



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O  
HEXADECANOATO DE SÓDIO**

Giselle Kalline Gomes Carvalho

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN  
Novembro/2014

**GISELLE KALLINE GOMES CARVALHO**

**REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O  
HEXADECANOATO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN  
Novembro/2014

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / DEQ  
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Carvalho, Giselle Kalline Gomes.

Remoção de metais utilizando o hexadecanoato de sódio / Giselle Kalline  
Gomes Carvalho. - Natal, 2014.

91 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

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

1. Resíduos industriais - Dissertação. 2. Metais pesados - Dissertação. 3. Cobre  
- Dissertação. 4. Cádmio - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II.  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF

CDU 628.54(043.3)

**Carvalho, Giselle Kalline Gomes** – Remoção de metais utilizando o hexadecanoato de sódio. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Linha de Pesquisa: Ciência e Tecnologia de Tensoativo, UFRN, Natal-RN, Brasil, 2014.

**Orientador:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

---

**RESUMO:** Atividades industriais de mineração, galvanoplastia e o processo de extração do petróleo, vem aumentando os níveis de metais pesados, tais como Cu, Fe, Mg e Cd, nos ecossistemas aquáticos. Este aumento está relacionado ao descarte de efluentes contendo teores desses elementos acima do valor máximo permitido por lei. Métodos como troca iônica, filtração por membranas e precipitação química vem sendo estudados como meios de tratamentos de efluentes contaminados por esses metais. A precipitação de metais utilizando tensoativos aniônicos obtidos a partir de ácidos carboxílicos surgiu como uma alternativa para a remoção de metais de efluentes industriais. A reação entre íons bivalentes dos metais e esses tipos de tensoativos em solução aquosa leva a formação de carboxilatos de metais, que podem precipitar na forma de flocos e serem removidos, posteriormente, por um processo de decantação dos flocos formados ou por uma filtração simples. Neste trabalho, a extração de metais é realizada por meio da utilização do tensoativo hexadecanoato de sódio como agente extrator. O objetivo principal é estudar o efeito da variação da temperatura do meio, pH da solução de metal e concentração do tensoativo no processo de remoção do metal. A modelagem estatística do estudo mostrou que o processo é diretamente dependente das variações de pH e concentração do tensoativo, porém inversamente proporcional e pouco dependente da variação de temperatura, sendo esse último efeito considerado desprezível na maioria dos casos. O estudo individual do efeito da temperatura apresenta uma forte dependência do processo à temperatura de Kraft, tanto do tensoativo utilizado como agente extrator como do tensoativo obtido após a reação desse tensoativo com o metal. A partir dos dados de temperaturas e concentrações do tensoativo foi possível o cálculo da constante de equilíbrio para a reação entre o hexadecanoato de sódio e íons cobre. Posteriormente, foram determinados parâmetros termodinâmicos, comprovando que o processo é exotérmico e espontâneo.

---

**Palavras-Chave:** Hexadecanoato de sódio, remoção de metais, temperatura de Kraft, modelagem estatística, constante de equilíbrio.

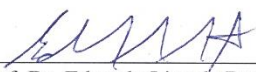
---


**Giselle Kalline Gomes Carvalho**

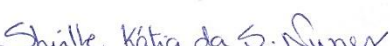
**REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO O HEXADECANOATO DE SÓDIO**

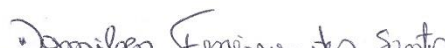
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 28 de novembro de 2014.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Netos  
Orientador – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar  
Membro Interno - UFRN

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Shirle Kátia da Silva Nunes  
Membro Interno – UFRN

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Damilson Ferreira dos Santos  
Membro Externo - UFRSA

## ABSTRACT

---

Industrial activities like mining, electroplating and the oil extraction process, are increasing the levels of heavy metals such as Cu, Fe, Mg and Cd in aquatic ecosystems. This increase is related to the discharge of effluents containing trace of this elements above the maximum allowed by law. Methods such as ion exchange, membrane filtration and chemical precipitation have been studied as a means of treatment of these metals contamination. The precipitation of metals using anionic surfactants derived from carboxylic acids emerged as an alternative for the removal of metals from industrial effluents. The reaction between bivalent ions and these types of surfactants in aqueous solution leads to the formation of metal carboxylates, which can precipitate in the form of flakes and are subsequently removed by a process of decantation or simple filtration. In this work the metals extraction is performed by using the surfactant sodium hexadecanoate as extracting agent. The main purpose was to study the effect of temperature, solution pH, and concentration of surfactant in the metal removal process. The statistical design of the process showed that the process is directly dependent to changes in pH and concentration of surfactant, but inversely proportional and somewhat dependent to temperature variation, with the latter effect being considered negligible in most cases. The individual study of the effect of temperature showed a strong dependence of the process with the Kraft point, both for the surfactant used as extracting agent, as for the surfactant obtained after the reaction of this surfactant with the metal. From data of temperatures and concentrations of the surfactant was possible to calculate the equilibrium constant for the reaction between sodium hexadecanoate and copper ions. Later, thermodynamic parameters were determined, showing that the process is exothermic and spontaneous.

---

**KEYWORDS:** Sodium hexadecanoate, metal removal, Kraft point, statistical design, equilibrium constant.

---

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, e acima de tudo, a Deus, por me dar forças, coragem e estímulo para nunca desistir dos meus objetivos.

À minha base, meus pais, Ana Lúcia e Múcio, pela educação, amor e dedicação que me proporcionaram ao longo da vida, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem em todas as minhas escolhas. À minha irmã, Bruna, pela amizade e companheirismo.

Ao meu noivo, Alex Barros, por todo apoio, incentivo, carinho e compreensão durante toda essa trajetória, sempre me dando forças quando eu mais precisava.

Ao Prof. Eduardo Lins, pela orientação, atenção e dedicação prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório NUPEG por toda ajuda e incentivo no meu trabalho. À minha bolsista Jaciara, que me auxiliou no desenvolvimento deste trabalho.

À Mazinha, pela paciência e por toda ajuda e orientação na parte burocrática do mestrado.

Ao CNPQ, pela disponibilização dos recursos financeiros.

## Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Revisão bibliográfica .....</b>	<b>6</b>
2.1. Metais .....	6
2.1.1. Metais pesados.....	6
2.1.2. Cobre .....	7
2.1.3. Cádmio .....	8
2.2. Tensoativos.....	8
2.2.1. Classificação dos tensoativos .....	9
2.3. Propriedades dos tensoativos.....	10
2.3.1. Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) .....	10
2.3.2. Formação de micelas .....	10
2.3.3. Ponto de Kraft.....	12
2.4. Os tensoativos aniônicos e a interação com os íons metálicos.....	13
2.5. Sais de ácido carboxílicos .....	14
2.4.1. Hexadecanoato de sódio .....	15
2.6. Planejamento experimental .....	15
2.5.1. Planejamento fatorial.....	15
2.5.1. Análise da variância e teste de significância do ajuste.....	16
2.5.1. Metodologia de superfícies de resposta (MSR).....	18
2.9 Estado da arte .....	19
2.9.1 Extração de metais utilizando óleos vegetais e tensoativos derivados de óleos vegetais.....	20
<b>3. Materiais e métodos.....</b>	<b>26</b>
3.1. Equipamentos .....	26
3.2. Reagentes.....	26
3.3. Síntese do hexadecanoato de sódio .....	27
3.4. Preparo da solução sintética de metal.....	27
3.5. Ensaio de remoção do metal .....	27
3.6. Determinação da concentração dos metais por espectrometria de absorção atômica .....	28
3.7. Definição e otimização das condições de trabalho.....	29
3.8. Planejamento experimental fatorial $2^3$ .....	30

3.9. Modelagem e análise estatística .....	31
3.10. Determinação da temperatura de Kraft do hexadecanoato de cobre .....	31
3.11. Curva de solubilidade do hexadecanoato de cobre.....	32
3.12. Cálculo da constante de equilíbrio .....	33
3.13. Determinação dos parâmetros termodinâmicos.....	35
3.14. Estudo da influência da adição de sais inorgânicos.....	36
<b>4. Resultados e discussões .....</b>	<b>38</b>
4.1. Definição e otimização das condições de trabalho.....	38
4.2. Modelagem e análise estatística .....	41
4.2.1. Definição dos níveis dos planejamentos experimentais .....	41
4.2.2. Matrizes dos dados experimentais.....	43
4.2.3. Análise de regressão .....	46
4.2.4. Análise da variância e teste de significância do ajuste .....	52
4.2.5. Distribuição dos resíduos .....	54
4.2.6. Valores preditos versus valores observados .....	57
4.2.7. Análises das superfícies de respostas .....	60
4.3. Avaliação do efeito da temperatura no processo de remoção .....	63
4.4. Cálculo da constante de equilíbrio .....	66
4.5. Análise dos parâmetros termodinâmicos.....	68
4.6. Estudo da influência da adição de cátions inorgânicos .....	70
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>73</b>
<b>6. Referências bibliográficas.....</b>	<b>76</b>

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Configuração eletrônica de metais .....	6
Tabela 2.2 - Fontes artificiais de alguns metais pesados .....	7
Tabela 2.3 - Aplicações dos tensoativos de acordo com a faixa de HLB.....	10
Tabela 2.4 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	17
Tabela 3.1 - Condições operacionais utilizadas nas análises de absorção atômica para cada metal .....	29
Tabela 3.2 - Matriz codificada do planejamento experimental fatorial $2^3$ .....	31
Tabela 3.3 - Relação estequiométrica entre a concentração do hexadecanoato de cobre e a concentração do hexadecanoato de sódio .....	33
Tabela 4.1 - - Influência do tempo de reação no processo de remoção do cobre.....	40
Tabela 4.2 – Definição das condições de trabalho .....	41
Tabela 4.3 - Valores das concentrações de tensoativo utilizadas para cada solução de metal no nível -1 do planejamento .....	42
Tabela 4.4 - Valores das concentrações de tensoativo utilizadas para cada solução de metal no nível +1 do planejamento .....	43
Tabela 4.5 - Valores mínimo e máximo, e pontos centrais, para os parâmetros avaliados no planejamento fatorial $2^3$ .....	43
Tabela 4.6 - Matriz codificada do planejamento experimental $2^3$ para o cobre .....	44
Tabela 4.7 - Matriz codificada do planejamento experimental $2^3$ para o cádmio .....	44
Tabela 4.8 - Matriz codificada do planejamento experimental $2^3$ para o magnésio.....	45
Tabela 4.9 - Matriz codificada do planejamento experimental $2^3$ para o ferro .....	45
Tabela 4.10 - Parâmetros estimados para a remoção do cobre.....	46
Tabela 4.11 - Parâmetros estimados para a remoção do cádmio.....	48
Tabela 4.12 - Parâmetros estimados para a remoção de magnésio .....	49
Tabela 4.13 - Parâmetros estimados para a remoção de ferro .....	51
Tabela 4.14 - ANOVA, Percentual removido de cobre.....	53
Tabela 4.15 - ANOVA, Percentual removido de cádmio.....	53
Tabela 4.16 - ANOVA, Percentual removido de magnésio .....	53
Tabela 4.17 - ANOVA, Percentual removido de ferro.....	54
Tabela 4.18 – Medidas adicionais para remoção do cobre.....	59
Tabela 4.19 - Valores da constante $\alpha$ em função da temperatura.....	66
Tabela 4.20 - Valores da constante $K$ em função da concentração inicial do tensoativo aplicado na extração de cobre.....	67
Tabela 4.21 - Entalpia e entropia para diferentes concentrações de tensoativo .....	69
Tabela 4.22 - Energia de Gibbs para determinadas temperaturas e concentrações de tensoativo .....	69

## Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação da molécula do octanoato de sódio com suas partes apolar e polar	8
Figura 2.2 - Classificação esquemática dos tensoativos	9
Figura 2.3 - Dependência da c.m.c. com a temperatura para o SDS ( $C_{12}SO_4Na$ ) e o álcool decílico etoxilado com 5 etoxilações ( $C_{10}E_5$ )	11
Figura 2.4 - Variedade de estruturas micelares	12
Figura 2.5 - Solubilidade e c.m.c. versus temperatura de um tensoativo em água	13
Figura 3.1 - Equipamento utilizado nos ensaios de remoção – Water Separability Tester	27
Figura 3.2 - Espectrofotômetro de absorção atômica	28
Figura 3.3 - Sistema de medição de equilíbrio a alta pressão. (1) suporte universal, (2) célula de pressão, (3) agitador, (4) termopar, (5) pressostato, (6) válvulas micrométricas, (7) bomba seringa, (8) fonte luminosa	32
Figura 4.1 - Influência da velocidade de agitação de mistura rápida no processo de remoção do cobre	39
Figura 4.2 - Influência do tempo de agitação de mistura rápida no processo de remoção do cobre	40
Figura 4.3 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cobre	47
Figura 4.4 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio	49
Figura 4.5 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de magnésio	50
Figura 4.6 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de ferro	52
Figura 4.7 - Distribuição de resíduo para Equação (4.3), porcentagem de remoção do cobre	55
Figura 4.8 - Distribuição de resíduo para Equação (4.4), porcentagem de remoção do cádmio	55
Figura 4.9 - Distribuição de resíduo para Equação (4.5), porcentagem de remoção do magnésio	56
Figura 4.10 - Distribuição de resíduo para Equação (4.6), porcentagem de remoção do ferro	56
Figura 4.11 - Valor predito x valor observado, remoção de cobre	57
Figura 4.12 - Valor predito x valor observado, remoção de cádmio	58
Figura 4.13 - Valor predito x valor observado, remoção de magnésio	58
Figura 4.14 - Valor predito x valor observado, remoção de ferro	59
Figura 4.15 - Valores preditos vs observados para medidas adicionais de remoção do cobre	60
Figura 4.16 - Superfície de resposta para as variáveis temperatura e pH em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro	61
Figura 4.17 - Superfície de resposta para as variáveis proporção tensoativo/metal e pH em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro	62
Figura 4.18 - Superfície de resposta para as variáveis proporção tensoativo/metal e temperatura em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro	63
Figura 4.19 - Variação do percentual de cobre removido em função do aumento da temperatura	64
Figura 4.20 - Curva de solubilidade do hexadecanoato de cobre	65
Figura 4.21 - Regressão linear entra as concentrações de cobre residuais e as concentrações iniciais do tensoativo	66

Figura 4.22 - Relação da constante de equilíbrio com a concentração inicial do hexadecanoato de sódio.....	68
Figura 4.23 - Influência de cátions inorgânicos no processo de remoção .....	71

# NOMENCLATURA

## Símbolos

$C_A$	Concentração final do componente A
$C_{\text{tens}}$	Concentração do tensoativo
$[\text{Cu}]$	Concentração de cobre
F	Valor da estatística F (distribuição F de Snedecor)
$F_{\text{tab}}$	Valor da estatística F tabelado
$F_{\text{cal}}$	Valor da estatística F calculado
$\Delta G$	Variação da energia livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação de entalpia
m	Número de níveis distintos da variável independente
$MA_{\text{metal}}$	Massa atômica do metal
$MM_{\text{hex}}$	Massa molar do hexadecanoato de sódio
$MM_{\text{tens}}$	Massa molar do tensoativo
$MQ_{\text{ep}}$	Média Quadrática devido ao erro puro
$MQ_{\text{faj}}$	Média Quadrática devido a falta de ajuste
$MQ_{\text{R}}$	Média Quadrática devido ao modelo de regressão
$MQ_{\text{res}}$	Média Quadrática devida aos resíduos
N	Número total de observações
$N_{\text{Cu}}$	Número de oxidação do cobre
p	Número de parâmetros estimados do modelo
P	Proporção molar tensoativo/metal
R	Constante universal dos gases

$R^2$	Coeficiente de correlação
$\%R_{Me}$	Percentual de metal removido
$\Delta S$	Variação de entropia
$SQ_{ep}$	Soma Quadrática devida ao erro puro
$SQ_{faj}$	Soma Quadrática devida a falta de ajuste
$SQ_R$	Soma Quadrática devida a regressão
$SQ_{res}$	Soma Quadrática devida aos resíduos
$SQ_T$	Soma Quadrática total
$T$	Temperatura
[Tens]	Concentração Hexadecanoato de sódio
$x$	Concentração adimensional
$\bar{y}$	Média de todas as observações
$y_i$	Valor observado
$y_{ri}$	Previsão do modelo para o valor observado

### **Símbolos gregos**

$\beta$	Vetor dos parâmetros do modelo
$\gamma$	Coeficiente de atividade
$\Delta$	Variação
$\varepsilon$	Vetor do erro aleatório
$\mu$	Potencial químico

### **Sobrescrito**

$k$	Número de fatores
-----	-------------------

### **Subscrito**

A	Componente A
as	Associado
cal	Valor calculado
Cu, T	Cobre associado ao tensoativo
Cu, S	Cobre dissolvido em solução
D	Coefficiente de distribuição
ep	Erro Puro
faj	Falta de Ajuste
i	Componente i
j	Componente j
Me	Metal
r	residual
R	Regressão
res	Resíduos
T	Total
tab	tabelado

---

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUÇÃO**

---

# **1. Introdução**

A presença de metais pesados, como o cádmio (Cd) e cobre (Cu), em efluentes industriais acaba sendo um grande problema ambiental, pois, muitas vezes, direta ou indiretamente, os ecossistemas aquáticos são os destinos finais destas substâncias e, se esses efluentes não forem tratados, podem causar sérios problemas aos seres vivos, incluindo o homem.

A atividade de substâncias tóxicas nos organismos depende basicamente de sua concentração, independente do mecanismo de intoxicação. Embora a presença de alguns metais seja essencial para o funcionamento normal de algumas rotas metabólicas, a maioria dos metais pesados, quando ingeridos em concentrações demasiadas, são venenos acumulativos para os seres vivos (AGUIAR et al., 2002).

Diante do problema exposto, evidencia-se a necessidade da utilização de métodos de tratamento que venham diminuir ou eliminar a presença de metais pesados como poluentes de efluentes e cursos de água. Métodos como troca iônica, filtração por membranas e precipitação química vem sendo estudados.

A precipitação química é o método mais comum de remoção de metais pesados, onde compostos químicos reagem com os íons de metais formando compostos insolúveis em água, que posteriormente serão separados por filtração ou sedimentação. A técnica mais usada para precipitação de metais é a utilização de hidróxidos, por ser relativamente simples, de baixo custo e possuir um bom controle de pH, porém, em alguns casos, na presença de uma mistura de metais, o pH ideal para um metal, pode não ser para outro, fazendo com que ocorra a redissolução.

A precipitação de metais utilizando sais de ácidos carboxílicos surgiu como uma alternativa à utilização de hidróxidos. Primeiramente, pelo fato da solubilidade dos compostos metálicos formados com carboxilatos ser inferior a do hidróxido de metal correspondente, e por permanecerem insolúveis em uma vasta faixa de pH, precipitando, assim, simultaneamente diferentes metais (MAUCHAUFFÉE e MEUX, 2007).

Esses sais de carboxilatos são facilmente preparados através da saponificação de ácidos graxos ou triglicerídeos. Na indústria química, estes sais, principalmente os de lítio, sódio e potássio, têm vasta aplicabilidade como constituintes de tintas, de lubrificantes e

isolantes (ROSEN e KUNJAPPU, 2012). Também podem ser utilizados como agentes de extração de metais, por formarem sabões insolúveis em água quando em contato com íons metálicos bivalentes e trivalentes.

Os sais de ácido carboxílicos são classificados como tensoativos aniônicos. A interação entre os íons bivalentes e es tipo de tensoativo (aniônico), em solução aquosa, leva a formação de carboxilatos de metal, que podem precipitar na forma de flocos. Tal interação depende do comprimento da cadeia alquila do tensoativo e de sua concentração. Os metais de carboxilatos são geralmente insolúveis em água, mas podem ser solúveis em vários solventes orgânicos. Eles normalmente apresentam comportamento do tipo Krafft, com a solubilidade aumentando drasticamente acima de uma determinada temperatura (AKANNI et al., 1992).

O presente trabalho apresenta um enfoque inovador do processo de remoção de metais utilizando sais de ácidos graxos, isto através da identificação do ponto de Kraft como fator limitante para que o processo de remoção aconteça. Para entender o processo, foram avaliados parâmetros termodinâmicos, isotermas de adsorção e modelagem estatística do processo para quatro tipos de metais: Cd, Cu, Mg e Fe. Nesta modelagem levou-se em consideração a influência de três fatores: temperatura do meio, pH da solução de metal e concentração de tensoativo. Vale salientar que não foi encontrado na literatura específica a utilização deste tensoativo na remoção de metais. Muitos trabalhos abordam a extração de metais por tensoativos derivados de ácidos carboxílicos, porém apresentam resultados limitados a análise dos parâmetros que interferem no processo, como o pH e análises de turbidez e condutividade, ou seja, fatores que comprovam a existência do processo ou a seletividade por algum metal.

O presente trabalho foi dividido em capítulos visando sua maior compreensão. A revisão bibliográfica, presente no Capítulo 2, apresenta aspectos teóricos relacionados a compreensão e desenvolvimento do trabalho. Ainda, neste Capítulo 2 encontra-se o estado da arte, abrangendo trabalhos relacionados a métodos de extração de metais e a extração de metais utilizando tensoativos aniônicos derivados de ácidos carboxílicos.

O Capítulo 3 apresenta os reagentes e equipamentos utilizados, além de descrever a metodologia experimental aplicada em cada etapa do trabalho. Os resultados e discussões para a otimização das condições de trabalho, modelagem e análise estatística, avaliação do efeito da temperatura no processo de remoção, cálculo da constante de equilíbrio para a reação entre

## *Introdução*

o hexadecanoato de sódio e íons cobre e determinação dos parâmetros termodinâmicos estão contidos no Capítulo 4. O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento da pesquisa.

---

## **CAPÍTULO 2**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Metais

Em Química, um metal é um elemento, substância ou liga metálica caracterizado por sua boa condutividade elétrica e de calor, apresentando um alto ponto de ebulição e fusão e uma elevada dureza.

Geralmente, faz-se referência aos elementos químicos de uma forma coletiva, mediante a sua posição na tabela periódica (grupo). No que diz respeito aos metais, estes são usualmente divididos nos seguintes tipos: alcalinos, alcalino-terrosos (onde se encontra o magnésio), de transição (onde temos o cádmio, cobre e ferro) e lantanídeos. Esta divisão é efetuada, essencialmente, considerando a configuração eletrônica de cada um deles e, principalmente, o tipo de subcamadas que estão preenchidas, conferindo características inerentes a cada grupo. A Tabela 2.1 apresenta a configuração eletrônica para quatro metais relevantes ao presente trabalho, tanto na sua forma elementar como na sua forma de íons (COSTA, 2011).

Tabela 2.1 - Configuração eletrônica de metais

Elemento	Configuração Eletrônica	Íon	Configuração Eletrônica
Cu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Cu <sup>2+</sup>	[Ar] 3d <sup>9</sup>
Cd	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>	Cd <sup>2+</sup>	[Kr] 4d <sup>10</sup>
Mg	[Ne] 3s <sup>2</sup>	Mg <sup>2+</sup>	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>
Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	Fe <sup>2+</sup>	[Ar] 3d <sup>6</sup>

Fonte: Autor

#### 2.1.1. Metais pesados

Os metais eletronegativos e com densidade superior a 5 g/cm<sup>3</sup> são chamados de metais pesados. Uma exceção é o Arsênio, que apesar de leve e não metal possui efeitos ambientais semelhantes ao grupo dos metais pesados. Todos eles têm propriedades tóxicas, seja em estado de elemento, seja em estado combinado. Embora eles possam ser encontrados em frações naturais no ar, no solo e nas plantas, a sua ocorrência é muito rara e a poluição pelas atividades humanas, especialmente as industriais, está elevando o nível de metais pesados presentes na natureza (AGARWAL, 2009). A Tabela 2.2 mostra as fontes artificiais de oito metais pesados mais comuns.

Tabela 2.2 - Fontes artificiais de alguns metais pesados

Fonte	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
Mineração e Processamento de minério	+	+	-	+	-	+	-	+
Metalurgia	+	+	+	+	+	+	+	+
Indústria de tintas	-	+	+	-	+	-	-	+
Refinaria de Petróleo	+	+	+	+	+	+	-	+
Indústria de fertilizantes químicos	+	+	+	+	+	+	+	+
Celulose e Papel	-	-	+	+	+	+	+	-
Curtimento de couro	+	-	+	-	-	+	-	+

Fonte: (AGARWAL, 2009)

Segundo Barros Jr. (2001), bioquimicamente, o grande problema da presença de metais pesados no organismo humano é devido a sua elevada afinidade com o enxofre. Este elemento pertence às enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas críticas no corpo humano. Portanto, os metais pesados atacam estas enzimas, afetando a sua atividade e, conseqüentemente, afetando adversamente a saúde humana.

A seguir serão apresentadas as propriedades de alguns metais pesados relevantes para esse trabalho.

### 2.1.2. Cobre

O cobre, representado por Cu e número atômico 29, é um dos metais nobres, de coloração vermelha, com uma elevada resistência mecânica. Possui alta condutividade elétrica e alto ponto de fusão. Grande parte do cobre encontrado na natureza esta na sua forma iônica,  $Cu^{2+}$ .

O cobre é um dos vinte e sete elementos conhecidos como sendo essencial para os seres humanos, a sua necessidade é de 2,5 – 5,0 mg. Porém, em doses relativamente elevadas, ele acumula-se no fígado, podendo ser letal. Os sintomas de intoxicação por cobre são náuseas, vômitos, cólicas, distúrbios gástricos, apatia, anemia, convulsões, coma e morte (KIRK-OTHMER, 2004).

A presença de cobre na água pode ser resultante da corrosão de tubos ou acessórios feitos com cobre ou suas ligas, que liberaram esse metal na água provocando acúmulo do mesmo nos trechos estagnados. Também, pode ser oriunda de restos minerais advindos da

produção do cobre ou ele pode ter sido adicionado deliberadamente como sulfato de cobre para controle do crescimento de algas (KEMMER, 1977).

### 2.1.3. Cádmio

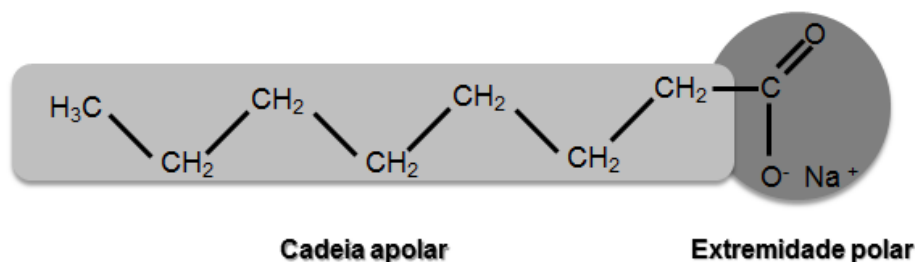
O cádmio possui número atômico 48 e é representado pelo símbolo Cd. A temperatura ambiente, encontra-se no estado sólido, é um metal branco azulado, pouco abundante. É um dos metais mais tóxicos, podendo ser encontrado em minas de zinco e é empregado na fabricação de pilhas.

Este metal é utilizado numa grande variedade de atividades industriais, tais como na produção de baterias, fertilizantes fosfatados, indústria de mineração e indústria de pigmentos, e encontra seu caminho para o ambiente aquático através de descargas de águas residuais (GUPTA et al., 2003). No ser humano, ele apresenta efeito agudo, podendo levar à morte e efeito crônico, pois concentra-se nos rins, no fígado, no pâncreas e na tireóide.

## 2.2. Tensoativos

Tensoativos são moléculas que possuem uma parte com comportamento apolar (cauda) ligada a outra parte com comportamento polar (cabeça) (Figura 2.1). A parte apolar geralmente é formada por uma cadeia carbônica e a extremidade polar é formada por átomos que apresentam concentração de elétrons desemparelhados. Portanto, a parte polar do tensoativo é responsável pela sua solubilidade em água.

Figura 2.1 - Representação da molécula do octanoato de sódio com suas partes apolar e polar

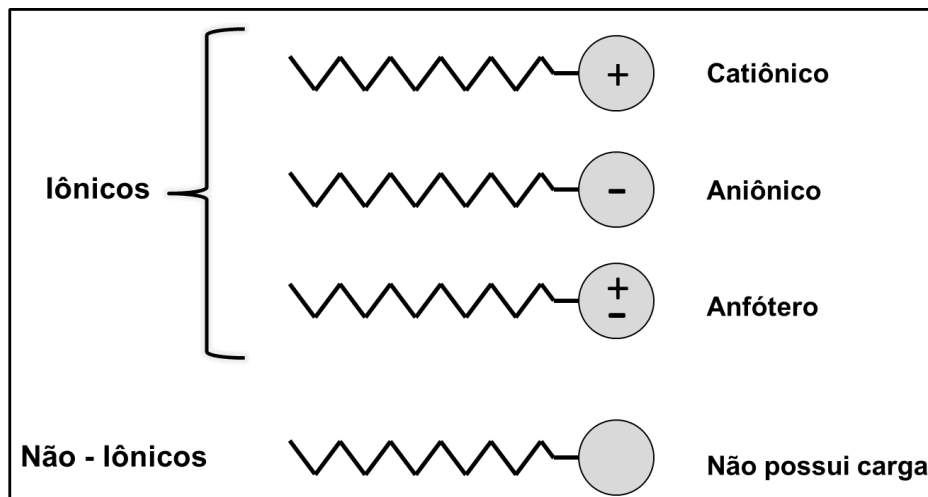


Fonte: Autor

### 2.2.1. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a ionização da sua parte hidrófila após o contato com uma solução aquosa (Figura 2.2). Dessa forma, os tensoativos estão divididos em aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros.

Figura 2.2 - Classificação esquemática dos tensoativos



Fonte: Autor

Os Tensoativos aniônicos, quando dissolvidos em água, apresentam carga negativa na extremidade polar. São muito solúveis em água por apresentarem átomos de oxigênio que atraem os elétrons dos carbonos e hidrogênios vizinhos, aumentando, assim, ainda mais a polaridade negativa nessa região, conseqüentemente aumentando a capacidade de atração por moléculas de água. As características físico-químicas desse tipo de tensoativo são fortemente influenciadas pela presença de sais solubilizados. O octanoato e hexadecanoato de sódio são exemplos de tensoativos aniônicos (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Os tensoativos catiônicos geralmente apresentam a extremidade polar formada por nitrogênio quaternizado, o que confere a carga positiva da região. No entanto, os tensoativos catiônicos são menos solúveis em água do que os tensoativos aniônicos, devido ao fato do nitrogênio ser mais eletronegativo que o carbono e atrair os elétrons envolvidos na ligação carbono-nitrogênio, neutralizando parcialmente a carga positiva do tensoativo. Essa classe de tensoativos apresenta uma alta toxicidade aquática quando comparada com outras classes de tensoativos (RUBINGH, 1990).

Os tensoativos não iônicos não se ionizam na presença de água. As cargas estão dispersas por vários átomos de oxigênios espalhados em uma cadeia carbônica, portanto, não

apresentam carga verdadeira. Os mais comuns são aqueles baseados em óxido de etileno, chamados de tensoativos etoxilados. Tem-se que quanto maior o número de moléculas de óxido de eteno no tensoativo, maior o número de forças que auxiliam na sua solubilidade em água. Suas propriedades físico-químicas não são influenciadas pela presença de eletrólitos, porém são dependentes da temperatura (DALTIM, 2011).

Tensoativos anfóteros possuem na mesma molécula grupos hidrófilos positivos e negativos. Dependendo do pH, estes tensoativos assumem características catiônicas ou aniônicas. A sua estrutura geralmente é constituída por um ânion carboxilado ligado a uma amina ou a um cátion quartenário de amônio. A cocoamidopropilbetaína é um dos tensoativos anfóteros mais comuns (MYERS, 2005).

## 2.3. Propriedades dos tensoativos

### 2.3.1. Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB)

O balanço hidrófilo-lipófilo é uma escala semi-empírica, desenvolvida por Griffin (1954), utilizada na seleção de tensoativos. Esta escala é baseada na percentagem relativa de grupos hidrófilos e lipófilos na molécula do tensoativo. A Tabela 2.3 resume os limites de HLB e suas aplicações (TADROS, 2006).

Tabela 2.3 - Aplicações dos tensoativos de acordo com a faixa de HLB

<b>Aplicação</b>	<b>Faixa de HLB</b>
<b>Agentes emulsivos de água em óleo</b>	3 - 6
<b>Agentes molhantes</b>	7 - 9
<b>Agentes emulsivos de óleo em água</b>	8 - 18
<b>Detergentes</b>	13 - 15
<b>Solubilizantes</b>	15 - 18

Fonte: (TADROS, 2006)

### 2.3.2. Formação de micelas

Em soluções aquosas e a baixas concentrações, os tensoativos atuam como eletrólitos normais, mas a altas concentrações observa-se um comportamento bem diferente. Tal

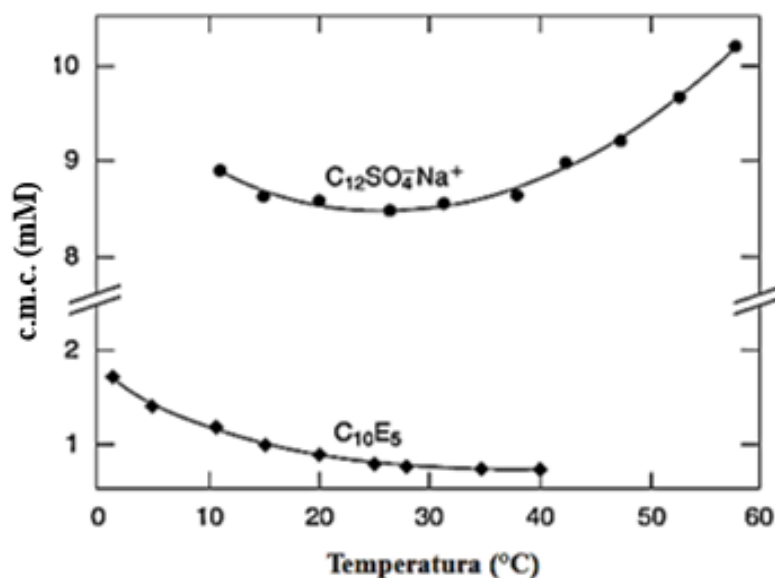
comportamento é explicado em termos da formação de agregados moleculares termodinamicamente estáveis, chamados micelas, nos quais as partes lipofílicas dos tensoativos se associam no interior do agregado, deixando a parte hidrofílica voltada para o meio aquoso (SCHRAMM, 2000).

A Concentração Micelar Crítica (c.m.c.) é definida como sendo a concentração mínima exigida para que se inicie a formação de micelas, ou seja, é a mais baixa concentração em que o tensoativo livre está em equilíbrio com as micelas (DALTIM, 2011). Cada molécula de tensoativo tem uma c.m.c. característica, que depende da temperatura e da concentração do tensoativo.

Independentemente do tipo de tensoativo, a c.m.c. diminui com o aumento do comprimento da cadeia carbônica. Em geral, os tensoativos não iônicos têm c.m.c. mais baixas do que os tensoativos iônicos, para um mesmo comprimento de cadeia (TADROS, 2006).

Em relação à variação de temperatura, tem-se que para tensoativos aniônicos o aumento da temperatura do sistema implica em um aumento de sua solubilidade em água, o que ocorre de maneira inversa com os não iônicos. Segundo Daltin (2011), a c.m.c. é reduzida com a variação da temperatura até um valor mínimo e a partir daí passa a subir com o aumento da temperatura, isto tanto para tensoativos iônicos como não iônicos (Figura 2.3).

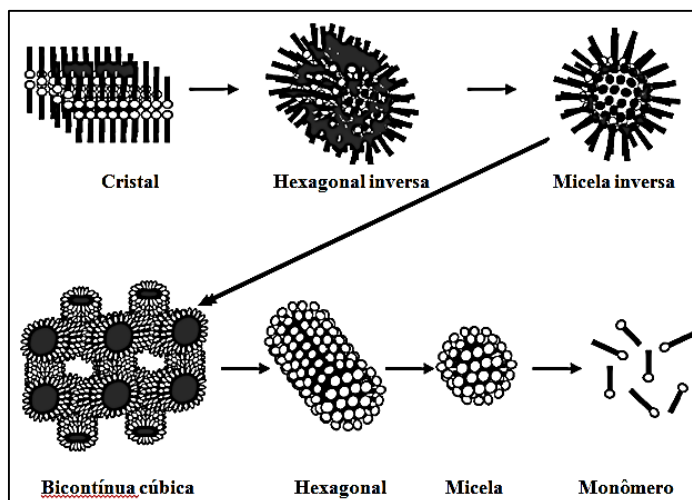
Figura 2.3 - Dependência da c.m.c. com a temperatura para o SDS ( $C_{12}SO_4Na$ ) e o álcool decílico etoxilado com 5 etoxilações ( $C_{10}E_5$ )



Fonte: (TADROS, 2006)

Após ser atingida a c.m.c., os agregados formados, ou micelas, podem formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis. A Figura 2.4 apresenta algumas dessas estruturas.

Figura 2.4 - Variedade de estruturas micelares



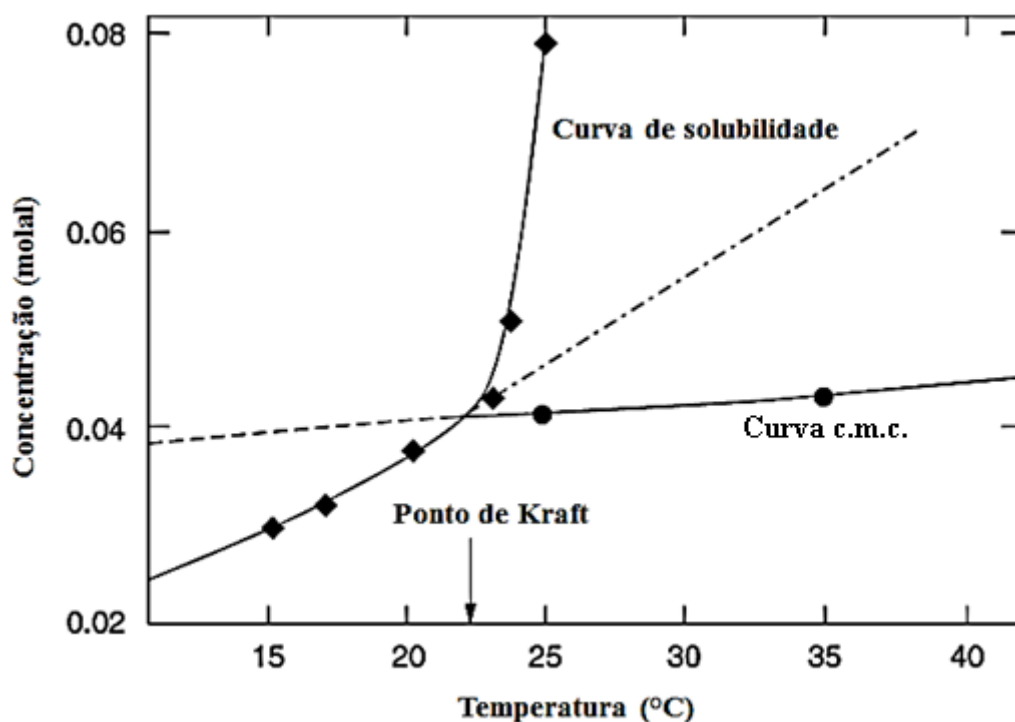
Fonte: (MYERS, 2005)

### 2.3.3. Ponto de Kraft

Para tensoativos iônicos, observa-se um aumento gradual da solubilidade com o aumento da temperatura. A partir de um determinado ponto, a solubilidade cresce intensamente. Tal ponto, ou temperatura, é denominado de ponto de Kraft. Segundo Schramm (2000), no ponto de Kraft se inicia o processo de micelização. Logo, uma grande quantidade de tensoativo disperso se agrega nas micelas e, por serem bem mais solúveis que uma única molécula de tensoativo, a solubilidade aumenta consideravelmente.

O ponto de Kraft pode ser obtido através de métodos espectrofotométricos ou turbidimétricos. Porém, devido a praticidade, o método visual é muito utilizado. Graficamente, o ponto de Kraft pode ser determinado através do ponto onde a curva de variação de solubilidade do tensoativo cruza com a curva da variação da c.m.c. com a temperatura, como mostra a Figura 2.5.

Figura 2.5 - Solubilidade e c.m.c. versus temperatura de um tensoativo em água



Fonte: (TADROS, 2006)

Como a temperatura de Kraft está diretamente ligada a solubilidade do tensoativo, ela irá depender da estrutura da molécula. Portanto, irá aumentar com o aumento da cadeia carbônica da molécula e será dependente da estrutura da parte hidrofílica do tensoativo (OGINO e ICHIKAWA, 1976).

Tensoativos não iônicos não exibem ponto de Kraft. Sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura, tendendo a separar em duas fases a uma determinada temperatura de transição, denominada de ponto nuvem.

## 2.4. Os tensoativos aniônicos e a interação com os íons metálicos

Os tensoativos aniônicos são usados em maior escala do que qualquer outra classe de tensoativos (HOLMBERG et al., 2004). Uma das razões para tal, está no baixo custo e maior facilidade da sua obtenção. Os grupos polares aniônicos mais usados são os carboxilatos, fosfatos, sulfonatos e sulfatos.

O fenômeno de solubilização de uma substância insolúvel em água pode ser feita através de moléculas de tensoativos, que tem a capacidade de incorporar totalmente a substância insolúvel nas suas micelas (TESTARD e ZEMB, 2002). O fenômeno inverso é

também possível, isto é, a adição de moléculas de tensoativos pode possibilitar a insolubilização de algumas substâncias previamente dissolvidas em solução aquosa. Este fenômeno ocorre, por exemplo, através da interação de metais pesados com tensoativos aniônicos em concentrações pré-micelares (PEREIRA et al., 2009) ou pós-micelares (VALENTE et al., 2008), onde a densidade de carga positiva dos íons metálicos é neutralizada pelas cabeças aniônicas dos tensoativos.

Os tensoativos aniônicos em soluções aquosas apresentam uma carga superficial, que é balanceada pelos contra-íons devido à condição de eletroneutralidade. A presença de íons metálicos bivalentes em solução poderá originar uma forte ligação destes metais aos ânios do tensoativo.

Burrows et al. (2010) referiu a acidez do tensoativo como fator determinante para a maior ou menor interação destes com os metais, sendo mais forte para os carboxilatos, que são fracamente ácidos, do que para os sulfatos ou sulfonatos. Embora estas interações se devam, em grande parte, a efeitos eletrostáticos, esta é, também, em alguns casos, acompanhada de um aumento de entropia resultante da perda da água de hidratação do cátion.

A interação de espécies metálicas com tensoativos ocorre através de interações eletrostáticas, com a cabeça polar do tensoativo, ou por interações hidrofóbicas dos quelatos do metal com a cadeia hidrofóbica das micelas (STALIKAS, 2002), podendo esta ser uma estratégia para, por exemplo, promover a remoção dos íons metálicos de um efluente.

## **2.5. Sais de ácido carboxílicos**

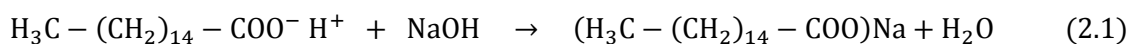
Os carboxilatos são talvez os primeiros tensoativos conhecidos, uma vez que constituíram os primeiros sabões. Eles são obtidos a partir da reação de saponificação de ácidos graxos ou triglicerídeos em equipamentos simples. O que mais atrai nessa classe de tensoativos para o uso como agente extratante de metais é o seu baixo custo, sua biodegradabilidade, baixa toxicidade e a capacidade de precipitar em água contendo metais bivalentes, tais como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , formando sabões insolúveis em água (BURROWS et al., 2010).

Em termos de solubilidade, os sais de ácidos carboxílicos com uma cadeia com menos de 10 carbonos são muito solúveis em meio aquoso, já os sais com uma cadeia com mais de 20 carbonos são pouco solúveis em meio aquoso, porém bastante utilizados em sistemas não

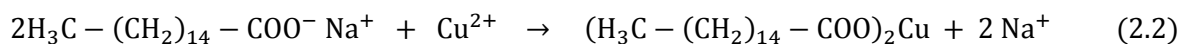
aquosos. Além disso, são instáveis a baixos valores de pH, produzindo ácidos graxos livres insolúveis (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

#### 2.4.1. Hexadecanoato de sódio

O hexadecanoato de sódio é um sal derivado de um ácido carboxílico natural, o ácido hexadecanóico, obtido a partir da reação desse ácido com hidróxido de sódio (Equação (2.1)). A temperatura ambiente, ele é insolúvel em água, porém a uma determinada temperatura, denominada temperatura de Kraft, forma micelas e se dissolve em solução aquosa.



Na presença de íons metálicos, o hexadecanoato de sódio reage com esses íons (Equação 2.2), através da interação do cátion do metal com o ânion do grupo carboxílico do sal. O produto dessa reação é um composto insolúvel em água. Logo, o hexadecanoato de sódio, assim como o produto formado são classificados como tensoativos aniônicos, pois quando dissolvidos em água apresentam carga negativa na extremidade polar.



### 2.6. Planejamento experimental

O planejamento experimental consiste de um conjunto de ensaios estabelecidos por meio de critérios científicos e estatísticos. Através desse método, baseado em princípios estatísticos, o pesquisador pode extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, fazendo um número mínimo de experimentos. O principal objetivo é determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo (BARROS NETO et al., 2007).

Em um planejamento experimental, a primeira coisa que deve ser feita é definir quais são as variáveis possíveis de serem controladas (fatores) e quais são as variáveis de saída (respostas) nas quais se está interessado.

#### 2.5.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial permite avaliar quantitativamente a influência individual dos fatores previamente selecionados sobre a resposta de interesse, bem como as possíveis interações de um fator com os outros. É necessária a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Havendo  $k$  variáveis controladas, um planejamento de dois níveis irá requerer a realização de  $2^k$  ensaios distintos.

O planejamento fatorial  $2^k$  é o mais comum, devido ao fato desse tipo de planejamento necessitar de poucos experimentos. Nele, dois níveis de cada fator são testados para se determinar o quanto o fenômeno em estudo é afetado por cada fator, atribuindo-se para o menor nível o valor codificado -1 e para o maior nível o valor codificado +1.

A estimativa do erro experimental se faz necessária para que haja uma avaliação da significância estatística dos efeitos. Para tal feito realiza-se a repetição de alguns ensaios. A autenticidade das réplicas deve representar, acertadamente, o espaço experimental desenvolvido no planejamento fatorial (BRASIL et al., 2007).

### 2.5.1. Análise da variância e teste de significância do ajuste

Procedimentos de teste de significância são baseados na análise da variância, aferindo a qualidade da aproximação gerada a partir de um conjunto de dados. Tais testes requerem a obtenção dos parâmetros estatísticos, média e soma dos quadrados dos desvios, que estão representados nas Equações de (2.3) a (2.7).

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (2.3)$$

$$SQ_T = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.4)$$

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^N (y_i - y_{ri})^2 \quad (2.5)$$

$$SQ_R = \sum_{i=1}^N (y_{ri} - \bar{y})^2 \quad (2.6)$$

$$SQ_T = SQ_R + SQ_{res} \quad (2.7)$$

Onde  $N$  é o número total de observações,  $y_i$  é o valor observado (ou obtido da função dada),  $\bar{y}$  é a média de todas as observações,  $y_{ri}$  é a previsão do modelo para o valor  $y_i$ ,  $SQ_T$  é a soma quadrática total,  $SQ_R$  é a soma quadrática devida a regressão e  $SQ_{res}$  é a soma quadrática devida aos resíduos.

A Equação (2.7) mostra que a soma total dos quadrados é dada pela soma dos quadrados devido aos resíduos e a soma dos quadrados devido à regressão. Quanto maior for a fração descrita por  $SQ_R$ , em relação a  $SQ_T$ , melhor será o ajuste do modelo, como pode ser visto na Equação (2.8).

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (2.8)$$

Se tomarmos a hipótese de que toda a variação em torno da média é explicada pela regressão, não haverá resíduo e, conseqüentemente, o valor de  $R^2$  é 1. Portanto, quanto mais perto de 1 estiver o valor de  $R^2$ , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados.

De posse dos parâmetros descritos pelas Equações de (2.3) a (2.7), constrói-se a Tabela 2.4, conhecida como tabela de análise de variância (ANOVA).  $MQ_R$  e  $MQ_{res}$  são as médias quadráticas (variância),  $m$  é o número de níveis distintos da variável independente e  $p$  é o número de parâmetros estimados do modelo.

Tabela 2.4 - Tabela de Análise de Variância (ANOVA)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de Graus de Liberdade	Média Quadrática	Estatística $F_{cal}$
Regressão	$SQ_R$	$(p-1)$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p-1)}$	$F_{cal} = \frac{MQ_R}{MQ_{res}}$
Resíduos	$SQ_{res}$	$(N-p)$	$MQ_{res} = \frac{SQ_{res}}{(N-p)}$	
Falta de Ajuste	$SQ_{faj}$	$(m-p)$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m-p)}$	$F_{cal} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro Puro	$SQ_{ep}$	$(N-m)$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(N-m)}$	
Total	$SQ_T$	$(N-1)$		

Fonte: Autor

As médias quadráticas utilizadas na análise da variância são usadas para testar se a equação da regressão é estatisticamente significativa. O valor de  $F_{cal}$  (apresentado na Tabela 2.4) é usado para testar a hipótese de que todos os coeficientes do ajuste são nulos. Para isso ele é comparado com o valor tabelado  $F_{(p-1),(N-p)}$ . Caso o valor do  $F_{cal}$  seja maior do que o

valor tabelado, rejeita-se a hipótese nula e o procedimento de aproximação está estatisticamente validado.

Pode acontecer o caso de que uma regressão seja estatisticamente validada no ponto de vista do teste de  $F$ , porém não seja útil para realizar previsões. Para que isso não ocorra, isto é, para que uma regressão seja não apenas estatisticamente significativa, mas também seja preditiva, o valor de  $F_{cal}$  deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de  $F_{(p-1),(N-p)}$ .

A soma quadrática residual ainda pode ser decomposta em dois fatores (Equação (2.9)), um oriundo dos erros aleatórios, que será representado pela soma quadrática devida ao erro puro ( $SQ_{ep}$ ), e outro devido à falta de ajuste do modelo, representado pela soma quadrática devida a falta de ajuste ( $SQ_{faj}$ ).

$$SQ_{res} = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (2.9)$$

Para avaliar se o modelo está bem ajustado aos dados experimentais, utiliza-se a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro ( $MQ_{faj} / MQ_{ep}$ ). Quanto maior o valor encontrado maior será a falta de ajuste (BARROS NETO et al., 2007).

### 2.5.1. Metodologia de superfícies de resposta (MSR)

A metodologia de superfícies de resposta é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que vem sendo utilizada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais (BARROS NETO et al., 2007). Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores, permitindo visualizar como esses fatores afetam as medidas do sistema, determinando, assim, as condições ótimas.

Basicamente o MSR é um processo que envolve quatro etapas:

- Realização de experimentos para identificar os fatores responsáveis pela maior variação no processo;
- Definir a faixa em que os fatores estarão contidos;
- Escolher o planejamento experimental apropriado, estabelecendo uma ordem na qual os experimentos devem ser desenvolvidos;
- Análise dos dados usando um programa computacional adequado.

Na maior parte dos problemas que envolve MSR, a relação entre a variável dependente ( $y$ ) e as variáveis independentes é desconhecida. Portanto, durante a análise dos dados, o primeiro passo é encontrar uma aproximação adequada dessa relação. Normalmente, um polinômio de baixa ordem é empregado. Se a resposta é bem modelada por uma função linear, a função de aproximação é o modelo de primeira ordem, representado na Equação (2.10). Se houver uma curvatura no sistema, um polinômio de grau mais elevado tem de ser utilizado, tal como o modelo de segunda ordem, apresentado na Equação (2.11) (MONTGOMERY, 2013).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.10)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.11)$$

## 2.9 Estado da arte

Várias técnicas têm sido utilizadas para o tratamento de metais pesados, incluindo precipitação, adsorção, troca iônica e osmose reversa. A precipitação é a mais aplicável entre estas técnicas e considerada a mais econômica, apesar de produzir uma certa quantidade de resíduo precipitado que requer um tratamento posterior. Osmose reversa e troca iônica podem reduzir efetivamente os íons metálicos, mas a sua utilização é limitada devido a um certo número de inconvenientes, tais como elevado custo de material e de operação, além de uma faixa de pH limitada para a resina de troca iônica (MONSER e ADHOUM, 2002).

Fu e Wang (2011) revisaram em seu trabalho as técnicas atuais de remoção de íons de metais pesados de águas residuais, analisando suas vantagens e limitações na aplicação. Uma grande variedade de tecnologias para tratamentos vem sendo desenvolvidas, tais como precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membranas e coagulação e floculação. A partir da revisão de 185 artigos, ficou evidente que a troca iônica, adsorção e filtração por membranas são os métodos mais frequentemente estudados para o tratamento de metais pesados em águas residuais. A adsorção por adsorventes de baixo custo e biossorventes foi reconhecida como um método eficaz e econômico para remoção de metais pesados a baixa concentração, já a tecnologia de filtração por membranas pode remover íons de metais pesados com alta eficiência.

### **2.9.1 Extração de metais utilizando óleos vegetais e tensoativos derivados de óleos vegetais**

Husein (1996) estudou a remoção de chumbo por precipitação utilizando propanoato de sódio e oleato de sódio. A remoção utilizando o oleato de sódio formou uma suspensão ao invés de precipitado, que foi filtrada em papel de filtro ( $0,45\mu\text{m}$ ), resultando em um percentual de 97,5% de chumbo extraído. O propanoato de sódio não formou precipitado com o chumbo, devido ao fato do propanoato de chumbo ser solúvel em água, portanto ele não foi capaz de remover o metal.

Husein et al. (1998) removeu chumbo de soluções aquosas por precipitação utilizando o decanoato de sódio. Os efeitos do pH e da adição de cálcio, cloreto e nitrato foram analisados. A diminuição do pH da alimentação diminuiu a remoção do chumbo, entretanto a presença de cálcio, cloreto e nitrato não afetou o percentual do metal removido. Para uma concentração de 1450 ppm de chumbo e uma proporção molar de decanoato:chumbo de 2, o percentual de chumbo removido foi de  $99,5\pm 0,2\%$ .

Dantas et. al (2002) utilizou microemulsão na extração de gálio. Os sistemas de microemulsão estudados foram: sistema I e II, com óleo de coco saponificado e 4-etil,1-metil,7-octil,8-hidroxiquinolina (Kelex-100) como extratantes. Os ensaios de extração por microemulsão foram realizados através de um planejamento experimental, cujos pontos de microemulsão foram preparados dentro de um domínio experimental favorável a extração. As porcentagens de extração de gálio e alumínio, em cada ponto, foram avaliadas por meio de um tratamento estatístico dos dados, com a utilização da análise de variância e de modelos matemáticos. No sistema I, os percentuais de extração foram de 85,5% e 35,4% para o gálio e alumínio, respectivamente. No sistema II, os rendimentos foram de 100% para o gálio e 99,9% para o alumínio. O estudo da reextração com ácido sulfúrico apresentou o mesmo comportamento para ambos os sistemas, com eficiência, dependendo da concentração do ácido e permitindo uma reextração seletiva de gálio e alumínio.

Dantas et. al (2003) estudou a extração de metais pesados (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb) por microemulsão, usando óleo vegetal regional para obtenção do tensoativo. Os parâmetros: natureza do co-tensoativo, influência da razão co-tensoativo (C) / tensoativo (T) e salinidade foram estudados, visando determinar qual a influência desses parâmetros na região de microemulsão, para assim escolher o melhor sistema de extração. O processo de extração / reextração por microemulsão é constituído por uma fase onde os íons de metais pesados

presentes na fase aquosa são extraídos pela microemulsão, e por uma segunda fase, onde ocorre a reextração: a fase microemulsão, rica em metal, é acidificada e o metal é recuperado em uma nova fase aquosa, com maior concentração. O tensoativo utilizado foi o óleo de coco saponificado e o co-tensoativo utilizado foi o n-butanol. A fase óleo era o querosene, a razão C / T foi igual a 4, a salinidade de 2% (NaCl) e a temperatura de  $27 \pm 1$  ° C. A metodologia de planejamento experimental foi usada para estudar o comportamento da extração em um determinado domínio. A extração, realizada em uma etapa, forneceu percentagem de extração superior a 98%, para todos os metais. Na reextração, HCl-8M foi utilizado como agente reextratante e as influências do pH e do tempo foram verificadas. Este trabalho mostrou a grande eficiência da microemulsão, indicando que é possível extrair seletivamente os metais pesados a partir de uma fase aquosa.

Siska (2005) extraiu metais pesados e amônia de águas utilizando o ácido oléico e seus respectivos sais de cálcio e sódio. O processo de extração foi realizado de duas maneiras: um processo básico e um processo avançado. No processo básico a água de alimentação sofreu um pré-tratamento com hidróxido de sódio ou de cálcio e posteriormente realizou-se a extração com o ácido oléico. Já no processo avançado, a extração deu-se através de sabões derivados desse ácido graxo. A partir desses processos foram alcançadas alta capacidade de ligação e alta eficiência de remoção dos metais, além de uma cinética rápida e seletiva na extração.

Mauchauffée e Meux (2007) estudaram a viabilidade da precipitação seletiva para misturas binárias de cátions usando decanoato de sódio como agente precipitante. O decanoato de sódio foi sintetizado por uma reação de neutralização do ácido decanóico com o hidróxido de sódio e depois foi adicionado à uma solução binária de metais. Para tal estudo foram utilizados cátions de seis metais: cádmio, cobre, manganês, níquel, chumbo e zinco. O precipitado formado foi separado por filtração e análises de difração de raio-x e espectrometria de absorção atômica foram realizadas para caracterização do decanoato do metal formado. Para cada composto puro a solubilidade foi determinada em água pura a 20°C e o produto de solubilidade foi calculado, sendo o mais solúvel o Ni  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO})_2$ , com valor de  $K_{sp} = 10^{-9,17}$ , e o mais insolúvel o Pb  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO})_2$ , com valor de  $K_{sp} = 10^{-16,05}$ . O software MINEQL+ foi utilizado para prever a viabilidade da separação dos dois cátions. As precipitações experimentais demonstraram a confiabilidade desta ferramenta de predição e a possibilidade do uso de decanoato de sódio como um reagente para realizar a precipitação seletiva.

Mauchauffée et al. (2008) investigaram a precipitação seletiva de cádmio em misturas sintéticas de Ni-Cd utilizando o decanoato de sódio como agente precipitante. A otimização seletiva de cátions foi desenvolvida seguindo a metodologia de planejamento fatorial de dois níveis. Cinco fatores foram escolhidos, entre eles a concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  e o pH de precipitação. O pH foi encontrado como sendo o parâmetro mais importante que afeta a seletividade. O pH encontrado como sendo o melhor para que ocorra uma precipitação seletiva foi de 5,5. O segundo fator que tem uma influência importante sobre a separação foi a concentração de cádmio. O cádmio foi recuperado com um rendimento de 99% enquanto que menos de 5% de níquel é co-precipitado. O decanoato de cádmio obtido após separação líquido-sólido conteve 23,6% em peso de cádmio e apenas 0,8% em peso de níquel.

Castro Dantas et al. (2009) utilizou sistemas de microemulsão para remover cromo de sedimentos de curtume. A lama foi tratada por um processo de extração líquido-sólido (digestão ácida). Os efeitos do tamanho das partículas, temperatura de digestão e tempo de digestão foram considerados no que diz respeito à eficiência de remoção do cromo. O lodo bruto (3 Mesh) foi seco, triturado e peneirado. Partículas com 3, 14, 65, 100, 200, e 325 Mesh foram avaliadas. Soluções obtidas a partir da digestão da lama foram preparadas utilizando cada granulometria estudada, a 25°C, 70°C e 95°C. Experimentos de extração utilizando microemulsão para remover o cromo III a partir de solução de digestão ácida foram feitas de acordo com a metodologia de planejamento experimental da Rede de Scheffé, utilizando dois tipos de sistemas de microemulsão (sistema I e sistema II). O tensoativo utilizado na microemulsão foi o óleo de coco saponificado, o co-tensoativo foi o n-butanol e a fase óleo foi o querosene. No sistema I foi utilizada uma solução de digestão como fase aquosa, e para o sistema II utilizou-se água destilada como fase aquosa. Um tratamento estatístico foi utilizado para obter superfícies de iso-respostas. O percentual de cromo removido foi de até 73,3% para o sistema I e até 93,4% para o sistema II.

Nunes (2009) utilizou tensoativos aniônicos derivados dos óleos de soja, girassol, coco e um sabão com composição de 5% de óleo de coco e 95% de gordura animal, para remover associadamente petróleo disperso e metais dissolvidos na água de produção. Os metais estudados foram: o cálcio, o magnésio, o bário e o cádmio. O espectrofotômetro de absorção atômica foi utilizado para determinar as concentrações dos metais. Todos os tensoativos utilizados apresentaram comportamento similar com relação a extração dos metais. O percentual de remoção conjugada do óleo com todos os metais foi de praticamente 100%.

Pereira et al. (2011) estudaram a interação entre octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio com alumínio (III) e cromo (III) em água a valores de pH natural. Análises de condutividade elétrica, turbidez e espectrometria de massa foram utilizadas. Foi observado que ao se adicionar  $C_nCOONa$  à  $Al^{3+}$ , para  $[C_nCOONa] < 3[Al^{3+}]$ , ocorre a formação de flocos bem definidos, que sedimentam após um certo período de tempo. Já para o caso onde foi adicionado  $C_nCOONa$  à  $Cr^{3+}$ , flocos não bem definidos foram formados, formando uma solução de cor leitosa. A partir das medidas de condutividade elétrica e turbidez, pode-se concluir que a interação entre o decanoato e dodecanoato e íons trivalentes mostraram uma estequiometria 3:1, enquanto que o efeito do octanoato sobre os íons de metal trivalente não ficou bem compreendido. Porém, os dados sobre o sistema de  $Cr^{3+}$  sugere que a interação ocorre apenas quando o carboxilato está em grande excesso. Com o objetivo de estudar o efeito do grupo de cabeça, dados experimentais obtidos através da utilização dos carboxilatos de sódio foram comparados com dados obtidos para o dodecil sulfato de sódio (SDS). O estudo da interação dos íons de metais trivalentes com o sulfato mostrou que a redissolução dos flocos ocorre a altas concentrações de tensoativo, o mesmo não aconteceu com os carboxilatos.

Pereira et al. (2012) propôs um mecanismo geral para precipitação de carboxilatos de cálcio em solução aquosa, a 25°C, através de estudos utilizando octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio. Análises de turbidez, condutividade, potenciometria e pH mostraram uma dependência marcante com o tamanho da cadeia do carboxilato. Nenhum precipitado foi formado através da adição de octanoato de sódio, enquanto que com o decanoato e dodecanoato de sódio a precipitação ficou mais acentuada quanto maior o comprimento da cadeia. Através de análises de espectrometria de infravermelho, difração de raio-x e termogravimetria pode-se concluir que os carboxilatos de cálcio precipitaram como sólidos lamelares. O estudo sugere que a precipitação de carboxilatos de cadeia longa depende de um equilíbrio entre os efeitos de hidratação e interações hidrofóbicas.

Didi et al. (2013) removeram tório (IV) de soluções aquosas de nitrato utilizando ácido oleico (AO), palmítico (PA) e láurico (LA) como agentes quelantes. As extrações foram realizadas em clorofórmio como a fase orgânica, através da formação de complexos de tório-AO, tório-PA e tório-LA. O efeito de diferentes variáveis, tais como tempo de contato, o pH da fase aquosa, a concentração de ácido graxo, a força iônica e temperatura, foi relatado. Os resultados mostraram que a cinética de extração usando LA e AO foram mais rápidas do que com PA, porém este apresentou eficiência superior a 90% depois de 60 min de contato. Para

concentrações de PA entre  $5 \cdot 10^{-4}$  a  $10^{-3}$  M a eficiência da extração aumentou de 88% para 93% com o aumento da concentração. Em relação ao efeito da temperatura, para o ácido oleico e láurico, a variação da temperatura de 25°C a 50°C ocasionou um aumento da eficiência de extração, já para o palmítico o aumento da temperatura fez com que a eficiência de extração caísse de 92,8% para 79,4%.

Pereira et al. (2014) estudaram as interações do octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio com chumbo, em soluções aquosas, usando medições de potenciometria, condutividade elétrica, turbidez e ICP-OES (*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). Foram constatadas interações relativamente fortes com o decanoato e dodecanoato. A formação de carboxilatos de chumbo como complexos insolúveis foi observada quase que imediatamente após a adição desses agentes. Já com o octanoato de sódio, observou-se uma interação mais fraca com o íon chumbo (II) e a complexação foi observada apenas a proporções de carboxilato/metálico maiores que 0,5, sugerindo que um valor mínimo de concentração de octanoato de sódio é requerido para que a interação aconteça.

A precipitação de íons metálicos utilizando sais de ácidos graxos surgiu como uma alternativa eficiente para a remoção de metais pesados de águas residuais. O presente trabalho apresenta um estudo inovador desse processo, através da identificação do ponto de Kraft como fator limitante para que o processo de remoção aconteça, além da análise de parâmetros termodinâmicos, isotermas de adsorção e modelagem estatística do processo para quatro tipos de metais (Cd, Cu, Mg e Fe), levando em consideração a influência de três fatores: temperatura do meio, pH da solução de metal e concentração de tensoativo.

---

## **CAPÍTULO 3**

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3. Materiais e métodos

Neste capítulo é apresentada uma breve descrição dos equipamentos e reagentes, utilizados neste trabalho, bem como a metodologia empregada para o estudo do processo de remoção de íons metálicos pelo hexadecanoato de sódio.

#### 3.1. Equipamentos

- Balança analítica (Modelo AG -200, GEHAKA), capacidade 210 g;
- Agitador magnético (Modelo 752, FISATOM);
- Placa aquecedora (Modelo TE – 0181, TECNAL);
- Espectrofotômetro de absorção atômica (Spectra A – 20 plus, VARIAN)
- Water Separability Tester (KOEHLER);
- Medidor de pH (Modelo DM2, DIGIMED);
- Célula de alta pressão;
- Vidrarias em geral.

#### 3.2. Reagentes

- Ácido hexadecanóico 95% (Impex);
- Hidróxido de sódio 98,93% (Neon);
- Álcool etílico 95% (Qeel);
- Sulfato de cobre pentahidratado 98% ( Vetec);
- Sulfato de magnésio heptahidratado 98% ( Vetec);
- Sulfato de ferro heptahidratado 98% ( Neon);
- Sulfato de cádmio 8/3 hidratado 98% ( CRQ);
- Cloreto de cálcio 77,62% ( CRQ);
- Ácido Clorídrico 37% (Merck);
- Cloreto de Sódio 99% (Merck);
- Ácido nítrico 65% (Merck);
- Ferro metálico 99% (Vetec);
- Magnésio metálico 99% (Vetec);
- Cobre metálico 99% (Vetec);
- Cádmio metálico 99% (Vetec).

### 3.3. Síntese do hexadecanoato de sódio

Para obtenção do hexadecanoato de sódio seguiu-se a metodologia apresentada por Santos (2009): preparou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (quantidade determinada pelo índice de saponificação), em um balão de fundo redondo; colocou-se o ácido hexadecanóico e a solução de NaOH, a uma proporção molar de 1:1, juntamente com o álcool etílico, necessário para garantir a completa homogeneização do meio reacional; o balão foi acoplado a um condensador de refluxo e aquecido por 2 horas. Ao final da reação transferiu-se a mistura reacional para um becker e manteve-se em uma placa aquecedora sob agitação, visando evaporar o álcool e a água e promover a precipitação do sabão; após a solidificação do sabão sua fragmentação foi necessária para maior dissolução do sabão em água, para tal feito utilizou-se um almofariz.

### 3.4. Preparo da solução sintética de metal

Pesou-se, em um becker, a quantidade necessária do sal do metal para se obter uma solução de 1000 ppm, dissolvendo-a em água destilada com o auxílio de um agitador magnético. Utilizando um funil de vidro, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 1L, completando-o com água destilada até o menisco do balão.

### 3.5. Ensaios de remoção do metal

Os ensaios de remoção foram realizados no banho termostatizado Water Separability Tester – Koehler (Figura 3.1), onde foi possível o controle de temperatura e agitação das amostras durante todo o processo.

Figura 3.1 - Equipamento utilizado nos ensaios de remoção – Water Separability Tester



Fonte: Autor

Para a obtenção de cada ponto experimental foram necessários 15 mL da solução sintética do metal de 1000 ppm, inseridos em uma proveta do equipamento, com temperatura previamente ajustada. Em seguida, adicionou-se 15 mL da solução do hexadecanoato de sódio, pré – aquecida em uma chapa aquecedora na mesma temperatura do banho, com sua respectiva concentração. Ao final da etapa, a mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se papel de filtro quantitativo com retenção de partículas de 1 $\mu$ m-2 $\mu$ m. O filtrado obtido foi analisado no espectrofotômetro de absorção atômica. O controle do pH, quando necessário, foi feito através da adição de HCl 0,1M (ácido clorídrico) à solução de metal, antes da adição da solução do tensoativo.

### **3.6. Determinação da concentração dos metais por espectrometria de absorção atômica**

As concentrações de metais presentes nas amostras, após o tratamento com o tensoativo, foram determinadas diretamente por espectroscopia de absorção atômica. Para isso utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Espectrofotômetro de absorção atômica



Fonte: Autor

O procedimento para a preparação das soluções padrões utilizadas na análise de cada metal foi realizado de acordo com o manual de instruções do equipamento, e estão descritos a seguir:

- Cádmio: dissolveu-se 1 g de cádmio metálico em ácido nítrico obtendo uma solução final com proporção 1:1. Diluiu-se para 1 litro para obter uma solução de 1000 mg/L;
- Cobre: dissolveu-se 1 g de cobre metálico em ácido nítrico obtendo uma solução final com proporção 1:1. Diluiu-se para 1 litro para obter uma solução de 1000 mg/L;
- Magnésio: dissolveu-se 1 g de magnésio metálico em ácido nítrico 1:4. Diluiu-se para 1 litro para obter uma solução de 1000 mg/L;
- Ferro: dissolveu-se 1 g de ferro metálico em 20 mL de ácido clorídrico. Diluiu-se para 1 litro para obter uma solução de 1000 mg/L.

Amostras dessas soluções foram diluídas de modo a fornecerem padrões com concentrações que se enquadrassem dentro das faixas de análise de cada metal. As condições operacionais utilizadas para cada metal encontram-se na Tabela 3.1. Elas foram determinadas segundo o manual do equipamento.

Tabela 3.1 - Condições operacionais utilizadas nas análises de absorção atômica para cada metal

<b>Parâmetros</b>	<b>Cd/Cu/Mg</b>	<b>Fe</b>
Combustível	Acetileno	Acetileno
Comburente	Ar	Ar
Lâmpada	Cátodo – oco	Cátodo – oco
Corrente da Lâmpada	4 mA	5 mA
Estequiometria da Chama	Oxidante	Oxidante

A determinação da concentração dos metais em cada amostra filtrada foi calculada tomando como base a curva de calibração construída a partir da leitura de absorbância de cada padrão no equipamento. Tal curva foi plotada no Excel e, através da linearização dos pontos, foi obtida uma equação que relaciona a concentração do metal com o valor da absorbância. De posse dos valores de absorbância de cada amostra, dadas pelo equipamento, foi possível calcular a concentração de metal existente em solução.

### **3.7. Definição e otimização das condições de trabalho**

Tomando como base os trabalhos realizados por Duan et al. (2010), Hankins et al. (2006) e Heredia e Martin (2009), o contato das soluções do metal e do tensoativo foi dividida em três etapas: etapa I de mistura rápida, etapa II de mistura lenta e etapa III período de repouso. A mistura rápida permite a dispersão dos reagentes em proporção uniforme, que é

seguida de um período de mistura lenta para proporcionar a atração das partículas formadas, permitindo dessa forma o crescimento dos flocos e, por fim, um tempo de repouso para melhor agrupamento desses flocos. A soma dos tempos de mistura rápida, mistura lenta e repouso foi chamado de tempo de reação

O tempo de agitação lenta foi fixado em 10 minutos, baseado nos trabalhos de Duan et al. (2010) e Hankins et al. (2006). Devido a limitações do equipamento utilizado, a velocidade de agitação lenta foi fixada em 50 rpm, que é o menor valor de rotação do equipamento. Os parâmetros de velocidade de agitação da mistura rápida, tempo de mistura rápida e tempo de repouso tiveram seus valores variados para determinação do ponto ótimo de trabalho.

### **3.8. Planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup>**

Um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com uma réplica no ponto central, foi realizado para 4 tipos de metais diferentes: cobre, cádmio, magnésio e ferro. A escolha desses metais como poluentes foi em virtude deles serem comumente encontrados em efluentes industriais, tais como efluentes de indústrias metalúrgicas e de petróleo.

Os fatores empregados no planejamento fatorial foram: proporção molar tensoativo/metal, pH e temperatura. A variável resposta foi o percentual de metal removido. A matriz codificada utilizada no planejamento experimental encontra-se disposta na Tabela 3.2.

Os níveis máximo e mínimo para os parâmetros temperatura e pH foram definidos a partir de experimentos previamente realizados. A determinação da temperatura mínima utilizada no planejamento foi baseada no ponto de Kraft do tensoativo sintetizado. Para determinação desse ponto, aumentou-se gradativamente a temperatura de uma solução aquosa do tensoativo até o ponto em que ele se encontrou totalmente dissolvido, esse ponto foi definido como a Temperatura de Kraft do hexadecanoato sintetizado. O nível máximo de temperatura foi fixado em 80°C devido às limitações operacionais do equipamento utilizado ser na faixa de temperatura máxima de 80-85 °C.

Tabela 3.2 - Matriz codificada do planejamento experimental fatorial 2<sup>3</sup>

Amostra	pH	Proporção Tensoativo/Metal	Temperatura
1	1	-1	-1
2	-1	-1	-1
3	1	1	-1
4	-1	1	-1
5	1	-1	1
6	-1	-1	1
7	1	1	1
8	-1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0

Para o parâmetro pH, o nível máximo do planejamento foi fixado em 4,5, que é o pH das soluções dos metais utilizados. O ajuste do pH foi realizado através da adição de algumas gotas de uma solução de 0,1 M de ácido clorídrico e a leitura foi realizada pelo medidor de pH. O valor mínimo foi fixado no menor pH em que o tensoativo não se desestabilizou por efeito da adição do ácido.

A proporção tensoativo/metal foi determinada através de cálculos estequiométricos, seguindo a metodologia utilizada por Silva (2012), que obedece a estequiometria da reação apresentada na equação 2.2.

### 3.9. Modelagem e análise estatística

O programa STATISTIC® 7.0 foi utilizado na modelagem e análise estatística dos planejamentos experimentais, através da geração de equações polinomiais, da análise do diagrama de Pareto e dos gráficos de superfície de resposta. A referida análise permitiu verificar as condições ótimas para se obter valores satisfatórios dos parâmetros de remoção dos metais e indicar quantitativamente a influência que cada parâmetro tem sobre o processo.

### 3.10. Determinação da temperatura de Kraft do hexadecanoato de cobre

Para determinação do ponto de Kraft do novo tensoativo formado a partir da reação entre o hexadecanoato de sódio e o cobre, utilizou-se uma célula de alta pressão, para que fosse possível atingir temperaturas acima de 100°C sem que a água entrasse em ebulição. A Figura 3.3 apresenta o equipamento utilizado para tal fim.

Figura 3.3 - Sistema de medição de equilíbrio a alta pressão. (1) suporte universal, (2) célula de pressão, (3) agitador, (4) termopar, (5) pressostato, (6) válvulas micrométricas, (7) bomba seringa, (8) fonte luminosa.



Fonte: (ARAÚJO, 2013)

O método empregado para determinação da temperatura de Kraft foi o método visual, onde se observou a que temperatura os flocos do tensoativo em solução aquosa se dissolviam. A metodologia experimental consistiu no preparo de soluções aquosas do hexadecanoato de sódio e de íons dos metais atingindo uma proporção de 1:1, ambos a temperatura ambiente. A mistura foi colocada dentro da célula de alta pressão e a pressão foi elevada gradativamente através da bomba seringa para somente evitar a ebulição da água. Aumentou-se a temperatura gradativamente até o ponto no qual todo floco formado dissolveu-se.

### 3.11. Curva de solubilidade do hexadecanoato de cobre

A construção da curva de solubilidade para o hexadecanoato de cobre formado a partir da reação entre o hexadecanoato de sódio e o cobre foi obtida a partir das temperaturas em que os precipitados (flocos) dissolveram-se, para várias concentrações das misturas hexadecanoato de sódio/cobre, como mostra a Tabela 3.3, observando-se a estequiometria da reação apresentada na Equação (2.2). Esse procedimento foi possível até a temperatura de 85°C, devido às limitações do banho termostaticado.

Tabela 3.3 - Relação estequiométrica entre a concentração do hexadecanoato de cobre e a concentração do hexadecanoato de sódio

Concentração de hexadecanoato de cobre (ppm)	Concentração de hexadecanoato de sódio (ppm)
100	96,6
140	135,2
170	164,2
200	193,2
249,4	240,9

O procedimento para obtenção dos pontos de solubilidade dos tensoativos dos metais estudados é apresentado a seguir:

- Aquecimento das soluções de tensoativo e dos metais até uma temperatura de 60°C, para garantir a total dissolução do hexadecanoato de sódio em água;
- Em um Becker, misturou-se 15 mL da solução de tensoativo a 15 mL da solução de metal, ambos a 60°C;
- Aumento gradual da temperatura, por meio do aquecimento da solução em uma chapa aquecedora e utilização de um termômetro digital para acompanhar a variação de temperatura do sistema;
- Observação da temperatura em que os flocos formados pela reação do tensoativo com o metal dissolviam-se na solução.

### 3.12. Cálculo da constante de equilíbrio

A extração de metal utilizando o hexadecanoato de cobre procede como mostra a reação apresentada no Capítulo 2, equação 2.2, onde o Cu é o metal a ser removido do sistema. Uma relação de equilíbrio (Equação (3.1)), expressa pela constante de equilíbrio  $K$ , pode ser obtida para essa reação seguindo a metodologia de cálculo adotada por Nunes (2013).

$$K = \frac{[(C_{16}H_{31}O_2)_2^- Cu^{2+}] \cdot [Na^+]}{[C_{16}H_{31}O_2^-]^2} \quad (3.1)$$

As concentrações dos reagentes e produtos estão expressas em termos de seus equivalentes em grama (Eqg), portando a relação de equilíbrio obtida não apresenta o número de oxidação do metal.

O termo  $[Na^+]$  corresponde a concentração de íons sódio na fase aquosa após ter sido atingido o equilíbrio químico. Sendo ele oriundo da quantidade de equivalentes em gramas trocado com o cobre, têm-se que:

$$[Na^+] = [Cu^{2+}]_0 - [Cu^{2+}] \quad (3.2)$$

Onde  $[Cu^{2+}]_0$  e  $[Cu^{2+}]$  corresponde a concentração inicial e após a remoção (residual) na fase aquosa, respectivamente. Outra relação que pode ser obtida é em termos da concentração de hexadecanoato de sódio que não reagiu com o metal (residual) em função da sua concentração inicial e da concentração do hexadecanoato de cobre formado, como mostra a Equação (3.3).

$$[(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+] = [(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+]_0 - [(C_{16}H_{31}O_2)_2^- Cu^{2+}] \quad (3.3)$$

Uma relação estequiométrica entre a concentração do hexadecanoato de sódio e a concentração de hexadecanoato de cobre, no equilíbrio e nas condições experimentais de trabalho, pode ser obtida e expressa através de uma constante  $\alpha$  (Equação (3.4)).

$$[(C_{16}H_{31}O_2)_2^- Cu^{2+}] = \alpha [(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+] \quad (3.4)$$

Portanto  $\alpha$ , representa uma relação entre a concentração de cobre removido por uma dada quantidade de tensoativo adicionada ao processo. A concentração de cobre que não interagiu com o tensoativo no processo pode ser expressa por:

$$[Cu^{2+}] = [Cu^{2+}]_0 - \alpha [(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+] \quad (3.5)$$

Combinando as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.5) obtemos uma expressão da constante de equilíbrio (Equação (3.6)) em função apenas da constante  $\alpha$  e das concentrações iniciais de cobre e hexadecanoato de sódio.

$$K = \frac{\alpha^2 [(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+]_0}{(1 - \alpha) ([Cu^{2+}]_0 - \alpha [(C_{16}H_{31}O_2)^- Na^+]_0)} \quad (3.6)$$

A constante  $\alpha$  foi obtida através de dados experimentais e da Equação (3.5). Para isso, fez-se uma regressão linear dos valores das concentrações residuais de cobre na água após o

processo de remoção e as concentrações iniciais de hexadecanoato de sódio utilizadas. O coeficiente angular da reta obtida forneceu o valor da constante  $\alpha$  para diferentes temperaturas entre 60 e 80°C.

### 3.13. Determinação dos parâmetros termodinâmicos

A análise dos parâmetros termodinâmicos segue a metodologia utilizada por Melo et al. (2014). Onde os parâmetros variação de entalpia ( $\Delta H$ ), variação de entropia ( $\Delta S$ ) e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foram calculados tomando como base o equilíbrio químico entre a fase onde o cobre está associado ao tensoativo e a fase em que o cobre encontra-se dissolvido em solução. A partir do equilíbrio do potencial químico entre essas duas fases, temos:

$$\mu_{Cu,T} = \mu_{Cu,S} \quad (3.7)$$

Onde:

$$\mu_{Cu,T} = \mu_{Cu,T}^0 + RT \ln (\gamma_{Cu,T} \cdot x_{Cu,T}) \quad (3.8)$$

$$\mu_{Cu,S} = \mu_{Cu,S}^0 + RT \ln (\gamma_{Cu,S} \cdot x_{Cu,S}) \quad (3.9)$$

Onde  $\mu^0$  é o potencial químico padrão em um dado estado de referência,  $\gamma$  é o coeficiente de atividade,  $x$  a concentração adimensional,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura do sistema.

No presente trabalho são utilizadas concentrações iniciais de cobre no valor de 127,4 ppm ou  $2,01 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Portanto, sabendo que para ambas as fases as concentrações do metal são muito baixas,  $\gamma$  será igual a 1. Fazendo essa consideração e igualando as Equações (3.8) e (3.9) obtemos a Equação (3.10):

$$\mu_{Cu,S}^0 - \mu_{Cu,T}^0 = RT \ln \left( \frac{x_{Cu,T}}{x_{Cu,S}} \right) \quad (3.10)$$

Sabendo que:

$$\Delta G^0 = \mu_{Cu,S}^0 - \mu_{Cu,T}^0 \quad (3.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3.12)$$

Onde  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  são a variação de energia livre de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia no estado padrão, respectivamente. Combinando as Equações (3.10), (3.11) e (3.12), obtemos a Equação (3.13) apresentada abaixo:

$$\ln \left( \frac{x_{Cu,T}}{x_{Cu,S}} \right) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.13)$$

A razão entre a concentração a quantidade de metal que interagiu com o tensoativo e a quantidade de metal residual em solução, representada na Equação (3.13) pelo termo  $\frac{x_{Cu,T}}{x_{Cu,S}}$ , é definido como coeficiente de distribuição (D).

$$D = \frac{x_{Cu,T}}{x_{Cu,S}} = \frac{[(C_{16}H_{31}O_2)_2^- Cu^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \quad (3.14)$$

Portanto:

$$\ln (D) = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.15)$$

Os valores de entalpia e entropia foram obtidos através do gráfico  $\ln (D)$  vs  $1/T$ , onde o coeficiente linear e o coeficiente angular forneceram os valores de  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$ , respectivamente. Uma vez obtido os valores desses dois parâmetros o valor de  $\Delta G^0$  foi determinado utilizando-se a Equação (3.12).

### 3.14. Estudo da influência da adição de sais inorgânicos

O estudo da influência de sais inorgânicos sobre o processo de remoção de cobre foi realizado utilizando os sais cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>). Esses sais foram adicionados, separadamente, à solução de 124,7 ppm de íons cobre a razões molares Na<sup>+</sup>/Cu<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> variando de 0 a 16. O procedimento experimental para verificação do seu efeito na remoção do metal foi seguido como descrito no item 3.5.

---

## **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

---

## 4. Resultados e discussões

O presente capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos neste trabalho e é dividido em 5 partes. A primeira trata de um estudo preliminar das condições de trabalho que envolve velocidade de agitação de mistura rápida, tempo de mistura rápida e tempo de repouso. A segunda parte mostra uma análise estatística da influência dos parâmetros temperatura, pH e concentração do tensoativo, na remoção de cobre, cádmio, magnésio e ferro. A terceira parte apresenta um estudo do efeito individual da temperatura na remoção do cobre. Na quarta parte do capítulo são apresentadas as constantes de equilíbrio relacionadas a reação entre o hexadecanoato de sódio e os íons cobre, para diferentes concentrações do tensoativo e temperaturas do sistema. Logo depois, são determinados os parâmetros termodinâmicos, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. E, por fim, é realizado um estudo simplificado do efeito da adição de cátions de sódio e cálcio ao sistema.

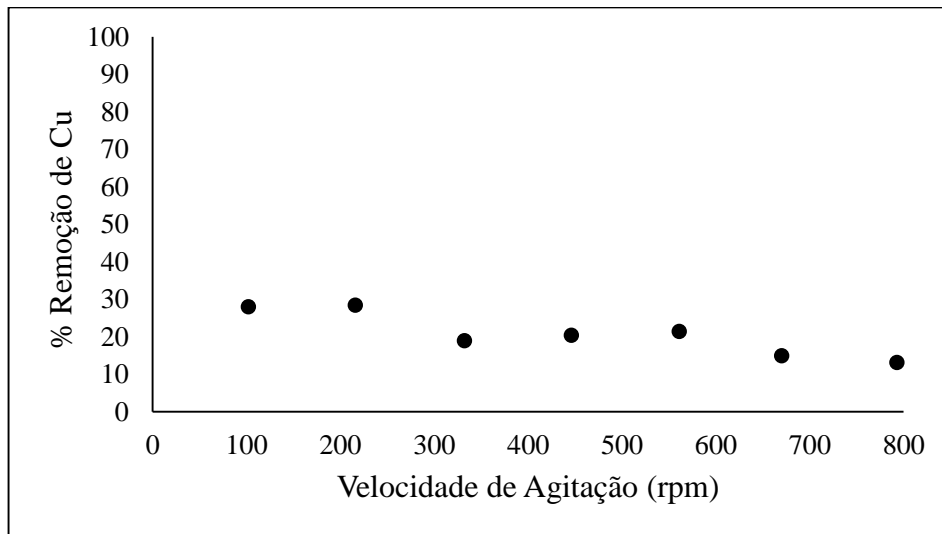
### 4.1. Definição e otimização das condições de trabalho

Para melhor análise do processo de remoção dos metais, primeiramente foram definidas as condições ótimas relacionadas a agitação e tempo de reação. Os parâmetros velocidade de agitação rápida, tempo de agitação rápida e tempo de reação foram definidos através de uma série de experimentos de remoção de cobre, onde cada parâmetro foi analisado separadamente.

A temperatura do sistema foi fixada em um valor acima da temperatura de Kraft do hexadecanoato de sódio, ou seja, um valor acima de 57,5 °C. Portanto, a temperatura, concentração do tensoativo e concentração de íons cobre  $\text{Cu}^{2+}$  foram fixadas, para todos os ensaios realizados nessa etapa do trabalho, em 72,5°C, 300 ppm e 124,7 ppm, respectivamente, condições onde observou-se a formação de flocos bem definidos, o que proporcional uma boa análise dessa etapa.

No estudo da agitação de mistura rápida, a velocidade de agitação variou de 102 rpm a 793 rpm, enquanto que o tempo de agitação e de reação foram fixados em 2 min e 24 min, respectivamente. A Figura 4.1 apresenta os resultados obtidos.

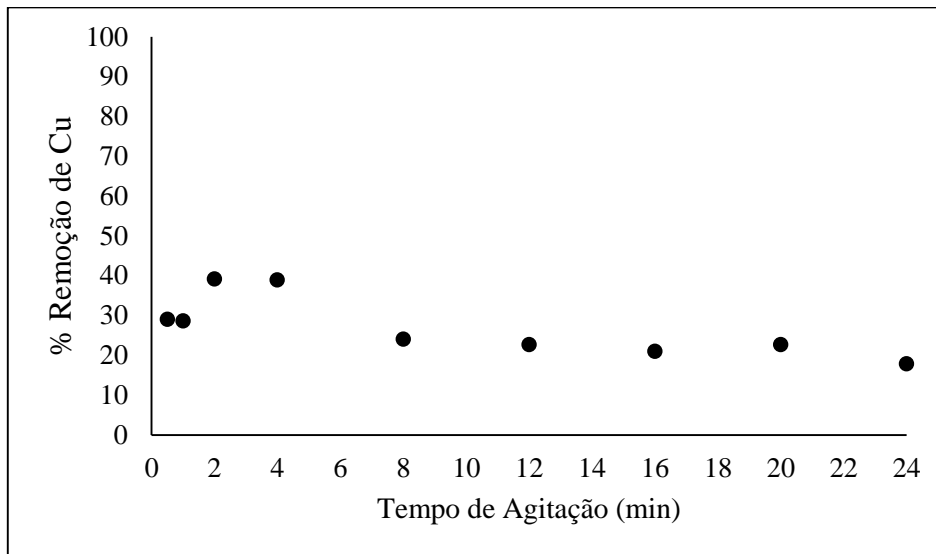
Figura 4.1 - Influência da velocidade de agitação de mistura rápida no processo de remoção do cobre



O gráfico apresentado na Figura 4.1 mostra que o aumento da velocidade de agitação a partir de aproximadamente 200 rpm desfavorece o processo de remoção do cobre. Isto pode ser explicado pelo fato de que o aumento da velocidade de agitação ocasiona uma maior dificuldade na formação dos flocos, além da quebra dos flocos formados, como esperado, deixando-os mais dispersos em solução e dificultando, assim, o processo de remoção por filtração. Logo, o melhor resultado de velocidade de agitação de mistura rápida foi de 216 rpm, pois maior percentual de remoção do metal (em torno de 28%), nas condições de concentrações e temperatura descritas anteriormente.

Na análise do tempo de agitação de mistura rápida, o tempo de reação foi fixado em 24 minutos enquanto o tempo de agitação variou de 0,5 a 24 minutos. Após a agitação a solução era mantida no banho até se completar o tempo de reação. A velocidade de agitação permaneceu constante em 216 rpm. A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos.

Figura 4.2 - Influência do tempo de agitação de mistura rápida no processo de remoção do cobre



Analisando o gráfico da Figura 4.2, observa-se que o aumento do tempo de agitação até 4 minutos favorece a remoção, atingindo seu valor máximo (40%) neste ponto. A partir deste ponto o percentual de cobre removido tende a cair, devido à quebra dos flocos formados, observado visualmente, o que, por conseguinte, dificulta a filtração. Diante do que foi analisando o tempo de agitação de mistura rápida foi fixado em 2 min, que é o menor tempo que precisa ser atingido para que se alcance o ponto de remoção máxima.

Para determinação do melhor tempo de reação para o processo, o tempo de agitação de mistura rápida foi fixado em 2 min enquanto o tempo de reação variou de 9 a 39 minutos. Após a agitação, a solução era mantida no banho até se completar o tempo de reação. A velocidade de agitação permaneceu constante em 216 rpm. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.1 - - Influência do tempo de reação no processo de remoção do cobre

Tempo de reação (min)	Remoção de cobre (%)
9	26,2
14	28,2
19	24,3
24	32,2
29	21,1
34	18,5

39

19,2

Através da análise da Tabela 4.1 observa-se que não há uma tendência que explique o comportamento do processo de remoção com o decorrer do tempo. Dessa forma, o tempo de reação de 24 min foi selecionado para ser utilizado nos demais experimentos, por apresentar valor máximo de remoção.

A Tabela 4.2 apresenta, de maneira geral, as condições de trabalho definidas com base na literatura, como apresentado na seção 3.7, do Capítulo 3, e as condições obtidas experimentalmente.

Tabela 4.2 – Definição das condições de trabalho

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Velocidade de agitação de mistura lenta	50 rpm
Velocidade de agitação de mistura rápida	216 rpm
Tempo de agitação de mistura rápida	2 min
Tempo de agitação de mistura lenta	10 min
Tempo de reação	24 min

## 4.2. Modelagem e análise estatística

Com o objetivo de determinar os valores de pH, temperatura do sistema e proporção tensoativo/metal para que se obtenha uma maior porcentagem de remoção do metal, realizou-se um planejamento experimental fatorial  $2^3$  com duplicata no ponto central para cada metal estudado (Cu, Cd, Mg e Fe II).

### 4.2.1. Definição dos níveis dos planejamentos experimentais

Os níveis máximo (+1) e mínimo (-1) para cada parâmetro foram determinados a partir de cálculos estequiométricos e de testes experimentais. Para a temperatura os valores foram definidos baseados na temperatura de Kraft do hexadecanoato de sódio sintetizado, que, de acordo com testes realizados previamente, apresenta valor aproximadamente igual a 57,5°C. A partir dessa temperatura o tensoativo encontra-se totalmente dissolvido.

Para o parâmetro pH, o valor máximo foi fixado em 4,5, que é aproximadamente o pH natural das soluções dos sais dos metais a temperatura ambiente. Não trabalhou-se com valores maiores que 4,5 devido ao fato de que ao se adicionar NaOH à solução de metal para

aumento do pH, observou-se a precipitação de hidróxidos dos mesmos, principalmente no caso do cobre. Tal comportamento mascararia o resultado da remoção pelo tensoativo. O valor mínimo do pH foi fixado no menor pH em que o tensoativo não se desestabilizava, ou seja, voltaria a ser um ácido carboxílico. A partir de testes experimentais realizados, o valor encontrado foi de 2,5.

Seguindo a metodologia utilizada por Silva (2012), as proporções metal/tensoativo foram definidas baseadas nas concentrações estequiométricas do tensoativo, levando em consideração a hipótese de reação completa com cada metal. A Equação 4.1 apresenta a relação utilizada para o cálculo dessa concentração.

$$C_{tens} = \frac{N_{metal} \times MM_{tens} \times C_{metal}}{MA_{metal}} \quad (4.1)$$

- Onde:
- $C_{metal}$  → concentração de metal presente na amostra (g/L);
  - $MM_{tens}$  → massa molar do tensoativo (g/mol) –  $MM_{hex}$  = 278,41 g/mol;
  - $MA_{metal}$  → massa atômica do metal;
  - $N_{metal}$  → número de oxidação do metal a ser removido;
  - $C_{tens}$  → concentração do tensoativo (g/L).

Para o caso do cobre, por exemplo, sabe-se que em 1000 ppm de sulfato de cobre pentahidratado tem-se 254,5 ppm do íon  $Cu^{2+}$ , portanto a concentração de tensoativo foi de 2190 ppm, apresentando uma proporção molar tensoativo/metal de 2. As Tabelas 4.3 e 4.4 apresentam os valores, no nível mínimo (-1) e máximo (+1) do planejamento, respectivamente, das concentrações de tensoativo utilizadas para cada solução de metal, tomando como base uma solução final com 50% de volume de solução de tensoativo e 50% de volume de solução de metal. As concentrações dos metais foram definidas tomando como base uma solução de 1000 ppm do sal de sulfato de cada metal.

Tabela 4.3 - Valores das concentrações de tensoativo utilizadas para cada solução de metal no nível -1 do planejamento

Metal	Concentração Metal (ppm)	Concentração Tensoativo (ppm)	Proporção molar (Tensoativo : Metal)
Cu	124,70	194	0,35
Cd	219,10	192	0,35

Fe	100,48	175	0,35
Mg	49,33	200	0,35

Tabela 4.4 - Valores das concentrações de tensoativo utilizadas para cada solução de metal no nível +1 do planejamento

Metal	Concentração Metal (ppm)	Concentração Tensoativo (ppm)	Proporção molar (Tensoativo : Metal)
Cu	124,7	1093,5	2
Cd	219,1	1085	2
Fe	100,48	1000	2
Mg	49,33	1130	2

A partir da definição dos níveis máximo e mínimo da proporção molar, o ponto central (0) foi fixado em 1,175, que é o valor médio entre esses dois níveis. A Tabela 4.5 apresenta os valores mínimo, máximo e o ponto central, para os parâmetros avaliados no planejamento.

Tabela 4.5 - Valores mínimo e máximo, e pontos centrais, para os parâmetros avaliados no planejamento fatorial  $2^3$ 

Parâmetro	Nível		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	60	70	80
Proporção molar (Tensoativo : Metal)	0,35	1,175	2
pH	2,5	3,5	4,5

#### 4.2.2. Matrizes dos dados experimentais

As matrizes do planejamento na forma codificada, juntamente com os dados de porcentagem de remoção dos metais obtidos experimentalmente em cada combinação de níveis, encontram-se nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 para o Cu, Cd, Mg e Fe II, respectivamente. Estes dados foram utilizados no software STATISTICA 7.0 para obtenção dos modelos.

Tabela 4.6 - Matriz codificada do planejamento experimental  $2^3$  para o cobre

<b>pH</b>	<b>Proporção Tensoativo/Cobre</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% remoção Cu</b>
1	-1	-1	23,4
1	1	-1	95,7
-1	-1	-1	5,92
-1	1	-1	51
0	0	0	63
0	0	0	60,3
1	-1	1	24,3
1	1	1	91,6
-1	-1	1	2,31
-1	1	1	36,5

Tabela 4.7 - Matriz codificada do planejamento experimental  $2^3$  para o cádmio

<b>pH</b>	<b>Proporção Tensoativo/Cádmio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% remoção Cd</b>
1	-1	-1	30,8
1	1	-1	94,0
-1	-1	-1	14,3
-1	1	-1	48,9
0	0	0	56,5
0	0	0	56,5
1	-1	1	23,3
1	1	1	89,7
-1	-1	1	8,16
-1	1	1	46,1

Tabela 4.8 - Matriz codificada do planejamento experimental  $2^3$  para o magnésio

<b>pH</b>	<b>Proporção Tensoativo/Magnésio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% remoção Mg</b>
1	-1	-1	23,7
1	1	-1	88,1
-1	-1	-1	6,33
-1	1	-1	65,3
0	0	0	56,2
0	0	0	55,5
1	-1	1	16,2
1	1	1	80,2
-1	-1	1	3,18
-1	1	1	55,8

Tabela 4.9 - Matriz codificada do planejamento experimental  $2^3$  para o ferro

<b>pH</b>	<b>Proporção Tensoativo/Ferro</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% remoção Fe</b>
1	-1	-1	20,6
1	1	-1	83,9
-1	-1	-1	16,9
-1	1	-1	72,8
0	0	0	51,7
0	0	0	52,0
1	-1	1	18,2
1	1	1	79,5
-1	-1	1	14,7
-1	1	1	63,2

A partir de uma análise preliminar dos resultados de remoção dos metais obtidos experimentalmente e dispostos nas matrizes do planejamento experimental, pode-se concluir que, para todos os metais estudados, o ponto de máxima remoção ocorreu nos níveis de pH e proporção molar máximo (+1) e no nível de temperatura mínima (-1), com valores em torno de 90% de metal removido.

### 4.2.3. Análise de regressão

A avaliação dos parâmetros foi feita separadamente para cada metal, porém foi observado que a análise de regressão de cada resposta pode ser ajustada a uma equação polinomial de segunda ordem (Equação 4.2) para todos os metais estudados.

$$R_{Me} = \beta_0 + \beta_1 \cdot pH + \beta_2 \cdot pH^2 + \beta_3 \cdot P + \beta_4 \cdot T + \beta_5 \cdot pH \cdot P + \beta_6 \cdot pH \cdot T + \beta_7 \cdot T \cdot P \quad (4.2)$$

Onde %R<sub>Me</sub> é a porcentagem de remoção do metal, T é a temperatura de trabalho, pH é referente ao pH inicial da solução de metal e P a proporção molar tensoativo/metal. Os parâmetros  $\beta$  foram calculados a partir da matriz do planejamento com os dados experimentais e com o auxílio do STATISTICA 7.0. Visando facilitar a organização do trabalho, a apresentação dos modelos encontrados pelo planejamento 2<sup>3</sup> foram subdivididos de acordo com cada metal estudado.

#### 4.2.3.1. Cobre

A Tabela 4.10 apresenta os coeficientes estimados para a Equação (4.2), utilizando os dados relativos a remoção do cobre. A probabilidade de significância é descrita pela letra “p”. Adotando um nível de significância de 5%, os parâmetros que apresentam o valor de p maior que 0,05 não são considerados estatisticamente significativos.

Tabela 4.10 - Parâmetros estimados para a remoção do cobre

Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
$\beta_0$	61,6865	0,6413	0,0085
$\beta_1$	17,4286	0,6803	0,0248
$\beta_2$	-20,3389	0,7605	0,0475
$\beta_3$	27,3486	0,6803	0,0158
$\beta_4$	-1,9147	0,6803	0,1597
$\beta_5$	7,5476	0,6803	0,0572
$\beta_6$	1,8639	0,6803	0,2228
$\beta_7$	-1,9741	0,6803	0,2113

A Equação (4.3) apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do cobre (R<sub>Cu</sub>) com as variáveis de entrada (Temperatura, pH e proporção tensoativo/metal).

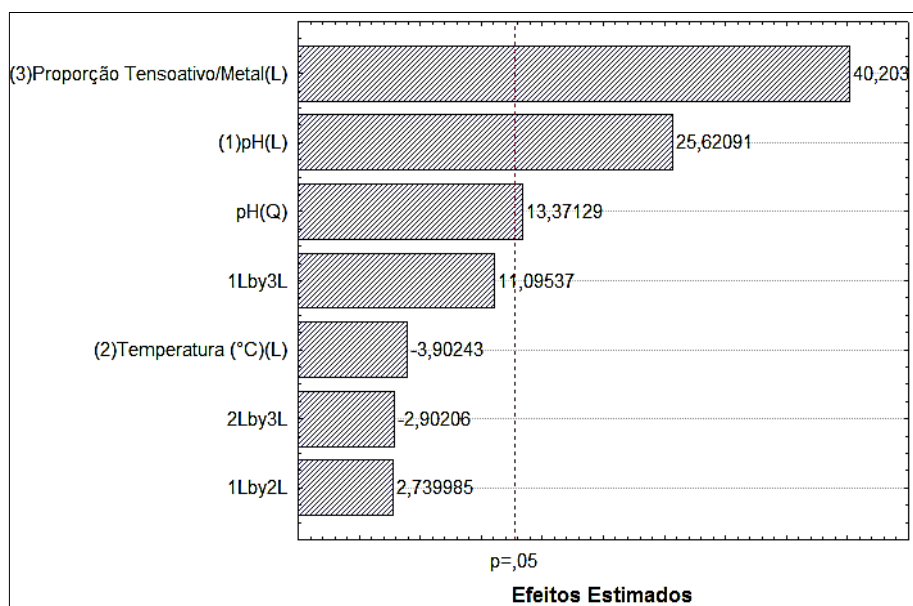
$$R_{Cu} = \mathbf{61,6865} + \mathbf{17,4286 * pH} - \mathbf{20,3389 * pH^2} + \mathbf{27,3486 * P} - 1,9147 * T + 7,5476 * pH * P + 1,8639 * pH * T - 1,9741 * T * P \quad (4.3)$$

Os termos da equação que se encontram em negrito foram estatisticamente significativos em um nível de 95% de confiança, já os valores que não foram destacados não obtiveram significância estatística ( $p > 0,05$ ).

O Diagrama de Pareto foi utilizado na análise e cálculo dos efeitos de cada parâmetro. Nesse gráfico os efeitos com valores superiores a 0,05 possuem significância estatística e o sinal dos efeitos estimados (+ ou -) indicam a tendência do comportamento da variável no processo. Valores positivos indicam que a variável analisada é diretamente proporcional a resposta e valores negativos indicam que a variável é inversamente proporcional a resposta.

O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cobre está representado na Figura 4.3, onde L representa o efeito linear do parâmetro e Q o efeito quadrático do parâmetro ou combinação entre cada variável da Equação (4.3).

Figura 4.3 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cobre



Analisando o Diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.3, pode-se constatar que a proporção tensoativo/cobre teve efeito significativo positivo, isto é para uma mesma concentração de íons cobre, o aumento da concentração inicial do tensoativo implicará no aumento da eficiência de remoção do metal. O parâmetro pH também apresenta um efeito significativo positivo, contribuindo de forma a aumentar a remoção. A temperatura e as interações lineares entre as variáveis independentes não tiveram efeito significativo.

#### 4.2.3.2. Cádmi

A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros estimados para a Equação (4.2), utilizando os dados relativos a remoção do cádmio.

Tabela 4.11 - Parâmetros estimados para a remoção do cádmio

Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
$\beta_0$	56,5306	0,2886	0,0038
$\beta_1$	15,0357	0,3061	0,0130
$\beta_2$	-12,1429	0,3423	0,0358
$\beta_3$	25,2704	0,3061	0,0077
$\beta_4$	-2,5867	0,3061	0,0750
$\beta_5$	7,1429	0,3061	0,0273
$\beta_6$	-0,3418	0,3061	0,7952
$\beta_7$	0,8163	0,3061	0,2284

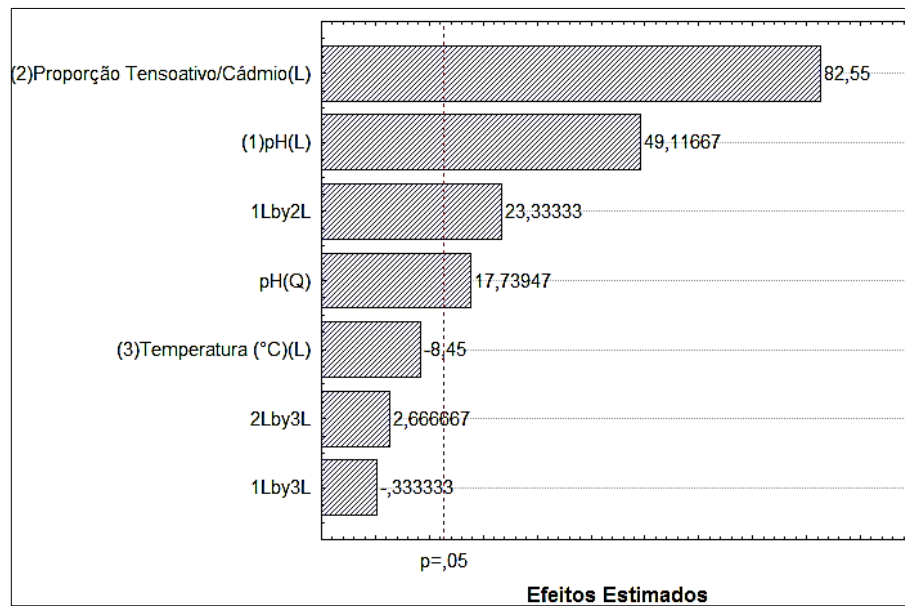
A Equação (4.4) apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do cádmio ( $R_{Cd}$ ) com as variáveis de entrada (temperatura, pH e proporção tensoativo/metal).

$$R_{Cd} = \mathbf{56,5306} + \mathbf{15,0357} * \mathbf{pH} - \mathbf{12,1429} * \mathbf{pH}^2 + \mathbf{25,2704} * \mathbf{P} - 2,5867 * T + \mathbf{7,1429} * \mathbf{pH} * \mathbf{P} - 0,3418 * \mathbf{pH} * T + 0,8163 * P * T \quad (4.4)$$

As parcelas da equação destacadas em negrito foram estatisticamente significativas pelo teste de probabilidade de significância ( $p < 0,05$ ), já os valores sem destaque não foram estatisticamente significativos.

A Figura 4.4 ilustra o Diagrama de Pareto com os efeitos de cada parâmetro avaliado, abordando o efeito linear do parâmetro e quadrático ou combinação de cada variável da Equação (4.4). Como pode ser verificado no diagrama, a proporção tensoativo/cádmio e o pH tiveram efeito significativo positivo na remoção do cádmio. Um aumento nos valores dessas duas variáveis ocasionará como resposta o aumento na porcentagem de remoção. O efeito da interação linear entre esses dois parâmetros também foi significativo positivo, ou seja, diretamente proporcional a resposta. O efeito quadrático do pH mostrou, também, um efeito significativo positivo na remoção do metal. A temperatura não apresentou relevância significativa como efeito na resposta.

Figura 4.4 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio



#### 4.2.3.3. Magnésio

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros estimados para a Equação (4.2), utilizando os dados relativos a remoção do magnésio.

Tabela 4.12 - Parâmetros estimados para a remoção de magnésio

Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
$\beta_0$	55,8852	0,1623	0,0022
$\beta_1$	9,6926	0,1721	0,0113
$\beta_2$	-13,5451	0,1924	0,0181
$\beta_3$	29,9959	0,1721	0,0037
$\beta_4$	-3,4959	0,1721	0,0313
$\beta_5$	2,1025	0,1721	0,0520
$\beta_6$	-0,3566	0,1721	0,2863
$\beta_7$	-1,5656	0,1721	0,1286

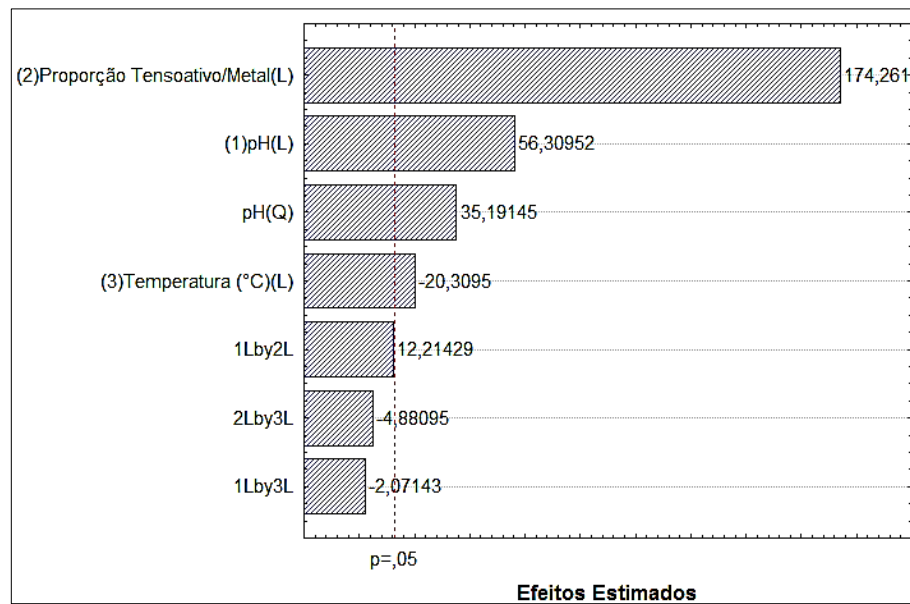
A Equação (4.5) apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção de magnésio ( $R_{Mg}$ ) com as variáveis de entrada (Temperatura, pH e proporção tensoativo/metal).

$$R_{Mg} = 5,8852 + 9,6926 * pH - 13,5451 * pH^2 + 29,9959 * P - 3,4959 * T + 2,1025 * pH * P - 0,3566 * pH * T - 1,5656 * P * T \quad (4.5)$$

Os termos da equação em destaque foram estatisticamente significativos em um nível de 95% de confiança, já os valores que não foram destacados não obtiveram significância estatística ( $p > 0,05$ ).

O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de magnésio está representado na Figura 4.5, onde L e Q representam o efeito linear e o quadrático de cada variável da Equação (4.5), respectivamente.

Figura 4.5 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de magnésio



A partir da análise da Figura 4.5, observa-se que a proporção tensoativo/magnésio, o pH e o efeito quadrático do pH, tiveram efeito significativo positivo. Onde seus respectivos aumentos melhoram a eficiência de remoção do metal. A temperatura no seu efeito linear apresentou um efeito significativo negativo, indicando que o aumento da mesma é desfavorável à remoção do metal. Este fato é observado com os outros metais, mas não foram considerados por não apresentarem efeitos significativos. As interações lineares entre as variáveis independentes não tiveram efeito significativo.

#### 4.2.3.4. Ferro

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros estimados para a Equação (4.2), utilizando os dados relativos a remoção de ferro.

Tabela 4.13 - Parâmetros estimados para a remoção de ferro

Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
$\beta_0$	51,8947	0,0686	0,0009
$\beta_1$	4,3342	0,0728	0,0107
$\beta_2$	-5,6607	0,0814	0,0183
$\beta_3$	28,6123	0,0728	0,0016
$\beta_4$	-2,3247	0,0728	0,0199
$\beta_5$	2,5228	0,0728	0,0184
$\beta_6$	0,6297	0,0728	0,0733
$\beta_7$	-1,1680	0,0728	0,0396

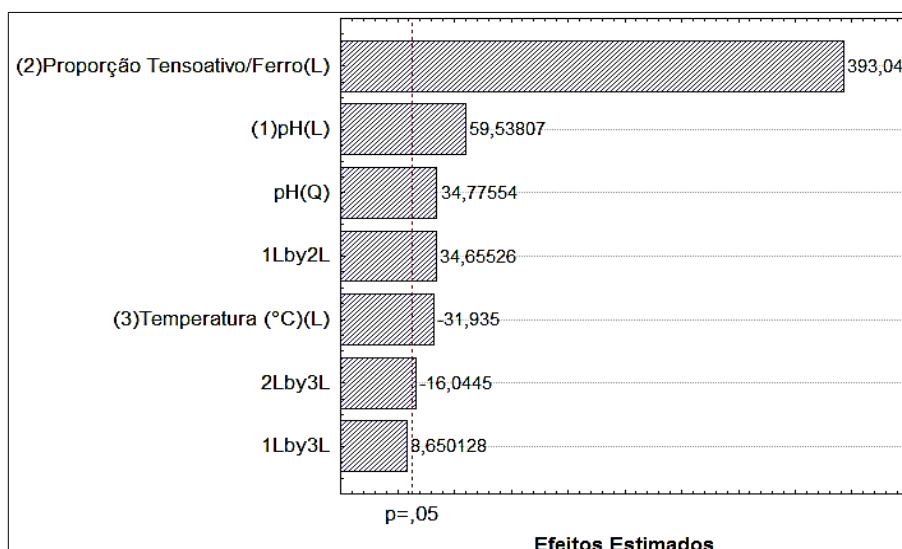
A Equação (4.6) apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção de ferro ( $R_{Fe}$ ) com as variáveis de entrada (Temperatura, pH e proporção tensoativo/metal).

$$R_{Fe} = 51,8947 + 4,3342 * pH - 5,6607 * (pH)^2 + 28,6123 * P - 2,3247 * T + 2,5228 * pH * P + 0,6297 * pH * T - 1,1680 * P * T \quad (4.6)$$

Os termos da equação em destaque foram estatisticamente significativos em um nível de 95% de confiança, já os valores que não foram destacados não obtiveram significância estatística ( $p > 0,05$ ).

O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de ferro está representado na Figura 4.6, onde L e o Q representam o efeito linear e quadrático de cada variável da Equação (4.6), respectivamente.

Figura 4.6 - Diagrama de Pareto para o processo de remoção de ferro



Analisando o Diagrama de Pareto apresentado na Figura 4.6, observa-se que todos os parâmetros tiveram efeito significativo, com exceção da interação linear entre o pH e a temperatura. Pode-se constatar que tanto a proporção tensoativo/metal quanto o pH favorecem a remoção do metal, mas em contra partida a temperatura promove um efeito desfavorável à remoção do metal, fato que corrobora com o ocorrido no estudo dos outros metais.

Os resultados apresentados nesta parte do estudo mostram claramente que a proporção tensoativo/metal e pH favorecem à remoção enquanto que a temperatura não. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que, assim como mostra a estequiometria, Equação 2.2, quanto mais tensoativo no meio maior será a quantidade de metal a remover através da floculação. No caso do pH, seu aumento, claro que limitado a 4,5, garante a completa dissociação do ácido graxo do tensoativo, facilitando, assim, uma melhor interação do mesmo com o metal a remover e, por conseguinte, garantindo a presença do mesmo no floco. Já para a temperatura, estima-se que seu aumento tende a promover parte da solubilização dos flocos do novo tensoativo formado (hexadecanoato de cobre), diminuindo, assim, a remoção do metal. Este resultado é melhor discutido no item 4.3.

#### 4.2.4. Análise da variância e teste de significância do ajuste

A validade dos modelos encontrados para cada metal foi verificada através da Análise de Variância (ANOVA). As Tabelas 4.14 – 4.17 apresentam essa análise para o ajuste das equações (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6). Os valores do  $F_{\text{tab}}$  foram obtidos da Tabela A1 no Anexo I.

Tabela 4.14 - ANOVA, Percentual removido de cobre

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Significância
Regressão	9646,585	7	1378,083	340,814	17,613	Modelo Significativo
Resíduo	8,087	2	4,0435			
Falta de Ajuste	4,385	1	4,385	1,184	0,007	Modelo Preditivo
Erro Puro	3,702	1	3,702			
Total	9654,672	9				

Coeficiente de Determinação  $R^2 = 0,99916$ ;  $F_{7,2} = 19,35$ ;  $F_{1,1} = 161,4$

Tabela 4.15 - ANOVA, Percentual removido de cádmio

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Significância
Regressão	7620,355	7	1088,622	1799,375	92,991	Modelo Significativo
Resíduo	1,210	2	0,605			
Falta de Ajuste	0,460	1	0,460	0,613	0,004	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,750	1	0,750			
Total	7621,565	9				

Coeficiente de Determinação  $R^2 = 0,99984$ ;  $F_{7,2} = 19,35$ ;  $F_{1,1} = 161,4$

Tabela 4.16 - ANOVA, Percentual removido de magnésio

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Significância
Regressão	6859,106	7	1197,565	538,595	27,834	Modelo Significativo
Resíduo	3,736	2	2,2235			
Falta de Ajuste	3,694	1	4,21	17,763	0,110	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,042	1	0,237			
Total	6862,842	9				

Coeficiente de Determinação  $R^2 = 0,99947$ ;  $F_{7,2} = 19,35$ ;  $F_{1,1} = 161,4$

Tabela 4.17 - ANOVA, Percentual removido de ferro

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	F <sub>cal</sub>	F <sub>cal</sub> /F <sub>tab</sub>	Significância
Regressão	6859,11	7	979,872	524,556	27,108	Modelo Significativo
Resíduo	3,736	2	1,868			
Falta de Ajuste	3,694	1	3,694	87,952	0,544	Modelo Preditivo
Erro Puro	0,042	1	0,042			
Total	6862,84	9				

Coeficiente de Determinação  $R^2 = 0,99946$ ;  $F_{7,2} = 19,35$ ;  $F_{1,1} = 161,4$

O valor do F calculado ( $F_{cal}$ ) foi comparado ao valor do teste F tabelado ( $F_{tab}$ ) para a distribuição de F a 95% de nível. Como se pode observar nas Tabelas 4.14 a 4.17, todos os modelos apresentaram um valor do  $F_{cal}$  maior que do  $F_{tab}$ , indicando que a regressão ajusta os pontos de forma significativa em nível de 95% de confiança. O coeficiente de regressão ( $R^2$ ) variou entre 0,9992 à 0,9998, valores bem próximos da unidade, indicando assim uma boa representação dos dados experimentais pelo modelo.

A razão  $F_{cal}/F_{tab}$  da falta de ajuste em relação ao erro puro apresentou valor menor que 1 para todos os casos, indicando que todos os modelos desenvolvidos são preditivos, ou seja, a regressão é útil para realizar previsões.

#### 4.2.5. Distribuição dos resíduos

A análise do gráfico dos resíduos pode ser utilizada como uma ferramenta para validar os modelos propostos. Um modelo bom possui valores aleatórios, não tendenciosos e bem dispersos, ou seja, valores acima e abaixo de zero (NEVES SILVA, 2012). As Figuras 4.7 a 4.10 ilustram a distribuição aleatória dos resíduos para os modelos propostos para a remoção de cada metal estudado.

Figura 4.7 - Distribuição de resíduo para Equação (4.3), porcentagem de remoção do cobre

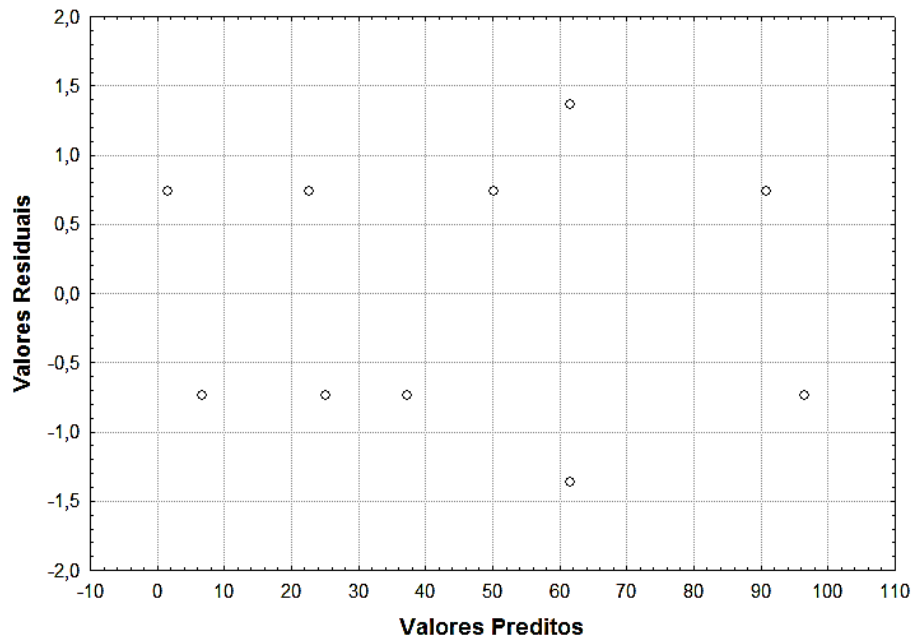


Figura 4.8 - Distribuição de resíduo para Equação (4.4), porcentagem de remoção do cádmio

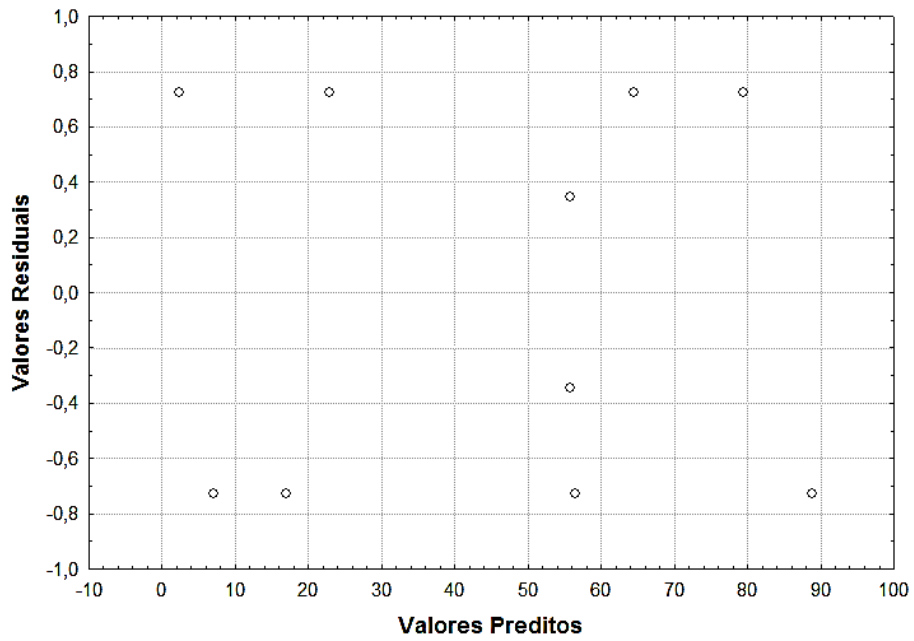


Figura 4.9 - Distribuição de resíduo para Equação (4.5), porcentagem de remoção do magnésio

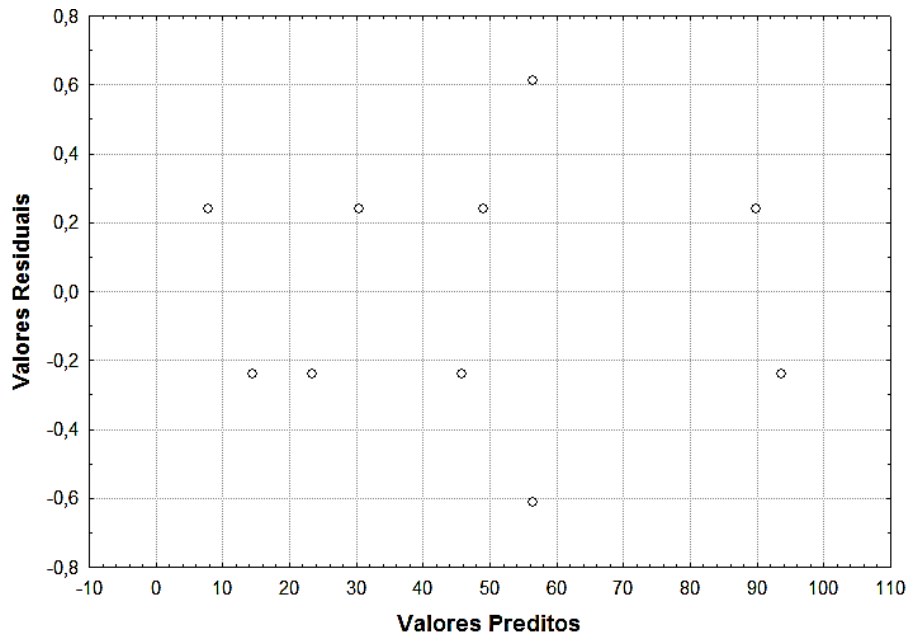
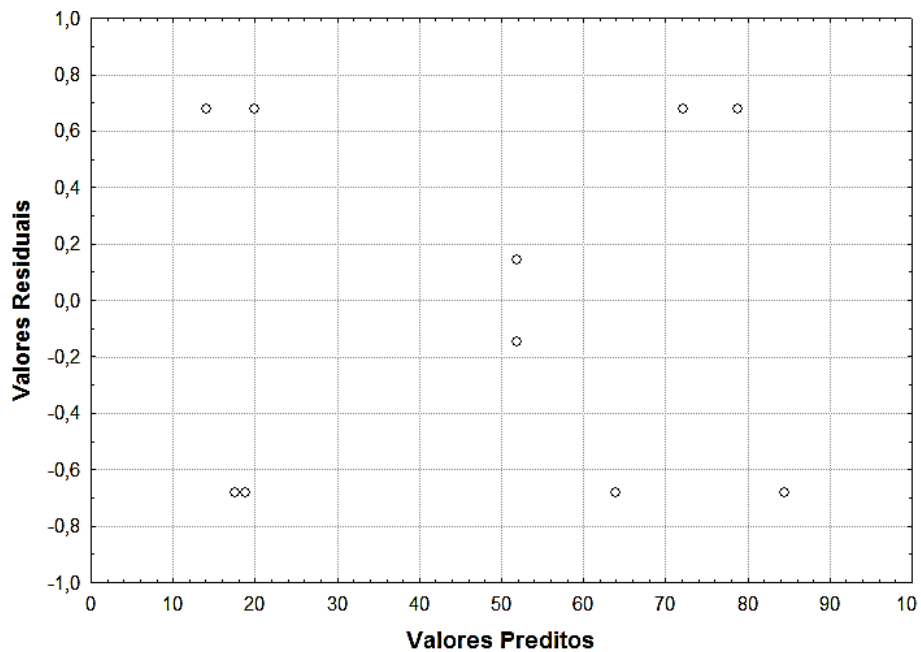


Figura 4.10 - Distribuição de resíduo para Equação (4.6), porcentagem de remoção do ferro



Analisando as Figuras 4.7 a 4.10 observa-se que os resíduos parecem flutuar aleatoriamente em torno do valor zero. Portanto as distribuições aleatórias dos resíduos validam os modelos.

#### 4.2.6. Valores preditos versus valores observados

A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus valores observados. As Figuras 4.11 a 4.14 apresentam os gráficos dos valores preditos pelo modelo pelos valores obtidos experimentalmente para cada metal. A reta apresentada nas diagonais dos gráficos corresponde à região ideal para representação dos dados, isto é, quanto mais próximos os pontos (predito x observado) estiverem da diagonal melhor é a representação do modelo.

Figura 4.11 - Valor predito x valor observado, remoção de cobre

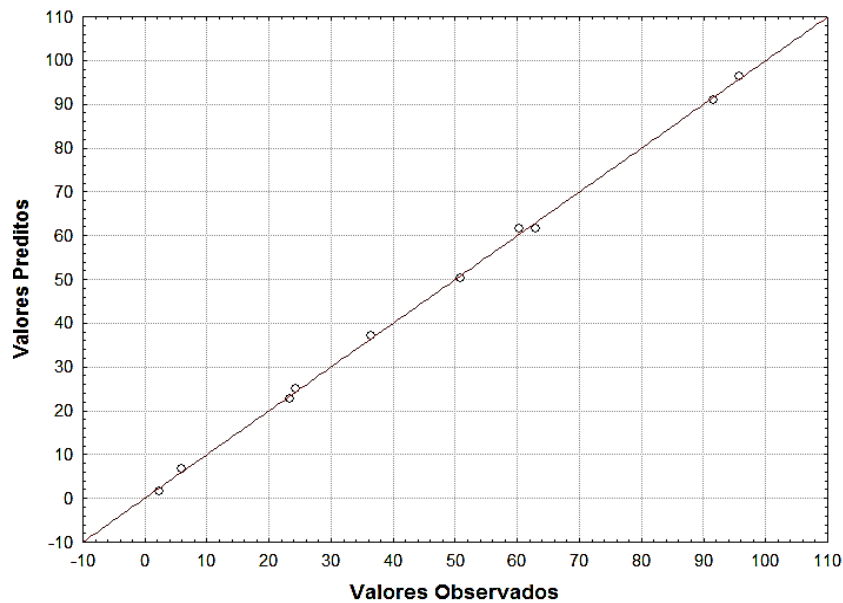


Figura 4.12 - Valor predito x valor observado, remoção de cádmio

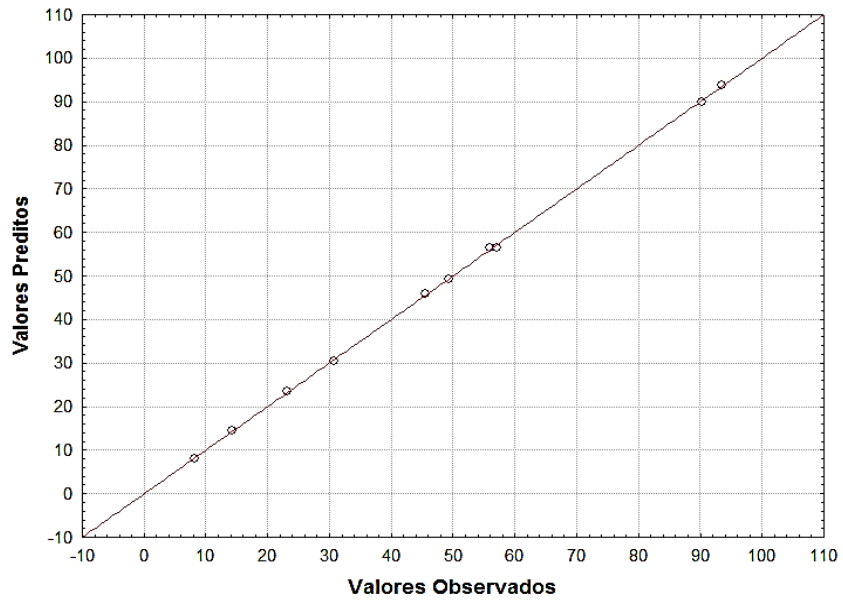


Figura 4.13 - Valor predito x valor observado, remoção de magnésio

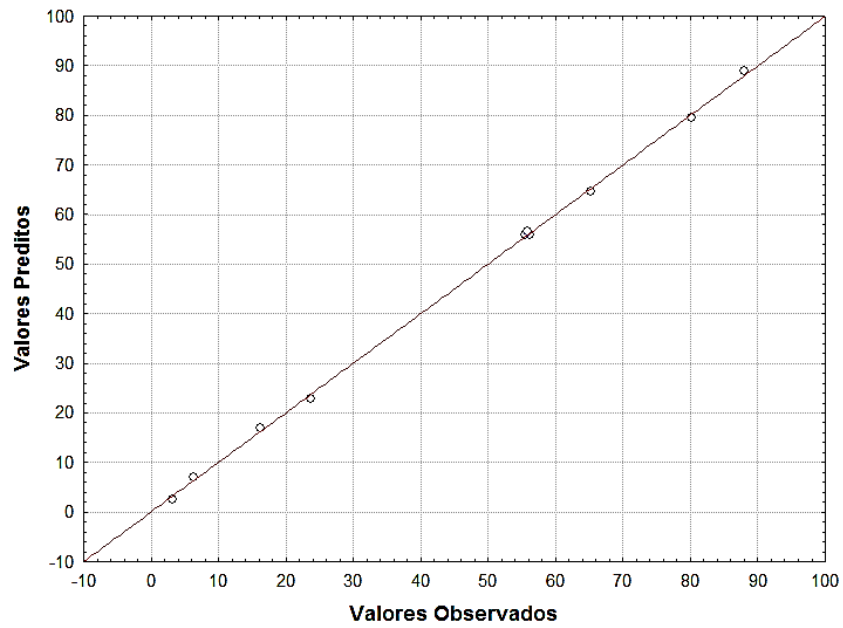
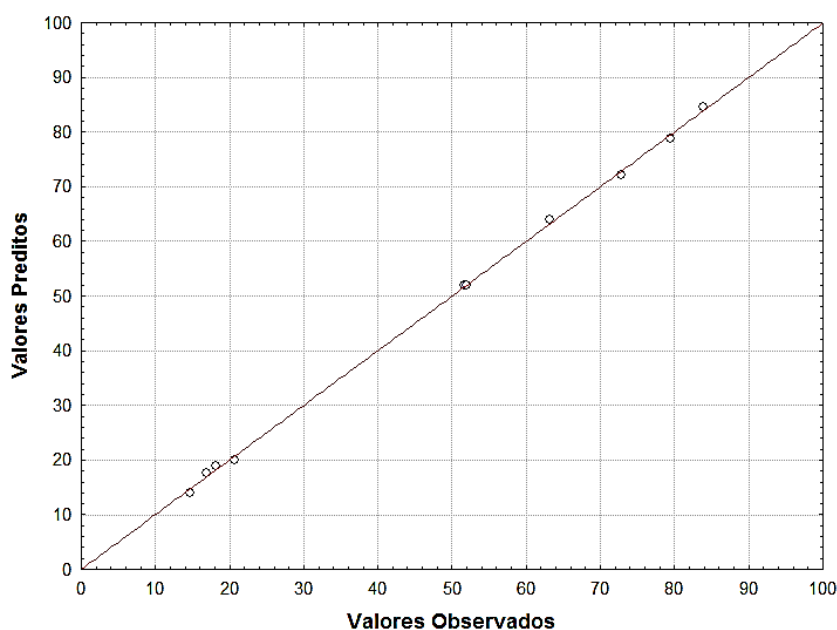


Figura 4.14 - Valor predito x valor observado, remoção de ferro



Analisando as Figuras 4.11 a 4.14 se pode constatar através da coincidência dos pontos dos gráficos com as diagonais dos mesmos que os valores preditos pelas Equações (4.3) a (4.6) representam muito bem os dados experimentais.

Medidas adicionais para remoção do cobre, dentro da faixa utilizada no planejamento, foram tomadas objetivando demonstrar a eficiência da técnica de predição utilizada. A tabela 4.18 apresenta os valores obtidos experimentalmente e os obtidos pelo modelo, bem como o desvio padrão entre esses dois valores apresentados.

Tabela 4.18 – Medidas adicionais para remoção do cobre

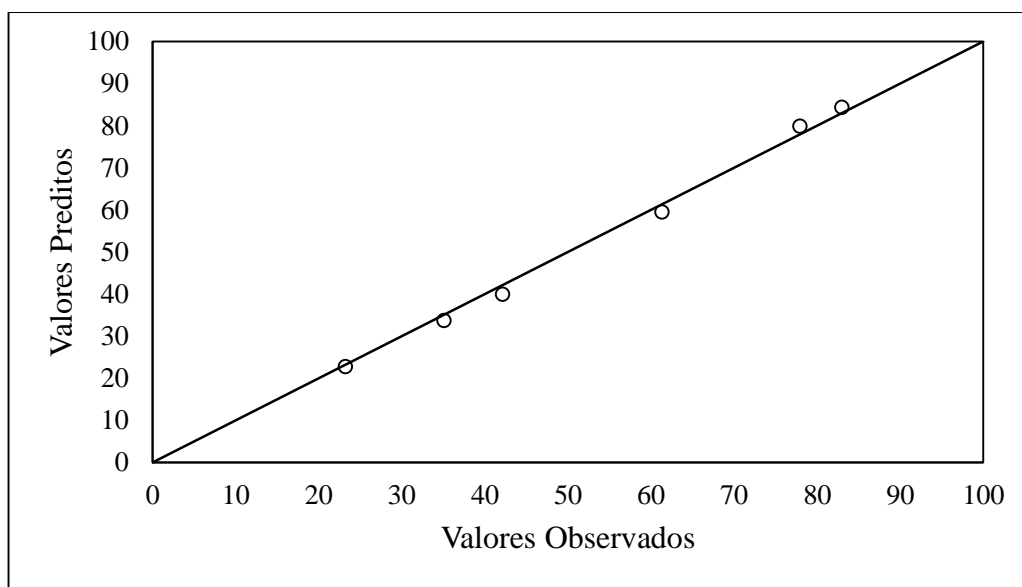
<b>pH</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Proporção tensoativo/Cobre</b>	<b>% remoção exp.</b>	<b>% remoção modelo</b>	<b>% Desvio Padrão</b>
4,5	72,5	1,79	82,97	84,41	1,73
4,5	65	0,6	35,06	33,79	3,62
4,5	60	0,37	23,21	22,85	1,55
4	67,5	1,55	77,90	79,93	2,61
3	67,5	1,55	61,30	59,54	2,87
2,6	67,5	1,55	42,10	39,99	5,01

Analisando a Tabela 4.18 observa-se que o desvio padrão máximo obtido foi de aproximadamente 5%, evidenciando, assim, que o modelo consegue prever

satisfatoriamente os dados experimentais de remoção de cobre para valores dos parâmetros pH, temperatura e proporção na faixa utilizada no planejamento experimental.

Os dados da Tabela 4.18 foram dispostos em um gráfico, mostrado na Figura 4.15, evidenciando os parâmetros preditos pelo modelo vs valores observados (experimentais).

Figura 4.15 - Valores preditos vs observados para medidas adicionais de remoção do cobre



Através da análise do gráfico da Figura 4.15 pode-se constatar através da coincidência dos pontos dos gráficos com a reta diagonal do mesmo que os valores preditos pela Equação (4.3) apresentam valores satisfatórios, não só para os pontos experimentais que geraram o modelo, mas também para outros pontos adicionais, mas que estão dentro da faixa de operação coberta pelo modelo.

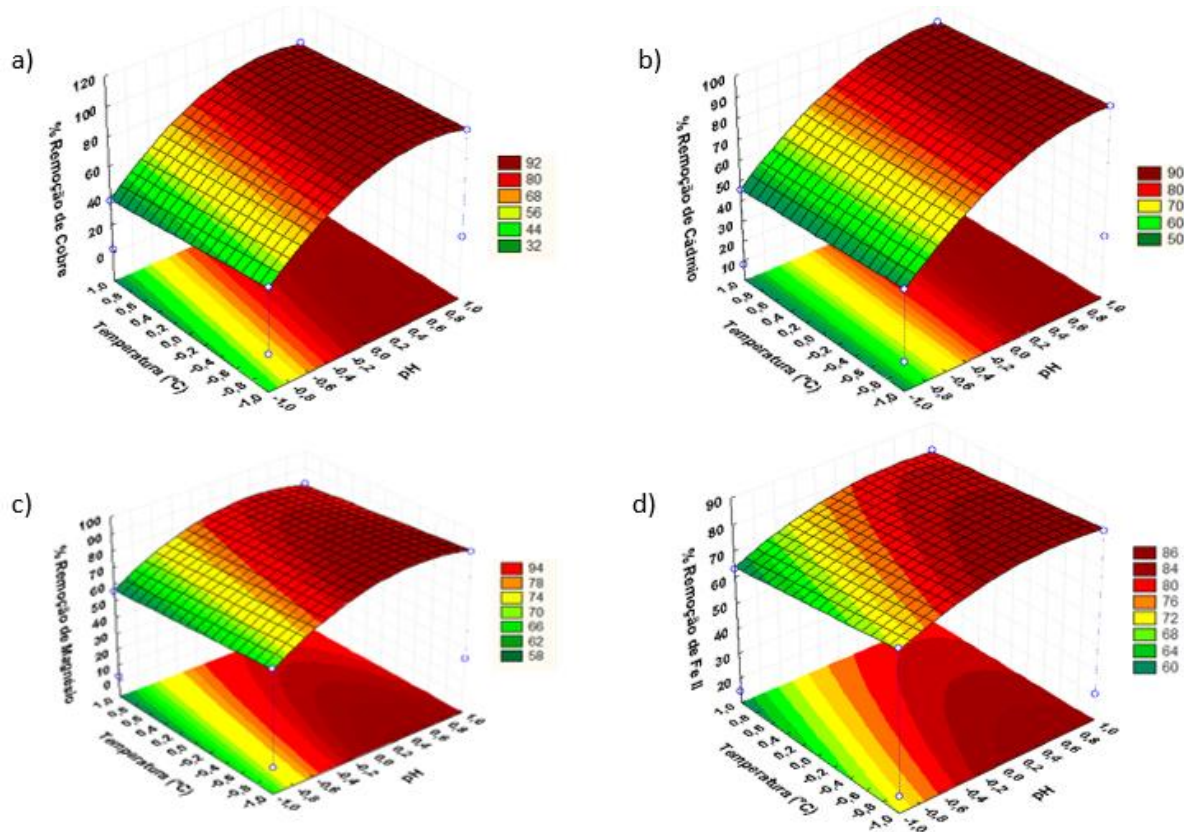
#### 4.2.7. Análises das superfícies de respostas

O estudo dos principais efeitos sobre a eficiência de remoção do metal também pode ser realizado por meio da análise das superfícies de respostas. Através das superfícies de respostas, faz-se uma busca por inspeção para se encontrar o ponto de melhor eficiência de remoção do metal.

As superfícies de respostas para o processo de remoção dos metais foram construídas fixando sempre o terceiro parâmetro. Para análise da influência simultânea do pH e temperatura no processo, a proporção tensoativo/metálico foi fixada no seu nível máximo (+1) (Figura 4.16). Para análise da influência simultânea da proporção tensoativo/metálico e pH, a

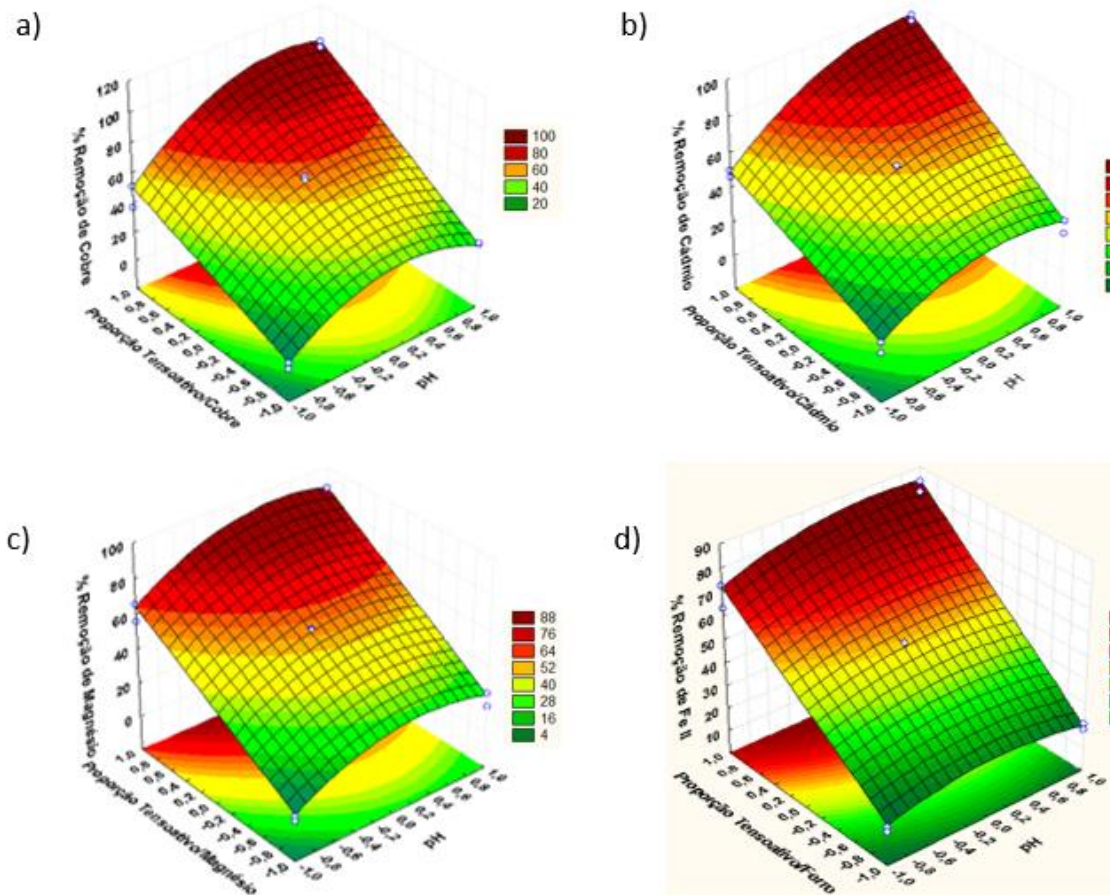
temperatura foi fixada no seu nível mínimo (-1) (Figura 4.17). E, por fim, para análise da influência simultânea da proporção tensoativo/metálico e da temperatura, o pH foi fixado no seu nível máximo +1 (Figura 4.18).

Figura 4.16 - Superfície de resposta para as variáveis temperatura e pH em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro



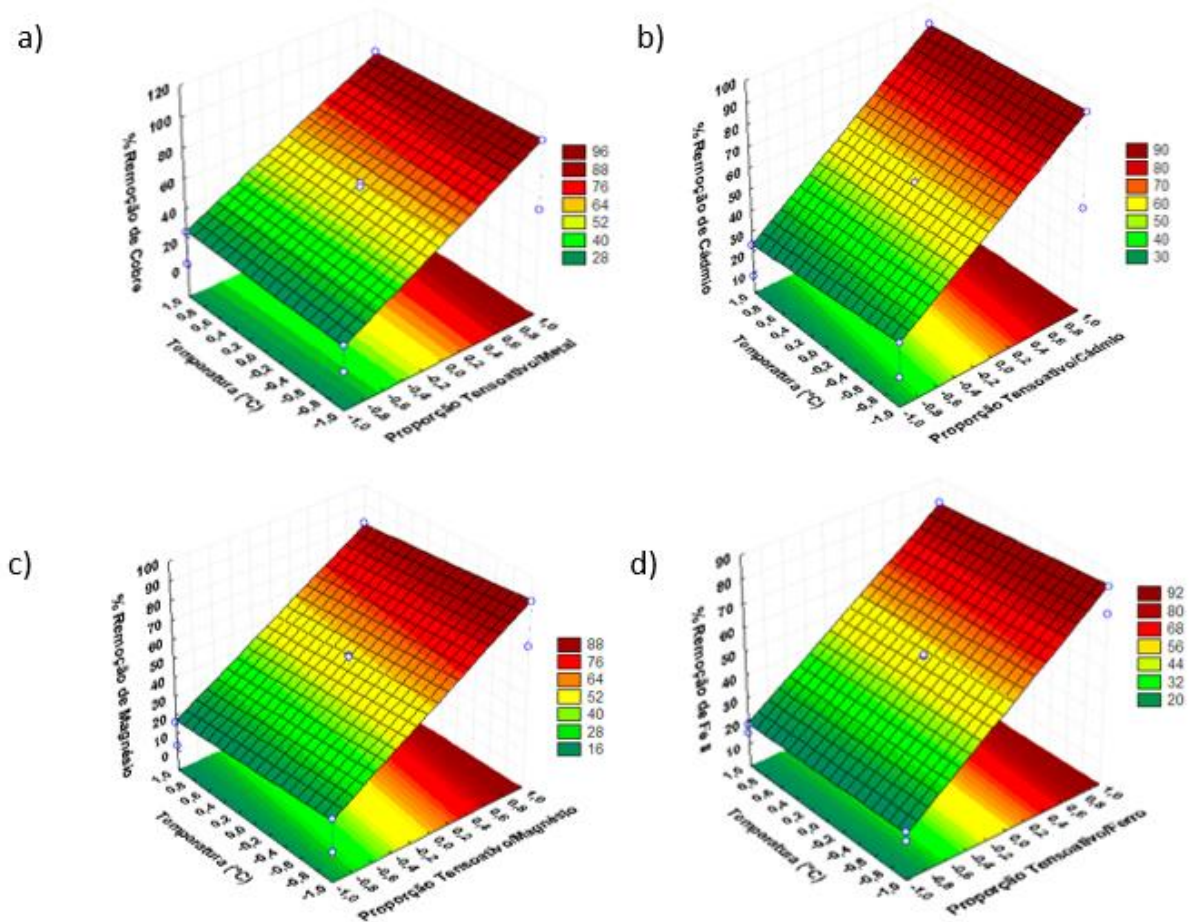
Analisando a Figura 4.16 observa-se que para a remoção de todos os metais o pH interfere muito na remoção dos mesmos, isto é, quanto maior o valor deste parâmetro, maior a quantidade de metal removida. Já a temperatura apresenta um efeito menos importante, mas com leve tendência a diminuir a remoção dos metais quando a mesma aumenta. Observa-se nessas superfícies de respostas inclinações pouco acentuadas, mostrando assim que o processo pouco é afetado pela variação da temperatura. Logo, tal efeito pode ser considerado desprezível, fato comprovado pela observação do Diagrama de Pareto apresentado anteriormente nas Figuras 4.3 a 4.6, para todos os metais. O ponto ótimo de operação para remoção desses metais encontra-se no valor codificado em torno de 0,8 que é um pH próximo de 4,0, com a temperatura do ponto médio para baixo, que corresponde ao intervalo entre 60 e 75°C.

Figura 4.17 - Superfície de resposta para as variáveis proporção tensoativo/metal e pH em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro



As superfícies de respostas apresentadas na Figura 4.17 mostram claramente que tanto o pH quanto a proporção molar apresentam efeitos significativos sobre a resposta, sendo o efeito da proporção molar consideravelmente maior. O ponto ótimo de operação, para uma temperatura fixada em 60°C, encontra-se no valor acima do médio de pH, que corresponde a um pH aproximadamente igual a 4,0 e a proporção tensoativo/metal no seu ponto máximo que corresponde a 2,0.

Figura 4.18 - Superfície de resposta para as variáveis proporção tensoativo/metálico e temperatura em relação ao percentual de metal removido. a) cobre, b) cádmio, c) magnésio e d) ferro



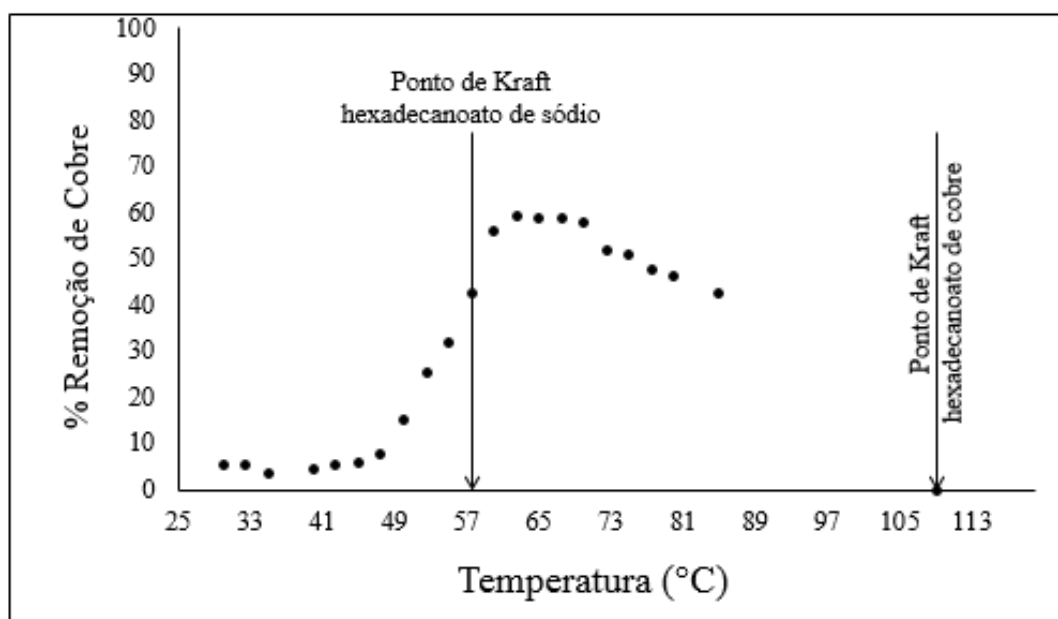
A partir da análise das superfícies de resposta apresentados na Figura 4.18, para os quatro metais, pode-se concluir que o efeito da temperatura, quando comparado com o efeito causado pela variação da proporção tensoativo/metálico, é praticamente desprezível sobre a resposta. Portanto, para um valor de pH fixado em 4,5 e concentração de metal fixado em 124,7 ppm, no caso do cobre, o percentual de metal removido irá aumentar com o aumento da concentração de tensoativo no sistema, independentemente da temperatura. A linearidade das curvas de isorespostas em relação à temperatura corrobora com esta observação.

### 4.3. Avaliação do efeito da temperatura no processo de remoção

Um estudo mais detalhado sobre o comportamento da temperatura foi realizado objetivando analisar mais de perto sua influência sobre o processo de remoção do metal. Para

tal estudo utilizou-se o cobre como metal de referência. A concentração de tensoativo e pH da solução de metal utilizados nos ensaios foram de 590 ppm e 4,5, respectivamente, ponto onde foi observado uma boa formação de flocos, facilitando, assim, melhor análise do processo. A Figura 4.19 apresenta a variação do percentual de cobre removido em função da temperatura.

Figura 4.19 - Variação do percentual de cobre removido em função do aumento da temperatura



Analisando a Figura 4.19 observa-se que até a temperatura de 45°C o percentual de remoção é no máximo 5 %. Isso se deve ao fato de que nessa faixa de temperatura o tensoativo encontra-se praticamente insolúvel em água. À medida que se aumenta a temperatura, aproximando-se do ponto de Kraft do hexadecanoato de sódio (57,5°C), aumenta-se a solubilidade do tensoativo e, conseqüentemente, o percentual de cobre removido, pois se aumenta a quantidade de tensoativo em solução capaz de reagir com os íons cobre.

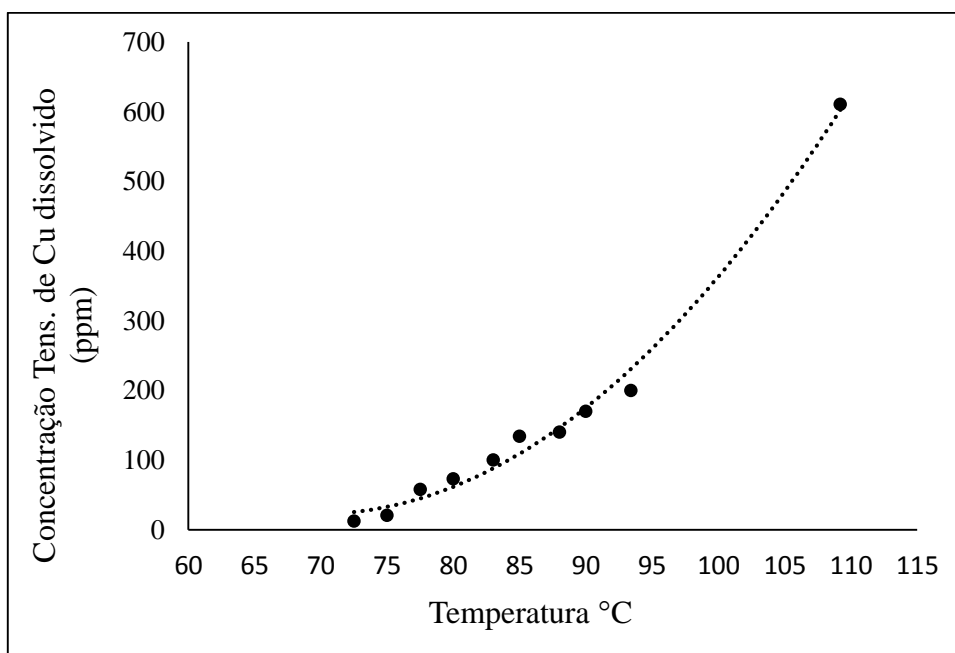
O percentual máximo de remoção acontece entre os pontos de 60°C e 70°C onde, após a temperatura de 70°C observa-se uma tendência de decaimento até zero em aproximadamente 110°C.

A determinação do ponto de Kraft do tensoativo formado a partir da reação do hexadecanoato de sódio e íons cobre foi realizada em uma célula de alta pressão. O método utilizado foi o método visual, onde a temperatura de Kraft foi definida como sendo a temperatura de total dissolução do tensoativo em água. Portanto para o hexadecanoato de

cobre esse ponto foi na temperatura de 109,2 °C. O gráfico da Figura 4.19, mostra este ponto que corresponde ao limite onde ocorre remoção do metal.

Portando a explicação para ocorrência do decaimento da remoção de cobre, deve-se ao fato de que o novo tensoativo de cobre formado, o hexadecanoato de cobre, a partir da temperatura de 70°C, começa a se solubilizar gradualmente em solução aquosa, até o ponto de 109,2 °C, onde ele encontra-se totalmente dissolvido. Para comprovar essa observação, construiu-se a curva de solubilidade do hexadecanoato de cobre em função do aumento da temperatura (Figura 4.20).

Figura 4.20 - Curva de solubilidade do hexadecanoato de cobre

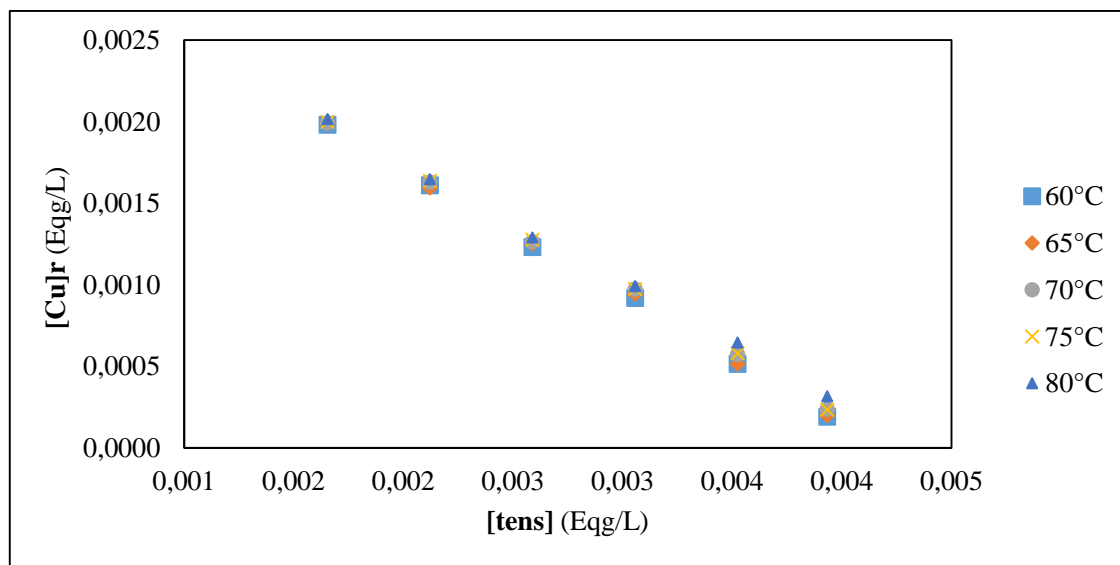


Analisando a curva de solubilidade apresentada na Figura 4.20 observa-se que o aumento da temperatura favorece a dissolução do hexadecanoato de cobre, ou seja, a partir da temperatura de 72,5°C parte do tensoativo formado pela reação do hexadecanoato de sódio com íons cobre deixa de ser totalmente insolúvel e começa, gradualmente, a se dissolver em solução aquosa.

#### 4.4. Cálculo da constante de equilíbrio

A fim de avaliar como o metal interage com o tensoativo, valores da constante de equilíbrio (K), referente a reação entre o hexadecanoato de sódio e íons cobre, foram obtidos para concentrações iniciais de tensoativo variando entre  $1,65 \cdot 10^{-2}$  e  $3,93 \cdot 10^{-2}$  Eqg/L e para diferentes valores de temperatura, entre 60 e 80°C. A Figura 4.21 apresenta os gráficos da concentração de cobre residual em função da concentração inicial de hexadecanoato de sódio, gera dos para cada temperatura de trabalho. Os dados utilizados na construção das curvas encontram-se no Anexo II.

Figura 4.21 - Regressão linear entra as concentrações de cobre residuais e as concentrações iniciais do tensoativo



Os valores dos coeficientes angulares de cada reta apresentada na Figura 4.21 forneceram os valores da constante  $\alpha$  para cada temperatura trabalhada. Tais valores, juntamente com o coeficiente de correlação, estão discriminados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Valores da constante  $\alpha$  em função da temperatura

Temperatura (°C)	$\alpha$	$R^2$
60	0,78	0,9992
65	0,78	0,9983

70	0,76	0,9985
75	0,76	0,9987
80	0,73	0,9991

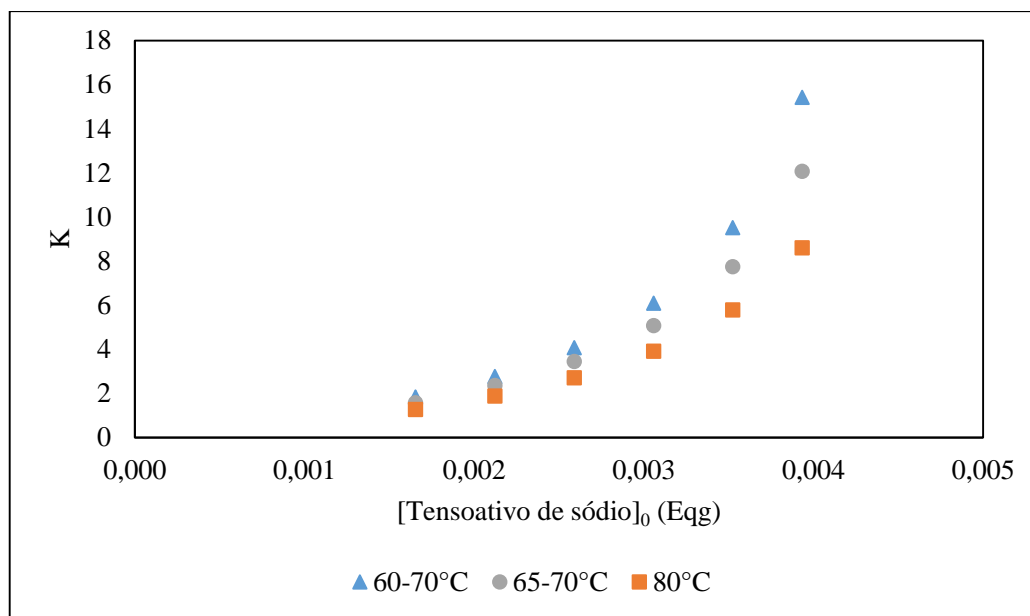
A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.19 pode-se afirmar que os dados experimentais se ajustam bem a uma reta, tendo em vista que o menor valor para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi de 0,9983 na temperatura de 65°C. Analisando os valores de  $\alpha$  observa-se que à medida que se aumenta a temperatura de 60°C para 70° e 70° para 80° ocorre uma diminuição do seu valor, indicando que menos cobre é removido a medida que se aumenta à temperatura do sistema.

Para cada valor de  $\alpha$  obteve-se o valor da constante de equilíbrio em função da concentração inicial do hexadecanoato de sódio (Tabela 4.20). A Figura 4.22 mostra o comportamento da constante  $K$  em função da concentração inicial do tensoativo, para cada valor de  $\alpha$  obtido.

Tabela 4.20 - Valores da constante  $K$  em função da concentração inicial do tensoativo aplicado na extração de cobre

[Tensoativo de sódio] <sub>0</sub> (Eqg)	$\alpha$		
	0,78	0,76	0,73
0,00165	1,843	1,583	1,273
0,00212	2,771	2,364	1,883
0,00259	4,086	3,453	2,715
0,00306	6,090	5,077	3,916
0,00353	9,524	7,754	5,799
0,00393	15,427	12,078	8,609

Figura 4.22 - Relação da constante de equilíbrio com a concentração inicial do hexadecanoato de sódio



Fazendo um ajuste exponencial aos pontos das curvas apresentada na Figura 4.22 obteve-se um fator de correlação ( $R^2$ ) mínimo de 0,9963, indicando que os pontos se ajustam bem a esse tipo de função. Portanto, para todas as faixas de temperaturas utilizadas, o aumento da concentração de tensoativo faz com que a curva tenda ao infinito. Este fato pode ser comprovado através da observação da reação apresentada na Equação (2.2), onde ao se aumentar a concentração de tensoativo, o equilíbrio é deslocado para o consumo total do cobre, em direção ao ponto de máxima remoção.

#### 4.5. Análise dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos, tais como: variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) para o processo de remoção de cobre foram obtidos a partir de experimentos realizados a diferentes temperaturas, utilizando as Equações (12) e (15). A concentração de cobre foi mantida constante e igual a 124,7 ppm. A Tabela 4.21 apresenta os valores obtidos de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  a partir da equação da reta resultante do

gráfico  $\ln(D)$  vs  $1/T$ , para diferentes concentrações de tensoativo, nas temperaturas de 60, 65, 70, 75 e 80°C. Todos os dados e gráficos utilizados na obtenção destes dados encontram-se no Anexo III.

Tabela 4.21 - Entalpia e entropia para diferentes concentrações de tensoativo

Conc. Tensoativo (ppm)	$\Delta H^\circ$ (J/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol. K)
460	-786,861	-3,8436
590	-1424,19	-1,9172
720	-2219,42	-0,4905
850	-3537,27	-0,6768
980	-11161,55	-17,2923
1093,5	-22925,02	-43,2594

Analisando a Tabela 4.21 é possível notar que para todos os casos estudados a entalpia é negativa, confirmando, assim, que o processo é exotérmico. A entropia também apresentou valores negativos, sugerindo que os íons de cobre encontram-se mais desordenados quando estão em solução do que no seu estado associado ao tensoativo, isto é, há uma redução na aleatoriedade durante o processo de remoção, que é resultante da formação de agregados. Resultados similares foram obtidos por Melo (2012) na análise dos parâmetros termodinâmicos no processo de extração de corante utilizando um tensoativo não iônico.

Os valores negativos da entalpia esclarecem o comportamento observado anteriormente da diminuição da eficiência de remoção dos metais com o aumento de temperatura. Por ser um processo exotérmico, a adição de energia ao sistema desfavorece a formação dos produtos.

Os valores para energia livre de Gibbs em J/mol foram determinados a partir da Equação (3.12), utilizando os dados obtidos da Tabela 4.21, e expostos na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 - Energia de Gibbs para determinadas temperaturas e concentrações de tensoativo

Concentração de Tensoativo (ppm)	Temperatura (K)				
	333,15	338,15	343,15	348,15	353,15
460	493,62	512,84	532,06	551,27	570,49

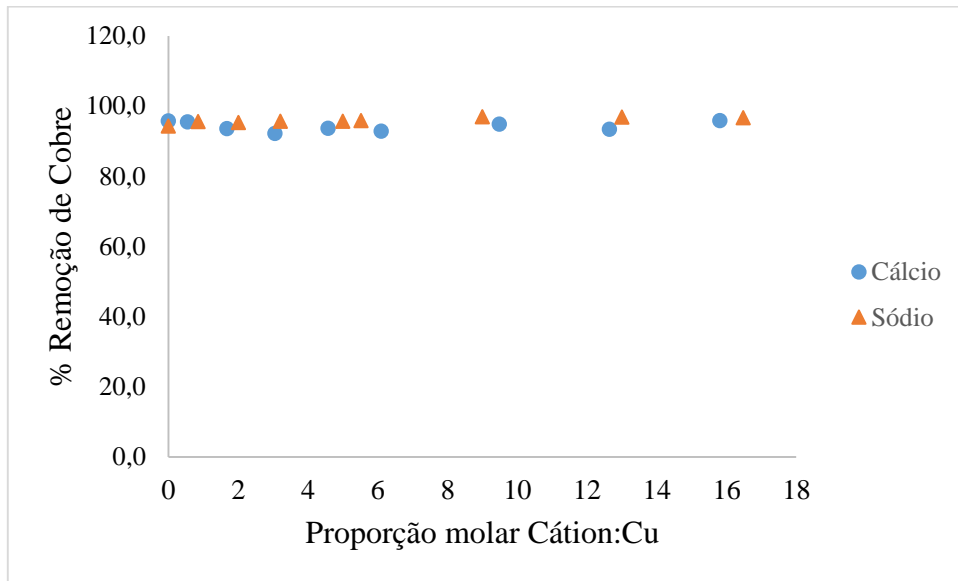
<b>590</b>	-785,47	-775,88	-766,30	-756,71	-747,13
<b>720</b>	-2056,00	-2053,55	-2051,10	-2048,65	-2046,19
<b>850</b>	-3311,81	-3308,43	-3305,04	-3301,66	-3298,28
<b>980</b>	-5400,62	-5314,16	-5227,70	-5141,23	-5054,77
<b>1093</b>	-8513,15	-8296,86	-8080,56	-7864,26	-7647,96

Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  mostram que o processo de remoção do cobre acontece de forma espontânea para todas as faixas de temperaturas e concentrações de tensoativos trabalhadas, com exceção da concentração de 460 ppm, que apresentou valores positivos de  $\Delta G^\circ$  para toda a faixa de temperatura, indicando que nessas condições o processo não é espontâneo. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.22 fica claro que o processo de remoção do cobre utilizando-se o hexadecanoato de sódio é um processo espontâneo e esta espontaneidade acentua-se com o aumento da concentração do tensoativo e diminui com o aumento da temperatura do sistema. Tal comportamento foi constatado anteriormente pelo fato da porcentagem de remoção dos metais aumentar com o aumento da proporção molar tensoativo:metal e diminuir com o aumento da temperatura do sistema.

#### 4.6. Estudo da influência da adição de cátions inorgânicos

O estudo da influência da adição de cátions inorgânicos sobre o processo de remoção de metal foi realizado objetivando conhecer o que aconteceria ao sistema se mais íons  $\text{Na}^+$  ou íons  $\text{Ca}^{2+}$  estivessem presentes em solução. Para isso, utilizou-se os sais de cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ). A Figura 4.23 apresenta a resposta do sistema quando aumenta-se a concentração de íons sódio e cálcio no sistema. A proporção molar ( $\text{Na}$  ou  $\text{Ca}$ )/ $\text{Cu}$ , foi calculada levando em consideração apenas o metal presente no sal.

Figura 4.23 - Influência de cátions inorgânicos no processo de remoção



A saturação da solução com íons sódio não interferiu em nada no processo de remoção, como pode ser visto na Figura 4.23. O mesmo pode se concluir para a presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Observa-se que o tensoativo apresenta uma preferência de ligação com os íons de  $\text{Cu}^{2+}$ .

---

**CAPÍTULO 5**

**CONCLUSÃO**

---

## 5. Conclusões

O presente capítulo apresenta as conclusões relacionadas às discussões apresentadas nesse trabalho.

A realização desse trabalho mostrou que o tensoativo hexadecanoato de sódio é capaz de remover satisfatoriamente, em torno de 90%, os metais cobre, cádmio, magnésio e ferro, no ponto em que o tensoativo e os metais encontram-se em razão estequiométrica.

A modelagem e análise estatística, através da realização de um planejamento experimental fatorial  $2^3$ , permitiram a geração de modelos que descrevem o processo de remoção dos quatro metais. Tais modelos foram considerados estatisticamente significativos e preditivos, através da análise de variância e teste de significância do ajuste.

A análise dos parâmetros temperatura, pH e proporção tensoativo/metal sobre a remoção dos metais estudados, mostraram que o pH e a proporção tensoativo/metal são favoráveis à remoção do metal enquanto que a temperatura, apesar de maneira menos expressiva, é desfavorável.

O complemento do estudo do efeito da temperatura em condições de temperaturas mais elevadas mostrou que o processo é regido pela temperatura de Kraft do tensoativo, indicando que a partir de aproximadamente  $75^{\circ}\text{C}$  se inicia um processo de solubilização dos flocos do hexadecanoato de cobre, até sua solubilização total a  $109,2^{\circ}\text{C}$ .

Foi possível o cálculo da constante de equilíbrio para a reação entre o hexadecanoato de sódio e íon cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) através do desenvolvimento de um modelo em termos de Eqg, que relaciona a constante de equilíbrio com as concentrações iniciais de tensoativo e de cobre e uma constante  $\alpha$ . Os resultados mostraram que o aumentando da temperatura do sistema faz com que o equilíbrio se desloque desfavorecendo a formação dos produtos.

Na determinação dos parâmetros termodinâmicos os resultados mostraram que o processo estudado neste trabalho é exotérmico e espontâneo.

Os resultados também mostraram que a saturação do sistema com íons  $\text{Na}^+$  e a adição dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  não interferem no processo de remoção do cobre, deixando claro, assim, que

### *Conclusão*

o ânion presente no hexadecanoato de sódio possui uma preferência de ligação com os íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

## 6. Referências bibliográficas

AGARWAL, S. K., Heavy metal pollution. APH Publishing, 2009. 259 p. v.3.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, p. 1145-1154, 2002.

AKANNI, M. S.; OKOH, E. K.; BURROWS, H. D.; ELLIS, H. A., The thermal behaviour of divalent and higher valent metal soaps: a review. *Thermochimica acta*, v. 208, p. 1-41, 1992.

AKSU, Z.; DÖNMEZ, G., A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, v. 50, n. 8, p. 1075-1083, 2003.

ARAÚJO, A. A. L. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas aquosos com tensoativos polietoxilados: dados experimentais e modelagem. Tese de doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

BARROS JR., L. M., Biosorsão de metais pesados presentes em água de produção da indústria do petróleo. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. Campinas: Editora da UNICAMP, 2007. 400 p. 3 v.

BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C., Planejamento Estatístico de Experimentos como Ferramenta para Otimização das Condições de Biossorção de Cu (II) em batelada utilizando casca de nozes como biossorvente. *Química Nova*, V. 30, n.3, p. 548-553, 2007.

BURROWS, H.D.; CHIMAMKPAM, T.O.; ENCARNAÇÃO, T.; FONSECA, S.M.; PEREIRA, R.F.P.; RAMOS, M.L.; VALENTE, A.J.M., Trivalent metal ion binding to surfactants and polyelectrolytes: a review. *J. Surface Sci. Technol*, V. 26, n. 3-4, p. 197-212, 2010.

CASTRO DANTAS, T. N.; OLIVEIRA, K. R.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A., The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge. *Water research*, v. 43, n. 5, p. 1464-1470, 2009.

CIOLA, R., *Fundamentos da Catálise*. São Paulo: Moderna, 1981, 1 V.

COSTA, P. B. A., Síntese e propriedades de surfactantes di – aniônicos, interação com iões trivalentes. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.

DANTAS, T. N. C.; LUCENA NETO, M.H.; DANTAS NETO, A.A., Gallium extraction by microemulsions. *Talanta*, v.56, p.1089-1097, 2002.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; NETO, E. L.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L., Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Research*, v. 37, n. 11, p. 2709-2717, 2003.

DALTIN, D., *Tensoativos: Química, propriedades e aplicações*. 1 ed. São Paulo: Blucher, 2011.

DIDI, M. A.; VILLEMEN, D.; ABDERRAHIM, O.; AZZOUZ, A., Liquid–liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, p. 1-8, 2013.

DUAN, J.; LU, Q.; CHEN, R.; DUAN, Y.; WANG, L.; GAO, L.; PAN, S., Synthesis of a novel flocculant on the basis of crosslinked Konjac glucomannan-graft-polyacrylamide-co-sodium xanthate and its application in removal of Cu<sup>2+</sup> ion. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, n. 2, p. 436-441, 2010.

FU, F.; WANG, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GHAEMI, A.; TORAB-MOSTAEDI, M.; GHANNADI-MARAGHEH, M., Characterizations of strontium (II) and barium (II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of hazardous materials*, v. 190, n. 1, p. 916-921, 2011.

GRIFFIN, W. C., Calculation of HLB values of non-ionic surfactants. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, v. 5, p. 249–256, 1954.

GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V. K., Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. *Water Research*, v. 37, n. 16, p. 4038-4044, 2003.

HANKINS, N. P.; LU, N.; HILAL, N., Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation. *Separation and Purification Technology*, v. 51, n. 1, p. 48-56, 2006.

HEREDIA, J. B.; MARTIN, J. S., Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent. *Journal of hazardous materials*, v. 165, n. 1, p. 1215-1218, 2009.

HUSEIN, M., Removal of Lead from Aqueous Solutions with Compounds Having the Sodium Carboxylate Group. M. Eng. Thesis, McGill University, Montreal, Canada, 1996.

HUSEIN, M. M.; VERA, J. H.; WEBER, M. E., Removal of lead from aqueous solutions with sodium caprate. *Separation Science and Technology*, v. 33, n. 12, p. 1889-1904, 1998.

HOLMBERG, K., JÖNSSON, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. Surfactants and polymers in aqueous solution. *Journal of Synthetic Lubrication*, v. 20, n. 4, p. 367-370, 2004.

KEMMER, F., *Water: the universal solvent*. Nalco chemical company, 1977.

KIRK-OTHMER, *encyclopedia of chemical technology*, 5rd Ed., v. 7, Wiley, New York, 2004.

MCCABE, W. L.; SMITH J.C.; HARRIOTT P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1993, Capítulo 25, p. 814-815.

MAUCHAUFFÉE, S.; MEUX, E., Use of sodium decanoate for selective precipitation of metals contained in industrial wastewater. *Chemosphere*, v. 69, n. 5, p. 763-768, 2007.

MAUCHAUFFÉE, S.; MEUX, E.; SCHNEIDER, M., Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate. *Separation and Purification Technology*, v. 62, n. 2, p. 394-400, 2008.

MELO, R. P. F., Extração do corante Reactive Blue 19 utilizando tensoativo não inônico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

MELO, R. P. F.; NETO, E. B.; MOURA, M. C. P. A.; DANTAS, T. C.; NETO, A. D.; OLIVEIRA, H. N. M., Removal of reactive blue 19 using nonionic surfactant in cloud point extraction. *Separation and Purification Technology*, 2014.

MONSER, L.; ADHOUM, N., Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and purification technology*, v. 26, n. 2, p. 137-146, 2002.

MONTGOMERY, D. C., *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 6th ed., Wiley, 2013.

MYERS, D., *Surfactant science and technology*. John Wiley & Sons, 2005.

NEVES SILVA, W. P., Estudo dos parâmetros da extração de fenol de efluentes aquosos por um tensoativo não iônico. Dissertação Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

NUNES, S. K. S., Remoção conjugada de metais e óleo de água produzida. Dissertação Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

NUNES, S. K. S., Tratamento de água de produção de petróleo visando o aproveitamento na obtenção de barrilha. Tese de Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2013.

OGINO, K.; ICHIKAWA, Y., The solubilities and Kraft points of fatty acid soaps of odd carbon numbers. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 49, n. 10, p. 2683-2686, 1976.

PEREIRA, R. F. P.; VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D.; RAMOS, M. L.; RIBEIRO, A. C. F. E; LOBO, V. M. M., Flocculation and micellization of sodium dodecyl sulfate solutions

in the presence of aluminium nitrate: effect of concentration and temperature. *Acta Chim. Slov*, V. 56, p. 45-52, 2009.

PEREIRA, R. F. P.; TAPIA, M. J.; VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D., Effect of Metal Ion Hydration on the Interaction between Sodium Carboxylates and Aluminum(III) or Chromium(III) Ions in Aqueous Solution. *Langmuir*, v. 28, n. 1, p. 168-177, 2011.

PEREIRA, R. F. P.; VALENTE, A. J.; FERNANDES, M.; BURROWS, H. D., What drives the precipitation of long-chain calcium carboxylates (soaps) in aqueous solution?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 14, n. 20, p. 7517-7527, 2012.

PEREIRA, R. F. P.; VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D., The interaction of long chain sodium carboxylates and sodium dodecylsulfate with lead(II) ions in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 414, p. 66-72, 2014.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 4th ed., Ney Jersey: Wiley, 2012.

RUBINGH, D. N. P. M., *Cationic surfactants: physical chemistry*. CRC Press, 1990. 37 v.

SANTOS, F. K. G., Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Tese Doutorado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

SCHRAMM, L. L., *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press, 2000.

SILVA, A. J. F., Remoção do Cobre de Efluente Galvânico Aplicando Tensoativos Derivado de Óleos Vegetais. Dissertação Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

SISKA, J., Extraction of heavy metals and ammonium from waters by unsaturated fatty acids and their soaps, *Hydrometallurgy*, V. 76, p. 155–172, 2005.

STALIKAS, C.D., Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, V. 21, n. 5, 2002.

TADROS, T. F., Applied surfactants: principles and applications. John Wiley & Sons, 2006.

TESTARD, F.; ZEMB, T., Understanding solubilisation using principles of surfactant self-assembly as geometrical constraints. *Comptes Rendus Geoscience*, v. 334, n. 9, p. 649-663, 2002.

VALENTE, A. J. M.; BURROWS, H. D.; CRUZ, S. M. A.; PEREIRA, R. F. P.; RIBEIRO, A. C. F.; LOBO, V. M. M., Aggregation and micellization of sodium dodecyl sulfate in the presence of Ce(III) at different temperatures: A conductometric study. *Jornal of Colloid and Interface Science*, V. 323, p. 141-145, 2008.

---

## **ANEXOS**

---

# Anexo I

Tabela A1 – Valores do F tabelado para teste F com nível de significância de 5%

		Grau de Liberdade da regressão																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60
Grau de Liberdade do resíduo	1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	252,2	253,3
	2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,48	19,49
	3	10,13	10,13	9,55	9,28	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,57	8,55
	4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69
	5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43
	6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74
	7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30
	8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01
	9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79
	10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62
	11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49
	12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38
	13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30
	14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22
	15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16
	16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11
	17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06
	18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02
	19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98
	20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95
	21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92
	22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89
	23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86
	24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,55	1,43	

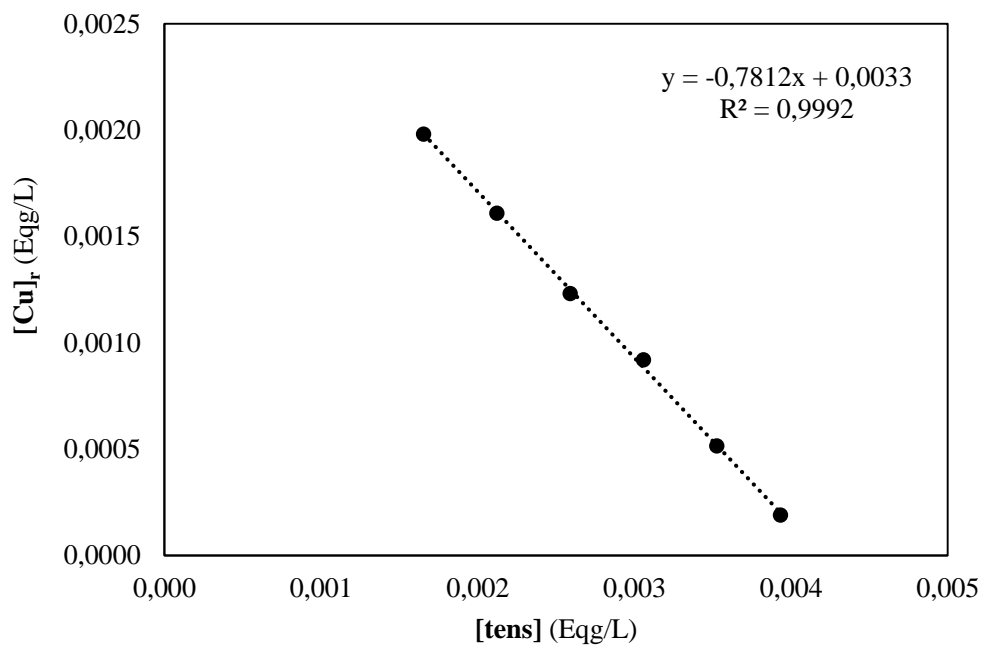
Fonte: Silva (2012)

## Anexo II

### Dados utilizados para obtenção da constante $\alpha$

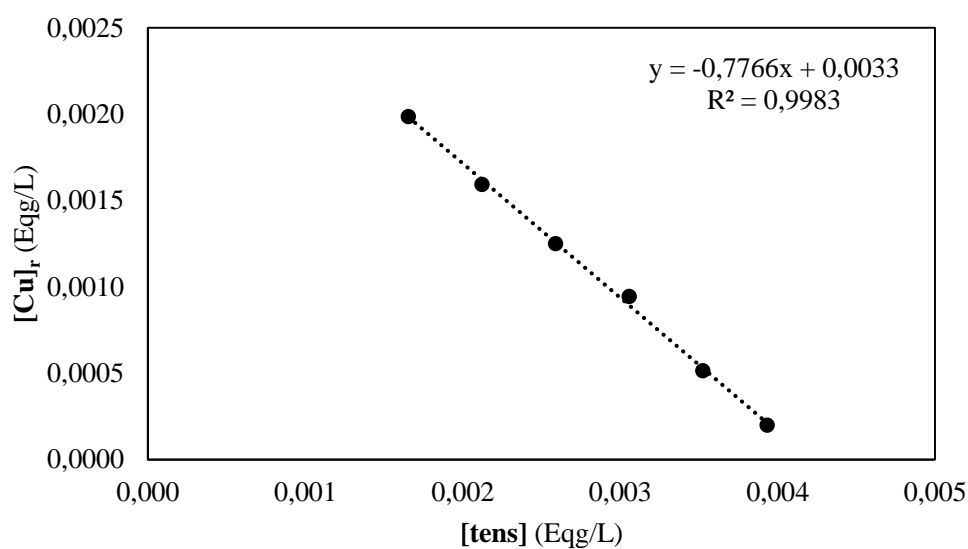
#### 1. Temperatura de 60°C

[tens] (Eqg/L)	[Cu] <sub>r</sub> (Eqg/L)
1,655E-03	1,981E-03
2,122E-03	1,610E-03
2,590E-03	1,231E-03
3,058E-03	9,195E-04
3,525E-03	5,144E-04
3,933E-03	1,894E-04



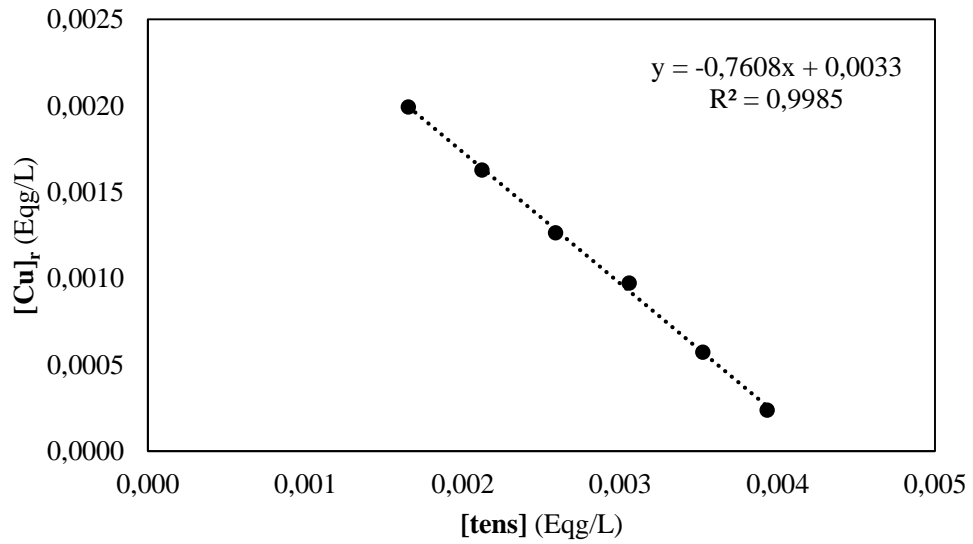
## 2. Temperatura de 65°C

[tens] (Eqg/L)	[Cu] <sub>r</sub> (Eqg/L)
1,655E-03	1,987E-03
2,122E-03	1,594E-03
2,590E-03	1,251E-03
3,058E-03	9,446E-04
3,525E-03	5,148E-04
3,933E-03	1,990E-04



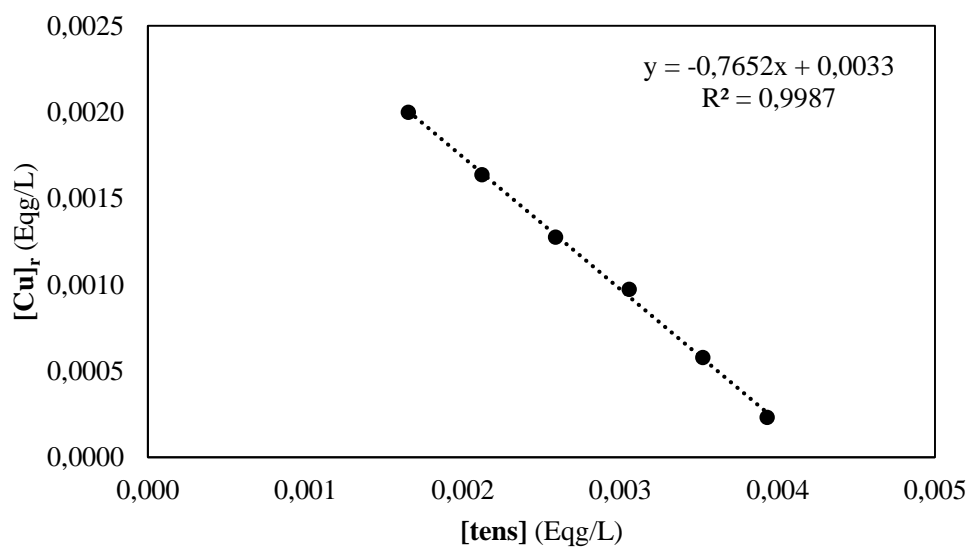
## 3. Temperatura de 70°C

[tens] (Eqg/L)	[Cu] <sub>r</sub> (Eqg/L)
1,655E-03	1,993E-03
2,122E-03	1,628E-03
2,590E-03	1,264E-03
3,058E-03	9,732E-04
3,525E-03	5,735E-04
3,933E-03	1,990E-04



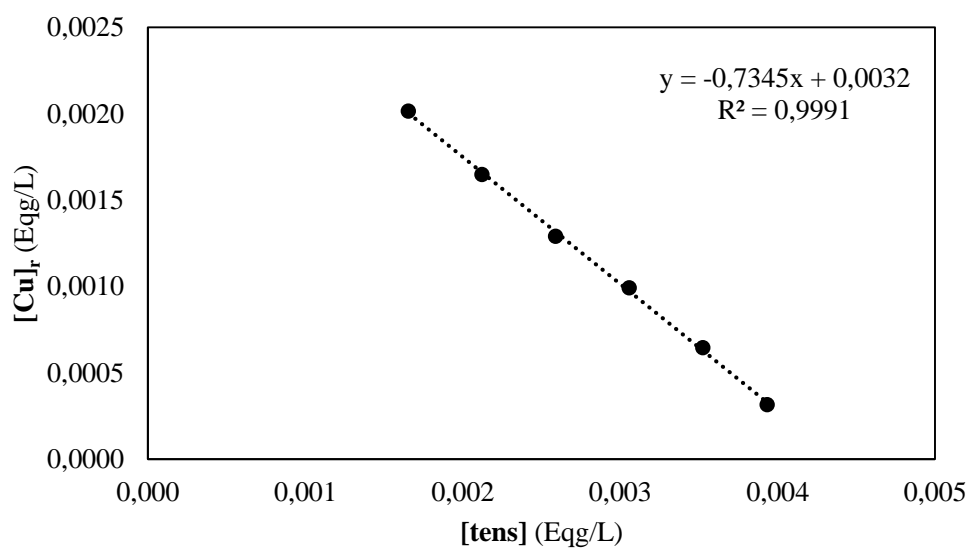
#### 4. Temperatura de 75°C

[tens] (Eqg/L)	[Cu] <sub>r</sub> (Eqg/L)
1,655E-03	1,998E-03
2,122E-03	1,638E-03
2,590E-03	1,277E-03
3,058E-03	9,733E-04
3,525E-03	5,796E-04
3,933E-03	2,331E-04



**5. Temperatura de 80°C**

[tens] (Eqg/L)	[Cu] <sub>r</sub> (Eqg/L)
1,655E-03	2,016E-03
2,122E-03	1,647E-03
2,590E-03	1,290E-03
3,058E-03	9,912E-04
3,525E-03	6,455E-04
3,933E-03	3,152E-04

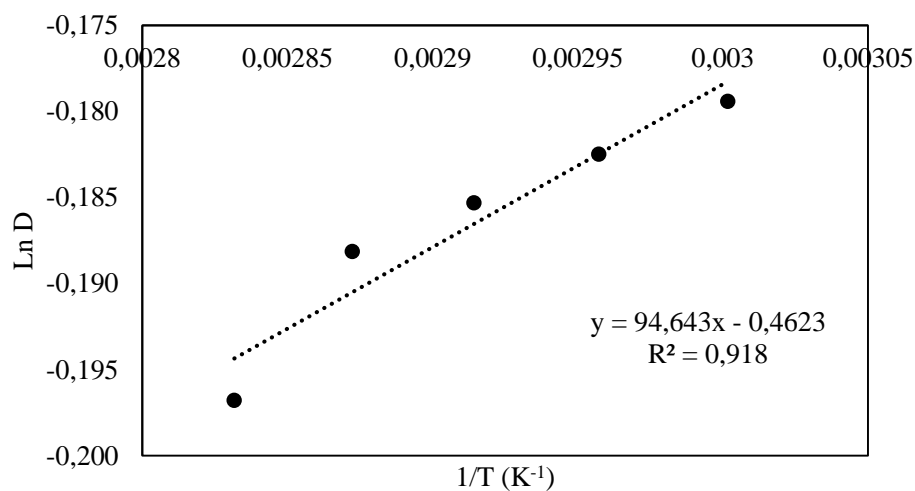


## ANEXO III

### Dados e gráficos utilizados para obtenção dos parâmetros termodinâmicos

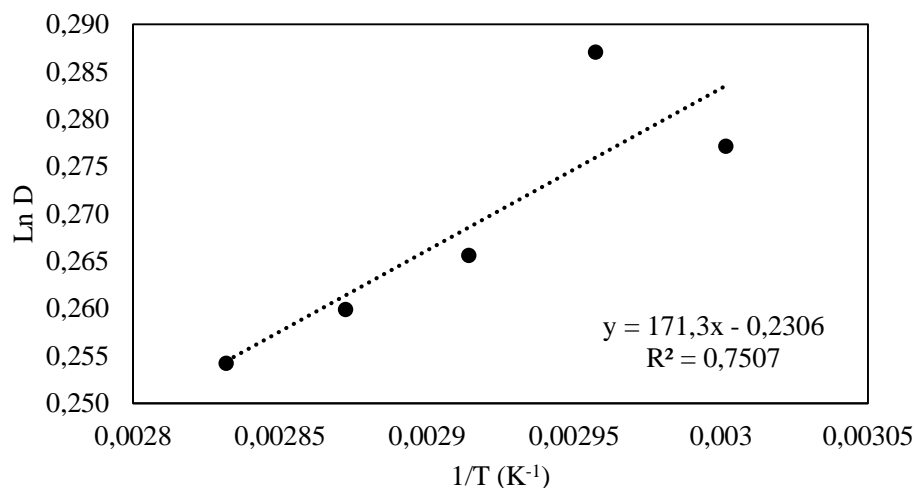
#### 1. Concentração de tensoativo 460 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	9,899E-04	8,273E-04	0,8358	-0,1794
338,15	9,930E-04	8,273E-04	0,8332	-0,1825
343,15	9,958E-04	8,273E-04	0,8309	-0,1853
348,15	9,986E-04	8,273E-04	0,8285	-0,1881
353,15	1,007E-03	8,273E-04	0,8214	-0,1968



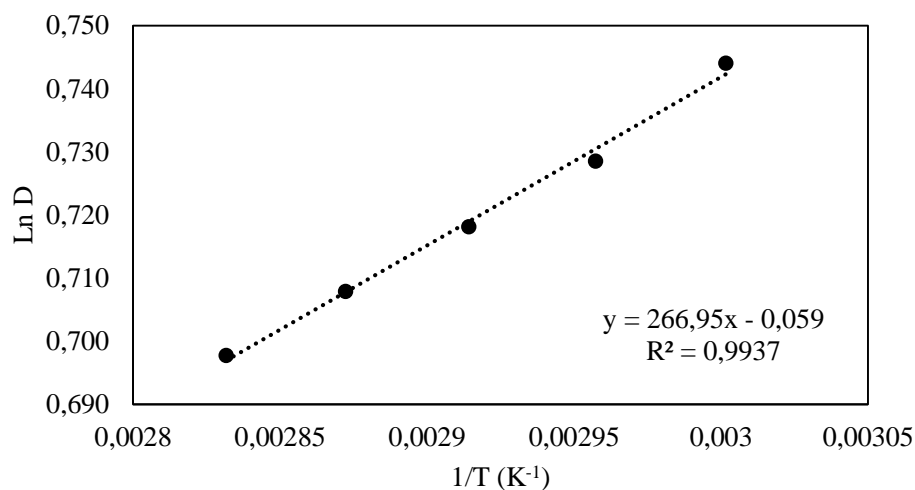
#### 2. Concentração de tensoativo 590 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	8,043E-04	1,061E-03	1,3193	0,2771
338,15	7,963E-04	1,061E-03	1,3325	0,2871
343,15	8,136E-04	1,061E-03	1,3042	0,2656
348,15	8,183E-04	1,061E-03	1,2968	0,2599
353,15	8,230E-04	1,061E-03	1,2894	0,2542



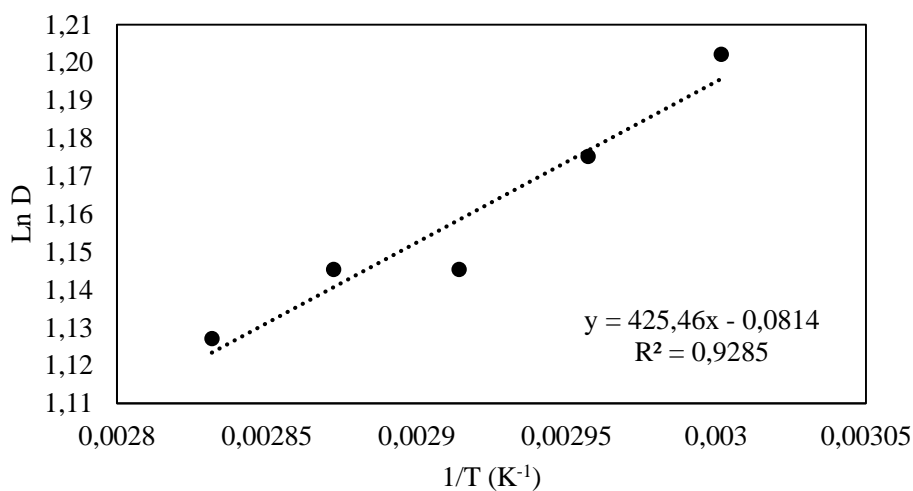
### 3. Concentração de tensoativo 720 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	6,153E-04	1,295E-03	2,1045	0,7441
338,15	6,250E-04	1,295E-03	2,0720	0,7285
343,15	6,315E-04	1,295E-03	2,0507	0,7182
348,15	6,380E-04	1,295E-03	2,0297	0,7079
353,15	6,445E-04	1,295E-03	2,0092	0,6977



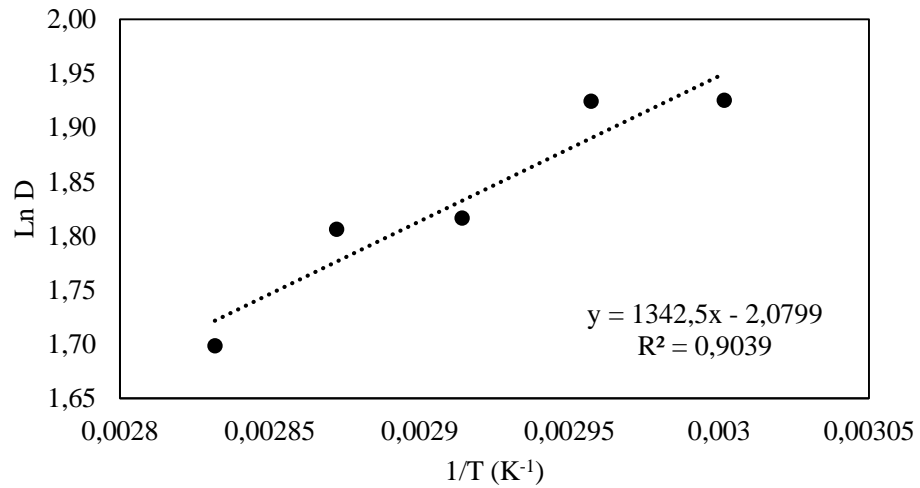
#### 4. Concentração de tensoativo 850 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	4,594E-04	1,529E-03	3,3274	1,2022
338,15	4,720E-04	1,529E-03	3,2388	1,1752
343,15	4,863E-04	1,529E-03	3,1436	1,1454
348,15	4,863E-04	1,529E-03	3,1435	1,1453
353,15	4,953E-04	1,529E-03	3,0866	1,1271



#### 5. Concentração de tensoativo 980 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	2,570E-04	1,763E-03	6,8570	1,9253
338,15	2,572E-04	1,763E-03	6,8519	1,9245
343,15	2,866E-04	1,763E-03	6,1502	1,8165
348,15	2,896E-04	1,763E-03	6,0861	1,8060
353,15	3,225E-04	1,763E-03	5,4650	1,6984



### 6. Concentração de tensoativo 1093,5 ppm

T (K)	[Cu] <sub>r</sub> (mol/L)	[Cu] <sub>as</sub> (mol/L)	D (mol Cu <sub>as</sub> /mol Cu <sub>r</sub> )	Ln D
333,15	9,464E-05	1,967E-03	20,7822	3,0341
338,15	9,945E-05	1,967E-03	19,7760	2,9845
343,15	1,186E-04	1,967E-03	16,5882	2,8087
348,15	1,165E-04	1,967E-03	16,8855	2,8265
353,15	1,575E-04	1,967E-03	12,4890	2,5248

