

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

THAIS HELENA CARNIELLI BARBOSA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE DE
GALVANOPLASTIA POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO E MEMBRANAS
LÍQUIDAS EMULSIONADAS**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

THAIS HELENA CARNIELLI BARBOSA

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE DE
GALVANOPLASTIA POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO E
MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS**

Proposta para Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 1, do Departamento Acadêmico de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza

Coorientadora: Prof. Dr.^a Ana Paula Romio

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**



TERMO DE APROVAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso – TCC2

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO E MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

por

Thais Helena Carnielli Barbosa

Trabalho de Conclusão de Curso 2 apresentado às 13 horas e 00 min, do dia 28 de novembro de 2019, como requisito para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão. O candidato foi arguido pela Banca Avaliadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Avaliadora considerou o trabalho Aprovado () ou Reprovado ().

Coordenador do Curso
Prof. Dr. Douglas Junior Nicolin

Orientadora
Prof.^a Dr.^a Fernanda Batista de Souza

Coorientadora
Prof.^a Dr.^a Ana Paula Romio

Membro da banca
Prof.^a Dr.^a Claudia Eugênia Castro Bravo

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

Dedico à todas as pessoas que acreditaram verdadeiramente em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial aos meus pais Patricia e Gean que nunca mediram esforços para me ajudar e me apoiar na realização desse sonho. Agradeço ao meu irmão Lucas pela amizade e pelo amor único de sempre. Agradeço aos meus avós, tios e tias e minha bisavó pelo apoio e confiança em mim durante todos esses anos.

Agradeço aos meus amigos Diego, Michel, Priscila e Jaqueline por me mostrarem o significado da amizade que supera todas as barreiras e distâncias possíveis, vocês fazem a minha vida mais feliz, muito obrigada.

Agradeço a Elis pelo companheirismo e ajuda durante todos os anos da faculdade. O seu ensinamento e presença em todos os momentos bons e ruins foram chave fundamental para a pessoa que sou hoje. Sua contribuição a esse trabalho foi indispensável, obrigada por tudo.

Agradeço a UTFPR por ter sido minha segunda casa durante a graduação, um lugar onde aprendi coisas que nunca imaginei, cresci de forma profissional e principalmente de forma pessoal. As experiências e conhecimentos adquiridos nunca serão esquecidos.

Agradeço a minha orientadora professora Fernanda Batista de Souza pela ajuda e contribuição para execução desse trabalho, por todos os ensinamentos e orientações em momentos de dúvida. Obrigada pela paciência e por me ensinar tanto.

Agradeço a minha coorientadora professora Ana Paula Romio pelos ensinamentos e conselhos no desenvolvimento do trabalho. Agradeço a professora Cláudia Eugênia Castro Bravo pelas vivências durante todos esses anos, os ensinamentos e as contribuições.

RESUMO

O aumento da quantidade de efluentes industriais e domésticos têm causado uma preocupação cada vez maior no mundo. Os resíduos da indústria de galvanoplastia possuem alta carga poluente, pois provém de procedimentos que utilizam grandes quantidades de produtos tóxicos, como os metais pesados. Esses resíduos metálicos impactam diretamente o meio ambiente devido às substâncias presentes, as quais podem causar desequilíbrio aos animais e à saúde humana, além de não serem biodegradáveis, necessitam de técnicas compatíveis e viáveis para sua redução. Alguns dos métodos atuais de tratamento de metais pesados possuem diversas desvantagens, como a utilização de espécies químicas potencialmente poluidoras, a geração de resíduos pelos próprios métodos, o alto custo de implementação e a não eficiência em reduzir os níveis de poluentes até o cumprimento de legislações vigentes. Partindo do princípio das extrações líquido-líquido, o processo de tratamento com membranas líquidas emulsionadas (ELM) se apresenta como uma vantagem tanto técnica quanto economicamente. Essas características se devem ao baixo custo dos reagentes e aparelhagem utilizada, além da eficiência em remover pequenas concentrações de metais pesados e a baixa geração de resíduos do processo. O método de precipitação química também foi avaliado neste estudo como uma etapa anterior a aplicação ao método ELM, resultando em uma redução de aproximadamente 100% dos metais níquel (Ni), chumbo (Pb), cromo (Cr), zinco (Zn), cádmio (Cd) e cobre (Cu). Além disso, avaliou-se a capacidade de redução das concentrações metálicas residuais da precipitação pelo método das membranas líquidas emulsionadas, que obteve eficiência na remoção de 100% para Pb, 95,7% para o Cd, 85,97% para o Zn, 85,88% para o Ni e 69,46% para o Cu, pela formulação de 6% v/v do extratante álcool n-octílico e 4% v/v de *SPAN 80*®. A utilização do biossurfactante lecitina de soja na composição das membranas não se mostrou viável pelas propriedades adquiridas pelo composto devido a exposição externa. Além disso, pelos resultados obtidos, é indispensável a influência da complexidade do efluente galvânico no sistema ELM, demonstrado por meio da desestabilização das membranas pelos fenômenos de *swelling*, coalescência e desemulsificação observados durante o processo.

Palavras-chave: Galvanoplastia. Membranas líquidas. *SPAN 80*®. Metais pesados. Precipitação química. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

The increase in the amount of industrial and domestic wastewater has caused a growing concern in the world. Waste from the electroplating industry has a high polluting load, as it comes from procedures that use large amounts of toxic products, such as heavy metals. These metallic residues directly impact the environment due to the substances present, which can cause imbalance to animals and human health, besides not being biodegradable, they need compatible and viable techniques to reduce them. Some of today's heavy metal treatment methods have several disadvantages, such as the use of potentially polluting chemical species, the generation of waste by its own methods, the high cost of implementation, and the inefficiency of reducing pollutant levels until compliance with legislation. Based on the principle of liquid-liquid extractions, the emulsified liquid membrane (ELM) treatment process is a technical and economic advantage. These characteristics are due to the low cost of the reagents and equipment used, as well as the efficiency in removing small concentrations of heavy metals and the low generation of process residues. The chemical precipitation method was also evaluated in this study as a step prior to application to the ELM method, resulting in an approximately 100% reduction in nickel (Ni), lead (Pb), chromium (Cr), zinc (Zn), cadmium (Cd) and copper (Cu). The ability to reduce residual metal concentrations of precipitation was also evaluated by the emulsified liquid membranes method, which obtained removal efficiency of 100% for Pb, 95.7% for Cd, 85.97% for Zn, 85, 88% for Ni and 69.46% for Cu by formulating 6% v/v n-octyl alcohol as carrier and 4% v/v *SPAN 80*® as surfactant. The use of soybean lecithin biosurfactant in the membrane composition proved inviable because of the properties acquired by the compound due to external exposure. Besides, due to the results obtained, the influence of the complexity of the galvanic effluent in the ELM system is indispensable, demonstrated by the destabilization of the membranes by the swelling, coalescence and demulsification phenomena observed during the process.

Key-words: Electroplating. Liquid membranes. *SPAN 80*®. Heavy metals. Chemical precipitation. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do SPAN 80®	17
Figura 2 - Estrutura molecular da lecitina de soja	18
Figura 3 - Mecanismo de interação entre o composto metálico e o extratante	20
Figura 4 - Representação esquemática de uma membrana líquida emulsionada	21
Figura 5 - Fluxograma do tratamento com membranas líquidas emulsionadas	25
Figura 6 - Varredura do efluente bruto	31
Figura 7 - Efluente galvânico bruto	32
Figura 8 - Formulação de 3,5% v/v de 8-HQ e 5,12% v/v de SPAN 80®	33
Figura 9 - Formulação de 1% v/v de 8-HQ e 2% v/v de SPAN 80®	34
Figura 10 - Formulação fixa de 3% 8-HQ e 2% SPAN 80®. 4a - Agitação de 800 rpm para formação da membrana; 4b - Emulsão substituindo a fase aquosa por água destilada.	34
Figura 11 - Desestabilização das membranas em solução. 5a - 4% v/v de extratante álcool n-octílico e 2% v/v de SPAN 80®; 5b - 3% v/v de extratante álcool n-octílico e 2% v/v de SPAN 80®; 5c - 6% v/v de extratante álcool n-octílico e 3% v/v de SPAN 80®.	36
Figura 12 - Lodo formado após precipitação de metais	37
Figura 13 - Porcentagem de remoção de cobre	39
Figura 14 - Porcentagem de remoção de cádmio	40
Figura 15 - Porcentagem de remoção do chumbo	41
Figura 16 - Porcentagem de remoção de zinco	42
Figura 17 - Porcentagem de remoção do níquel	43
Figura 18 - Porcentagens de remoção dos metais por formulação	44
Figura 19 - Lecitina de soja após secagem e moagem	45
Figura 20 - Partículas de lecitina de soja aderidas	46
Figura 21 - Formulações com lecitina de soja. 13a - Formulação 0,80% v/v de álcool n-octílico e 3,5% v/v de lecitina de soja; 13b - Formulação 1% v/v de álcool n-octílico e 6% v/v de lecitina de soja. 13c - Formulação 5% v/v de álcool n-octílico e 6% v/v de lecitina de soja.	46
Figura 22 - Ciclos de reutilização da membrana. 14a e 14b - Formulação 6% v/v de álcool n-octílico e 4% de SPAN 80®.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de lançamento de metais de efluentes	15
Tabela 2 - Delineamento experimental para diferentes concentrações de SPAN 80®	24
Tabela 3 - Formulações iniciais utilizando álcool n-octílico como extratante	26
Tabela 4 - Formulações utilizando a lecitina de soja como surfactante e extratante álcool n-octílico	27
Tabela 5 - Condições experimentais finais para o SPAN 80®	28
Tabela 6 - Condições experimentais finais para lecitina de soja	28
Tabela 7 - Resultados das análises físico-químicas em comparação com a legislação	30
Tabela 8 - Espectro de cores absorvidas e observadas	31
Tabela 9 - Formulações iniciais utilizando álcool n-octílico como extratante	35
Tabela 10 - Dados de concentração de metais após precipitação	37
Tabela 11 - Formulações para SPAN 80 e álcool n-octílico e porcentagens de remoção de cada metal	38
Tabela 12 - Formulações utilizando a lecitina de soja como biossurfactante com o extratante álcool n-octílico	45

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 METAIS PESADOS	14
3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE METAIS PESADOS	15
3.3 CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS	16
3.4 SURFACTANTES E BIOSSURFACTANTES	17
3.5 REMOÇÃO DE METAIS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA	18
3.6 REMOÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS	19
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	23
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL	23
4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	23
4.2.1 Testes iniciais de preparação da membrana	24
4.2.2 Formulações com pH do efluente ajustado	26
4.3 CONTATO DA MEMBRANA COM EFLUENTE	26
4.4 FORMULAÇÕES COM O BIOSSURFACTANTE LECITINA DE SOJA	27
4.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS FINAIS	27
4.6 REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS	29
4.7 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	30
5.2 MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS UTILIZANDO O SURFACTANTE <i>SPAN 80®</i>	32
5.2.1 Extratante	32
5.2.2 Pré-tratamento com precipitação	36
5.2.3 Remoção dos metais pelo método ELM do efluente pré-tratado	38
5.2.3.1 Remoção de cobre	39
5.2.3.2 Remoção de cádmio	40
5.2.3.3 Remoção de chumbo	40
5.2.3.4 Remoção de zinco	41
5.2.3.5 Remoção de níquel	42
5.3 RESULTADOS GERAIS DE REMOÇÃO DOS METAIS	43

5.4 MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS UTILIZANDO O BIOSSURFACTANTE LECITINA DE SOJA	44
5.5 REUTILIZAÇÃO DA MEMBRANA	47
6 CONCLUSÃO	49
6.1 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA	49
6.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS	49
6.3 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS COM O BIOSSURFACTANTE LECITINA DE SOJA	49
6.4 REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS	50
6.5 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Atualmente observa-se uma crescente preocupação em relação ao tratamento de efluentes produzidos pela ação humana. O aumento desses efluentes pode ser explicado principalmente pelo rápido desenvolvimento industrial, tecnológico e agrícola, além do aumento da urbanização e conseqüente lançamento de esgoto e resíduos domésticos, quando não destinados corretamente, em corpos d'água e no solo.

Um dos principais poluentes presente em corpos líquidos provindos de indústrias são os metais pesados, que possuem características tóxicas e, quando expostos ao ambiente e aos seres humanos, causam desequilíbrios nos recursos naturais e o surgimento de doenças devido às suas propriedades acumulativas nos organismos vivos. Esses contaminantes são utilizados em diversos processos industriais como a mineração, o tratamento de superfícies metálicas na galvanoplastia, em operações metalúrgicas, na fabricação de pilhas e baterias, etc. Uma vez que os metais pesados não são compostos biodegradáveis e possuem alta toxicidade mesmo em baixas concentrações, é necessário a utilização do melhor e mais viável método de tratamento de efluentes, afim de evitar a exposição e a contaminação de recursos hídricos por esses metais (CAROLIN *et al.*, 2017).

Dos métodos de tratamento existentes para esse tipo de resíduo, a precipitação é a principal técnica utilizada, podendo reduzir significativamente altas concentrações de metais, entretanto, possui como desvantagem a geração de lodo tóxico residual. Além da precipitação, a extração por solvente é outro método largamente utilizado, mas apresenta dificuldades no tratamento de correntes líquidas com baixas concentrações de metais e necessita de grandes quantidades de solventes orgânicos, o que aumenta os resíduos formados pelo próprio tratamento (MOHAMED; IBRAHIM, 2012).

Com base nas dificuldades apresentadas por esses processos tradicionais de tratamento e semelhante a extração líquido-líquido, foi proposto em 1968 o método chamado de membranas líquidas emulsionadas (ELM) por Norman L. Li, que descreveu e patenteou a separação de hidrocarbonetos com as membranas líquidas. Desde então, o processo vem sendo utilizado não só na separação de hidrocarbonetos, mas na remoção de contaminantes como os metais pesados, ácidos e bases fracas e demais espécies inorgânicas (AHMAD *et al.*, 2011). O sucesso desse método se deve a simplicidade de preparação das membranas líquidas, portanto necessita-se de um baixo custo de implementação, além disso, possui alta seletividade, se utiliza de pequenas quantidades de solventes orgânicos, que são potenciais poluentes, e trata com

eficiência pequenas concentrações de metais pesados. Esses fatores conferem viabilidade ambiental e econômica ao método, potencializando sua utilização em processos de larga escala.

Apesar das vantagens apresentadas por essa técnica, ainda é escasso na literatura estudos que apresentam de forma detalhada a utilização desse método para o tratamento de efluentes industriais reais, juntamente com as implicações envolvidas no processo como a interação das membranas com o resíduo líquido, os fatores que afetam diretamente na estabilidade da emulsão, além da influência dos compostos extratantes e surfactantes no meio. Em sua grande maioria, as publicações relatam simulações das condições reais de poluentes pela utilização de efluentes sintéticos, porém, devido à complexidade das atividades e das origens que geram os resíduos, suas propriedades são difíceis de serem simuladas em laboratório levando a observações empíricas e, podem influenciar na eficiência do método de tratamento.

No presente trabalho, pretende-se tratar um efluente real provindo de atividades galvânicas pela técnica de membranas líquidas emulsionadas associada com a utilização do método de precipitação, identificando as melhores condições em relação a composição das membranas e aos parâmetros utilizados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Tratar o efluente provindo de atividades de galvanoplastia por meio das técnicas de precipitação e membranas líquidas emulsionadas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a técnica de precipitação na remoção de metais de efluente real;
- Avaliar o surfactante *SPAN 80*® na preparação das membranas e na remoção dos metais;
- Avaliar o biosurfactante lecitina de soja na preparação de membranas e na remoção dos metais;
- Determinar a melhor composição das membranas líquidas em relação a sua eficiência e estabilidade;
- Avaliar o reuso das membranas em diferentes ciclos de processo;
- Verificar a eficiência das membranas no tratamento de efluentes reais que contenham baixa composição de metais pesados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 METAIS PESADOS

O tratamento de metais pesados, com o objetivo de evitar a poluição dos solos e corpos d'água, tem sido alvo de estudos durante anos nas comunidades acadêmicas. Isso acontece devido a abrangente utilização e formação desses compostos em processos químicos industriais e na mineração.

Considerando-se que grande parte dessa categoria de metais são substâncias altamente tóxicas e que não possuem, portanto, tratamentos de efluentes biologicamente compatíveis, o seu descarte é terminantemente proibido quando feito em redes públicas de esgoto. A atividade tóxica das substâncias é determinada de acordo com a sua concentração no meio e o tipo de organismos expostos. Embora alguns tipos de metais possuam funções reguladoras em corpos biológicos, a grande maioria de metais pesados quando acumulados em organismos, fornecem caráter tóxico a eles (BENVENUTI, 2012).

Devido as suas propriedades físicas e químicas, os metais pesados são utilizados em inúmeras áreas industriais como a metalurgia, que se aproveita das características semimetálicas do Arsênio (As), assim como o elemento químico Bário (Ba), que é comumente utilizado na produção de pigmentos, vidros e borracha. Com os combustíveis fósseis em alta, a sua queima libera para a atmosfera os metais Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb), sendo este último uma substância tóxica acumulativa que pode afetar todos os órgãos e sistemas do corpo humano. Comercialmente, o elemento Níquel (Ni) é utilizado na forma de sulfato em pinturas, vernizes e cerâmicas. O Níquel também é utilizado na forma de óxidos em ligas metálicas e baterias, além de ser um excelente catalisador da indústria química e de combustíveis (CASTRO, 2006).

Levando em consideração o impacto dessas substâncias nas atividades humanas e no meio ambiente, há a necessidade de prevenir a contaminação de solos e recursos hídricos, para isso existe a resolução nº 430 de 2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) que determina os critérios e valores de qualidade quanto a presença de substâncias químicas em efluentes consequentes das atividades humanas (CONAMA, 2011). A Tabela 1 apresenta os valores definidos pela vigente resolução para substâncias inorgânicas.

Tabela 1 - Parâmetros de lançamento de metais de efluentes

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALORES MÁXIMOS
Arsênio total	0,5 mg.L ⁻¹ As
Bário total	5,0 mg.L ⁻¹ Ba
Cádmio total	0,2 mg.L ⁻¹ Cd
Chumbo total	0,5 mg.L ⁻¹ Pb
Cianeto total	1,0 mg.L ⁻¹ Cn
Cianeto livre	0,2 mg.L ⁻¹ Cn
Cobre dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Cn
Cromo hexavalente	0,1 mg.L ⁻¹ Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg.L ⁻¹ Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg.L ⁻¹ Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg.L ⁻¹ Fe
Manganês dissolvido	1,0 mg.L ⁻¹ Mn
Merúrio total	0,01 mg.L ⁻¹ Hg
Níquel total	2,0 mg.L ⁻¹ Ni
Prata total	0,1 mg.L ⁻¹ Ag
Zinco total	5,0 mg.L ⁻¹ Zn

Fonte: Resolução CONAMA nº 430, 2011

3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE METAIS PESADOS

Os elementos puros e a variedade de complexos químicos que podem ser formados a partir dos metais pesados, refletem na quantidade de métodos de tratamentos de efluentes para esse tipo de contaminante, que podem ser classificados como químicos, físicos e biológicos. Em processos químicos como a galvanoplastia, os banhos químicos que conferem proteção e resistência à corrosão, normalmente são compostos de cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico, todos compostos de natureza tóxica. Para esse processo industrial, o método de tratamento mais empregado é a precipitação química, onde agentes químicos reativos modificam as condições de pH e precipitam os metais pesados, impedindo que estes se dissolvam no efluente (HASHIM *et al.*, 2011).

Já o método de coagulação ou floculação, utiliza-se da adição de um composto coagulante a solução, o que contribui para a formação de partículas com baixa densidade, forçando as mesmas a ficarem na superfície da solução, promovendo fácil remoção posterior. Devido à grande utilização de compostos químicos, há a formação de lodo, sendo essa a principal desvantagem desse método. Contrapondo esse fator, o tratamento por troca iônica produz menores quantidades de lodo quando comparado com a coagulação. Essa técnica se

aproveita das características de resinas extraídas de determinados materiais, como a capacidade de recuperação e remoção de íons que migram de uma solução mais concentrada para uma menos concentrada. A regeneração dessa resina para posteriores tratamentos demanda grande quantidade de agentes químicos que também são poluentes que necessitam de atenção, isso encarece o processo e dificulta sua adaptação para larga escala (CAROLIN *et al.*, 2017).

Um dos mais tradicionais métodos utilizados é a extração líquido-líquido, que se baseia na solubilidade do soluto de interesse, nesse caso um metal, em um determinado solvente que é separado posteriormente. A utilização de alta quantidade de solvente, na maioria das vezes poluente, é a principal desvantagem da técnica (FOUST *et al.*, 1982). Partindo desse princípio de extração e na intenção de reduzir os solventes orgânicos, tratar pequenas concentrações de metais e viabilizar o custo de operação, o método das membranas líquidas é classificado com alto potencial de sucesso.

3.3 CARACTERÍSTICAS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A utilização de recursos hídricos no ramo industrial pode ocorrer de diversas formas, como na lavagem de equipamentos e tubulações, no aquecimento ou resfriamento de fluidos de trabalho, na obtenção de vapor para o funcionamento de equipamentos e até diretamente no processo industrial. Uma vez que estes corpos d'água passam por diversas etapas, tornam-se contaminados por resíduos do processo, originando assim os efluentes industriais.

Esses efluentes podem apresentar poluentes de natureza orgânica ou inorgânica, biodegradável ou não, os quais podem estar atrelados a presença da toxicidade, característica prejudicial a fauna presente no meio. Por serem compostos de uso comum, diversos tipos de óleos e graxas também podem ser encontrados como contaminantes provindos das atividades industriais (CHISSINI, 2015).

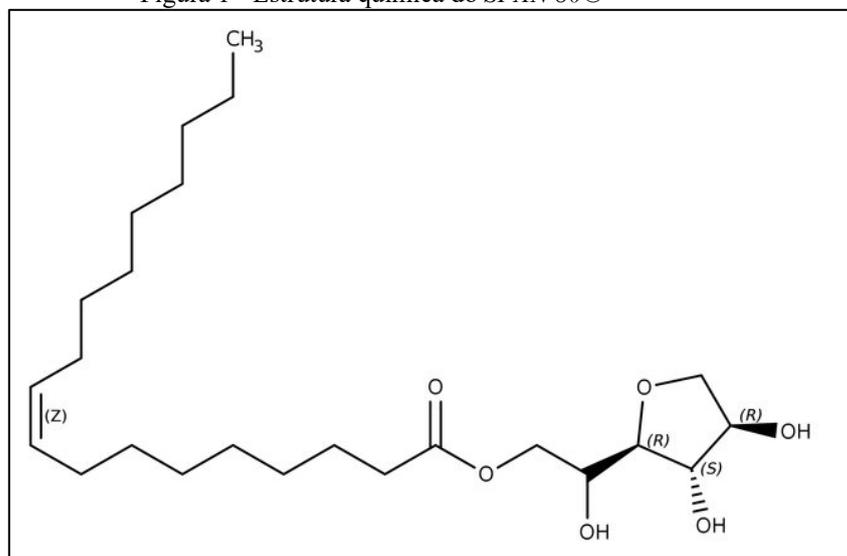
Os processos galvânicos, os quais tratam superfícies pela deposição de diversas camadas metálicas nos objetos de interesse, geram efluentes líquidos que contém majoritariamente metais pesados como zinco, cobre, níquel, cádmio, cromo e chumbo, além de apresentam consideráveis quantidades de materiais dissolvidos que influenciam na cor e na turbidez do efluente residual. Devido a técnica de lavagem dessas superfícies, grandes quantidades de água são empregadas nos banhos químicos, o que, conseqüentemente, ocasiona volumes consideráveis de efluentes que necessitam de tratamento posterior (VAZ *et al.*, 2010).

3.4 SURFACTANTES E BIOSURFACTANTES

Os compostos surfactantes são conhecidos por sua característica de produzir estruturas agregadas em meios aquosos ou não-aquosos, fazendo com que seja empregado como agente estabilizante no preparo de emulsões. Por serem constituídos de uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica, esses compostos têm a tendência de se distribuir na interface de soluções pouco miscíveis entre si, como é o caso de emulsões água-óleo, promovendo assim uma redução da tensão superficial e interfacial entre as fases. Quando isso ocorre, a emulsão adquire estabilidade e seletividade de compostos específicos (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Para a remoção de metais pesados de efluentes, o surfactante Polisorbato 80 ou *SPAN 80*® ($C_{24}H_{44}O_6$), com estrutura representada pela Figura 1, provou-se eficiente quando aplicado ao método de tratamento das membranas líquidas emulsionadas, apresentando excelente interação com os metais e consequente remoção dos mesmos (SABRY *et al.*, 2006; AHMAD *et al.*, 2011).

Figura 1 - Estrutura química do *SPAN 80*®



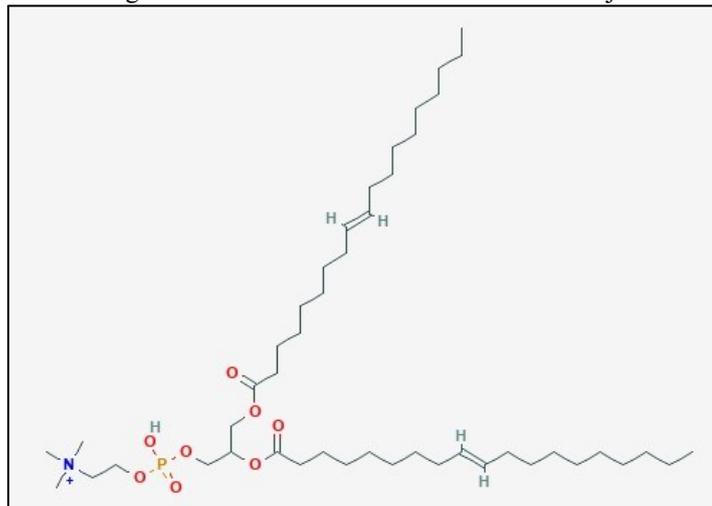
Fonte: Fisher Scientific (2019).

Um dos parâmetros essenciais para o estudo de estabilidade de uma emulsão é a concentração micelar crítica (CMC), ou seja, concentração na qual o surfactante forma micelas. No caso do *SPAN 80*®, com o meio diluente sendo querosene, a CMC é aproximadamente 0,05% em fração mássica, obtida pelo método que analisa mudanças na tensão do meio com a adição de surfactante até que o aumento da concentração do mesmo não varie a tensão do sistema (APENTEN; ZHU, 1996). Esse parâmetro também pode ser determinado por outras

técnicas, como a variação da condutividade com a adição do surfactante, neste caso, Michor e Berg (2015) determinaram a CMC para o *SPAN 80* como $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Entretanto, a maioria dos surfactantes empregados não são biodegradáveis, gerando preocupação ambiental quanto ao destino desses compostos após seu uso. Com isso, os biossurfactantes se tornaram uma alternativa ambiental altamente viável, como é o caso da lecitina de soja, de estrutura molecular apresentada pela Figura 2, que apresenta bons resultados quando utilizada no preparo de emulsões do tipo água-óleo e óleo-água.

Figura 2 - Estrutura molecular da lecitina de soja



Fonte: PubChem (2019).

Além de promover estabilidade às soluções, a origem natural desse biossurfactante faz com que não haja resíduos tóxicos do mesmo ao final do processo (RAZO-LAZCANO *et al.*, 2017). A lecitina pode apresentar um balanço hidrofílico-lipofílico (HBL) de 4,5, parâmetro que indica o tipo de emulsão a ser formada. Para o caso de baixos valores de HBL, como da lecitina, o surfactante tende a formar uma emulsão do tipo água-em-óleo (W/O), a qual é normalmente requerida no caso das membranas líquidas (AHMAD *et al.*, 2011). A concentração micelar crítica para este composto estudada por Kim *et al.* (2019) foi encontrada 1790 mg.L^{-1} com a utilização da técnica TCNQ (tetracianoquinodemetano), a qual consiste na adição do composto ao meio contendo lecitina seguida de centrifugação para sua retirada e leitura da absorbância da solução residual. As características físico-químicas da lecitina podem variar dependendo de sua origem e composição.

3.5 REMOÇÃO DE METAIS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

A técnica de precipitação química consiste na adição de compostos que alteram o pH do meio que contém os metais, causando a precipitação dessas espécies pela transformação dos mesmos em espécies inativas, evitando assim sua solubilização no meio líquido (HASHIM *et al.*, 2011). O precipitado residual pode ser retirado da solução por técnicas de filtração e sedimentação. Esse método apresenta alta aplicabilidade devido a sua natureza simples e economicamente viável (FU; WANG, 2011). Os autores Ramakrishnaiah e Prathima (2011) aplicaram com sucesso o método da precipitação na remoção de cromo (III) de um efluente sintético, utilizando a adição de uma solução combinada de hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio como agentes precipitantes a uma concentração de 100 mg.L^{-1} em pH 7,00. A eficiência de remoção obtida nesse estudo foi de 99,7%. Mirbagheri e Hosseini (2005) também avaliariam o poder de precipitação do hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio na remoção dos metais cromo (VI) e cobre (II). A redução do cromo (VI) para cromo (III) ocorreu na faixa de pH de 8,7, obtendo uma eficiência de 99,96% para este metal. Para o cobre, reduzido a um complexo de cobre e amônia, sua eficiência de remoção foi de cerca de 98,60% em um pH de 12,0.

Dentre os sistemas mais estudados, as aplicações que apresentam maiores eficiências são na precipitação de elementos como cobre, cádmio, manganês, zinco e níquel, além disso, o método demonstra um melhor desempenho quando aplicado a efluentes que contenham alta concentração de metais pesados. Outra vantagem em relação ao uso da técnica é a facilidade em tratar grandes quantidades de efluentes, promovendo uma economia no tempo de operação e sendo adaptável em escala industrial (BILAL *et al.*, 2013). O método, entretanto, apresenta desvantagens em relação a quantidade de lodo residual formado, classificado como resíduo sólido perigoso pela NBR 10004/2004, que deve ser destinado a aterros sanitários classe I. Ainda segundo a norma, no caso de efluentes galvânicos, a periculosidade do resíduo é explicada pela grande quantidade de cromo, cádmio, níquel e complexos de cianeto.

3.6 REMOÇÃO DE METAIS POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

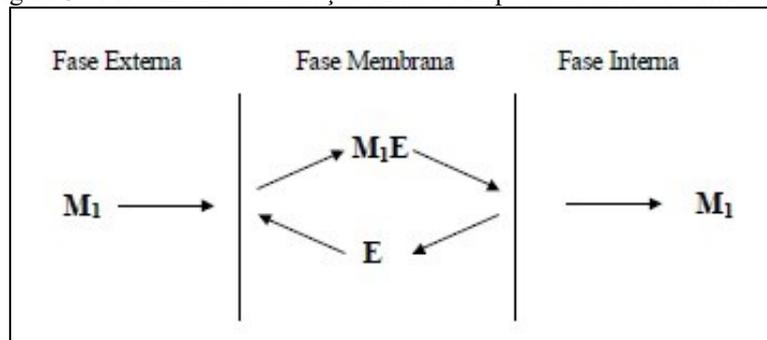
Uma das operações unitárias mais comumente usadas para separação e tratamento de compostos é a extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, que tem como princípio a separação de uma mistura líquida quando em contato com um determinado solvente líquido. Essa técnica é possível devido a solubilidade do componente a ser extraído no solvente utilizado, enquanto os outros componentes são insolúveis (FOUST *et al.*, 1982). De forma geral, a transferência de massa ocorre de uma solução aquosa para uma fase orgânica

mediante o contato intensivo entre as duas fases imiscíveis até a consequente formação de espécies químicas neutras (FACCHIN E PASQUINI, 1998).

Baseando-se no princípio da extração líquido-líquido, foi desenvolvido uma técnica de tratamento denominada membranas líquidas emulsionadas (ELM), sendo considerada uma opção promissora no que diz respeito a separação de contaminantes em misturas líquidas como metais, ácidos e bases fracas, espécies inorgânicas e hidrocarbonetos, utilizando pequenas quantidades de solventes orgânicos (AHMAD *et al.*, 2011). No método ELM, tanto a extração quanto a remoção podem ser realizadas em um único estágio, economizando tempo e evitando que haja uma limitação no equilíbrio, como o que ocorre na extração por solvente. Este estágio permite tanto que a concentração de metais seja reduzida a níveis muito baixos, quanto a redução de solventes orgânicos e extratantes, diminuindo os resíduos formados pelo processo (MOHAMED; IBRAHIM, 2012).

Uma membrana líquida é constituída basicamente de um solvente orgânico imobilizado no interior de uma membrana com características hidrofóbicas. Geralmente, a fase que contém o solvente acompanha o extratante (E), que é o responsável pela seletividade dos compostos (M_1) a serem extraídos da solução aquosa, por meio de um mecanismo de transporte baseado na adsorção e dessorção entre as espécies (CUNDY *et al.*, 2003), representado pela Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de interação entre o composto metálico e o extratante

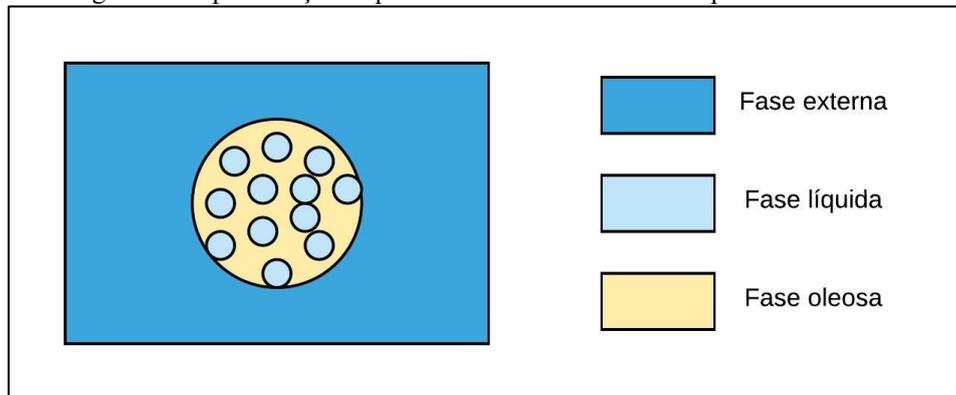


Fonte: KONZEN (2000).

Segundo Mohamed e Ibrahim (2012), as membranas líquidas utilizadas para extração de metais são formadas por uma emulsão água em óleo (A/O) que contém um surfactante ou biossurfactante que é o composto que fornece estabilidade para a fase oleosa. A emulsão formada contém o extratante ou *carrier* na fase oleosa, uma fase aquosa na parte interna e a solução externa que possui o componente de interesse do tratamento. A emulsão deve ser colocada sob alta agitação enquanto em contato com a solução de metais. Depois de realizada a extração pelo contato entre as fases, é necessário separar as membranas emulsionadas da

solução, possibilitando a reutilização da fase oleosa em seguintes extrações. A Figura 4 mostra a representação esquemática de uma membrana líquida emulsionada.

Figura 4 - Representação esquemática de uma membrana líquida emulsionada



Fonte: Adaptado de KONZEN, 2000.

Essa técnica obtém sucesso devido às suas inúmeras vantagens quando comparada com os processos usuais de separação. Enquanto na extração líquido-líquido o equilíbrio químico é o fator limitante, o método ELM possui uma difusão dinâmica governada pelas forças cinéticas de transporte da membrana. O principal benefício da técnica observado em processos de sucesso é a eficiência no tratamento de pequenas quantidades de metais em solução, o que é inviável através de outras técnicas de separação (KUMBASAR; TUTKUN, 2008). O grande potencial de economia de energia, baixo investimento de capital, menor custo de operação e inúmeros extratantes viáveis, devido a pequena quantidade da fase de membranas, também contribuem para o sucesso do método. (DZYGIEL; WIECZOREK, 2010).

Considerando que o método ELM é de fácil preparação e flexível, sua aplicação tem sido utilizada em diferentes áreas industriais que necessitam de alta seletividade e eficiente separação, tais como: biotecnologia, tratamento de efluentes aquosos, galvanoplastia, indústrias farmacêuticas e recuperação de metais de processos metalúrgicos (DZYGIEL; WIECZOREK, 2010).

Um dos exemplos de sucesso na aplicação da técnica pode ser descrito por Noah (2015), que obteve uma eficiência de 97% de remoção de íons de paládio (Pd) no tratamento de um efluente galvânico sintético. As membranas foram formadas utilizando uma solução de 0,2 M do extratante Cyanex® 302, uma fração mássica por volume de 2% do surfactante SPAN 80® e uma fase interna aquosa 1 M de H₂SO₄. As melhores condições foram obtidas nestas concentrações e a uma agitação mecânica para emulsificação de 1200 rpm durante 3 minutos e uma agitação em contato com o efluente de 200 rpm durante 5 minutos. O extratante Cyanex®

302 também se mostrou eficiente no estudo de Othman, Mat e Goto (2006) para remoção de prata (Ag) de um resíduo líquido de atividades fotográficas. A melhor composição dessa substância foi avaliada em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ com o surfactante *SPAN 80*® a uma concentração de 3% w/v e o solvente como querosene. A fase líquida interna era constituída de uma solução 1 mol.L^{-1} de tioureia em uma solução de 1 mol.L^{-1} de H_2SO_4 . A velocidade de agitação promovida para formação de emulsão foi de 13500 rpm durante 5 minutos, realizada por um emulsificador mecânico, e a velocidade de contato com o efluente foi de 250 rpm durante 3 minutos. Comprovou-se a seletividade do extratante em relação a prata e uma eficiência de tratamento por membranas líquidas de aproximadamente 100% de recuperação de Ag. No caso de Kumbasar (2008), atingiu-se eficiência de 99% na remoção de Níquel de uma solução amoniacal contendo Cobalto e Níquel, comprovando a seletividade na extração de um único composto da solução devido a sua afinidade com o extratante 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline (DBHQ), sendo sua concentração ótima determinada em fração mássica (w/w) de 6%. O surfactante de estudo foi o *SPAN 80*®, melhor avaliado em 8% w/w, solvente como querosene a 80% w/w e fase interna contendo solução diluída de ácido sulfúrico na presença de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de EDTA como agente complexante. A velocidade de 1800 rpm durante 20 minutos foi utilizada para formação das emulsões e a 750 rpm foi encontrada a melhor condição de agitação entre a emulsão e a solução amoniacal.

Essas aplicações demonstram a variedade de soluções e efluentes sintéticos que podem ser tratadas, além das diferentes substâncias que podem compor as membranas líquidas.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE INDUSTRIAL

O efluente alvo dos estudos foi coletado na cidade de Limeira-SP, sem nenhum tratamento prévio e proveniente de atividades de galvanoplastia, mais especificamente de fábricas que realizam os chamados banhos químicos, cujos procedimentos de deposição de íons em superfícies metálicas geram resíduos conhecidos por conterem alta concentração de metais pesados e outras substâncias de caráter tóxico. Com o intuito de identificar as características do efluente pré-tratamento, realizou-se a caracterização do mesmo a partir de análises físico-químicas de temperatura, pH, acidez, turbidez e cor aparente referenciadas dos *Standard Methods of the Examination of Water and Wasterwater* (RICE *et al.*, 2017) e realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus de Francisco Beltrão.

4.2 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para a obtenção das melhores condições de estabilidade da membrana, é necessária a execução de testes em que as concentrações de surfactante, extratante e solvente variem até que a melhor condição seja encontrada. As variações na formulação das membranas foram adaptadas do procedimento de Sabry *et al.* (2007), analisando-se as concentrações de surfactante e extratante que compõe a membrana e que influenciam na estabilidade da emulsão formada. Para facilitar o desenvolvimento do experimento, foi utilizado o delineamento experimental, que é uma das ferramentas essenciais no planejamento de um experimento pois, estabelece relações sistemáticas entre variáveis dependentes e independentes, levando a identificação das causas que levam a determinado fenômeno (SAMPAIO *et al.*, 2008).

Nesse experimento, variou-se as porcentagens volumétricas das substâncias extratantes e do surfactante Oleato de sorbitano 80 ou SPAN 80® (CAS 1338-43-8) na composição das membranas líquidas, ambas consideradas variáveis independentes. A porcentagem de remoção dos metais em solução foi considerada como variável dependente, uma vez que seu resultado é impactado diretamente pela alteração dos valores das variáveis independentes. Um software estatístico foi utilizado para obtenção das condições de delineamento rotacional, que consiste no estudo da resposta obtida das variáveis dependentes com a influência de inúmeros fatores (variáveis independentes) de um sistema experimental (BARROS NETO *et al.*, 1996). Os valores obtidos pelo software são apresentados na Tabela

2, considerando uma faixa de variação de 1-7% para ambos os componentes independentes e ponto central de 3,5%.

Tabela 2 - Delineamento experimental para diferentes concentrações de *SPAN 80*®

Experimento	Fração volumétrica (%)	
	Extratante	Surfactante
1	3,50	5,12
2	6,19	3,50
3	0,80	3,50
4	1,00	2,00
5	1,00	5,00
6	3,50	3,50
7	3,50	3,50
8	6,00	2,00
9	3,50	1,88
10	6,00	5,00

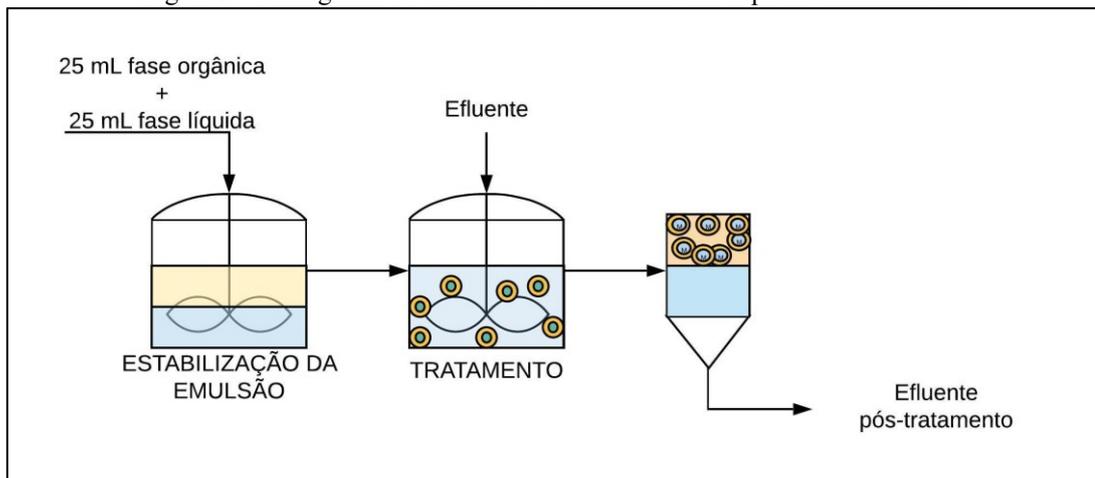
Fonte: Autoria própria (2019).

4.2.1 Testes iniciais de preparação da membrana

Em relação a estabilidade da membrana, dois compostos distintos foram avaliados na formulação das membranas, o surfactante *SPAN 80*®, com variações de 1-6% v/v e o biossurfactante lecitina de soja, com variações de 1-7% v/v. A essas soluções adicionou-se o extratante com variação de 1-7% v/v e o solvente até completar o volume de 25 mL. A solução aquosa do interior da membrana é composta por 25 mL de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄. Para que a emulsão se forme, esta foi submetida a uma agitação mecânica inicial de 700 rpm durante 5 minutos, realizada em um agitador Gehaka AM-20 com o impelidor hélice e magnético Even HJ-5.

A preparação experimental das membranas seguiu o mesmo procedimento adaptado de Sabry *et al.* (2007), independente das modificações nos tipos e concentrações de extratante e surfactante, do volume e do pH do efluente adicionado e da velocidade de agitação empregada ao sistema. Parâmetros como o tempo de agitação mecânica para formação das membranas e o tempo de contato entre as fases no tratamento foram mantidos constantes em 5 minutos, assim como a proporção 1:1 entre as fases internas orgânica e líquida. A velocidade de contato entre a emulsão formada e o efluente também foi mantida constante em 300 rpm, para evitar a quebra das gotículas formadas. A Figura 5 representa o fluxograma de formação das emulsões e consequente interação das membranas estabilizadas com o efluente de galvanoplastia.

Figura 5 - Fluxograma do tratamento com membranas líquidas emulsionadas



Fonte: Autoria própria (2019).

O solvente utilizado no preparo da membrana foi o querosene comercial, o qual é resultante da destilação fracionada do petróleo. Baseando-se nas proporções de *SPAN 80*® e extratante, utilizou-se o mínimo possível desse composto a fim de diminuir os resíduos formados pelo método ELM. Posterior a adição de extratante e surfactante no meio, completou-se o volume pré-estabelecido de 25 mL da solução com o querosene comercial.

Inicialmente, realizou-se as formulações delineadas das membranas líquidas utilizando o surfactante *SPAN 80*® e o reagente 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) (C_9H_7NO) como composto extratante, que foi escolhido baseando-se nos procedimentos empregados por Kumbasar e Kasap (2008), os quais obtiveram sucesso na remoção de níquel e cobalto de um efluente sintético. Atribuiu-se uma velocidade inicial de formação das emulsões de 1000 rpm que foi alterada para 900 rpm com o objetivo de reduzir a formação de microemulsões observadas nos primeiros cinco pontos testados, de concentrações volumétricas (% v/v) de 3,5, 6,19, 0,80, 1,00 e 1,00, respectivamente, do extratante 8-HQ e composições de 5,12, 3,5, 3,5, 2,0 e 5,0, respectivamente de *SPAN 80*®. Para isso, realizou-se para dois testes distintos, a redução da agitação mecânica para 800 rpm e a substituição da fase aquosa interna por água destilada. Sem a obtenção de êxito na separação da membrana e do efluente pós-tratamento e, conseqüentemente, o baixo volume recuperado após o procedimento, alterou-se o extratante para o álcool n-octílico ($C_8H_{18}O$), que possui estrutura similar a maioria dos extratantes comerciais.

Os experimentos seguintes realizados após a troca não seguiram o delineamento experimental apresentado anteriormente, preferiu-se utilizar condições iniciais pré-determinadas, que sofreram alterações conforme as observações experimentais atestadas. A

Tabela 3 apresenta as formulações realizadas com o álcool octílico e *SPAN 80*® para tratamento do efluente bruto.

Tabela 3 - Formulações iniciais utilizando álcool n-octílico como extratante

SPAN 80® (% v/v)	Extratante (% v/v)
3,00	2,00
2,00	2,00
2,00	3,00
2,00	4,00
3,00	6,00
4,00	4,00
3,00	4,00
4,00	6,00

Fonte: Autoria própria (2019).

Ao longo dos experimentos, verificou-se uma fácil desestabilização da membrana após o contato com o efluente bruto, então optou-se pela realização de um pré-tratamento do efluente com a técnica de precipitação química antes de promover o contato com a emulsão. Utilizando uma solução de 1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH), alterou-se o pH do efluente de 2,06 inicial para 10,00, operação a qual foi realizada em bateladas de cerca de 500 mL de efluente, mantendo-se uma agitação magnética constante para homogeneização do sistema. Em seguida, centrifugou-se a solução para separar o sobrenadante do precipitado e corrigiu-se novamente o pH do líquido residual para 6,00 utilizando uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, antes de ser promovido o tratamento das membranas. O efluente resultante da precipitação foi analisado pelo método de espectroscopia de absorção atômica, a fim de quantificar a concentração residual de metais após este processo.

4.2.2 Formulações com pH do efluente ajustado

Após ajuste de pH, utilizou-se o efluente com pH 6,00 para o tratamento, seguindo-se as formulações pré-determinadas pelo delineamento experimental apresentado na Tabela 2 e também se realizou testes adicionais de frações volumétricas 6% de *SPAN 80*® e 4% de álcool n-octílico e de 2% *SPAN 80*® e 3% de álcool n-octílico.

4.3 CONTATO DA MEMBRANA COM EFLUENTE

As concentrações dos metais pesados presentes no efluente foram quantificadas pela técnica de espectroscopia de absorção atômica, realizada no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus de Curitiba. Promoveu-se então o contato, por meio de agitação mecânica com velocidade de 300 rpm durante 5 minutos, entre a emulsão com volume fixo de 50 mL e a amostra a ser tratada, que para os testes iniciais apresentou volume de 100 mL e para o delineamento experimental e formulações com a lecitina de soja volume de 200 mL.

4.4 FORMULAÇÕES COM O BIOSSURFACTANTE LECITINA DE SOJA

No presente experimento, utilizou-se a lecitina de soja refinada de fórmula molecular $\text{CH}_4\text{H}_{80}\text{NO}_8\text{P}$, a qual foi previamente secada em dessecador, com a adição de sílica e H_2SO_4 para absorção de umidade. Semelhante ao caso do *SPAN 80*®, não há na literatura dados que correlacionam o uso da lecitina de soja como surfactante no tratamento de efluente galvânico. Portanto, as formulações utilizadas baseiam-se na concentração micelar crítica do composto determinada por Kim *et al.* (2018). A Tabela 4 apresenta as formulações testadas utilizando o álcool n-octílico como extratante e o efluente com pH ajustado, mantendo-se fixa a agitação mecânica de 1000 rpm durante 5 minutos para estabilização da emulsão e de 300 rpm durante 5 minutos para o contato das membranas formadas com o efluente ajustado.

Tabela 4 - Formulações utilizando a lecitina de soja como surfactante e extratante álcool n-octílico

Lecitina de soja (% v/v)	Álcool n-octílico (% v/v)
3,50	0,80
6,00	1,00
6,00	5,00
6,00	2,00
7,00	2,00
7,00	1,00

Fonte: A autoria própria (2019).

4.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS FINAIS

O processo de obtenção das emulsões e tratamento seguiu o esquema representado pela Figura 5, onde a porcentagem volumétrica do solvente querosene variou conforme a composição do extratante e do surfactante ou biossurfactante utilizado, sempre completando um volume final de fase oleosa de 25 mL. A fase líquida interna apresentou volume fixo de 25 mL de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido sulfúrico.

Após os ajustes de pH no efluente, promovendo a precipitação dos metais, as condições experimentais finais seguidas para as formulações com o surfactante *SPAN 80*® e o extratante álcool n-octílico, as velocidades de agitação mecânica para formação da emulsão (V_e) e as velocidades de agitação mecânica para o tratamento (V_t), ambas promovidas pelo período de 5 minutos, estão apresentadas pela Tabela 5. O volume de efluente alimentado ao sistema foi de 200 mL e pH de aproximadamente 6,00 para todas as composições.

Tabela 5 - Condições experimentais finais para o *SPAN 80*®

SPAN 80 (% v/v)	Álcool n-octílico (% v/v)	V_e (rpm)	V_t (rpm)
5,12	3,50	811	307
3,50	6,19	807	301
3,50	0,80	817	308
2,00	1,00	813	312
5,00	1,00	807	311
3,50	3,50	808	301
3,50	3,50	808	301
2,00	6,00	802	305
1,88	3,50	807	305
5,00	6,00	807	310
2,00	3,00	811	303
4,00	6,00	804	301

Fonte: Autoria própria (2019).

Nota: V_e – Velocidade de agitação mecânica para formação das emulsões. V_t – Velocidade de agitação mecânica para tratamento do efluente.

Para a lecitina de soja, as condições de composição do solvente e da fase líquida interna se mantiveram as mesmas que do *SPAN 80*®, assim como o volume e o pH do efluente alimentado. Ambas as velocidades de agitação mecânica promovidas durante 5 minutos estão representadas na Tabela 6, juntamente com as composições do biossurfactante e do extratante álcool n-octílico.

Tabela 6 - Condições experimentais finais para lecitina de soja

Lecitina de soja (% v/v)	Álcool n-octílico (% v/v)	V_e (rpm)	V_t (rpm)
3,50	0,80	1010	300
6,00	1,00	993	307
6,00	5,00	1010	303
6,00	2,00	1012	304
7,00	2,00	1010	312

Fonte: Autoria própria (2019).

4.6 REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS

Partindo da formulação de 6 % v/v de *SPAN 80®* e de 4% v/v de extratante álcool n-octílico, devido a uma maior rigidez visível atribuída a uma maior concentração de surfactante, realizou-se diferentes ciclos de tratamento com a mesma membrana formada inicialmente, a fim de verificar a estabilidade da emulsão. A concentração residual dos metais no efluente não foi testada devido à quebra da membrana no segundo ciclo de tratamento, fazendo com que sua fase interna se misturasse com a fase aquosa do resíduo, impossibilitando uma quantificação precisa, uma vez que o sistema se apresentou instável.

4.7 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS

Os metais pesados foram analisados pelo método espectroscopia de absorção atômica, solicitado ao Laboratório Multiusuário de Análises Químicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus de Curitiba, antes e após os tratamentos realizados. Os compostos quantificados foram zinco (Zn), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb) e níquel (Ni). Para o cálculo da porcentagem de remoção, utilizou-se a Equação 1, considerando C_i como a concentração inicial de metal em solução, V_i como o volume alimentado de efluente para o tratamento, C_f como a concentração final quantificada e V_f como o volume recuperado após os tratamentos.

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

A Tabela 2 apresenta a relação dos dados obtidos pelas análises de pH, temperatura e turbidez, e a comparação desses valores com os parâmetros de lançamento de efluentes apresentados resolução nº 430 de 13 de maio de 2011 e na resolução nº 357 de 17 de março de 2005, ambas atribuídas ao CONAMA.

Tabela 7 - Resultados das análises físico-químicas em comparação com a legislação

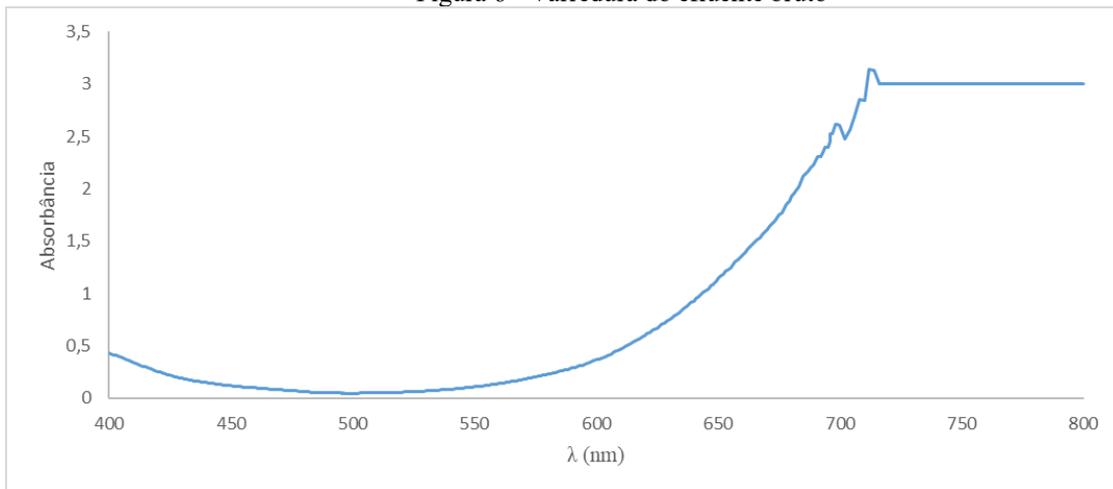
Análises	Resultados obtidos	Parâmetros da legislação	Legislações vigentes
pH	2,06	5-9	Não atende a legislação
Temperatura	23 °C	< 40 °C	Atende a legislação
Turbidez	54,83 UNT	≤ 100 UNT	Atende a legislação
Sulfatos	16,7 mg.L ⁻¹ SO ₄	≤ 250 mg.L ⁻¹ SO ₄	Atende a legislação
Zinco	5576 mg.L ⁻¹	5,0 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação
Cádmio	49,8 mg.L ⁻¹	0,2 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação
Cobre	17300 mg.L ⁻¹	1,0 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação
Cromo	25,47 mg.L ⁻¹	1,0 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação
Chumbo	14,214 mg.L ⁻¹	0,5 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação
Níquel	3926 mg.L ⁻¹	2,0 mg.L ⁻¹	Não atende a legislação

Fonte: Autoria própria (2019).

Analisando-se os dados apresentados na Tabela 7, é notável a discrepância de valores principalmente em relação aos metais pesados quantificados. Esse resultado era esperado, uma vez que a indústria galvânica se apresenta como potencial geradora de resíduos contendo esses compostos (VEIT *et al.*, 2009). Em relação aos outros parâmetros, o pH do efluente é cerca de 60% mais ácido que o previsto pela resolução, sendo necessário, além do tratamento avançado para os metais, ajustes prévios nessa propriedade para o lançamento em corpos receptores.

A análise de cor aparente é obtida pelo pico apresentado ao longo do comprimento de onda do efluente no espectro visível de cores (400 nm – 800 nm). A varredura do resíduo bruto é demonstrada pelo gráfico da Figura 3.

Figura 6 - Varredura do efluente bruto



Fonte: Autoria própria (2019).

Para cada faixa de comprimento de onda, existe uma cor absorvida e refletida pela amostra, como indica a Tabela 8.

Tabela 8 - Espectro de cores absorvidas e observadas

Faixa de comprimento de onda (nm)	Cor absorvida	Cor observada
380-435	Violeta	Amarelo-verde
435-480	Azul	Amarelo
480-490	Azul esverdeado	Laranja
490-500	Verde azulado	Vermelho
500-560	Verde	Roxo-vermelho
560-595	Amarelo-verde	Roxo
595-650	Laranja	Verde azulado
650-780	Vermelho	Azul esverdeado

Fonte: Adaptado de ZOLLINGER, 2001.

Tendo o pico de comportamento próximo ao comprimento de 715 nm, o efluente galvânico pode ser caracterizado como azul esverdeado, o que é visualizado naturalmente, conforme verifica-se na Figura 7.

Figura 7 - Efluente galvânico bruto



Fonte: A autoria própria (2019).

O lançamento de resíduos industriais não tratados de forma correta pode ser identificado pela variação na acidez de águas naturais (ANDRADE; MACÊDO, 1996), além disso, valores de acidez indicam a capacidade do meio líquido em reagir com uma base forte, podendo levar a processos corrosivos dependendo das características do resíduo (NBR 9896/1993). Essa variável medida em termos de carbonato de cálcio (CaCO_3) insolúvel em água, foi obtida com o valor de $877,34 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Esse parâmetro não é explícito nas legislações vigentes, apesar de sua importância no lançamento de efluentes, porém é controlado a partir do parâmetro pH, que caracteriza a acidez ou a basicidade do sistema.

5.2 MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS UTILIZANDO O SURFACTANTE *SPAN 80*®

5.2.1 Extratante

Com o uso do extratante 8-HQ, mesmo com as alterações realizadas na velocidade de agitação, percebeu-se dificuldades na obtenção desejada das membranas quando em contato com o efluente, ocorrendo a formação de microemulsões, como mostrado pela Figura 8 que representa o primeiro ponto do delineamento experimental. Essa característica, que foi observada em outras formulações, pode ser atribuída a elevada energia de cisalhamento produzida pela agitação de 1000 rpm na formação da emulsão, o que resulta na obtenção de uma microemulsão estável, ou seja, pequenas gotículas de fase aquosa que tendem a ser mais resistentes, dificultando sua quebra e a difusão de metais para o interior da membrana

(AHMAD *et al.*, 2011). Outra causa provável, seria a natureza do extratante utilizado, sendo o reagente 8-HQ um oxinato (PHILLIPS, 1956) que, quando em alta concentração, aumenta a tensão interfacial entre as fases, dificultando a extração do metal em solução (SENGUPTA; SENGUPTA; SUBRAHMANYAM, 2006). Além disso, as interações entre o solvente querosene e o extratante podem interferir no processo, porém, são difíceis de serem padronizadas quanto ao seu efeito (KUMBASAR; TUTKUN, 2004). Também é importante ressaltar a influência dos compostos do efluente galvânico sobre o comportamento da membrana e interação com esse extratante, os quais não são descritos com precisão na literatura, levando a uma observação e adaptação empírica dos fenômenos observados.

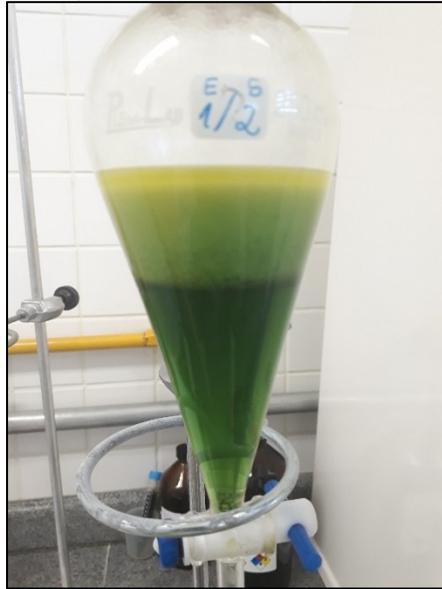
Figura 8 – Formulação de 3,5% v/v de 8-HQ e 5,12% v/v de SPAN 80®



Fonte: Autoria própria (2019)

Com a aplicação de uma agitação de 1000 rpm aplicou-se elevada força de cisalhamento, o que contribuiu para a formação de microemulsões. Para diminuir esse efeito, optou-se por diminuir o fator de agitação mecânica para 900 rpm, a fim de produzir gotículas com diâmetros maiores, considerando que neste caso utiliza-se concentrações de surfactante acima de sua CMC, estando o mesmo disponível para estabilização das gotículas formadas. A Figura 9 mostra a solução formada por 1% v/v de extratante e 2% v/v do surfactante após o contato com o efluente bruto.

Figura 9 - Formulação de 1% v/v de 8-HQ e 2% v/v de SPAN 80®



Fonte: Autorial própria (2019).

O volume recuperado de efluente, supostamente tratado, foi de 66 mL. A Figura 10 representa as outras alterações testadas, como a substituição da fase aquosa ácida por água destilada, o que aumenta a diferença de concentração de íons H^+ entre o efluente e a fase interna que pode contribuir para difusão entre as fases, além da redução da velocidade de agitação para 800 rpm, utilizando as formulações de 3% v/v de 8-HQ e de 2% v/v de SPAN 80®.

Figura 10 - Formulação fixa de 3% 8-HQ e 2% SPAN 80®. 4a – Agitação de 800 rpm para formação da membrana; 4b – Emulsão substituindo a fase aquosa por água destilada.



4a

4b

Fonte: Autorial própria (2019).

Observou-se que, mesmo após as alterações experimentais, obteve-se o mesmo comportamento de formação de microemulsão. Portanto, foi realizada a substituição do extratante 8-HQ pelo álcool n-octílico de fórmula molecular $C_8H_{18}O$, cujas formulações foram testadas em faixas de concentração de 2-4% v/v para o *SPAN 80*® e de 2-6% v/v para álcool n-octílico, as quais foram adaptadas conforme observação da estabilidade da emulsão.

A Tabela 9 apresenta as diferentes concentrações de *SPAN 80*® e extratante testadas e dados de volume inicial e recuperado do efluente atrelado às condições das membranas para cada experimento.

Tabela 9 - Formulações iniciais utilizando álcool n-octílico como extratante

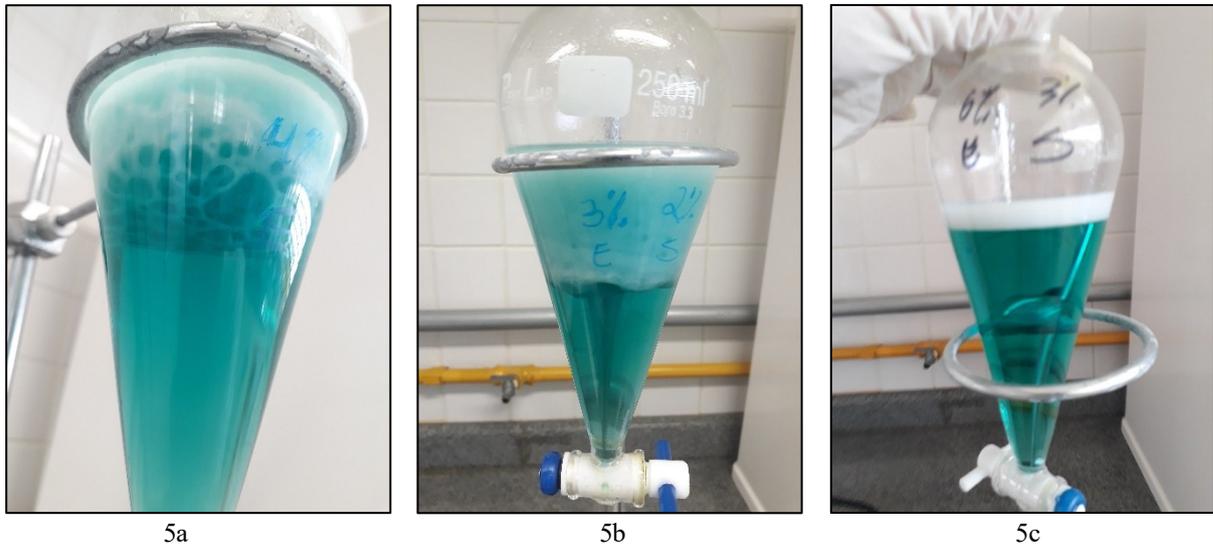
SPAN 80 (% v/v)	Extratante (% v/v)	Volume inicial (mL)	Volume recuperado (mL)
3,00	2,00	100	34
2,00	2,00	100	NF
2,00	3,00	100	76
2,00	4,00	100	NF
3,00	6,00	100	NF
4,00	4,00	100	ME
3,00	4,00	100	NF
4,00	6,00	100	ME

Fonte: Autoria própria (2019).

Nota: NF – Membrana não formada; ME – Microemulsão.

Analisando os resultados obtidos quanto a recuperação do efluente e estabilidade das membranas, as condições experimentais utilizadas se mostraram pouco eficientes, com exceção ao a condição de 2% v/v de surfactante e 3% v/v de extratante, onde a recuperação do efluente pós-tratamento foi de 76 mL. Verificou-se também, ao longo dos procedimentos, uma fácil desestabilização das membranas após o contato com o resíduo líquido bruto, o que pode ser observado pela Figura 11.

Figura 11 - Desestabilização das membranas em solução. 5a – 4% v/v de extratante álcool n-octílico e 2% v/v de SPAN 80®; 5b – 3% v/v de extratante álcool n-octílico e 2% v/v de SPAN 80®; 5c – 6% v/v de extratante álcool n-octílico e 3% v/v de SPAN 80®.



Fonte: Autoria própria (2019).

A instabilidade das emulsões pode se apresentar de diferentes formas, como em vazamentos e inchaços da membrana e a coalescência. Na fase de contato entre a emulsão formada e o efluente, a fase líquida interna da membrana pode sofrer um aumento em seu volume devido a difusão da fase externa para seu interior, em consequência disso, a película interfacial composta pelo surfactante expande-se, diminuindo a densidade superficial. Esse inchaço na membrana, também chamado de efeito osmótico, é diretamente responsável por sua quebra (LENDE *et al.*, 2014). O fenômeno denominado oclusão também pode ser observado em diversos estudos de ELM, que consiste na entrada da fase externa, neste caso o efluente, para dentro das gotículas de emulsão, tornando-se parte da fase do solvente. A difusão inversa também é considerada uma possibilidade nesse caso, uma vez que os metais extraídos não devem voltar a solução inicial, para isso condições apropriadas de pH do efluente devem ser reguladas (BAYER, 2005), além da consideração de que diferenças no potencial químico entre íons de hidrogênio da fase interna e da fase externa são as principais forças que direcionam o processo de extração por membranas (SABRY *et al.*, 2006).

5.2.2 Pré-tratamento com precipitação

Após os procedimentos de ajuste de pH para 10,00 para a precipitação dos metais, seguiu-se as formulações delineadas anteriormente. A Tabela 10 apresenta os dados de concentração dos metais restantes em solução após o ajuste e a comparação destes com as concentrações do efluente bruto.

Tabela 10 - Dados de concentração de metais após precipitação

Metais	Concentração no efluente bruto (mg.L ⁻¹)	Concentração no efluente após ajuste de pH (mg.L ⁻¹)	Porcentagem de remoção (%)
Zinco	5576	0,00464	99,99
Cádmio	49,8	0,000174	99,99
Cobre	17300	0,02370	99,99
Cromo	25,47	0	100
Chumbo	14,214	0,000153	99,99
Níquel	3926	0,018355	99,99

Fonte: Autoria própria (2019).

Os valores obtidos após este tratamento físico-químico demonstram que a precipitação química removeu a maior parte dos metais em solução, ao ponto de atender a resolução vigente para o lançamento desse efluente em corpos líquidos. Como explicitado anteriormente, o problema dessa técnica é a formação de grandes quantidades de lodo tóxico, o que afeta as empresas do ramo galvânico, que, por muitas vezes, armazenam este resíduo sólido formado aguardando a destinação correta (LADEIRA; PEREIRA, 2008). A Figura 12 apresenta o lodo formado após a precipitação e centrifugação da amostra ajustada.

Figura 12 - Lodo formado após precipitação de metais



Fonte: Autoria própria (2019).

Neste caso, a técnica das membranas líquidas emulsionadas foi aplicada a esse tipo de efluente com o intuito de demonstrar o potencial de redução das concentrações dos compostos metálicos restantes.

5.2.3 Remoção dos metais pelo método ELM do efluente pré-tratado

Quantificou-se os metais residuais no efluente após a realização do tratamento de precipitação pelo método de espectrometria de absorção atômica (FAAS). Analisou-se, pelo mesmo método, a porcentagem de remoção pelas membranas líquidas emulsionadas, técnica a qual foi aplicada no efluente após a precipitação. A Tabela 11 apresenta as formulações provindas do delineamento experimental utilizadas para o *SPAN 80®* e álcool n-octílico, com a adição de dois pontos extras para análise, sendo: 4% v/v *SPAN 80®* e 6% v/v de álcool n-octílico e 2% v/v de *SPAN 80®* e 3% v/v de álcool n-octílico, além da porcentagem de remoção dos traços dos metais Cobre (Cu), Cádmi (Cd), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Níquel (Ni) após o tratamento com membranas, baseando-se nas concentrações iniciais do efluente ajustado. No caso do cromo (Cr), sua quantificação foi prejudicada pelo desempenho do equipamento FAAS, não obtendo um limite de detecção aceitável para análise.

Tabela 11 - Formulações para SPAN 80 e álcool n-octílico e porcentagens de remoção de cada metal

Amostra	SPAN 80® (% v/v)	Álcool n-octílico (% v/v)	Volume recuperado (mL)	Porcentagem de remoção (%)					
				Cu	Cd	Cr	Pb	Zn	Ni
1	5,12	3,50	160	39,73	45,24	0	100	48,30	71,92
2	3,50	6,20	200	32,23	87,92	0	100	42,78	68,26
3	3,50	0,80	123	57,34	84,08	0	100	70,01	78,47
4	2,00	1,00	115	62,30	84,12	0	100	74,24	80,86
5	5,00	1,00	195	20,12	69,72	0	100	46,62	57,43
6	3,50	3,50	197	17,64	62,61	0	100	46,49	54,79
7	2,00	6,00	220	5,07	49,38	0	100	27,77	42,92
8	1,88	3,50	220	0,00	47,48	0	100	24,27	41,18
9	5,00	6,00	213	9,20	55,28	0	100	38,79	26,45
10	4,00	6,00	166	69,46	95,70	0	100	85,97	85,88
11	2,00	3,00	200	56,33	75,27	0	100	72,64	85,53

Fonte: Autoria própria (2019).

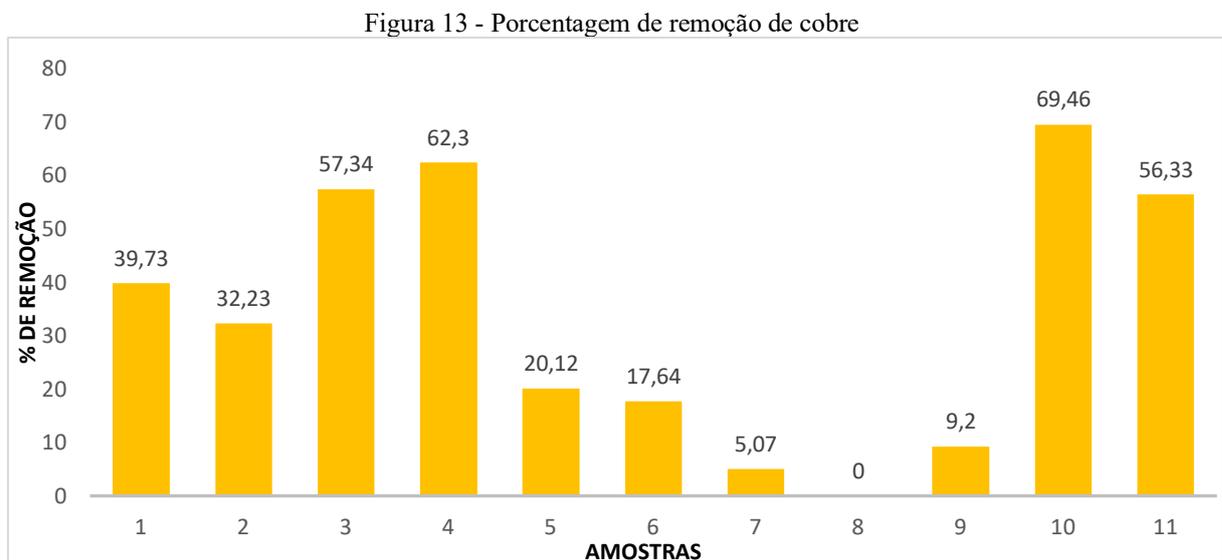
No software estatístico, atribuiu-se à formulação a porcentagem de remoção correspondente de cada metal analisado. Porém, o modelo previsto pelo programa não conseguiu representar a influência direta das variáveis independentes em relação a remoção (variável dependente). Isso pode ser comprovado pelos baixos valores obtidos dos coeficientes de correlação de Pearson (R^2), que indicam uma menor relação entre os dados das duas variáveis (MOORE, 2007). Pela análise dos parâmetros variáveis e fixados, alguns fatores podem influenciar diretamente no comportamento das emulsões e dos dados obtidos, como erros

sistemáticas, atribuídos a calibração dos equipamentos utilizados, e erros aleatórios, causado por erros do operador, leituras incorretas das análises e reagentes contaminados (HUGHES; HASE, 2010). Além disso, a instabilidade frequente observada nas membranas, tanto pelos fenômenos de coalescência como de *swelling*, foi uma variável difícil de ser mensurada, assim como a complexidade do efluente galvânico e suas interações pouco conhecidas com os componentes das membranas líquidas emulsionadas, dificultando a análise estatística, uma vez que outras variáveis podem influenciar na remoção dos metais presentes, estes que não são conhecidos em sua totalidade. Portanto, a não correlação direta de duas variáveis independentes é esperada devido à falta de análises em relação a outros parâmetros.

Entretanto, observou-se dados ótimos de remoção de metais que foram quantificados pelo método FAAS, levando em conta as concentrações iniciais desses compostos no efluente pós-precipitação.

5.2.3.1 Remoção de cobre

Analisando os resultados de forma individual, é possível identificar as melhores formulações propostas para cada metal. A Figura 13 apresenta o gráfico que descreve a remoção de Cu em relação as formulações apresentadas na Tabela 11.



Fonte: Autoria própria (2019).

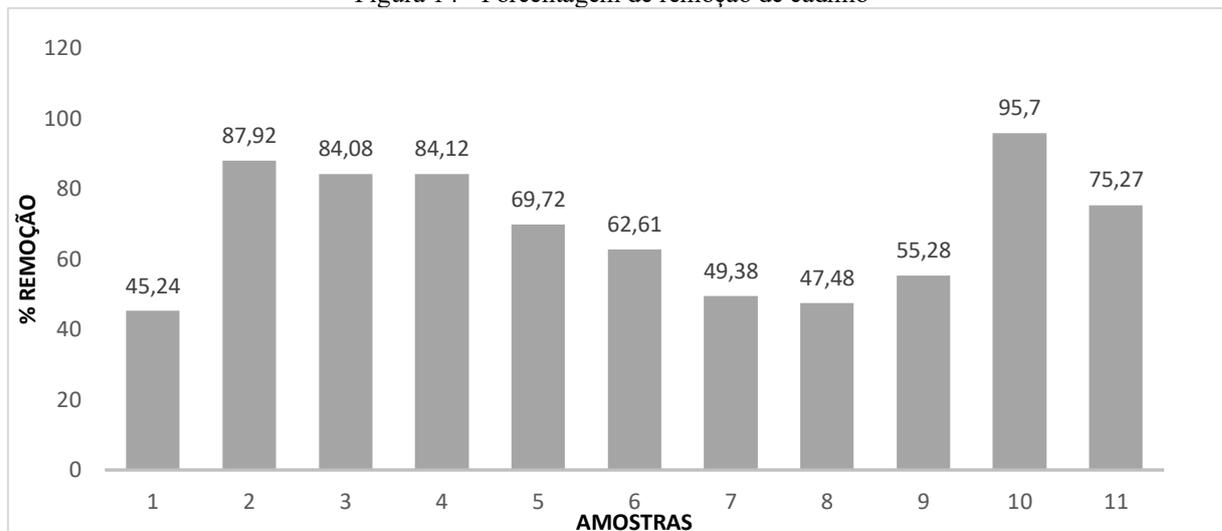
A melhor remoção observada para este metal foi de 69,46% obtida pela formulação contendo 6% v/v de álcool n-octílico e 4% v/v de SPAN 80®. Assim como observado no trabalho de Mohamed e Ibrahim (2011), um aumento na concentração de extratante favorece a

remoção do cobre. Além disso, uma concentração maior de *SPAN 80*® confere mais estabilidade a emulsão, o que foi verificado durante os experimentos, sendo justamente a formulação escolhida para avaliar o parâmetro estabilidade da membrana. Nota-se também, que para as amostras 7,8 e 9, a remoção foi significativamente menor, o que pode ser explicado pelo volume recuperado de afluente. Para essas formulações, o volume obtido foi maior que o alimentado inicialmente pelo efluente, o indica que parte da fase interna da membrana rica em metais misturou-se com a solução de efluente pela quebra observada na emulsão, a esse fenômeno é atribuído o nome de desemulsificação (SALUM, 1998). Com os resíduos em solução, a remoção dos mesmos é difícil de ser observada.

5.2.3.2 Remoção de cádmio

A remoção de Cd do efluente ajustado se mostrou eficiente na maioria das formulações utilizadas, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Porcentagem de remoção de cádmio



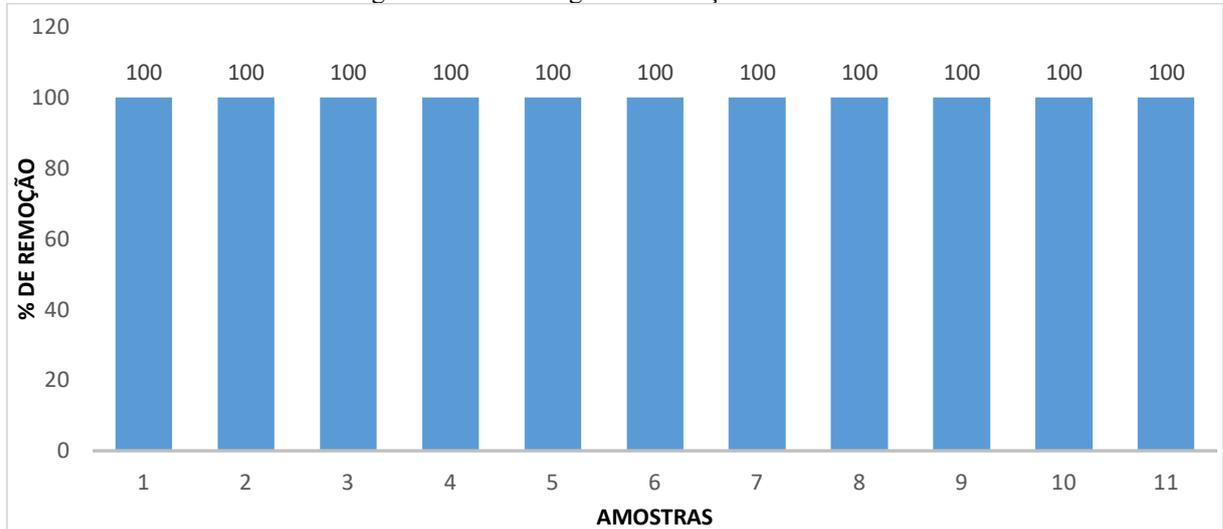
Fonte: Autoria própria (2019).

Semelhante ao cobre, a melhor formulação observada para o Cd é constituída de 6% v/v de extratante e 4% v/v de *SPAN 80*®, o que demonstra a afinidade do álcool octílico para mais de um metal. O trabalho de Ahmad *et al.* (2016) também demonstra uma melhor remoção de cádmio em concentrações próximas de 5% v/v de extratante e 3% v/v de *SPAN 80*® no meio.

5.2.3.3 Remoção de chumbo

O método das membranas líquidas, neste caso, conseguiu remover cerca de 100% do Pb restante no efluente, como mostra a Figura 15.

Figura 15 - Porcentagem de remoção do chumbo



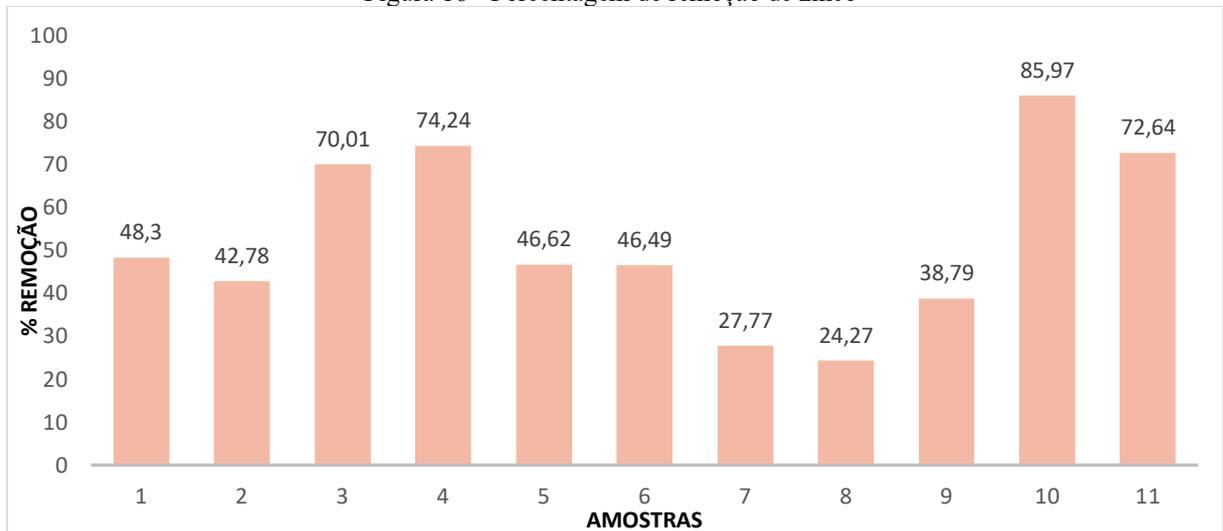
Fonte: Autoria própria (2019).

O extratante álcool n-octílico se mostrou extremamente eficiente neste caso, entretanto não é possível averiguar a dependência de sua concentração com a remoção de metais, o mesmo acontece em relação a influência do *SPAN 80*®, portanto, não é possível afirmar o parâmetro essencial da remoção para este metal. Entretanto, o chumbo mostra-se um metal de fácil extração pela existência de trabalhos que relatam sua remoção, como é caso de Sabry *et al.* (2006), que atingiu remoções de 99%-99,5% de Pb utilizando membranas líquidas constituídas por *SPAN 80*® como surfactante.

5.2.3.4 Remoção de zinco

O comportamento da porcentagem de remoção de zinco é demonstrado pela Figura 16.

Figura 16 - Porcentagem de remoção de zinco



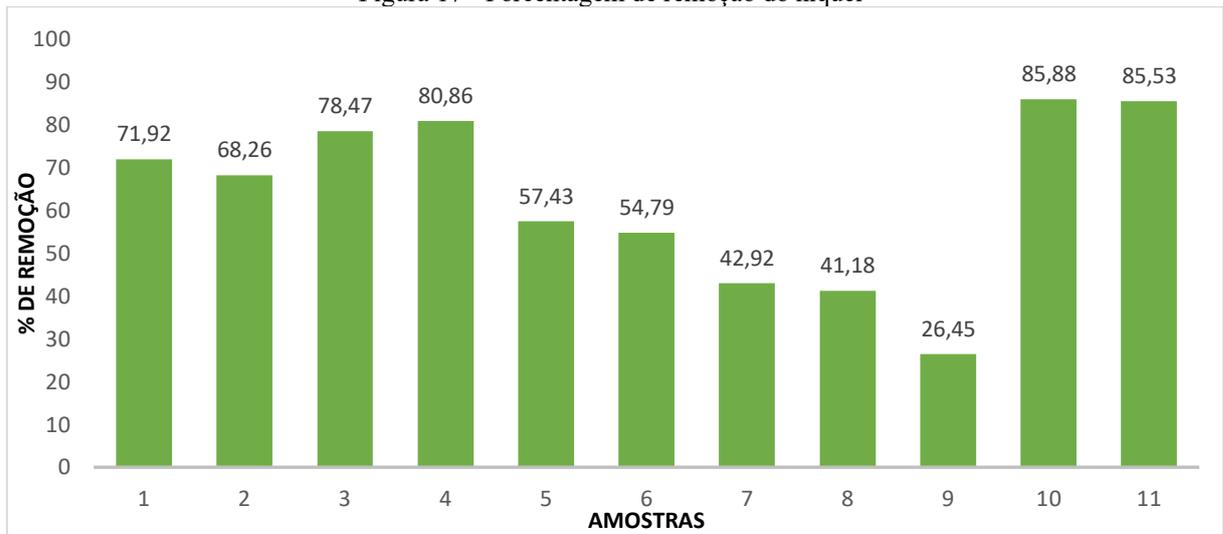
Fonte: Autoria própria (2019).

Em relação ao Zn, a maior remoção também foi verificada na composição de 6% v/v de extratante e 4% v/v de *SPAN 80*®. O mesmo comportamento apresentado para o cobre, é verificado para este metal em relação as formulações 7, 8 e 9, as quais tiveram volumes recuperados maiores que o volume adicionado de efluente na alimentação.

5.2.3.5 Remoção de níquel

O comportamento do níquel é apresentado pela Figura 17.

Figura 17 - Porcentagem de remoção do níquel



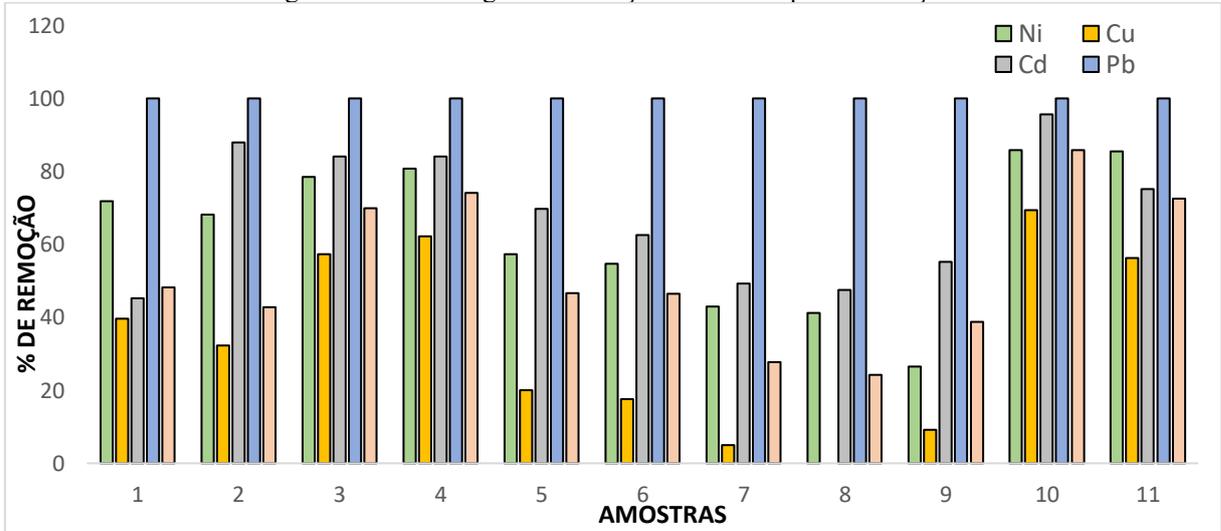
Fonte: Autoria própria (2019).

Para este metal, o mesmo comportamento apresentado pelo Zn se repete, com a melhor remoção de 85,88% na formulação de 6% v/v de álcool n-octílico e 4% v/v de SPAN 80®. Além disso, menores porcentagens de remoção são verificadas nos pontos 7, 8 e 9, onde o fenômeno de desmulsificação pode ter ocorrido em razão da desestabilização da emulsão.

5.3 RESULTADOS GERAIS DE REMOÇÃO DOS METAIS

Pela análise geral dos resultados obtidos, é possível verificar semelhanças no comportamento do sistema em relação as formulações e estabilidade observada em cada amostra. É importante ressaltar que parâmetros como velocidade de agitação mecânica para formação da emulsão e velocidade de contato com o efluente foram mantidos em 800 rpm e 300 rpm, respectivamente, ambos os processos em um período de 5 minutos. A Figura 18 apresenta o comportamento da remoção dos metais Ni, Pb, Cd, Zn e Cu para cada amostra analisada.

Figura 18 - Porcentagens de remoção dos metais por formulação



Fonte: Autoria própria (2019).

Pelo panorama geral dos dados, é possível perceber que a composição de 6% v/v de álcool n-octílico e 4% v/v de *SPAN 80*® foi a mais eficiente em remover os metais em solução, apresentado eficiências de 100% para Pb, 95,7% para o Cd, 85,97% para o Zn, 85,88% para o Ni e 69,46% para o Cu, além de um volume recuperado de 166 mL, o que representa 83% do efluente inicialmente alimentado. O comportamento de desemulsificação também é demonstrado em um parâmetro geral pelas amostras 7,8 e 9, comprovando redução na eficiência do processo devido a dispersão da fase interna no efluente.

Como o modelo estatístico não correlacionou os dados de concentração das variáveis independentes (*SPAN 80*® e álcool n-octílico) de forma satisfatória, sua análise gráfica se torna ineficiente devido à falta de dados sobre outras características influenciáveis no processo.

5.4 MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS UTILIZANDO O BIOSURFACTANTE LECITINA DE SOJA

Após a secagem e moagem manual da lecitina de soja (Figura 19), realizou-se as formulações pré-determinadas (3,5% v/v – 7,00% v/v), baseando-se em seus valores de CMC.

Figura 19 - Lecitina de soja após secagem e moagem



Fonte: Autoria própria (2019).

A Tabela 12 apresenta as condições obtidas das membranas após o contato com o efluente de pH final ajustado para 6,00.

Tabela 12 - Formulações utilizando a lecitina de soja como biossurfactante com o extratante álcool n-octílico

Lecitina de soja (% v/v)	Extratante (% v/v)	Volume inicial (mL)	Volume recuperado (mL)
3,50	0,80	200	NF
6,00	1,00	200	NF
6,00	5,00	200	NF
6,00	2,00	200	NF
7,00	2,00	200	NF
7,00	1,00	200	NF

Fonte: Autoria própria (2019).

Nota: NF – Membrana não formada.

Ao longo dos experimentos, pode-se notar dificuldades na formação das membranas para as condições pré-determinadas. A alta taxa de absorção de umidade por parte da lecitina foi identificada como maior problema neste caso. Durante a agitação mecânica, observou-se agregação das partículas moídas e aderência destas ao recipiente utilizado, o que diminuiu sua solubilização no querosene e, conseqüentemente, menor estabilidade para formação das membranas. A Figura 20 demonstra o comportamento das partículas durante a agitação mecânica para formação da emulsão.

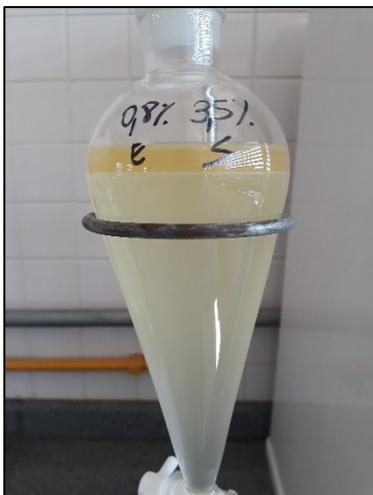
Figura 20 - Partículas de lecitina de soja aderidas



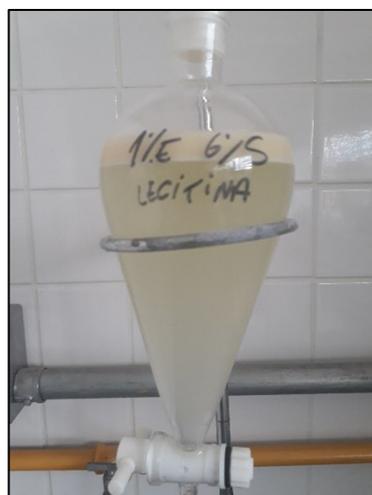
Fonte: Autorial própria (2019).

Por ser um componente fosfatídico, a lecitina apresenta características instáveis em condições atmosféricas e sua umidade deve ser preferencialmente menor que 1% para sua utilização seca (WASZCSYNSKYJ, 1984). Portanto, a baixa eficiência no método de secagem e sua exposição ao meio ambiente para pesagem são fatores de influência na formação das emulsões, além disso, a desestabilização observada nas membranas de *SPAN 80*, devido à natureza do efluente, também pode ter influenciado na estabilidade da membrana após o tratamento, contribuindo para sua coalescência e quebra. A Figura 21 esboça o comportamento apresentado em diferentes concentrações testadas, com velocidade de formação da membrana em aproximadamente 1000 rpm durante 5 minutos e velocidade de tratamento do efluente ajustado em cerca de 300 rpm durante 5 minutos.

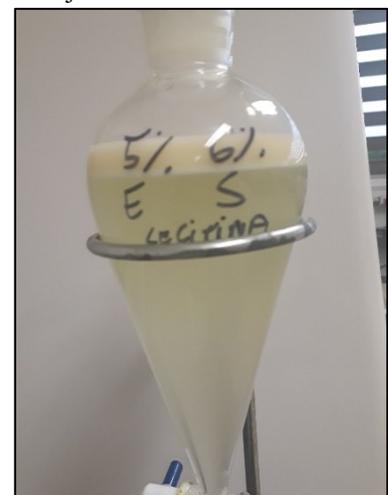
Figura 21 - Formulações com lecitina de soja. 13a – Formulação 0,80% v/v de álcool n-octílico e 3,5% v/v de lecitina de soja; 13b – Formulação 1% v/v de álcool n-octílico e 6% v/v de lecitina de soja. 13c – Formulação 5% v/v de álcool n-octílico e 6% v/v de lecitina de soja.



13a



13b



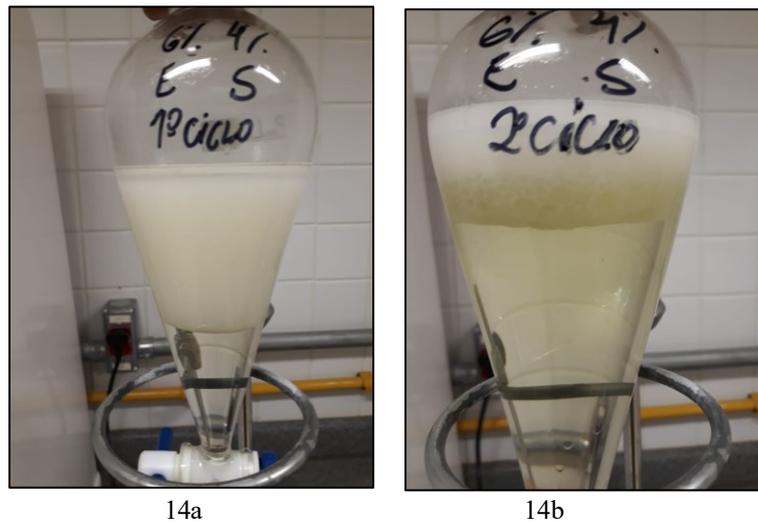
13c

Fonte: Autorial própria (2019).

5.5 REUTILIZAÇÃO DA MEMBRANA

A formulação utilizada de 6% de álcool n-octílico e 4% de *SPAN 80*® utilizada para atestar a estabilidade da membrana em diferentes tratamentos apresentou quebra no segundo ciclo utilizado, como demonstrado pela Figura 22. A velocidade de agitação mecânica para formação da membrana e de tratamento do efluente foram mantidas constantes em aproximadamente 1000 rpm durante 5 minutos em ambos os casos.

Figura 22 - Ciclos de reutilização da membrana. 14a e 14b – Formulação 6% v/v de álcool n-octílico e 4% de *SPAN 80*®.



14a

14b

Fonte: Autoria própria (2019).

Após período pré-determinado de 30 minutos em ambas as operações, para o segundo ciclo a fase oleosa separou-se na parte superior, enquanto foi possível verificar a quebra da membrana por meio de bolhas na parte inferior, semelhante ao comportamento apresentado devido ao contato da emulsão com o efluente bruto. Esse comportamento foi verificado em duplicata nas mesmas condições.

Segundo Neplenbroek, Bargeman e Smolders (1992), existe uma imensa dificuldade em verificar a causa da instabilidade nas membranas líquidas emulsionadas, uma vez que a instabilidade da emulsão é dependente de vários parâmetros. Sabe-se, porém, que as concentrações e natureza dos compostos surfactantes e extratantes, o composto solvente, a agitação aplicada ao meio, o pH do sistema e a fase externa a ser tratada, são parâmetros que influenciam diretamente na estabilidade das emulsões (AHMAD *et al.*, 2011). Em relação ao surfactante no meio, o volume final da emulsão diminui após o segundo ciclo de tratamento, o que pode indicar instabilidade nas moléculas de surfactante após o estresse de agitação, provocando uma quebra na emulsão (OTHMAN; MAT; GOTO, 2006). A agitação mecânica imposta ao sistema também pode ter afetado a estabilidade da emulsão, uma vez que altas taxas

de agitação geram gotículas cada vez menores, aumentando a área interfacial e, conseqüentemente a extração, porém, isso promove um “inchaço” ou *swelling* na membrana devido a alta taxa de transferência de líquido para o interior da emulsão, causando a ruptura das gotículas emulsionadas (SENGUPTA; SENGUPTA; SUBRAHMANYAM, 2006). Mikucki (1984) apresentou uma das definições do fenômeno de coalescência, que consiste na quebra da emulsão devido ao choque entre os glóbulos durante a agitação. Esse fenômeno também pode ser influência na estabilidade neste caso estudado, uma vez que pode-se visualizar a quebra dos glóbulos no meio. A influência do extratante no sistema pode ser relacionada a sua viscosidade, que afeta diretamente a difusão do metal da fase externa para o interior da emulsão (BHATLURI, 2016).

Além disso dos fatores que influenciaram a baixa estabilidade do sistema, é importante frisar a falta de dados na literatura em relação ao comportamento das fases da membrana e o efluente galvânico, cuja presença de diversos compostos podem influenciar o sistema de diferentes maneiras.

6 CONCLUSÃO

Nos experimentos realizados foram estudados alguns parâmetros que influenciaram na estabilidade e na eficiência de remoção dos metais, tanto para o tratamento por precipitação química, quanto para as membranas líquidas emulsionadas, comprovando a viabilização desses métodos no tratamento do efluente galvânico.

6.1 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

Conforme os dados obtidos de quantificação de metais antes e após a precipitação, comprovou-se a eficiência de aproximadamente 100% de remoção dos compostos Ni, Cu, Cd, Pb, Cr e Zn, utilizando uma solução 1 mol.L^{-1} de NaOH como agente precipitante. Os resíduos formados pelo tratamento foram armazenados para posterior descarte correto.

6.2 AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO POR MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

Com a utilização do surfactante *SPAN 80*® e do extratante álcool n-octílico, foi possível remover as concentrações residuais dos metais em aproximadamente 100% para Pb, 95,7% para o Cd, 85,97% para o Zn, 85,88% para o Ni e 69,46% para o Cu, comprovando a eficiência no tratamento de pequenas concentrações metálicas no sistema. A melhor formulação testada foi de 6% v/v para o álcool n-octílico e 4% v/v para o *SPAN 80*®, com pH do efluente alimentado de 6,00, velocidade de agitação mecânica para formação das emulsões de 800 rpm em 5 minutos e velocidade de agitação mecânica para o tratamento de 300 rpm em 5 minutos.

6.3 AVALIAÇÃO DAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS COM O BIODERIVADO LECITINA DE SOJA

Em todos os pontos testadas com a lecitina de soja, a mesma apresentou comportamento semelhante de não solubilização na emulsão. Essa característica foi atribuída principalmente ao grau de alteração da lecitina em condições atmosféricas, pois, a secagem do composto foi de difícil controle, causando agregação das partículas e não incorporação na solução das membranas.

6.4 REAPROVEITAMENTO DAS MEMBRANAS LÍQUIDAS EMULSIONADAS

O reaproveitamento das membranas realizado em duplicada com a composição 6% v/v de álcool e 4% v/v de *SPAN 80*® não se mostrou eficiente. Ao segundo ciclo de tratamento, observou-se o fenômeno de *swelling* das gotículas, causando instabilidade na emulsão. A coalescência também foi observada devido ao rompimento das emulsões quando submetida a uma nova agitação.

6.5 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

Ao longo dos procedimentos experimentais, foi possível perceber dificuldades na estabilização da emulsão formada após o contato com o efluente. O tratamento de precipitação diminuiu este fenômeno, porém, não o inibiu, como observado no reaproveitamento das membranas e principalmente nas composições testadas de 2% v/v, 1,88% v/v e 5% v/v de *SPAN 80*® e 6% v/v, 3,5% v/v e 6% v/v de álcool n-octílico, as quais apresentaram volume recuperado maior que o da solução de efluente alimentada, esse fenômeno de desemulsificação fez com que a solução líquida interna contendo metais voltasse a solução analisada de efluente, diminuindo a eficiência de remoção dos metais desta última fase.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, Mônica R. M. P.; NOVAIS, Amanda C. Remoção de Metais Pesados De Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, Rio de Janeiro, 2002. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=5391>.
- AHMAD, A. L. et al. Cadmium removal from aqueous solution by emulsion liquid membrane (ELM): influence of emulsion formulation on cádmium removal and emulsion swelling. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 28274-28293, 2016.
- AHMAD, A. L. et al. Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 870-882, 2011/07/15/ 2011. ISSN 1385-8947. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711006838>>.
- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J.A.B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1996.
- APENTEN, R. K.; ZHU, Q. H. Interfacial parameters for selected Spans and Tweens at the hydrocarbon-water interface. **Food Hydrocolloids**, 1996, v. 10, p. 27-30. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X96800506>>.
- BAYER, V. **ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE, PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES, VISANDO O TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE CURTUMES**. 2005. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Minas Gerais.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9896: Glossário de poluição das águas**. Rio de Janeiro, 1993.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora Unicamp, 1996.
- BENVENUTI, T. et al. Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, p. 349-356, 2012. ISSN 0370-4467. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S037044672012000300011&nrm=iso>.
- BHATLURI, K. K. Liquid Membrane based Technology for the Separation of Toxic Heavy Metals from Industrial Effluents. 2016.
- BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, p. 322-333, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413005505>>.
- BRASIL, **Resolução CONAMA N° 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação DOU nº 053, de 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>.

BRASIL, **Resolução CONAMA N° 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicação DOU nº 92, de 16 de maio de 2011. Disponível em:< <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm>>.

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782-2799, 2017/06/01/ 2017. ISSN 2213-3437. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343717302208> >.

CASTRO, S. V. D. **EFEITOS DE METAIS PESADOS PRESENTES NA ÁGUA SOBRE A ESTRUTURA DAS COMUNIDADES BENTÔNICAS DO ALTO RIO DAS VELHAS-MG**. 2006. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO, MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Minas Gerais.

CHISSINI, C. R. C. **ADEQUAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DE EFLUENTE INDUSTRIAL E RELAÇÃO COM A TOXICIDADE**. 2015. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS, UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL, Rio Grande do Sul.

CUNDY, A. B. et al. Reconstructing historical trends in metal input in heavily-disturbed, contaminated estuaries: studies from Bilbao, Southampton Water and Sicily. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 2, p. 311-325, 2003/02/01. ISSN 0883-2927. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292702001270> >.

DZYGIEL, P.; WIECZOREK, Piotr P. Supported Liquid Membranes and Their Modifications. **Liquid Membranes**, Poland, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/279425993_Supported_Liquid_Membranes_and_Their_Modifications>.

FABIANI, C. et al. Degradation of supported liquid membranes under an osmotic pressure gradient. **J. Membrane Sci.**, v. 30, 1987.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova**, v. 21, p. 60-68, 1998. ISSN 0100-4042. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040421998000100010&nr=m=iso >.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das operações unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 1982. 670 p. ISBN 8521610386.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147?via%3Dihub>>.

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

HUGHES, F.; HASE, T. Measurements and their uncertainties: a practical guide to modern error analysis. **Oxford University Press**, 2010. Disponível em: <
<https://global.oup.com/ukhe/product/measurements-and-their-uncertainties-9780199566334?cc=br&lang=en&>>.

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

KUMBASAR, R. A.; TUTKUN, O. Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier. **Hydrometallurgy**, 2004, v. 75, p. 111-121.

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

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

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

LADEIRA, A. C.; PEREIRA, D. B. Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos. **Revista Escola de Minas**, 2008, v. 61, p. 385-390. Disponível em: <
<https://www.redalyc.org/pdf/564/56416454018.pdf>>.

LENDE, A. B. et al. Emulsion ionic liquid membranes (EILMs) for removal of Pb (II) from aqueous solutions. **RSC Advances**, 2014, vol. 4, p. 52316-52323

MIRBAGHERI, S. A.; HOSSEINI, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, 2005, v. 171, p. 85-93.

MICHOR, E. L.; BERG, J. C. **The temperature effects on micelle formation and particle charging with Span surfactants in apolar media**. *Langmuir*, v. 31, n. 35, p. 9602-9607, 2015. Disponível em:
<https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/acs.langmuir.5b02711/suppl_file/la5b02711_si_001.pdf>

MOHAMED, Yasser T.; IBRAHIM, Ahmed H. Extraction of Copper from Waste Solution Using Liquid Emulsion Membrane. **Journal of Environmental Protection**, Cairo, Egypt, 2012. Disponível em:

<<https://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=16844>>.

MOORE, David S. **The Basic Practice of Statistics**. New York: Freeman, 2007.

NEPLENBROEK, A. M.; BARGEMAN, D.; SMOLDERS, C. A. Supported liquid membranes: instability effects. **Journal of Membrane Science**, v. 67, p. 121-132, 1992.

NIETSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772-776, 2002. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000500013>.

NOAH, N. F. B. M. **EMULSION LIQUID MEMBRANE EXTRACTION OF PALLADIUM FROM SIMULATED ELECTROPLATING WASTEWATER**. 2015. MASTER OF CHEMICAL ENGINEERING, UNIVERSITI TEKNOLOGI MALAYSIA.

PHILLIPS, J. P. The Reactions of 8-Quinolinol. **Chemical Reviews**, 1956, vol. 56, p. 271-297. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr50008a003>>.

RAMAKRISHNAIAH, C. R.; PRATHIMA, B. Hexavalent chromium removal by chemical precipitation method: a comparative study. **International Journal of Environmental Research and Development**, v. 1, n. 1, p. 41-49, 2011. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/305863030_Hexavalent_Chromium_Removal_by_Chemical_Precipitation_Method_A_Comparative_Study>.

RAZO-LAZCANO, T. A. et al. Chlorpheniramine recovery from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using soy lecithin as carrier. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775717306994>>.

RICE, E. W. et al. **Standard methods of the examination of water and wastewater**. American Public Health Association, ed. 23, 2017.

SABRY, R. et al. Removal of lead by an emulsion liquid membrane: Part I.

Desalination, v. 212, n. 1, p. 165-175, 2007/06/25/ 2007. ISSN 0011-9164. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407002676>>.

SALUM, A. **ESTUDO DA PERMEAÇÃO DE COBALTO E SEPARAÇÃO COBALTO/NÍQUEL EM MEIO SULFÚRICO, COM CYANEX 272, PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES**. 1998. PROGRAMA DE DOUTORADO EM ENGENHARIA METALÚRGICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, BELO HORIZONTE.

SAMPAIO, A. et al. Uma introdução aos delineamentos experimentais de sujeito único.

Interação em Psicologia, 2008. v. 12, p. 151-164. Disponível em: <

<https://revistas.ufpr.br/psicologia/article/view/9537/9218>>.

SENGUPTA, B; SENGUPTA R.; SUBRAHMANYAM, N. Process intensification of copper extraction using emulsion liquid membranes: Experimental search for optimal conditions. **Hidrometallurgy**, 2006, v. 84, p. 43-53.

BAIRD, B. et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.

VAZ, L. G. L. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702010000400006>.

VEIT, M. T. et al. Biossorção de níquel e cromo de um efluente de galvanoplastia utilizando alga marinha pré-tratada em coluna. **Acta Scientiarum Technology**, 2009, vol. 31, n. 2, p. 175-183. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/3032/303226524008.pdf>>.

WASZCSYNSKYJ, N. Lecithin. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 2, n. 2, 1984.

ZOLLINGER, H. Color chemistry. **Wiley-VCH**, p. 550, 2001.