



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NA
REMOÇÃO DE FENOL DE MEIO AQUOSO:
EQUILÍBRIO E MODELAGEM**

Wanessa Paulino Neves Silva

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN

Dezembro/2016

WANESSA PAULINO NEVES SILVA

**APLICAÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NA
REMOÇÃO DE FENOL DE MEIO AQUOSO:
EQUILÍBRIO E MODELAGEM**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN

Dezembro/2016

Catálogo de Publicação na Fonte.
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN / Sistema de Bibliotecas - SISBI
Biblioteca Setorial Especializada em Engenharia Química – CT

Silva, Wanessa Paulino Neves.

Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem / Wanessa Paulino Neves Silva. - Natal, 2016.

103f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Fenol - Tese. 2. Tensoativo - Tese. 3. Efluentes aquosos - Tese. 4. Termodinâmica - Tese.
I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEO

CDU 661.725.852(043.2)

SILVA, W. P. N. – Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Linha de pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: A sustentabilidade ambiental tem sido alvo de interesse e preocupação nas indústrias, principalmente devido à geração de efluentes. Como os compostos fenólicos são tóxicos aos seres vivos, o teor máximo de 0,5 ppm é considerado como concentração limite para lançamentos em corpos de água doce pela Resolução Federal CONAMA nº. 430 de 2011. No processo de tratamento desses efluentes, a extração líquido-líquido é o processo mais econômico para a recuperação do fenol, pois consome pouca energia, mas, na maioria das vezes, utiliza um solvente orgânico que pode acarretar sérios problemas ambientais. Alguns estudos comprovam a viabilidade da utilização de tensoativos não iônicos em substituição aos solventes orgânicos. O objetivo principal deste trabalho foi estudar o processo de extração de fenol de efluentes aquosos utilizando como agente extrator os tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilados com grau de etoxilação: 8; 9,5; 10; 11 e 12. Avaliou-se algumas propriedades do processo, como o ponto de nuvem (PN), concentração miclar crítica (c.m.c.) dos tensoativos, termodinâmica de micelização, efeito da concentração de sal (X_{sal}), concentração de tensoativo (X_t), concentração de fenol (X_f) e grau de etoxilação da molécula de tensoativo (EO), bem como os parâmetros do processo de extração: eficiência de extração, razão volumétrica das fases, fator de concentração e coeficiente de partição. Os resultados mostraram que o PN dos tensoativos é diretamente influenciado pela quantidade de fenol e sais presentes no efluente. A técnica de planejamento experimental mostrou-se eficiente no desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever o PN dos tensoativos e na otimização das variáveis visando um baixo custo energético (diminuição do PN). As condições para se obter os menores valores de PN é $X_{sal} = 0,2\%$, $X_t = 0,5\%$ e $EO = 10$. Os ensaios para determinação da c.m.c. e análise termodinâmica de micelização permitiram verificar que o aumento da temperatura tende a diminuir a c.m.c. dos tensoativos, o processo de micelização é espontâneo e exotérmico para todos os tensoativos e temperaturas estudados. A eficiência de remoção de fenol dos sistemas foi satisfatória e, em alguns casos, superior a 95%, apesar do elevado percentual do volume da fase coacervato. A modelagem e análise estatística dos dados experimentais geraram modelos capazes de descrever o processo, estimando a eficiência de remoção e os parâmetros em função da composição do sistema. Portanto, a utilização de tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilados propostos representam uma alternativa concreta na remoção de fenol de efluentes aquosos, com menor risco ambiental que os sistemas convencionais utilizados na indústria.

Palavras-Chave: tensoativo, fenol, extração por ponto de nuvem, termodinâmica de micelização, planejamento experimental.

WANESSA PAULINO NEVES SILVA

APLICAÇÃO DE TENSOATIVO NÃO IÔNICO NA REMOÇÃO DE FENOL DE
MEIO AQUOSO: EQUILÍBRIO E MODELAGEM

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Aprovado em 07 de dezembro de 2016.



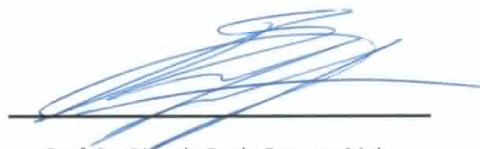
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
(ORIENTADOR)



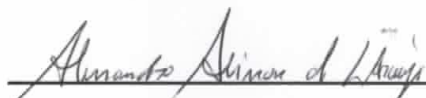
Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
(Membro Interno - UFRN)



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira
(Membro Interno - UFRN)



Prof. Dr. Ricardo Paulo Fonseca Melo
(Membro Externo - UFRSA)



Prof. Dr. Alessandro Alison de Lemos Araújo
(Membro Externo - UFRSA)



Dr. Luis Ferreira de Lima
(Pesquisador – UFRN)



Dr. André Ezequiel Gomes do Nascimento
(Pesquisador – UFRN)

SILVA, W. P. N. – Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Química, Linha de pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

ABSTRACT: Environmental sustainability has been the subject of interest and concern in the industry, mainly due to the generation of waste. As the phenolic compounds are toxic to aquatic organisms, the maximum level of 0.5 ppm is considered as concentration limit for releases in freshwater bodies by the Federal CONAMA Resolution no. 430 2011. In the process of treatment of these effluents, liquid-liquid extraction is the most economical process for the recovery of phenol, because it consumes little energy, but most often implements an organic solvent that can cause serious environmental problems. Some studies demonstrate the feasibility of using non-ionic surfactants to replace organic solvents. The main objective of this work was to study the process of wastewater phenol extraction using as extracting agent non-ionic surfactants nonylphenol ethoxylat. It was evaluated several properties such as the cloud point remove and, critical micelle concentration (c.m.c.) of surfactants micellization thermodynamic, effect of salt concentration (X_{sal}), surfactant concentration (X_t), phenol concentration (X_f) and ethoxylation degree of surfactant (EO) as well as the parameters of the extraction process. The results shows that the cloud point (PN) of the surfactants is directly affected by the amount of phenol and salts present in the effluent. The experimental design technique was efficient in the development of mathematical models capable of predicting the PN of surfactants and optimization of variables aimed a low energy cost (reduction of PN). The conditions to obtain the lowest value PN is $X_{sal} = 0.2\%$, $X_t = 0.5$ and $EO = 10$. Assays for determining the c.m.c. and micellization thermodynamic analysis allowed to verify that the increase in temperature tends to decrease c.m.c. of surfactants, the micellization is a spontaneous and exothermic process for all temperatures studied and surfactants. The phenol removal efficiency of the systems was satisfactory and in some cases greater than 95%, despite the high percentage of the volume of coacervate phase. The modeling and statistical analysis of experimental data generated models capable of describing and predicting the removal efficiency and the process parameters depending on the composition of the system. Therefore, the remover use of non-ionic surfactants nonylphenol ethoxylate represent a practical alternative for phenol removal from wastewater, resulting in less environmental risks than conventional systems used in industry.

Key Words: surfactant, phenol, cloud point extraction, thermodynamic micellization, experimental design.

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, pela sua disponibilidade, apoio, incentivo, confiança, paciência e contribuição com seu vasto conhecimento científico.

A todos os professores que aceitaram compor a banca examinadora e contribuíram para a melhoria do presente trabalho.

Ao meu companheiro, incentivador e conselheiro Max Fábio por toda ajuda, ideias, atenção, compreensão, cuidado e carinho.

Aos meus pais e irmãs pelo apoio e suporte familiar.

Aos meus amigos Yanne, Ruthinéia, Bruno, Joselisse, Patrícia, Gisele, Luiz, Ricardo, André e Ígor pela amizade e apoio científico.

À Mazinha, Medeiros e Maria por toda ajuda na parte burocrática do Doutorado.

Ao PPGEQ e ao NUPEG pela estrutura física e pelos bons professores.

À Capes pela disponibilização dos recursos financeiros.

Aos alunos Edlin, Láyza, Alexandre, Luiz Eduardo e Matheus pela ajuda na parte experimental.

A todos aqueles que, embora não tenham sido mencionados, contribuíram de alguma forma na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 - Fenol	18
2.2 - Tensoativo	20
2.2.1 - Classificação dos tensoativos	20
2.2.1.1 - Tensoativos aniônicos	21
2.2.1.2 - Tensoativos catiônicos	21
2.2.1.3 - Tensoativos anfóteros.....	21
2.2.1.4 - Tensoativos não iônicos	21
2.2.2 - Propriedade dos tensoativos	22
2.2.2.1 - Micelização	22
2.2.2.2 - Ponto Krafft.....	25
2.2.2.3 - Ponto de nuvem (ponto de turbidez)	26
2.2.2.4 - Extração por ponto de nuvem (EPN)	27
2.3 - Planejamento experimental.....	29
2.3.1 - Estimativa dos parâmetros dos modelos matemáticos	30
2.3.2 - Análise da variância e teste de significância.....	31
2.4 - Metodologia de Superfície de Resposta.....	35
2.5 - Referências.....	37
3. ESTUDO DO PONTO DE NUVEM DOS TENSOATIVOS.....	42
3.1 - Introdução.....	42
3.2 - Materiais e métodos	43
3.2.1 - Materiais.....	43
3.2.2 - Métodos.....	43
3.2.2.1 - Ponto de nuvem (PN)	43

3.2.2.2 - Planejamento experimental	44
3.3 - Resultados e Discussões	44
3.3.1 – Ponto de nuvem (PN)	44
3.3.2 - Efeito do fenol.....	45
3.3.3 - Efeito de sal.....	46
3.3.4 - Planejamento experimental	48
3.3.4.1 - Modelos de regressão	49
3.3.4.2 - Análise estatística dos modelos obtidos	49
3.3.4.3 - Efeito das variáveis sobre o PN dos tensoativos;.....	51
3.3.4.4 - Otimização dos modelos pela técnica de superfícies de resposta	52
3.3.4.5 - Validação do modelo proposto.....	58
3.4 - Conclusões.....	60
3.5 - Referências Bibliográficas	62
4. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO	65
4.1 - Introdução.....	65
4.2 - Materiais e métodos	67
4.2.1 - Materiais.....	67
4.2.2 - Métodos.....	67
4.2.2.1 - Determinação da c.m.c.	67
4.2.2.2 - Termodinâmica de micelização.....	67
4.3 – Resultados e Discussões.....	68
4.3.1 - Análise da tensão superficial.....	68
4.3.2 - Termodinâmica de micelização.....	72
4.4 - Conclusões.....	73
4.5 - Referências Bibliográficas	74

5. ESTUDO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR PONTO DE NUVEM PARA A REMOÇÃO DE FENOL.....	78
5.1 - Introdução.....	78
5.2 - Materiais e métodos	79
5.2.1 - Materiais.....	79
5.2.2 - Métodos.....	80
5.2.2.1 - Ponto de nuvem (PN)	80
5.2.2.2 - Análise do processo de extração	80
5.3 - Resultados e Discussões	81
5.3.1 - Extração.....	83
5.3.2 - Razão volumétrica das fases (Rv)	84
5.3.3 - Fator de concentração (F).....	84
5.3.4 - Coeficiente de partição (Kc)	85
5.4 - Conclusões.....	86
5.5 - Referências Bibliográficas	88
6. ESTUDO DA REMOÇÃO DE FENOL POR EXTRAÇÃO POR PONTO DE NUVEM: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	91
6.1 - Introdução.....	91
6.2 - Materiais e métodos	93
6.2.1 - Materiais.....	93
6.2.2 - Experimentos de extração por ponto de nuvem	93
6.2.3 - Planejamento experimental	94
6.3 – Resultados e Discussões.....	95
6.3.1 - Extração por ponto de nuvem	95
6.3.2 - Análise de regressão.....	96
6.3.3 - Avaliação estatística dos modelos obtidos	96

6.3.3.1 - Extração de fenol (E).....	96
6.3.3.2 - Concentração de fenol na fase diluída após a separação ($X_{s,w}$)	99
6.3.3.3 - Fração volumétrica da fase coacervato (f_c)	100
6.3.3.4 - Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação ($X_{t,w}$).....	101
6.4 - Conclusões.....	102
6.5 - Referências.....	104
7. CONCLUSÃO GERAL.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fórmula estrutural do fenol	18
Figura 2.2 – Estrutura de uma molécula de tensoativo	20
Figura 2.3 - Classificação dos tensoativos	20
Figura 2.4 - Representação das micelas direta (A) e inversa (B).	23
Figura 2.5 - Distribuição de tensoativo em solução aquosa: efeito na tensão superficial e formação de micelas.....	23
Figura 2.6 - Diferentes arranjos micelares formadas pelo tensoativo.	24
Figura 3.1 - Curvas de temperatura de nuvem dos tensoativos: R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120. ..	44
Figura 3.2 - Efeito do fenol no PN dos tensoativos: R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120	46
Figura 3.3 - Efeito da concentração de sais no PN do tensoativo R-95	47
Figura 3.4 - Diagrama de Pareto - (A): NaCl, (B): Na ₂ CO ₃ , (C): Na ₂ SO ₄ , (D): NaNO ₃ , (E): NaH ₂ PO ₄ ..	51
Figura 3.5 - Superfícies de Respostas para a variável Grau de Etoxilação constante (EO = 10) - (A): NaCl, (B): Na ₂ CO ₃ , (C): Na ₂ SO ₄ , (D): NaNO ₃ , (E): NaH ₂ PO ₄	53
Figura 3.6 - Superfície de Respostas para a variável Concentração de tensoativo constante (X _t = 5,25%) - (A): NaCl, (B): Na ₂ CO ₃ , (C): Na ₂ SO ₄ , (D): NaNO ₃ , (E): NaH ₂ PO ₄	55
Figura 3.7 - Superfície de Respostas para a variável Concentração de sal constante (X _{sal} = 0,2%) - (A): NaCl, (B): Na ₂ CO ₃ , (C): Na ₂ SO ₄ , (D): NaNO ₃ , (E): NaH ₂ PO ₄	57
Figura 3.8 - Gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelo modelo - (A): NaCl, (B): Na ₂ CO ₃ , (C): Na ₂ SO ₄ , (D): NaNO ₃ , (E): NaH ₂ PO ₄	59
Figura 4.1 - As tensões superficiais de soluções aquosas de tensoativo, T = 25 ° C.	69
Figura 4.2 - As tensões superficiais das soluções de tensoativo em função da temperatura (°C).....	70
Figura 4.3 – Concentração micelar crítica (mM) dos tensoativos em função da temperatura (°C).	71
Figura 4.4 - Tensões superficiais de soluções aquosas de fenol, T = 25 ° C.....	71
Figura 5.1 - Curvas de Eficiência de Extração para os tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120	83
Figura 5.2 - Curvas de razão volumétrica das fases: R-95, R-100, R-110 e R-120.	84
Figura 5.3 - Fator de Concentração: R-95, R-100, R-110, R-120	85
Figura 5.4 - Curvas dos Coeficientes de Partição (K _c) a os tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120.	86
Figura 6. 1 - Ponto de Nuvem do Triton X114	95
Figura 6.2 - Superfícies de Respostas: A - Percentual de Fenol Extraído (%), B - Concentração de fenol na fase diluída após a separação (%), C - Fração volumétrica da fase coacervato, D - Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação (%).....	98
Figura 6.3 - Percentual de Fenol Extraído (%), A – Diagrama de Pareto; B – Valores Obsevdados e Preditos.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Tabela de análise de Variância (ANOVA).....	33
Tabela 3.1- Propriedades dos tensoativos	43
Tabela 3.2 - Codificação das variáveis.....	44
Tabela 3.3 - Matriz do planejamento experimental com os resultados experimentais e os resultados preditos pelo modelo	48
Tabela 3.4 - Análise da Variância (ANOVA)	50
Tabela 4.1 - Características e parâmetros termodinâmicos dos tensoativos	72
Tabela 5.1 - Propriedade dos tensoativos.....	80
Tabela 5.2 – Condições experimentais e resultados calculados para o tensoativo R-95.....	82
Tabela 6.1 - Propriedades do tensoativo	93
Tabela 6.2 - Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.....	94
Tabela 6.3 - Resultados experimentais e calculados pelos modelos	95
Tabela 6.4 - Análise da Variância (ANOVA)	97

NOMENCLATURAS

$[C_f]_{FC}$	Concentração de soluto na fase coacervato
$[C_f]_{FD}$	Concentração de soluto na fase diluída
ΔG_{ads}	Variação de energia de Gibbs de adsorção
ΔH_{ads}	Variação de entalpia de adsorção
ΔS_{ads}	Variação de entropia de adsorção
ΔG_{mic}	Variação de energia de Gibbs de micelização
ΔH_{mic}	Variação de entalpia de micelização
ΔS_{mic}	Variação de entropia de micelização
ANOVA	Análise da Variância
<i>BHL</i>	Balço hidrofílico-lipofílico
<i>c.m.c.</i>	Concentração Micelar Crítica
<i>E</i> (%)	Percentual de Extração
<i>EO</i>	Grau de etoxilação da molécula de tensoativo
<i>EPN</i>	Extração por ponto de nuvem
<i>F</i> _{tab}	Teste F tabelado
<i>F</i>	Fator de concentração
<i>f_c</i>	Fração Volumétrica da fase coacervato
<i>F_{cal}</i>	Teste F calculado
<i>GL</i>	Graus de Liberdade
<i>k</i>	Fatores do planejamento
<i>K_c</i>	Coefficiente de partição
<i>l</i>	Níveis do planejamento
<i>MQ</i>	Média Quadrática
<i>MQ_R</i>	Média Quadrática devido ao modelo
<i>MQ_{res}</i>	Média Quadrática devido aos resíduos
<i>MQO</i>	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
<i>MSR</i>	Método de Análise de Superfície de Resposta
<i>n</i>	Número de pontos experimentais
<i>n₀</i>	Número de pontos centrais
<i>p</i>	Número de parâmetros do modelo ajustado
<i>PN</i>	Ponto de Nuvem
<i>PN*</i>	Ponto de nuvem calculado pelo modelo

R	Constante dos gases
R^2	Coefficiente de Determinação
R_V	Razão volumétrica das fases
SQ_R	Soma quadrática devida ao modelo
SQ_{res}	Soma quadrática devida aos resíduos
SQ_T	Soma quadrática total
$S_{\hat{\beta}_i}$	Desvio padrão da estatística $\hat{\beta}_i$
T	Temperatura
t	Estatística t de Student
V_{FC}	Volume da fase coacervato
V_{FD}	Volume da fase diluída
X	Matriz dos Parâmetros
$x_{c.m.c.}$	Fração molar do tensoativo na c.m.c.
X_f	Concentração de fenol
$X_{f,d}$	Concentração de fenol na fase diluída
$X_{f,i}$	Concentração de fenol inicial
X_i	Fatores experimentais ou variáveis do modelo
$X_{s,w}$	Concentração de soluto na fase diluída
X_{sal}	Concentração de sal
X_t	Concentração de tensoativo
$X_{t,f}$	Concentração de tensoativo final
$X_{t,i}$	Concentração de tensoativo na fase inicial
$X_{t,w}$	Concentração de tensoativo na fase diluída
Y	Matriz dos resultados experimentais
\underline{Y}	Vetor das respostas dos ensaios experimentais
y_i	Valor observado
\bar{y}_1	Média de todas as observações
\hat{y}_1	Valor predito
β	Coefficiente do modelo
ε	Erro Experimental
μ_{livre}	Potencial químico do monômero
μ_{mic}	Potencial químico de formação de micela
α	Nível de significância

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução geral

O tema estudado durante a pesquisa é inicialmente abordado neste capítulo, apresentando os aspectos gerais e introduzindo o trabalho desenvolvido.

O fenol e vários de seus derivados são compostos tóxicos ao ser humano e também a organismos aquáticos. Devido a esse fato eles estão presentes na lista de poluentes prioritários da ‘*Environmental Protection Agency*’, totalizando 11 compostos fenólicos das 129 substâncias presentes na lista. A Resolução Federal CONAMA n°. 430, de 13/05/2011 limita o teor máximo de fenóis, para lançamento em corpos de água doce, em 0,5 ppm. Os fenóis e seus derivados são encontrados em efluentes de várias indústrias, como em refinarias (6–500 mg/L), processamento de carvão (9–6800 mg/L) e indústrias petroquímicas (2,8–1220 mg/L). Além destas, outras indústrias que geram efluentes que contém fenol são as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas, de papel e celulose (0,1–1600 mg/L) (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003).

Os compostos fenólicos são de difícil degradação por serem tóxicos aos microorganismos e, além disso, reagem com o cloro utilizado no tratamento de águas convertendo-se em compostos ainda mais tóxicos e resistentes à biodegradação.

Segundo MEDIR *et al.* (1985), quando a concentração de fenol é baixa sua remoção pode ser realizada através de processos de oxidação biológica, química e eletroquímica. Entretanto, em concentrações superiores a 50 ppm, devem ser desenvolvidos processos de tratamento para permitir sua recuperação e reuso. Nestes casos o processo de extração líquido-líquido é o processo mais econômico para a recuperação de fenol de efluentes aquosos. Um fato relevante é que a extração líquido-líquido (ELL) consome pouca energia, mas na maioria das vezes utiliza um solvente orgânico.

Por outro lado, alguns compostos, como tensoativos não iônicos, permite, sob certas condições de temperatura e concentração, a separação de duas fases aquosas, dessa maneira pode-se utilizar solventes com toxicidade reduzida para a extração de fenol de efluentes aquosos.

A extração de fenol por um tensoativo não iônico se dá por uma propriedade importante dos tensoativos não iônicos, o chamado ponto de nuvem ou ponto de turvação (*cloud point*), temperatura na qual a solubilidade desses tensoativos diminui, havendo a formação de duas fases.

Dessa maneira, estudos ainda são necessários visando à otimização dos processos de extração de fenol utilizando tensoativos não iônicos. Diante dessa necessidade, os tensoativos nonilfenol etoxilados, por apresentarem um alto poder de solubilização, têm grande potencial para aplicação na remoção de fenol de efluentes aquosos. Estes sistemas apresentam, ainda, vantagens importantes em relação aos métodos químicos convencionais, como: flexibilidade de composição nas quais podem ser utilizadas; baixa toxicidade; baixo custo e rapidez do processo (MANZOORI & AHAD, 2002; HADDOU *et al.*, 2006; CANDIR *et al.*, 2008).

Diante disso, este trabalho tem como objetivo detalhar o processo de remoção de fenol de efluentes aquosos através da técnica de extração por ponto de nuvem. Os objetivos específicos, importantes para atingir o objetivo geral proposto, foram:

1. Obter, caracterizar e modelar a temperatura do ponto de nuvem dos tensoativos nonilfenol etoxilados (Capítulo 3);
2. Avaliar a concentração micelar crítica (c.m.c.) dos tensoativos e realizar o estudo termodinâmico do processo de micelização (Capítulo 4);
3. Calcular os parâmetros do processo de extração de fenol por ponto de nuvem utilizando tensoativos nonilfenol etoxilados (Capítulo 5);
4. Estudo e aplicação da técnica de planejamento experimental para a modelagem dos parâmetros de extração utilizando um tensoativo octilfenol etoxilado (Capítulo 6).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

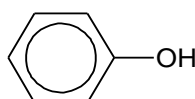
2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo será apresentado um resumo dos estudos presentes na literatura sobre as características do fenol e tensoativos, a extração de fenol de efluentes aquosos, planejamento experimental fatorial, parâmetros envolvidos na extração de fenol e modelagem dos dados experimentais.

2.1 - Fenol

O fenol é um composto orgânico da classe dos hidrocarbonetos aromáticos monossubstituídos, cuja fórmula é C_6H_6O , conforme ilustrado na Figura 2.1. Sua origem é dada a partir da decomposição de compostos orgânicos, como a fusão alcalina do ácido benzossulfônico, hidrólise do clorobenzeno, produzido a partir de alcatrão e especialmente através da degradação do benzeno (CESCONETTO, 2002).

Figura 2.1 - Fórmula estrutural do fenol.



Fonte: Autor.

À temperatura ambiente, o fenol apresenta-se como cristais brancos que se tornam róseo ou vermelho se expostos à luz e ao ar. É inflamável, altamente corrosivo, levemente solúvel em água (67 g/L), porém a 68°C é inteiramente solúvel em água. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos, especialmente em etanol. É um composto levemente ácido, apresentando pKa com valor aproximado de 9,90 e com pH próximo a 6,0 (MARTINS & CARDOSO, 2005). O fenol atinge seu ponto de fusão a 43°C e tem um ponto de ebulição de 182°C. É comumente usado como solvente por apresentar alta afinidade tanto com a água como com o óleo, sendo encontrado em efluentes industriais de fabricação de resinas, materiais isolantes, tintas e corantes, indústrias têxteis (poliéster), produtos farmacêuticos como a aspirina e o paracetamol (WHO, 1994). O fenol também é encontrado nas águas oriundas da produção de petróleo.

Os compostos fenólicos caracterizam-se pela presença do grupo hidroxila (OH) diretamente ligado a um anel benzênico. Segundo estudos da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, CETESB (2009), os compostos fenólicos são compostos orgânicos que não ocorrem naturalmente nos corpos d'água e a presença dos mesmos se deve,

principalmente, aos despejos de origem industrial. Fazem parte da composição de vários efluentes industriais, tais como, os da indústria de beneficiamento da castanha de caju, das refinarias de petróleo, das indústrias têxteis, de papel e celulose, de azeite de oliva e de fundições de metais, entre outros (WU *et al.*, 1997). São compostos tóxicos aos organismos aquáticos e alteram o sabor dos peixes e a aceitabilidade das águas, por conferir sabor e odor.

A resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, n°. 430, de 13/5/2011, estabelece os padrões de lançamento de efluentes, assumindo um limite para fenóis de 0,5 mg/L, sendo necessário o tratamento dos efluentes acima deste limite.

Os fenóis são tóxicos e potencialmente nocivos à saúde humana (WU *et al.*, 1997). Além disso, o fenol pode se solubilizar em água, o que potencializa ainda mais seus riscos. A quantidade e a qualidade dos efluentes variam de acordo com a tecnologia e os processos de produção empregados. Os fenóis estão presentes na composição de águas residuárias de muitos tipos de indústrias, onde se podem destacar os efluentes provenientes da produção de petróleo e gás (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003). A concentração de fenóis nos efluentes industriais varia muito, podendo estar entre 0 a 22 mg/L para água de produção de petróleo e gás (HANSEN & DAVIES, 1994), ou ainda variar entre 100 a 1000 mg/L para outros processos industriais (WU *et al.*, 1997). Uma vez que a legislação brasileira permite que um efluente de descarte de qualquer fonte poluidora tenha uma concentração limite máxima de fenóis de 0,5 mg/L (CONAMA, 2011), a remoção de fenóis em efluentes industriais é um problema prático importante.

Segundo MURILO *et al.* (2000), um dos processos de recuperação de fenóis utiliza uma bateria de misturadores e sedimentadores com escoamento em contra-corrente. O solvente utilizado é o octanol e a concentração de fenol é reduzida de 6000 para 24 mg/L. O fenol é recuperado do solvente por extração com reação química em solução aquosa de NaOH a 5%, gerando fenolato de sódio. O autor fez uma análise econômica do processo e constatou a rentabilidade para concentrações de fenol maiores que 3000 mg/L. A principal dificuldade na implantação do processo é o alto custo.

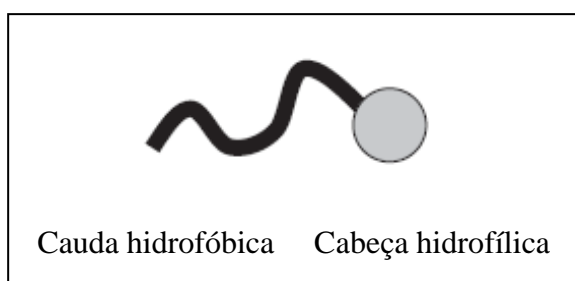
Assim, é necessário desenvolver metodologias visando diminuir custos de remoção e recuperação de fenóis de efluentes industriais. Para isto, a extração líquido-líquido é bastante promissora e conhecida no tratamento de efluentes, porém em processos contínuos, usualmente caros e que, via de regra, ficam ociosos devido à geração não uniforme dos efluentes.

2.2 - Tensoativo

Tensoativo é um tipo de molécula anfifílica (DELNUNZLO, 1990), ou seja, que apresenta uma parte com característica apolar ligada à outra parte com característica polar (Figura 2.2).

A estrutura apolar da molécula de tensoativo é originada em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), os carbonos dessa cadeia apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A estrutura polar da molécula de tensoativo é formada por átomos que possuem forte afinidade por água (DALTIM, 2011).

Figura 2.2 – Estrutura de uma molécula de tensoativo.

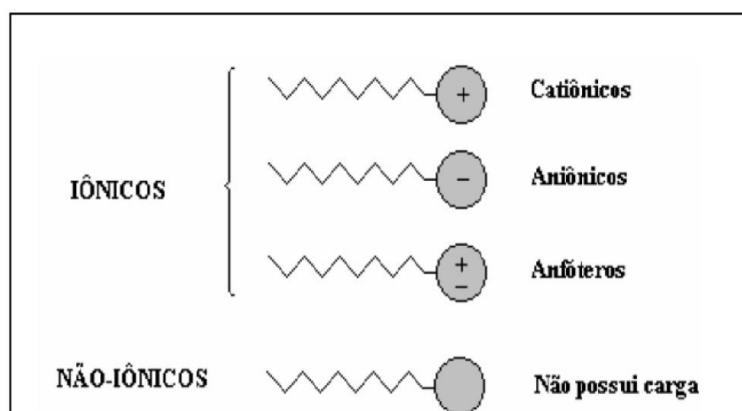


Fonte: Autor.

2.2.1 - Classificação dos tensoativos

O tensoativo é classificado quanto a natureza da parte polar após o contato da molécula com uma solução aquosa em iônico, não iônico e anfótero (dependem do pH da solução aquosa), conforme ilustrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Classificação dos tensoativos.



Fonte: TAMURA, 2009.

2.2.1.1 - Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos são os de maior volume de produção entre todas as categorias de tensoativos, estes são utilizados na maioria das formulações de sabões e detergentes. Em meio aquoso esses tensoativos liberam cátions, por exemplo, sódio ou potássio, assumindo uma carga negativa oriunda dos grupos aniônicos (NUNES, 2009).

Os grupos polares aniônicos mais comuns nesses tensoativos são: carboxilato, sulfato, sulfonato e fosfato. Esses grupos podem ser associados a cadeias polioxietilênicas.

2.2.1.2 - Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos quando colocados em meio aquoso liberam ânions, assumindo uma carga positiva em sua parte hidrofílica. Dentre os principais destacam-se o cloreto de cetil trimetil amônio (possui baixa biodegradabilidade, pouco efeito bactericida, é usado em conjunto com tensoativo não iônico e confere excelente lubricidade, o que faz com que seja muito utilizado em cremes e condicionadores capilares); cloreto de dialquil dimetil amônio (aplicado em amaciantes de roupa, confere excelente maciez às fibras, dando efeito de amaciamento e lubrificação, pouco efeito bactericida, excelente espessamento em água); cloreto de alquil dimetil benzil amônio (comercialmente vendido como cloreto de benzalcônio, é aplicado em desinfetantes, pois possui excelente efeito bactericida, bom efeito de condicionamento, pouca capacidade de espessamento, mas infelizmente possui baixa biodegradabilidade) (SANTOS *et al.*, 2007).

2.2.1.3 - Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros podem se comportar como aniônicos ou catiônicos a depender do pH do meio em que se encontram. Em um meio onde o pH seja ácido ele se comportará como tensoativo catiônico, em um meio de pH básico se comportará como tensoativo aniônico e para um meio de pH neutro assume dupla característica (TAMURA, 2009).

2.2.1.4 - Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não iônicos não se dissociam em íons em solução aquosa. A parte polar é formada por uma cadeia de um poliéter consistindo de um grupo de unidades de óxido de eteno polimerizadas (cadeia polioxietilênica) ligadas a uma parte apolar (DALTIM, 2011).

Os tensoativos não iônicos apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação de pH. Possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, fármacos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração. A solubilidade desses tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade com a água. Exemplos comuns desse tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os alcoóis graxos etoxilado, propileno glicol etoxilado e o polioxietileno (NUNES, 2009).

2.2.2 - Propriedade dos tensoativos

2.2.2.1 - Micelização

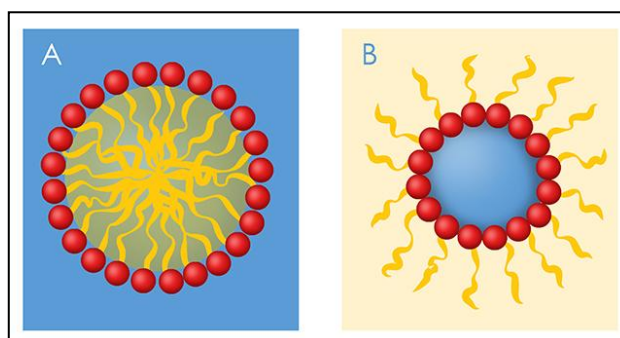
As micelas são agregados moleculares formados a partir da junção de estruturas individuais denominadas monômeros. À medida que se adiciona tensoativo em uma solução aquosa os monômeros tendem a preencher toda a interface entre dois fluidos promovendo assim a redução da tensão superficial entre essas duas substâncias. A partir do momento em que ocorre a saturação dessa interface os monômeros passam a se organizar em estruturas mais estáveis termodinamicamente denominadas micelas. A concentração em que esse fenômeno começa a acontecer recebe o nome de concentração micelar crítica (c.m.c.) (DELNUNZLO, 1990).

A c.m.c. é a característica físico-química mais importante de um tensoativo, sendo intrínseca de cada molécula. A avaliação da c.m.c. de um tensoativo pode ser realizada a partir de uma análise de qualquer propriedade físico-química que seja alterada pela organização das moléculas em micelas. É recorrente o uso da avaliação da tensão superficial e da solubilização como propriedades capazes de prever a c.m.c. de um tensoativo, soma-se a essas a condutividade utilizada especificamente nos tensoativos iônicos (PALEOLOGOS *et al.*, 2005; RIZZATTI *et al.*, 2009).

As micelas podem adotar estruturas variadas, a depender da estrutura molecular e da concentração em que o tensoativo esteja na solução podendo ser formadas na forma direta ou inversa, sendo o seu formato determinado pela polaridade do solvente (Figura 2.4). Quando as micelas são formadas em um meio onde o solvente é polar, as cabeças (parte polar) dos tensoativos ficam voltadas para o meio polar, enquanto que as caudas apolares são agrupadas voltadas para o interior da micela, essas micelas são chamadas de diretas. No caso das micelas inversas o comportamento é contrário aos das micelas diretas, para solventes apolares as

caudas (parte apolar) ficam voltadas para o meio apolar e as cabeças são agrupadas voltadas para o interior da micela (MANIASSO, 2001).

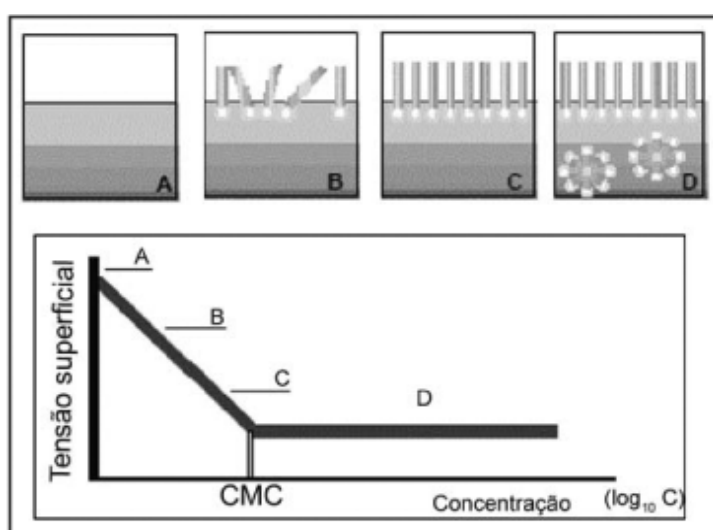
Figura 2.4 - Representação das micelas direta (A) e inversa (B).



Fonte: GRACIA, 2014.

A Figura 2.5 ilustra o comportamento da tensão superficial, à medida que a concentração de tensoativo aumenta na solução, e do processo de micelização. No ponto **A**, observa-se a solução isenta de tensoativo. A adição de tensoativo à água tende a saturar todas as interfaces (situações **B** e **C**), de modo que a partir da c.m.c. há a saturação do meio e a formação de micelas (situação **D**). Quando a c.m.c. do tensoativo é atingida, ocorre uma variação brusca nas propriedades físico-químicas da solução. O seu valor é determinado analisando a variação de propriedades físico-químicas da solução, tais como: tensão superficial, condutividade, deslocamento químico dos vários núcleos da molécula do tensoativo, em função da concentração do mesmo (FARIAS *et al.*, 2006).

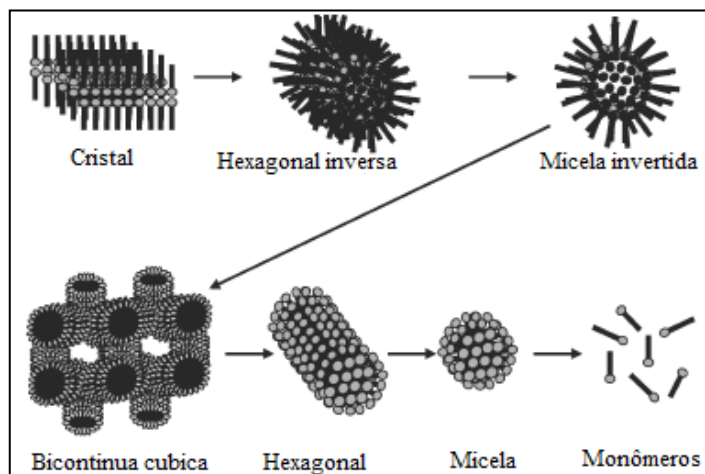
Figura 2.5 - Distribuição de tensoativo em solução aquosa: efeito na tensão superficial e formação de micelas.



Fonte: FARIAS *et al.*, 2006.

Atingida a c.m.c., as moléculas de tensoativo tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, algumas estruturas podem ser observadas na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Diferentes arranjos micelares formados pelo tensoativo.



Fonte: adaptado (MYERS, 2006).

Alguns trabalhos da literatura detalham a importância do estudo da c.m.c. dos tensoativos:

VAN & DAANE & HAANDRIKMAN (1991) determinaram a c.m.c. e as entalpias de micelização de alquilarilsulfonados de sódio em água. Para análise da c.m.c. utilizaram a microcalorimetria de titulação automática e para a entalpia, o modelo de separação de fases. O modelo de separação de fases foi otimizado para o processo e incluiu incorporação de ligação do íon, o uso dos coeficientes de atividade e parâmetros de interação iônica.

SULTHANA & BHAT & RAKSHIT (1996) determinaram a c.m.c. do tensoativo não iônico Myrj 45 em solução aquosa a várias temperaturas (35, 40, 45 e 50 °C) pelo método de solubilização de iodo e por medição da tensão superficial. O efeito dos aditivos PEG 400, sacarose, acetamida e ureia na c.m.c. foram estudados. A entalpia, energia livre de Gibbs e entropia de micelização foram calculadas. O processo de micelização possui energia livre negativa e entropia positiva para todos os sistemas. A micelização é exotérmica em todos os casos, com exceção em solução aquosa (sem aditivos), onde o processo é endotérmico.

EL-GHAZAWY (2005) sintetizou três séries de novos tensoativos de monoéster polioxi etileno trimetilolpropano (TMP). Seus pesos moleculares foram avaliados experimentalmente por GPC e a c.m.c. obtida por medidas de tensão superficial. Os

parâmetros termodinâmicos de micelização (ΔG_{mic} , ΔH_{mic} e ΔS_{mic}) e por adsorção (ΔG_{ad} , ΔH_{ad} e ΔS_{ad}) também foram calculados. A energia livre de Gibbs é mais negativa na adsorção que na micelização e sugerem que esses tensoativos favorecem a micelização. Este fenômeno pode ser utilizado para monitorar a eficiência de inibição de corrosão.

MANKO & ZDZIENNICKA & BRONISŁAW (2014) avaliaram a c.m.c. do ramnolipido e a energia livre de excesso de Gibbs na interface água-ar. A concentração máxima em excesso foi analisada em função do tamanho da molécula de ramnolipido. Em seguida, a energia livre de Gibbs padrão de adsorção do ramnolipido nesta interface foi determinada. A energia livre padrão de adsorção de ramnolipido na interface água-ar foi comparada com a sua energia livre padrão de micelização que foi determinada a partir da equação Philips tendo em conta o grau de dissociação ramnolipido nas micelas.

MANDAL & KAR (2016) estudaram a termodinâmica de micelização para a mistura de tensoativos Tween 80 (tensoativo não iônico) e DBSNa (dodecil benzeno sulfonato de sódio – tensoativo aniônico). A c.m.c. para mistura de Tween 80 e DBSNa é $0,020 \pm 0,0059$ mM. Os parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔH , ΔS e ΔG indicam a espontaneidade do fenômeno de micelização.

FATMA & PANDA & DIN (2016) investigaram a micelização e as propriedades interfaciais dos três homólogos de tensoativos catiônicos biodegradáveis geminado. Parâmetros com tensoativos puros e soluções mistas de tensoativos foram analisados e mostram estabilidade térmica dos sistemas com tensoativo puros e efeito sinérgico no estado misto. A energia livre de excesso de mistura possui valores negativos para todos os sistemas, o que mostrou que soluções mistas do tensoativo podem permitir mudanças nas propriedades em relação ao tensoativo puro.

2.2.2.2 - Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é uma característica particular dos tensoativos iônicos, estando essa ligada diretamente a solubilidade do tensoativo em água. O ponto de Krafft é a temperatura na qual o tensoativo passa a ser solúvel o suficiente para que suas moléculas livres estejam em concentração adequada para a formação de agregados micelares (SANTOS *et al.*, 2007).

2.2.2.3 - Ponto de nuvem (ponto de turbidez)

É uma característica particular dos tensoativos não iônicos, os quais, pela sua própria constituição, a parte hidrofílica (óxido de eteno) diminui sua afinidade por água com o aumento da temperatura. Este fato faz com que o tensoativo, ao atingir o ponto de nuvem (PN) em solução, também chamado de temperatura de turbidez, promova uma separação de fases, sendo uma fase concentrada em tensoativo (coacervato) e outra apresentando baixa concentração do mesmo (fase diluída).

Alguns estudos foram desenvolvidos na direção de determinar o ponto de nuvem em moléculas com caráter anfifílico, assim como o efeito de aditivos sobre essa transição.

AL-GHAMDI & NASR-EL-DIN (1997) estudaram os efeitos do número de óxido de etileno da cadeia e a presença de produtos químicos de campos petrolíferos (sais simples, álcalis, ácidos, polímeros, inibidores de incrustações e biocidas) sobre o ponto de nuvem de tensoativos octilfenol etoxilados (Triton-X), concluíram que os produtos químicos do campo petrolífero afetam o ponto de nuvem dos tensoativos analisados e o efeito depende do número de grupos de óxido de etileno (EO). Quando EO aumenta, a solubilidade do tensoativo aumenta e o ponto de nuvem tende a ser maior.

INOUE *et al.* (2003), determinaram a temperatura do ponto de nuvem de misturas de tensoativos não iônicos e fizeram uma modelagem termodinâmica utilizando o modelo de Flory-Huggins. O método visual foi utilizado para a determinação das curvas de ponto de nuvem e o modelo de Flory-Huggins descreveu o comportamento termodinâmico do processo.

MATERNA *et al.* (2004), determinaram o ponto de nuvem do dodecanoatos metílicos oxietilados e apresentaram os efeitos de eletrólitos sobre a turvação de soluções, concluíram que o ponto de nuvem dos tensoativos não iônicos depende da hidrofobicidade do tensoativo e da concentração de eletrólitos presentes em solução.

AKBAS & BATIGOC (2009) investigaram o efeito de vários produtos químicos sobre o ponto de nuvem do tensoativo não iônico Triton X-405 (TX-405) em soluções aquosas. Os resultados mostraram que a adição dos sais simples diminuiu o ponto de nuvem de TX-405. A eficiência de cada sal para alterá-lo irá depender da capacidade que cada íon apresenta para hidratar-se quando em solução. A eficiência dos cátions na diminuição do ponto de nuvem do

TX-405 seguiu a ordem: $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$.

AKBAS & BATIGOC & BOZ (2011) analisaram os efeitos de tensoativos catiônicos convencionais sobre o ponto de nuvem do tensoativo não iônico Triton X-100 (TX-100) em soluções aquosas. Os parâmetros termodinâmicos destas misturas foram calculados a diferentes concentrações de agentes tensoativos catiônicos. As adições de tensoativos catiônicos para a solução de TX-100 aumentou o ponto de nuvem. Em relação à energia livre de Gibbs, entalpia e entropia do fenômeno de turvação, estes foram positivos em todos os casos.

2.2.2.4 - Extração por ponto de nuvem (EPN)

A extração por ponto de nuvem ocorre quando tensoativos não iônicos, em solução aquosa e em quantidade acima da concentração micelar crítica, c.m.c., são aquecidos a uma determinada temperatura, conhecida como ponto de nuvem, na qual a solução torna-se turva. Esta turvação surge por haver um decréscimo da solubilidade do tensoativo na água. Acima do ponto de nuvem são formadas duas fases. A fase de menor volume, chamada de “fase coacervato”, contém o tensoativo que se encontra micelizado com o analito em seu interior e a fase aquosa, de maior volume, chamada de “fase diluída”, que contém uma pequena concentração de tensoativo próxima à concentração micelar crítica.

O fenômeno do ponto de nuvem com tensoativos não iônicos tem sido muito utilizado em eficientes métodos de extração para a separação, pré-concentração ou purificação de uma variedade de substâncias, incluindo íons metálicos e vários compostos orgânicos.

A primeira aplicação analítica para a separação de fases baseada no fenômeno do ponto de nuvem foi descrita por WATANABE e TANAKA (1978) para a pré-concentração de Zn (II) usando PAN como ligante e PONPE 7.5 (polioxietileno-nonil-fenil-éter) como tensoativo.

LINS DE BARROS NETO (1999) comprovou a viabilidade de um processo para a extração de fenol de soluções aquosas diluídas, utilizando vários tensoativos não iônicos com o fenômeno do ponto de nuvem. A eficácia do processo de extração foi avaliada por quatro parâmetros: a porcentagem de fenóis extraídos, as concentrações residuais de fenol e tensoativos na fase diluída e as proporções de volume das fases. Nas condições mais favoráveis os percentuais de extração de fenol ultrapassou 90%, e o melhor desempenho foi alcançado com TRITON X114 (octilfenol polietoxilado).

ZHILONG WAN *et al.* (2003), determinaram a solubilização do fenol na solução de micelas de tensoativo e a concentração de solutos livres não-associado de micelas na fase diluída foi determinada. O resultado foi comprovado através de ensaios de titulação.

DUARTE & CANSELIER (2005) propuseram a extração por ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. Estes autores observaram que o processo de extração por ponto nuvem é uma técnica eficaz para extrair e concentrar diversos compostos orgânicos.

HADDOU *et al.* (2006), aplicou a extração por ponto de nuvem para o tratamento de efluentes sintéticos contaminados com fenol e álcool benzílico. Utilizou-se como agente extratante um tensoativo não iônico, o álcool polietoxilado (C_iE_j). Foi estudado o efeito do cloreto de sódio e sulfato de sódio adicionados à água em conjunto com tensoativo. Os resultados da extração foram expressos em quatro parâmetros: a porcentagem de soluto extraído, E , que chegou a 95 e 90% para o fenol e álcool benzílico, respectivamente, as concentrações residuais de soluto, $X_{s,w}$, e do tensoativo, $X_{t,w}$, na fase diluída e fração de volume do coacervato na condição de equilíbrio, ϕ_c . Os valores destes parâmetros foram determinados por uma análise de balanço de massa. Após o processo de extração, as concentrações de álcool benzílico e fenol no efluente foram reduzidos em cerca de dez vezes.

TAECHANGAM *et al.* (2009), estudou o efeito da estrutura do tensoativo na extração por ponto de nuvem analisando parâmetros importantes como o equilíbrio no ponto de nuvem, volume da fase coacervato, e os coeficientes de partição de fenol e tensoativos. Desenvolveu, posteriormente, um modelo que prediz a relação de partição de fenol a uma determinada temperatura para qualquer álcool etoxilado (tensoativo).

A extração por ponto de nuvem vem sendo utilizada por diversos autores para extrair ou concentrar diversos compostos como, por exemplo, Cádmio, Bismuto, Cobre, Níquel, Cromo, Chumbo, etc.

MANZOORI & AHAD (2002) analisaram a aplicação da extração e pré-concentração por ponto de nuvem para a recuperação de Cu em amostras reais. Estes autores utilizaram a espectrometria de absorção atômica para a quantificação do metal. O tensoativo utilizado foi o TRITON X100 que permitiu recuperações na faixa de 97-100%.

LIANG *et al.* (2006) determinaram Cd em água por absorção atômica após pré-concentração por ponto nuvem, usando 1-fenil-3-metil-4-benzil-5-piridilazo (PMBP) como

agente complexante na presença de micelas não iônicas (Triton X100), obtendo limites de detecção de 0,64 mg/mL.

AFKHAMI *et al.* (2006) investigaram o processo de extração por ponto de nuvem para bismuto, a partir de soluções aquosas, usando o tensoativo não iônico Triton X114. As condições ótimas de extração e reação (pH, concentração de reagentes, efeito do tempo de incubação, etc.) foram estudadas, e as características analíticas do método, por exemplo, limite de detecção e intervalo de linearidade, foram estabelecidas.

Em trabalho recente, CANDIR *et al.* (2008) avaliou a extração por ponto de nuvem de Cr (III), Pb (II), Cu (II), Ni (II), Bi (III) e Cd (II) em amostras usando Tween 80 como tensoativo. O método de extração e pré-concentração proposto, com o tensoativo Tween 80, foi avaliado como uma separação eficiente, simples e rápida.

Comparados com outros métodos de extração por solventes, este método apresenta como vantagens a redução dos volumes de reagentes, minimizando o manuseio de substâncias tóxicas.

2.3 - Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma metodologia estatística usada com o objetivo de descobrir experimentalmente o efeito de alguma propriedade particular a um fenômeno ou para comparar o efeito de diversas variáveis no fenômeno. É um método poderoso no estudo do efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Buscando, basicamente, alcançar dois grandes objetivos: a maior precisão estatística possível na resposta e o menor custo pela redução de experimentos. Um dos objetivos do planejamento experimental é a otimização do número de ensaios a ser realizado (COLEMAN & MONTGOMERY, 1993; BOX *et al.*, 1978).

Para descobrir e interpretar as influências de um fator ou variável (propriedade física ou química do sistema) sobre uma resposta analítica, uma importante técnica de planejamento experimental é o planejamento fatorial. Esta técnica é classificada como uma técnica do tipo simultânea, onde os fatores de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliados ao mesmo tempo. Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se os fatores a serem estudados e efetuam-se experimentos em diferentes valores ou níveis (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Em geral, os planejamentos fatoriais do tipo 2^k (k fatores com 2 níveis) são os mais comuns, onde cada um desses fatores está presente em apenas $l = 2$ níveis. Na realização de um experimento com k fatores em dois níveis, são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta. (MONTGOMERY, 1991)

O planejamento fatorial clássico em 3 níveis (3^k) é ainda conveniente se o número de fatores (k) for igual a 2 ou a 3, mas se k for muito grande, há a necessidade de um grande número de pontos experimentais o que aumenta o custo de execução dos ensaios. No caso particular, com $k = 4$ e $l = 3$, são necessários $3^4 = 81$ pontos experimentais para estimar os 15 parâmetros de um modelo proposto em KAMINARI, 2002.

Já um planejamento experimental para ajustar um modelo de segunda ordem deve conter pelo menos 3 níveis para cada fator (variáveis independentes) para que os parâmetros do modelo sejam estimados (LUNDSTEDT *et al.* 1998, ACHCAR, 1995).

2.3.1 - Estimativa dos Parâmetros dos Modelos Matemáticos

Na descrição do delineamento experimental são definidos a matriz X (parâmetros ou valores experimentais codificados) e o vetor Y (resultados experimentais). Com o tratamento dos dados experimentais estimam-se os coeficientes da equação de ajuste proposta (vetor β) e avalia-se sua significância estatística, bem como a qualidade do ajuste. Para estimar os coeficientes (vetor β) dos modelos de primeira e segunda ordem, é comum usar o método dos mínimos quadrados ordinários (MQO), na análise de regressão (BARROS NETO *et al.*, 2002; GALDÁMEZ, 2002).

O método de mínimos quadrados ordinários é usado na regressão para estimar os coeficientes ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$) do modelo usado na modelagem da resposta Y, de tal maneira que a soma dos quadrados dos resíduos seja o mínimo possível. Qualquer um dos modelos estatísticos pode ser tratado matricialmente. O procedimento é baseado nos conceitos apresentados pela literatura de projetos experimentais (GALDÁMEZ, 2002; KAMINARI, 2002).

O modelo utilizado para ajustar a superfície de resposta desejada é apresentado pela equação (1):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

Sendo que:

$\beta_0, \beta_i, \beta_j, \dots, \beta_k$ representam os parâmetros do modelo;

X_i, X_j, \dots, X_k são os fatores experimentais ou variáveis do modelo;

ε é o erro experimental.

A equação (1) pode ser escrita na forma matricial apresentada na equação (2) a seguir:

$$\underline{Y} = X \underline{\beta} + \underline{\varepsilon} \quad (2)$$

onde: \underline{Y} = vetor das respostas de dimensão n ;

$\underline{\beta}$ = vetor dos parâmetros de dimensão $k + 1$

X = matriz do modelo de ordem $[n(k + 1)]$

$\underline{\varepsilon}$ = vetor dos erros de dimensão n .

2.3.2 - Análise da Variância e teste de significância

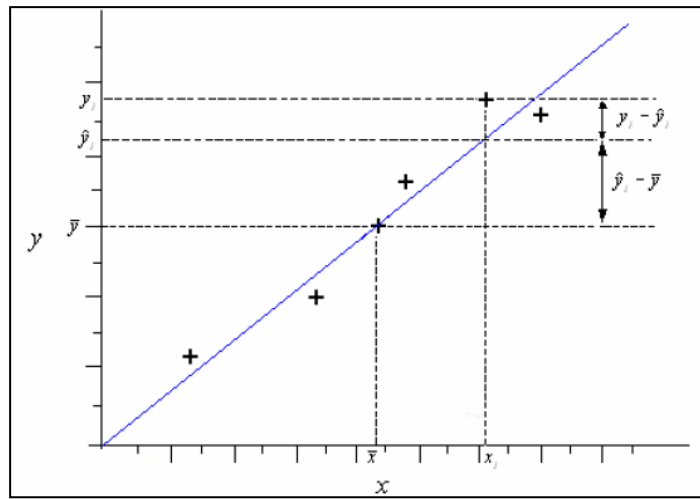
O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixa resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum, ou seja, todas as suas previsões (ou predições) coincidiriam com os resultados observados (BARROS NETO *et al.*, 2002).

O procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global, como mostra a Figura 2.7. O desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações, $(Y_i - \bar{Y})$, pode ser decomposto em duas parcelas, equação (3):

$$(Y_i - \bar{y}) = (\hat{Y}_i - \bar{Y}) - (Y_i - \hat{Y}_i) \quad (3)$$

A primeira parcela $(\hat{Y}_i - \bar{Y})$ representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, \hat{Y}_i , em relação à média global, (\bar{Y}) . A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Num modelo bem ajustado essa diferença deve ser pequena, o que significa dizer, em termos da equação (3), que o desvio $(Y_i - \bar{y})$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(\hat{Y}_i - \bar{Y})$. Isso é outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância com as observações.

Figura 2.7 - Decomposição do desvio em relação à média global, $(Y_i - \bar{y})$, na soma das parcelas, $(Y_i - \hat{Y}_i)$ e $(\hat{Y}_i - \bar{Y})$.



Fonte: BARROS NETO *et al.* (2002), citada por LOPES (2008).

Esta comparação de desvios pode ser apresentada em termos quantitativos, elevando a equação (3) ao quadrado e em seguida fazendo o somatório de todos os pontos, obtém-se a equação (4):

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n [(\hat{Y}_i - \bar{Y}) + (Y_i - \hat{Y}_i)]^2 \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + 2 \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})(Y_i - \hat{Y}_i) + \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Como o somatório dos produtos $(\hat{Y}_i - \bar{Y})(Y_i - \hat{Y}_i)$ é igual a zero, porque a soma dos desvios é nula, reduz-se a equação (4) à equação (5):

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (5)$$

As parcelas são somas de quadrados de desvios e costumam ser chamadas de somas quadráticas, ou, abreviadamente, SQ. Exposto isto, a equação (5) pode ser descrita numa notação mais simples, conforme mostra a equação (6):

$$SQ_T = SQ_R + SQ_{res} \quad (6)$$

onde: SQ_T = Soma quadrática total;

SQ_R = Soma quadrática devida à regressão (explicada pelo modelo ajustado);

SQ_{res} = Soma quadrática devida aos resíduos (não explicada pelo modelo).

Uma parte da variação total das observações Y_i em torno da média é descrita pelo modelo ajustado, e o restante fica por conta dos resíduos. Quanto maior for a fração SQ_R , melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado por meio da razão, apresentada na equação (7):

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} \quad (7)$$

O maior valor possível para o R^2 (coeficiente de correlação múltipla ao quadrado) é 1 ($0 < R^2 < 1$), e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto se toda a variação em torno da média for explicada pelo modelo. Quanto mais perto de 1 estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados, R^2 indica a qualidade do ajuste.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual (v_r) é a diferença entre o número de observações (n) e o número de parâmetros estimados (p), isto é, $(n - p)$. O número de graus de liberdade da soma quadrática devida à regressão (GL) é o número de parâmetros menos 1, $GL = (p - 1)$.

Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as médias quadráticas (MQ). A seguir é apresentada a Tabela 2.1 com uma análise de significância e predição dos modelos obtidos pela tabela ANOVA (análise de variância):

Tabela 2.1– Tabela de análise de Variância (ANOVA).

FONTE DE VARIAÇÃO	SOMA QUADRÁTICA	NÚMEROS DE GRAUS DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA
Regressão	$\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p - 1)}$
Resíduos	$\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_{res} = \frac{SQ_{res}}{(n - p)}$
Total	$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$	$n - 1$	

Fonte: BARROS NETO *et al.*, 2002.

Após os dados da tabela é possível utilizar as médias quadráticas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. O teste usual de significância do modelo verifica se hipótese nula é verdadeira:

- H_0 : todos os β_i , são iguais a zero, ou seja, $H_0: \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k = 0$;

- H1: pelo menos um β_i é diferente de zero.

O valor da estatística F pela equação (8):

$$F = \frac{\frac{SQ_R}{(p-1)}}{\frac{SQ_{res}}{(n-p)}} = \frac{MQ_R}{MQ_{res}} \quad (8)$$

Para determinar se um valor F está suficientemente grande (estatisticamente significativo), três aspectos dos dados devem ser considerados: o nível de significância necessário, os graus de liberdade associados à variância do numerador e os graus de liberdade associados à variância do denominador.

Se o valor calculado (MQ_R/MQ_{res}) é maior que o valor de F tabelado ($F_{p-1, n-p}$), então a hipótese nula (H_0) é rejeitada, com isto tem-se a evidência estatística suficiente que existe uma relação linear entre as variáveis Y e X e admite-se que o fator seja significativo. Quanto maior o valor de MQ_R/MQ_{res} , melhor (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Pode-se concluir, também, que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada, com isto se percebe a utilidade do teste F para testar a significância do modelo ajustado.

Fatores que possuem razão de variância F menor que a crítica não causa efeito algum sobre a média, ou seja, não afetam a resposta. Pode acontecer, porém, que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste F, não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados.

Sugeriu-se que para isso não ocorrer, isto é, para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_{res} deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de $F_{(p-1, n-p)}$ (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Em muitas áreas de pesquisa o valor-p de 0,05 é habitualmente tratado como margem de erro aceitável. Quando os valores-p dos testes de significância são menores que 0,05 têm-se efeitos significativos desses fatores e, neste caso, rejeita-se a hipótese H_0 (BARROS NETO, 2002).

Para determinar a importância de um coeficiente individual (β_i) num modelo de regressão, usa-se um teste baseado na estatística “t” de Student. Um teste usual é testar a seguinte hipótese nula e alternativa:

$H_0: \beta_i = 0$, se $t_i \leq t(\alpha/2; n-p)$

$H_1: \beta_i \neq 0$, se $t_i > t(\alpha/2; n-p)$

Em que:

p = parâmetros do modelo ajustado;

n = tamanho da amostra (número de observações);

α = nível de significância.

Para tal, calcula-se o valor da estatística “ t ” de Student dada pela equação (9):

$$t = \frac{\hat{\beta}_i}{S_{\hat{\beta}_i}} \quad (9)$$

onde: $S_{\hat{\beta}_i}$ é o desvio padrão da estatística $\hat{\beta}_i$

Comparando-se o valor calculado com o valor da variável aleatória “ t ” de Student (tabelado), t_{α} , onde este valor é tirado da coluna correspondente a $t_{\alpha/2}$ associado a $(n-p)$ graus de liberdade, rejeita-se ou se aceita a hipótese nula.

2.4 - Metodologia de Superfície de Resposta

Metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta de estatística e métodos matemáticos que é útil para a modelagem e análise de problemas de engenharia. Nesta técnica, o objetivo principal é otimizar a superfície de resposta que é influenciado por vários parâmetros do processo, também quantifica a relação entre as variáveis independentes e as variáveis dependentes (respostas obtidas nas superfícies).

O procedimento de projeto da metodologia de superfície de resposta é a seguinte:

- Concepção de uma série de experimentos adequados e medição confiável da resposta de interesse.
- Desenvolver um modelo matemático para as respostas.
- Encontrar o melhor conjunto de parâmetros experimentais que produzem um valor máximo ou mínimo de resposta.
- Representar os efeitos direto e interativo nos parâmetros do processo através de duas e três parcelas no modelo.

Se todas as variáveis são assumidas como mensuráveis, a superfície de resposta pode ser expressa de acordo com a Equação 10:

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (10)$$

onde Y é a resposta do sistema, e as variáveis x_i são chamados fatores.

O objetivo é otimizar a variável resposta Y. É assumido que as variáveis independentes são contínuas e controláveis através de experiências com erros insignificantes. Ele é necessário para encontrar uma aproximação adequada para a verdadeira relação funcional entre as variáveis independentes e a superfície de resposta. Normalmente, um modelo de segunda ordem é utilizado na metodologia de superfície de resposta.

2.5 - Referências

ACHCAR, J. A., *Planejamento de experimentos em engenharia e indústria*. São Carlos: ICMSC – USP, 1995.

AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; SIAMPOUR, H., *Cloud point extraction spectrophotometric determination of trace quantities of bismuth in urine*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v.17, 2006.

AKBAS, H.; BATIGOC, C., *Spectrometric studies on the cloud points of Triton X- 405*. Fluid Phase Equilibria, v. 279, P. 115 - 119, 2009.

AKBAS, H.; BATIGOC, C.; BOZ, M., *Thermodynamics of non-ionic surfactant Triton X-100-cationic surfactants mixtures at the cloud point*. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 43, p. 1800 - 1803, 2011.

AL-GHAMDI, A. M.; NASR-EL-DIN, H. A., *Effect of oilfield chemicals on the cloud point of nonionic surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 125, p. 5 – 18, 1997.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002;

BOX, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S., *Statistics for Experiments – an introduction to design, data analysis and model building*, John Wiley & Sons: New York, 1978.

CANDIR, S.; NARIN, I.; SOYLAK, M., *Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination*. Talanta, v. 77, p. 289 - 293. 2008.

CESCONETTO, N. G., *Decomposição de fenol de efluentes da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogenia*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CETESB, *Variáveis de qualidade das águas* <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp#fenois> (2009).

COLEMAN, D. E.; MONTGOMERY, D. C., *A systematic approach to planning for a designed industrial experiment*. Technometrics, v. 35, p. 1 - 12, 1993.

CONAMA 430, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) N° 430, de 13 de Maio de 2011, Publicado no Diário Oficial da União. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2011>>.

DALTIN, D., *Tensoativos Química, propriedades e aplicações*, 1ª Ed., Edgard Blucher Ltda., São Paulo, 2011.

DELNUNZLO, M. J., *Tensoativos e suas aplicações básicas*. Aerossol & Cosméticos, p. 14 - 22, 1990.

DUARTE, L. J. N.; CANSELIER, J. P., *Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction*, Química Nova, v. 28, p. 426 - 432, 2005.

EL-GHAZAWY, R. A., *Surface and thermodynamic properties for some novel polyoxyalkylenated trimethylolpropane monoester surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 260, p. 1 - 6, 2005.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E., *Study of rheology and filter-cake thickness of drilling fluids: influence of anionic dispersants and surfactant*. Cerâmica, v. 52, p. 307 - 314, 2006.

FATMA, N.; PANDA, M.; DIN, K., *Mixed micellization of novel cationic ester-bonded gemini surfactants: Investigations by conductometric and tensiometric measurements*. Journal of Molecular Liquids, v. 219, p. 959 - 966, 2016.

GALDÁMEZ, E. V. C., *Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos*. 121f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R.; COCA, J., *Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contractores*. Journal of Membrane Science, v. 213, p.181 - 193, 2003.

GRACIA, J., “*Qué es la espuma?*”, Revista Digital Universitari, v. 15, No. 5, 2014.

HANSEN, B. R.; DAVIES, R. H., *Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water*. Journals - Institution of Chemical Engineers, v. 72 part A, p. 176 - 188, 1994.

HADDOU, B.; CANSELIER, J. P.; GOURDON, C., *Cloud point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream*. Separation and Purification Technology, v. 50, p. 114 – 121, 2006.

INOUE, T.; OHMURA, H.; MURATA, D., *Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic*. Colloid and Interface Science, v.1, p. 374 - 382, 2003.

KAMINARI, N. M. S., *Estudo de parâmetros de um projeto de reator de leito particulado para recuperação de chumbo de efluentes industriais*. Curitiba, 2002. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

LIANG, P.; HONGBO, S.; ZHIMEI, S., *Cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of manganese(II) and iron(III) in water sample*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 304, p. 486 - 490, 2006.

LINS DE BARROS NETO, E., *Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: sytemes phenol/tensio-actifs polyethoxyles*. These le titre de docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse (1999).

LOPES, K. S., *Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da*

soja, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharias, Universidade do Paraná (2008).

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTROM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R., *Experimental design*, 1998.

MANDAL, A.; KAR, S., *A thermodynamic assessment of micellization for a mixture of sodium dodecyl benzene sulfonate and Tween 80 surfactants for ultralow interfacial tension*. Fluid Phase Equilibria, v. 408, p. 212 – 222, 2016.

MANIASSO, N.; *Ambientes micelares em química analítica*. Química Nova, v. 24, p. 87 - 93, 2001.

MANKO, D.; ZDZIENNICKA, A.; BRONISŁAW, J., *Thermodynamic properties of rhamnolipid micellization and adsorption*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 119, p. 22 - 29, 2014.

MANZOORI, J. L.; AHAD, B. T., *The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal, v. 72, p.1 - 7, 2002.

MARTINS, L.; CARDOSO, D., *Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno*. Química Nova, v. 28, p. 264 - 273, 2005.

MATERNA, K.; COTE, G.; SZYMANOWSKI, J., *Cloud point of aqueous solutions containing oxyethylated methyl dodecanoates: effects of surfactant hydrophilicity, nature of added electrolyte and water activity*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 269. p. 466 - 471, 2004.

MEDIR, M.; ARRIOLA, A.; MACKAY, D.; GIRALT, F., *Phenol recovery from water effluents with mixed solvents*, Journal of Chemical & Engineering Data, v. 30, p. 157, 1985.

MONTGOMERY, D. C., *Diseño y análisis de experimentos*. Trad. Jaime Delgado Saldivar. México: Iberoamérica, 1991.

MURILO, N.; TEITI, Y.; CINTIA, S.; LUCAS, C.; MAURI, P., *Estudo da remoção de fenol de soluções aquosas por extração líquido-líquido em processo batelada*. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2000).

MYERS, D., *Surfactant science and technology*. Hoboken, N. J.: J. Wiley, 2006.

NUNES, S. K. S., *Remoção conjugada de metais e óleo de água produzida*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.

PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D. L.; KARAYANNIS, M. I., *Micelle-mediated separation and cloud-point extraction*. Trends in Analytical Chemistry, v. 24, p. 426 - 436, 2005.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C., *Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química*. Química Nova, v. 32, p. 518 - 521, 2009.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L., *Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL. Artigo Técnico. Campinas, 2007.

SULTHANA, S. B.; BHAT, S.G.T.; RAKSHIT, A. K., *Thermodynamics of micellization of a non-ionic surfactant Myrj 45: effect of additives*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.111, p. 57 - 65, 1996.

TAECHANGAMA, P.; SCAMEHORNB, J. F.; OSUWANA, S.; RIRKSOMBOONA, T., *Effect of nonionic surfactant molecular structure on cloud point extraction of phenol from wastewater*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 347, p. 200 - 209, 2009.

TAMURA, T.; Handbook of Cosmetic Science and Technology. 2ed. Nova Iorque: 2009. cap. 27, p. 333 – 343;

VAN, O. N. M.; DAANE, G. J.; HAANDRIKMAN, G., *The effect of chemical structure upon the thermodynamics of micellization of model alkylarenesulfonates: III. Determination of the critical micelle concentration and the enthalpy of demicellization by means of microcalorimetry and a comparison with the phase separation model*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 141, p. 199 - 217, 1991

WATANABE, H.; TANAKA, H., *A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid–liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*. Talanta, v. 25, p. 585 - 589, 1978.

WHO; *World Health Organization* 1994. Programme for control of diarrhoeal diseases - 1992- 1993. Geneva.

WU, Y.; TAYLOR, K. E.; BISWAS, N.; BEWTRA, J. K., *Comparison of additives in the removal of phenolic compounds by peroxidase-catalyzed polymerization*. Water Res. v. 31, p. 2699 - 2704, 1997.

ZHILONG, W.; FENGSHENG, Z., DAOTANG, L., *Determination of solubilization of phenol at coacervate phase of cloud point extraction*; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 216, p. 207 - 214, 2003.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DO PONTO DE NUVEM DOS TENSOATIVOS

3. Estudo do ponto de nuvem dos tensoativos

Neste capítulo é apresentada uma introdução sucinta sobre o ponto de nuvem dos tensoativos; os materiais e metodologias empregados na obtenção e caracterização dos pontos de nuvem dos tensoativos R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120 visando futuras aplicações na extração de fenol pela técnica de extração por ponto de nuvem; os resultados dos ensaios de caracterização, com análise e discussão.

3.1 - Introdução

Os tensoativos não iônicos são caracterizados pelo ponto de nuvem ou turbidez (HOLMBERG *et al.*, 2004; DALVIN, 2011) que ocorre quando, em solução, ao ser aquecida tem sua solubilidade diminuída promovendo a separação em duas fases isotrópicas, uma com alta concentração de tensoativo (coacervato) e outra apresentando baixa concentração do mesmo (fase diluída) (MAHAJAN *et al.*, 2008 e PATEL *et al.*, 2010). A formação da fase coacervato termina por apresentar característica extratante e tem sido bastante utilizada em substituição aos solventes orgânicos, geralmente tóxicos, em métodos até mais eficientes de extração na separação, pré-concentração ou purificação de diversos compostos orgânicos ou íons metálicos (GU & GALERA-GOMEZ, 1999).

O fenômeno do ponto de nuvem dos tensoativos não iônicos vem sendo discutido na literatura como fator determinante no estudo da técnica de extração por ponto de nuvem. (SCHRAMM, 2000; WANG *et al.*, 2008; SAYEM ALAM *et al.*, 2014).

O primeiro passo na concepção de separações de fases utilizando tensoativos não iônicos é a determinação da temperatura do ponto de nuvem (PN). O PN de um tensoativo depende da sua estrutura e concentração, e pode ser modificada, monitorada ou controlada pela presença de aditivos, que pode ser aumentada (efeito *salting-in*) ou diminuída (efeito *salting-out*) (MUKHERJEE *et al.*, 2011). Esses aditivos podem modificar a interação solvente-tensoativo e, em consequência, mudar a concentração micelar crítica (c.m.c.), o tamanho das micelas e o comportamento das soluções de tensoativo, além de poderem afetar a eficiência de extração e o fator de pré-concentração do processo de extração por ponto de nuvem (CARABIAS-MARTÍNEZ *et al.*, 2000; BAI *et al.*, 2001; AKBAS & BATIGOC, 2009).

O presente estudo analisa a temperatura do ponto de nuvem (PN) dos tensoativos

nonilfenol etoxilados, com etoxilações 8; 9,5; 10; 11 e 12. A influência da concentração de sais de sódio, concentração de tensoativo e o grau de etoxilação dos tensoativos foram verificadas através do planejamento experimental e utilizadas como variáveis independentes para a obtenção do modelo matemático, sendo a resposta do modelo o ponto de nuvem dos tensoativos. Os experimentos foram realizados em três níveis.

3.2 - Materiais e métodos

3.2.1 - Materiais

As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada e os reagentes utilizados foram de grau analítico. Todos os tensoativos nonilfenol etoxilados analisados nesse trabalho não sofreram nenhum tipo de purificação e suas propriedades encontram-se dispostas na Tabela 3.1, onde o BHL representa o balanço hidrofílico/lipofílico.

Tabela 3.1- Propriedades dos tensoativos.

TENSOATIVO	DESCRIÇÃO QUÍMICA	GRAUS DE ETOXILAÇÃO (EO)	BHL	Peso Molecular (g/mol)
R-80	Nonilfenol 8 EO	8	12,3	572
R-95	Nonilfenol 9,5 EO	9,5	13,0	617
R-100	Nonilfenol 10 EO	10	13,3	656
R-110	Nonilfenol 11 EO	11	13,7	701
R-120	Nonilfenol 12 EO	12	14,1	733

Fonte: Oxiteno (Fabricante).

3.2.2 - Métodos

3.2.2.1 - Ponto de Nuvem (PN)

O ponto de nuvem foi obtido através de soluções dos tensoativos com e sem adição dos sais e postos em provetas de 100 mL, que foram colocadas no banho termostático, Water Separability Tester (Koehler Instrument Company, Inc, USA), com controle de agitação constante e mantidas a 300 rpm. A temperatura do banho foi aumentada gradativamente (1°C/min), até que a solução ficasse turva. Após a turvação, a temperatura da solução foi verificada por um termômetro de aste, $\pm 0,1^\circ\text{C}$, e o valor foi considerado como temperatura do ponto de nuvem (PN) do tensoativo, na concentração da solução em análise, o experimento foi realizado em duplicata e a média dos pontos considerada como valor quantitativo do ensaio.

3.2.2.2 - Planejamento experimental

O planejamento experimental foi realizado com o auxílio de modelos de regressão, utilizando a ferramenta computacional STATISTICA 7.0. Os valores de concentração de tensoativo variaram de 0,5 a 10%, concentração do sal de 0,01 a 0,39% (modelo de efluente descrito em SILVA *et al.*, 2013) e o grau de etoxilação variou de 8 a 12. A Tabela 3.2 mostra as variáveis codificadas, necessárias para a matriz de planejamento experimental.

Tabela 3.2 - Codificação das variáveis.

VARIÁVEIS INDEPENDENTES	SÍMBOLO	NÍVEL CODIFICADO		
		-1	0	1
Graus de Etoxilação	EO	8	10	12
Concentração de tensoativo (%)	X_t	0,50	5,25	10,00
Concentração de Sal (%)	X_s	0,01	0,20	0,39

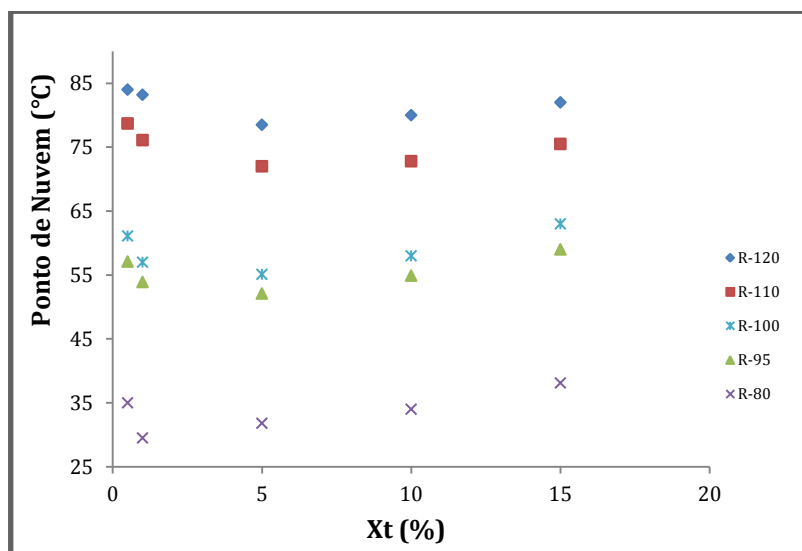
Fonte: Autor.

3.3 - Resultados e Discussões

3.3.1 - Ponto de nuvem (PN)

Inicialmente foi analisado o PN em sistemas binários H_2O + tensoativo. As curvas com os PNs dos tensoativos analisados encontram-se dispostos na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Curvas de temperatura de nuvem dos tensoativos: R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120.



Fonte: Autor.

A Figura 3.1 mostra a influência da concentração de tensoativo no PN dos mesmos. Observa-se que o PN diminui com o aumento da concentração em tensoativo até

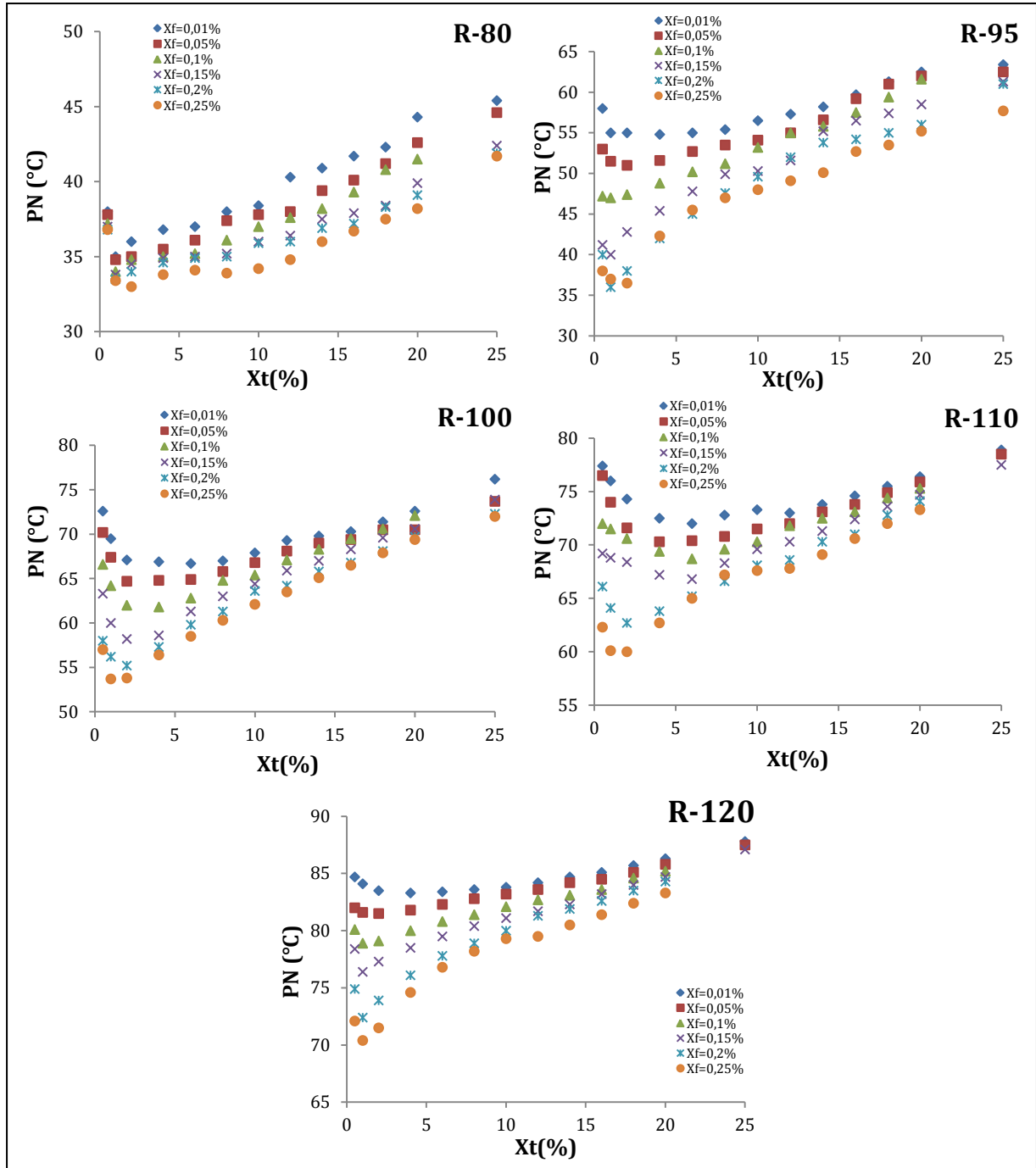
aproximadamente 5%, ponto de mínimo, onde a partir deste ponto aumenta. Tal comportamento foi observado em todos os tensoativos analisados. Observa-se também que o aumento da etoxilação eleva toda a curva do PN, mostrando que o tamanho hidrofílico da molécula de cada tensoativo influencia no PN. Quanto mais hidrofílico for o tensoativo, maior a temperatura que precisará ser atingida para se chegar ao PN.

3.3.2 - Efeito do fenol

A Figura 3.2 analisa o efeito da concentração de fenol (X_f) no PN dos tensoativos. O efeito causado pelo fenol mostra que o PN diminui na presença dessa estrutura, este efeito é mais pronunciado em baixas concentrações de tensoativo. Há, portanto, uma interação significativa de fenol e de tensoativo.

Quando a relação fenol/tensoativo aumenta, observa-se uma diminuição no PN para todos os tensoativos analisados. Tal fato sugere que o fenol interage principalmente com a cabeça do tensoativo, dando-lhe um caráter menos hidrofílico (DUARTE & CANSELIER, 2005).

Figura 3.2 - Efeito do fenol no PN dos tensoativos: R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120.

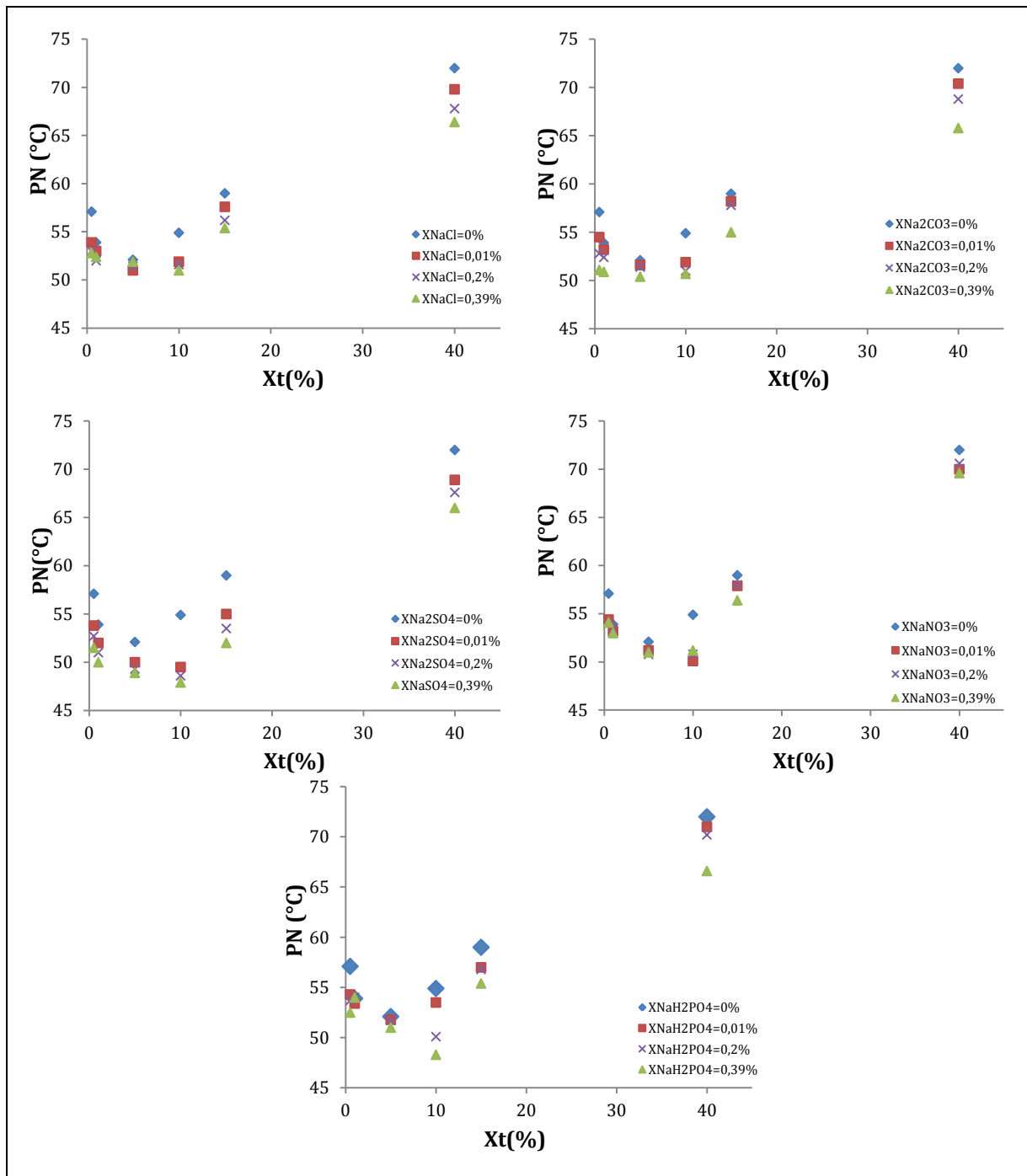


Fonte: Autor.

3.3.3 - Efeito do sal

Para verificar o efeito causado pela concentração de ânions no PN dos tensoativos, escolheu-se o tensoativo R-95 e se verificou o PN em diferentes concentrações de ânions. Tal tensoativo foi selecionado devido à quantidade disponível no laboratório. Os resultados podem ser observados na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Efeito da concentração de ânions no PN do tensoativo R-95.



Fonte: Autor.

A adição de íons provoca um efeito de diminuição da temperatura de ponto de nuvem e a intensidade depende do tipo do ânion do sal que é adicionado, porém o comportamento do PN de todos os tensoativos não iônicos estudados diminui com o aumento da concentração de eletrólitos no meio.

Segundo WANG & DAI (2010) e BATIGOC *et al.* (2011), íons com baixa capacidade de hidratação são denominados caotrópicos e podem resultar no aumento do PN devido à

formação de uma estrutura mais coesa das moléculas de água, acarretando em uma melhor solvatação dos monômeros. Contrariamente, quando um íon tem a capacidade de hidratação ele é caracterizado por ter caráter cosmotrópico. Esses íons promovem a redução de ligações de hidrogênio envolvendo a rede de moléculas da água, com consequente hidratação dos grupos oxietileno, reduzindo a solubilidade dos monômeros do tensoativo, e a consequente separação de fases. Neste caso, os ânions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} e NO_3^- podem ser chamados de cosmótopos e são responsáveis pelo efeito de *salting-out*. Os ânions que conseguiram os menores valores para o PN dos tensoativos estudados foram CO_3^{2-} e PO_4^{3-} .

3.3.4 - Planejamento experimental

Nesta seção, os resultados de ponto de nuvem (PN) são apresentados em itens, separadamente para cada etapa estudada.

A Tabela 3.3 contém a composição de cada solução, bem como os resultados experimentais obtidos para os tensoativos estudados, relacionados com o planejamento fatorial.

Tabela 3.3 - Matriz do Planejamento Experimental com os resultados experimentais e os resultados preditos pelo modelo.

X_{sal}	X_t	EO	Valores Experimentais (°C)					Valores Calculados (°C)				
			PN Cl^-	PN CO_3^{2-}	PN SO_4^{2-}	PN NO_3^{-1}	PN PO_4^{-3}	PN* Cl^-	PN* CO_3^{2-}	PN* SO_4^{2-}	PN* NO_3^{-1}	PN* PO_4^{-3}
-1	-1	-1	33,0	33,5	32,4	34,5	31,8	34,9	34,0	32,3	33,9	31,7
-1	1	-1	34,0	34,3	33,6	34,8	32,9	35,7	35,0	33,5	34,5	33,1
1	-1	-1	32,0	31,2	31,0	33,2	31,0	33,7	31,9	30,9	32,9	31,2
1	1	-1	33,2	32,8	32,8	33,9	32,2	35,1	33,4	32,7	33,4	32,1
-1	-1	1	67,8	63,1	65,5	72,7	63,8	69,5	63,8	65,4	72,4	64,0
-1	1	1	80,9	80,1	79,5	82,9	73,2	82,9	80,7	79,4	82,4	73,1
1	-1	1	65,2	61,8	63,6	71,3	62,2	67,2	62,4	63,5	70,8	62,1
1	1	1	79,5	78,9	78,3	80,8	70,5	81,2	79,6	78,2	80,5	70,7
0	0	0	58,9	54,4	51,4	54,2	50,3	55,1	52,6	52,0	55,1	49,7
0	0	0	58,3	54,1	51,9	53,9	50,1	55,1	52,6	52,0	55,1	49,7
0	0	0	59,2	54,0	52,3	54,3	49,8	55,1	52,6	52,0	55,1	49,7
0	0	0	58,7	53,9	51,8	54,8	49,2	55,1	52,6	52,0	55,1	49,7

Fonte: Autor.

3.3.4.1 - Modelos de regressão

O modelo polinomial que descreve uma relação entre as variáveis concentração de sal (X_{sal}), concentração de tensoativo (X_t) e grau de etoxilação do tensoativo (EO) com a resposta (ponto de nuvem - PN) foi estabelecida nas Equações 11 a 15, a partir da matriz de planejamento experimental e subdivididas de acordo com o ânion utilizado. Os ensaios experimentais foram realizados aleatoriamente para não haver erros estatísticos associados.

$$PN_{NaCl} = 55,06 - 0,72X_{sal} + 3,70X_t + 20,15EO + 0,18X_{sal}X_t - 0,28X_{sal}EO + 3,15X_tEO \quad (11)$$

$$PN_{Na_2CO_3} = 52,61 - 0,79X_{sal} + 4,56X_t + 19,01EO + 0,11X_{sal}X_t + 0,16X_{sal}EO + 3,96X_tEO \quad (12)$$

$$PN_{Na_2SO_4} = 52,01 - 0,66X_{sal} + 3,97X_t + 19,64EO + 0,16X_{sal}X_t - 0,11X_{sal}EO + 3,21X_tEO \quad (13)$$

$$PN_{NaNO_3} = 55,11 - 0,71X_{sal} + 2,59X_t + 21,41EO - 0,04X_{sal}X_t - 0,16X_{sal}EO + 3,21X_tEO \quad (14)$$

$$PN_{NaH_2PO_4} = 40,75 - 0,72X_{sal} + 2,75X_t + 17,72EO - 0,12X_{sal}X_t - 0,35X_{sal}EO + 1,92X_tEO \quad (15)$$

3.3.4.2 - Análise estatística dos modelos obtidos

Para a análise estatística do ajuste dos modelos desenvolvidos, foi aplicada a análise de variância (ANOVA). A Tabela 3.4 apresenta o ajuste dos modelos matemáticos gerados.

O Teste F foi aplicado para verificar a significância da regressão, visto que um F calculado (F_{cal}) maior que o F tabelado (F_{tab}) indica uma boa regressão e, conseqüentemente, um modelo matemático que representa satisfatoriamente seu experimento (BARROS NETO & SCARMINIO & BRUNS, 2010).

Desta maneira, com os dados obtidos pela tabela ANOVA, verificou-se que todos os modelos matemáticos gerados são estatisticamente significativos, visto que a relação entre $F_{cal}/F_{tab} > 1$ a um nível de confiança de 95% para todos os casos analisados. Além disso, segundo BARROS NETO & SCARMINIO & BRUNS (2010), o valor de $F_{cal}/F_{tab} > 5$ implica em modelos úteis para realizar previsões dentro da faixa estudada (modelos preditivos), logo todos os modelos encontrados possuem tal característica.

Tabela 3.4 - Análise da Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	*GL	Média Quadrática	F _{cal}	F _{cal} /F _{tab}	Ajuste do Modelo
<i>Ponto de Nuvem (PN_{NaCl}) - R² = 0,9763</i>						
Regressão	3442,13	6	573,69	34,38	6,95	Modelo Significativo
Resíduos	83,44	5	16,69			
Falta de Ajuste	83,01	2	41,50			Modelo Preditivo
Erro Puro	0,43	3	0,14			
Total	3525,57	11				
<i>Ponto de Nuvem (PN_{Na₂CO₃}) - R² = 0,9965</i>						
Regressão	3189,22	6	531,54	241,34	48,76	Modelo Significativo
Resíduos	11,01	5	2,20			
Falta de Ajuste	10,07	2	5,04			Modelo Preditivo
Erro Puro	0,94	3	0,31			
Total	3200,23	11				
<i>Ponto de Nuvem (PN_{Na₂SO₄}) - R² = 0,9998</i>						
Regressão	3297,05	6	549,51	4888,86	987,65	Modelo Significativo
Resíduos	0,56	5	0,11			
Falta de Ajuste	0,15	2	0,08			Modelo Preditivo
Erro Puro	0,41	3	0,14			
Total	3297,61	11				
<i>Ponto de Nuvem (PN_{NaNO₃}) - R² = 0,9988</i>						
Regressão	3769,52	6	628,25	699,30	141,27	Modelo Significativo
Resíduos	4,49	5	0,90			
Falta de Ajuste	4,07	2	2,04			Modelo Preditivo
Erro Puro	0,42	3	0,14			
Total	3774,01	11				
<i>Ponto de Nuvem (PN_{NaH₂PO₄}) - R² = 0,9988</i>						
Regressão	2598,36	6	433,06	2328,28	470,36	Modelo Significativo
Resíduos	0,93	5	0,19			
Falta de Ajuste	0,24	2	0,12			Modelo Preditivo
Erro Puro	0,69	3	0,23			
Total	2599,29	11				

*GL – Graus de Liberdade

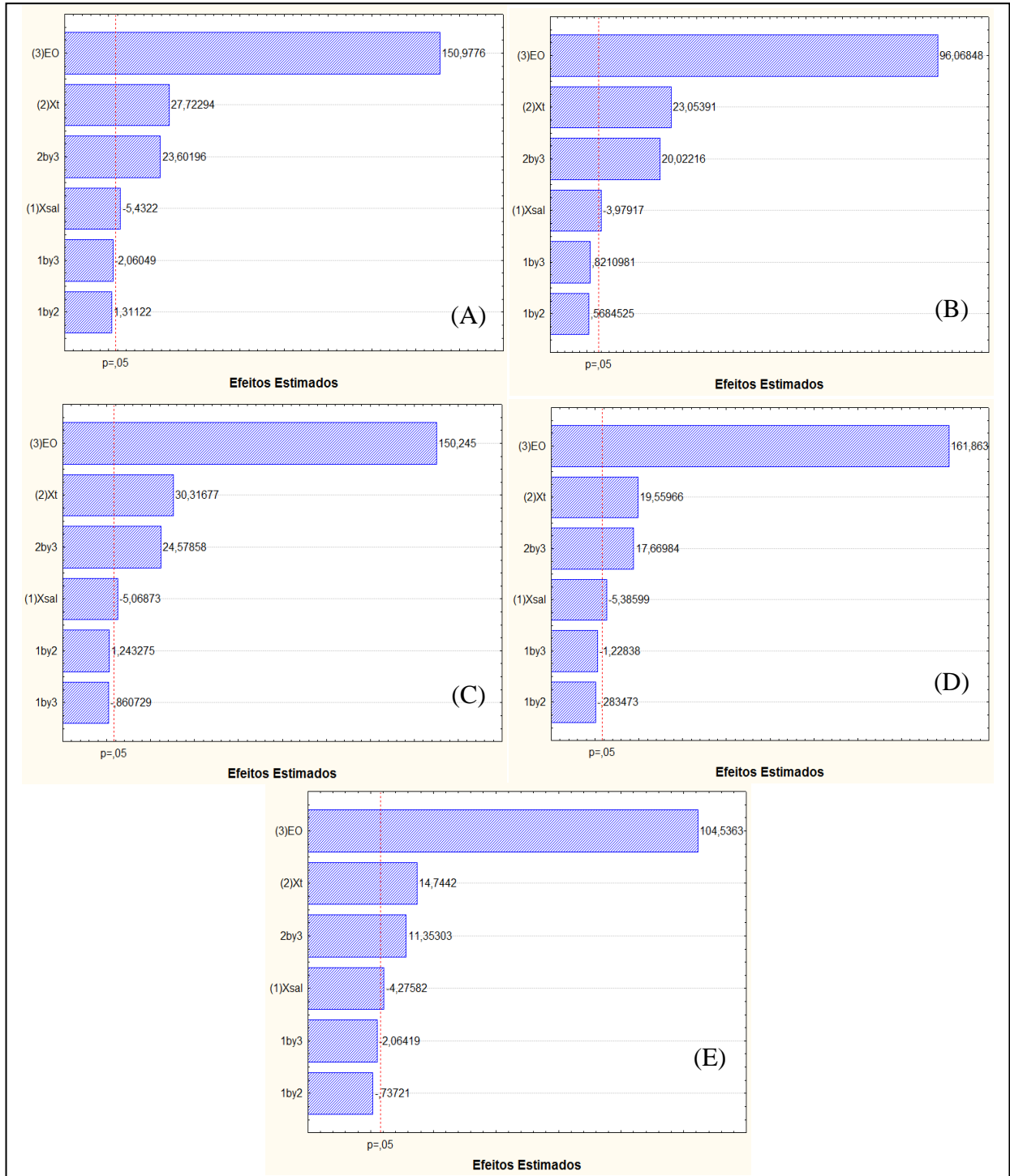
F_{6,5} = 4,95

Fonte: Autor.

3.3.4.3 - Efeito das variáveis sobre o PN dos tensoativos;

A partir da resposta unificada, calcularam-se os efeitos de cada variável para o sistema, tais efeitos são apresentados no Diagrama de Pareto (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Diagrama de Pareto - (A): NaCl, (B): Na₂CO₃, (C): Na₂SO₄, (D): NaNO₃, (E): NaH₂PO₄.



Fonte: Autor.

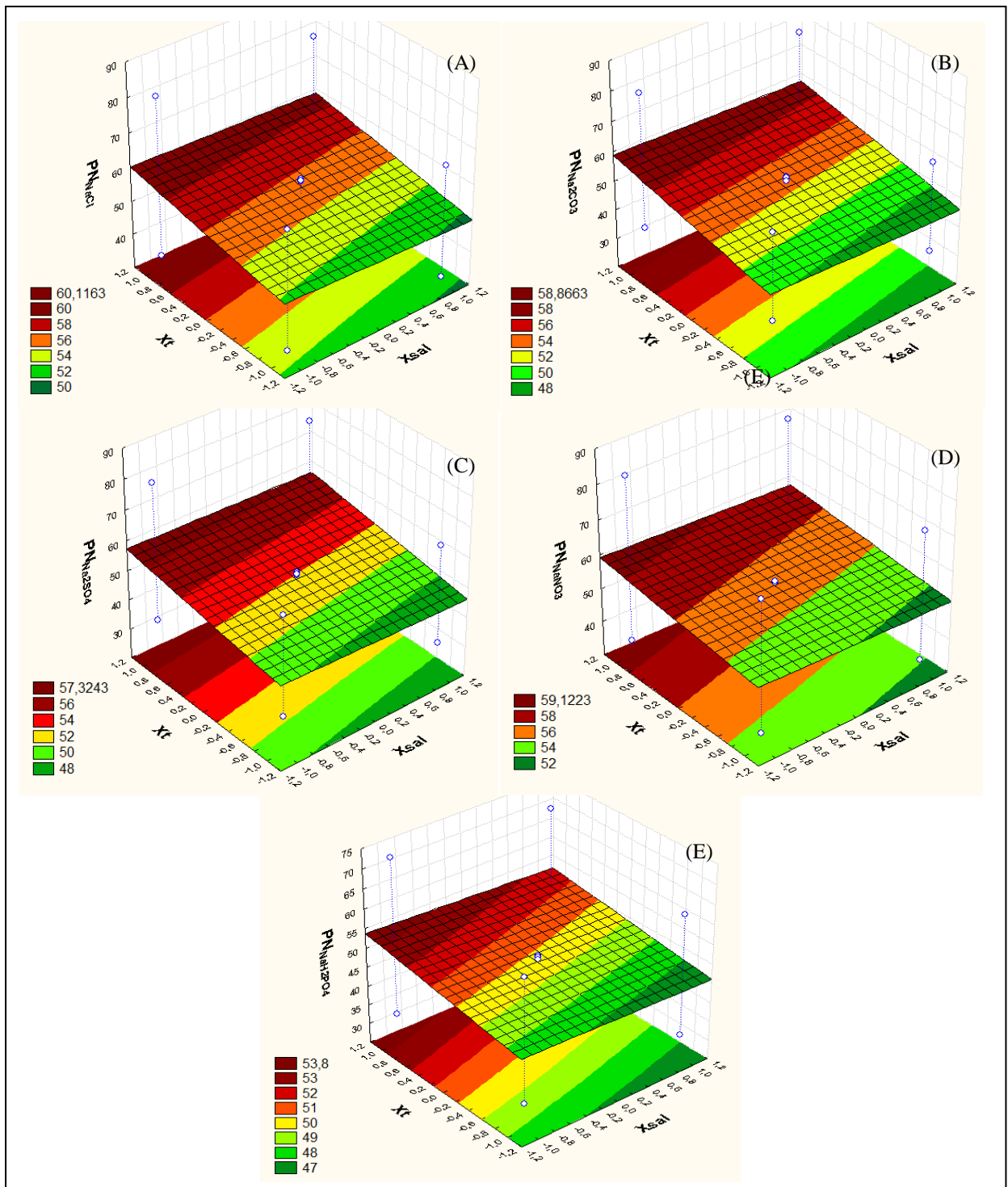
O diagrama de Pareto expressa as variáveis consideradas significativas a 95% de nível de confiança. É possível evidenciar a importância das três variáveis analisadas no ponto de nuvem dos tensoativos. A concentração de sal (X_{sal}) influencia de forma inversamente proporcional ao PN, um aumento da concentração de sal no meio proporcionará uma redução do PN dos tensoativos. Em relação à concentração de tensoativo (X_t) e grau de etoxilação da molécula do tensoativo (EO), ambos possuem efeito positivo, indicando que um aumento dessas variáveis implicará no aumento do PN dos tensoativos. Tais comportamentos foram evidenciados para todos os sais estudados.

3.3.4.4 - Otimização dos modelos pela técnica de superfícies de resposta

O uso do método de análise por superfície de resposta (MSR) permite estimar os níveis mais representativos para os resultados esperados (BOX *et al.*, 1978). Têm-se como valores ideais para as variáveis independentes em estudo os que possam ser produzidos com um menor PN, considerando o menor consumo energético possível.

A análise estatística dos resultados para os ensaios de PN, em função da concentração de sal no meio, concentração de tensoativo utilizado e grau de etoxilação da cadeia do tensoativo, permitiram o desenvolvimento de gráficos de superfícies de respostas. As Figuras 3.5 a 3.7 foram geradas utilizando o Software STATISTICA 7.0 e ilustram as superfícies de respostas para todos os sais analisados. As Figuras 3.5 – 3.7 foram geradas considerando a terceira variável independente constante no ponto codificado médio, ponto 0 (os valores reais destas variáveis podem ser encontrados na Tabela 3.2).

Figura 3.5 - Superfícies de Respostas para a variável Grau de Etoxilação constante (EO = 10) - (A): NaCl, (B): Na₂CO₃, (C): Na₂SO₄, (D): NaNO₃, (E): NaH₂PO₄.



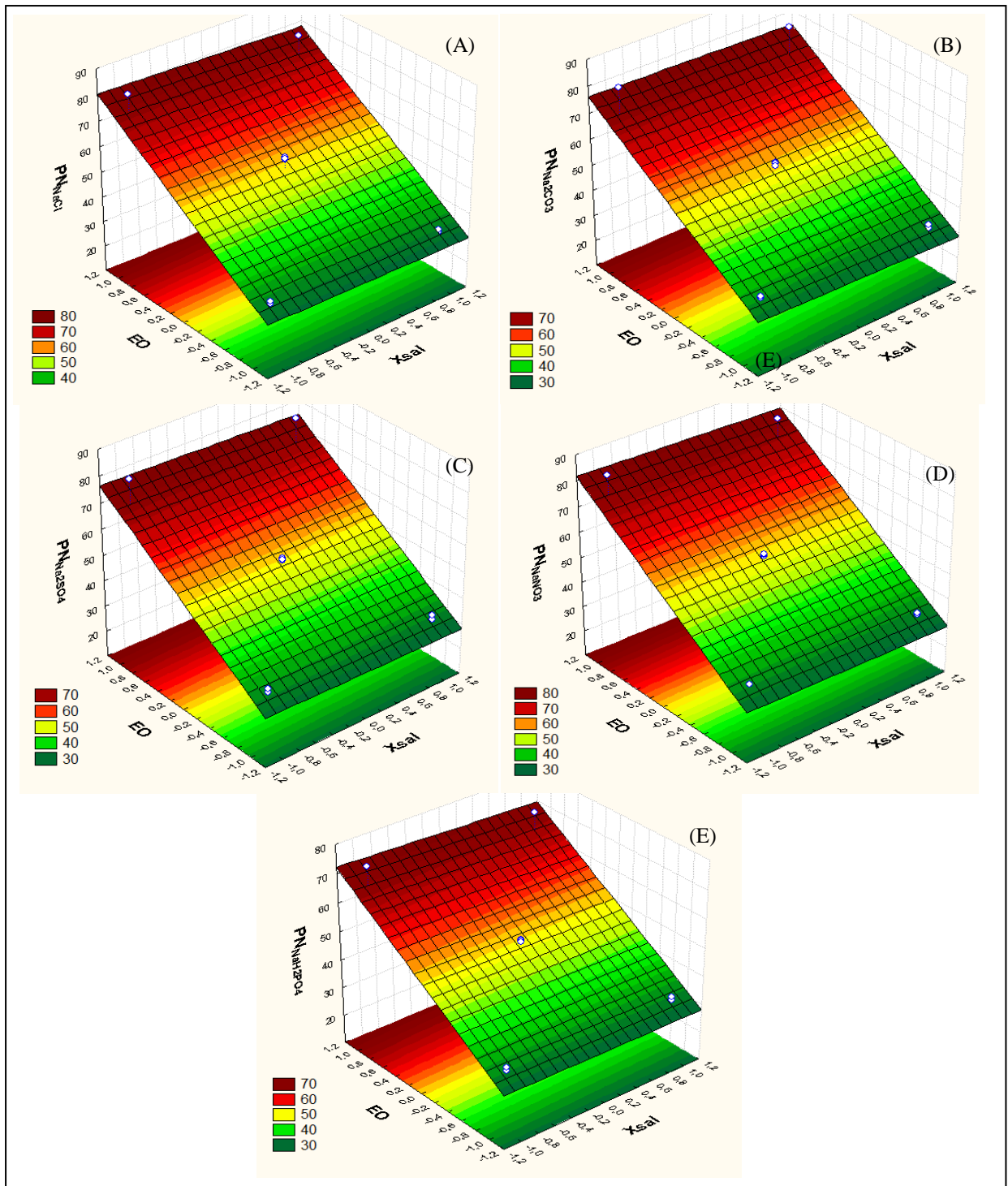
Fonte: Autor.

Considerando-se o grau de etoxilação da cadeia do tensoativo constante (EO), observa-se o comportamento similar para todos os sais analisados. As regiões com os menores valores de PN acontece em concentrações de sais (X_{sal}) superiores ao ponto 0 ($X_{sal} \geq 0,2\%$) e concentração de tensoativo (X_t) inferior ao ponto -1 ($X_t \leq 0,5\%$). Outro efeito que merece ser

destacado é que os ânions com maior influência na diminuição do PN são o CO_3^{-2} e o PO_4^{-3} . Nesses casos, a $X_{\text{sal}} \geq 0,1\%$ já é suficiente para provocar os menores valores de PN dos tensoativos.

As superfícies de respostas geradas na otimização ilustram as melhores condições experimentais e o comportamento dos parâmetros sobre o sistema. Desta forma, considerando-se a variável concentração de tensoativo (X_t) constante no ponto médio ($X_t = 5,25\%$), obtiveram-se as superfícies de respostas apresentadas na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Superfície de Respostas para a variável Concentração de tensoativo constante ($X_t = 5,25\%$) - (A): NaCl, (B): Na_2CO_3 , (C): Na_2SO_4 , (D): NaNO_3 , (E): NaH_2PO_4 .



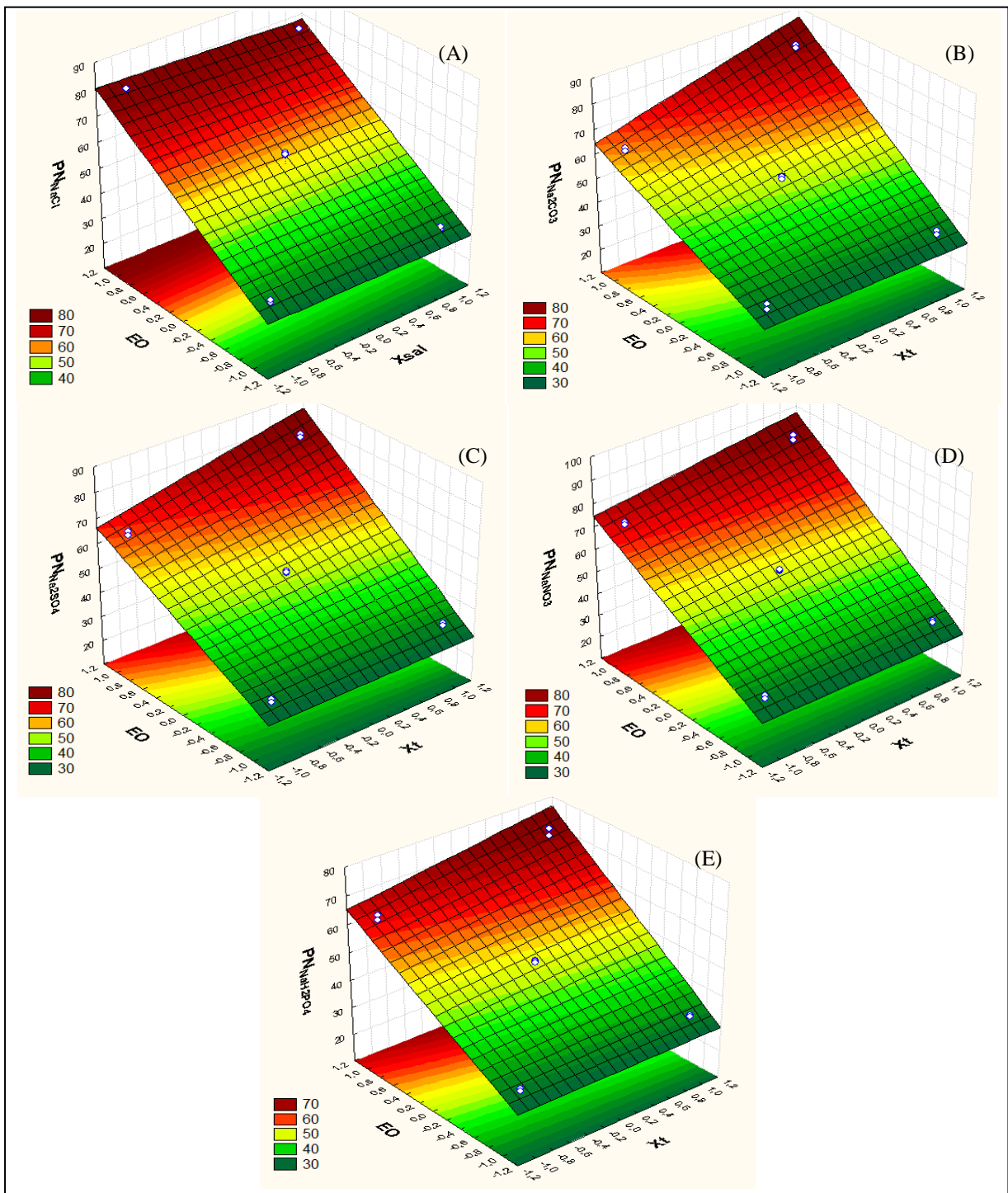
Fonte: Autor.

Em relação à otimização das variáveis EO e X_{sal} , considerando X_t constante, verifica-se que a variável com maior influência sobre o PN dos tensoativos é o EO. O grau de etoxilação da molécula de tensoativo contribui de forma diretamente proporcional para o ponto de nuvem do tensoativo, quanto maior o EO, maior será o PN. A região com menores

PNs é encontrada em $EO \leq -1$ ($EO \leq 8$). O efeito da variável X_{sal} não é pronunciado neste caso e pode ser explicado pelo Diagrama de Pareto (Figura 3.4), onde o efeito quantitativo causado pelo EO, dentro do planejamento experimental, é cerca de 25 vezes superior ao efeito causado pelo X_{sal} , em todos os sais analisados.

Por fim, foram analisadas as superfícies de respostas mantendo constante a concentração de sal no ponto médio ($X_{\text{sal}} = 0,2\%$). A Figura 3.7 retrata o comportamento da concentração de tensoativo e grau de etoxilação da molécula no ponto de nuvem dos tensoativos estudados.

Figura 3.7 - Superfície de Respostas para a variável Concentração de sal constante ($X_{\text{sal}} = 0,2\%$) - (A): NaCl, (B): Na_2CO_3 , (C): Na_2SO_4 , (D): NaNO_3 , (E): NaH_2PO_4 .



Fonte: Autor.

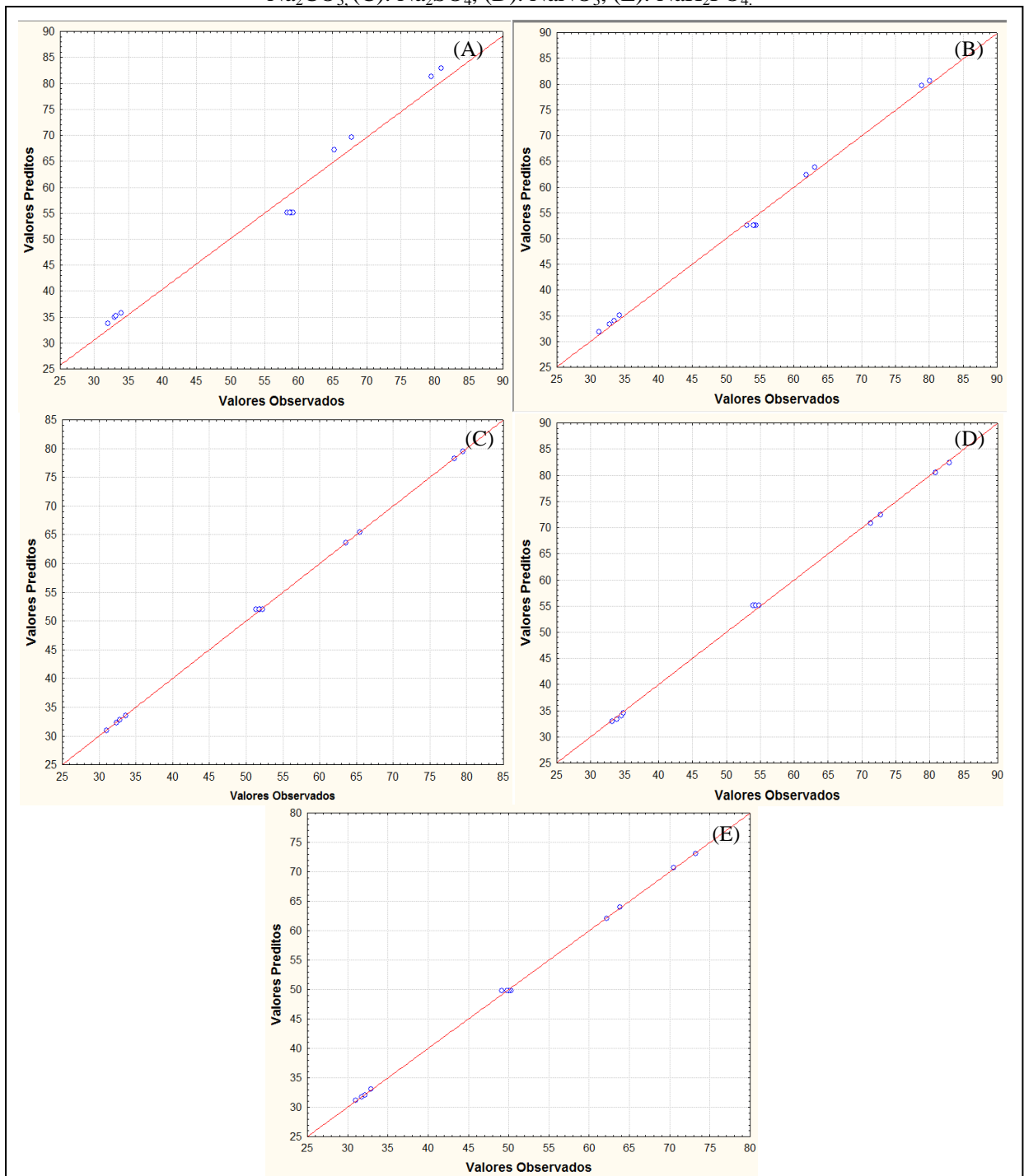
Analisando as Figuras 3.7, nota-se que os valores de PN tendem a aumentar com o grau de etoxilação da molécula do tensoativo e com a concentração de tensoativo no meio. Entretanto, verifica-se que, para todos os ânions analisados, a EO resulta em maior influência sobre o PN. De acordo com o Diagrama de Pareto, este efeito é aproximadamente 5 vezes

superior ao efeito causado pela X_t . Desta maneira, para se otimizar o PN, visando a economia energética, aconselha-se o uso de tensoativos cuja molécula não ultrapasse 10 graus de etoxilações ($EO \leq 10$).

3.3.4.5 - Validação do modelo proposto

Segundo BREITKREITZ & SOUZA & POPPI (2014), uma etapa muito importante é a validação dos modelos construídos, ou seja, sua adequação às respostas obtidas experimentalmente, a qual ditará sua capacidade de previsão. Este diagnóstico pode ser realizado de diversas maneiras, sendo uma delas o estudo do gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelo modelo. Esta análise deve conter os pontos próximos a uma reta com inclinação de 45° e intercepto próximo a zero. A linha em vermelho e os pontos correspondem ao modelo proposto e aos valores experimentais, respectivamente. Quanto mais próximos os pontos estiverem da reta com inclinação de 45° (linha em vermelho), melhor estará o ajuste do modelo. A Figura 3.8 ilustra o gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelos modelos.

Figura 3.8 - Gráfico de valores experimentais vs valores previstos pelo modelo - (A): NaCl, (B): Na₂CO₃, (C): Na₂SO₄, (D): NaNO₃, (E): NaH₂PO₄.



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados na Figura 3.8 mostram que os pontos experimentais estão bem próximos à reta com inclinação de 45°, indicando que os modelos representam satisfatoriamente os dados experimentais, corroborando com os resultados de significância e predição apresentados.

3.4 - Conclusões

No presente capítulo apresentou-se um estudo envolvendo o PN dos tensoativos não iônicos R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120. A análise proposta apresentou como objetivos principais o estudo, modelagem e otimização da influência da concentração de fenol, concentração de sal com diferentes ânions, concentração de tensoativo e graus de etoxilação da molécula do tensoativo no PN dos mesmos.

Em relação à influência do grau de etoxilação no PN dos tensoativos, verificou-se que quanto maior o tamanho hidrofílico da molécula, maior será a temperatura necessária para se alcançar o PN. O efeito causado pela presença de fenol no PN dos tensoativos é explicado pela interação com a cabeça do tensoativo, ocasionando um caráter menos hidrofílico e como consequência ocorre a diminuição do PN.

Os ânions Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , e PO_4^{3-} são considerados cosmótopos, pois promovem a redução de ligações de hidrogênio envolvendo a rede de moléculas da água, com consequente hidratação dos grupos oxietileno, reduzindo a solubilidade dos monômeros do tensoativos e favorecendo o processo de *salting-out* de ponto de nuvem, corroborando com os dados encontrados em MUKHERJEE *et al.* (2011).

A técnica de planejamento experimental mostrou-se eficiente para os objetivos propostos neste trabalho. Inicialmente foram desenvolvidos modelos matemáticos capazes de prever o PN dos tensoativos. Os modelos foram validados pela Análise de Variância e a correlação entre os valores experimentais e os valores calculados pelos modelos possuíram desvios médios inferiores a 5%, totalmente aceitáveis dentro do limite de 95% de confiança.

O Diagrama de Pareto possibilitou estimar os efeitos das variáveis graus de etoxilação (EO), concentração de tensoativo (X_t) e concentração de sal (X_{sal}) sobre o ponto de nuvem dos tensoativos. As três variáveis foram significativas e influenciam no PN. As variáveis EO e X_t possuem efeito positivo, indicando uma proporcionalidade direta com o PN. Já a X_{sal} possui efeito negativo, resultando em relação de proporcionalidade inversa. Em relação à quantificação destas influências, observa-se que, dentro da faixa estudada pelo planejamento experimental, EO é variável que mais influencia no PN, seguido pela X_t e X_{sal} , respectivamente.

A técnica de superfícies de resposta possibilitou a otimização das variáveis visando o custo energético (diminuição do PN), logo as condições para se obter os menores valores de PN é $X_{sal} \geq 0,2\%$, $X_t \leq 0,5\%$ e $EO \leq 10$.

3.5 - Referências Bibliográficas

- AKBAS, H.; BATIGOC, C., *Spectrometric studies on the cloud points of Triton X-405*. Fluid Phase Equilibria, v. 279, p. 115 - 119, 2009.
- BAI, D.; LI, J.; CHEN, S. B.; CHEN, H., *A novel cloud-point extraction process for preconcentrating selected polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution*. Environmental Science Technology, v. 35, p. 3936 - 3940, 2001.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., *Como fazer experimentos*, 4ª ed., Editora Bookman: São Paulo, 2010.
- BATIGOC, C.; AKBAS, H.; BOZ, M., *Thermodynamics of non-ionic surfactant Triton X-100-cationic surfactants mixtures at the cloud point*. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 43, p. 1800 - 1803, 2011.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S., *Statistics for Experiments – an introduction to design, data analysis and model building*, John Wiley & Sons: New York, 1978.
- BREITKREITZ, M. C.; SOUZA, A. M.; POPPI, R. J., *Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro ii com o-fenantrolina*. Química. Nova, v. 37, p. 564 - 573, 2014.
- CARABIAS-MARTÍNEZ, R.; RODRÍGUEZ-GONZALO, E.; MORENOCORDERO, B.; PÉREZ-PAVÓN, J.L.; GARCÍA-PINTO, C.; LAESPADA, E. F.; *Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, v. 902, p. 251 – 265, 2000.
- DALTIN, D., *Tensoativos química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.
- DUARTE L. J. N.; CANSELIER J. P., *Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction*. Química Nova, v. 28, p. 426 - 432, 2005.
- GU, T.; GALERA-GOMEZ P. A., *The effect of different alcohols and other polar organic additives on the cloud point of Triton X-100 in water*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 147, p. 365 – 370, 1999.
- HOLMBERG, K.; JONSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B., *Surfactants and polymers in aqueous solution*, 2º Edição, Wiley, Inglaterra, 2004.
- MAHAJAN, R. K.; VOHRA, K. K.; KAUR, N.; ASWAL, V. K.; *Organic additives and electrolytes as cloud point modifiers in octylphenol ethoxylate solutions*. Journal of Surfactants and Detergents, v. 11, p. 243 – 250, 2008.
- MUKHERJEE, P.; PADHAN, S.K.; DASH, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K., *Clouding behavior in surfactant systems*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 162, p. 59 – 79, 2011.

PATEL, K.; BHARATIYA, B.; KADAM, Y.; BAHADUR, P., *Micellization and clouding behavior of EO-PO block copolymer in aqueous salt solutions*. Journal of Surfactants and Detergents, v. 13, p. 89 – 95, 2010.

SAYEM ALAM, M. D.; NARESHKUMAR, V.; VIJAYAKUMAR, N.; MADHAVAN, K.; ASIT, B. M., *Effect of additives on the cloud point of mixed surfactant (non-ionic Triton X-114 + cationic gemini 16-6-16 solutions)*. Journal of Molecular Liquids. v. 194, p. 206 – 211, 2014.

SCHRAMM, L. L., *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, Cambridge University Press, United Kingdom, 2000.

SILVA, S. S.; CHIAVONE FILHO, O.; BARROS NETO, E. L.; FOLETTO, E. L.; MOTA, A. L. N., *Effect of inorganic salt mixtures on phenol mineralization by photo-fenton-analysis via na experimental design*. Water Air Soil Pollut, v. 225, p. 1784, 2013.

WANG, Z.; DAI, Z., *Extractive microbial fermentation in cloud point system*. Enzyme and Microbial Technology, v. 46, p. 407 - 418, 2010.

WANG, Z.; JIAN-HE, X.; ZHANG, W.; ZHUANG, B.; QI, H., *Cloud point of nonionic surfactant Triton X-45 in aqueous solution*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 61, p. 118 – 122. 2008.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA E TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO

4. Estudo da concentração micelar crítica e termodinâmica de micelização

Entender as características termodinâmicas micelares dos sistemas aquosos dos tensoativos é um fator primordial para dimensionar as características essenciais do processo de extração por ponto de nuvem. Dessa maneira, neste capítulo é reportado o estudo da c.m.c. dos tensoativos, bem como a termodinâmica de micelização dos mesmos.

4.1 - Introdução

Os tensoativos caracterizam-se quimicamente por serem moléculas anfifílicas constituídas por duas regiões distintas: uma região polar (hidrofílica) e uma região apolar (hidrofóbica) (NITSCHKE & PASTORE, 2002).

Em função da presença de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula, os tensoativos tendem a distribuir-se e agregar-se nas interfaces de forma a diminuir a energia de superfície. No caso da interface água-ar, os tensoativos tendem a migrar para a superfície posicionando a parte hidrofóbica para o ar e a parte hidrofílica para a água. Este fato promove a redução da tensão superficial devido à redução da energia de superfície (ZANA, 2002; SCHREIER & MALHEIROS & DE PAULA, 2000). Além disto, também se agregam para formar micelas, com a parte polar voltada para fora da micela e a parte apolar voltada para o interior da micela, reduzindo assim a repulsão da água com a parte hidrofóbica do tensoativo (VALAULIKAR *et al.*, 1991; ZANA, 2002). Estas características são responsáveis pelas propriedades únicas dos tensoativos, e permitem uma vasta gama de aplicações industriais que envolvem detergência, emulsificação e lubrificação (SAYEM ALAM *et al.*, 2014; GRACIA, 2014).

A capacidade de formar estes agregados em solução aquosa ocorre a partir de uma determinada concentração que é designada por concentração micelar crítica (c.m.c.) (HOLMBERG *et al.*, 2003).

A formação de micelas é acompanhada por mudanças distintas em várias propriedades físicas tais como espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos (AKHTER, 1997; BENITO *et al.*, 1997; YSAMBERTT *et al.*, 1998; CHENGSON *et al.*, 1998).

Do ponto de vista analítico, uma das mais importantes propriedades dessas estruturas organizadas é a sua capacidade de solubilizar solutos de diferentes características. Esses solutos podem interagir eletrostaticamente, hidrofobicamente e pela combinação de ambos os efeitos (MRESTANI & NEUBERT & RÜTTINGER, 2000). O conhecimento desta propriedade é crucial tanto para o entendimento científico quanto prático do comportamento dos tensoativos (VAN & DAANE & HAANDRIKMAN, 1991).

Fatores como natureza do tensoativo, temperatura, presença de contra-íons e salinidade são capazes de influenciar os valores da c.m.c. em uma solução, onde se pode dizer que quanto mais favorável for à solubilização do tensoativo no meio, maior será a c.m.c. do tensoativo, enquanto que se o parâmetro ou propriedade estudado forem desfavoráveis à solubilização do tensoativo menor será a c.m.c. (MANIASSO, 2001; PALEOLOGOS *et al.*, 2005; RIZZATTI *et al.*, 2009).

Algumas técnicas foram utilizadas para o estudo da c.m.c. de tensoativos em solução, como espalhamento de luz (ZANA, 1981), espalhamento de raio-x à baixo ângulo (CHEN, 1986; HOLT *et al.*, 2003) e espalhamento de nêutrons (CHEN, 1986), condutimetria (GRACIANI *et al.*, 2005; ZANA, 1981; MORAES & REZENDE, 2004), tensiometria (ANDREW *et al.*, 2003; GRACIANI *et al.*, 2005), calorimetria (GALGANO & EL SEOUD, 2010).

A formação de micelas em meio aquoso pode ser vista como um mecanismo alternativo ao processo de adsorção de moléculas anfifílicas em uma interface, já que para ambos os processos o principal fator é a remoção do contato entre grupos hidrofóbicos do tensoativo e a água, reduzindo, dessa forma, a energia livre do sistema. O efeito hidrofóbico é responsável pelos processos espontâneos de adsorção interfacial e de auto-associação das moléculas de tensoativo, que estão associados à remoção da cauda hidrofóbica do contato com a água (TANFORD, 1980, VAN & DAANE & HAANDRIKMAN, 1991).

A determinação da c.m.c. dos tensoativos é relatado em alguns trabalhos da literatura e demonstram que a técnica de análise da tensão superficial é um método satisfatório para tal análise (ANDREW *et al.*, 2003; GRACIANI *et al.*, 2005; MANDAL & KAR, 2016) e a interpretação termodinâmica de micelização vem sendo considerada essencial para qualificar os fenômenos físicos, bem como qualificar a espontaneidade do processo de micelização (TIWARY *et al.*, 2011; MANDAL & KAR, 2016; NAM-MIN & BYUNG-HWAN, 2016).

Diante deste contexto são apresentados neste trabalho resultados de uma avaliação dos parâmetros temperatura e natureza do tensoativo na c.m.c. e os parâmetros termodinâmicos de micelização dos tensoativos não iônicos polietoxilados.

4.2 - Materiais e Métodos

4.2.1 - Materiais

Os tensoativos utilizados no presente trabalho não sofreram nenhuma purificação e foram obtidos da Oxiteno. As soluções foram preparadas com água destilada e todos os ensaios foram realizados em duplicatas, utilizando a média como o resultado dos ensaios.

4.2.2 - Métodos

4.2.2.1 - Determinação da c.m.c.

A c.m.c. dos tensoativos foi determinada através da mudança brusca da tensão superficial a partir da variação da concentração do tensoativo, o equipamento utilizado foi o tensiômetro K-100 (Krüss) acoplado em um banho termostaticado para controle da temperatura e o método escolhido foi o método do anel Du Nouy. Inicialmente, a tensão superficial foi avaliada a 25 °C, variando a concentração entre 0,001 a 0,04 mM, para que fosse obtida a região da concentração micelar crítica (c.m.c.). No intuito de observar o efeito da temperatura sobre a c.m.c. dos tensoativos, a temperatura foi controlada entre 25 e 55 °C, em intervalos de 10 °C, e os valores de tensão para cada temperatura foram registrados.

4.2.2.2 - Termodinâmica de micelização

A micelização é um fenômeno dinâmico, em que os monômeros continuamente se interconvertem em micelas e vice-versa. Para o cálculo dos parâmetros de micelização foi utilizado o modelo de separação de fases (SHARMA & RAKSHIT, 1988; EVANS & WENNERSTRÖM, 1999). Neste modelo, considera-se que as micelas formam uma nova fase, analogamente à separação de fases que existe entre água e gelo, por exemplo. Para esse modelo, a partir do equilíbrio entre os potenciais químicos do tensoativo micelizado e o monômero, define-se a variação da energia livre de Gibbs de micelização (ΔG_{mic}), como sendo:

$$\Delta G_{mic} = \mu_{mic} - \mu_{livre} = RT \ln(x_{c.m.c.}) \quad (16)$$

Onde μ_{mic} e μ_{livre} são os potenciais químicos de formação da micela e do monômero, respectivamente, em solução, e $x_{c.m.c.}$ é a fração molar do tensoativo na c.m.c., T, a temperatura e R, a constante dos gases.

A entalpia e entropia de micelização são calculadas a partir das relações descritas nas Equações 17 e 18.

$$\Delta G_{mic} = \Delta H_{mic} - T\Delta S_{mic} \quad (17)$$

$$\ln(x_{c.m.c.}) = \frac{\Delta H_{mic}}{RT} - \frac{\Delta S_{mic}}{R} \quad (18)$$

Para o cálculo do ΔH_{mic} , é plotado um gráfico de $\ln(x_{c.m.c.})$ em função do inverso da temperatura ($1/T$) e a inclinação da reta considerada corresponde à razão entre o ΔH_{mic} e a constante dos gases R, enquanto que o coeficiente linear à razão do ΔS_{mic} e também a constante dos gases.

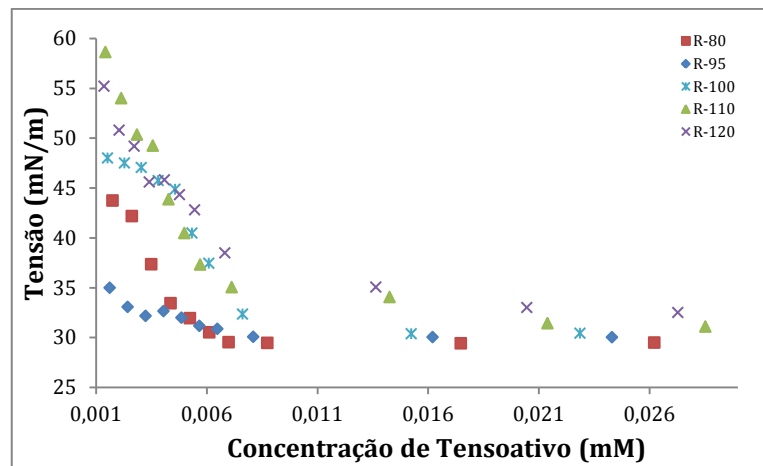
4.3 - Resultados

Os resultados foram discutidos em tópicos, subdivididos em: análise da tensão superficial das soluções, influência da temperatura na tensão superficial, efeito do fenol na tensão superficial, análise da c.m.c. e termodinâmica de micelização.

4.3.1 - Análise da tensão superficial

O estudo do comportamento da tensão superficial das soluções é de suma importância para se detalhar o processo de formação das micelas. A Figura 4.1 ilustra a o comportamento da tensão em função da concentração de tensoativo em solução aquosa.

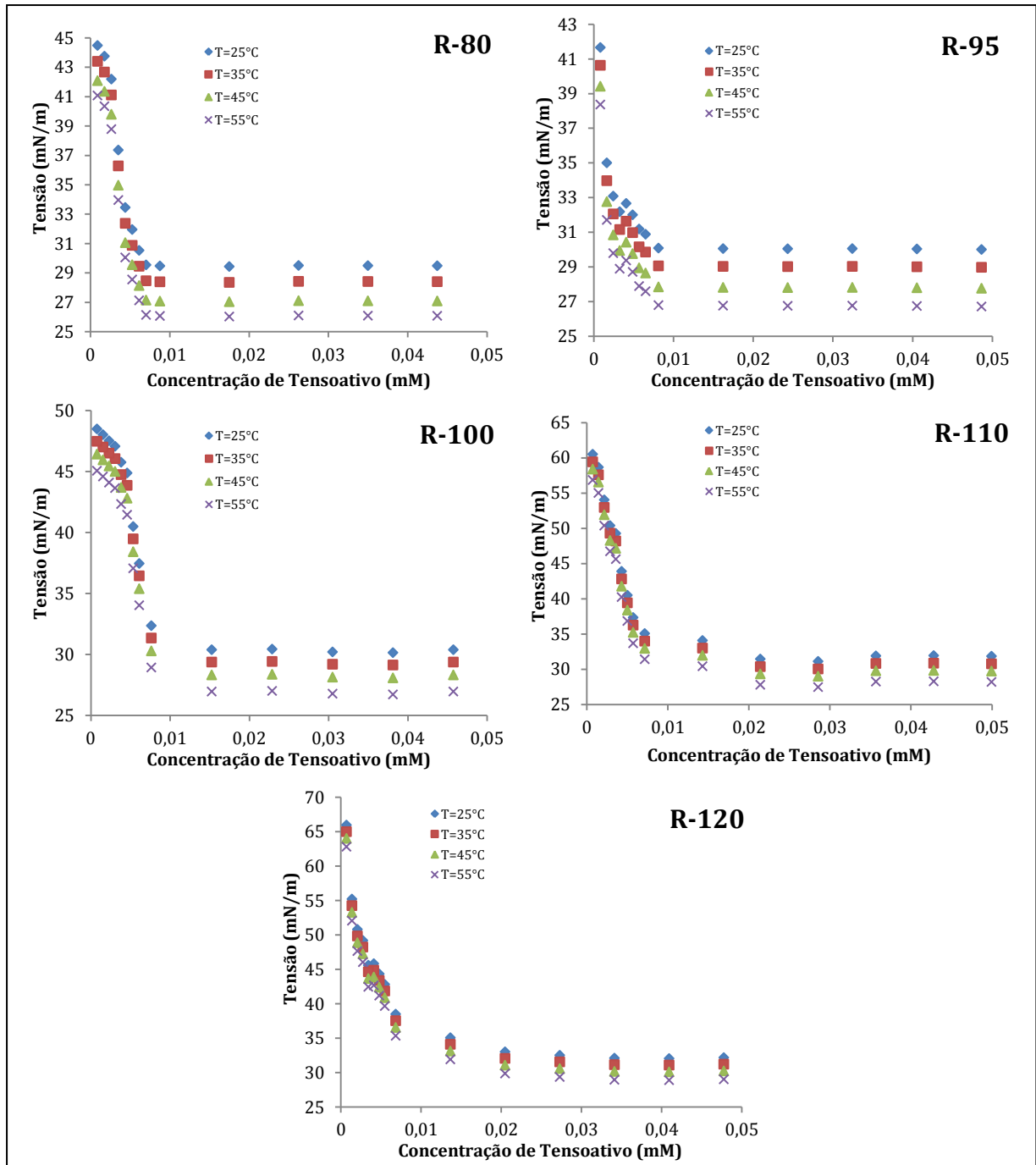
Figura 4.1 - As tensões superficiais de soluções aquosas de tensoativo, T = 25 ° C.



Fonte: Autor.

Observa-se que o aumento da concentração de tensoativo diminui a tensão superficial até um determinado ponto em que a tensão permanece constante, denominada de tensão superficial de excesso. Essa concentração é chamada de concentração micelar crítica (c.m.c.) do tensoativo na temperatura específica (SULTHANA & BHAT & RAKSHIT, 1996). A Figura 4.2 retrata o efeito da temperatura sobre a tensão superficial dos tensoativos analisados.

Figura 4.2 - As tensões superficiais das soluções de tensoativo em função da temperatura (°C).



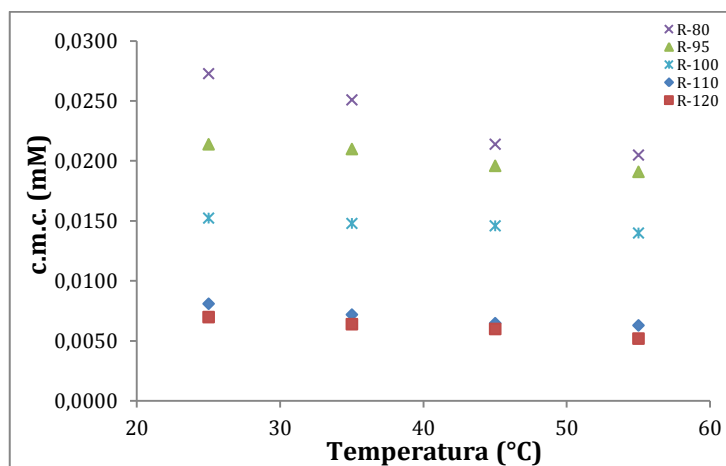
Fonte: Autor.

Verifica-se que o aumento da temperatura tende a diminuir a tensão superficial para os tensoativos analisados, isto devido ao fato de que o aumento da temperatura diminui a afinidade do tensoativo não iônico pela água e, por conseguinte, sua solubilidade neste meio (EL-GHAZAWY, 2005).

O efeito da temperatura sobre a c.m.c. é apresentado na Figura 4.3. Verifica-se que o aumento da temperatura tende a diminuir a c.m.c. dos tensoativos, tal efeito pode ser

justificado pela diminuição da hidratação da porção hidrofílica, promovendo uma maior aproximação das moléculas do tensoativo facilitando o processo de micelização. É fácil observar que quanto maior a etoxilação (EO) do tensoativo, menor a c.m.c., mesmo sendo a etoxilação responsável pelo aumento da afinidade do tensoativo pela água. Tal comportamento foi verificado para todos os tensoativos estudados (AKHTER, 1997; PALEOLOGOS *et al.*, 2005; RIZZATTI *et al.*, 2009).

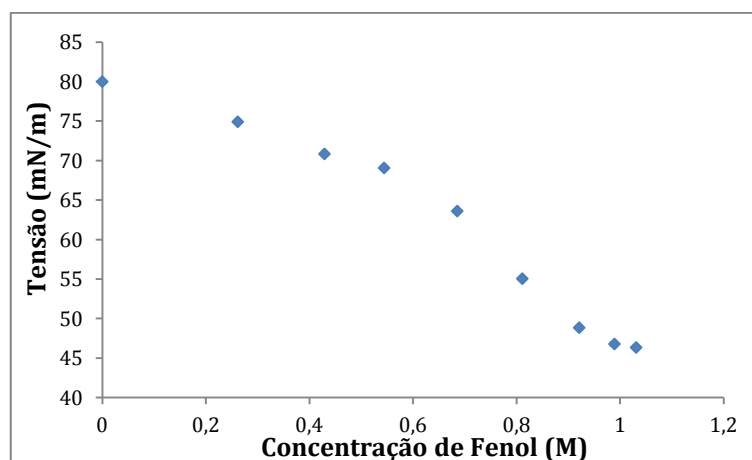
Figura 4.3 – Concentração micelar crítica (mM) dos tensoativos em função da temperatura (°C).



Fonte: Autor.

A concentração de fenol sobre a tensão superficial da água também foi analisada e é apresentada na Figura 4.4. É verificado que o fenol reduz a tensão superficial da água, mas não tanto quanto os tensoativos. A tensão superficial é reduzida para 46,2 mN/m, quando a concentração se aproxima de 1M.

Figura 4.4 - Tensões superficiais de soluções aquosas de fenol, T = 25 ° C.



Fonte: Autor.

4.3.2 - Termodinâmica de micelização

As propriedades termodinâmicas de micelização de soluções aquosas dos tensoativos R-80, R-95, R-100, R-110 e R-120 foram determinadas utilizando as Equações 16 e 18, conforme detalhado na seção Métodos (4.2.2.2). Os valores da c.m.c., tensão superficial de excesso e dos parâmetros de micelização: energia livre de Gibbs, entalpia e entropia encontram-se detalhados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Características e parâmetros termodinâmicos dos tensoativos.

Parâmetro	Temperatura (°C)	Tensoativo				
		R-80	R-95	R-100	R-110	R-120
Peso Molecular (g/mol)		572	617	650	701	733
Tensão superficial de excesso (mN/m)	25	29,500	30,050	30,400	31,100	32,550
	35	28,400	29,010	29,350	30,300	31,430
	45	27,100	27,800	28,330	29,500	30,350
	55	26,150	26,700	26,750	27,700	29,200
c.m.c. (mM)	25	0,0273	0,0214	0,0152	0,0081	0,0070
	35	0,0251	0,0210	0,0148	0,0072	0,0064
	45	0,0214	0,0196	0,0146	0,0065	0,0060
	55	0,0205	0,0191	0,0140	0,0063	0,0052
ΔG_{mic} (KJ/mol)	25	-27,420	-27,836	-28,531	-29,926	-30,177
	35	-28,555	-28,818	-29,557	-31,232	-31,419
	45	-29,904	-29,936	-30,553	-32,517	-32,610
	55	-30,961	-30,948	-31,628	-33,624	-34,026
ΔH_{mic} (KJ/mol)	25	-7,050	-2,780	-2,024	-6,185	-7,316
	35	-7,531	-2,970	-2,162	-6,607	-7,815
	45	-8,028	-3,166	-2,305	-7,043	-8,330
	55	-8,541	-3,369	-2,452	-7,493	-8,863
ΔS_{mic} (J/mol.K)	25	68,355	84,081	88,951	79,669	76,718
	35	68,260	83,922	88,945	79,952	76,639
	45	68,792	84,181	88,830	80,106	76,352
	55	68,355	84,081	88,951	79,669	76,718

Fonte: Autor.

Verifica-se que para todos os tensoativos e temperaturas estudados, a energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G_{mic} < 0$), indicando a espontaneidade do processo de micelização. Quanto maior a temperatura e maior a cadeia da etoxilação, maior será a espontaneidade do processo. Em relação à entalpia de micelização, observa-se que o processo é exotérmico em todos os casos analisados ($\Delta H_{mic} < 0$). A entropia de micelização positiva também indica aleatoriedade global do sistema, devido à liberação de moléculas de água associados com as cadeias dos

tensoativos, estes resultados corroboram com a literatura (NAM-MIN & BYUNG-HWAN, 2016; TIWARY *et al.*, 2011; DAI & TAM, 2003).

4.4 - Conclusões

O estudo da tensão superficial dos tensoativos analisados inferiu que existe uma relação inversa entre a temperatura e a tensão superficial dos tensoativos analisados, o aumento da temperatura diminui a afinidade do tensoativo não iônico pela água e, por conseguinte, sua solubilidade neste meio. A concentração de fenol também reduz a tensão superficial da água, mas não tanto quanto os tensoativos. A tensão superficial é reduzida para 46,2 mN/m, quando a concentração se aproxima de 1M.

O efeito da temperatura sobre a c.m.c. é semelhante ao que ocorre na tensão superficial, o aumento da temperatura tende a diminuir a c.m.c. dos tensoativos, facilitando o processo de micelização. Em relação à estrutura molecular dos tensoativos, quanto maior a etoxilação (EO) do tensoativo, menor a c.m.c., para todos os tensoativos estudados.

A quantificação da c.m.c. dos tensoativos pelo método da tensão superficial permitiu o estudo e análise dos parâmetros termodinâmicos de micelização. Para todos os tensoativos e temperaturas estudados, a energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G_{mic} < 0$), indicando a espontaneidade do processo de micelização.

4.5 - Referências Bibliográficas

ANDREW, D.W.; CARSWELL, A. D. W.; LOWE, A. M.; WEI, X.; GRADY, B. P., *CMC determination in the presence of surfactant-adsorbing inorganic particulates*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 212, p. 147 - 153, 2003.

AKHTER M. S., *Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 121, p. 103 - 109, 1997.

BENITO, L.; GARCIA, M. A.; MONGE, C.; SAZ, J. M.; MARINA, M. L., *Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 125, p. 221 - 224, 1997.

CHEN, S. H., *Small-angle neutron-scattering studies of the structure and interaction in micellar and microemulsion systems*. Annual Review of Physical Chemistry, v. 37, p. 351 - 399, 1986.

CHENGSONG, M.; GANZUO, L.; YONGMING, X.; HANQING, W.; XINGFU, Y., *Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 143, p. 89 - 94, 1998.

DAI, S.; TAM, K. C., *Isothermal titration calorimetric studies of alkylphenol ethoxylate surfactants in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 229, p. 157 - 168, 2003.

EL-GHAZAWY, R. A., *Surface and thermodynamic properties for some novel polyoxyalkylenated trimethylolpropane monoester surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 260, p. 1 - 6, 2005.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H., *The Colloidal domain: Where physics, chemistry, biology and technology meet*. 2nd Ed. New York: Wiley-VCH, 1999.

GALGANO, P. D.; EL SEOUD, O. A., *Micellar properties of surface active ionic liquids: A comparison of 1-hexadecyl-3-methylimidazolium chloride with structurally related cationic surfactants*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 345, p. 1 - 11, 2010.

GRACIA, J., *“Qué es la espuma?”*, Revista Digital Universitaria, v. 15, No. 5, 2014.

GRACIANI, M. D.; MUÑOZ, M.; RODRÍGUEZ, A.; MOYÁ, M. L., *Water-n,n-dimethylformamide alkyltrimethylammonium bromide micellar solutions: Thermodynamic, structural and kinetic studies*. Langmuir, v.21, p. 3303 - 3310, 2005.

HOLT C.; KRUIFB, C. G.; TUINIERB R.; TIMMINS P. A., *Substructure of bovine casein micelles by small-angle X-ray and neutron scattering*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 213, p. 275 - 284, 2003.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B., *Surfactants and Polymers In Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2003.

- MANDAL, A.; KAR, S., *A thermodynamic assessment of micellization for a mixture of sodium dodecyl benzene sulfonate and Tween 80 surfactants for ultralow interfacial tension*. Fluid Phase Equilibria, v. 408, p. 212 – 222, 2016.
- MANIASSO, N., *Ambientes micelares em química analítica*. Química Nova, v. 24, p. 87 - 93, 2001.
- MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O., *Determination of the critical micelle concentration of humic acids by spectroscopy and conductimetric measurements*. Química Nova, v. 27, 2004.
- MRESTANI Y.; NEUBERT R.; RÜTTINGER H. H., *Determination of critical micelle concentration and interactions between cephalosporins and charged surfactants*. Journal of Chromatography A, v. 868, p. 317 - 319, 2000.
- NAM-MIN, L., BYUNG-HWAN, L., *Thermodynamics on the micellization of various pure and mixed surfactants: Effects of head- and tail-groups*. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 95, p. 15 - 20, 2016.
- NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M., Química Nova, v. 22, p. 772 - 780, 2002.
- PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D. L.; KARAYANNIS, M. I., *Micelle-mediated separation and cloud-point extraction*. Trends in Analytical Chemistry, v. 24, p. 426 - 436, 2005.
- RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, D. R.; MELLO, L. C., *Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química*. Química Nova, v. 32, p. 518 - 521, 2009.
- SAYEM ALAM, M. D.; NARESHKUMAR, V.; VIJAYAKUMAR, N.; MADHAVAN, K.; ASIT, B. M., *Effect of additives on the cloud point of mixed surfactant (non-ionic Triton X-114 + cationic gemini 16-6-16) solutions*. Journal of Molecular Liquids, v. 194, p. 206 – 211, 2014.
- SHARMA, B.; RAKSHIT, A. K., *Thermodynamics of Micellization of a Nonionic Surfactant: Brij 35 in Aquo-Sucrose Solution*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 129, No, 1, 1988.
- SCHREIER, S.; MALHEIROS, S. V. P.; DE PAULA E., *Surface active drugs: self-association and interaction with membranes and surfactants*. Physicochemical and biological aspects. Biochimica et Biophysica Acta, v. 508, p. 210 - 234, 2000.
- SULTHANA, S. B.; BHAT, S.G.T.; RAKSHIT, A. K., *Thermodynamics of micellization of a non-ionic surfactant Myrj 45: effect of additives*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 111, p. 57 - 65, 1996
- TANFORD, C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. 2.Ed. Nova Iorque : Wiley, 1980. p. 68.
- TIWARY, L. K.; MANDAL, A.; SAYEM ALAM; THENNARASU, S.; MANDAL A. B., *Thermodynamics studies on tyrosine-hydantoin drug–cetyltrimethylammonium bromide mixed micellar system*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 82, p. 126 – 133, 2011.

VALAULIKAR, B. S.; MISHRA, B. K.; BHAGWAT, S. S.; MANOHAR C., *Effect of Adsorbate Orientation on Intermicellar Interaction*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 144, p. 304 - 307, 1991.

VAN, O. N. M.; DAANE, G. J.; HAANDRIKMAN, G., *The effect of chemical structure upon the thermodynamics of micellization of model alkylarenesulfonates: III. Determination of the critical micelle concentration and the enthalpy of demicellization by means of microcalorimetry and a comparison with the phase separation model*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 141, p. 199 - 217, 1991;

YSAMBERTT, F.; VEJAR, F.; PAREDES, J.; SALAGER, J. L., *The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) of ethoxylated alkylphenol surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.137, p. 189 - 196, 1998.

ZANA, R., *Effect of alcohol on the properties of micelar systems. Critical micellization concentration, micelle molecular-weight and ionization degree and solubility of alcohols in micellar solutions*. Journal os Colloid and Interface Science, v.80, p. 208 - 223, 1981.

ZANA, R., *Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 97, p. 205 - 253, 2002.

CAPÍTULO 5

ESTUDO DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR PUNTO DE NUVEM PARA A REMOÇÃO DE FENOL

5. Estudo da técnica de extração por ponto de nuvem para a remoção de fenol

A indústria emprega diversas técnicas na remoção de compostos fenólicos de efluentes aquosos, incluindo a extração líquido-líquido, oxidação biológica, química e eletroquímica e outros. Pesquisas continuam sendo realizadas com o objetivo de desenvolver métodos mais eficientes, seguros e com a melhor relação custo/benefício. Neste capítulo serão abordados os aspectos teóricos da extração de fenol utilizando tensoativos não iônicos e o estudo da técnica para os tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120.

5.1 - Introdução

Acima de uma temperatura conhecida como o ponto de nuvem (PN), as soluções aquosas de agentes tensoativos não iônicos etoxilados separam-se em duas fases: uma fase coacervato, concentrada em tensoativo, e uma fase diluída, com baixa concentração de tensoativo (TAECHANGAM *et al.*, 2009). A fase coacervato contém agregados micelares que irão solubilizar solutos orgânicos originalmente presentes na água, resultando em uma extração líquido-líquido, conhecida como extração por ponto de nuvem (EPN).

Os fenóis são tóxicos e potencialmente nocivos à saúde humana (WU *et al.*, 1997). A quantidade e a qualidade dos efluentes variam de acordo com a tecnologia e os processos de produção empregados. Os fenóis estão presentes na composição de águas residuárias de muitos tipos de indústrias, onde se podem destacar os efluentes provenientes da produção de petróleo e gás.

Uma grande diversidade de métodos são empregados para a pré-concentração e separação de compostos fenólicos, por exemplo, a extração líquido-líquido (MURILO *et al.*, 2000) e a extração por ponto de nuvem (TAECHANGAM *et al.*, 2009). Entre estas tecnologias universais, EPN tem atraído enorme atenção como uma abordagem ambientalmente promissora, tais como: (I) elevada eficiência e satisfatório fator de enriquecimento pode ser obtido durante o processo de EPN através da variação da quantidade de tensoativo; (II) em comparação com a extração convencional que envolve solvente orgânico perigoso, uma quantidade mínima de tensoativo é empregado no sistema de EPN (ZHANG *et al.*, 2017).

Com relação à extração por ponto nuvem, WATANABE & TANAKA (1978) foram os pioneiros a desenvolver o processo de extração de íons metálicos a partir de suas soluções aquosas, após a adição de um tensoativo não iônico e de um agente quelato apropriado. LINS DE BARROS NETO *et al.* (2001), comprovou a viabilidade de um processo para a extração de fenol de soluções aquosas diluídas, utilizando vários tensoativos não iônicos com o fenômeno do ponto de nuvem. A eficácia do processo de extração foi avaliada por quatro parâmetros: a porcentagem de fenol extraído, as concentrações residuais de fenol e tensoativo na fase diluída e as proporções de volume das fases. DUARTE & CANSELIER (2005) propuseram a extração por ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros e observaram que o processo de extração por ponto nuvem é uma técnica eficaz para extrair e concentrar diversos compostos orgânicos. Para evitar problemas de contaminação do meio ambiente pelos tensoativos alquilfenóis, HADDOU *et al.* (2014), estudaram a purificação de efluentes através da extração por ponto de nuvem, utilizando os tensoativos biodegradáveis da família dos álcoois polietoxilados (Oxo-C10OE3 e C12OE6). TAECHANGAM *et al.* (2009), estudou o efeito da estrutura do tensoativo na extração por ponto de nuvem analisando parâmetros importantes como o equilíbrio no ponto de nuvem, volume da fase coacervato, coeficientes de partição de fenol e tensoativos, desenvolveu, posteriormente, um modelo que prediz a relação de partição de fenol a uma determinada temperatura para qualquer álcool etoxilado (tensoativo).

A extração por ponto de nuvem vem sendo utilizada por diversos autores para extrair e/ou concentrar diversos compostos como, por exemplo, cádmio (LIANG *et al.*, 2006; MANZOORI *et al.*, 2007), bismuto (AFKHAMI *et al.*, 2006), cobre (MANZOORI & AHAD, 2002), etc.

Este trabalho se articula em torno da extração de fenol de efluentes aquosos utilizando a técnica de extração por ponto de nuvem. Os parâmetros que influenciam a eficiência deste processo foram determinados e analisados através de uma metodologia experimental.

5.2 - Materiais e métodos

5.2.1 - Materiais

Com o intuito de se verificar o potencial extrator dos tensoativos nonilfenol etoxilados na remoção de fenol de efluentes aquosos sintéticos, foi empregado como agente extrator os tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120, fornecidos pela Oxiteno, cujas características se encontram dispostas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Propriedade dos tensoativos.

TENSOATIVO	DESCRIÇÃO QUÍMICA	GRAUS DE ETOXILAÇÃO (EO)	BHL	Peso Molar (g/mol)
R-95	Nonilfenol 9,5 EO	9,5	13	617
R-100	Nonilfenol 10 EO	10	13,3	656
R-110	Nonilfenol 11 EO	11	13,7	701
R-120	Nonilfenol 12 EO	12	14,1	733

Fonte: Oxiteno (Fabricante).

Os analitos fenol (F), álcool benzílico (AB), 1-feniletanol (1F) e 2-feniletanol (2F) foram adquiridos da SIGMA.

5.2.2 - Métodos

5.2.2.1 - Ponto de Nuvem (PN)

Em provetas graduadas de 100 mL foram preparadas as soluções de tensoativo, em concentrações de 2 a 25% em massa, contendo o soluto, com concentrações variando de 0,05 a 0,25%. A Tabela 5.2 ilustra os pontos experimentais e os resultados obtidos para o Tensoativo R-95, as tabelas referentes aos demais tensoativos, encontram-se detalhadas em Anexo. Utilizando o equipamento Water Separability Tester, as soluções foram agitadas em 300 rpm durante 10 minutos e mantidas a 5 °C acima do ponto de nuvem do sistema durante 40 minutos. Após a completa decantação, os volumes das fases foram medidos, a fim de se estabelecer a razão volumétrica entre as fases e, posteriormente, realizar um balanço de massa visando determinar as concentrações dos solutos em ambas as fases. Em seguida, uma amostra da fase diluída foi cuidadosamente separada da fase concentrada em tensoativo, através de uma seringa de precisão, para permitir a realização das análises cromatográficas. No presente trabalho utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência para a análise das amostras. O HPLC utilizado (foi o HPLC-DAD (marca: Shimadzu série Prominence) equipado com degaseificador (DGU-20As), bomba ternária (LC-20AT), amostrador automático (SIL-20A HT), forno (CTO-20A), detector por arranjo de diodo (SPD-M20A), interface (CBM-20A), software de aquisição e tratamento de dados LC solutions versão 1.25. A coluna utilizada foi a C18 (4,6 mm x 150 mm, 0,46 µm), vazão 1 mL/min, volume injetado de 20 µL. A fase móvel consistiu de 70% acetonitrila e 30% água miliQ.

5.2.2.2 - Análise do processo de extração

A metodologia utilizada para análise do processo de extração por ponto de nuvem foi desenvolvida por DUARTE & CANSELIER (2005) e utiliza como parâmetros determinantes

a eficiência de extração (E), razão volumétrica das fases (Rv), fator de concentração (F) e o coeficiente de partição (Kc).

A eficiência da extração (E%) pode ser caracterizada como a porcentagem de soluto extraído da solução inicial para a fase coacervato.

$$E(\%) = \frac{X_{f,i} - X_{f,d}}{X_{f,i}} \cdot 100 \quad (19)$$

onde $X_{f,i}$ e $X_{f,d}$ representam as fração de fenol na solução inicial e na fase diluída, respectivamente. A razão volumétrica das fases pode ser definida como a relação entre o volume da fase coacervato e o da fase diluída.

$$R_v = \frac{V_{FC}}{V_{FD}} \quad (20)$$

onde V_{FC} e V_{FD} representam os volumes das fases coacervato e diluída, respectivamente. O fator de concentração indica o grau de concentração do soluto no processo.

$$F = \frac{(X_{f,i} - X_{f,d})}{X_{f,i}} \cdot \frac{V_{FC}}{V_{FD}} \quad (21)$$

O coeficiente de partição do soluto K_C entre a fase concentrada em tensoativo e a fase pobre indica a hidrofobicidade e a afinidade do soluto com os agregados micelares.

$$K_c = \frac{[C_f]_{FC}}{[C_f]_{FD}} \quad (22)$$

onde $[C_f]_{FD}$ e $[C_f]_{FC}$ indica a concentração de soluto na fase diluída e na fase coacervato, respectivamente.

5.3 - Resultados e Discussões

A Tabela 5.2 fornece as condições experimentais e os parâmetros calculados para o tensoativo R-95. Os valores referentes aos demais tensoativos, encontram-se dispostos em Anexo.

Tabela 5.2 – Condições experimentais e resultados calculados para o tensoativo R-95.

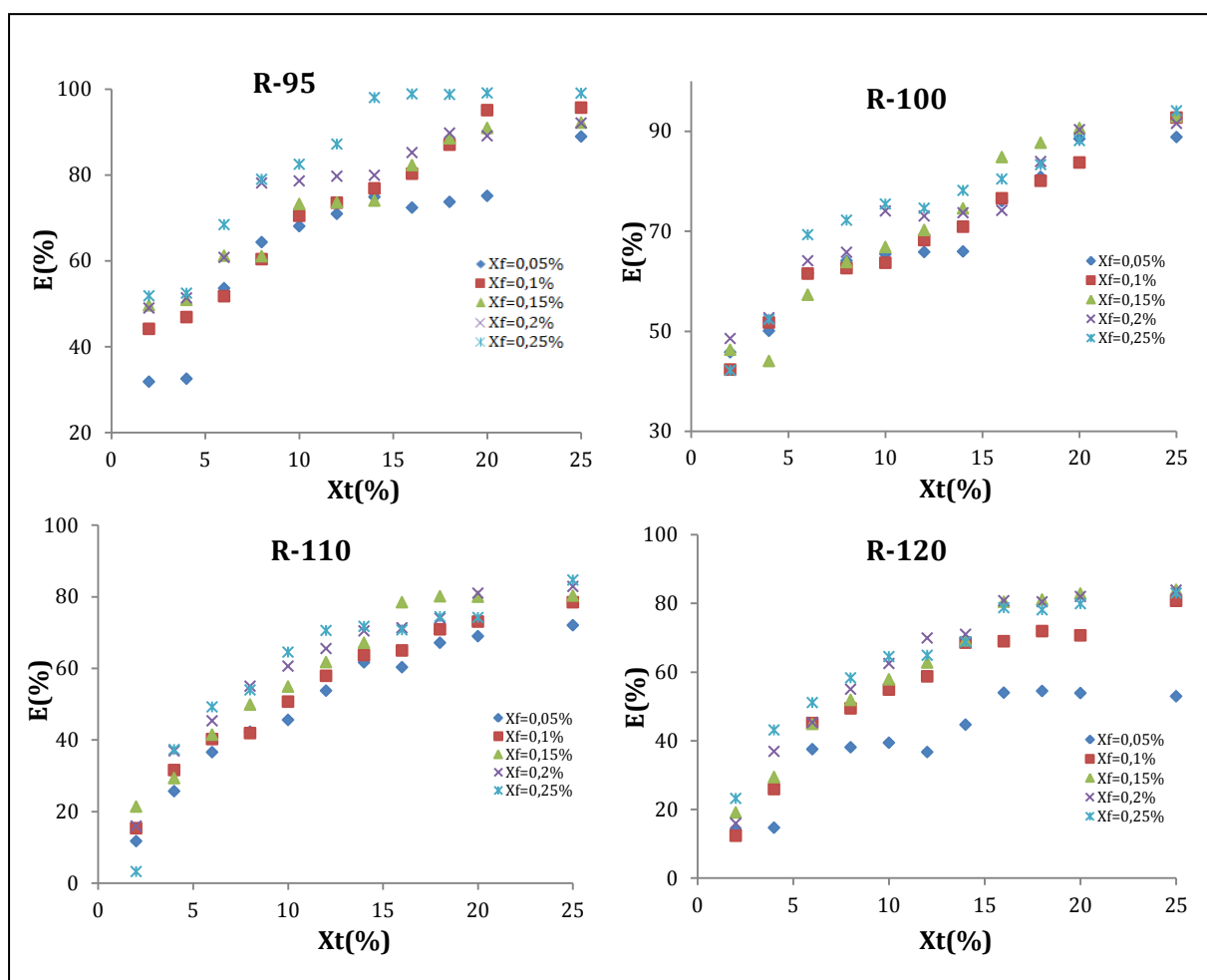
Condições Experimentais		Dados Cromatográficos		Parâmetros Calculados			
Xt(%)	Xf(%)	Xf,d	Xt,d	E(%)	Rv	F	Kc
2	0,05	0,034	0,467	31,853	0,111	2,862	0,467
4	0,05	0,033	0,289	32,540	0,177	1,847	0,482
6	0,05	0,023	0,129	53,622	0,282	1,900	1,156
8	0,05	0,017	0,096	64,368	0,389	1,656	1,807
10	0,05	0,016	0,049	68,086	0,370	1,838	2,133
12	0,05	0,014	0,033	70,967	0,493	1,442	2,444
14	0,05	0,012	0,015	74,904	0,613	1,224	2,985
16	0,05	0,014	0,015	72,416	0,887	0,816	2,625
18	0,05	0,013	0,015	73,749	1,222	0,604	2,809
20	0,05	0,012	0,015	75,148	1,564	0,481	3,024
25	0,05	0,005	0,015	90,975	2,333	0,381	8,070
2	0,1	0,056	0,071	44,156	0,111	3,978	0,791
4	0,1	0,053	0,050	46,900	0,163	2,881	0,883
6	0,1	0,048	0,088	51,762	0,227	2,282	1,073
8	0,1	0,039	0,064	60,400	0,250	2,416	1,525
10	0,1	0,029	0,099	70,510	0,370	1,906	2,391
12	0,1	0,026	0,100	73,554	0,460	1,600	2,781
14	0,1	0,023	0,042	76,898	0,613	1,255	3,329
16	0,1	0,019	0,033	80,315	0,786	1,022	4,080
18	0,1	0,013	0,031	87,080	1,000	0,871	6,740
20	0,1	0,005	0,141	95,122	1,273	0,747	19,499
25	0,1	0,004	0,026	95,710	1,439	0,665	22,312
2	0,15	0,075	0,102	49,638	0,111	4,470	0,986
4	0,15	0,074	0,228	50,916	0,136	3,734	1,037
6	0,15	0,058	0,043	61,204	0,220	2,788	1,578
8	0,15	0,058	0,032	61,100	0,316	1,936	1,571
10	0,15	0,040	0,032	73,268	0,351	2,085	2,741
12	0,15	0,034	0,031	73,630	0,449	1,638	2,792
14	0,15	0,039	0,024	74,051	0,667	1,111	2,854
16	0,15	0,026	0,024	82,319	0,786	1,048	4,656
18	0,15	0,017	0,027	88,574	0,923	0,960	7,752
20	0,15	0,013	0,040	90,986	1,703	0,534	10,093
25	0,15	0,012	0,051	92,220	1,778	0,519	11,854
2	0,2	0,102	0,097	49,017	0,087	5,632	0,961
4	0,2	0,097	0,065	51,370	0,136	3,765	1,056
6	0,2	0,078	0,040	60,799	0,217	2,808	1,551
8	0,2	0,044	0,029	78,151	0,282	2,770	3,577
10	0,2	0,043	0,030	78,634	0,389	2,022	3,680
12	0,2	0,041	0,024	79,737	0,563	1,418	3,935
14	0,2	0,040	0,025	79,951	0,786	1,018	3,988
16	0,2	0,030	0,026	85,240	0,887	0,961	5,775
18	0,2	0,020	0,042	89,794	1,273	0,706	8,798
20	0,2	0,022	0,051	89,131	1,632	0,546	8,200
25	0,2	0,016	0,031	92,131	1,941	0,475	11,707
2	0,25	0,120	0,389	51,854	0,124	4,194	1,077
4	0,25	0,119	0,352	52,478	0,282	1,860	1,104
6	0,25	0,079	0,270	68,439	0,429	1,597	2,169
8	0,25	0,053	0,230	79,019	0,449	1,758	3,766
10	0,25	0,044	0,169	82,518	0,471	1,754	4,720
12	0,25	0,032	0,179	87,214	0,500	1,744	6,821
14	0,25	0,005	0,167	98,049	0,552	1,777	50,262
16	0,25	0,003	0,148	98,902	0,837	1,182	90,109
18	0,25	0,003	0,181	98,791	0,875	1,129	81,697
20	0,25	0,002	0,148	99,130	1,143	0,867	113,883
25	0,25	0,002	0,180	99,086	1,778	0,557	108,457

Fonte: Autor.

5.3.1 - Extração

Inicialmente foi analisada a eficiência de extração de fenol em sistemas binários H_2O + tensoativo. As curvas com a eficiência de extração para cada tensoativo analisado encontram-se dispostas na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Curvas de eficiência de extração para os tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120.



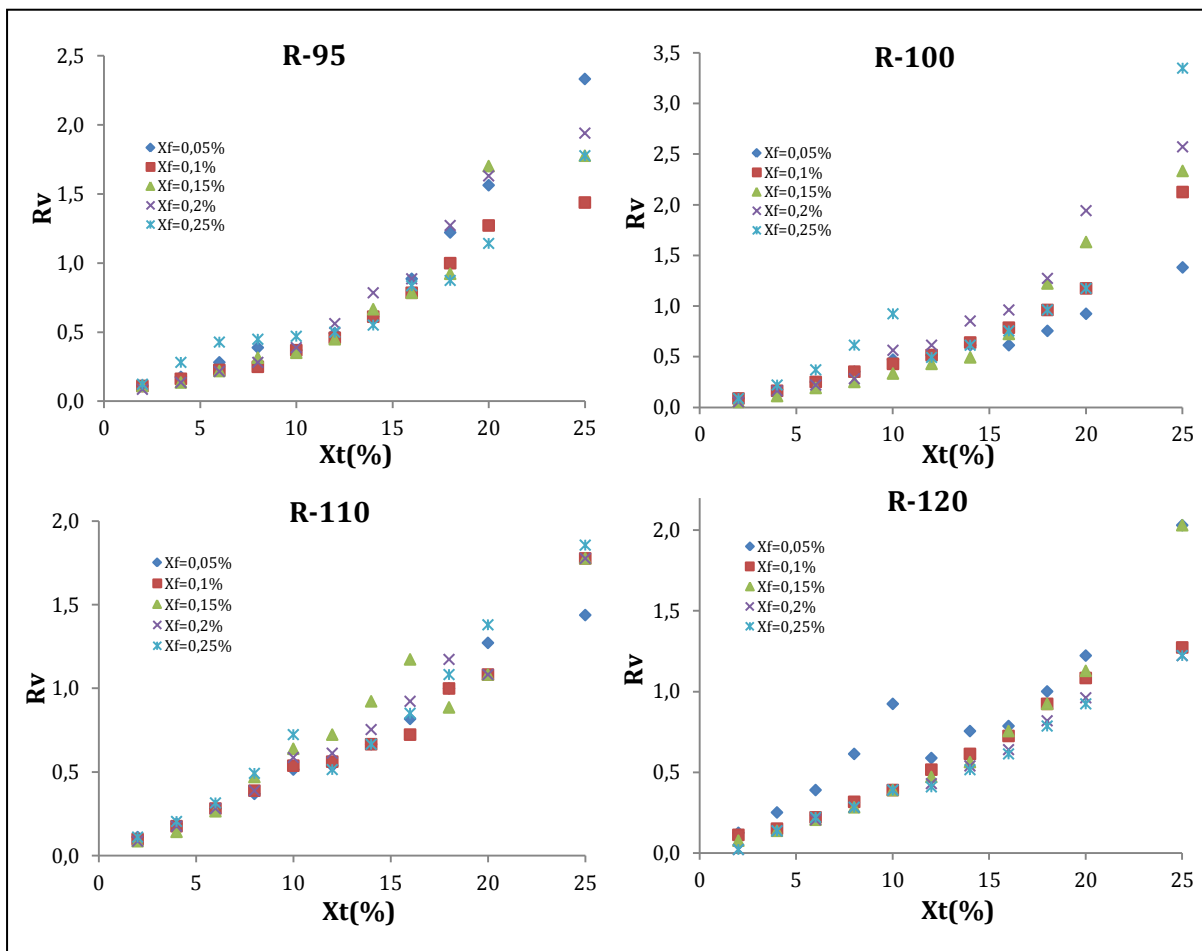
Fonte: Autor.

Nas Figuras 5.1 percebe-se que os percentuais de extração do fenol aumentam significativamente à medida que se eleva a concentração de tensoativo. Este mesmo efeito no desempenho da extração de diversos solutos orgânicos também foi observado por LINS DE BARROS NETO, 2001; HADDOU *et al.*, 2003 e MATERNA & SZYMANOWSK, 2002. Observa-se que as menores concentrações de fenol no meio resultam nas menores taxas de extração. Os tensoativos com as maiores taxas de remoção de fenol foram R-95 e R-110.

5.3.2 - Razão volumétrica das fases (Rv)

A Figura 5.2 mostra a razão volumétrica das fases, uma relação entre o volume da fase coacervato e o da fase diluída.

Figura 5.2 - Curvas de razão volumétrica das fases: R-95, R-100, R-110 e R-120.



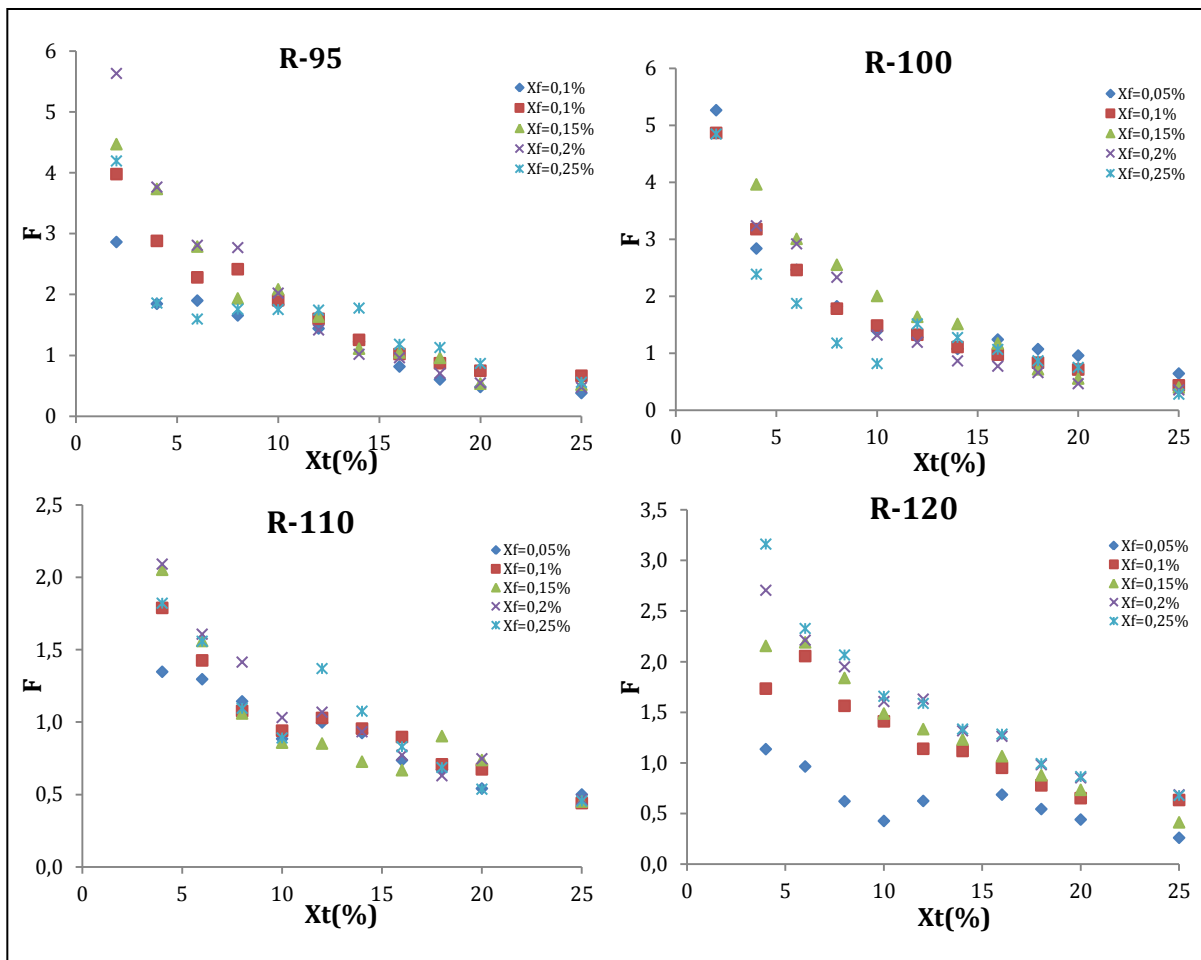
Fonte: Autor.

As Figuras 5.2 mostram que a razão volumétrica das fases aumenta consideravelmente quando se trabalha em regiões com altas concentrações de tensoativo por se aproximar da curva de separação de fases. Constata-se que a quantidade de água presente na fase coacervato é um parâmetro importante que afeta o fator de concentração e o coeficiente de partição e, consequentemente, o desempenho da extração (DUARTE & CANSELIER, 2005).

5.3.3 - Fator de concentração (F)

Para se analisar o comportamento da concentração de soluto no processo, faz-se necessário o estudo do fator de concentração, conforme detalhado na Figura 5.3.

Figura 5.3 - Fator de Concentração: R-95, R-100, R-110 e R-120.



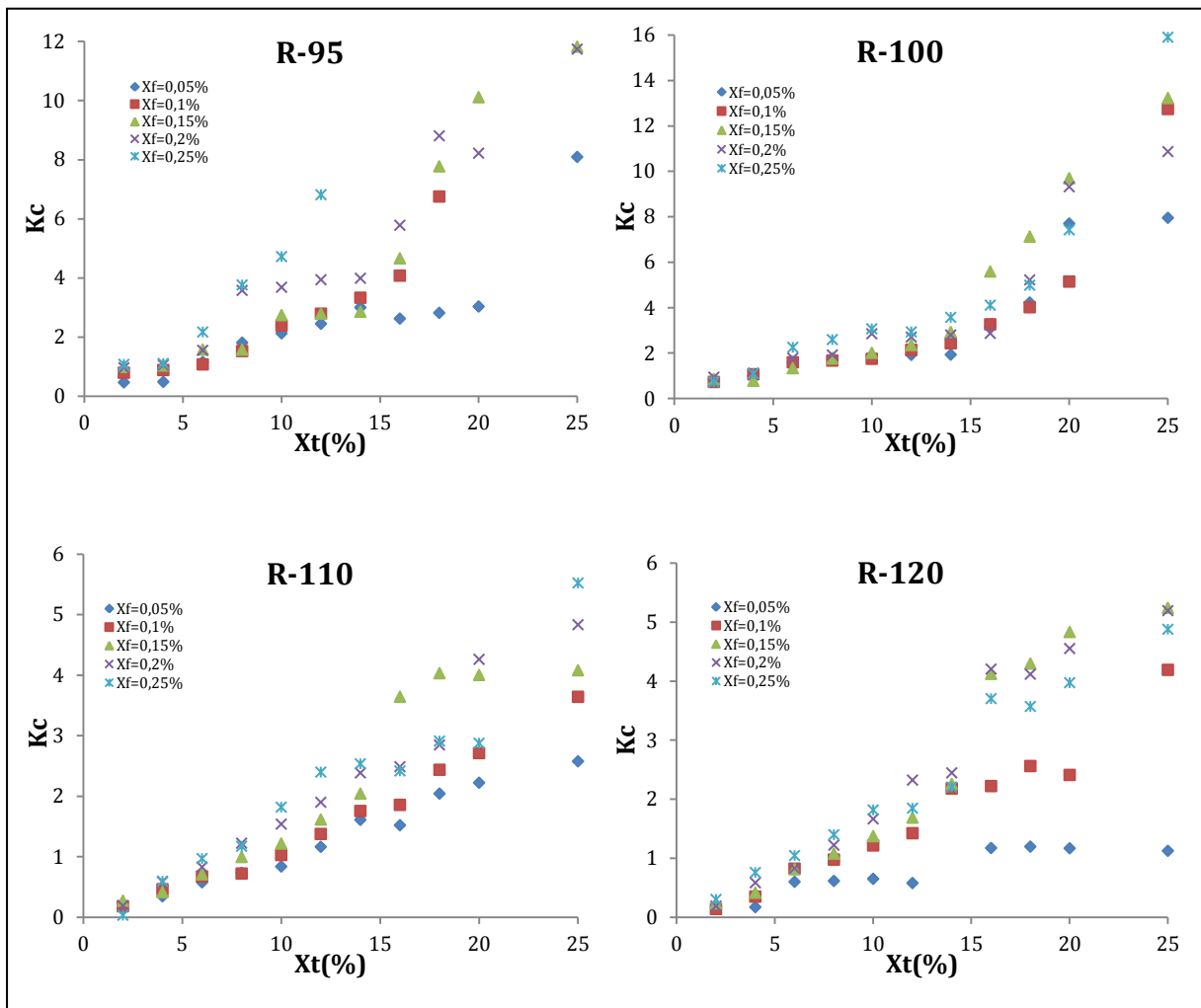
Fonte: Autor.

Desta forma, percebe-se nas Figuras 5.3 que o F diminui com o aumento de X_t , já que o soluto se distribui em um número maior de micelas, ou seja, o fator de concentração é inversamente proporcional à razão de volume.

5.3.4 - Coeficiente de Partição (Kc)

O equilíbrio de partição dos solutos entre a fase concentrada em micelas e a fase pobre indica a hidrofobicidade e a afinidade do soluto com os agregados micelares. A Figura 5.4 detalha o comportamento do coeficiente de participação das soluções de tensoativo.

Figura 5.4 - Curvas dos Coeficientes de Partição (K_C) dos tensoativos R-95, R-100, R-110 e R-120.



Fonte: Autor.

A Figura 5.4 mostra a existência de uma relação linear entre K_C e X_t . A partir desta correlação, constata-se que o K_C indica sua hidrofobicidade na extração por ponto nuvem. Para os tensoativos analisados, pode-se observar que o coeficiente de partição aumenta com a concentração de tensoativo. Quando a concentração de tensoativo aumenta, o volume da fase coacervato também aumenta, o que aumenta a solubilização de fenol nesta fase.

5.4 - Conclusões

Em relação à eficiência de extração de fenol de efluentes aquosos utilizando tensoativos não iônicos, constata-se que todos os tensoativos analisados foram capazes de remover satisfatoriamente o fenol dentro da faixa de concentração de 0,05 a 0,25%. Para todos os tensoativos, foram obtidas condições onde a taxa de extração é superior a 85%. O tensoativo R-95 foi aquele que conseguiu a maior taxa de remoção (superior a 90% quando $X_t > 20\%$).

A razão volumétrica das fases aumenta consideravelmente quando se trabalha em regiões com altas concentrações de tensoativo. Ao se utilizar a técnica de extração por ponto de nuvem, deve-se analisar cautelosamente a quantidade de água presente na fase coacervato, pois poderá afetar o desempenho da extração.

O estudo do fator de concentração possibilitou analisar o comportamento da concentração de soluto no processo e, como já era esperado, quanto maior a concentração de tensoativo no meio, menor será o fator de concentração (o fenol se distribuirá de forma mais eficaz nas micelas de tensoativos).

A análise do coeficiente de partição possibilitou a conclusão de uma relação diretamente proporcional à solubilização de fenol nas micelas, ou seja, quando a concentração de tensoativo aumenta, o volume da fase coacervato também aumenta, o que aumenta a solubilização de fenol nesta fase.

5.5 - Referências Bibliográficas

AFKHAMI, A.; MADRAKIAN, T.; SIAMPOUR, H.; *Cloud Point Extraction Spectrophotometric: Determination of Trace Quantities of Bismuth in Urine*. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, p. 797 - 802, 2006.

DUARTE, L. J. N.; CANSELIER, J. P., *Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction*, Química Nova, v. 28, p. 426 - 432, 2005.

HADDOU, B.; CANSELIER, J. P.; GOURDON, C., *Chapter 5 – Use of Cloud Point Extraction with Ethoxylated Surfactants for Organic Pollution Removal*, in The role of Colloidal Systems in Environmental Protection, M. Fanun ed., p. 97 - 142, 2014.

HADDOU, B.; CANSELIER, J. P.; GOURDON, C.; *Purification of Effluents by Two-Aqueous Phase Extraction*, Chemical Engineering Research and Design, v. 81, p. 1185 – 1190, 2003.

LIANG, P.; HONGBO, S.; ZHIMEI, S., *Cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry determination of manganese(II) and iron(III) in water sample*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 304, p. 486 - 490, 2006.

LINS DE BARROS NETO, E.; CANSELIER, J. P.; GOURDON C., *Solvent Extraction for the 21st Century (Proceedings of International Solvent Extraction Conference - ISEC'1999)*, London, v. 1, p. 171, 2001.

MATERNA, K.; SZYMANOWSKI, J., *Separation of Phenols from Aqueous Micellar Solutions by Cloud Point Extraction*, Journal of Colloid and Interface Science, v. 255, p. 195 - 201, 2002.

MANZOORI, J. L.; AHAD; B. T., *The application of cloud point preconcentration for the determination of Cu in real samples by flame atomic absorption spectrometry*. Microchemical Journal, v. 72, p. 1 - 7, 2002.

MANZOORI, J. L., ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; AMJADI, M., *Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology*. Talanta, v. 71, p. 582 – 587, 2007.

MURILO, N.; TEITI, Y.; CINTIA, S.; LUCAS, C.; MAURI, P., *Estudo da remoção de fenol de soluções aquosas por extração líquido-líquido em processo batelada*. Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (2000).

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.

WATANABE, H., TANAKA, H., *A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*. Talanta, v.25, p. 585 - 589, 1978.

WU, Y., TAYLOR, K. E., BISWAS, N., BEWTRA, J. K. *Comparison of additives in the removal of phenolic compounds by peroxidase-catalyzed polymerization*. Water Research, v. 31, p. 2699 - 2704, 1997.

ZHANG, H.; YANG, X.; LIU, Z.; YANG, Y., *Recovery of Ru(III) from hydrochloric acid by cloud point extraction with 2-Mercaptobenzothiazole-functionalized ionic liquid*. Chemical Engineering Journal, v. 308, p. 370 - 376, 2017.

CAPÍTULO 6

ESTUDO DA REMOÇÃO DE FENOL POR EXTRAÇÃO POR PONTO DE NUVEM: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO UTILIZANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

6. Estudo da remoção de fenol por extração por ponto de nuvem: otimização do processo utilizando planejamento experimental

Com o intuito de aprimorar a técnica de extração de fenol de efluentes aquosos, discutida no capítulo anterior, e analisar outra classe de tensoativo não iônico como agente extrator, o processo foi detalhado utilizando o tensoativo TRITON X114 (octilfenol com 7,5 graus de etoxilação). Os resultados geraram o artigo intitulado “Study of phenol removal by cloud point extraction: A process optimization using experimental design”, publicado em 2015, na Revista *Separation and Purification Technology*.

6.1 - Introdução

O fenol e vários de seus derivados são compostos tóxicos ao ser humano e também a organismos aquáticos. Derivados de fenol são encontrados em efluentes de várias indústrias, como em refinarias (6–500 mg/L), processamento de carvão (9–6800 mg/L) e indústrias petroquímicas (2,8–1220 mg/L). Além destas, outras indústrias geram efluentes que contém fenol, como as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas e de papel e celulose (0,1–1600 mg/L). Segundo EKSPERIANDOVA *et al.* (1999), a concentração máxima permitida de fenol é de 0,1 mg/L e 0,001-0,002 mg/L para água clorada e não clorada, respectivamente.

De acordo com GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.* (2003) e EARHART *et al.* (1976), a extração líquido-líquido é o processo mais utilizado para a recuperação de fenol de efluentes aquosos em concentrações superiores a 50 ppm. Um fato relevante é que a extração líquido-líquido (ELL) consome pouca energia, porém na maioria das vezes, utiliza um solvente orgânico, geralmente tóxico, que requer consumo de energia para ser reutilizado.

Tensoativos são moléculas anfifílicas que apresentam propriedades interfaciais importantes e podem ser utilizados nos mais variados processos industriais de separação (MELO *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2009). Os tensoativos não iônicos são aqueles que não se ionizam em solução aquosa e a partir de certa temperatura promovem uma separação de duas fases aquosas, sendo uma rica em tensoativo, denominada fase coacervato, e a outra com baixa concentração em tensoativo, denominada de fase diluída (SANTOS *et al.*, 2009). Através da utilização desta técnica se pode eliminar o uso de solventes dos processos de

extração líquido-líquido. As vantagens do tensoativos se relacionam a menor toxicidade e periculosidade quando comparados aos solventes orgânicos, não voláteis nem inflamáveis e requerem, para o processo, pequenas quantidades (DUARTE & CANSELIER, 2005; PYTLAKOWSKA & KOZIK & DABIOCH, 2013).

A técnica de extração de fenol utilizando tensoativo não iônico é considerada um método verde, de custo baixo, sensível, seletivo e proporciona segurança com boa eficiência de extração (SAMADDAR & SEM, 2013). Estudos realizados por HADDOU *et al.* (2006), comprovam que a técnica apresenta alta eficiência de extração, 95% e 90% para o fenol e álcool benzílico, respectivamente, utilizando álcoois polietoxilados como tensoativo não iônico biodegradável. ZAIN *et al.* (2014), demonstraram que espécies fenólicas como 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e 4-nitrofenol (4-np) podem ser removidas de amostras de água utilizando o tensoativo não iônico DC193C.

A técnica de extração por ponto de nuvem (EPN) tem sido aplicada para remover hidrocarbonetos de águas residuais. GHOUAS *et al.* (2010), usaram alquilfenol etoxilado e octilfenol polietileno como tensoativos não iônicos para tratar efluentes reais, alcançando eficiências superiores a 90%. HUNG *et al.* (2007), removeram hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) de soluções aquosas utilizando o Tergitol 15-S-5, Tergitol 15-S-9 e Neodol 25-7 como tensoativos não iônicos e YAU *et al.* (2007), estudaram a remoção de PAHs com tensoativos siliconados. Os autores concluíram que o uso destes tensoativos na técnica de extração por ponto de nuvem é simples, rápida e eficiente.

A abordagem da técnica de extração ponto de nuvem (EPN) tem sido aplicada na pré-concentração de compostos metálicos, incluindo: níquel (GALBEIRO & GARCIA & GAUBER, 2014), cádmio (MANZOORI *et al.*, 2007), cobre (LIANG & YANG, 2009), magnésio (II) (GOUDA, 2014), ródio (KASSEM & AMIM, 2015) e zinco (GALBEIRO & GARCIA & GAUBER, 2014; KOLACHI *et al.*, 2011; WATANABE & TANAKA, 1978).

A utilização do planejamento experimental para avaliar os mais variados estudos tem apresentado resultados importantes como na otimização das propriedades mecânicas de cimento contendo resíduos de boro e cinzas de casca de arroz (MUTUK & BAŞAK, 2014), no estudo da extração de fenol, flavonoides e antioxidantes (WONG *et al.*, 2015), na análise dos efeitos principais e os efeitos de interação entre os parâmetros operacionais na degradação fotocatalítica de ácido oxálico em um foto-reator de batelada usando suspensão aquosa TiO₂ (BARKA *et al.*, 2014), na otimização da síntese de cobalto aluminato (GOMES *et al.*, 2015),

no estudo da decomposição térmica oxidativa de resíduos de polietileno de baixa densidade (KOÇ *et al.*, 2004).

Sabe-se que a EPN é influenciada pela concentração de tensoativo e pela temperatura porque o ponto de nuvem do tensoativo não iônicos é influenciado pela concentração de tensoativo e de soluto no meio. Diante deste contexto surge a necessidade de obter um modelo que represente os efeitos dos parâmetros que interferem diretamente sobre a eficiência da extração. No presente estudo, o fenol, um poluente universal, foi extraído utilizando octilfenol etoxilado como agente extrator. Os seguintes parâmetros foram avaliados: volume de fase coacervato, concentração de tensoativo e fenol na fase diluída após a separação e a eficiência da extração.

6.2 - Materiais e métodos

6.2.1 - Materiais

O agente extrator empregado neste trabalho foi o Triton X114, tensoativo octilfenol com uma média de 7,5 graus de etoxilações, cujas propriedades se encontram dispostas na Tabela 6.1. O fenol utilizado durante todos os procedimentos experimentais foi fornecido pela Cromoline (99%). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Tabela 6.1 - Propriedades do Tensoativo.

Tensoativo	Massa Molar (g/mol)	BHL*	Viscosidade (cP a 25°C)	Densidade (g/mL)
Triton X114	536	12.4	260	1.055

* Balanço Hidrofílico-Lipofílico

Fonte: Autor.

6.2.2 - Experimentos de extração por ponto de nuvem

Uma solução padrão de fenol (5% em peso) foi preparada por dissolução da quantidade necessária de fenol em água deionizada. Os experimentos de EPN foram feitos através da adição da concentração de tensoativo, tal como estabelecido pelo planejamento experimental. A solução de fenol foi ajustada por diluição da solução padrão para se obter

uma concentração final de 0,15% (peso). Em uma proveta de 100 mL, as amostras foram mantidas sob agitação durante 10 minutos (100 rpm). Depois, as amostras foram mantidas em repouso num banho de água termostático para permitir a separação de fases (1 hora). A temperatura foi ajustada de acordo com a matriz de planejamento experimental, descrito no tópico a seguir.

Após a completa separação de fases, os volumes de cada fase foram medidos a fim de determinar a razão volumétrica, seguido por equilíbrio de massa para determinar as concentrações do soluto em ambas as fases. Em seguida, uma amostra da fase diluída foi cuidadosamente removida, utilizando uma seringa de precisão. As concentrações de fenol e tensoativo na fase diluída foram medidas por cromatografia líquida (variável de comprimentos de onda de UV - Vis detector Varian 9050), utilizando acetonitrila /metanol / água como eluente numa proporção de 3/2/1, respectivamente.

6.2.3 - Planejamento Experimental

Durante o procedimento de otimização multivariada, há dois tipos de variáveis: as respostas e os fatores. As respostas são as variáveis dependentes e seus valores dependem dos níveis dos fatores (FERREIRA *et al.*, 2007; OZBAY & YARGIC, 2015).

O planejamento experimental fatorial foi utilizado em três níveis: baixo, médio e alto. Os gráficos, análise da variância e cálculos dos efeitos foram obtidos com o *software* STATISTICA 7.0.

Utilizou-se, como fatores, a concentração do tensoativo (X_1) e a temperatura (X_2), ambos em três níveis, conforme mostrado na Tabela 6.2. Os ensaios foram realizados em duplicata e foi utilizada a média como resposta dos ensaios experimentais. Foram utilizados 10 ensaios, 9 referentes à matriz do planejamento experimental e uma repetição do ponto central (0,0).

Tabela 6.2 - Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental.

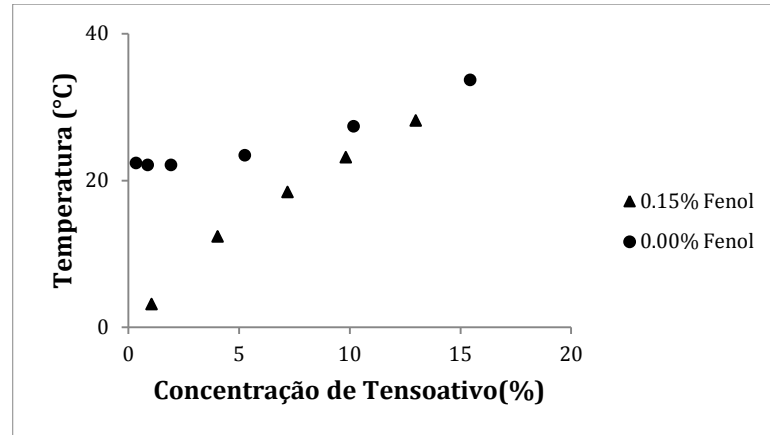
Fatores	Símbolo	Níveis		
		-1	0	1
Concentração de Tensoativo (% peso)	X_1	1	7	13
Temperatura (°C)	X_2	29	33.5	38

Fonte: Autor.

As temperaturas e concentrações de tensoativo foram selecionadas por estarem acima da curva de turbidez do tensoativo estudado, conforme ilustrado na Figura 6.1. O ponto de

nuvem foi determinado utilizando observação visual. É importante destacar que a curva com fenol apresenta valores menores de ponto de nuvem. Isto é devido à interação das moléculas orgânicas com o grupo de cabeça polar de tensoativo.

Figura 6. 1 - Ponto de Nuvem do Triton X114.



Fonte: Autor.

6.3 - RESULTADOS

6.3.1 - Extração por ponto de nuvem

Os resultados experimentais obtidos são mostrados na Tabela 6.3. Avaliou-se a extração do fenol (E); a concentração de fenol ($X_{s,w}$) na fase diluída; a concentração de tensoativo ($X_{t,w}$) na fase diluída e a fração volumétrica da fase coacervato (f_c).

Tabela 6.3 - Resultados experimentais e calculados pelos modelos.

X_1	X_2	Resultados Experimentais				Resultados Calculados			
		E (%)	$X_{s,w}$ (%)	f_c	$X_{t,w}$ (%)	E (%)	$X_{s,w}$ (%)	f_c	$X_{t,w}$ (%)
-1	0	33,520	0,105	0,053	0,014	32,673	0,107	0,020	0,014
-1	-1	33,130	0,104	0,039	0,018	33,795	0,103	0,056	0,017
-1	1	34,418	0,102	0,033	0,012	34,600	0,101	0,048	0,013
0	0	81,440	0,041	0,324	0,022	82,219	0,043	0,339	0,023
0	-1	85,850	0,038	0,441	0,025	85,218	0,036	0,446	0,026
0	1	81,933	0,038	0,285	0,021	82,267	0,040	0,296	0,020
1	-1	98,750	0,014	0,866	0,035	98,717	0,015	0,842	0,035
1	1	92,526	0,026	0,575	0,026	92,010	0,025	0,550	0,027
1	0	93,290	0,026	0,616	0,030	93,839	0,025	0,664	0,030
0	0	82,700	0,046	0,370	0,024	82,219	0,043	0,339	0,023

Fonte: Autor.

6.3.2 - Análise de regressão

A análise de regressão foi aplicada para obter os modelos matemáticos que resultaram em equações polinomiais de segunda ordem que explicam a relação de cada resposta com os fatores e interações significativas. Os modelos encontrados pelo delineamento experimental foram:

Percentual de Fenol Extraído (%)

$$\%E = 82,219 + 30,583X_1 - 18,962X_1^2 - 1,475X_2 + 1,524X_2^2 - 1,878X_1X_2 \quad (23)$$

Concentração de fenol na fase diluída após a separação (%)

$$X_{s,w} = 0,043 - 0,041X_1 + 0,023X_1^2 + 0,002X_2 - 0,005X_2^2 + 0,003X_1X_2 \quad (24)$$

Fração volumétrica da fase coacervato

$$f_c = 0,339 + 0,322X_1 + 0,003X_1^2 - 0,075X_2 + 0,032X_2^2 - 0,071X_1X_2 \quad (25)$$

Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação (%)

$$X_{t,w} = 0,023 + 0,008X_1 - 0,0006X_1^2 - 0,003X_2 + 0,0004X_2^2 - 0,0007X_1X_2 \quad (26)$$

Onde X_1 e X_2 são os valores da concentração de tensoativo (%) e temperatura (°C), respectivamente.

6.3.3 - Avaliação estatística dos modelos obtidos

6.3.3.1 - Extração de fenol (E)

A validade do modelo para a extração de fenol foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA), apresentada na Tabela 6.4 e a medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2).

Como se pode observar na Tabela 6.4, o modelo para extração de fenol (E) apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança (F_{cal} superior ao F_{tab}) com R^2 igual a 0,9995, evidenciando que o modelo explicou 99,95% da variação dos dados experimentais. O valor de F_{cal} da regressão foi 283,079 vezes maior que o F_{tab} , indicando que o modelo

proposto é significativo e também preditivo e descreve a resposta em função das variáveis analisadas.

Tabela 6.4 - Análise da Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	*GL	Média Quadrática	F _{cal}	F _{cal} /F _{tab}	Ajuste do Modelo
Extração de Fenol (E) - R ² = 0,9995						
Regressão	6884,52	5	1376,90	1772,08	283,079	Modelo Significativo
Resíduos	3,11	4	0,78			
Falta de Ajuste	2,32	3	0,77	0,97	0,004	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,79	1	0,79			
Total	6887,631	9				
Concentração de fenol na fase diluída após a separação (X _{s,w}) - R ² = 0,9976						
Regressão	0,011292	5	0,002258	322,5714	51,5289	Modelo Significativo
Resíduos	0,000028	4	0,000007			
Falta de Ajuste	0,000015	3	0,000005	0,3846	0,0018	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,000013	1	0,000013			
Total	0,011318	9				
Fração Volumétrica da fase Coacervato (f _c) - R ² = 0,9906						
Regressão	0,67915	5	0,13583	84,36646	13,4771	Modelo Significativo
Resíduos	0,00644	4	0,00161			
Falta de Ajuste	0,00538	3	0,00179	1,68867	0,0078	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,00106	1	0,00106			
Total	0,68559	9				
Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação (X _{t,w}) - R ² = 0,9852						
Regressão	0,000434	5	0,000087	58,0000	9,2652	Modelo Significativo
Resíduos	0,000006	4	0,000001			
Falta de Ajuste	0,000004	3	0,000001	0,5000	0,00232	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,000002	1	0,000002			
Total	0,00044	9				

*GL – Graus de Liberdade

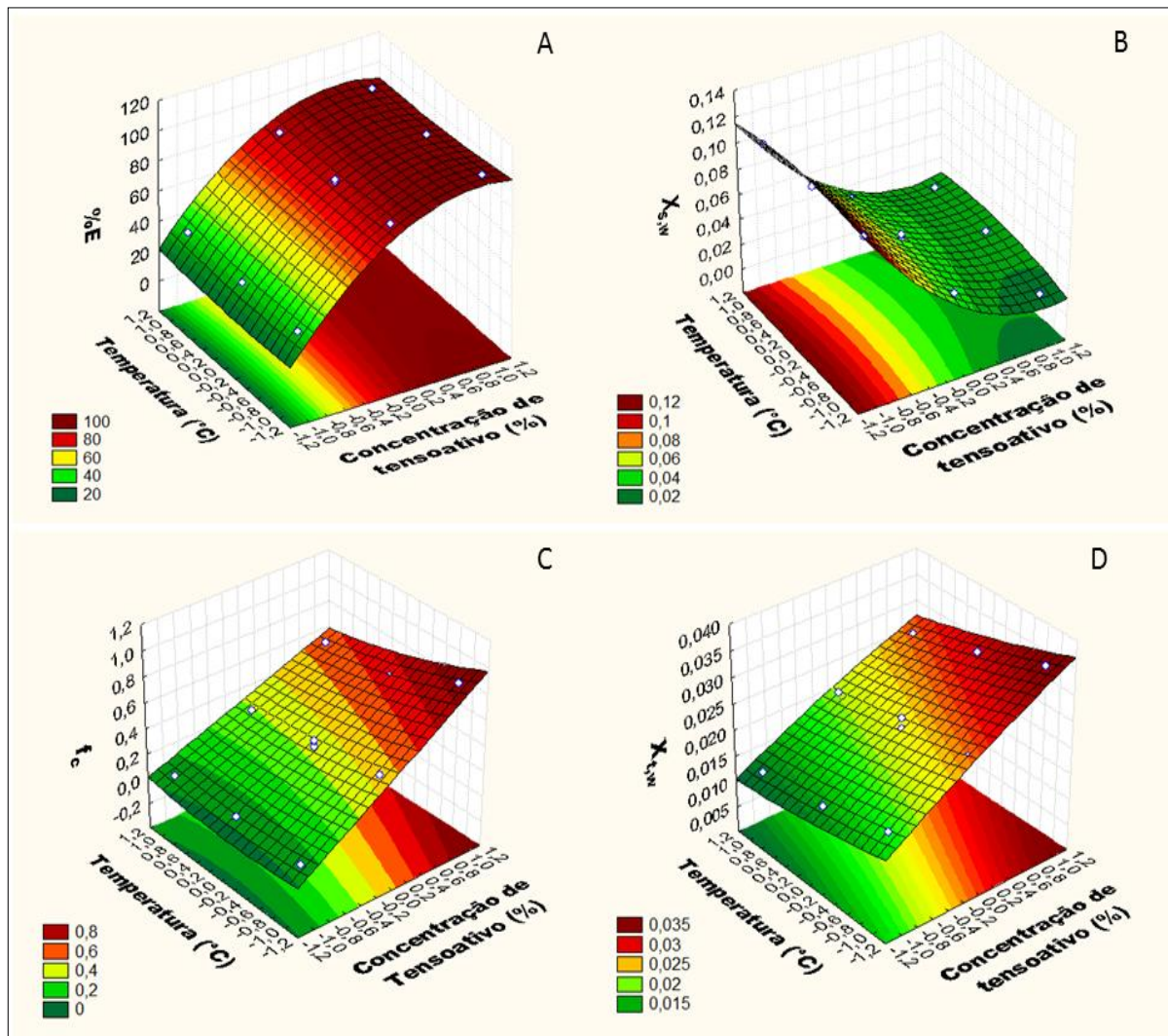
Teste F (F_{5,4} = 6,26 e F_{3,1} = 215,71)

Fonte: Autor.

O gráfico de superfície de resposta do modelo proposto para a extração de fenol é encontrado na Figura 6.2 (A). Pode-se verificar que a variável concentração do tensoativo possui efeito predominante sobre a extração do fenol. O efeito da temperatura se mostra constante, não influenciando no resultado final.

A Figura 6.2 mostra que a extração do fenol aumenta com a concentração de tensoativo, enquanto a temperatura não afeta na eficiência da extração. Este fato pode ser explicado pela interação do tensoativo com o fenol, pois sendo a concentração do tensoativo muito maior, ao formar a fase coacervato, tende a arrastar consigo o contaminante, fato que independe da temperatura. O efeito da temperatura se torna constante em relação a extração quando atingido o ponto de nuvem do tensoativo.

Figura 6.2 - Superfícies de Respostas: A - Percentual de Fenol Extraído (%), B - Concentração de fenol na fase diluída após a separação (%), C - Fração volumétrica da fase coacervato, D - Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação (%).

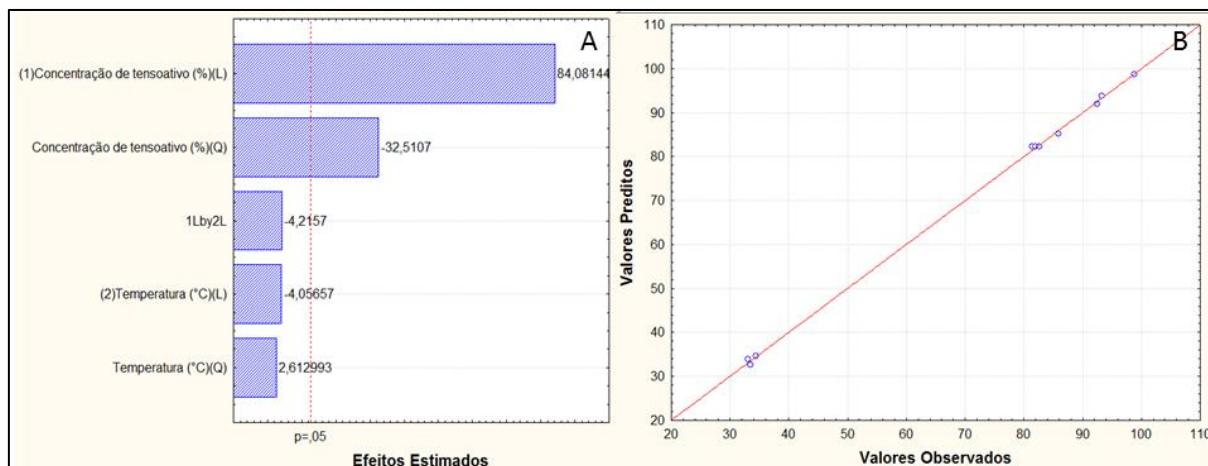


Fonte: Autor.

Os efeitos das variáveis sobre a extração do fenol podem ser observados mais claramente no diagrama de Pareto representado na Figura 6.3(A). Pode-se verificar que, dentro do intervalo de 95% de confiança, apenas a concentração do tensoativo possui efeito

significativo no modelo. Tanto a parte linear quanto quadrática possuiu tal característica. A Figura 6.3 (B) mostra a coerência entre os valores calculados pelo modelo e os valores obtidos experimentalmente.

Figura 6.3 - Percentual de Fenol Extraído (%), A – Diagrama de Pareto; B – Valores Observados e Preditos.



Fonte: Autor.

6.3.3.2 - Concentração de fenol na fase diluída após a separação ($X_{s,w}$)

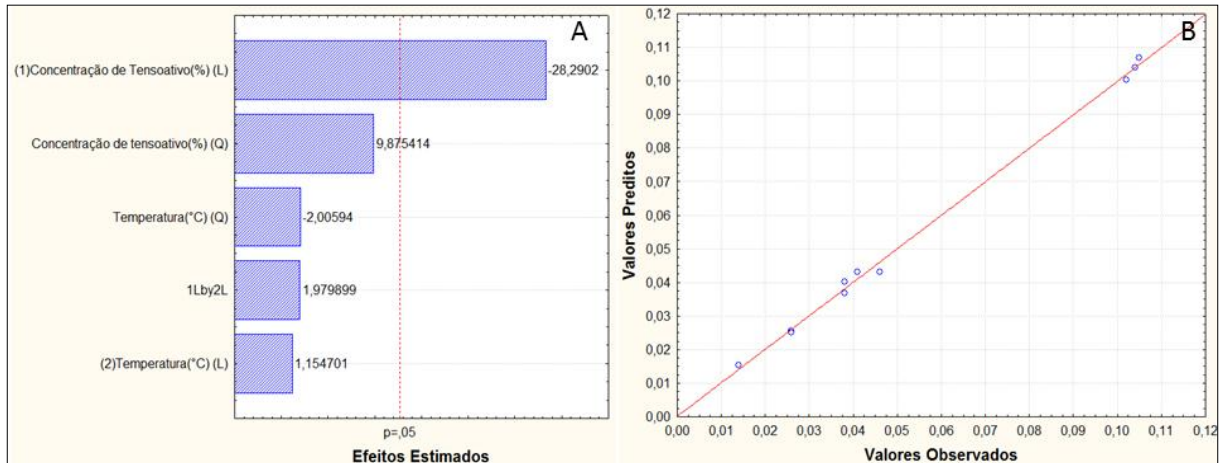
O modelo proposto para a concentração de fenol na fase diluída após a separação ($X_{s,w}$) apresentou regressão significativa em nível de 95% de confiança, com R^2 igual a 0,9976. O valor de F_{cal} da regressão foi aproximadamente 51,53 vezes maior que o F_{tab} (Tabela 6.4), indicando que o modelo proposto é significativo e preditivo.

A Figura 6.2(B) mostra o gráfico de superfície de resposta gerado pelo modelo proposto para a concentração de fenol na fase diluída após a separação ($X_{s,w}$). É observado que o intervalo onde se pode encontrar a menor concentração do fenol na fase diluída após a separação ocorre em concentrações de tensoativo superiores a 7% e em temperaturas inferiores 33,5 °C. Este fato está relacionado com a eficiência da extração, onde quanto menor a quantidade de tensoativo adicionado ao sistema, menor será a extração e, por conseguinte, maior será a concentração do fenol na fase aquosa.

Assim, como a temperatura não influencia na extração de fenol, não irá também influenciar na concentração residual de fenol na fase aquosa após a separação. Após ser atingido o ponto de nuvem (turbidez), o tensoativo irá formar a fase coacervato com uma quantidade muito similar a inicial de tensoativo o qual é responsável pela remoção do fenol da fase aquosa, pois neste processo o tensoativo também age como extratante.

O Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 6.4 (A), mostra que a variável significativa, dentro do intervalo de 95% de confiança, é a concentração do tensoativo (parte linear). O efeito isolado da temperatura não foi significativo nem na parte linear, nem na quadrática. A Figura 6.4 (B) ilustra a relação entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo.

Figura 6.4 - Concentração de fenol na fase diluída após separação de fases : A – Diagrama de Pareto e B – Valores observados e preditos.



Fonte: Autor.

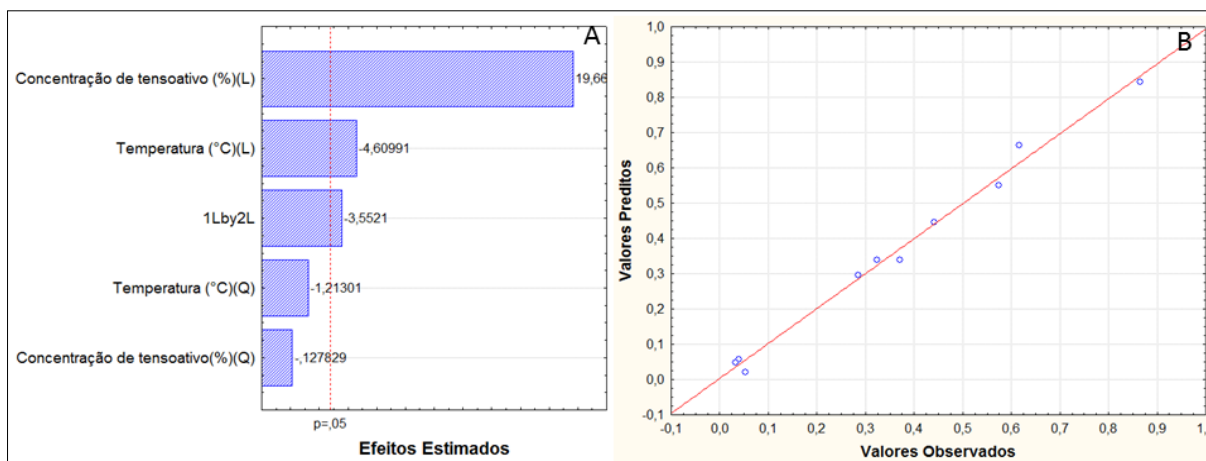
6.3.3.3 - Fração volumétrica da fase coacervato (fc)

A Tabela 6.4 mostra a significância do modelo proposto para a fração volumétrica da fase coacervato através dos cálculos da análise de Variância (ANOVA). O coeficiente de determinação obtido foi de 0,9906. O valor do teste F_{cal} foi comparado ao valor do F_{tab} para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. O F_{cal} para a fração volumétrica da fase coacervato foi 13,4771 vezes maior do que o F_{tab} , indicando que o modelo proposto é estatisticamente significativo e descreve as respostas em função das variáveis analisadas.

De acordo com a superfície de resposta mostrada na Figura 6.2 (C), observa-se que a fração volumétrica da fase coacervato aumenta com o aumento da concentração em tensoativo. Como o coacervato corresponde à praticamente a totalidade do tensoativo do sistema, quanto maior sua concentração, maior será a fração volumétrica desta fase. No caso da temperatura, a fração volumétrica diminui, pois, ao ser elevada a temperatura, o tensoativo diminui sua hidrofília e, por conseguinte, forma um coacervato ainda mais concentrado em tensoativo.

A Figura 6.5 (A) apresenta o efeito das variáveis sobre a fração volumétrica da fase coacervato. A concentração de tensoativo e a temperatura apresentaram efeitos significativos na fração volumétrica da fase coacervato. A variável concentração de tensoativo exerceu efeito positivo significativo, indicando que um aumento da concentração do tensoativo implicará em um aumento da fração volumétrica da fase coacervato. Já a temperatura teve efeito negativo significativo, indicando que um aumento da variável implicará em uma redução da resposta, ou seja, uma diminuição da fração volumétrica da fase coacervato. A Figura 6.5 (B) ilustra a relação obtida entre os valores calculados pelo modelo proposto e os valores reais, obtidos experimentalmente.

Figura 6.5 - Fração Volumétrica da fase coacervato : A – Diagrama de Pareto; B – Valores preditos e observados.



Fonte: Autor.

6.3.3.4 - Concentração de tensoativo na fase diluída após a separação ($X_{t,w}$)

A concentração residual de tensoativo na fase aquosa após a separação de fases é um parâmetro importante no que diz respeito à viabilidade do processo utilizado. Se a concentração do tensoativo for grande, mesmo que ocorra uma alta eficiência de extração, o processo se torna inviável, pois a perda do tensoativo para o efluente tratado promove aumento de custo e contaminação do próprio efluente. A validade do modelo aplicado na determinação da concentração residual de tensoativo foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada na Tabela 6.4.

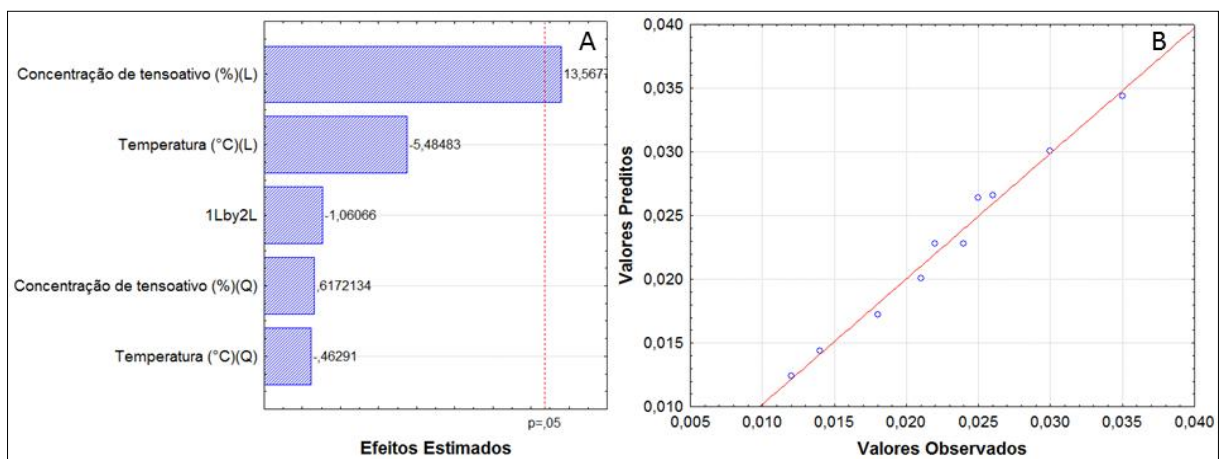
Conforme pode ser observado na Tabela 6.4, obteve-se um valor de R^2 de 0,9852. O valor do teste F_{cal} foi comparado ao valor do teste F_{tab} para a distribuição de F a 95% de nível

de confiança com os respectivos graus de liberdade. O F_{cal} para o modelo foi 9,26 vezes maior que o F_{tab} , indicando que o modelo é estatisticamente significativo.

A Figura 6.2 (D) mostra os efeitos das variáveis concentração do tensoativo (%) e temperatura (°C) através de superfícies de resposta. Pode-se observar que, dentro da faixa estudada, ocorre uma tendência em se obter concentrações de tensoativo na fase diluída cada vez menores quando se aumenta a temperatura, chegando a valores inferiores a 0,15%. O aumento da concentração em tensoativo resulta no aumento da sua concentração na fase diluída. O aumento da temperatura proporciona uma redução na hidrofília do tensoativo e, por conseguinte, sua presença na fase aquosa diminui.

De acordo com o gráfico de Pareto, Figura 6.6 (A), resultante do processamento estatístico dos dados experimentais, a análise da significância dos efeitos das variáveis independentes estudadas revelou que a concentração inicial do tensoativo foi significativa à nível de 95% de confiança. Então, um aumento da concentração leva à obtenção de maiores valores de concentração de tensoativo na fase diluída após a separação. No caso da Figura 6.6 (B), pode-se constatar a confiabilidade dos resultados através da relação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores preditos pelo modelo.

Figura 6.6 - Concentração de tensoativo na fase diluída após separação de fases: A – Digrama de Pareto; B – Valores Preditos e Observados.



Fonte: Autor.

6.4 - Conclusões

O delineamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram imprescindíveis para otimizar e estudar o efeito das variáveis do processo, temperatura e concentração de tensoativo, nos parâmetros de extração. Os resultados obtidos neste trabalho

mostraram que a temperatura e concentração de tensoativo afetam a eficiência do processo. As quatro respostas são bastante afetadas pela concentração de tensoativo: A concentração de fenol na fase diluída diminui, enquanto que a eficiência da extração, fração de volume coacervato e concentração de tensoativo na fase diluída aumentam, os dois últimos quase linearmente. A temperatura não tem nenhum efeito na eficiência de extração e na concentração de fenol e de tensoativo na fase diluída após a separação. O efeito da temperatura foi observada apenas na fração volumétrica da fase coacervato, onde as altas temperaturas conduziram a menores volumes da fase de coacervato. A otimização da extração é obtida com 13% de tensoativo a 38 °C, onde temos uma remoção de fenol 92,5% com um pequeno volume de fase coarcevato (0,575).

6.5 - Referências

- BARKA, N.; ABDENNOURI, M.; BOUSSAOUD, A.; GALADI, A.; BAÂLALA, M.; BENSITEL, M.; SADIQ, M., *Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO₂ aqueous suspension*. Arabian Journal of Chemistry, v. 7, p. 752 – 757, 2014.
- DUARTE, L. J. N.; CANSELIER, J. P., *Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction*, Química Nova, v. 28, p. 426 - 432, 2005.
- EARHART, J. P.; WON, K.W.; PRAUSNITZ, J.M.; KING, C.J., *Extraction of Chemical Pollutants from Industrial Wastewaters with Volatile Solvents*, EPA-600/2-76-220, US Environmental Protection Agency, Oklahoma, 1976.
- EKSPERIANDOVA, L. P.; FOKINA, I. I.; BLANK, A. B.; IVKOVA, T. I.; SOUKHOMLINOV, B. P., *Determination of small quantities of phenol in water*. Analytica Chimica Acta, v. 396, p. 317 – 320, 1999.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, H. S.; MATOS, G. D.; DAVID, J. M.; BRANDÃO, G. C.; DOS SANTOS, W. N. L., *Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods*. Analytica Chimica Acta, v. 597, p. 179 – 186, 2007.
- GALBEIRO, R.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I., *A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry*. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, v. 28, p. 160 – 165, 2014.
- GHOUS, H.; HADDOU, B.; BOUABDESSELAM, H.; BOUBERKA, Z.; DERRICHE, Z., *Elimination of fuel spills from effluent using cloud point extraction methods*. Journal of Hazardous Materials, v. 180, p. 188–196, 2010.
- GOMES, Y. F.; MEDEIROS, P. N.; BOMIO, M. R. D.; SANTOS, I. M. G.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M.; MOTTA, F. V., *Optimizing the synthesis of cobalt aluminate pigment using fractional factorial design*. Ceramics International, v. 41, p. 699 – 706, 2015.
- GONZÁLEZ-MUÑOZ, M. J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R.; COCA, J., *Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibre contactors*. Journal of Membrane Science, v. 213, p. 181 – 193, 2003.
- GOUDA, A. A., *Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples*. Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 131, p. 138 – 144, 2014.
- HADDOU, B.; CANSELIER, J. P.; GOURDON, C., *Cloud point extraction of phenol and benzyl alcohol from aqueous stream*. Separation and Purification Technology, v. 50, p. 114 – 121, 2006.

HUNG, K. C.; CHEN, B. H.; YU, L. E., *Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants*. Separation and Purification Technology, v. 57, p. 1 – 10, 2007.

KASSEM, M. A.; AMIN, A. S., *Determination of rhodium in metallic alloy and water samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometric technique*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 136, p. 1955 – 1961, 2015.

KOÇ, A.; BILGESÜ, A. Y.; ALIBEYLI, R.; KOÇAK, M. C., *A factorial experimental design for oxidative thermal decomposition of low-density polyethylene waste*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 72, p. 309 – 315, 2004.

KOLACHI, N. F.; KAZI, T. G.; KHAN, S.; WADHWA, S. K.; BAIG, J. A.; AFRIDI, H. I.; SHAH, F., *Multivariate optimization of cloud point extraction procedure for zinc determination in aqueous extracts of medicinal plants by flame atomic absorption spectrometry*. Food and Chemical Toxicology, v. 49, p. 2548 – 2556, 2011.

LIANG, P.; YANG, J., *Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent*. Journal of Food Composition and Analysis, v. 23, p. 95 – 99, 2009.

MANZOORI, J. L.; ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; AMJADI, M., *Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology*. Talanta, v. 71, p. 582 – 587, 2007.

MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; OLIVEIRA, H. N. M., *Removal of Reactive Blue 19 using nonionic surfactant in cloud point extraction*. Separation and Purification Technology, v. 138, p. 71 – 76, 2014.

MUTUK, T.; BAŞAK, M., *Analysis of mechanical properties of cement containing boron waste and rice husk ash using full factorial design*. Journal of Cleaner Production, v. 69, p. 128 - 132, 2014.

OZBAY, N.; YARGIC, A. S., *Factorial experimental design for Remazol Yellow dye sorption using apple pulp/apple pulp carbon-titanium dioxide co-sorbent*. Journal of Cleaner Production, v. 100, p. 333 – 343, 2015.

PYTLAKOWSKA, K.; KOZIK, V.; DABIOCH, M., *Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review*. Talanta, v. 110, p. 202 – 228, 2013.

SAMADDAR, P.; SEN, K., *Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 20, p. 1209 – 1219, 2013.

SANTOS, F. K. G.; NETO, E. L. B.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A., *Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium*.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 333, p. 156 – 162, 2009.

WATANABE, H.; TANAKA, H., *A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid–liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol*. Talanta, v. 25, p. 585 - 589, 1978.

WONG, W. H.; LEE, W. X.; RAMANAN, R. N.; TEE, L. H.; KONG, K. W.; GALANAKIS, C. M.; PRASAD, K. N., *Two level half factorial design for the extraction of phenolics, flavonoids and antioxidants recovery from palm kernel by-product*. Industrial Crops and Products, v. 63, p. 238 – 248, 2015.

YAU, B.; YANG, L.;HU, Q.; SHIGENDO A., *Cloud Point Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution with Silicone Surfactants*. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 15, p. 468 – 473, 2007.

ZAIN, N. N. M.; ABU BAKAR, N. K.; MOHAMAD, S.;SALEH, N. M., *Optimization of a greener method for removal phenol species by cloud point extraction and spectrophotometry*. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 118, p. 1121 – 1128, 2014.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO GERAL

7. Conclusão Geral

Os estudos realizados neste trabalho investigaram a habilidade de tensoativos nonilfenol etoxilados, com diferentes graus de etoxilação, removerem fenol de efluentes aquosos sintéticos. Os resultados obtidos e analisados permitem concluir que:

1. O fenol interage principalmente com a cabeça do tensoativo, dando-lhe um caráter menos hidrofílico e como consequência ocorre a diminuição do Ponto de Nuvem de todos os tensoativos estudados. Os sais NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaNO₃, e NaH₂PO₄ são considerados cosmótrofos, reduzem a solubilidade dos monômeros do tensoativos e favorecem o processo de *salting-out* de ponto de nuvem. A técnica de planejamento experimental mostrou-se eficiente no desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de prever o PN dos tensoativos. A técnica de superfícies de resposta possibilitou a otimização das variáveis visando o custo energético (diminuição do PN), logo as condições para se obter os menores valores de PN é $X_{\text{sal}} \geq 0,2\%$, $X_t \leq 0,5\%$ e $EO \leq 10$.
2. Em relação ao estudo da tensão superficial das soluções aquosas de tensoativos, conclui-se que existe uma relação inversa entre a temperatura e a tensão superficial e a concentração de fenol e a tensão superficial. O aumento da temperatura diminui a afinidade do tensoativo não iônico pela água e, por conseguinte, sua solubilidade neste meio. A concentração de fenol também reduz a tensão superficial da água, mas não tanto quanto os tensoativos. A tensão superficial é reduzida para 46,2 mN /m, quando a concentração se aproxima de 1M. O efeito da temperatura sobre a c.m.c. é semelhante ao que ocorre na tensão superficial, o aumento da temperatura tende a diminuir a c.m.c. dos tensoativos, facilitando o processo de micelização. Em relação à estrutura molecular dos tensoativos, quanto maior a etoxilação (EO) do tensoativo, menor a c.m.c. Para todos os tensoativos e temperaturas estudados, a energia livre de Gibbs é negativa ($\Delta G, < 0$), indicando a espontaneidade do processo de micelização.
3. Em relação à eficiência de extração de fenol de efluentes aquosos utilizando tensoativos não iônicos, constata-se que todos os tensoativos analisados foram capazes de remover satisfatoriamente o fenol dentro faixa de concentração de 0,05 a 0,25%. Para todos os tensoativos, foram obtidas condições onde a taxa de extração é superior a 85%. O tensoativo R-95 foi aquele que conseguiu a maior taxa de remoção (superior

a 90% quando $X_t > 20\%$). O estudo da razão volumétrica das fases, do fator de concentração e do coeficiente de participação possibilitaram a análise detalhada do processo de extração de fenol por ponto de nuvem.

4. O delineamento experimental e a metodologia de superfície de resposta foram imprescindíveis para otimizar e estudar o efeito das variáveis do processo, temperatura e concentração de tensoativo, nos parâmetros de extração. A aplicação da técnica para os tensoativos octilfenol etoxilados possibilitou a otimização dos parâmetros de extração (13% em massa de tensoativo a 38 °C, resulta em uma remoção de fenol igual a 92,5% com um pequeno volume de fase coarcevato, 0,575).
5. Essa e as demais propriedades exibidas pelos sistemas estudados mostram que esses sistemas são uma alternativa concreta na remoção de fenol, com menor risco ambiental, inflamabilidade e custo que os sistemas convencionais utilizados na indústria.

ANEXOS

Tabela 1 – Condições experimentais e resultados calculados para o tensoativo R-100.

Condições Experimentais		Dados Cromatográficos		Parâmetros Calculados			
Xt(%)	Xf(%)	Xf,d	Xt,d	E(%)	Rv	F	Kc
2	0,05	0,0271	2,1659	45,7872	0,0870	5,2655	0,8446
4	0,05	0,0177	0,4581	64,6765	0,1765	2,8377	1,8310
6	0,05	0,0092	0,4623	81,5961	0,2500	2,4638	4,4336
8	0,05	0,0080	0,3617	84,0744	0,3514	1,8237	5,2792
10	0,05	0,0073	0,2782	85,4131	0,4706	1,3900	5,8554
12	0,05	0,0071	0,2025	85,8436	0,5152	1,2781	6,0639
14	0,05	0,0070	0,2176	85,9521	0,6129	1,0761	6,1185
16	0,05	0,0070	0,1870	86,0255	0,6129	1,2404	6,1559
18	0,05	0,0066	0,1758	86,8740	0,7544	1,0721	6,6184
20	0,05	0,0057	0,0387	88,5123	0,9231	0,9589	7,7050
25	0,05	0,0056	0,0550	88,8386	1,3810	0,6433	7,9594
2	0,1	0,0477	1,1364	52,3216	0,0870	4,8670	1,0974
4	0,1	0,0383	0,4854	61,7385	0,1628	3,1782	1,6136
6	0,1	0,0385	0,5431	61,5206	0,2500	2,4608	1,5988
8	0,1	0,0274	0,2542	72,6080	0,3514	1,7819	2,6507
10	0,1	0,0263	0,2646	73,6866	0,4286	1,4860	2,8003
12	0,1	0,0218	0,1614	78,2254	0,5152	1,3244	3,5925
14	0,1	0,0211	0,2024	78,9071	0,6393	1,1091	3,7409
16	0,1	0,0134	0,2868	86,5852	0,7857	0,9747	6,4545
18	0,1	0,0119	0,3354	88,0924	0,9608	0,8336	7,3980
20	0,1	0,0063	0,3832	93,7468	1,1739	0,7134	14,9919
25	0,1	0,0063	0,4209	93,7263	2,1250	0,4364	14,9395
2	0,15	0,0806	0,8214	46,2921	0,0526	8,7955	0,8619
4	0,15	0,0839	0,3911	44,0410	0,1111	3,9637	0,7870
6	0,15	0,0641	0,3219	57,2945	0,1905	3,0080	1,3416
8	0,15	0,0543	0,2775	63,8296	0,2500	2,5532	1,7647
10	0,15	0,0347	0,1989	76,8382	0,3333	2,0051	3,3175
12	0,15	0,0296	0,2323	80,2404	0,4286	1,6389	4,0608
14	0,15	0,0231	0,2278	84,5694	0,4925	1,5140	5,4806
16	0,15	0,0227	0,1631	84,8383	0,7241	1,1716	5,5956
18	0,15	0,0184	0,1784	87,7056	1,2222	0,7176	7,1338
20	0,15	0,0095	0,2385	93,6544	1,6316	0,5556	14,7590
25	0,15	0,0075	0,2619	94,9725	2,3333	0,3985	18,8904
2	0,2	0,0829	1,0198	58,5372	0,0526	9,2221	1,4118
4	0,2	0,0746	0,4134	62,6965	0,1628	3,2371	1,6807
6	0,2	0,0718	0,4101	64,0904	0,2195	2,9197	1,7848
8	0,2	0,0684	0,3440	65,7918	0,2821	2,3326	1,9233
10	0,2	0,0519	0,3539	74,0502	0,5625	1,3164	2,8536
12	0,2	0,0539	0,1904	73,0396	0,6129	1,1917	2,7091
14	0,2	0,0526	0,2052	73,6938	0,8519	0,8651	2,8014
16	0,2	0,0517	0,1304	74,1675	0,9608	0,7719	2,8711
18	0,2	0,0321	0,1525	83,9414	1,2727	0,6595	5,2272
20	0,2	0,0274	0,1935	86,3155	1,9412	0,4653	6,3075
25	0,2	0,0168	0,2120	91,5789	2,5714	0,3561	10,8749
2	0,25	0,1446	11,2367	42,1535	0,0870	4,8477	0,7287
4	0,25	0,1440	0,6530	42,3872	0,2195	2,3865	0,7357
6	0,25	0,1267	0,2565	49,3079	0,3699	1,8739	0,9727
8	0,25	0,0995	0,3719	60,2106	0,6129	1,1782	1,5132
10	0,25	0,0864	0,3407	65,4409	0,9231	0,8173	1,8936
12	0,25	0,0885	0,3276	64,6101	0,4925	1,5148	1,8257
14	0,25	0,0796	0,2664	68,1598	0,6129	1,2752	2,1407
16	0,25	0,0489	0,1986	80,4446	0,7544	1,0664	4,1137
18	0,25	0,0417	0,2113	83,3163	0,9608	0,8672	4,9939
20	0,25	0,0297	0,2176	88,1368	1,1739	0,7508	7,4295
25	0,25	0,0148	0,2900	94,0864	3,3478	0,2810	15,9102

Fonte: Autor.

Tabela 2 – Condições experimentais e resultados calculados para o tensoativo R-110.

Condições Experimentais		Dados Cromatográficos		Parâmetros Calculados			
Xt(%)	Xf(%)	Xf,d	Xt,d	E(%)	Rv	F	Kc
2	0,05	0,0441	0,3976	11,7137	0,1111	1,0542	0,1327
4	0,05	0,0372	0,7270	25,6742	0,1905	1,3479	0,3454
6	0,05	0,0317	0,1774	36,5690	0,2821	1,2965	0,5765
8	0,05	0,0289	0,0278	42,2905	0,3699	1,1434	0,7328
10	0,05	0,0272	0,0714	45,5857	0,5152	0,8849	0,8378
12	0,05	0,0231	0,0812	53,7609	0,5385	0,9984	1,1627
14	0,05	0,0192	0,0537	61,6663	0,6667	0,9250	1,6087
16	0,05	0,0198	0,0489	60,3127	0,8182	0,7372	1,5197
18	0,05	0,0164	0,0277	67,1278	1,0000	0,6713	2,0421
20	0,05	0,0155	0,0261	68,9629	1,2727	0,5419	2,2219
25	0,05	0,0140	0,0267	72,0361	2,2258	0,5006	2,5760
2	0,1	0,0847	0,4489	15,3247	0,0989	1,5495	0,1810
4	0,1	0,0684	0,7985	31,5689	0,1765	1,7889	0,4613
6	0,1	0,0598	0,2774	40,2285	0,2821	1,4263	0,6730
8	0,1	0,0581	0,3177	41,8965	0,3889	1,0773	0,7211
10	0,1	0,0493	0,0814	50,6847	0,5385	0,9413	1,0278
12	0,1	0,0421	0,0812	57,8963	0,5625	1,0293	1,3751
14	0,1	0,0363	0,0537	63,6971	0,6667	0,9555	1,7546
16	0,1	0,0350	0,0523	64,9821	0,7241	0,8974	1,8557
18	0,1	0,0291	0,0486	70,8895	1,0000	0,7089	2,4352
20	0,1	0,0269	0,0310	73,0547	1,0833	0,6744	2,7112
25	0,1	0,0215	0,0371	78,4521	1,7778	0,4413	3,6408
2	0,15	0,1179	0,2532	21,3690	0,0870	2,4574	0,2718
4	0,15	0,1060	0,1945	29,3145	0,1429	2,0520	0,4147
6	0,15	0,0878	0,0844	41,4752	0,2658	1,5603	0,7087
8	0,15	0,0752	0,0942	49,8714	0,4706	1,0598	0,9949
10	0,15	0,0677	0,0427	54,8914	0,6393	0,8586	1,2169
12	0,15	0,0574	0,0188	61,7332	0,7241	0,8525	1,6132
14	0,15	0,0493	0,0200	67,1221	0,9231	0,7272	2,0416
16	0,15	0,0323	0,0097	78,4585	1,1739	0,6684	3,6422
18	0,15	0,0298	0,0196	80,1234	0,8868	0,9035	4,0310
20	0,15	0,0300	0,0262	80,0089	1,0833	0,7385	4,0022
25	0,15	0,0295	0,0498	80,3145	1,7778	0,4518	4,0799
2	0,2	0,1681	0,1532	15,9444	0,0870	1,8336	0,1897
4	0,2	0,1262	0,0945	36,9040	0,1765	2,0912	0,5849
6	0,2	0,1093	0,1084	45,3359	0,2821	1,6074	0,8294
8	0,2	0,0900	0,0742	55,0055	0,3889	1,4144	1,2225
10	0,2	0,0788	0,0423	60,6043	0,5873	1,0319	1,5383
12	0,2	0,0690	0,0188	65,5089	0,6129	1,0688	1,8993
14	0,2	0,0591	0,0126	70,4522	0,7544	0,9339	2,3843
16	0,2	0,0574	0,0080	71,3150	0,9231	0,7726	2,4861
18	0,2	0,0520	0,0099	73,9977	1,1739	0,6304	2,8458
20	0,2	0,0380	0,0162	80,9902	1,0833	0,7476	4,2604
25	0,2	0,0343	0,0350	82,8548	1,7778	0,4661	4,8325
2	0,25	0,2420	0,7552	3,2018	0,1111	0,2882	0,0331
4	0,25	0,1568	0,0828	37,2999	0,2048	1,8211	0,5949
6	0,25	0,1270	0,0762	49,2120	0,3158	1,5584	0,9690
8	0,25	0,1151	0,0510	53,9504	0,4925	1,0954	1,1716
10	0,25	0,0637	0,0118	74,5221	0,7241	0,8910	2,9250
12	0,25	0,0736	0,0132	70,5688	0,5152	1,3699	2,3978
14	0,25	0,0707	0,0344	71,7079	0,6667	1,0756	2,5346
16	0,25	0,0732	0,0135	70,7391	0,8519	0,8304	2,4175
18	0,25	0,0639	0,0073	74,4237	1,0833	0,6870	2,9099
20	0,25	0,0645	0,0050	74,1975	1,3810	0,5373	2,8756
25	0,25	0,0383	0,0227	84,6668	1,8571	0,4559	5,5218

Fonte: Autor.

Tabela 3 – Condições experimentais e resultados calculados para o tensoativo R-120.

Condições Experimentais		Dados Cromatográficos		Parâmetros Calculados			
Xt(%)	Xf(%)	Xf,d	Xt,d	E(%)	Rv	F	Kc
2	0,05	0,0430	0,6187	14,0501	0,1236	1,1368	0,1635
4	0,05	0,0427	0,6743	14,6794	0,2500	1,1368	0,1720
6	0,05	0,0312	0,6469	37,5471	0,3889	0,9655	0,6012
8	0,05	0,0309	0,6903	38,1011	0,6129	0,6216	0,6155
10	0,05	0,0303	0,6887	39,4223	0,9231	0,4271	0,6508
12	0,05	0,0316	0,2861	36,7064	0,5873	0,6250	0,5799
14	0,05	0,0077	0,1671	84,6825	0,7544	1,1225	5,5285
16	0,05	0,0230	0,3725	53,9907	0,7857	0,6872	1,1735
18	0,05	0,0228	0,1877	54,4844	1,0000	0,5448	1,1970
20	0,05	0,0231	0,1590	53,8867	1,2222	0,4409	1,1686
25	0,05	0,0235	0,1930	52,9516	2,0303	0,2608	1,1255
2	0,1	0,0877	0,2805	12,3371	0,1111	1,1103	0,1407
4	0,1	0,0741	0,2769	25,9222	0,1494	1,7348	0,3499
6	0,1	0,0549	0,2694	45,1406	0,2195	2,0564	0,8228
8	0,1	0,0506	0,3024	49,4200	0,3158	1,5650	0,9771
10	0,1	0,0451	0,3493	54,8967	0,3889	1,4116	1,2171
12	0,1	0,0413	0,1948	58,7472	0,5152	1,1404	1,4241
14	0,1	0,0314	0,1756	68,5674	0,6129	1,1187	2,1814
16	0,1	0,0310	0,1748	68,9678	0,7241	0,9524	2,2225
18	0,1	0,0281	0,1566	71,9204	0,9231	0,7791	2,5613
20	0,1	0,0293	0,1500	70,6829	1,0833	0,6525	2,4110
25	0,1	0,0193	0,1458	80,7349	1,2727	0,6343	4,1907
2	0,15	0,1213	0,2132	19,1155	0,0753	2,5396	0,2363
4	0,15	0,1059	0,2581	29,4135	0,1364	2,1570	0,4167
6	0,15	0,0827	0,0915	44,8975	0,2048	2,1921	0,8148
8	0,15	0,0722	0,0942	51,8974	0,2821	1,8400	1,0789
10	0,15	0,0632	0,0559	57,8841	0,3889	1,4884	1,3744
12	0,15	0,0558	0,0200	62,7891	0,4706	1,3343	1,6874
14	0,15	0,0460	0,0192	69,3114	0,5625	1,2322	2,2585
16	0,15	0,0293	0,0199	80,4778	0,7544	1,0668	4,1224
18	0,15	0,0283	0,0196	81,1234	0,9231	0,8788	4,2976
20	0,15	0,0257	0,0262	82,8547	1,1277	0,7347	4,8325
25	0,15	0,0240	0,0498	83,9780	2,0303	0,4136	5,2414
2	0,2	0,1681	0,1532	15,9444	0,0204	7,8127	0,1897
4	0,2	0,1262	0,0945	36,9040	0,1364	2,7063	0,5849
6	0,2	0,1093	0,1084	45,3359	0,2048	2,2135	0,8294
8	0,2	0,0900	0,0742	55,0055	0,2821	1,9502	1,2225
10	0,2	0,0750	0,0423	62,4880	0,3889	1,6068	1,6658
12	0,2	0,0602	0,0188	69,9089	0,4286	1,6312	2,3232
14	0,2	0,0580	0,0126	70,9847	0,5385	1,3183	2,4465
16	0,2	0,0384	0,0081	80,7841	0,6393	1,2635	4,2040
18	0,2	0,0391	0,0100	80,4577	0,8182	0,9834	4,1171
20	0,2	0,0360	0,0181	81,9902	0,9608	0,8534	4,5525
25	0,2	0,0323	0,0150	83,8548	1,2222	0,6861	5,1938
2	0,25	0,1920	0,7588	23,2018	0,0204	11,3689	0,3021
4	0,25	0,1422	0,0828	43,1259	0,1364	3,1626	0,7583
6	0,25	0,1222	0,0618	51,1229	0,2195	2,3289	1,0459
8	0,25	0,1042	0,0452	58,3114	0,2821	2,0674	1,3987
10	0,25	0,0887	0,0218	64,5130	0,3889	1,6589	1,8179
12	0,25	0,0878	0,0329	64,8770	0,4085	1,5884	1,8471
14	0,25	0,0780	0,0150	68,7930	0,5152	1,3354	2,2044
16	0,25	0,0532	0,0149	78,7391	0,6129	1,2847	3,7035
18	0,25	0,0547	0,0148	78,1224	0,7857	0,9943	3,5709
20	0,25	0,0503	0,1035	79,8941	0,9231	0,8655	3,9737
25	0,25	0,0425	0,0150	82,9899	1,2222	0,6790	4,8789

Fonte: Autor.

