomos de cloro ou de flúor. Exemplos: corantes de monoclorotriazina, tricloropirimidina, difluorpirimidina etc.
- Por adição: quando se trata de um corante vinilsulfônico.

Dois parâmetros influenciam na velocidade dessas reações: concentração do álcali e temperatura de tingimento ao alterar os valores destas variáveis, mudam-se as velocidades de reação e os rendimentos (grau de fixação).

2.5.3.1 - Corante Reactive Blue

O corante *Reactive Blue 19*, também conhecido por Remazol Azul Brilhante possui resistência elevada à oxidação química, proporcionada por sua estrutura aromática (antraquinona) com forte estabilidade permitida pela ressonância. O baixo rendimento na fixação (75% a 80%) ocorre devido à concorrência entre a formação da forma reativa (grupo vinilsulfona) e reações de hidrólise. A Tabela 2.2 e a Figura 2.1 mostram algumas das características do corante:

Tabela 2.2 - Características do Reactive Blue 19.

Fórmula molecular	$C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$
Massa molecular	626,54 g.mol ⁻¹
$\lambda_{m\acute{a}x}$	592 nm



Figura 2.1 - Estrutura química Reactive Blue 19.

2.5.4 - Corantes sulfurosos

Os corantes sulfurosos são interessantes, pois possibilitam boa solidez aos tratamentos úmidos, além de serem baratos. Apresentam solidez à luz regular.

Sem qualquer tratamento os corantes sulfurosos são insolúveis em água, mas se tornam solúveis quando aplicado redutores (sulfeto de sódio e redutores à base de dextrose). Nesta condição ele é conhecido por “leuco” ou “leuco derivado”. A realização deste processo ocorre em duas partes:

- A fibra de celulose, em meio alcalino e redutivo, é tingida com corante pré-reduzido. A aplicação de eletrólitos é necessária para aumentar a substantividade da forma leuco (sulfato ou cloreto de sódio). O mecanismo físico-químico é o mesmo dos corantes diretos nesta etapa.
- O corante, no interior da fibra, sofre oxidação e recupera a forma inicial, insolúvel em água. Daí, a explicação para boa solidez à umidade.

2.5.5 - Corantes azoicos

Também chamados de corantes naftol ou ao gelo, estes corantes são encontrados na forma de seus componentes, sendo depois obtido na fibra. O processo de tingimento difere das técnicas de aplicação em outros processos. A insolubilidade em água é uma característica que torna os corantes azoicos sólidos aos tratamentos úmidos. Se usados erroneamente à solidez, a fricção se torna ruim.

2.5.6 - Corantes dispersos

A fibra de poliéster, diferente de outras fibras, é apolar e por isso não são tingidas por meios iônicos com corantes solúveis em água como os citados anteriormente. Para o tingimento de poliéster ser feito é preciso utilizar corantes dispersos, insolúveis em água e não iônicos. A aplicação destes corantes se faz em dispersões aquosas com partículas com dimensões em torno de 0,5 a 1 μ .

Para garantir a estabilidade do sistema formado por estas pequenas partículas são aplicados agentes dispersantes para criar uma camada de proteção em torno das partículas de corantes, evitando a aproximação e aglomeração destas e a diminuição da eficiência do tingimento.

2.6 - Extração líquido-líquido

2.6.1 - Introdução à extração líquido-líquido

O princípio da extração líquido-líquido é separar um componente de uma mistura pela aplicação de um solvente com maior afinidade a este componente. Por exemplo, em uma mistura de dois líquidos A e B, miscíveis entre si, adicionando-se um terceiro componente líquido C de maior miscibilidade com A comparado a B, para realizar separação das duas fases que se formarão. A fase conhecida por extrato é formada predominantemente por A e C e, a fase refinado é composta numa maior parte por B. Além disso, o refinado pode passar por mais de uma etapa de purificação sucessivamente enquanto a separação de A e C no extrato normalmente se dá por destilação.

Durante as operações de extração qualquer excesso pode afetar o processo, que trará consequências nas correntes de saída. Em determinada situação de equilíbrio com a saída do sistema especificado admite-se uma equação de curva para o processo, mostrando como varia a concentração de cada fase em corrente que passa pela seção transversal da unidade em qualquer ponto. Através de uma análise gráfica com as curvas de operação e de equilíbrio juntas é possível obter o número de etapas necessárias para realizar o processo.

A extração líquido-líquido acontece quando se faz o contato de duas soluções imiscíveis e uma delas, comumente, é aquosa e a outra solução é um solvente de baixa dissociação. A extração do soluto é distribuída entre as duas fases e o coeficiente de

distribuição pode ser calculado para determinar a razão entre as concentrações de soluto nas fases, sendo obtido seu valor quando o sistema atinge equilíbrio:

$$D = C_{s,1} / C_{s,2} \quad (1)$$

A extração é capaz de efetuar uma transferência seletiva de um soluto entre as fases. Um exemplo seria a passagem do soluto da fase aquosa para orgânica, balanceando a composição de uma solução ou outra por meio do uso de reações ácido-base, a constituição de complexos ou par de íons. O reaproveitamento do soluto pode ser feito com uma solução aquosa com composição diferente. Se for possível trabalhar com o solvente de afinidade totalmente distinta para os materiais que formam o sistema, a extração pode obter resultados com excelente seletividade.

2.6.2 - Diagramas de equilíbrio de fases

Os diagramas de equilíbrio entre fases ou diagramas de fase são compostos de regiões distinguindo condições monofásicas e polifásicas num dado sistema. A grande maioria dos diagramas é de representação bidimensional no espaço (parte do plano) e eles exibem as mudanças de fase de uma substância pura para determinada temperatura e pressão. O diagrama de um sistema binário, de duas variáveis, a composição e a temperatura, e o diagrama ternário, que representa a progressão das fases em condições isotérmicas, são os comumente utilizados. Quando se trabalha com sistemas ternários em extração líquido-líquido, este é formado de um soluto e dois solventes. Em situações em que o soluto é bastante diluído, a temperatura se torna importante, sendo interessante tratar o sistema como binário (pseudobinário). Por razões de simetria, freqüentemente representa-se o comportamento dos sistemas ternários isotérmicos em um triângulo equilátero.

2.6.3 - Representações

2.6.3.1 - Sistemas binários

Em um sistema binário formado pelos componentes líquidos A e B, excluindo a formação de gel ou fases cristalinas, há uma ou duas fases líquidas. É possível que os compostos apresentem miscibilidade parcial (solubilidade limitada de A em B e B em A). Dessa forma, existirá uma região de composição intermediária entre as duas substâncias

puras, onde haverá formação de duas fases líquidas, em que cada fase será uma solução saturada de um componente no outro.

Normalmente, quando as condições de temperatura variam, a solubilidade das substâncias e o equilíbrio podem mudar. Geralmente, a composição está na abscissa e a temperatura na ordenada do sistema.

2.6.3.2 - Sistemas ternários

Em sistemas de três componentes a mistura pode resultar na aparição de uma, duas ou três fases. Em uma mistura ternária, ABS, como a mostrada na Figura 2.2, usa-se uma alimentação de vazão F, com um soluto A dissolvido em B com a adição de um solvente S, ou usa-se uma mistura de composição global representado pelas coordenadas de M. Para solução inicial é adicionado o solvente e esta relação de quantidade é dada pela razão FM / MS.

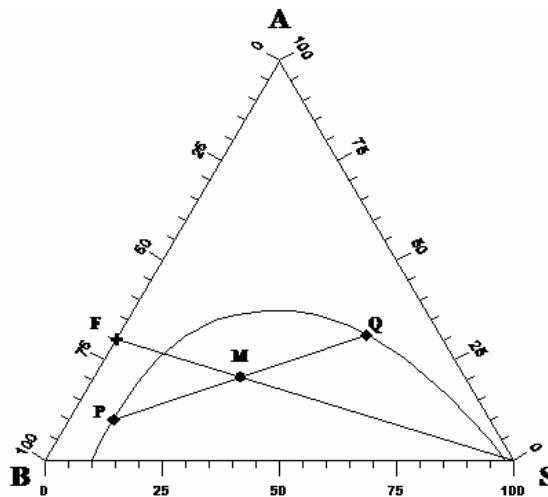


Figura 2.2 - Processo de extração de A em solução com B, S solvente; Q extrato e P refinado, M ponto de mistura e, F alimentação.

Num sistema de duas fases o coeficiente de distribuição de um componente i, “ D_i ” é a razão entre sua concentração nas duas fases. As concentrações possuem unidades de massa ou volume molar. Observando a Figura 2.2, o coeficiente de distribuição de um determinado soluto na mistura M, pode ser calculado da razão entre as concentrações deste componente nas fases P e Q, que estão em equilíbrio e são ricas em solvente B e S, respectivamente.

2.6.4 - Termodinâmica do equilíbrio

Fazer uma análise termodinâmica do sistema ou realizar vários experimentos para obter o conhecimento das leis de equilíbrio de fases é de extrema importância para estudar se a possibilidade de separação, ou seja, desenvolver as curvas que descrevem o equilíbrio e propiciam o estudar da operação.

Independente do número de fases que formam o sistema, considera-se este em equilíbrio quando os potenciais químicos de cada fase são iguais (situação de estabilidade para o sistema). Então para um arranjo de componentes resultando em duas fases “ α ” e “ β ”, o sistema é dito em equilíbrio quando:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2)$$

As mais simples leis do equilíbrio encontradas na teoria são as de soluções diluídas. A lei de Raoult modificada estabelece que um componente “ i ”, presente na fase líquida com fração mássica “ x_i ”, está em equilíbrio com a fração mássica “ y_i ”, presente na fase vapor, quando:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (3)$$

Em que P é a pressão total do sistema e P^{sat} é a pressão de saturação.

Correlações podem ser usadas para obter os valores do coeficiente de atividade “ γ_i ”, que possuem valor unitário quando em solução ideal.

2.6.5 - Eficiência de extração

A distribuição da quantidade de soluto entre duas fases, o extrato e refinado, introduz o conceito de fator de extração “ ξ ”:

$$\xi = \frac{\text{Quantidade de soluto na fase extrato}}{\text{Quantidade de soluto na fase refinado}} \quad (4)$$

Portanto, o fator de extração zero significa que o soluto não foi extraído pelo solvente e $\xi \rightarrow \infty$ significa que todo o soluto foi extraído pelo solvente. Em equilíbrio, o fator de extração é também o produto do coeficiente de distribuição D pela relação entre os volumes das fases do extrato " V " e refinado " v " (Neto, 1999).

$$\xi = D \left(\frac{V}{v} \right) \quad (5)$$

Outro fator importante é a fração de soluto que não foi extraída " φ ", dado pela seguinte expressão:

$$\varphi = \frac{1}{\xi + 1} \quad (6)$$

Esses dois fatores ξ e φ podem ser usados para calcular o número de etapas " j " de um determinado processo, considerando-se que o fator de extração é constante durante todo o processo. As equações 7 e 8 podem ser usadas no cálculo do número de etapas para os casos de corrente cruzada e corrente paralela, respectivamente.

$$\varphi = \frac{1}{(\xi + 1)^j} \quad (7)$$

$$\varphi = \frac{\xi - 1}{\xi^{j+1} - 1} \quad (8)$$

Em que "j" indica o número de etapas do processo.

2.7 - Tensoativos

Os tensoativos também chamados de surfactantes, são substâncias que por sua estrutura química e propriedades, adsorvem-se na interface líquido-líquido, líquido-gás e sólido líquido, reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas. Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos) com afinidade por compostos orgânicos. Os tensoativos classificam-se em:

- **Tensoativo catiônico:** apresenta um grupo químico carregado positivamente. Na presença de água se dissociam formando cátions em sua parte polar. Os grupos mais comuns são os amínicos, geralmente encontrados nos amaciantes.
- **Tensoativo aniônico:** apresenta grupo químico carregado negativamente. Na presença de água se dissocia formando ânions em sua parte polar. Seus radicais mais comuns são os grupos carboxílicos, sulfônicos e sulfatos, geralmente encontrados nos detergentes, umectantes, dispersantes e emulsionantes.
- **Tensoativo não-iônico:** em presença de água não se ionizam, logo não possuem carga. Os radicais mais comuns são éteres, hidroxí e ésteres.
- **Tensoativo anfótero:** em presença de água se ionizam podendo assumir caráter catiônico ou aniônico dependendo do pH do meio.
- **Tensoativo hidrófobo:** existe uma ampla faixa deste tensoativo, mas é limitada aos hidrocarbonetos de cadeia linear de oito a dezoito átomos de carbono na maioria dos casos. A cadeia pode ser saturada ou insaturada.

2.7.1 - O balanço hidrófilo-lipófilo

O balanço entre os componentes hidrofóbicos e hidrofílicos em um sistema aquoso determina a direção da molécula de tensoativo entre a fase aquosa e orgânica. Dessa forma, a característica do tensoativo pode ser conhecida utilizando este balanço, permitindo destiná-lo a uma aplicação mais apropriada.

Existem inúmeros métodos para encontrar a relação entre as propriedades de um tensoativo e sua estrutura física. Geralmente a mais usada, e possivelmente a mais prática, é o balanço hidrófilo-lipófilo (HLB). Em muitas ocasiões o valor do HLB é o mais aceito para determinar as características do tensoativo apesar de ser um método empírico.

De acordo com esta classificação os valores de HLB dos tensoativos encontram-se entre 0 – 20 ou maior. Valores altos do HLB indicam maior solubilidade, enquanto que valores baixos denotam um tensoativo com boa lipofilicidade, ou seja, solúvel em óleo ou fase orgânica. A utilidade do valor de HLB é mais aplicável especialmente para os tensoativos não-iônicos etoxilados em que o grau de etoxilação identifica um baixo, médio ou alto HLB. Para baixos graus de etoxilação existe baixa solubilidade em água / alta solubilidade na fase orgânica e, portanto, baixo HLB. Elevando-se o grau de etoxilação aumenta a solubilidade em água e, conseqüentemente, diminui a solubilidade em óleo e, portanto alto valor para HLB. A

Tabela 2.3 apresenta o HLB dos tensoativos nonilfenol polietoxilados produzidos pela Oxiteno.

Tabela 2.3 - HLB para nonilfenol polietoxilado

TENSOATIVO	HLB calculado	TENSOATIVO	HLB calculado
ULTRANEX NP 18	5,3	ULTRANEX NP 130	14,4
ULTRANEX NP 40	8,9	ULTRANEX NP 140	14,7
ULTRANEX NP 50	10,0	ULTRANEX NP 150	15,0
ULTRANEX NP 60	10,9	ULTRANEX NP 230	16,4
ULTRANEX NP 70	11,7	ULTRANEX NP 300	17,1
ULTRANEX NP 80	12,3	ULTRANEX NP 300 W 30	17,1
ULTRANEX NP 95	13,0	ULTRANEX NP 400	17,8
ULTRANEX NP 100	13,3	ULTRANEX NP 400 W 30	17,8
ULTRANEX NP 110	13,7	ULTRANEX NP 1000 W 30	19,0
ULTRANEX NP 120	14,1	ULTRANEX NP 1000 W 30	19,0

Para tensoativos puros com HLB desconhecido é possível determiná-lo. O cálculo do HLB para tensoativos não-iônicos é dado por:

$$HLB = \frac{\% \text{ massa do grupo hidrofílico}}{5} \quad (9)$$

Que resulta em valores entre 0 e 20.

Para ésteres graxos derivados de alcoóis polihídricos, aplica-se a Equação (10):

$$HLB = 20(1 - S / L) \quad (10)$$

Em que S é o número de saponificação e L é número ácido do ácido graxo.

A principal finalidade de usar o HLB está em conhecer a eficiência de um tensoativo para estabilizar uma emulsão tanto de óleo em água quanto de água em óleo. Para conseguir uma emulsão estável é preciso usar um tensoativo com HLB adequado ao soluto que se deseja

extrair, levando em consideração a aplicação. Algumas vezes não é necessário usar um único tensoativo com HLB correspondente ao soluto, podendo-se utilizar nesses casos uma mistura de dois ou mais tensoativos. Para calcular o HLB em tal situação aplica-se uma média algébrica do HLB de cada tensoativo, de acordo com a Equação (11).

$$HLB_{mis} = x_p(HLB_p) + (1 - x_p)HLB_q \quad (11)$$

Em que x_p é a fração mássica do tensoativo p na mistura e HLB_p e HLB_q são os valores de HLB para os componentes p e q , respectivamente.

2.7.2 - Concentração micelar crítica

Ocorre em solução aquosa, os tensoativos tem tendência de se aglomerar em pequenas partículas. Em baixas concentrações, os tensoativos tendem a orientar-se nas interfaces, apresentando alterações como a diminuição na tensão superficial. Ao aumentar a concentração de tensoativo, satura-se a interface, e as moléculas de tensoativo tendem a formar aglomerados discretos, conhecidos por micelas, no corpo da solução. Esta concentração é conhecida por concentração micelar crítica ou CMC e pode ser determinada através de mudanças bruscas no comportamento de algumas de suas propriedades físicas em solução, tais como: espelhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos. Mas, a formação desta micela é muito importante para utilidade do tensoativo como detergente.

Para maioria dos tensoativos a CMC é baixa da ordem de 0,2 g/L – 0,5 g/L, o valor exato depende da estrutura do tensoativo. Geralmente pode se afirmar que a CMC aumenta com o crescimento da cadeia hidrofílica e que tensoativos não-iônicos tem menor CMC quando comparados aos iônicos. A sensibilidade à temperatura para CMC é elevada e muitos tensoativos iônicos apresentam valores em torno de 60°C – 70°C, acreditando-se que isto esteja relacionado ao arranjo da água em torno do grupo iônico. Materiais não-iônicos e anfóteros não mostram uma previsibilidade da CMC como no caso dos compostos iônicos, mas muitos tensoativos não-iônicos polietoxilados apresentam ponto de nuvem. As estruturas de associação de micelas e forma de agregação entre as moléculas de tensoativo são: esférica, cilíndrica, laminar e bicontínua, todas elas são apresentadas na Figura 2.3.

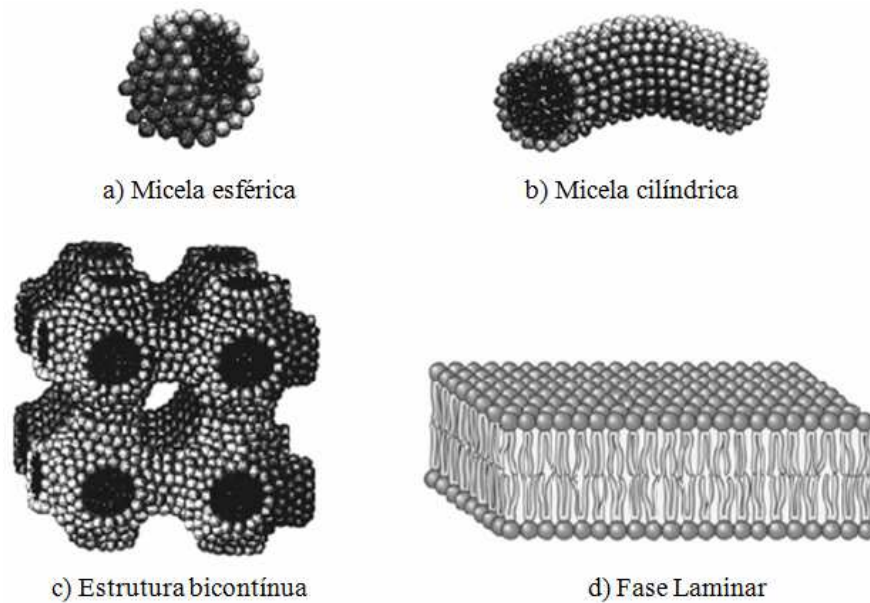


Figura 2.3 - Estruturas de associação de micelas

2.7.3 -Extração por ponto nuvem

A extração por ponto nuvem é um processo de separação que é de interesse no campo do tratamento de efluentes, incluindo remediação de solos contaminados, em que ela tem se mostrado efetiva para remover contaminantes orgânicos dissolvidos em efluentes (Taechangam. et al., 2009).

Tensoativos não iônicos polietoxilados são utilizados como agente separador em processos. Quando a solução de tensoativo não iônico está a uma concentração de pelo menos 3-20 vezes sua CMC (dependendo do sistema) e está a uma temperatura maior que seu ponto de nuvem, a separação de fases ocorre e duas soluções micelares se formam. Uma é a solução micelar concentrada em surfactantes, conhecida como fase rica ou fase coacervato. A outra é pobre em micelas de surfactantes conhecida como fase diluída. O fenômeno acontece com o aumento da temperatura que induz a desidratação de grupos poli (óxido de etileno) do tensoativo, causando a aglomeração das micelas na fase coacervato. Solutos orgânicos ou contaminantes tendem a solubilizar nas micelas de surfactante e concentrar-se na fase coacervato. Em um extrator contínuo multi-estágio, o número de estágios pode aumentar até que a concentração contaminante da fase diluída seja pequena o bastante para ser emitido no ambiente.

Alguns fatores diminuem o ponto de nuvem, como a adição de solutos orgânicos polares, tais como ácidos graxos, alcoóis alifáticos, fenol e alguns eletrólitos. Além disso,

reduzir o número de grupos óxido de etileno (número EO) ou o comprimento da cadeia alquil (número de carbonos alquil) da porção hidrofóbica do surfactante não iônico, diminui o ponto de nuvem.

2.8 - Isoterma de Langmuir

Quando um soluto livre e o soluto adsorvido estão em equilíbrio, e a fração coberta da superfície, θ , depende da concentração do soluto em torno da região de adsorção, a variação de θ com a concentração do soluto é chamada de isoterma de adsorção.

A isoterma de Langmuir, o mais simples modelo de adsorção, está baseada em três considerações (Ciola, 1981):

- 1) As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.
- 2) Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida.
- 3) A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

Existem dois meios para deduzir a equação para isoterma de Langmuir, a primeira, através da cinética e, a segunda, utilizando a consideração que a adsorção é uma reação química de caráter superficial. Na dedução da equação para este trabalho foi usada a segunda opção.

Assume-se que uma molécula de um fluido A reage com o centro ativo M, na superfície do adsorvente, formando um composto superficial AM. Uma representação para condição de equilíbrio é dada pela Equação (12).



De acordo com as leis do equilíbrio químico, a equação do equilíbrio para qualquer reação química desta natureza é representada pela Equação (13).

$$K = \frac{q}{q_s \cdot C_A} \quad (13)$$

Sendo K a constante de equilíbrio, q a concentração efetiva do composto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ou capacidade de adsorção, q_s a concentração efetiva dos centros ativos que não reagiram sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa e C_A a concentração do componente A,

Para a Equação (13) se tornar útil é preciso eliminar a variável q_s , pois é um parâmetro que não pode ser medido. Considerando-se um valor q_m a capacidade de adsorção máxima ou a concentração efetiva total dos centros ativos, ocupados ou não, pode-se obter a Equação (14).

$$q_m = q_s + q \quad (14)$$

Eliminando q_s utilizando as Equações (13) e (14) resulta na Equação (15).

$$q = \frac{q_m K C_A}{1 + K C_A} \quad (15)$$

Em trabalhos relacionados à extração por ponto nuvem normalmente encontra-se a expressão da isoterma de Langmuir em função da capacidade de adsorção q (quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente) e q_m (quantidade máxima de soluto adsorvida por unidade de superfície), podendo a Equação (15) ser escrita na forma da Equação (16).

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (16)$$

Rearranjando a Equação (16) da isoterma de Langmuir obtém-se uma forma adimensional dada por (Moura, 2001):

$$Y = \frac{X}{r + (1-r)X} \quad (17)$$

Em que X é a razão entre C_{Ae} e $C_{Amáx}$ (máxima concentração na fase fluida), Y é a razão de q_e (quantidade de soluto por unidade de adsorvente no equilíbrio) e q_m , e o r é chamado de fator de separação, definido por:

$$r = \left[\frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \right] \quad (18)$$

Aplicando-o para isoterma de Langmuir escreve-se:

$$r = \frac{1}{1 + KC_{A0}} \quad (19)$$

Em que C_{A0} é a concentração inicial da solução. Os valores de r descrevem a forma da isoterma de Langmuir como mostrado na Tabela 2.4 e a Figura 2.4 (McCabe, 2005) ilustra as curvas associadas a cada tipo de isoterma.

Tabela 2.4 - Tipo de isoterma para faixas de valores do fator de separação.

Valor de r	Tipo de isoterma
$r > 1$	Desfavorável
$r = 1$	Linear
$0 < r < 1$	Favorável
$r = 0$	Irreversível

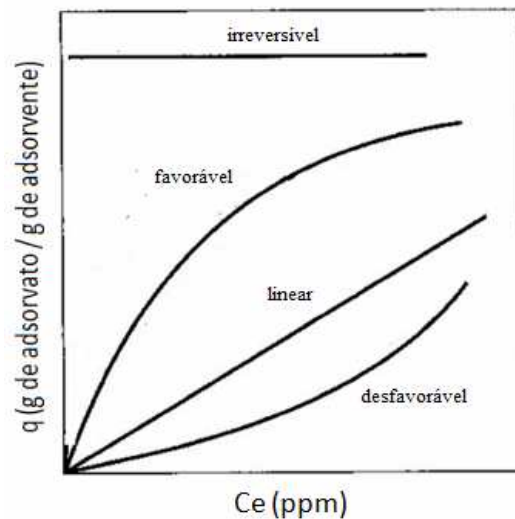


Figura 2.4 - Curvas associadas a cada tipo de isoterma.

Diferentes curvas e diferentes valores de K podem ser usados para determinar a entalpia de adsorção, ΔH_{ad}° , a entalpia padrão para certa quantidade coberta da superfície (Atkins, 1994). Na determinação deste valor utiliza-se a equação de Van't Hoff para escrever:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{ad}^{\circ}}{RT^2} \quad (20)$$

A isoterma de Langmuir pode ser reescrita na forma da Equação (21).

$$KC_A = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (21)$$

Quando θ é constante, obtém-se:

$$\ln K + \ln C_A = \text{constante} \quad (22)$$

As Equações (20), (21) e (22) podem ser combinadas para resultar:

$$\left(\frac{\partial \ln C_A}{\partial T}\right)_{\theta} = -\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_{\theta} = -\frac{\Delta H_{ad}^{\circ}}{RT^2} \quad (23)$$

Sabendo que $d(1/T)dT = -1/T^2$ pode se escrever:

$$\left(\frac{\partial \ln C_A}{\partial (1/T)}\right)_{\theta} = \frac{\Delta H_{ad}^{\circ}}{R} \quad (24)$$

A partir da Equação (24) prepara-se um gráfico de $\ln C_A$ versus $1/T$ que é uma reta de inclinação $\Delta H^{\circ}/R$.

2.9 - Análise de parâmetros termodinâmicos

A análise das propriedades termodinâmicas segue a metodologia usada por Purkait. et al, 2008, . Os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔS° e ΔH° para o processo são determinados pelo uso das Equações (25) e (26).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (25)$$

$$\log\left(\frac{q_e a}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} + \frac{-\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (26)$$

Em que q_e é a quantidade em mols de corante solubilizado por mol de surfactante não-iônico, C_e é a concentração de equilíbrio de corante (mol/L) antes da separação em duas fases, a é a dosagem do adsorvente (g/L) e T é a temperatura em Kelvin. q_e / C_e é chamado de afinidade de solubilização. Pode-se notar que os dados experimentais considerados para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos, denominados ΔG° , ΔS° e ΔH° , estão em uma faixa linear do gráfico de q_e versus C_e . Os valores da energia de Gibbs (ΔG°) são calculados com o conhecimento da entalpia de solubilização (ΔH°) e a entropia de solubilização (ΔS°), enquanto ΔS° e ΔH° são obtidos do gráfico de $\log(q_e / C_e)$ versus $1/T$ da Equação (26). Uma vez obtidos estes dois parâmetros, ΔG° é determinado da Equação (25). Os valores de ΔG° , ΔS° e ΔH° são calculados a diferentes condições experimentais. .

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

Pela simples elevação da temperatura acima do ponto de nuvem da solução, um soluto hidrofóbico ou anfílico a ser aproveitado ou eliminado da fase aquosa inicial se dissolve no coacervato. Essa operação é conhecida como a extração coacervato, ou extração por ponto de nuvem (Barros Neto, 1999). Sistema constituído por soluções aquosas do corante *eosin* foi extraído usando o surfactante TX-100 (Purkait et al., 2005) e os resultados obtidos apresentaram uma eficiência de remoção de 100% a temperatura de 95 °C e 0,2 M de TX-100. Os autores mostraram ainda que para concentração de 200 ppm de corante 87,5-100 por cento de remoção pode ser alcançado usando 0,1 M de TX-100 e 0,2 M de NaCl a 80 °C. Também foi observado que a eficiência da extração aumenta com a temperatura, concentração de TX-100 e NaCl.

A extração por ponto nuvem também foi aplicada para o corante *Chrysoidine* (Purkait et al., 2006) aplicando os surfactantes não-iônicos TX-100 e TX-114. Os autores alcançaram uma eficiência de remoção de 92% para 0,1 M de TX-100 a 75 °C e, 99% para 0,15 M de TX-114 a 40 °C. Os resultados observados mostraram que o aumento da temperatura foi um fator importante, pois melhorou a eficiência da extração, principalmente para o TX-100. A adição de eletrólitos elevou a remoção do corante. A extração foi maior na presença de cloreto de cálcio em comparação com o cloreto de sódio sendo a concentração ótima do sal de 0,3 M.

O corante catiônico *Congo Red* foi submetido à extração utilizando surfactante TX-100 (Purkait et al., 2004). O estudo mostrou que o aumento da concentração do sal CaCl_2 e da temperatura elevaram a eficiência da extração. Dos resultados experimentais foi observado que acima de 35 ppm, 100% do *Congo Red* pode ser removido usando 0,1 M de TX-100 a 70 °C. Para concentrações maiores que 555 ppm, alcançou-se uma remoção de 97,5-100% de corante usando 0,2 M de TX-100 e 0,2 M de CaCl_2 a 85°C.

A isoterma de Langmuir tem sido usada em vários trabalhos de extração por ponto de nuvem para solubilizar corantes, um exemplo é o estudo da adsorção de verde malaquite em micelas de polietileno glicol (Chen et al., 2009). Os autores afirmam que há uma relação da capacidade de adsorção com a massa molecular do tensoativo e ainda mostraram que existe uma relação linear entre a concentração inicial de verde malaquite e tensoativo para realização da extração.

O efeito da estrutura molecular do surfactante na extração por ponto nuvem de fenol (Taechangam et al, 2009) mostrou que a solubilidade depende do número de grupos óxido de

etileno para alcoóis etoxilados. Os autores ainda indicaram para prática da extração de fenol um álcool etoxilado com baixo número de grupos óxido de etileno (por exemplo 5) e uma faixa comercial normal de número de carbono alquil (9-13) é recomendado para uso.

A extração por ponto nuvem foi usada para separar nitrato de lantânio (III) e Gadolínio (III) de uma solução aquosa (Favre-Réguillon A. et al., 2004). A metodologia foi usada na formação de complexos de lantânio solúveis na fase micelar. Os autores obtiveram eficiência de remoção de 96% para solução aquosa com concentração equimolar de La(III) e Gd(III) com uma seletividade maior do que 30 usando Triton X-114.

Outros métodos estão sendo estudados para o tratamento do efluente contendo Reactive Blue 19, por exemplo, o desempenho de eletrodos de Ti-Pt/ β -PbO₂, dopados com Fe e F (juntos ou separados), na oxidação de efluente sintético do Reactive Blue 19 (RB-19), usando um reator filtro prensa, e comparação com um eletrodo de diamante dopado com boro sobre um substrato de nióbio (Nb/BDD) (Andrade et al., 2007). Os autores mostraram que após duas horas de eletrólise a redução de TOC obtida foi de 95% para o Ti-Pt/ β -PbO₂-Fe,F, enquanto que para os eletrodos de β -PbO₂ puro e o Nb/BDD as reduções foram de 84% e 82%, respectivamente.

Os estudos para descontaminar efluentes têxteis são aplicados para vários tipos de corantes. O ganho da biodegradabilidade de corantes têxteis por fotólise VUV (Al-Momani et al., 2002) foi estudado para diferentes famílias de corantes têxteis não-biodegradáveis. Os autores verificaram que 90% de remoção pode ser alcançada dentro de 7 minutos de radiação, concluindo que o ganho de biodegradabilidade foi possível e aplicável como uma etapa de pré-tratamento para os métodos biológicos convencionais.

CAPÍTULO 4

METODOLOGIA

4. Metodologia

4.1 - Procedimento experimental

Os experimentos de extração foram realizados com solução de *Reactive Blue* (Dystar Co.) de concentração 100 ppm. Um litro desta solução foi preparada e distribuído em amostras de 100 mL. Após inserir a solução de corante em provetas, adicionou-se o Ultralex 95 em um valor de massa pré-determinado para o ensaio. Essas amostras foram levadas para o separador (Koehler Instrument Company Inc.), equipado com banho termostático, na temperatura de interesse, agitadas em um agitador acoplado ao separador a 500 rpm, garantindo uma boa mistura dos componentes.

Quando finalizada a agitação as soluções repousaram por alguns minutos para assegurar a separação das fases. Com o auxílio de uma seringa coletaram-se 10 mL da fase diluída que foi encaminhado para análise de absorção UV. Os valores de absorção, fornecidos pelo espectrofotômetro Varian UV-visível, foram lançados na curva de calibração para obter o valor de concentração correspondente. Nos experimentos cujo objetivo foi verificar os efeitos da mudança da concentração inicial de corante, a quantidade de tensoativo e a temperatura usada foram empregadas de acordo com o melhor resultado alcançado nos ensaios de concentração de inicial do corante igual a 100 ppm.

Todos os cálculos dos parâmetros, obtenção das curvas e modelos foram feitos no *Excel 2007*, os gráficos foram preparados no *software OriginPro 8* e as superfícies de respostas fornecidas pelo *software Statistica 7*. O fluxograma da Figura 4.1 mostra todo procedimento de forma resumida.

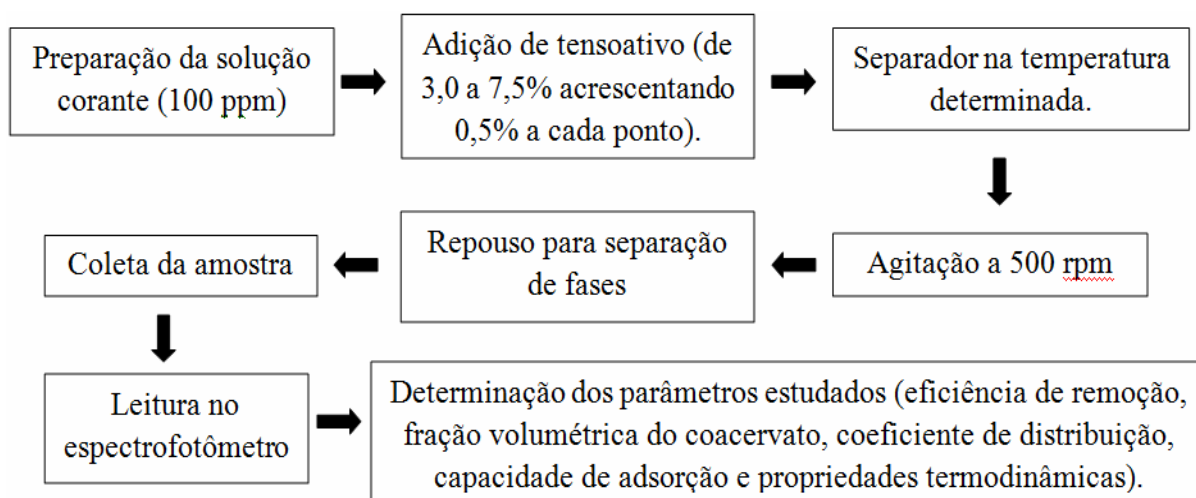


Figura 4.1 - Fluxograma representando o resumo do procedimento experimental.

O tensoativo não iônico ultranex 95, utilizado neste trabalho como agente extrator, possui estrutura química como mostrada na Figura 4.2. Seu ponto de nuvem é de 56,0 °C e, quando na presença do corante, 57,0 °C. Os experimentos foram realizados em cinco temperaturas diferentes e bem acima do ponto de nuvem: 65,0, 67,5, 70,0, 72,5, 75,0 °C para garantir a desidratação das moléculas de tensoativo.

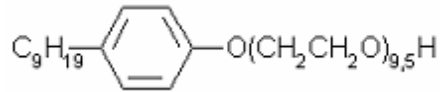


Figura 4.2 - Estrutura química do ultranex 95.

4.2 - Determinação da eficiência de extração

De posse da concentração de corante na fase diluída e na alimentação, a eficiência de extração pode ser determinada. Para mensurar a eficiência da extração os cálculos efetuados usaram a Equação (27).

$$\% \text{Eficiência} = \frac{C_{RB, inicial} - C_{RB, diluída}}{C_{RB, inicial}} \times 100 \quad (27)$$

Todos os resultados obtidos utilizando a Equação (27) foram lançados em tabela junto com o respectivo valor de temperatura e fração mássica das condições estudadas. Gráficos da eficiência de extração versus a fração mássica de tensoativo foram construídos no intuito de analisar a proximidade do ponto de melhor condição para extração.

Para representação dos dados através de modelos, o *software Statistica 7* foi aplicado. Os dados foram inseridos no programa e, as superfícies de resposta para hipótese de modelo linear ou quadrático analisadas. O cálculo da eficiência de remoção de corante utilizando as equações obtidas para tais hipóteses possibilitou a formação de tabelas para avaliação dos desvios em todos os pontos experimentais. Além disso, os gráficos tridimensionais geraram uma melhor visualização dos dados, esclarecendo a influência de cada variável de entrada no resultado final.

4.3 - Obtenção da fração volumétrica do coacervato

Nos experimentos as amostras foram colocadas em provetas com escala volumétrica de modo que, após a separação de fases, a observação da interface entre a fase diluída e coacervato fosse clara. O posicionamento do coacervato no fundo do recipiente proporcionou a leitura da fração volumétrica de acordo com a altura ocupada pela fase coacervato.

O comportamento deste parâmetro foi avaliado com variações na fração mássica de tensoativo que foram de 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0 e 7,5% e em cinco temperaturas diferentes 65,0, 67,5, 70,0, 72,5 e 75,0 °C. Os resultados experimentais foram usados para obter modelos capazes de estimar a fração volumétrica do coacervato com a variação da concentração de tensoativo. Os coeficientes destas equações foram expostos em gráficos como função da temperatura. O objetivo de analisar os coeficientes foi para prever o modelo que descrevesse o comportamento do volume do coacervato à temperaturas diferentes das encontradas neste trabalho.

Ainda como partes da avaliação do volume do coacervato foram aplicadas diferentes concentrações iniciais de corante em concentrações de tensoativo fixas. Dessa forma, a interferência da massa de tensoativo no volume do coacervato foi analisada.

4.4 - Calculo do coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição, razão da concentração de corante entre as fases coacervato e diluída, foi calculado. A informação a respeito da concentração do soluto na fase aquosa é fornecida diretamente pelo espectrofotômetro, via curva de calibração, enquanto a concentração na fase coacervato foi obtida por balanço de massa.

Primeiramente determinou-se a massa de corante presente na fase aquosa, utilizando seu volume e a concentração do corante. Em seguida encontrou-se a massa de corante no coacervato pela diferença entre a massa de corante na alimentação e aquela da fase diluída. Por último, com a massa de corante e o volume do coacervato determinou-se a concentração desta fase.

Os resultados para o coeficiente de distribuição foram relacionados à concentração de tensoativo e as temperaturas usadas. Uma análise fornecida por equação polinomial de segundo grau foi a mais apropriada, pois seu ponto de máximo possibilitou o conhecimento da fração mássica de tensoativo que resultou em um coeficiente de distribuição máximo. Uma interpretação tridimensional para distribuição foi proposta para os modelos linear e quadrático

do *software Statistica 7*. Logo em seguida uma avaliação dos desvios em cada ponto foi capaz de indicar qual o modelo mais adequado a ser aplicado.

Com os resultados do Item 4.3 para concentrações iniciais diferentes de corante um estudo do coeficiente de distribuição também foi aplicado para acompanhamento das variações consequentes da alteração no volume do coacervato.

4.5 - Construção da isoterma de Langmuir

O modelo linearizado para isoterma de Langmuir é dado na Equação (28).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{m} + \frac{1}{mnC_e} \quad (28)$$

Na Equação (28) os valores da quantidade de soluto adsorvido por mol de adsorvente (q) e a concentração de soluto na fase diluída (C_e) são utilizados para gerar uma reta cujos coeficientes linear e angular, por meio de simples cálculos, fornecem a energia de adsorção (n) e a capacidade de adsorção (m).

As isotermas foram construídas para temperaturas citadas no Item 4.3. A partir daí, as variações detectadas dos parâmetros da isoterma com a temperatura foram colocadas em gráfico para verificar os efeitos nessas alterações.

4.6 - Interpretação dos dados termodinâmicos

Os dados termodinâmicos para energia de Gibbs, entalpia e entropia são úteis para caracterização do sistema, indicando se ele é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e ainda o quão organizado estão as moléculas do corante.

Os parâmetros termodinâmicos foram encontrados pela reta descrita no Item 2.9, segundo as Equações (25) e (26).

CAPÍTULO 5
RESULTADOS E
DISCUSSÕES

5. Resultados e discussões

5.1 - Extração de corante

Com o objetivo de maximizar a eficiência da extração de corante os parâmetros temperatura e concentração inicial de tensoativo variaram para determinar as condições ótimas de processo. Depois de otimizá-los, foram realizados experimentos nos quais a concentração de corante da solução de alimentação foi modificada para 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 ppm utilizando a melhor concentração de tensoativo e temperatura.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados experimentais para eficiência de remoção de corante para cada par fração mássica de tensoativo e temperatura.

Tabela 5.1 - Resultados da eficiência de remoção de corante em % para cada par temperatura x percentual de tensoativo.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0
3,0	58,06	55,05	55,94	45,32	46,26
3,5	70,95	65,69	69,75	55,77	52,65
4,0	77,84	72,63	72,69	62,43	61,69
4,5	82,08	77,92	79,53	70,30	66,00
5,0	85,56	81,44	81,92	75,22	71,33
5,5	87,75	86,47	84,50	76,90	75,03
6,0	89,41	88,03	87,03	81,03	77,85
6,5	89,98	88,42	87,84	83,32	80,08
7,0	90,43	89,64	90,11	85,31	81,95
7,5	91,38	90,69	89,58	87,22	84,18

Na Tabela 5.1 observa-se que os valores da eficiência de remoção de corante aumentam à medida que se aplica maiores quantidades de tensoativo e, que em temperaturas

mais baixas o rendimento da extração também é melhor para uma dada concentração de tensoativo. Para se visualizar melhor o comportamento de como a eficiência aumenta quando se altera as medidas de temperatura e tensoativo a Figura 5.1 mostra um gráfico com os resultados apresentados na Tabela 5.1.

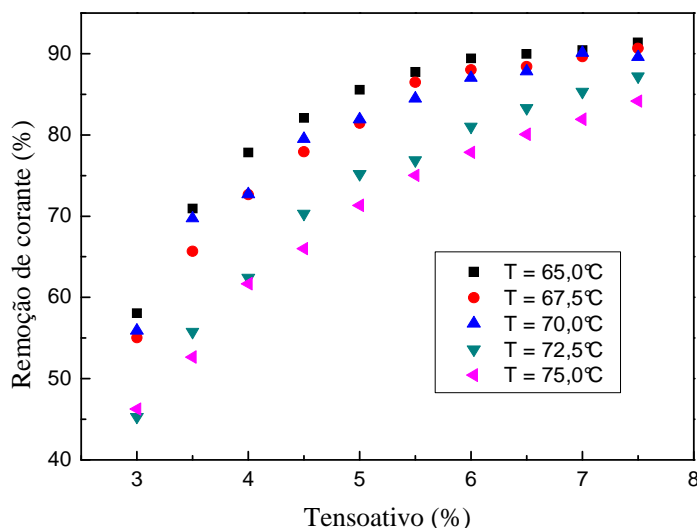


Figura 5.1 - Eficiência de remoção de corante (%) em função do percentual de tensoativo (%).

Os resultados apresentados na Figura 5.1 mostram as curvas do comportamento da eficiência de remoção em função da fração mássica de tensoativo para cada temperatura. Observa-se que na faixa de aplicação de tensoativo entre 3% - 6% o percentual de remoção cresce rapidamente, significando que, utilizar uma quantidade de tensoativo além destes valores não causará aumento significativo na extração, chegando ao máximo a 2% de melhoria. O efeito mais pronunciado ao trabalhar na faixa acima de 6% de tensoativo é a diluição da fase coacervato, mas maior eficiência foi atingida ao preparar o sistema com um percentual de tensoativo em 7,5% e uma temperatura de 65 °C.

O fato de conseguir uma extração mais eficiente para quantidades maiores de tensoativo é explicado por uma disponibilidade superior de micelas que solubilizam o corante. Além disso, assumindo que na fase diluída a concentração de tensoativo é sempre próxima da CMC, ocorrerá um aumento no número de micelas na fase coacervato, portanto, tornando a extração mais eficiente.

Como se pode observar na Figura 5.1, quando se reduz a temperatura, fixando o percentual de tensoativo, há uma diminuição na eficiência de extração. Isto ocorre devido a

característica exotérmica da extração, favorecendo melhores resultados a baixas temperaturas. A determinação da entalpia e consequente afirmação de processo exotérmico serão discutidas no Item 5.6.

5.2 - Modelos para extração de corante

Para verificar a possibilidade dos resultados serem traduzidos por equações matemáticas, modelos linear e quadrático foram aplicados e os resultados fornecidos por tais equações comparados com os resultados experimentais para testar a validade dos modelos.

5.2.1 - O modelo linear

Para obter o modelo linear, os dados da eficiência de remoção de corante para cada par, %tensoativo e temperatura, foram usadas. A Figura 5.2 mostra a superfície de resposta fornecida pelos dados experimentais.

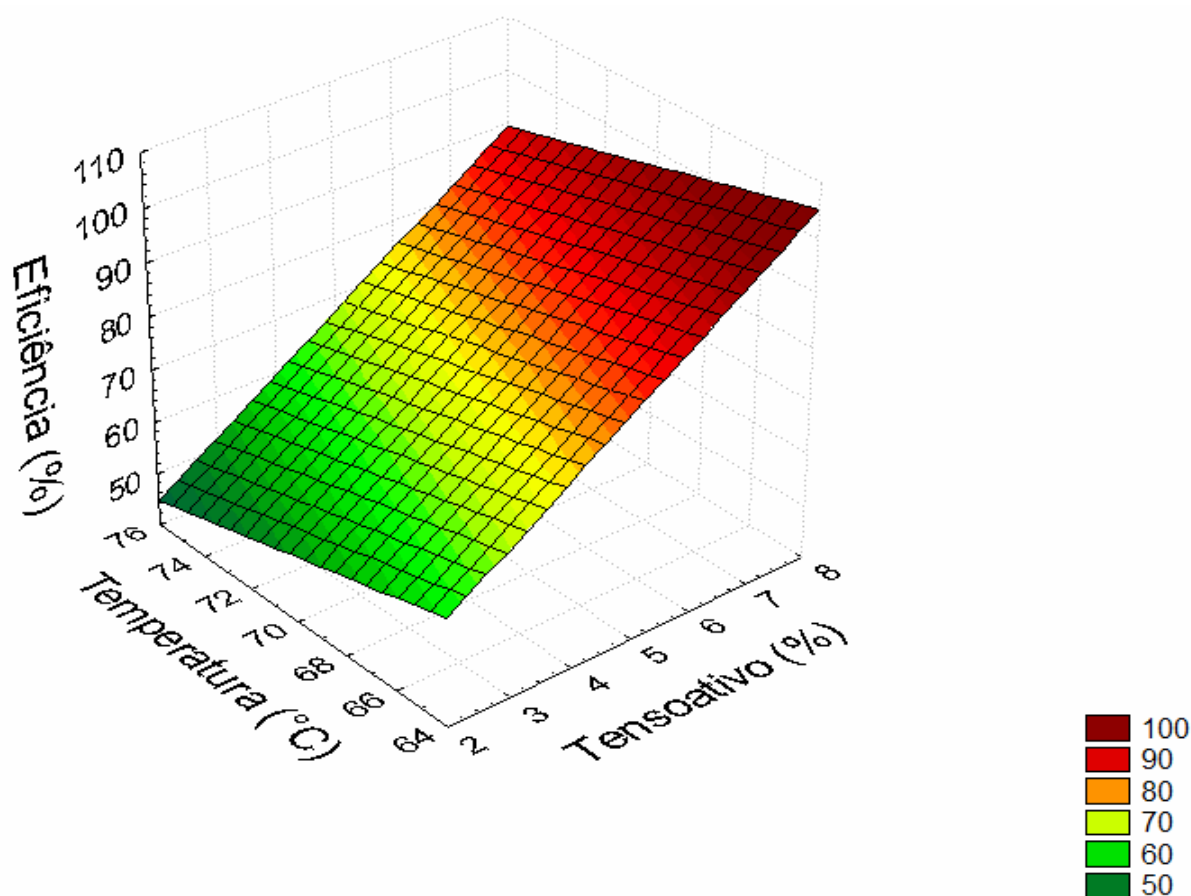


Figura 5.2 - Superfície de resposta para eficiência de remoção de corante obtida com o modelo linear.

A superfície de resposta da Figura 5.2 mostra que o efeito da adição de tensoativo exerce maior influência no resultado da eficiência de extração do que a temperatura, pois os valores ascendem mais rapidamente quando o percentual de tensoativo varia de 3,0 a 7,5% do que a temperatura variando de 65 °C até 75 °C. Na Equação 29, obtida para esta superfície de resposta, fica evidenciado o maior efeito da quantidade de tensoativo ao se observar um peso maior do coeficiente que acompanha este parâmetro. A Tabela 5.2 apresenta os desvios do modelo em relação aos dados experimentais.

$$\% \text{Eficiência} = 128,969 + 7,442 \times \%U95 - 1,304 \times T(^{\circ}\text{C}) \quad (29)$$

Em que %U95 significa o percentual de tensoativo utilizado.

Tabela 5.2 - Desvios da eficiência de remoção de corante em % fornecidos pelo modelo linear em relação aos pontos experimentais.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0
3,0	-15,05	-15,44	-7,79	-25,86	-16,29
3,5	0,60	-2,41	8,22	-8,97	-9,23
4,0	4,63	2,26	6,82	-3,29	0,73
4,5	5,02	4,13	10,15	2,97	1,58
5,0	4,54	3,70	8,23	4,37	3,72
5,5	2,68	5,00	6,62	1,63	3,50
6,0	0,33	2,45	5,06	2,05	2,23
6,5	-3,18	-1,32	1,70	0,28	0,30
7,0	-6,79	-4,10	0,05	-1,76	-1,97
7,5	-9,74	-7,00	-4,69	-3,80	-3,69

Observando os valores dos erros para cada ponto estudado percebe-se que o modelo linear tem boa aplicação para o processo. Embora na maior parte dos resultados os desvios

tenham sido da ordem de +/-5%, os erros se tornam consideráveis quando concentrações de tensoativo em torno de 3,0 - 4,5% são aplicadas, inviabilizando o uso do modelo nesta região.

5.2.2 - O modelo quadrático

Por se tratar de um modelo mais completo, o modelo quadrático também foi testado para estimar a eficiência do processo e a análise da equação fornecida permitirá conhecer a importância de cada parâmetro através de seus coeficientes.

A superfície de resposta obtida para o modelo está na Figura 5.3.

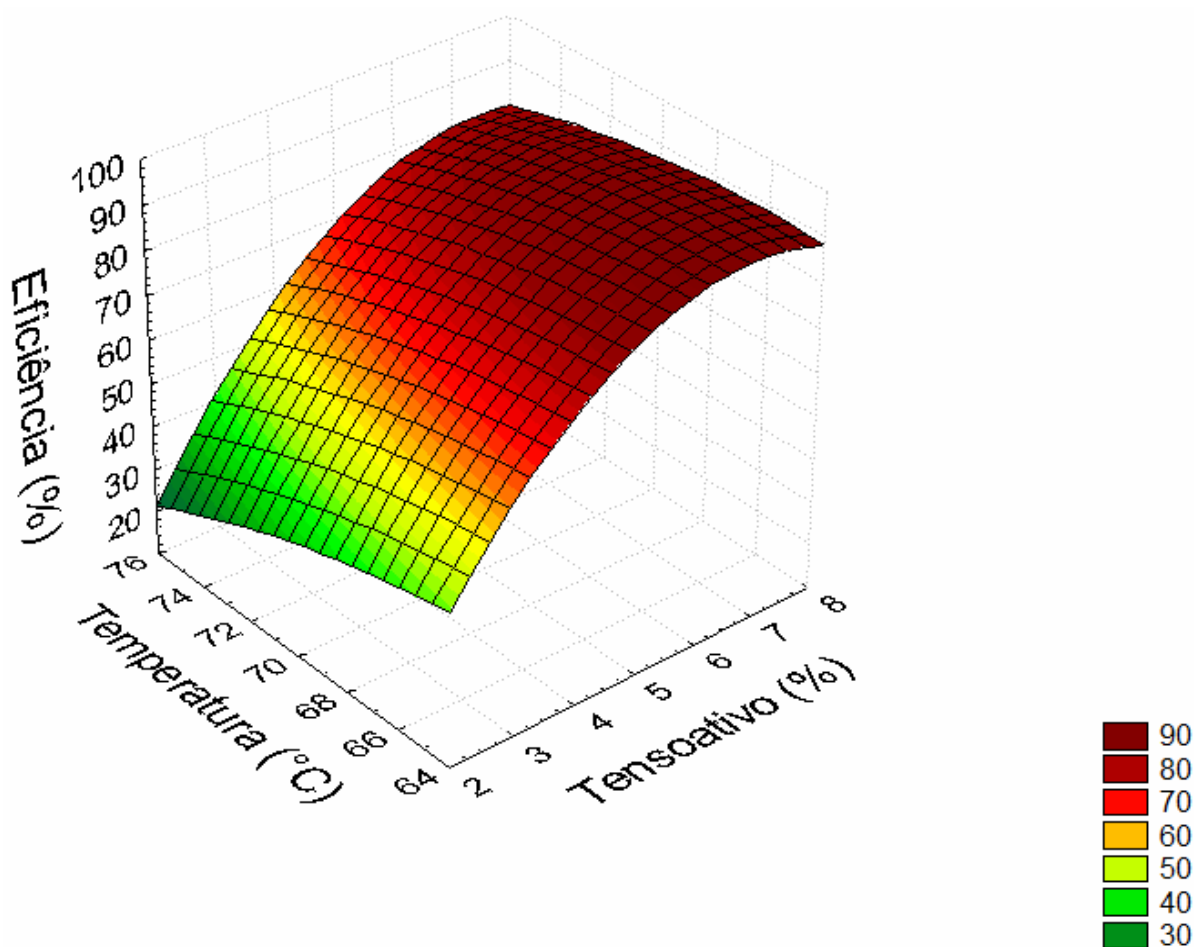


Figura 5.3 - Superfície de resposta do modelo quadrático para eficiência de remoção de corante.

A superfície de resposta da Figura 5.3 também mostra uma elevação mais significativa da eficiência de remoção de corante quando se altera o valor da fração mássica de tensoativo do que com a temperatura. Os coeficientes presentes na Equação (30) para superfície de resposta estabelecida mostram que este comportamento é verdadeiro, os termos que envolvem

puramente a fração mássica possuem valores maiores, enquanto aqueles coeficientes ligados à temperatura são menores em valor.

$$\begin{aligned} \% \text{Eficiência} = & -268,5852 + 14,1741 \times \%U95 + 9,7008 \times T(^{\circ}C) - 2,0377 \times (\%U95)^2 \\ & + 0,2095 \times \%U95 \times T(^{\circ}C) - 0,0865 \times (T(^{\circ}C))^2 \end{aligned} \quad (30)$$

Os desvios entre os resultados experimentais e os do modelo estão apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Desvios da eficiência de remoção de corante em % fornecidos pelo modelo quadrático em relação aos pontos experimentais.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0
3,0	19,57	22,42	32,80	30,84	48,16
3,5	23,93	23,51	34,93	29,34	38,65
4,0	22,63	21,86	28,24	25,61	35,80
4,5	20,25	20,11	27,17	25,37	30,48
5,0	18,57	18,06	23,51	23,60	28,29
5,5	16,95	18,83	21,44	20,09	26,17
6,0	16,06	17,49	20,61	20,50	24,70
6,5	15,30	16,25	19,43	20,35	24,04
7,0	15,56	16,94	20,72	21,12	24,32
7,5	17,41	18,58	20,65	22,95	26,12

Analisando os dados contidos na Tabela 5.3, observa-se que os desvios dos pontos experimentais são maiores que 15% em todas as condições estudadas tornando o modelo quadrático fraco para estimar a eficiência do processo. Além disso, comparando estes dados com aqueles do modelo linear, observam-se desvios maiores, portanto a hipótese do modelo linear é mais consistente e com representação da eficiência de extração cerca de 10% melhor.

5.3 - Fração volumétrica do coacervato

Na extração por ponto de nuvem outro fator importante a ser analisado é a fração volumétrica do coacervato, pois apresenta influência direta nas dimensões de um projeto. Das variáveis estudadas no processo três mostraram interferência no volume da fase coacervato são elas: quantidade de tensoativo, temperatura e concentração inicial de corante. Na primeira etapa para investigar o comportamento do volume do coacervato, as variáveis fração mássica de tensoativo e temperatura foram combinadas e, as condições ótimas obtidas neste estudo foram aplicadas em experimentos posteriores em que se variou a concentração inicial de corante. Os resultados obtidos na primeira etapa estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Percentual volumétrico do coacervato em função da temperatura e percentual de tensoativo.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65	67,5	70	72,5	75
3,0	20,0	16,0	15,0	13,0	10,0
3,5	23,0	18,0	18,0	14,0	14,0
4,0	24,0	20,0	18,0	16,0	14,0
4,5	26,0	22,0	21,0	18,0	17,0
5,0	28,0	24,0	22,0	19,0	16,0
5,5	30,0	25,0	24,0	20,0	19,0
6,0	32,0	26,0	24,0	22,0	19,0
6,5	34,0	28,0	27,0	23,0	22,0
7,0	35,0	30,0	28,0	25,0	21,0
7,5	37,0	32,0	30,0	27,0	25,0

Observando a Tabela 5.4 no sentido vertical, fixando a temperatura, nota-se que a fração volumétrica do coacervato aumenta quando a quantidade de tensoativo usada é maior. Isto ocorre devido à desidratação dos grupos etóxi do tensoativo e, conseqüentemente, a uma

hidrofobicidade superior em relação àquela presente antes da separação das fases. Acontece que as micelas formadas têm maior afinidade com a fase orgânica (corante), aglomerando-se em uma fase rica em tensoativo, que aumentará de volume quanto mais tensoativo for aplicado.

Outro comportamento visto ao analisar os dados da Tabela 5.4 é a diminuição da fração volumétrica, quando se eleva a temperatura. Como apresentado anteriormente, temperaturas maiores reduzem a eficiência de extração, portanto mais corante permanecerá na fase diluída. O corante, além do tensoativo, contribui bastante para o valor do volume do coacervato, sendo esta tendência melhor observada em experimentos onde a concentração inicial de corante foi diferente. Significa dizer que, mesmo em concentração de tensoativo constante e temperaturas diferentes, a fração volumétrica do coacervato diminui, pois há uma menor quantidade de corante solubilizada em temperaturas elevadas.

Os dados contidos na Tabela 5.4 foram lançados em um gráfico para permitir a obtenção de equações que descrevam o comportamento apresentado nos experimentos. As curvas traçadas no gráfico da Figura 5.4 são do percentual volumétrico do coacervato em função do percentual de tensoativo em todas as temperaturas estudadas.

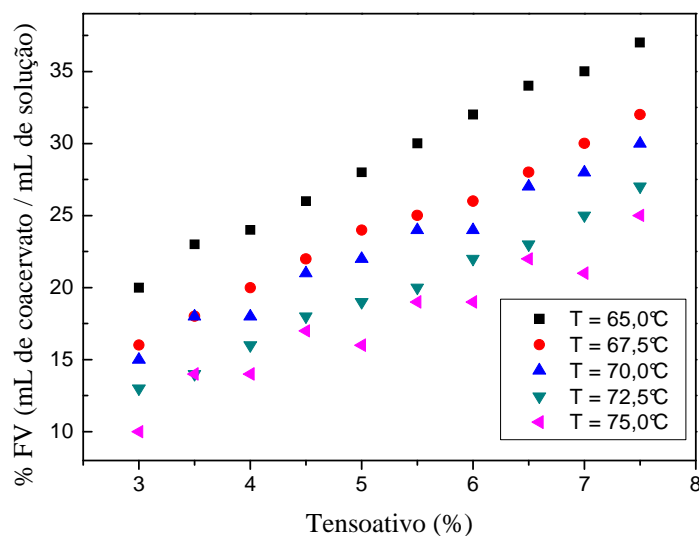


Figura 5.4 - Variação da fração volumétrica do coacervato em função do percentual de tensoativo

Aquilo que foi previamente comentado apresenta uma tendência linear quando exposta em gráfico. As equações que representam estas retas são dadas na Tabela 5.5 acompanhadas do R^2 .

Tabela 5.5 - Modelos para fração volumétrica do coacervato em função da fração mássica de tensoativo para cada temperatura.

Equação	R ²	Temperatura (°C)
$\% FV = 3,7212 \times \% U95 + 9,3636$	0,9955	65,0
$\% FV = 3,4061 \times \% U95 + 6,2182$	0,9933	67,5
$\% FV = 3,1636 \times \% U95 + 6,0909$	0,9825	70,0
$\% FV = 3,0424 \times \% U95 + 3,7273$	0,9938	72,5
$\% FV = 2,8242 \times \% U95 + 2,8727$	0,9342	75,0

Como exposto na Tabela 5.5 o modelo linear representa bem os dados experimentais, tendo em vista os valores do R². Outro fato importante é que os coeficientes linear e angular das equações variam com a temperatura, inferindo uma tendência de que a cada temperatura trabalhada existirá uma equação relacionando a fração volumétrica do coacervato e a fração mássica de tensoativo. Com estes coeficientes foi possível construir as curvas mostradas nos gráficos das Figuras 5.5 e 5.6.

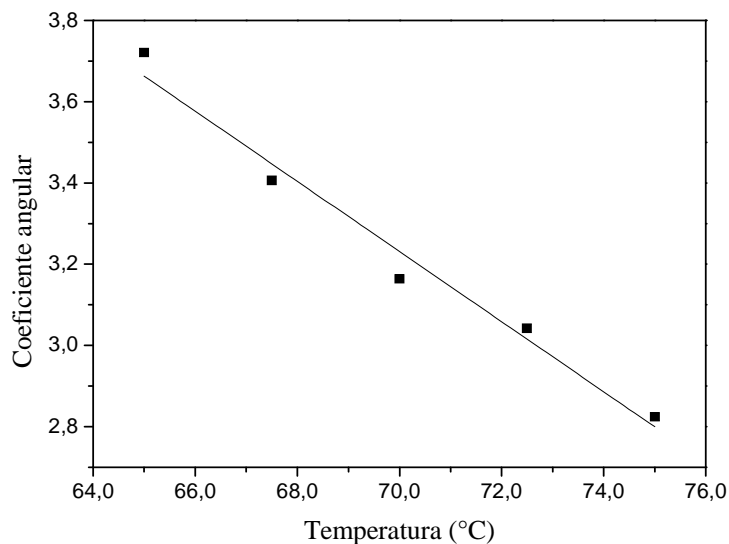


Figura 5.5 - Variação do coeficiente angular vs temperatura.

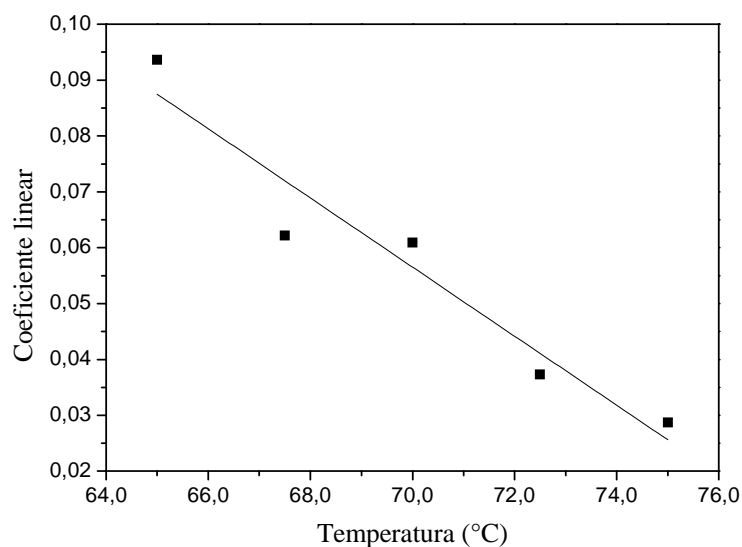


Figura 5.6 - Variação do coeficiente linear vs temperatura.

As Figuras 5.5 e 5.6 possibilitam afirmar que a linha de tendência na qual os dados se encaixam melhor é a linear. As equações para cada coeficiente são dadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Relação do coeficiente angular e linear com a temperatura.

	Equação	R ²
Coeficiente Angular	$KA = -0,0863 \times T(^{\circ}C) + 9,2731$	0,9769
Coeficiente Linear	$KB = -0,0062 \times T(^{\circ}C) + 0,4897$	0,9313

Com o valor de R² para cada coeficiente próximo da unidade, a afirmação de que a hipótese de modelo linear é aplicável é verdadeira. Assim para se projetar uma extração com determinado volume da fase coacervato os resultados fornecidos pelos modelos representarão uma boa estimativa da realidade.

Na segunda parte da análise dos fatores que afetam a fração volumétrica do coacervato foi observado o efeito da alteração da concentração inicial de corante. Os experimentos para esta etapa tiveram seus valores de temperatura e fração mássica de tensoativo fixados em 65°C e 6,0%, respectivamente. Estes números correspondem à condição de extração eficiente, visto que um aumento do percentual de tensoativo além de 6% não resultará em ganho significativo de eficiência como visto anteriormente. O volume do coacervato para cada concentração inicial de corante, acompanhada da eficiência de extração, está na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Percentual volumétrico do coacervato e eficiência de extração para diferentes concentrações de corante na alimentação.

[RB]_i (PPM)	Eficiência de extração (%)	Percentual Volumétrico do coacervato (%)
10	59,60	20,0
25	84,69	24,0
50	88,97	26,0
75	87,75	28,0
100	89,98	32,0
125	87,71	30,0
150	83,81	31,0
200	77,41	33,0

Os resultados mostram que nas concentrações de corante iniciais menores os volumes do coacervato foram menores. A explicação para este fato é a existência de menos corante solubilizado no coacervato, ou seja, a contribuição para formar o volume é atribuída, na maior parte, ao tensoativo. A partir de 100 ppm de concentração de inicial de corante há um tendência de estabilizar o volume do coacervato, pois a capacidade de solubilizar o corante por parte do tensoativo é a mesma. Assim, esperam-se quantidades iguais do soluto no coacervato, sendo a parcela de contribuição do corante na formação do volume igual e, todo soluto não dissolvido, contido na fase diluída, refletiu na diminuição da eficiência da extração. O gráfico com a curva que apresenta os resultados é dado na Figura 5.7.

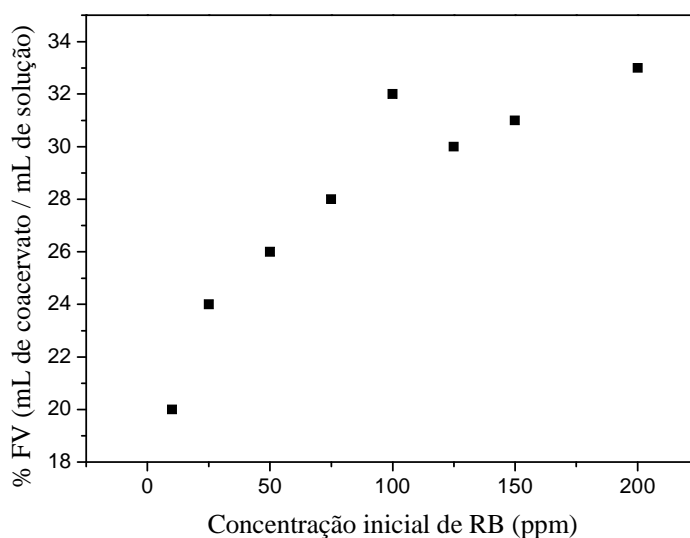


Figura 5.7 - Relação da fração volumétrica do coacervato com a concentração inicial de corante.

A curva da Figura 5.7 demonstrou uma aproximação melhor à curva dada pela Equação (31) com um R^2 igual a 0,9609. Além disso, fica claro que em concentração inicial de corante mais alta existe uma tendência para estabilizar o valor da fração volumétrica do coacervato.

$$\% FV = 13,85 \times ([RB]_0)^{0,1653} \quad (31)$$

5.4 - Coeficiente de distribuição

O coeficiente de distribuição é a razão da concentração do soluto na fase coacervato pela concentração do soluto na fase diluída. Através dele é possível ter uma ideia de quão eficiente é a extração e se a fase coacervato está diluída ou não. A situação que indica um processo com ótimo desempenho seria obter um valor máximo para o coeficiente de distribuição, porém, adicionar tensoativo intencionando obter altas extrações pode acarretar um aumento de volume do coacervato sem ter um ganho significativo na efetividade do processo.

Os pontos aplicados na avaliação do coeficiente de distribuição foram provenientes dos experimentos com concentração inicial de corante de 100 ppm, temperaturas variando

entre 65 °C a 75 °C e fração mássica de tensoativo entre 3,0% e 7,5%. Os resultados experimentais encontram-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Coeficiente de distribuição para vários pares percentual de tensoativo e temperatura.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0
3,0	7,92	8,65	9,46	7,38	9,61
3,5	11,62	11,63	13,81	10,01	8,94
4,0	15,64	14,27	15,79	11,39	12,50
4,5	18,62	17,05	19,50	14,15	12,42
5,0	22,16	19,29	21,60	16,97	16,55
5,5	24,87	26,57	23,71	17,65	16,81
6,0	27,39	29,28	28,95	20,41	19,50
6,5	27,41	28,28	27,75	22,72	19,28
7,0	27,99	29,84	33,55	24,23	22,61
7,5	29,67	31,44	29,66	26,27	22,28

Analisando a Tabela 5.8 verticalmente observa-se que ocorrem aumentos consideráveis no coeficiente de distribuição quando se aplica um acréscimo de 0,5% na fração mássica de tensoativo, principalmente na região onde estes valores ainda são baixos. A partir de 5,5% o crescimento do coeficiente de distribuição passa a ter um ritmo mais lento, mostrando chegar a um limite. Nessas concentrações maiores de tensoativo a temperatura de 67,5 °C demonstrou ser a que possui coeficientes superiores às demais, visto que ela possui resultados de eficiência de extração muito próximos àqueles alcançados a 65 °C, outro fator com participação importante é um volume de coacervato sempre menor quando comparado a mesma temperatura. As temperaturas de 72,5 °C e 75,0 °C não mostraram em nenhum momento ter valores altos do coeficiente, pois elas possuem a fase diluída com concentração de corante maior que as outras temperaturas.

Na avaliação do coeficiente de distribuição duas representações gráficas foram usadas: uma bidimensional e outra tridimensional. A primeira opção dará condições de observar os efeitos de alterações na fração mássica de tensoativo, mantendo a temperatura fixa, na distribuição do soluto, possibilitando o desenvolvimento de equações que tragam informações a respeito do ponto de máximo do coeficiente e mostrar uma região de trabalho onde a concentração de tensoativo não irá requerer acréscimos, tendo em vista um aumento desprezível no coeficiente de distribuição. A segunda opção tem o objetivo de apresentar o resultado da combinação dos parâmetros temperatura e fração mássica de tensoativo no valor do coeficiente, tanto para o modelo linear quanto para o quadrático. Os desvios verificados nos dois modelos serão exibidos em tabelas que servirão para constatar sua aplicabilidade. A Figura 5.8 apresenta o gráfico com as curvas formadas com os dados contidos na Tabela 5.8.

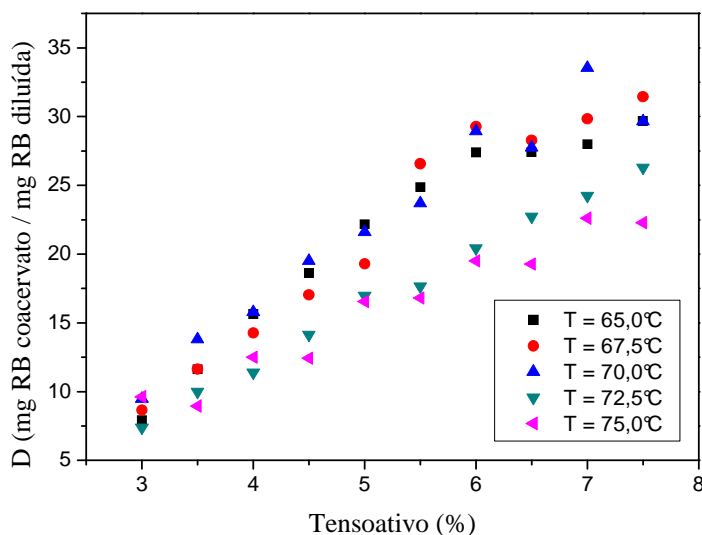


Figura 5.8 - Coeficiente de distribuição em função do percentual de tensoativo para várias temperaturas.

As curvas mostram que o aumento nos valores do coeficiente de distribuição, D, segue uma linha de tendência polinomial de grau 2. Esta hipótese foi estudada e os resultados estão expostos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Equações para o coeficiente de distribuição para cada temperatura

Equação	R ²	Temperatura (°C)
$D = -9766,9 \times (\%U95)^2 + 1508,2 \times (\%U95) - 28,919$	0,9948	65,0
$D = -6277,7 \times (\%U95)^2 + 1200,4 \times (\%U95) - 22,795$	0,9649	67,5
$D = -6157,7 \times (\%U95)^2 + 1143,8 \times (\%U95) - 19,429$	0,9602	70,0
$D = -898,63 \times (\%U95)^2 + 513,46 \times (\%U95) - 7,1767$	0,9958	72,5
$D = -997,51 \times (\%U95)^2 + 426,07 \times (\%U95) - 3,3626$	0,9573	75,0

Com base nos valores do R², a hipótese da representação dos dados experimentais por equação do segundo grau é verdadeira. Estas equações, quando apresentam coeficiente negativo para o termo quadrático, possuem ponto de máximo, tendo uma ascensão até este valor e depois decrescendo continuamente, significando dizer que existe uma quantidade de tensoativo na qual se ultrapassá-la levará a coeficientes de distribuição cada vez menores. A redução observada nessa região é atribuída à diminuição da concentração de corante no coacervato e uma concentração de corante na fase diluída constante. Constata-se, portanto, que na separação de fases quase todo tensoativo adicionado é transferido para o coacervato devido a hidrofobicidade causada pela desidratação do grupo etóxi, formando um volume maior, que é o responsável por diminuir o coeficiente de distribuição.

Os cálculos para determinar os pontos de máxima distribuição foram feitos aplicando a primeira derivada na equação para encontrar o valor de fração mássica de tensoativo que maximiza o coeficiente de distribuição. Na Tabela 5.10 estão os valores em cada temperatura.

Tabela 5.10 - Coeficiente de distribuição máximo para os modelos da Tabela 5.9.

Temperaturas (°C)	'%U95' máximo	D
65,0	7,72	29,29
67,5	9,56	34,58
70,0	9,29	33,71
72,5	28,56	66,12
75,0	21,35	42,10

As concentrações máximas de tensoativo para temperaturas abaixo de 70 °C mostram-se bem mais práticas de serem trabalhadas, embora um percentual próximo de 10% de tensoativo na alimentação seja pouco provável de ser usada em escala maior. Os valores do coeficiente de distribuição equipararam-se àqueles estudados em laboratório. As temperaturas de 72,5 e 75,0 °C apresentaram valores de percentual de tensoativo elevados, sendo necessária a introdução de outro processo para recuperar o tensoativo, ou verificar a viabilidade de consumir toda esta quantidade. O coeficiente de distribuição nestas temperaturas têm valores que chegam a 25% e 100% dos obtidos à baixas temperaturas. Entretanto, não é possível afirmar se a concentração no coacervato é alta ou se existe uma fase diluída muito pouco concentrada em corante ou até mesmo considerar-se a soma desses efeitos levou a um bom resultado devido à aplicação de quantidades grandes de tensoativo a cada experimento.

A segunda análise efetuada utilizou gráficos tridimensionais, começando com a proposta de um ajuste ao modelo linear e em seguida ao modelo quadrático. A Figura 5.9 ilustra o primeiro caso.

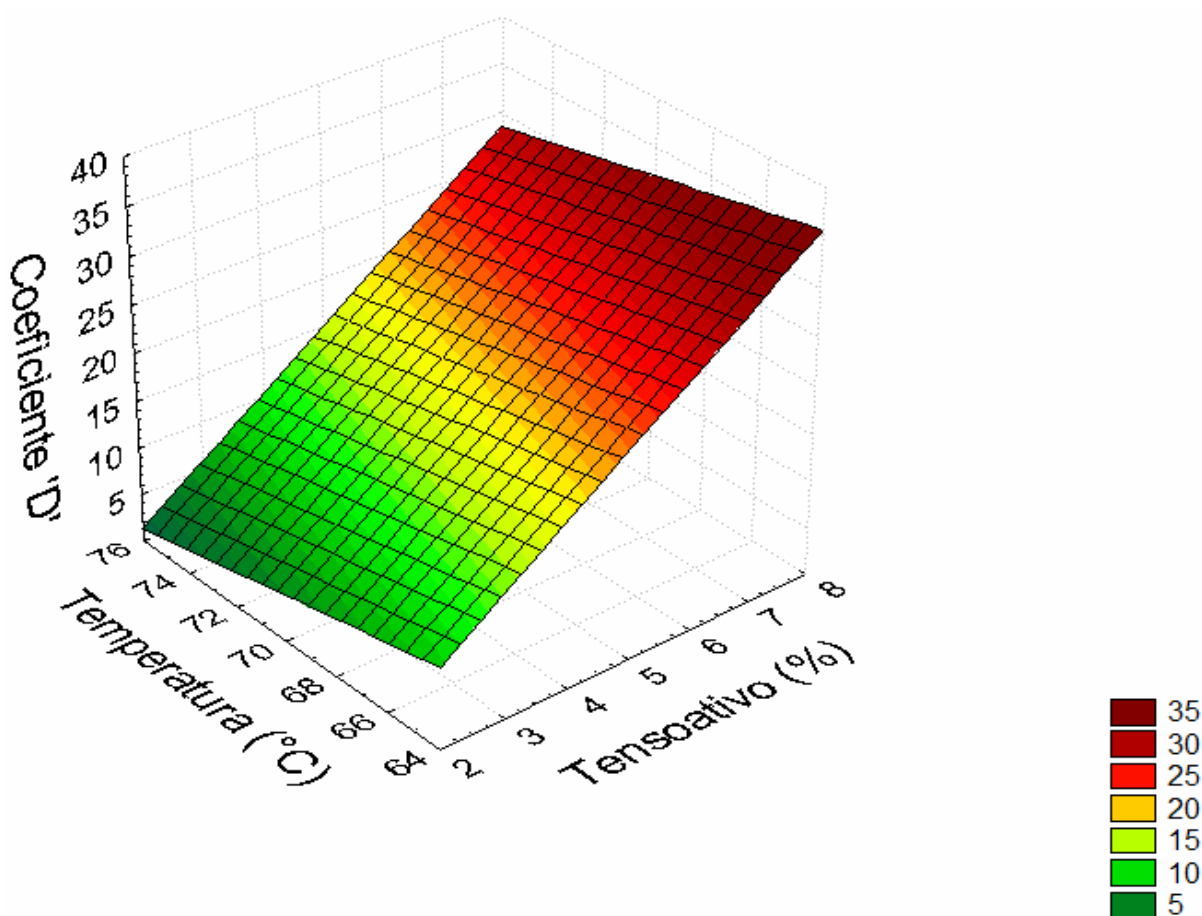


Figura 5.9 - Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição em função da temperatura e fração mássica de tensoativo para o modelo linear.

A Figura 5.9 mostra que o coeficiente de distribuição é mais fortemente afetada pela variação no percentual de tensoativo do que pela variação na temperatura. Este fato é verificado ao analisar os coeficientes das variáveis da Equação (32) para o coeficiente ‘D’.

$$D = 38,1404 + 4,5233 \times (\%U95) - 0,6027 \times T(^{\circ}C) \quad (32)$$

O coeficiente do percentual de tensoativo tem valor 750 vezes maior do que o da temperatura. A Equação (32), juntamente com os dados experimentais, foi usada para calcular o erro entre os resultados obtidos experimentalmente e aqueles determinados através do modelo. A Tabela 5.11 foi construída para apresentar o valor do erro em cada ponto estudado.

Tabela 5.11 - Desvios do coeficiente de distribuição em % obtido pelo modelo linear em relação aos dados experimentais.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65	67,5	70	72,5	75
3,0	-58,23	-27,44	-0,61	-8,65	32,27
3,5	-27,38	-14,23	14,68	-2,71	1,95
4,0	-9,10	-9,00	11,04	-10,10	11,77
4,5	-3,77	-4,50	16,38	-4,59	-7,03
5,0	2,62	-4,09	14,03	-0,51	6,02
5,5	4,14	15,92	12,15	-9,49	-5,96
6,0	4,70	15,99	20,24	-5,73	-2,95
6,5	-3,48	5,02	8,64	-4,95	-15,88
7,0	-9,43	2,41	17,69	-7,75	-8,79
7,5	-10,85	0,18	-0,71	-7,99	-20,59

No geral o modelo se mostra insatisfatório, apesar de 30% dos casos obterem erros menores que 5%. Os desvios são muito mais pronunciados em temperaturas baixas e fração

mássica de tensoativo pequena e, não há desvios pequenos em nenhuma região, ocorrendo sempre uma alternância entre valores altos e baixos.

A outra proposta para tentar representar o coeficiente de distribuição matematicamente foi o modelo quadrático, cujos resultados foram avaliados quanto à viabilidade de aplicação e comparados ao modelo linear para verificar qual deles possui o ajuste mais preciso. Na Figura 5.10 está o gráfico exibindo a representação dos dados.

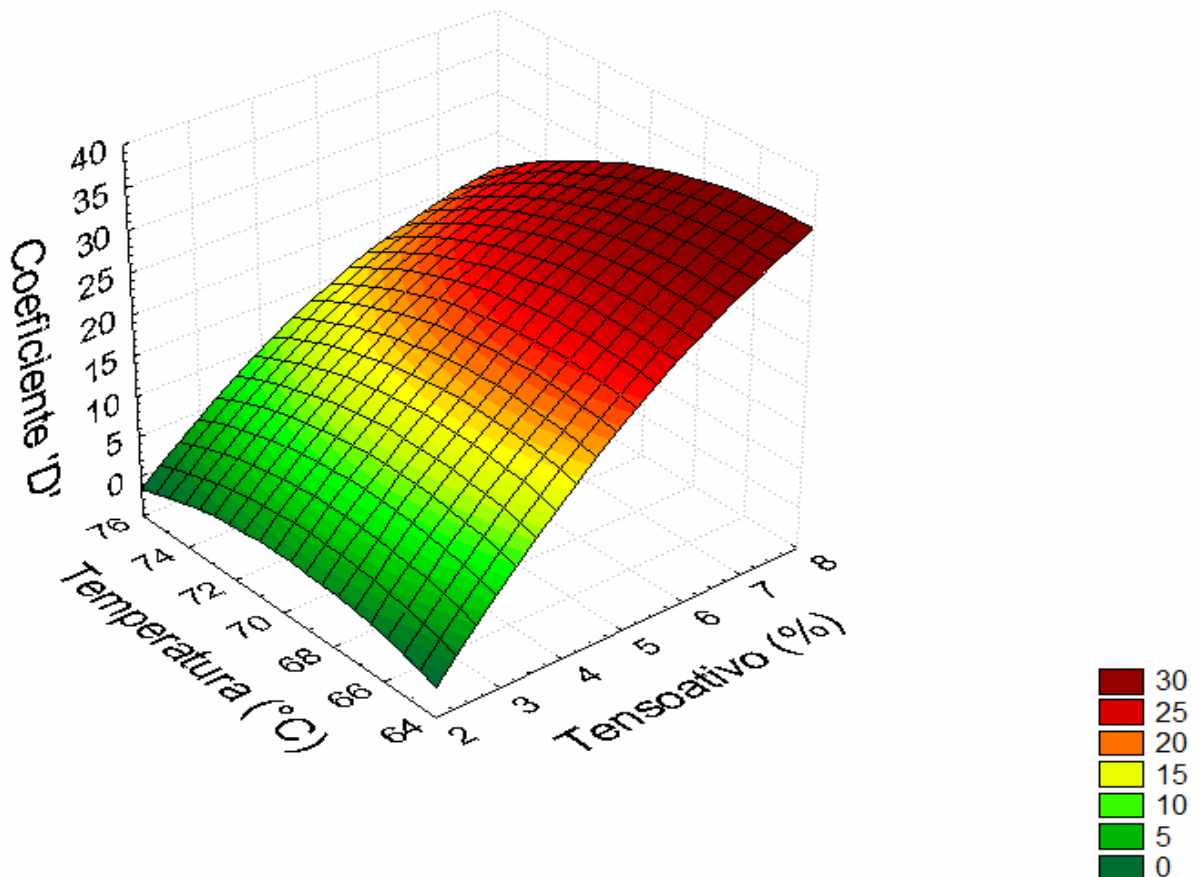


Figura 5.10 - Superfície de resposta para o coeficiente de distribuição em função da temperatura e fração mássica de tensoativo para o modelo quadrático.

Na Figura 5.10 a região abaixo de 70°C e acima de 6% de tensoativo é a que possui os maiores coeficientes de distribuição, assim como no caso do modelo linear, alterações no percentual de tensoativo provocam variações mais significativas no resultado final. Na Equação (33), observa-se que os coeficientes que acompanham o termo do percentual de tensoativo são altos, resultando em mudanças significativas na distribuição.

$$D = - 527,9734 + 22,0416 \times \%U95 + 14,3222 \times T(^{\circ}C) - 0,4820 \times (\%U95)^2 - 0,1780 \times \%U95 \times T(^{\circ}C) - 0,0999 \times T(^{\circ}C)^2 \quad (33)$$

Os coeficientes do percentual de tensoativo possuem valores superiores em relação aos coeficientes da temperatura, confirmando a importância relativa de cada um. Para comparação com o modelo linear a Tabela 5.12 apresenta os erros para o modelo quadrático.

Tabela 5.12 - Desvios do coeficiente de distribuição em % obtido pelo modelo quadrático em relação aos dados experimentais.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65	67,5	70	72,5	75
3,0	-0,68	-8,10	-0,22	-13,42	37,57
3,5	-0,26	-10,04	7,97	-13,63	1,84
4,0	3,58	-12,21	0,59	-24,09	9,46
4,5	1,90	-11,33	5,45	-17,69	-9,65
5,0	4,29	-12,52	3,04	-11,54	5,29
5,5	3,83	8,96	2,14	-18,84	-4,03
6,0	3,68	9,74	12,87	-11,54	2,23
6,5	-4,36	-0,53	2,70	-7,07	-5,84
7,0	-9,30	-1,18	14,92	-5,83	4,94
7,5	-8,98	-0,87	-0,59	-1,71	-0,32

Os desvios para o modelo quadrático são muito menores que os calculados para o modelo linear, embora ainda ocorram erros elevados em alguns pontos. Em metade dos dados os valores tiveram desvios em torno de +/-5%, que é um percentual superior ao da hipótese linear. Dessa forma, o modelo quadrático representou os dados experimentais, mostrando ser o modelo mais adequado.

Na última parte do estudo do coeficiente de distribuição foi avaliado o efeito da mudança da concentração inicial de corante. Nestes experimentos o percentual de tensoativo e a temperatura foram mantidas constantes em 6,0% e 65°C, respectivamente. As concentrações

de corante na alimentação avaliadas foram 25, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 ppm. Na Tabela 5.13 estão os valores do coeficiente de distribuição, eficiência de remoção, concentração de corante na fase diluída e coacervato, e volume de coacervato para cada concentração inicial.

Tabela 5.13 - Coeficiente de distribuição para diferentes concentrações de alimentação de corante.

[RB]₀ (PPM)	Volume do coacervato (mL)	[RB] diluída (PPM)	[RB] coacervato (PPM)	Eficiência de remoção (%)	Coeficiente de distribuição
25	24,0	3,95	94,95	84,69	24,05
50	26,0	5,51	176,33	88,97	32,03
75	28,0	9,25	246,06	87,75	26,59
100	32,0	9,92	288,27	89,98	29,07
125	30,0	15,29	378,83	87,71	24,78
150	31,0	24,19	428,05	83,81	17,69
200	33,0	45,16	514,12	77,41	11,38

Da Tabela 5.13 nota-se que o coeficiente de distribuição ascende quando a concentração inicial sai de 25ppm para 50ppm para depois diminuir. Com relação a estes dois pontos observa-se que não há uma variação tão grande na concentração de corante na fase diluída, mas a concentração do soluto no coacervato é bem superior proporcionando um coeficiente de distribuição maior. Entre 75 e 125ppm embora as eficiências de remoção sejam similares, a capacidade de solubilizar o corante por parte do tensoativo, na temperatura e fração mássica estabelecida, foi melhor a 100ppm tornando o coeficiente de distribuição maior. Acima de 125ppm a eficiência de remoção vai diminuindo fazendo com que a concentração na fase diluída cresça, reduzindo o coeficiente de distribuição o qual tem comportamento inverso.

5.5 - Isoterma de Langmuir

As isotermas apresentadas para adsorção do *Reactive Blue* foram para temperaturas de 65,0, 67,5, 70,0, 72,5 e 75°C, a concentração de corante na alimentação foi de 100 ppm. O gráfico gerado nas temperaturas aplicadas ao processo está apresentado na Figura 5.11 e os dados necessários para construção das isotermas foram colocados no Anexo I.

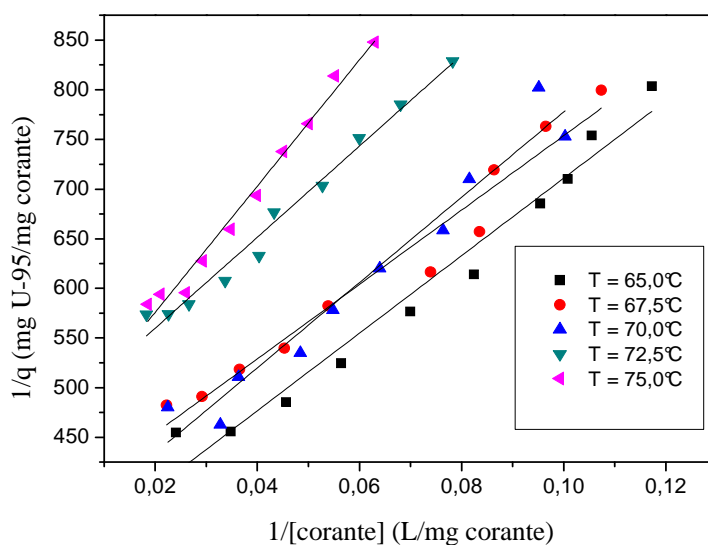


Figura 5.11 - Isotermas obtidas através da equação linearizada do modelo de Langmuir.

As inclinações das curvas são semelhantes fornecendo energias de adsorção similares para cada temperatura, e o coeficiente linear apresentou valores bem próximos nos cinco casos. Consequentemente, a capacidade de adsorção em todos os sistemas são similares. Esses dois parâmetros foram estimados usando as equações das retas apresentadas na Figura 5.11.

Tabela 5.14 - Equações das retas da Figura 5.11 com seus respectivos R² para cada temperatura.

Equação	Temperatura (°C)	R ²
$\frac{1}{q} = \frac{1}{3,12 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2,56 \times 10^{-4} \times C_e}$	65,0	0,9704
$\frac{1}{q} = \frac{1}{2,63 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2,67 \times 10^{-4} \times C_e}$	67,5	0,9629
$\frac{1}{q} = \frac{1}{2,87 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2,33 \times 10^{-4} \times C_e}$	70,0	0,9547
$\frac{1}{q} = \frac{1}{2,14 \times 10^{-3}} + \frac{1}{2,18 \times 10^{-4} \times C_e}$	72,5	0,9820
$\frac{1}{q} = \frac{1}{2,18 \times 10^{-3}} + \frac{1}{1,62 \times 10^{-4} \times C_e}$	75,0	0,9851

Todas as equações apresentadas na Tabela 5.14 representam bem os dados experimentais, tendo em vista que o menor valor para o R^2 foi 0,9547 na temperatura de 70 °C. Assim, as equações proporcionam informações com boa precisão a respeito da capacidade de adsorção e da energia de adsorção, apresentando diferentes valores para cada temperatura. As equações foram usadas para estabelecer e gráficos que mostrem uma tendência, relacionando-os com a temperatura.

Na Tabela 5.15 a capacidade de adsorção tem um comportamento inverso à temperatura e a energia de adsorção e, não apresentou uma tendência que pudesse gerar uma relação simples com a temperatura. Todos estes dados foram lançados em gráficos (Figuras 5.12 e 5.13), em função da temperatura, para que as equações fossem obtidas de forma a representar os resultados experimentais.

Tabela 5.15 - Capacidade de adsorção e energia de adsorção para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (mol adsorvato / mol de adsorvente)	Energia de adsorção (L / mol de adsorvente)
65,0	0,003118	0,082190
67,5	0,002636	0,101322
70,0	0,002870	0,081170
72,5	0,002136	0,102147
75,0	0,002183	0,074358

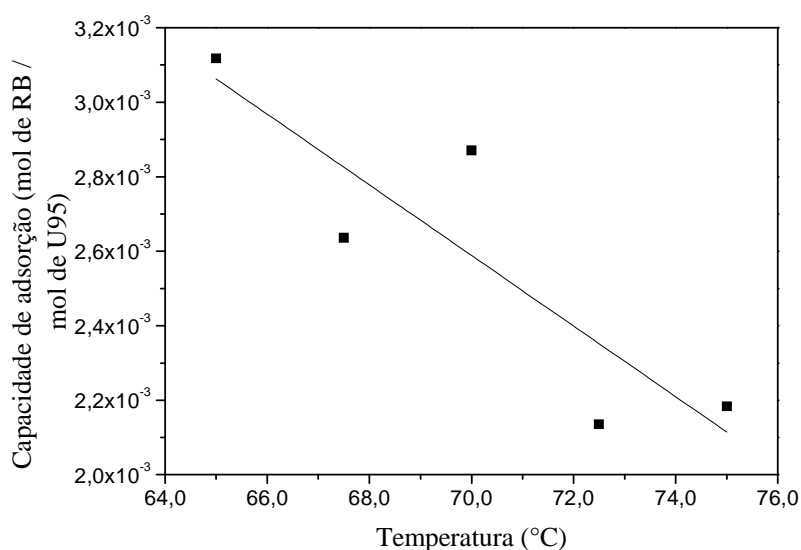


Figura 5.12 - Capacidade de adsorção em função da temperatura

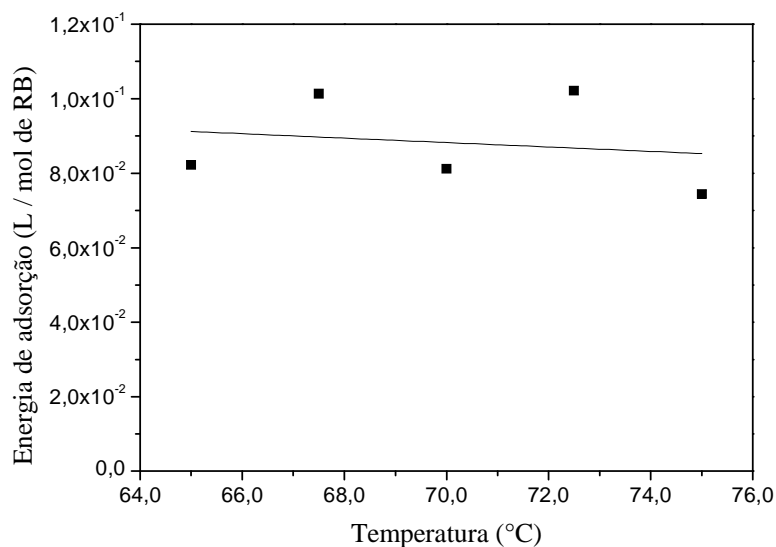


Figura 5.13 - Energia de adsorção em função da temperatura.

Na capacidade de adsorção houve uma tendência que permitiu representar os dados experimentais, visto que ocorreu um decréscimo em seus valores à medida que a temperatura aumentou, sendo qualitativamente este comportamento adequado a uma reta. No entanto quando se obtém a equação para um modelo linear, a precisão não é tão alta, resultando em R^2 igual a 0,7681. A Equação (34) permite o cálculo da capacidade de adsorção.

$$m = -9 \times 10^{-5} T + 0,0092 \quad (34)$$

A variação da energia de adsorção com a temperatura apresentou-se complexa, sendo inconveniente admitir que haja uma tendência para representá-la satisfatoriamente. Assim, uma forma mais adequada de analisar este parâmetro, com base no resultado visto na Figura 5.13, é assumir a existência de um valor médio em todas as temperaturas resultando, com base nos cinco pontos, em $0,09 \text{ L.mol}^{-1}$.

Através do modelo linearizado da isoterma de Langmuir foi possível determinar todos os parâmetros da equação. As Figuras 5.14 a 5.18 mostram as curvas quando as constantes encontradas são aplicadas na equação original de Langmuir, para cada temperatura, apresentando os dados experimentais e do modelo.

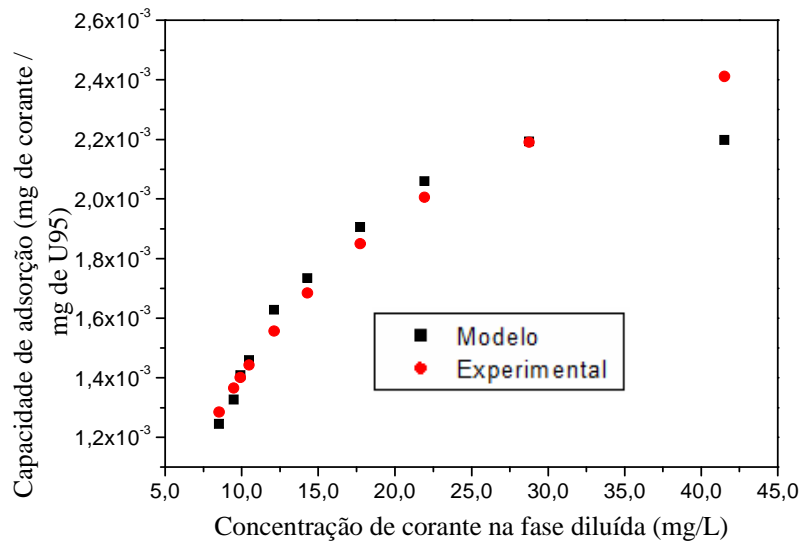


Figura 5.14 - Isotherma de Langmuir a temperatura de 65,0°C.

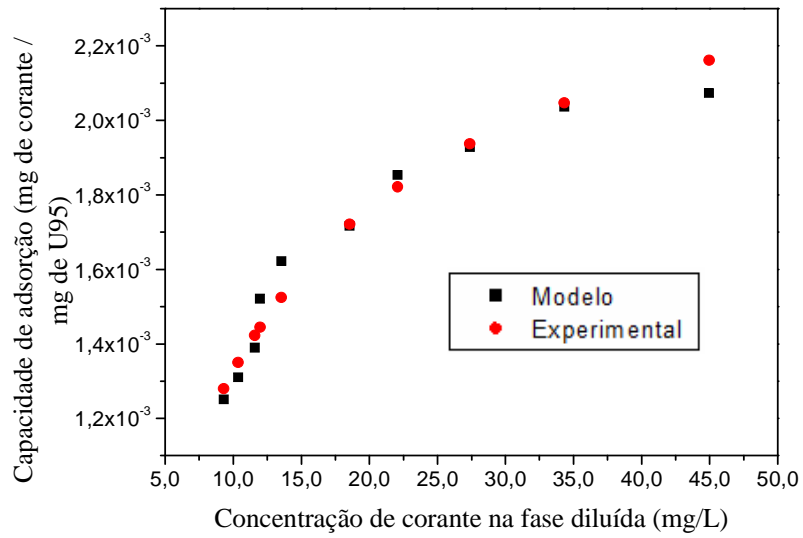


Figura 5.15 - Isotherma de Langmuir a temperatura de 67,5°C.

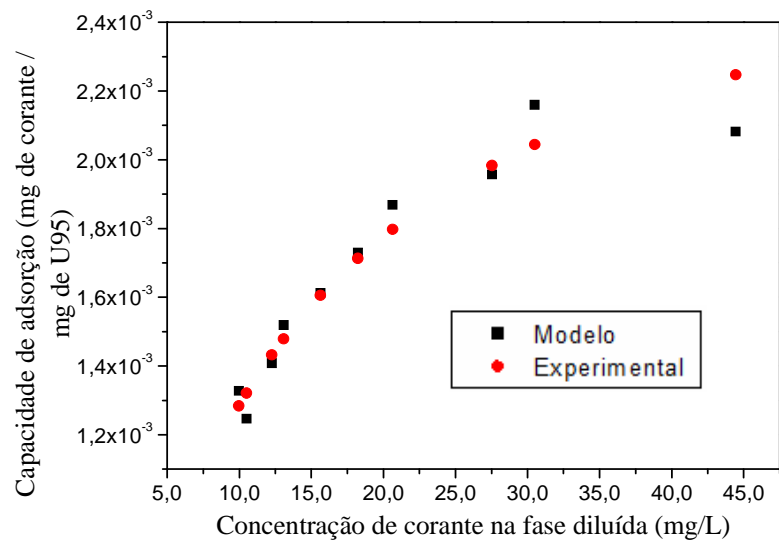


Figura 5.16 - Isotherma de Langmuir a temperatura de 70,0°C.

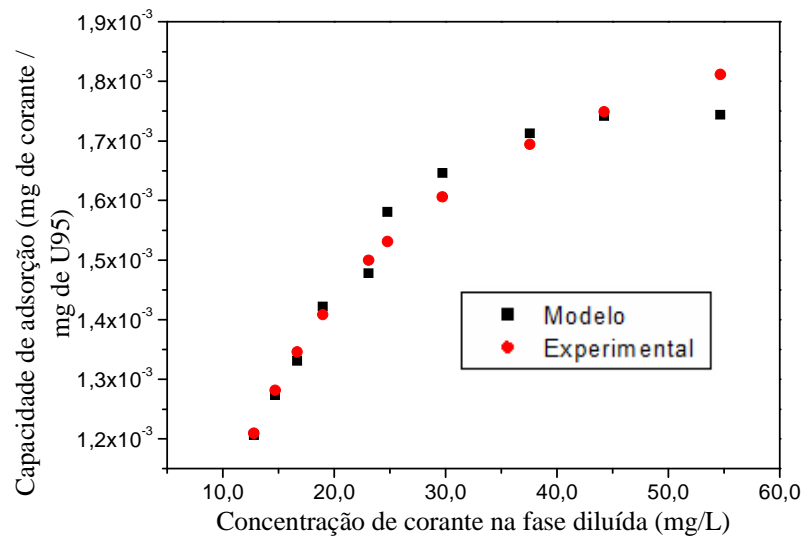


Figura 5.17 - Isotherma de Langmuir a temperatura de 72,5°C.

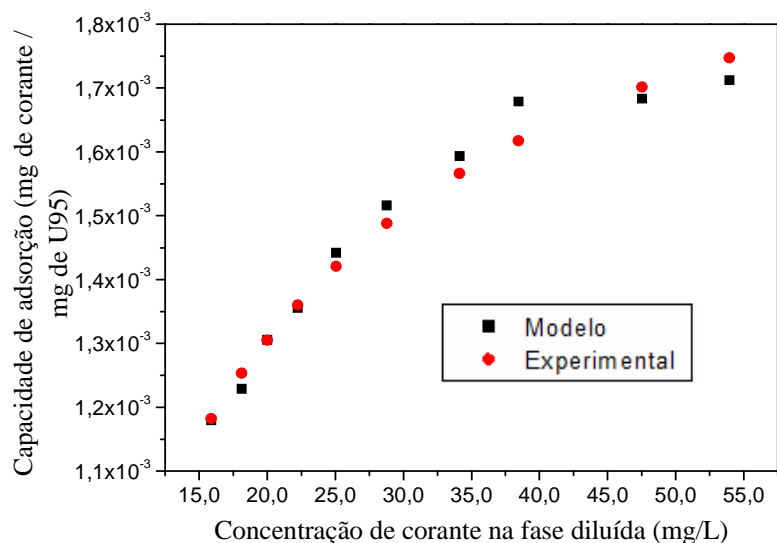


Figura 5.18 - Isoterma de Langmuir a temperatura de 75,0°C.

A comparação entre a capacidade de adsorção obtida pelo modelo linearizado mostra, de acordo com os gráficos das Figuras 5.14 a 5.18, compatibilidade com os valores obtidos experimentalmente e as isotermas são favoráveis, conforme indicado pelo fator de separação.

O procedimento, adotado por Moura et al (2001), para caracterizar a isoterma de Langmuir quanto ao aspecto dela ser favorável ou não, foi aplicado e a Tabela 5.16 contém o resultado do fator de separação para as temperaturas estudadas.

Tabela 5.16 - Fator de separação para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Fator de Separação 'r'
65,0	0,1085
67,5	0,0898
70,0	0,1097
72,5	0,0892
75,0	0,1185

Como o fator de separação está sempre inserido no intervalo entre zero e um é possível afirmar que a adsorção do corante por parte do tensoativo fornece uma isoterma do tipo favorável.

5.6 - Análise termodinâmica

Nesta etapa do trabalho os parâmetros termodinâmicos energia livre de Gibbs (ΔG^0), variação na entropia (ΔS^0) e variação na entalpia (ΔH^0) foram determinados para confirmar o que acontece no sistema quando se altera a quantidade de tensoativo, a capacidade de adsorção e a concentração de corante na fase diluída. Por meio da termodinâmica será possível inferir a situação mais favorável de trabalho, sendo as Equações 25 e 26 usadas para determinar tais parâmetros (Nandi et al., 2009), como mostradas no Capítulo 2:

A concentração inicial de corante em todos os experimentos foi mantida em 100 ppm para diferentes concentrações de tensoativo (3% acrescentando 0,5% até alcançar 7,5%) e temperaturas de 65,0, 67,5, 70,0, 72,5 e 75,0°C, apresentadas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 - Entalpia e entropia para percentuais de tensoativo diferentes.

Percentual de tensoativo (%)	Entalpia (J.mol ⁻¹)	Entropia (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
3,0	-53504,77	-154,19
3,5	-74966,80	-213,16
4,0	-77289,35	-217,64
4,5	-79996,76	-223,18
5,0	-80793,28	-223,73
5,5	-91102,10	-252,11
6,0	-87956,23	-241,46
6,5	-77794,84	-211,08
7,0	-71717,53	-192,27
7,5	-66712,47	-176,86

Estes valores foram obtidos com o auxílio da Equação (26), sendo todos os valores de percentual de tensoativo foram trabalhados nas cinco temperaturas citadas anteriormente. A reta resultante do gráfico $\log(q_{e,a} / C_e)$ vs $1/T$ forneceram as medidas de entalpia e entropia, apresentadas na Tabela 5.17, através de seus coeficientes angular e linear, respectivamente. Todas as retas para obtenção destes dados estão no Anexo II. É possível notar que em todos

os casos a entalpia é negativa mostrando um processo exotérmico e a entropia com valor negativo sugere uma redução na aleatoriedade durante a extração. Os valores obtidos na Tabela 5.17 esclarecem o comportamento da eficiência da extração do sistema, que cai ao se elevar a temperatura, pois a extração é um processo exotérmico.

Para determinar os valores para energia de Gibbs os dados da Tabela 5.17 foram usados juntamente com a Equação (25). Na Tabela 5.18 todos os resultados obtidos para este parâmetro estão expostos.

Tabela 5.18 - Energia de Gibbs para determinadas temperaturas e percentual de tensoativo.

Percentual de tensoativo (%)	Temperatura (°C)				
	65,0	67,5	70,0	72,5	75,0
3,0	-1366,07	-980,60	-595,12	-209,65	175,81
3,5	-2885,02	-2352,10	-1819,19	-1286,28	-753,36
4,0	-3692,51	-3148,39	-2604,28	-2060,16	-1516,05
4,5	-4528,75	-3970,80	-3412,86	-2854,91	-2296,96
5,0	-5137,51	-4578,17	-4018,84	-3459,50	-2900,16
5,5	-5850,96	-5220,69	-4590,41	-3960,13	-3329,86
6,0	-6304,97	-5701,31	-5097,65	-4493,98	-3890,32
6,5	-6418,78	-5891,09	-5363,39	-4835,69	-4308,00
7,0	-6699,54	-6218,85	-5738,16	-5257,47	-4776,78
7,5	-6906,54	-6464,38	-6022,22	-5580,07	-5137,91

Na Tabela 5.18 os valores negativos de ΔG^0 mostram um comportamento espontâneo do sistema em todas as situações, exceto a 75°C e 3% de tensoativo. Com estes resultados fica claro que a extração é um processo espontâneo e, esta espontaneidade é ainda mais acentuada quando o percentual de tensoativo aumenta e a espontaneidade diminui ao elevar a temperatura. Para melhor entender o que ocorre com a energia de Gibbs, para diferentes quantidades de tensoativo, foram geradas curvas para cada temperatura aplicada, fornecendo o gráfico da Figura 5.19.

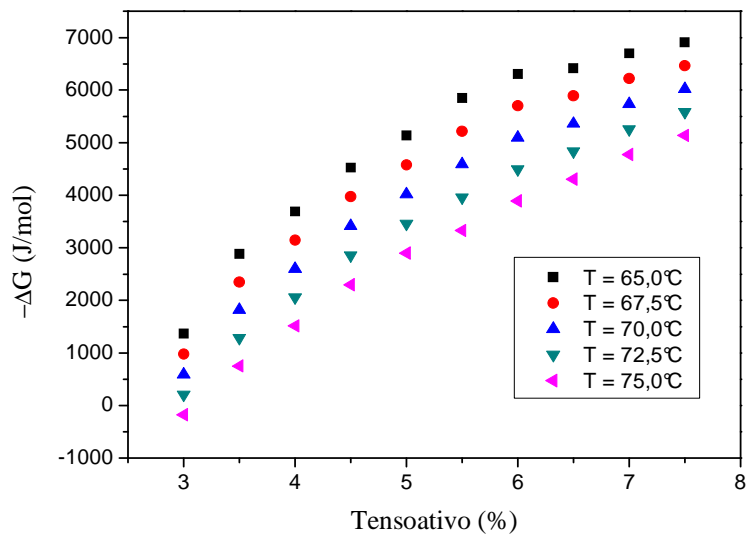


Figura 5.19 - Energia de Gibbs em função do percentual de tensoativo para temperaturas fixas.

De acordo com a Figura 5.19 a espontaneidade do processo aumenta gradativamente a cada acréscimo de percentual do tensoativo. Estes valores estão coerentes com aqueles da eficiência de remoção, que mostraram ser superiores com quantidades de tensoativo maiores.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

6. Conclusão

O presente capítulo apresenta as conclusões obtidas em relação aos resultados apresentados neste trabalho. A viabilidade de aplicação do Ultranex 95, através da extração por ponto de nuvem para, remover o corante *Reactive Blue*, foi avaliada por meio da eficiência de extração. Parâmetros como fração volumétrica do coacervato e coeficiente de distribuição, que são fundamentais para projeto de sistemas de extração, foram estudados. Para tentar estimar os resultados da eficiência de extração e do coeficiente de distribuição utilizaram-se os modelos linear e quadrático do software *Statistica 7* e a isoterma de Langmuir para avaliar a capacidade de adsorção. Por último, uma análise dos parâmetros termodinâmicos energia de Gibbs, entalpia e entropia auxiliaram no entendimento dos resultados quando houve mudanças na temperatura e concentração de tensoativo.

A eficiência de extração mostrou ser satisfatória, alcançando 91,38%. Este valor permitiu afirmar que o Ultranex 95 é um tensoativo adequado para este tipo de tratamento. A eficiência é fortemente dependente da concentração de tensoativo, variando também, mas numa intensidade menor, com a temperatura e concentração inicial de corante. Dos modelos aplicados para estimar a remoção, aquele que mais se aproximou aos dados experimentais foi o linear.

A fração volumétrica do coacervato está ligada à variação do percentual de tensoativo, a temperatura e a concentração inicial de corante. O volume do coacervato aumentou linearmente com a concentração de tensoativo e as retas resultantes desta relação possuem coeficiente linear e angular em função da temperatura.

O coeficiente de distribuição sofreu uma influência maior da quantidade de tensoativo, mas tem interferência secundária da temperatura. O modelo de polinômio de segundo grau foi apropriado para este caso, sugerindo a existência de concentrações de tensoativo que maximizam o coeficiente de distribuição. A concentração de corante iniciou afetou o valor do coeficiente de distribuição que apresentou um comportamento decrescente.

A isoterma de Langmuir foi analisada utilizando os dados de equilíbrio, mostrando ter uma boa correlação. As constantes da equação, capacidade de adsorção e energia de adsorção, foram determinadas para cada temperatura, não sendo possível, para estes parâmetros, obter uma relação matemática que pudesse representar os dados fielmente.

A energia livre de Gibbs é afetada tanto pelo percentual de tensoativo quanto pela temperatura e seus valores negativos afirmam que o processo é espontâneo. Os valores negativos obtidos para entalpia e entropia ditam que a extração é exotérmica e que ocorre uma

diminuição na aleatoriedade das moléculas de corante, permanecendo solubilizadas nas micelas.

Sugestão para trabalhos futuros:

- Aplicar temperaturas menores que 65,0°C.
- Realizar um estudo cinético do processo.
- Desenvolver uma segunda etapa para separação do corante e tensoativo.
- Verificar a eficiência de extração para outros corantes utilizando o Ultranex 95.

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências bibliográficas

ALBUQUERQUE, L. F. Aplicação da água residuária das Salinas no tratamento de efluente têxtil. 2009. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

AL-MOMANI, F.; TOURAUD, E.; DEGORCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 153, p. 191-197, 2002.

ANDRADE, L. S.; RUOTOLO L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCÍA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*. v.66, p. 2035-2043, 2007.

ATKINS P. W.. *Physical Chemistry*. 5, ed. New York: Oxford University Press, 1994, Capítulo 28, 961-1006.

Boletim técnico Ultranex NP Nonilfenol etoxilado.
[HTTP://xa.yimg.com/kq/groups/2299115/1622381372/name/ULTRANEX+-OXITENO.pdf](http://xa.yimg.com/kq/groups/2299115/1622381372/name/ULTRANEX+-OXITENO.pdf)>. Acesso em: 25 de maio de 2012.

CHEN, J.; MAO, J.; MO, X.; HANG, J.; YANG, M. Study of adsorption behavior of malachite green on polyethylene glycol micelles in cloud point extraction procedure. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 345, p. 231-236, 2009.

CIOLA R. *Fundamentos da Catálise*. 1, Ed. São Paulo; Moderna, 1981, Capítulo 4, 44-63.

FAVRE-RÉGUILLON, A.; DRAYE, M.; LEBUZIT, G.; THOMAS, S.; FOOS, J.; COTE, G.; GUY, A. Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid-liquid extraction for lanthanides(III) separation. *Talanta*. v. 63, p. 803-806, 2004.

KUNGSANANT, S.; KITIYANAN, B.; RIRKSOMBOON, T.; OSUWAN, S.; SCAMEHORN, J. F. Toluene removal from nonionic surfactant coacervato phase solutions by vacuum stripping. *Separation and Purification Technology*. v. 63, p. 370-378, 2008.

LOTITO, A. M.; DI LACONI, C.; FRATINO, U.; MANCINI, A.; BERGNA, G. Sequencing batch biofilter granular reactor for textile wastewater treatment. *New Biotechnology*. v. 29, p. 9-16, 2011.

MCCABE W. L.; SMITH J. C.; HARRIOTT P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7, ed. New York: McGraw-Hill, 2005, Capítulo 25, 841.

MOURA, M. C. P. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. 2001, 182f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. v. 161, p. 387-395, 2009.

NETO, E. L. B. Extração líquido-líquido de duas fases aquosas: system fenol/surfactant polietoxilado. 1999. 180f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Instituto Nacional de Toulouse Polytechnique. Toulouse.

PURKAIT, M. K.; VIJAY, S. S.; DASGUPTA S.; DE, S. Separation of Congo Red by surfactant mediated cloud point extraction. *Dyes and Pigments*, v. 63, p. 151-159, 2004.

PURKAIT, M. K.; BANERJEE S.; MEWARA, S.; DASGUPTA, S.; DE, S. Cloud point extraction of toxic eosin dye using Triton X-100 as nonionic surfactant. *Water Research*, v.39, p. 3885-3890, 2005.

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA S.; DE, S. Performance of TX-100 and TX-114 for the separation of chrysoidine dye using cloud point extraction. *Journal of Hazardous Materials B*, v.137, p. 827-835, 2006.

PURKAIT, M. K.; MAITI, A.; DASGUPTA S.; DE, S. Removal of Congo Red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, v.145, p. 287-295, 2007.

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA S.; DE, S. Determination of thermodynamic parameters for the cloud point extraction of different dyes using TX-100 and TX-114. *Desalination*, v.244, p. 130-138, 2008.

SALEM, V. *Tingimento textile fibras, conceitos e tecnologias*. São Paulo; Blucher: Golden Tecnologia, 2010. v.1.

SENTHILKUMAR, M.; GNANAPRAGASAM, G.; ARUTCHELVAN V. NAGARAJAN, S. Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*. v. 166, p. 10-14, 2011.

TAECHANGAM P.; SCAMEHORN J. F.; OSUWAN S.; RIRKSOMBOON T. Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v.347, p. 200-209, 2009.

YIGIT, N. O.; UZAL, N.; KOSEOGLU, H.; HARMAN, I.; YUKSELEN, H.; YETIS, U.; CIVELEKOGLU, G.; KITIS, M. Treatment of denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor. *Desalination*. v. 240, p. 143-150, 2009.

ANEXOS

Anexo I

Dados usados na obtenção da isoterma de Langmuir

1. Temperatura 65,0°C

[RB] _C (mg/L)	V _C (mL)	m-U95 (g)	[U95] _C (mg/L)	q (mg RB/mg U95)	1/q (mg U95/mg RB)	[RB] _D (mg/L)	1/[RB] _D (l/mg)
328,88	20,0	2991,8	149590,00	0,0022	454,8421	41,52	0,0241
334,10	23,0	3503,5	152326,09	0,0022	455,9255	28,76	0,0348
342,99	24,0	3996,2	166508,33	0,0021	485,4602	21,94	0,0456
330,25	26,0	4504,5	173250,00	0,0019	524,6076	17,74	0,0564
316,78	28,0	5113,9	182639,29	0,0017	576,5462	14,29	0,0700
301,67	30,0	5557,6	185253,33	0,0016	614,1014	12,13	0,0824
287,07	32,0	6297,5	196796,88	0,0015	685,5296	10,48	0,0954
271,89	34,0	6564,1	193061,76	0,0014	710,0649	9,92	0,1008
265,23	35,0	7000,0	200000,00	0,0013	754,0650	9,48	0,1055
253,02	37,0	7521,5	203283,78	0,0012	803,4303	8,53	0,1173

2. Temperatura 67,5°C

[RB] _C (mg/L)	V _C (mL)	m-U95 (g)	[U95] _C (mg/L)	q (mg RB/mg U95)	1/q (mg U95/mg RB)	[RB] _D (mg/L)	1/[RB] _D (l/mg)
389,00	16,0	3001,9	187618,75	0,0021	482,3067	44,95	0,0222
399,23	18,0	3528,6	196033,33	0,0020	491,0253	34,31	0,0291
390,52	20,0	4049,8	202490,00	0,0019	518,5179	27,37	0,0365
376,28	22,0	4467,5	203068,18	0,0019	539,6752	22,08	0,0453
357,90	24,0	5003,2	208466,67	0,0017	582,4685	18,56	0,0539
359,41	25,0	5539,2	221568,00	0,0016	616,4710	13,53	0,0739
350,54	26,0	5990,8	230415,38	0,0015	657,3154	11,97	0,0835
327,37	28,0	6595,0	235535,71	0,0014	719,4677	11,58	0,0864
309,16	30,0	7077,4	235913,33	0,0013	763,0827	10,36	0,0965
292,71	32,0	7489,1	234034,38	0,0013	799,5314	9,31	0,1074

3. Temperatura 70,0°C

[RB] _c (mg/L)	V _c (mL)	m-U95 (g)	[U95] _c (mg/L)	q (mg RB/mg U95)	1/q (mg U95/mg RB)	[RB] _D (mg/L)	1/[RB] _D (l/mg)
420,61	15,0	3031,1	202073,33	0,0021	480,4292	44,45	0,0225
421,39	18,0	3511,4	195077,78	0,0022	462,9352	30,51	0,0328
434,90	18,0	4000,0	222222,22	0,0020	510,9701	27,55	0,0363
402,66	21,0	4524,4	215447,62	0,0019	535,0632	20,65	0,0484
393,85	22,0	5009,0	227681,82	0,0017	578,0942	18,23	0,0548
370,77	24,0	5517,8	229908,33	0,0016	620,0802	15,64	0,0639
378,85	24,0	5987,1	249462,50	0,0015	658,4726	13,09	0,0764
340,43	27,0	6526,4	241718,52	0,0014	710,0473	12,27	0,0815
334,60	28,0	7054,5	251946,43	0,0013	752,9719	9,97	0,1003
311,71	30,0	7500,9	250030,00	0,0012	802,1123	10,51	0,0952

4. Temperatura 72,5°C

[RB] _c (mg/L)	V _c (mL)	m-U95 (g)	[U95] _c (mg/L)	q (mg RB/mg U95)	1/q (mg U95/mg RB)	[RB] _D (mg/L)	1/[RB] _D (l/mg)
403,31	13,0	3006,8	231292,31	0,0017	573,4783	54,68	0,0183
442,57	14,0	3556,3	254021,43	0,0017	573,9743	44,23	0,0226
427,78	16,0	3996,3	249768,75	0,0017	583,8723	37,57	0,0266
420,25	18,0	4595,4	255300,00	0,0016	607,4928	29,70	0,0337
420,66	19,0	5056,4	266126,32	0,0016	632,6364	24,78	0,0404
407,61	20,0	5516,2	275810,00	0,0015	676,6520	23,10	0,0433
387,28	22,0	5991,2	272327,27	0,0014	703,1752	18,97	0,0527
378,95	23,0	6548,9	284734,78	0,0013	751,3864	16,68	0,0600
355,93	25,0	6986,8	279472,00	0,0013	785,1830	14,69	0,0681
335,81	27,0	7514,9	278329,63	0,0012	828,8324	12,78	0,0782

5. Temperatura 75,0°C

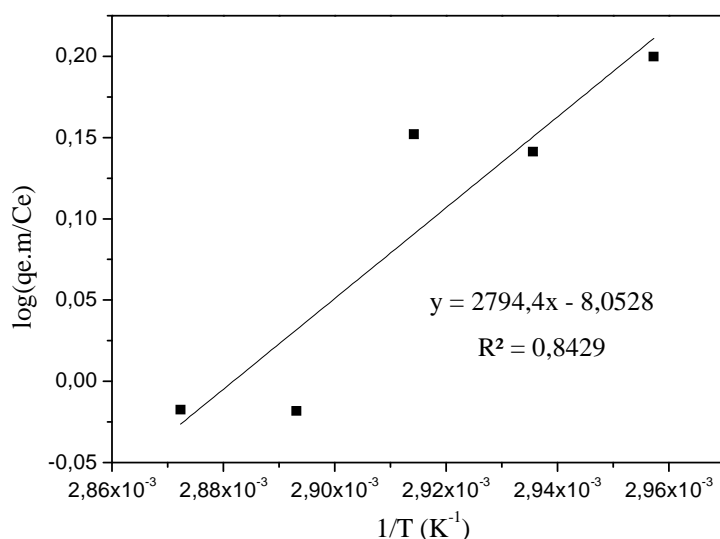
[RB] _c (mg/L)	V _c (mL)	m-U95 (g)	[U95] _c (mg/L)	q (mg RB/mg U95)	1/q (mg U95/mg RB)	[RB] _D (mg/L)	1/[RB] _D (l/mg)
518,35	10,0	3027,3	302730,00	0,0017	584,0216	53,95	0,0185
425,10	14,0	3535,9	252564,29	0,0017	594,1313	47,53	0,0210
480,82	14,0	4009,7	286407,14	0,0017	595,6605	38,46	0,0260
423,89	17,0	4523,1	266064,71	0,0016	627,6713	34,13	0,0293
476,34	16,0	5026,9	314181,25	0,0015	659,5689	28,78	0,0347
421,50	19,0	5553,8	292305,26	0,0014	693,4916	25,07	0,0399
433,59	19,0	6078,0	319894,74	0,0014	737,7807	22,23	0,0450
385,43	22,0	6494,3	295195,45	0,0013	765,8848	19,99	0,0500
409,87	21,0	7004,2	333533,33	0,0012	813,7631	18,12	0,0552
353,90	25,0	7502,5	300100,00	0,0012	847,9783	15,89	0,0629

Anexo II

Gráficos de obtenção dos parâmetros termodinâmicos

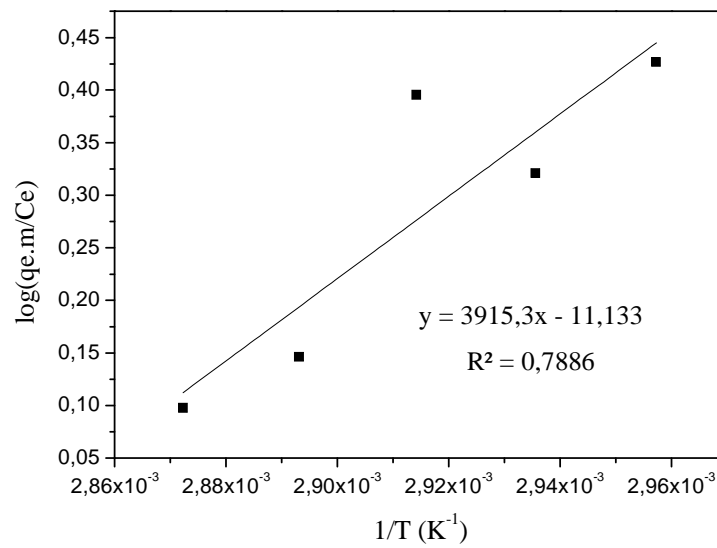
1. Percentual de tensoativo 3,0%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	328,88	0,020	6,5776	2,9918	2,1985	29,918	41,5
340,65	389,00	0,016	6,2240	3,0019	2,0734	30,019	45,0
343,15	420,61	0,015	6,3092	3,0311	2,0815	30,311	44,5
345,65	403,31	0,013	5,2431	3,0068	1,7437	30,068	54,7
348,15	518,35	0,010	5,1835	3,0273	1,7123	30,273	54,0



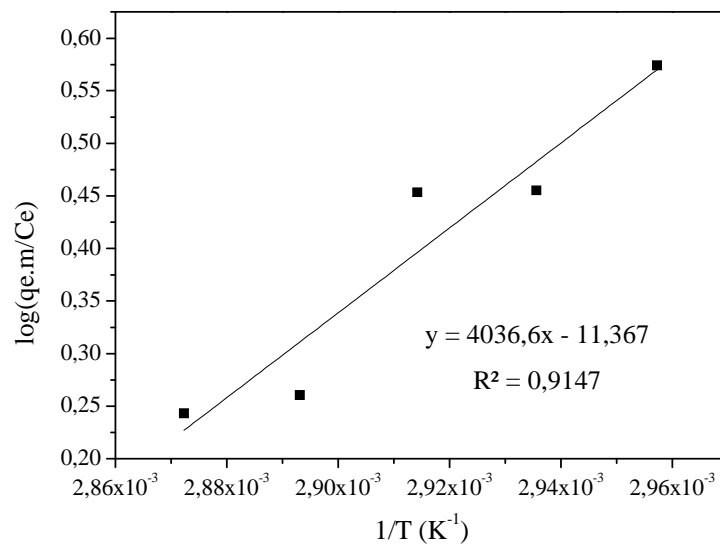
2. Percentual de tensoativo 3,5%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	334,10	0,023	7,6843	3,5035	2,1933	35,035	28,76
340,65	399,23	0,018	7,1862	3,5286	2,0365	35,286	34,31
343,15	421,39	0,018	7,5850	3,5114	2,1601	35,114	30,51
345,65	442,57	0,014	6,1959	3,5563	1,7422	35,563	44,23
348,15	425,10	0,014	5,9514	3,5359	1,6831	35,359	47,53



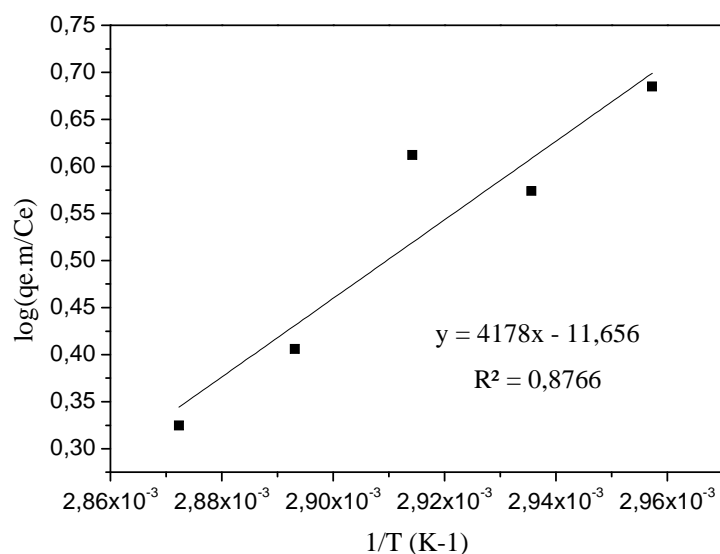
3. Percentual de tensoativo 4,0%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	qe (mg/g)	a (g/L)	Ce (mg/L)
338,15	342,99	0,024	8,2318	4,0097	2,0530	40,097	21,94
340,65	390,52	0,020	7,8103	4,0498	1,9286	40,498	27,37
343,15	434,90	0,018	7,8282	4,0000	1,9571	40,000	27,55
345,65	427,78	0,016	6,8445	3,9963	1,7127	39,963	37,57
348,15	480,82	0,014	6,7315	3,9962	1,6845	39,962	38,46



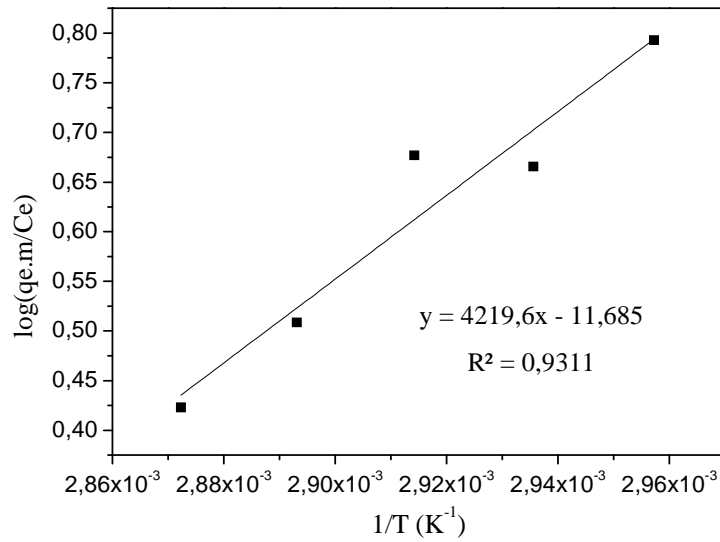
4. Percentual de tensoativo 4,5%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	330,25	0,026	8,5865	4,5045	1,9062	45,045	338,15
340,65	376,28	0,022	8,2781	4,4675	1,8530	44,675	340,65
343,15	402,66	0,021	8,4559	4,5244	1,8689	45,244	343,15
345,65	420,25	0,018	7,5645	4,5954	1,6461	45,954	345,65
348,15	423,89	0,017	7,2061	4,5231	1,5932	45,231	348,15



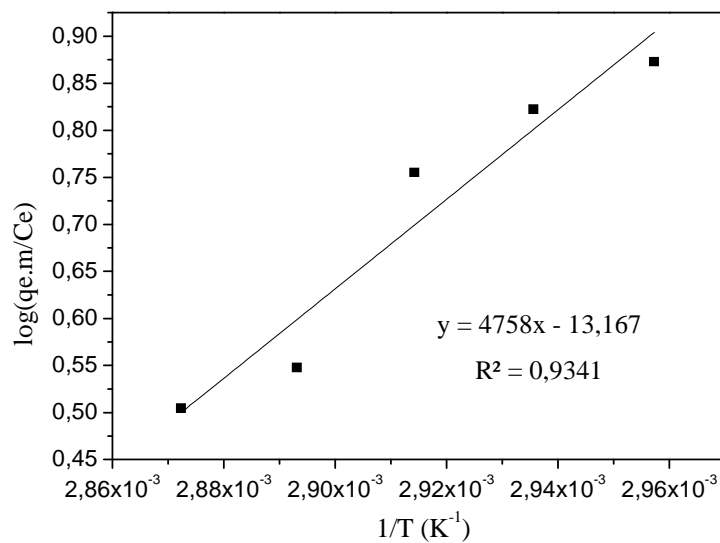
5. Percentual de tensoativo 5,0%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	316,78	0,028	8,8698	5,1139	1,7345	51,139	14,29
340,65	357,90	0,024	8,5896	5,0032	1,7168	50,032	18,56
343,15	393,85	0,022	8,6647	5,0090	1,7298	50,090	18,23
345,65	420,66	0,019	7,9926	5,0564	1,5807	50,564	24,78
348,15	476,34	0,016	7,6214	5,0269	1,5161	50,269	28,78



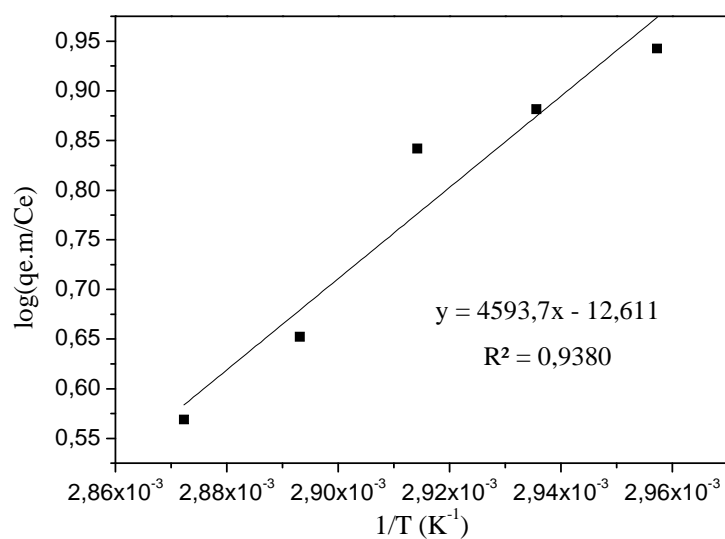
6. Percentual de tensoativo 5,5%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	301,67	0,030	9,0501	5,5576	1,6284	55,576	338,15
340,65	359,41	0,025	8,9853	5,5392	1,6221	55,392	340,65
343,15	370,77	0,024	8,8985	5,5178	1,6127	55,178	343,15
345,65	407,61	0,020	8,1522	5,5162	1,4779	55,162	345,65
348,15	421,50	0,019	8,0085	5,5538	1,4420	55,538	348,15



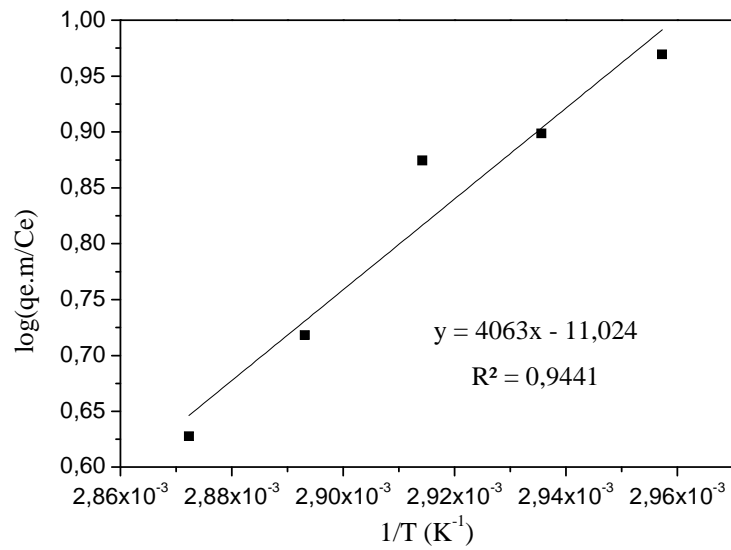
7. Percentual de tensoativo 6,0%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	287,07	0,032	9,1862	6,2975	1,4587	62,975	10,48
340,65	350,54	0,026	9,1140	5,9908	1,5213	59,908	11,97
343,15	378,85	0,024	9,0924	5,9871	1,5187	59,871	13,09
345,65	387,28	0,022	8,5202	5,9912	1,4221	59,912	18,97
348,15	433,59	0,019	8,2382	6,0780	1,3554	60,780	22,23



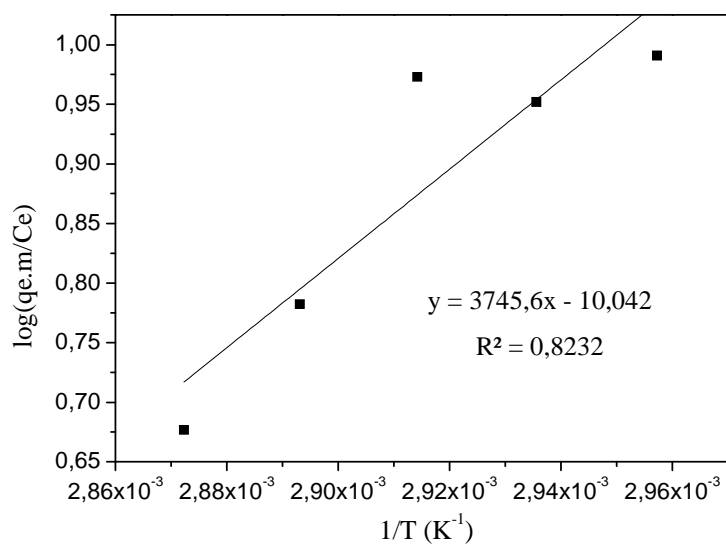
8. Percentual de tensoativo 6,5%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	C _e (mg/L)
338,15	287,07	0,032	9,1862	6,2975	1,4587	62,975	10,48
340,65	350,54	0,026	9,1140	5,9908	1,5213	59,908	11,97
343,15	378,85	0,024	9,0924	5,9871	1,5187	59,871	13,09
345,65	387,28	0,022	8,5202	5,9912	1,4221	59,912	18,97
348,15	433,59	0,019	8,2382	6,0780	1,3554	60,780	22,23



9. Percentual de tensoativo 7,0%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	qe (mg/g)	a (g/L)	Ce (mg/L)
338,15	265,23	0,035	9,2831	7,0000	1,3262	70,000	9,48
340,65	309,16	0,030	9,2747	7,0774	1,3105	70,774	10,36
343,15	334,60	0,028	9,3688	7,0545	1,3281	70,545	9,97
345,65	355,93	0,025	8,8983	6,9868	1,2736	69,868	14,69
348,15	409,87	0,021	8,6073	7,0042	1,2289	70,042	18,12



10. Percentual de tensoativo 7,5%

T (K)	[RB] _C (mg/L)	V _C (L)	m-RB _C (mg)	m-U95 (g)	q _e (mg/g)	a (g/L)	Ce (mg/L)
338,15	253,02	0,037	9,3617	7,5215	1,2447	75,215	8,53
340,65	292,71	0,032	9,3669	7,4891	1,2507	74,891	9,31
343,15	311,71	0,030	9,3513	7,5009	1,2467	75,009	10,51
345,65	335,81	0,027	9,0669	7,5149	1,2065	75,149	12,78
348,15	353,90	0,025	8,8475	7,5025	1,1793	75,025	15,89

