

NAIARA APARECIDA DOS SANTOS PEREIRA



**EXTRAÇÃO DE FENOL, PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
SURFATANTES, TENDO, COMO ESTUDO DE CASO, O EFLUENTE DA
REFINARIA GABRIEL PASSOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^ª. Adriane Salum

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Julho 2013

Universidade Federal de Minas Gerais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**EXTRAÇÃO DE FENOL, PELA TÉCNICA DE MEMBRANAS LÍQUIDAS
SURFATANTES, TENDO, COM ESTUDO DE CASO, O EFLUENTE DA
REFINARIA GABRIEL PASSOS**

Autora: Naiara Aparecida dos Santos Pereira

Orientadora: Prof^a Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Julho 2013

P436e Pereira, Naiara Aparecida dos Santos.
Extração de fenol, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, tendo, com estudo de caso, o efluente da refinaria Gabriel Passos [recurso eletrônico] / Naiara Aparecida dos Santos Pereira,. - 2013.
1 recurso online (125 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Adriane Salum.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 117-125

Bibliografia: f. 105-116.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Fenol - Teses. 3. Petróleo - Teses.
I. Salum, Adriane. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

***“EXTRAÇÃO DE FENOL, PELA TÉCNICA DE
MEMBRANAS LÍQUIDAS SURFATANTES, TENDO,
COMO ESTUDO DE CASO, O EFLUENTE DA
REFINARIA GABRIEL PASSOS”***

Naiara Aparecida dos Santos Pereira

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

166ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 DE JULHO DE 2013 POR:

.....
Profª. Dra Tânia Lúcia Santos Miranda
DEQ/UFMG

.....
Pesq. Dra. Cibele Kozzen

.....
Profª. Dra. Adriane Salum
Orientadora - DEQ/UFMG

..." Que se leva muito tempo para se tornar a pessoa que se quer ser, e que o tempo é curto. Que não importa onde já se chegou, mas onde se pode ir ainda, pois o melhor de realizar um sonho é poder começar a pensar em outros muito maiores."...

W. SHAKESPEARE.

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Dulce.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida, sabedoria e saúde.

À Adriane Salum, pelo fundamental papel neste trabalho, que ultrapassou em muito a função de orientação. Pela disponibilidade, amizade, companheirismo, paciência, compreensão nos momentos difíceis e, principalmente, a competência e dedicação na orientação desta dissertação. Expresso minha enorme satisfação em ter sido orientada por esse exemplo de pessoa e de profissional.

Ao grupo de pesquisa Operações e Processos de Separação, pela convivência e compartilhamento do conhecimento e amizade. Um agradecimento especial à professora Tânia Lúcia Santos Miranda e aos grandes colegas, em especial, Julio César Balarini e Cibele Konzen.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

À Refinaria Gabriel Passos, pela disponibilidade e fornecimento de subsídios técnicos à execução deste trabalho.

À FAPEMIG e CAPES, por tornarem possível a realização deste trabalho por meio das bolsas concedidas ao longo de todo meu trabalho.

Aos meus pais, Geraldino e Maria Dulce, pessoas essenciais em minha vida, que sempre souberam valorizar a importância do ensino e da educação. A eles, um agradecimento especial, por tudo que me proporcionaram ao longo de minha vida.

Às minhas irmãs, Natália e Nara, que sempre souberam me dar apoio nos momentos difíceis; a elas dedico todo o meu carinho, afeto, amor e compreensão.

Ao Estêvão, por todo o aprendizado no laboratório, pelas dicas, sugestões e troca de experiências que foram fundamentais na conclusão deste trabalho.

À Elaine Campos, minha grande amiga, pelo companheirismo, ensinamentos e troca de experiências, as quais tornaram as jornadas de trabalho no laboratório mais agradáveis.

Ao Felipe Mathias, pelo auxílio no desenvolvimento dos ensaios experimentais, pela dedicação, disponibilidade e comprometimento com o trabalho.

Ao Geraldo Luiz da Silva, pelas dicas e sugestões a respeito de problemas práticos.

À Giselle Santos, pela troca de experiências ao longo do desenvolvimento do trabalho e por estar sempre me apoiando e me incentivando.

Ao Paulo e ao Namir, pela amizade, apoio e pelas caronas.

Às meninas da república, Daysiane, Grasiely, Bianca, Elis e Mariana, pela amizade, compreensão, incentivo e paciência durante esse período.

Aos professores Roberto Fernando de Souza Freitas, Ricardo Geraldo de Sousa e Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, pela colaboração, disponibilidade e pela liberação do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros para realização das análises químicas.

À Cynthia D'Ávila Carvalho Erbeta, pela colaboração na determinação de fenol no espectrofotômetro de absorção molecular na região UV/Visível do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Aos integrantes do LAQ-DEQ (Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química - UFMG), pelas análises realizadas. Ao Matheus Malaquias Friaça Glória e Alexandre Batista de Almeida, pela disponibilidade e ensinamentos.

A todos da Tassimin Química, que me apoiaram e acreditaram nesta conquista e autorizaram minhas ausências em diversos momentos para realização deste trabalho.

A todos os meus amigos que não foram mencionados neste agradecimento, mas que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho. Recebam todos os meus mais sinceros agradecimentos e saibam que sempre serei grata a todos.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a extração de fenol visando avaliar o potencial da técnica de membranas líquidas surfatantes (MLS) para extração desse soluto de efluentes líquidos. Para tal, partiu-se, inicialmente de uma solução sintética, contendo 95 mg.L^{-1} de fenol e, posteriormente, utilizou-se um efluente líquido industrial do refino de petróleo da Refinaria Gabriel Passos REGAP/PETROBRAS, contendo $116,14 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenol. As MLS são preparadas, emulsionando-se duas fases imiscíveis, e a emulsão primária formada é dispersa em uma fase externa contendo o soluto, de mesma natureza da fase interna dessa emulsão, formando-se uma emulsão múltipla. Este sistema, constituído, portanto, de três fases, onde a primeira e terceira fase são miscíveis entre si, tem como fase intermediária a fase membrana, que se interpõe entre as duas outras, imiscível com elas, e é responsável pela permeação seletiva do soluto da fase externa doadora para a fase interna receptora. No estudo realizado com a solução sintética, os parâmetros investigados foram: pH da fase externa, concentração de extratante, concentração de surfatante, concentração de NaOH na fase interna e tempo de permeação. Os melhores resultados obtidos com a solução sintética de fenol foram: $\text{pH} = 2,0$, $[\text{CYANEX}^{\text{®}} 921] = 2,0\% \text{ m/v}$, $t_{\text{permeação}} = 2 \text{ a } 10 \text{ min}$, $[\text{ECA 4360}]_{\text{FM}} = 1,0\% \text{ v/v}$, $[\text{NaOH}]_{\text{FI}} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se 97% de extração do fenol presente inicialmente na fase externa, deixando a fase externa final com uma concentração de fenol de $2,70 \text{ mg.L}^{-1}$, em uma operação em estágio único. Ainda para a solução sintética, obtiveram-se os seguintes resultados: o estudo para avaliação da capacidade de extração de uma fase membrana reutilizada em contato com fase externa fresca, realizado com 3 ciclos de extração por MLS, completos e subsequentes, utilizando-se sempre a fase membrana recuperada do ciclo anterior, mostrou que o desempenho da fase membrana reutilizada foi similar ao da fase membrana fresca; o estudo visando ao esgotamento da fase externa em fenol mostrou a necessidade de 3 ciclos de extração, com uma concentração de fenol na fase externa final de $0,41 \text{ mg.L}^{-1}$, inferior à estabelecida pela legislação vigente para descarte de fenol em cursos d'água ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Os ensaios com o efluente foram realizados nas melhores condições obtidas para o estudo da solução sintética. Alguns parâmetros foram reavaliados: pH de permeação (pH 2,0, 4,0 e o pH natural do efluente (pH 8,0)) em função do tempo. O pH 2,0 levou a uma maior extração de fenol (68%) e o pH do efluente a uma extração de 56%. Nos ensaios para esgotamento da fase externa em fenol, 3 ciclos de extração não foram suficientes para adequar o material para descarte. A técnica MLS mostrou-se com um grande potencial para a aplicação desejada, necessitando aprofundar os estudos para este e outros efluentes industriais.

ABSTRACT

In this work, phenol extraction was studied in order to evaluate liquid surfactant membranes (LSM) technique potential for extraction of this solute from liquid effluents. For this purpose, two phenol solutions were used: a synthetic solution, containing 95 mg.L^{-1} of phenol, and an industrial liquid effluent from petroleum refinery from Gabriel Passos Refinery Plant - REGAP/PETROBRAS, containing 116.14 mg.L^{-1} of phenol. The LSM are prepared by making an emulsion of two immiscible phases, the resulting primary emulsion being dispersed in an external phase, of the same nature of the internal phase of such emulsion, resulting in a multiple emulsion. This three phase system, where the first and the third phases are miscible in each other, presents a membrane phase as an intermediate phase, which is responsible for the selective permeation of the solute from the donating external phase to the accepting internal phase. For the synthetic solution study, the investigated parameters were: external phase pH, extractant concentration, surfactant concentration, NaOH concentration of the internal phase and permeation time. The best results obtained for the phenol synthetic solution were: $\text{pH} = 2.0$, $[\text{CYANEX}^{\text{®}} 921] = 2.0\% \text{ m/v}$, $t_{\text{permeation}} = 10 \text{ min}$, $[\text{ECA 4360}]_{\text{MP}} = 1.0\% \text{ v/v}$, $[\text{NaOH}]_{\text{IP}} = 0.50 \text{ mol.L}^{-1}$, recovering 97% of the phenol initially present in the external phase, leaving the final external phase with a phenol concentration of 2.70 mg.L^{-1} , in a single stage operation. Additionally, for the synthetic solution, the following results were obtained: the study for the evaluation of the extraction capacity of a membrane phase reused in contact with a fresh external phase, conducted in three complete and subsequent LSM extraction cycles, showed that the used membrane performance was similar to the fresh membrane phase; the study, aimed at the depletion of the external phase, showed the need of 3 extraction cycles, with a phenol concentration at the final external phase of 0.41 mg.L^{-1} , lower than the required by the legislation for phenol disposal at watercourses (0.5 mg.L^{-1}). The tests with the effluent were conducted by using the best conditions obtained for the synthetic solution study. Some parameters were reevaluated: permeation pH ($\text{pH} 2.0$, 4.0 and the natural pH of the effluent ($\text{pH} 8.0$) as a function of time. A higher phenol extraction was obtained for the $\text{pH} 2.0$ (68%) and for the effluent pH, an extraction of 56% was obtained. For the experiments for depletion of the external phase, 3 cycles were not enough to reach the required disposal levels. LSM technique showed a great potential for the desired application, further studies being necessary for this and other industrial effluents.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	FENOL	4
2.1	Fontes de Compostos Fenólicos nos Corpos Receptores	5
2.2	Legislação Ambiental.....	6
2.3	Aplicações Industriais do Fenol	8
2.4	Fenol e Saúde	9
2.5	Tecnologias de Redução do Fenol em Águas Residuárias	10
3	PETRÓLEO: HISTÓRIA E UMA VISÃO GERAL	12
3.1	O Refino de Petróleo	12
3.2	Caracterização dos Efluentes Gerados em Refinarias Petrolíferas.....	13
3.3	Segregação de Efluentes Líquidos.....	15
3.4	PETROBRAS – Refinaria Gabriel Passos – Um Estudo de Caso.....	16
3.5	Sistemas de Tratamento.....	19
4	MEMBRANAS	22
4.1	Membranas Líquidas Surfatantes (MLS)	23
4.2	Etapas do Processo de Separação por Membranas Líquidas Surfatantes	25
4.2.1	Emulsificação.....	26
4.2.2	Permeação.....	26
4.2.3	Decantação.....	27
4.2.4	Desemulsificação	28
4.3	Composição das Fases do Sistema de Extração	29
4.4	Mecanismos de Permeação.....	35
4.5	Problemas Associados à Técnica de MLS.....	41
4.6	Vantagens e Desvantagens do Processo de MLS	42
4.7	Extração de Fenol pela Técnica de MLS.....	43
5	METODOLOGIA.....	57
5.1	Definição do Sistema de Extração e das Variáveis Operacionais	59
5.2	Materiais.....	65
5.2.1	Equipamentos.....	65
5.2.2	Soluções e reagentes	66
5.3	Procedimento Experimental	67
5.3.1	Etapas do processo MLS.....	67

5.3.2	Metodologia adotada nos ensaios de permeação, em corrente cruzada, com fases membranas reutilizadas e fase externa fresca.....	71
5.3.3	Metodologia adotada nos ensaios de permeação, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa.....	73
5.3.4	Ensaio Realizado com o Efluente do Refino do Petróleo da REGAP/PETROBRAS 74	
5.4	Metodologia Analítica.....	76
5.4.1	Metodologia da determinação de fenol na fase externa.....	76
5.4.2	Metodologia da determinação de fenol na fase interna.....	77
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
6.1	Influência do pH da Fase Externa em função do Tempo de Permeação	79
6.2	Influência da Concentração de Extratante na Fase Membrana em função do Tempo de Permeação.....	82
6.3	Influência da Concentração de Surfactante na Fase Membrana em Função do Tempo de Permeação.....	87
6.4	Influência da Concentração da Solução de NaOH na Fase Interna em Função do Tempo de Permeação.....	91
6.5	Ensaio de Permeação, em Corrente Cruzada, com Fases Membranas Reutilizadas e Fase Externa Fresca	92
6.6	Ensaio de Permeação, em Corrente Cruzada, Visando ao Esgotamento da Fase Externa (Solução Sintética).....	94
6.7	Estabelecimento das Melhores Condições Operacionais para a Extração de Fenol a partir de uma Solução Sintética contendo 95 mg.L ⁻¹ desse Solute	95
6.8	Ensaio com Efluente – Estudo de Caso do Efluente de Refino do Petróleo da REGAP/PETROBRAS.....	96
6.8.1	Caracterização do efluente de refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.....	96
6.8.2	Influência do pH	98
6.8.3	Ensaio de permeação, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa (efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS).....	100
7.	CONCLUSÕES.....	102
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	103
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
A.	<i>ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)</i>	<i>117</i>
B.	<i>ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....</i>	<i>121</i>
C.	<i>CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DA SOLUÇÃO DE FENOLATO DE SÓDIO</i>	<i>123</i>

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: Vista geral da Refinaria Gabriel Passos.....	16
FIGURA 3.2: Vista geral da refinaria com a divisão das unidades de produção e as áreas de apoio.....	17
FIGURA 3.3: Fluxograma da ETDI da REGAP.....	21
FIGURA 4.1: Membranas líquidas emulsionadas ou surfatantes.....	25
FIGURA 4.2: Etapas do processo de extração pela técnica de MLS.....	26
FIGURA 4.3: Escala BHL para tensoativos.....	31
FIGURA 4.4: Distribuição das moléculas de surfatante nas interfaces.....	32
FIGURA 4.5: Estrutura molecular do surfatante SPAN 80.....	32
FIGURA 4.6: Estruturas moleculares do surfatante ECA 4360.....	33
FIGURA 4.7: Perfil de concentração através de uma membrana líquida surfatante, em uma configuração plana.....	35
FIGURA 4.8: Extração de fenol por transporte simples com reação química, utilizando-se NaOH na fase interna	37
FIGURA 4.9: Reação de fenol com NaOH na interface fase membrana/fase interna, formando fenolato de sódio.....	38
FIGURA 4.10: Mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com TOPO (reação de solvatação)	39
FIGURA 4.11: Reação de reextração do fenol na interface fase membrana/fase interna pelo hidróxido de sódio (NaOH) presente na fase interna, no mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado	40
FIGURA 4.12: Mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com TOPO (reação de associação iônica)	40
FIGURA 4.13: Representação esquemática de uma membrana líquida surfactante para extração de fenol.....	45
FIGURA 5.1: Composição e estruturas químicas dos óxidos que compõem o CYANEX® 923.....	61
FIGURA 5.2: Etapa de permeação em operação.....	68
FIGURA 5.3: Montagem do capacitor cilíndrico (perspectiva em corte)	69
FIGURA 5.4: Representação esquemática da metodologia adotada nos ensaios.....	71
FIGURA 5.5: Ponto de Amostragem do efluente da REGAP/PETROBRAS.....	75

FIGURA 6.1: Influência do pH da fase externa no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.....	80
FIGURA 6.2: Quebra da membrana, para diferentes valores de pH investigados, em função do tempo de permeação.....	81
FIGURA 6.3: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.....	83
FIGURA 6.4: Tempo de desemulsificação para ensaios realizados sem extratante e com esse reagente em duas diferentes concentrações em função do tempo de permeação.....	84
FIGURA 6.5: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação.....	85
FIGURA 6.6: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de reextração de fenol em função do tempo de permeação.....	86
FIGURA 6.7: Influência da concentração de surfatante no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.....	87
FIGURA 6.8: Influência da concentração de surfatante na quebra da membrana em função do tempo de permeação.....	88
FIGURA 6.9: Influência da concentração de surfatante ECA 4360 no tempo de desemulsificação, em função do tempo de permeação.....	90
FIGURA 6.10: Influência da concentração de NaOH na fase interna no percentual de extração de fenol, em função do tempo de permeação.....	92
FIGURA 6.11: Influência da reutilização de membranas recicladas na extração de fenol da fase externa.....	94
FIGURA 6.12: Percentuais de extração e concentração residual de fenol na fase externa em função do estágio.....	95
FIGURA 6.13: Influência do pH no percentual de extração de fenol, em função do tempo de permeação, para o efluente industrial do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.....	99
FIGURA 6.14: Influência do pH na quebra da membrana, em função do tempo de permeação, para o efluente industrial do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.....	100
FIGURA 6.15: Percentuais de extração e concentração residual de fenol na fase externa em função do estágio.....	101
FIGURA A.1: Espectro eletromagnético.....	119
FIGURA A.2 - Componentes essenciais de um espectrofotômetro.....	120
FIGURA B.1 - Esquema instrumental da espectrofotometria de absorção atômica.....	122

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Propriedades químicas e físicas do fenol.....	4
TABELA 2.2: Compostos fenólicos incluídos na lista de poluentes prioritários.....	7
TABELA 3.1: Fonte dos principais poluentes gerados em refinarias.....	14
TABELA 3.2: Origem e destinação de efluentes líquidos dentro da REGAP/PETROBRAS.....	18
TABELA 4.1: Principais problemas associados à técnica MLS.....	42
TABELA 4.2: Comparação das estruturas e das propriedades físicas de SPAN 80 e surfactante sintetizado.....	50
TABELA 4.3: Comparação das condições de extração de fenol pela técnica de membranas adotadas por diferentes pesquisadores.....	53
TABELA 5.1: Condições de operação do sistema de extração.....	60
TABELA 5.2: Constituição do sistema de extração.....	64
TABELA 5.3: Parâmetros envolvidos nos ensaios de permeação e seus níveis.....	65
TABELA 6.1: Melhores condições operacionais estabelecidas para a extração de fenol a partir de uma solução sintética contendo 95 mg.L ⁻¹ desse soluto, utilizando a técnica MLS.....	96
TABELA 6.2: Caracterização inicial do efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.....	97

NOMENCLATURA

%E	percentual de extração
% m/v	percentual massa por volume
% R	percentual de reextração
% Q	percentual de quebra
% v/v	percentual volume por volume
[fenol]	concentração do fenol (soluto) na fase externa
BHL	balanço hidrofílico-lipofílico
BLM	<i>bulk liquid membrane</i>
CNH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CYANEX® 921	óxido de trioctil fosfina
CYANEX® 923	mistura de quatro óxidos de trialquilfosfinas
ECA 4360	n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EP	emulsão primária
ETDI	estação de tratamento de despejos industriais
FE	fase externa
FI	fase interna
FM	fase membrana
m	massa
MLS	membrana líquida surfatante
MMA	Ministério do Meio Ambiente
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A
pH	potencial hidrogeniônico
PS	para síntese

REGAP	Refinaria Gabriel Passos
SPAN 80	monooleato de sorbitano
TOPO	CYANEX® 921
T	temperatura
UV-vis	técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do Ultravioleta/Visível
V	volume

1 INTRODUÇÃO

O fenol, objeto deste trabalho, é um composto químico altamente tóxico encontrado em efluentes de diversas indústrias, como em refinarias (6–500 mg.L⁻¹), operações de coqueificação (28–3.900 mg.L⁻¹), processamento de carvão (9–6.800 mg.L⁻¹) e indústrias petroquímicas (2,8–1.220 mg.L⁻¹). Além dessas, outras indústrias que geram efluentes que contêm fenol são as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas e de papel e celulose (0,1–1.600 mg.L⁻¹) (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003).

Como resultado da crescente população mundial e de um rápido desenvolvimento industrial, maiores quantidades de águas residuais em diferentes ramos de atividades industriais são produzidas em todo o mundo. Vários contaminantes, dentre eles o fenol, podem eventualmente entrar na cadeia alimentar e causar graves problemas de saúde e problemas ambientais.

No caso das refinarias de petróleo, tem-se que, do ponto de vista ambiental, estas são consideradas grandes geradoras de poluição. Elas consomem grande quantidade de água e de energia e produzem grandes quantidades de despejos líquidos, liberam diversos gases nocivos para a atmosfera e produzem resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição final. Em decorrência de tais fatos, a indústria de refino de petróleo é uma grande degradadora do meio ambiente, pois tem potencial para afetá-lo em todos os níveis: ar, água, solo, com consequência para todos os seres vivos que habitam o planeta (MARIANO, 2005). A geração de efluentes líquidos durante o refino e a produção dos derivados de petróleo constitui um importante impacto ambiental causado por esse ramo de atividade, visto que o efluente de refinaria contém compostos orgânicos residuais que consistem de substâncias não biodegradáveis ou de difícil degradação, incluindo compostos fenólicos, sulfetos, amônia e cianetos. Por esse motivo, um dos objetos deste trabalho é um dos efluentes do refino do petróleo, como será comentado mais à frente.

A conscientização e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental têm levado os órgãos governamentais a estabelecer, nos últimos anos, limites rígidos ambientalmente aceitáveis para esses poluentes, que levaram à necessidade de implantar processos de tratamento avançados que são capazes de remover metais pesados e tóxicos, e outros contaminantes como, por exemplo, o fenol, nos efluentes líquidos industriais (HAITAIIO *et al.*, 2004).

Os fenóis são reconhecidos como poluentes prioritários, por apresentarem periculosidade aos organismos, mesmo em baixas concentrações. São substâncias tóxicas que podem ser introduzidas nas águas dos rios pelas emissões de efluentes industriais, como da indústria de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plástica.

Com o intuito de se reduzir a quantidade de fenol nos efluentes a serem lançados nos corpos receptores, as indústrias têm buscado novas tecnologias enfatizando o tratamento do efluente industrial. Dentre os processos de tratamento para remoção de fenol, encontram-se os processos biológicos, que apresentam a desvantagem de não tolerar altas concentrações de fenol, devido à toxicidade que este apresenta sobre os microrganismos. Outros processos de tratamento utilizados são: precipitação, coagulação, floculação, oxirredução, troca iônica, separação por membranas, adsorção, osmose reversa e tratamento por ozônio (BUSCA *et al.*, 2008).

Uma possibilidade de tratamento dos efluentes contendo fenol é a técnica de extração por membranas líquidas surfatantes (MLS), caracterizada por um sistema constituído de três fases, das quais uma é imiscível com as demais e é disposta entre as outras duas, atuando como uma membrana seletiva. A grande diversidade de aplicações dessa técnica de separação está relacionada às suas características de seletividade e capacidade de extração a partir de soluções diluídas. Ela é considerada uma ótima opção para tratamento de efluentes industriais, uma vez que possui um potencial para remoção de substâncias tóxicas em níveis muito baixos (FRANKENFELD & LI, 1987).

Sendo assim, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o potencial da técnica de membranas líquidas surfatantes para a remoção de fenol de efluentes líquidos, visto que poucos são os trabalhos relatados na literatura sobre a extração de fenol a partir de efluentes industriais (CORREIA & CARVALHO, 2003; GUTIÉRREZ *et al.*, 2010; LUAN & PLAISIER, 2004). A maioria dos estudos aborda soluções de fenol em água (CORREIA & CARVALHO, 2000; LIN *et al.*, 2002; NG *et al.*, 2010; PARK & CHUNG, 2003; REIS *et al.*, 2011), mas todos dão um indício de que a técnica MLS é promissora para a extração de fenol. Com base nesses artigos, optou-se por iniciar o estudo com uma solução sintética de fenol contendo aproximadamente 95 mg.L⁻¹ desse soluto, concentração comum em efluentes de diferentes indústrias (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003) e, na sequência, investigar um efluente líquido industrial oriundo do refino do petróleo da PETROBRAS – Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS). Neste estudo, foi, primeiramente, avaliado e definido o sistema de extração a ser utilizado e a proporção de volumes das fases externa/membrana/interna.

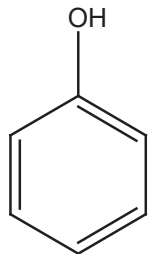
Adicionalmente, foram investigados os parâmetros pH da fase externa, concentrações de extratante e de surfatante na fase membrana, concentração de NaOH na fase interna, tempo de contato entre as fases na etapa de permeação e uso de sistema multiestágios com reutilização da fase membrana reciclada de processo anterior e também uma avaliação do esgotamento da fase externa em fenol com o uso de fase membrana fresca. Determinadas as melhores condições para essas variáveis que levavam a elevados percentuais de extração de fenol da fase externa e baixa quebra da membrana, foi investigado o efluente líquido industrial da REGAP/PETROBRAS, citado anteriormente, para comparação com o estudo realizado com a solução sintética.

Todo este trabalho está contido neste documento, constituído de 8 capítulos. O primeiro é uma breve introdução, com destaque para a relevância do tema e os objetivos do trabalho. Nos capítulos 2, 3 e 4, são abordados, respectivamente, o fenol, o petróleo (com ênfase no refino) e a técnica de membranas líquidas surfatantes, em que são destacados os principais trabalhos da literatura envolvendo esse tema. A metodologia experimental é apresentada no capítulo 5, e os resultados e sua discussão no capítulo 6. Os capítulos 7 e 8 tratam, respectivamente, das conclusões do trabalho realizado e das sugestões para trabalhos futuros. Na sequência dos capítulos, são apresentadas as referências bibliográficas consultadas ao longo deste estudo e 3 apêndices. Estes descrevem as técnicas analíticas de espectrofotometria de absorção molecular na região ultravioleta/visível (UV-Vis) e de espectrofotometria de absorção atômica, utilizadas para as determinações das amostras obtidas nos experimentos.

2 FENOL

O fenol é um cristal, em forma de agulhas, incolor ou branco e corrosivo. À temperatura e pressão ambientes, é um sólido cristalino higroscópico. Em 1834, o fenol foi isolado, pela primeira vez, do alcatrão de carvão pelo químico alemão Runge. É chamado de ácido fênico ou ácido carbólico. É um composto aromático. Os fenóis diferem dos álcoois por terem o grupo hidroxila (OH⁻) ligado diretamente a um anel aromático (BUSCA *et al.*, 2008). Na TABELA 2.1, são mostradas as propriedades químicas e físicas dessa substância.

TABELA 2.1: Propriedades químicas e físicas do fenol

Fórmula molecular	C ₆ H ₅ OH
Estrutura	
Massa molar (g.mol⁻¹)	94,11
Ponto de fusão (°C)	40,9
Ponto de ebulição (°C)	181,75
Solubilidade em água a 25°C (g.L⁻¹)	9,3
Área superficial (m². molécula⁻¹)	3,05 x 10 ⁻¹⁹
pK_a	9,89
Raio molecular (nm)	0,31

FONTE: BUSCA *et al.*, 2008; JUANG *et al.*, 2000; HSIEH & TENG, 2000.

O fenol é solúvel em álcool etílico, éter, glicerina, clorofórmio, em diversos solventes polares, assim como nos hidrocarbonetos como o benzeno. Na forma líquida, o mesmo ataca borracha, revestimentos e alguns tipos de plástico. Sob aquecimento, ataca metais como alumínio, magnésio, chumbo e zinco (BUSCA *et al.*, 2008). Possui odor característico típico acre-doce, medicinal, ou tipo alcatrão (AMORE & HAUTALA, 1983).

Os fenóis são compostos relativamente ácidos, porém, menos ácidos que os ácidos carboxílicos e podem ser convertidos em seus respectivos sais. Em contato com soluções aquosas de hidróxidos, esses sais são conhecidos como fenóxidos ou fenolatos (BUSCA *et al.*, 2008). São encontrados em alguns alimentos, resíduos de animais e seres humanos e da decomposição de matéria orgânica, e são produzidos de forma endógena no intestino a partir do metabolismo de aminoácidos aromáticos (EPA, 2011).

2.1 Fontes de Compostos Fenólicos nos Corpos Receptores

O fenol é um composto químico altamente tóxico encontrado em efluentes de diversas indústrias, como em refinarias (6–500 mg.L⁻¹), operações de coqueificação (28–3.900 mg.L⁻¹), processamento de carvão (9–6.800 mg.L⁻¹) e indústrias petroquímicas (2,8–1.220 mg.L⁻¹). Além destas, outras indústrias que geram efluentes que contêm fenol são as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas e de papel e celulose (0,1–1.600 mg.L⁻¹) (GONZÁLEZ-MUÑOZ *et al.*, 2003).

Geram-se efluentes fenólicos nas plantas de gaseificação de carvão mineral ou vegetal, no processo de branqueamento da celulose (geração de clorofenóis), no processamento de resinas fenólicas nas indústrias de fundição e nas indústrias de fabricação de insumos agrícolas (ROSA, 1995). As indústrias de processamento da borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de componentes elétricos e siderúrgicos, entre outras, contribuem com a presença de fenóis nas águas naturais. Fontes primárias de compostos fenólicos estão nas águas residuárias de refinamento de plantas de benzeno, refinarias de óleo e plantas de coque (VIRARAGHAVAN & FLOR, 1998).

Os compostos mais representativos em águas tratadas são 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol. Os nitrofenóis são formados fotoquimicamente na atmosfera a partir de compostos exauridos por veículos e em diversos processos industriais (SIMÕES *et al.*, 2007).

O problema mais grave do fenol é o apresentado na reutilização das águas contaminadas para fins potáveis. O fenol, mesmo em quantidades mínimas, ao combinar-se com o cloro utilizado para desinfecção das águas, é capaz de transmitir um sabor desagradável à água. Águas com concentração de 0,008 mg.L⁻¹ de fenol, em combinação com o cloro, ficam com um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol (BRAILE & CALVALCANTI, 1979).

2.2 Legislação Ambiental

As leis ambientais têm contribuído e avançado muito para um item comum que é a minimização da quantidade de poluentes produzidos por um processo industrial. Muitos projetos de pesquisa têm sido desenvolvidos com a intenção de remover compostos poluentes de processos industriais, para, então, poder descartá-los em corpos receptores dentro dos limites estabelecidos pela legislação. Uma das principais preocupações de cunho ambiental é o monitoramento da qualidade das águas, em vista do papel fundamental desempenhado pela água na manutenção de todos outros segmentos da natureza. Para que esse monitoramento (não apenas da água, mas como de outras matrizes, como solos, atmosfera, *etc.*) passasse a ser realizado de forma eficaz, diversas agências de controle ambiental foram criadas. Dentre elas, destacam-se a *Environmental Protection Agency* (EPA) que, atualmente, é um dos principais órgãos de controle ambiental do mundo e, em âmbito nacional, o Ministério do Meio Ambiente (MMA), representado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Esses órgãos possuem uma lista, denominada poluentes prioritários, com as substâncias mais nocivas à saúde humana e ao meio ambiente, que inclui: metais (por exemplo, Sb, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, Ni, Hg, *etc.*); agrotóxicos (por exemplo, DDT - diclorodifeniltricloroetano); e outras espécies, como CN⁻ (cianeto), benzeno, clorofórmio, *etc.* Além disso, essa lista inclui uma classe muito importante de poluentes, que tem sido alvo de pesquisas acadêmicas, que são os compostos fenólicos.

Os compostos fenólicos são considerados poluentes prioritários, por apresentarem periculosidade aos organismos, mesmo em baixas concentrações. Muitos desses compostos são classificados como poluentes perigosos devido ao seu potencial dano à saúde humana. Devido à sua alta toxicidade, bioacumulação nas diferentes cadeias alimentares, mesmo em baixas concentrações, baixa biodegradabilidade e persistência no ambiente, efluentes industriais contendo compostos fenólicos precisam ser especialmente tratados antes de serem dispostos no meio.

Os fenóis têm sido incluídos na lista de poluentes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2011) dos Estados Unidos e são classificados como poluentes prioritários em águas naturais, ocupando o 11º lugar entre 126 poluentes (CALACE *et al.*, 2002). Na TABELA 2.2, encontram-se os 20 compostos fenólicos incluídos na lista de poluentes prioritários, divididos em 4 grupos principais, além do próprio fenol: clorofenóis,

metilfenóis (cresóis), nitrofenóis, e outros fenóis que apresentam mais de um tipo de substituinte no anel aromático.

TABELA 2.2: Compostos fenólicos incluídos na lista de poluentes prioritários.

Grupo	Compostos Fenólicos
Fenol	fenol
Clorofenóis	2-clorofenol; 2,4-diclorofenol; 2,6-diclorofenol; 2,4,5-triclorofenol; 2,4,6-triclorofenol; 2,3,4,5-tetraclorofenol; 2,3,4,6-tetraclorofenol; 2,3,5,6-tetraclorofenol; pentaclorofenol
Cresóis	2-metilfenol; 3-metilfenol; 4-metilfenol; 2,4-dimetilfenol
Nitrofenóis	2-nitrofenol; 4-nitrofenol; 2,4-dinitrofenol
Outros	4-cloro-3-metilfenol; 2-metil-4,6-dinitrofenol; 2-ciclo-hexil-4,6-dinitrofenol; 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (Dinoseb)

FONTE: Adaptada de EPA (2011).

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos e constituem-se em padrão de potabilidade. Na Portaria nº 518, de 25 de março de 2004 do Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2004), são estipulados, para águas de abastecimento, limites de concentração máximos, apenas para compostos derivados do fenol,

tais como pentaclorofenol, com limite máximo permitido de 0,009 mg.L⁻¹, e o composto 2,4,6-triclorofenol com limite máximo permitido de 0,2 mg.L⁻¹.

Em nível federal, prevalece a Resolução CONAMA nº430, artigo 16 nº 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), em que o limite máximo permitido de concentração de fenóis para as classes de rio 1 e 2 (águas destinadas à conservação da vida aquática e ao abastecimento público) é 0,003 mg.L⁻¹. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que apresentem concentrações de até 0,5 mg.L⁻¹ de fenol (CONAMA 2005; CONAMA 2011).

A legislação em vigor no estado de Minas Gerais impõe os limites de acordo com a Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008 (COPAM, 2008). O limite máximo permitido de concentração de fenóis para as classes de rio 1 e 2 é de 0,003 mg.L⁻¹ e o padrão de lançamentos de efluentes de qualquer fonte poluidora é de 0,5 mg.L⁻¹ de fenol.

Para atender a esses limites, deve-se proceder ao tratamento do efluente industrial na própria unidade geradora do efluente, para garantir a remoção completa desses compostos tóxicos ou, pelo menos, reduzir a sua concentração abaixo dos limites estabelecidos na legislação em vigor.

2.3 Aplicações Industriais do Fenol

Os fenóis e seus componentes têm várias aplicações práticas, tais como (BUSCA *et al.*, 2008):

- fabricação de desinfetantes (fenóis e cresóis);
- preparação de resinas e polímeros;
- preparação do ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol), usado na preparação de explosivos e também como antisséptico no tratamento de queimaduras;
- solvente de extração em refinarias e produção de óleos lubrificantes;
- produção de resinas fenólicas como resinas de fenol-formaldeído (baquelite), que são de baixo custo, utilizadas como adesivo de madeira, na construção civil e na indústria automobilística (como aglutinantes para fibra de vidro, lã mineral e outros produtos isolantes; em espumas de carbono, como compostos de moldagem; resinas de fundição, em revestimentos resistentes a calor e ácidos; além de ser utilizado em tintas e vernizes), e em eletrodomésticos (maior utilização);

- produção de fibras sintéticas como o nylon e como precursores de resina epóxi como o bisfenol-A;
- medicamentos, um exemplo é o ácido o-hidroxibenzóico, conhecido com o nome de ácido salicílico, a partir do qual se obtém o ácido acetilsalicílico, analgésico denominado aspirina;
- aplicações dérmicas com finalidades estéticas, tal como a técnica de *peeling*.

Na técnica de *peeling*, o fenol é utilizado, pois provoca a coagulação das proteínas, induzindo uma queimação química, que, ao longo do tempo, leva à renovação celular intensa, normalizando a pigmentação da pele, atenuando marcas e minimizando as rugas, quando utilizado corretamente. No entanto, estudos dermatológicos afirmam ser o fenol uma substância tóxica para todas as células, nas quais penetra por permear a pele (LUTTREL, 2003).

O fenol é um componente de fungicidas e desinfetantes por ser tóxico para bactérias e fungos. Devido aos seus efeitos anestésicos, é utilizado em remédios, loção para herpes labial, pastilhas e *sprays* para garganta (vendidas como Cepastat[®] e Chloraseptic[®]) e loções antissépticas (EPA, 2011).

Certos fenóis e seus éteres são obtidos por meio dos óleos essenciais de várias plantas por conterem a essência aromática ou gustativa da planta. Exemplos são substâncias como: o *eugenol* que constitui a essência de cravo, o *isoeugenol* que constitui a essência de noz moscada, a *vanilina* que constitui a essência de baunilha e o *timol* que constitui a essência de menta (MORRISON & BOYD, 1996).

2.4 Fenol e Saúde

O fenol, quando ingerido pelo ser humano, causa efeito de cauterização no local. Os resultados de intoxicação por fenol são náuseas, vômito, dores na cavidade bucal, na garganta e estômago, entre outros. Pode causar irritação gastrointestinal, erosão de tecidos e degeneração de proteínas. Inicialmente, o indivíduo apresenta estado de excitação, logo em seguida, depressão e queda da pressão arterial, seguida de desenvolvimento de coma, convulsão e endemia dos pulmões (CESCONETTO NETO, 2002).

A ação do fenol pode ser local e geral, sendo que a local é cáustica. Sobre a pele e mucosas, essa ação é manifestada. Sobre a pele, seus efeitos se manifestam por edema, escaras

esbranquiçadas, queimação e, após anestesia da região, pode ocorrer necrose cutânea, podendo originar ainda eczema ou dermatite de contato. Sobre as mucosas, produz escaras brancas ou acinzentadas e de aspecto seco. Seus vapores produzem irritação ocular, bronquite, *etc.* (BRITO, 1988).

O fenol tem um cheiro desagradável que irrita o trato respiratório, mesmo em concentrações diluídas. Se ocorrer inalação, pode causar anorexia, perda de peso, dor de cabeça e outros sintomas (HSG 88, 1994).

2.5 Tecnologias de Redução do Fenol em Águas Residuárias

Segundo Ng *et al.* (2010), existem vários métodos de tratamento para remoção de fenol. Os métodos mais conhecidos são: adsorção por carvão ativado, oxidação química, membranas líquidas, extração líquido-líquido e tratamento biológico. Em comparação com a técnica de MLS, o tratamento biológico não é normalmente adequado para efluentes com alta concentração de fenol como os de refinaria de petróleo e operações petroquímicas e farmacêuticas.

A *adsorção por carvão ativado* pode ser eficaz para remoção de compostos orgânicos tais como fenol, mas esse método tem uma desvantagem, pois o carvão ativado é caro e de difícil regeneração, devido à quimissorção do fenol e à degradação do carvão (BUSCA *et al.*, 2008).

A *oxidação química* é o processo pelo qual elétrons são removidos de uma substância, aumentando o seu estado de oxidação. As reações envolvendo agentes oxidantes, tais como H₂O₂ ou O₃, são, geralmente, termodinamicamente espontâneas, mas cineticamente lentas. No entanto, quando se utilizam radicais livres altamente oxidantes como o radical hidroxila (\bullet OH), ao invés dos oxidantes químicos, as taxas de reação se tornam de 1 milhão a 1 bilhão de vezes mais rápidas. A geração desses radicais é fundamental para a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados – POA (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997; DEZOTTI, 1998). Quanto mais eficientemente esses radicais forem gerados, maior será o poder oxidativo. Os radicais livres hidroxila (\bullet OH) formados reagem com o composto orgânico, levando à sua oxidação completa, produzindo CO₂ e H₂O, ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, nesse caso, os compostos orgânicos

residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico. Os POA são indicados para o tratamento de compostos orgânicos de difícil biodegradação (NOYES, 1991).

A *oxidação biológica* pode ser utilizada para remoção de fenol presente em soluções diluídas, em concentrações menores que 200 ppm, com um custo de cerca de U\$ 1,60 a U\$ 2,60 por 10.000 litros de águas residuárias tratadas. No entanto, cabe ressaltar que, se a concentração de fenol aumentar de forma inesperada, poderá haver um desequilíbrio no tratamento biológico, o qual não suportará essa sobrecarga de fenol (não conseguirá efetuar o tratamento). Por esse motivo, em casos da concentração de fenol se tornar mais elevada, pode ser preferível uma das alternativas de tratamento como a extração líquido-líquido ou as membranas líquidas (MAUGH II, 1976).

A técnica de *extração líquido-líquido* é baseada na propriedade de imiscibilidade entre duas fases em contato. Envolve a distribuição de um soluto entre essas duas fases líquidas imiscíveis (ou parcialmente miscíveis). A distribuição do soluto depende de sua preferência por um ou outro líquido, que está diretamente relacionada à sua solubilidade em cada um deles. Altas concentrações de fenol geralmente são removidas por extração por solvente com um custo de cerca de U\$ 5,20 por 10.000 litros de águas residuárias tratadas.

Segundo Li e Robert P. Cahn da Exxon (MAUGH II, 1976), o fenol em várias faixas de concentração pode ser removido pela técnica de membranas líquidas, tendo sua concentração reduzida, em efluentes de refinaria, para abaixo de 10 ppm ao custo de cerca de U\$ 1,60 por 10.000 litros de águas residuárias tratadas, que inclui as despesas com incineração da emulsão utilizada. A técnica de MLS tem demonstrado potencial para remoção de fenol de águas residuárias, conforme será apresentado no capítulo 4 deste trabalho. Por esse motivo, neste trabalho, esta será a técnica utilizada para a extração de fenol.

3 PETRÓLEO: HISTÓRIA E UMA VISÃO GERAL

Quanto à sua composição química, o petróleo pode ser definido como uma mistura complexa de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos (podendo chegar a mais de 90% de sua composição) e de não hidrocarbonetos compostos por derivados orgânicos sulfurados (presentes como mercaptans, sulfetos, tiofenos, *etc.*), nitrogenados (presentes como piridina, pirrol, quinolina, porfirinas, *etc.*), oxigenados (presentes como ácidos carboxílicos e naftênicos, fenol, cresol) e organometálicos. Em geral, o petróleo é inflamável à temperatura ambiente e suas propriedades físicas apresentam grandes variações como, por exemplo, densidades relativas entre 0,8 a 1,0. Podem-se ter muitos petróleos fluidos e claros, com grandes quantidades de destilados leves, até petróleos muito viscosos e escuros, com grandes quantidades de destilados pesados (THOMAS, 2001; FARAH, 2002).

Normalmente, o petróleo apresenta-se como um líquido escuro, oleoso, em que micelas e ou outros agregados moleculares de diferentes tamanhos e composição são encontrados (FARAH, 2002).

As características do petróleo bruto se alteram de acordo com o campo produtor, podendo, de acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto, podendo essa variação ocorrer até em um mesmo campo (THOMAS, 2001).

3.1 O Refino de Petróleo

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos, pelos quais passa o petróleo bruto, para a obtenção de derivados, estes sim, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as várias frações de destilação. Essas frações são, então, processadas através de outra série de etapas de separação e conversão que fornecem os derivados finais do petróleo. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obter produtos vendáveis (NEIVA, 1986).

O principal objetivo dos processos do refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com a máxima

qualidade e a mínima geração de produtos de baixo valor de mercado. As etapas do processamento de refino do óleo cru são basicamente três: separação, conversão e tratamento.

O processo de separação consiste no desmembramento do petróleo em suas frações básicas, ou no processamento de uma fração que tenha sido anteriormente gerada, para que dela se remova um grupo específico de compostos. Modificações de temperatura e/ou pressão ou o uso de diferentes solventes efetuam a separação desejada (MARIANO, 2005).

O processo de conversão visa à transformação de determinadas frações de petróleo em outras de maior interesse econômico. É de natureza química e utilizam-se reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular, podendo ser usados catalisadores para acelerar e direcionar o processo para certos produtos (FRANUS *et al.*, 2006).

Os processos de tratamento são utilizados para eliminar ou modificar as propriedades indesejáveis, associadas à presença de diversas contaminações que o óleo bruto apresenta, especialmente aquelas oriundas de compostos que contêm enxofre, nitrogênio ou oxigênio em suas moléculas.

3.2 Caracterização dos Efluentes Gerados em Refinarias Petrolíferas

Um efluente de origem industrial de uma refinaria de petróleo é composto por uma mistura complexa de águas contaminadas com óleo, hidrocarbonetos aromáticos, amônia, fenóis, sulfetos, cianetos, metais pesados, além de sais e outros sólidos dissolvidos.

A refinaria de petróleo utiliza enormes volumes de água, especialmente para o sistema de refrigeração e dessalinização, vaporização e manutenção de equipamento. Além disso, as águas pluviais e os efluentes sanitários são contabilizados no sistema de águas residuais. De modo geral, são produzidas em torno de 3,5 a 5,0 m³ de águas residuais por tonelada de petróleo bruto processado, quando há a recirculação de águas de resfriamento (DOLD, 1989).

A composição das águas residuais produzidas em uma refinaria está relacionada com a complexidade do processo. As águas residuais podem apresentar valores de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e DQO (Demanda Química de Oxigênio) na faixa de 150–350 mg.L⁻¹ e 300–800 mg.L⁻¹, respectivamente, fenóis na faixa de 20–200 mg.L⁻¹, óleos e graxas na faixa de 3.000 mg.L⁻¹, sólidos em suspensão em faixas superiores a 100 mg.L⁻¹, benzeno na faixa de

1–100 mg.L⁻¹, metais pesados na faixa de 0,1–100 mg.L⁻¹, e outros compostos orgânicos na faixa de 0,2–10 mg.L⁻¹ (DOLD, 1989).

Na TABELA 3.1, são discriminados, de forma breve, segundo a European Commission (2012), os principais processos petroquímicos e os poluentes líquidos dentro de uma refinaria.

TABELA 3.1: Fonte dos principais poluentes gerados em refinarias.

Poluente	Fonte
Óleo	Unidades de destilação, hidrotreatamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes, lavagem cáustica, águas de lastro e águas de chuva.
H ₂ S (RSH)	Unidades de destilação, hidrotreatamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes e lavagem cáustica.
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Unidades de destilação, hidrotreatamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes e utilidades sanitárias.
Fenóis	Unidades de destilação, viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica e águas de lastro.
DBO, DQO, TOC	Unidades de destilação, hidrotreatamento, viscorredução, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, óleos lubrificantes, lavagem cáustica, águas de lastro, água de chuvas e utilidades sanitárias.
CN ⁻ (CNS ⁻)	Viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica e águas de lastro.
SST	Unidades de destilação, viscorredução, craqueamento catalítico, lavagem cáustica, águas de lastro e utilidades sanitárias.
Compostos de Amina	Remoção de CO ₂ .

FONTE: EUROPEAN COMMISSION, 2012.

O principal problema nos efluentes das refinarias de petróleo é a grande variabilidade que esses efluentes apresentam como a vazão, concentração de contaminantes, toxicidade, pH e salinidade.

Os efluentes gerados nas indústrias petrolíferas incluem óleos livres e emulsionados provenientes de rupturas, derrames, descargas de reservatório e de outras origens como resíduos cáusticos, águas alcalinas e ácidas, condensados dos destiladores, lamas depositadas no fundo dos reservatórios, coque da tubagem, torres e outros equipamentos; gases ácidos; resíduos de

catalisadores e lamas da filtração; produtos químicos específicos resultantes do processamento de subprodutos e águas de arrefecimento.

As refinarias devem implantar uma combinação de métodos de tratamento para atender à vazão gerada e conseguir tratar a carga bruta gerada, com eficiência e reprodutibilidade. Um sistema típico deve incluir pelo menos quatro etapas de tratamento, sendo estas: separação água e óleo, flotação por ar dissolvido, tratamento biológico e clarificação. Uma etapa de polimento final usando filtração, carvão ativado ou até mesmo algum tratamento químico pode ser requerido (WORD BANK GROUP, 1998).

3.3 Segregação de Efluentes Líquidos

Nas refinarias, os efluentes líquidos gerados devem ser segregados em sistemas distintos, já que sua mistura tende a dificultar os tratamentos. Essa segregação visa à minimização de investimentos, devido à facilidade que pode propiciar ao tratamento final (BORGES, 2003).

Normalmente, existem cinco sistemas de coleta, conforme descrito a seguir:

- **Sistema de Efluentes de Processo** – recebe os efluentes líquidos que tiveram contato com produtos (por exemplo: lavagem de trocadores de calor, drenagem de bombas, drenos de torres);
- **Sistema de Efluentes Contaminados** – recebe os efluentes líquidos que podem ou não estar contaminados por produtos (por exemplo: água de chuva nos parques de armazenamento, tubovias, drenagem de tanques);
- **Sistema de Esgoto Sanitário** – recebe águas de banheiro, cozinhas, *etc.*;
- **Sistema de Soda Gasta** – recebe efluentes líquidos oriundos do tratamento cáustico de produtos, bem como águas de lavagem do mesmo processo;
- **Sistema de Águas Ácidas** – coleta condensados de topo de torres de fracionamento.

De forma geral, pode-se dizer que todos os efluentes líquidos originados dentro dos limites de uma indústria devem sofrer tratamento. Entretanto, o tratamento depende não só da vazão, mas também de sua qualidade. Após separar os efluentes, em conjuntos semelhantes, deve-se estudá-los de forma a identificar os produtos neles contidos e estabelecer os tipos de tratamento a serem empregados.

3.4 PETROBRAS – Refinaria Gabriel Passos – Um Estudo de Caso

A Petróleo Brasileiro S.A – PETROBRAS é uma sociedade anônima de capital aberto que opera nos vários segmentos relacionados à atividade da indústria de óleo, gás e energia, nos mercados nacional e internacional. A empresa produz derivados de petróleo, combustíveis, lubrificantes, insumos para a indústria petroquímica e de fertilizantes, gás natural e outras formas de energia.

A Refinaria Gabriel Passos (REGAP/PETROBRAS), localizada à Rodovia Fernão Dias, km 427, no município de Betim - MG, foi inaugurada em 30 de março de 1968, ocupando uma área de 12,5 km², com capacidade de processamento de 24.000 m³/dia de petróleo, o equivalente a 151 barris/dia, oriundos da bacia de Campos – RJ. Alguns dos principais produtos produzidos na refinaria são: gasolina, óleo diesel, querosene de aviação, GLP, aguarrás, asfaltos, coque e enxofre (PETROBRAS, 2012).

Na FIGURA 3.1, é mostrada uma vista geral de toda a área da refinaria e, na FIGURA 3.2, uma imagem com a divisão das unidades de produção.



FIGURA 3.1: Vista geral da Refinaria Gabriel Passos.
FONTE: BRANDT, 2010.

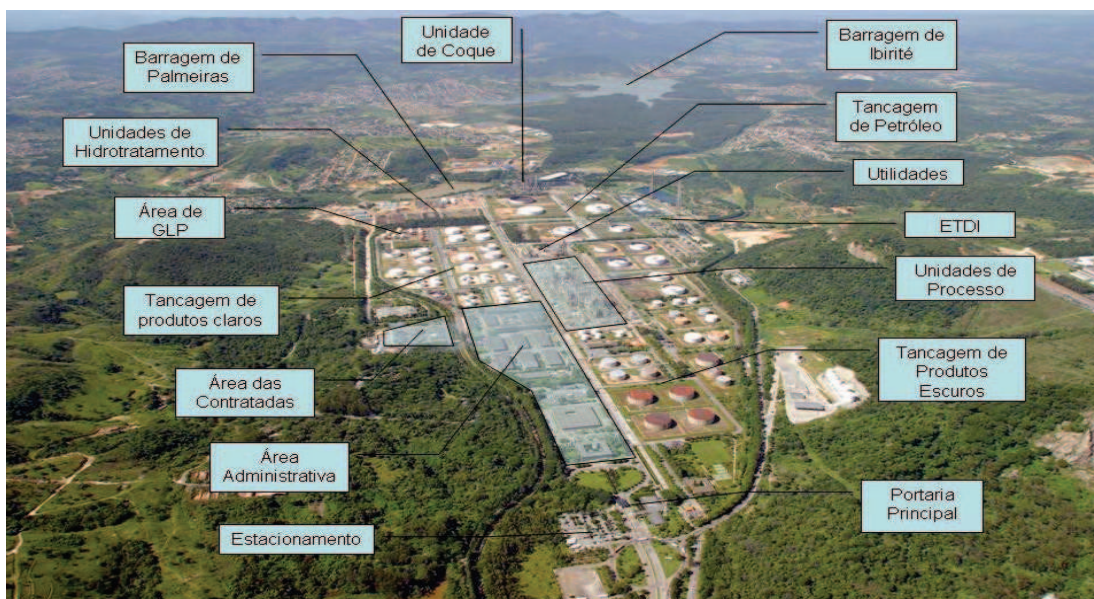


FIGURA 3.2: Vista geral da refinaria com a divisão das unidades de produção e as áreas de apoio.
 FONTE: BRANDT, 2010.

De forma resumida, o processo de obtenção do petróleo pode ser explicado pelas suas etapas principais: Destilação Atmosférica, Destilação a Vácuo, Craqueamento Catalítico, Coqueamento Retardado, Hidrodessulfurização (HDS), Hidrotratamento (HDT) e Armazenamento/Expedição. Além das unidades de apoio de tratamento ambiental: Unidades de Tratamento de Águas Ácidas (UTAAs), Unidade Recuperadora de Enxofre (URE), Conversor de Amônia, Estação de Tratamento de Efluente e áreas de apoio. Os produtos são todos armazenados na área de tancagem (BRANDT, 2010).

A quantificação de efluentes industriais e sanitários gerados na refinaria é realizada em vários pontos de origem, que serão detalhados, de forma resumida, na TABELA 3.2, lembrando que todos os efluentes gerados no empreendimento são tratados na própria unidade geradora e são destinados para a Estação de Tratamento de Resíduos Industriais – ETDI, independentemente de estes serem industriais ou sanitários (BRANDT, 2010).

TABELA 3.2: Origem e destinação de efluentes líquidos dentro da REGAP/PETROBRAS.

Despejo	Origem	Sistema de Controle	Lançamento Final
Efluentes Industriais	Processo Industrial – Efluente das Dessalgadoras	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	*Córrego Pintado
	Processo Industrial – Águas Ácidas	- Tratamento em Unidade de Águas Ácidas para remoção de H ₂ S e NH ₃ . - Reuso nas dessalgadoras, lavagem de gases, recirculação dentro da unidade de processo, etc. - Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Processo Industrial – Purga das Caldeiras	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Processo Industrial – Purga das Torres de Resfriamento	Rede Pluvial	
	Oficinas	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Laboratório	Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	
	Drenagens de Tanques	Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	
	Tubovias	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Base Distribuidora de Combustíveis	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
	Lavagem de Pisos e Equipamentos	Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	
Efluentes Sanitários	Efluentes Pluviais Contaminados com Óleo	Bacia de Águas Contaminadas – Tanque Pulmão Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	*Córrego Pintado.
	Instalações Sanitárias	Tratamento anaeróbio tipo In-Hoff (digestor) e, posteriormente, Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI	
	Refeitório	Tratamento anaeróbio tipo In-Hoff (digestor) e, posteriormente, Estação de Tratamento de Despejos Industriais - ETDI	

FONTE: BRANDT, 2010.

*Córrego Pintado: Córrego que faz divisa com o empreendimento e onde são lançados os efluentes tratados da Refinaria.

No próprio sistema de drenagem da Refinaria, é possível coletar e identificar as águas contaminadas e as águas não contaminadas. Todas as águas que percorrem as redes oleosas, a área de coque e os tanques de armazenamento são consideradas águas contaminadas, justamente pela incidência de águas pluviais nas áreas operacionais e, por isto, são coletadas e tratadas na ETDI. Já aquelas que são externas à produção e aos tanques são consideradas águas não contaminadas e, por este motivo, são destinadas diretamente no Córrego Pintado que faz divisa com a área da Refinaria (BRANDT, 2010).

3.5 Sistemas de Tratamento

Todas as correntes poluídas, depois de coletadas em sistemas característicos e separadas, são enviadas à Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETDI), onde são reunidas em caixas coletoras e bacias de acúmulo, de onde escoam por gravidade para os Separadores de Água e Óleo, que é a primeira etapa da ETDI, e de onde foi coletada a amostra para a extração de fenol que constitui parte do presente estudo, utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes para esse fim.

O tratamento do efluente industrial é dividido em tratamento primário, secundário e terciário. A equalização dos efluentes tem como objetivo minimizar ou controlar as variações de vazão e as concentrações dos poluentes, de modo que se atinjam as condições ótimas para os processos de tratamento subsequentes e haja melhoras na eficiência dos tratamentos primários, secundários e terciários. A equalização é geralmente obtida por meio do armazenamento das águas residuais em um tanque de grandes dimensões, a partir do qual o efluente é bombeado para a linha de tratamento.

O sistema de *tratamento primário* tem como finalidade remover, por meios físicos, todas as substâncias que possam dificultar os tratamentos secundários e terciários. As substâncias que são removidas são os óleos e graxas, por meio de um separador de água e óleo. Fazem parte do tratamento primário a caixa de passagem – separador PPI, um tanque de equalização e uma unidade de flotação por ar dissolvido. Após a separação do óleo, a água escoar para a caixa de passagem e, então, pode ter dois caminhos distintos: a flotação ou o tanque pulmão.

Os separadores de água e óleo utilizados, na REGAP/PETROBRAS, são dois separadores que operam em paralelo, cujo princípio de funcionamento reside na separação natural do óleo por

diferença de densidades, ao se utilizar uma caixa com fluxo laminar. O óleo, por ser mais leve do que a água, vai para a superfície, enquanto os sólidos vão para o fundo por serem mais densos. Após essa etapa, o efluente segue para as etapas posteriores, para se concluir o tratamento. Escolheu-se coletar o efluente após a passagem por essa etapa, justamente por já se ter um teor de óleos e sedimentos reduzido, os quais poderiam prejudicar a utilização da técnica de membranas líquidas surfatantes para a extração de fenol do efluente.

A flotação tem como princípio de funcionamento a formação de bolhas de ar em torno das partículas de óleo, o que as torna muito mais leves. O ar, por ser muito mais leve do que o óleo, favorece a flotação da gota de óleo, possibilitando a sua separação. Os equipamentos de flotação são do tipo ar dissolvido. Antes de a corrente a ser tratada entrar no equipamento, é feita a adição de coagulantes químicos, como produtos à base de sulfato de alumínio, policloreto de alumínio, ou sulfato ferroso. A coagulação ou floculação possibilita o aumento das gotas de óleo por aglutinação. O óleo e os sólidos flotados são encaminhados para uma centrífuga para redução de volume.

A fase do *tratamento secundário e/ou terciário* é aquela em que os poluentes dissolvidos e/ou específicos devem ser eliminados ou reduzidos.

O tratamento biológico baseia-se em dois princípios biológicos fundamentais: respiração e fotossíntese. O primeiro constitui o processo pelo qual os organismos liberam, dos alimentos ingeridos ou acumulados, as energias necessárias às suas atividades vitais. A fotossíntese é o processo pelo qual determinados organismos conseguem sintetizar matéria orgânica, portanto acumular energia potencial, utilizando a luz solar (ou artificial) como fonte de energia (BORGES, 2003).

O tratamento secundário constitui-se de duas lagoas de aeração, sendo uma de mistura completa e a outra facultativa aerada. O efluente da primeira lagoa é encaminhado para a unidade de biodiscos, em seguida para a segunda lagoa e, então, desta para uma Lagoa de Polimento.

A unidade de biodiscos é composta, basicamente, de cilindros rotativos imersos 40% nas piscinas, por onde passa o efluente a ser tratado. É um sistema de biomassa fixa. A biomassa se desenvolve se fixando nos discos do cilindro formando-se um biofilme. O acionamento é feito por ar, que também é utilizado pelas bactérias para degradação da matéria orgânica e/ou da amônia (BORGES, 2003).

O *tratamento terciário* visa à remoção de nutrientes, patogênicos, compostos não biodegradáveis, metais pesados, sólidos inorgânicos dissolvidos e sólidos em suspensão remanescentes. O sistema de tratamento terciário consiste em uma lagoa de polimento, a qual recebe o efluente da saída da unidade de biodiscos e tem a função de remover poluentes específicos presentes em pequenas concentrações antes de lançá-los no curso d'água do Córrego Pintado, o qual mais a frente, irá se juntar ao Córrego Ibirité, com desaguamento final na Lagoa de Ibirité.

Na FIGURA 3.3, é possível acompanhar o fluxo da ETDI, de forma clara e simplificada, de acordo com o sistema de tratamento descrito acima.

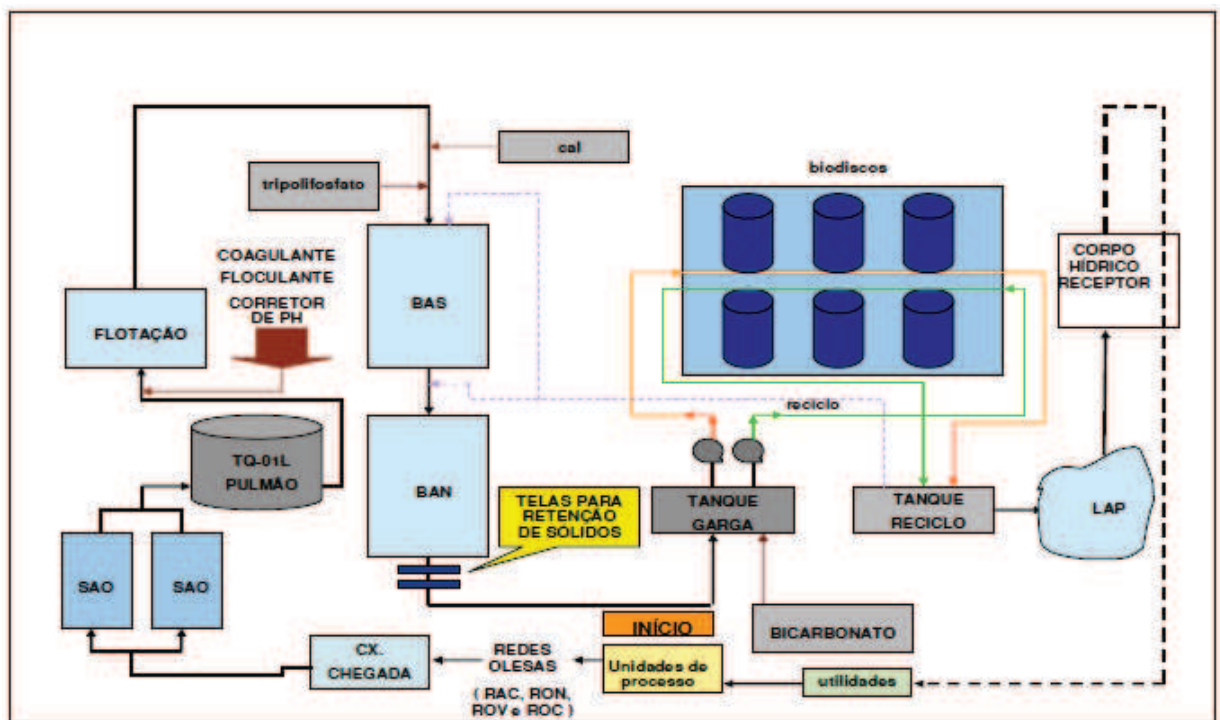


FIGURA 3.3: Fluxograma da ETDI da REGAP.
 FONTE: MINAS GERAIS, 2013.

4 MEMBRANAS

Lakshminarayanaiah (1969) define, genericamente, a membrana como “uma barreira seletiva à transferência de massa entre duas fases, restringindo ou regulando a passagem de uma ou mais espécies através dela”. Sendo assim, os processos com membranas representam uma classe entre os processos de separação em que os componentes de uma mistura são separados devido às diferentes taxas de permeação através da fase membrana. A permeabilidade seletiva das membranas é a propriedade que as tornam utilizáveis em processos de separação. A permeabilidade é o produto da difusividade (facilidade com que o soluto tem para *se difundir* em um meio) pelo coeficiente de partição (facilidade com que o soluto tem em *se solubilizar* em um meio). Como diferentes solutos têm coeficientes de difusão e de partição diferentes, eles podem ser separados seletivamente pela membrana (SALUM, 1998).

Segundo Chakraborty *et al.* (2010), processos de separação com membranas para espécies químicas estão ganhando prestígio e estão surgindo com uma alternativa promissora viável para processos convencionais de separação.

Um processo de separação por membranas líquidas surfatantes (MLS) apresenta duas características fundamentais: baixo consumo de energia, especialmente quando comparado a outros processos de separação como evaporação térmica, eletrodialise; e rápida extração com alta eficiência (BUSCA *et al.*, 2008). Vantagens adicionais da utilização de membranas estão relacionadas à obtenção do produto sem a necessidade de mudança de fase, existindo a possibilidade de realizar o processo à temperatura ambiente e permitindo a separação de soluções termosensíveis sem que haja degradação ou alteração química de seus constituintes (SALUM, 1998).

As membranas líquidas podem ser classificadas por dois tipos: suportadas e surfatantes.

A membrana líquida suportada consiste de uma estrutura polimérica microporosa, utilizada como suporte, preenchida com uma solução orgânica, responsável pela extração. Esse tipo de membrana pode ser fabricado em diferentes geometrias. O principal problema encontrado com esse tipo de membrana é a estabilidade: a estabilidade química do extratante e a estabilidade mecânica do suporte poroso (KISLIK, 2010).

As MLS constituem um sistema formado por três fases, sendo duas delas de mesma natureza e uma de natureza distinta, a qual se encontra interpondo as outras duas fases e é imiscível com

elas, denominada fase membrana. Para se obter o sistema MLS, forma-se, inicialmente, uma emulsão, entre a fase membrana e uma das duas outras fases (a que irá receber o soluto no decorrer do processo – fase receptora), denominada emulsão primária (EP), que é estabilizada por um surfatante. Na sequência, a emulsão primária é dispersa na outra das duas fases (a que contém inicialmente o soluto – fase doadora). Tem-se, assim, um sistema de emulsão múltipla, com uma fase externa (fase doadora do soluto) e uma fase interna (fase receptora do soluto) à fase membrana, sendo esta última a responsável pela permeação seletiva do soluto da fase externa para a fase interna.

No presente trabalho, será discutida apenas a técnica de MLS, que será utilizada para a extração de fenol presente em uma solução sintética e em um efluente industrial da refinaria REGAP/PETROBRAS.

4.1 Membranas Líquidas Surfatantes (MLS)

A técnica de extração por (MLS) foi desenvolvida por Norman N. Li, em 1968 (LI, 1968). Desde então, essa técnica tem sido utilizada para vários processos de separação como: separação de uma mistura de hidrocarbonetos usando a diferença em suas solubilidades (LI, 1971; PICKERING & SOUTHERN, 1997), concentração de alguns metais pesados, metais raros ou solutos inorgânicos pela formação de complexos com extratantes específicos presentes na fase membrana (MATULEVICIUS & LI, 1975; DRAXLER *et al.*, 1988; KAKOI *et al.*, 1995; SALUM, 1998), extração de ácidos fracos como ácido láctico (CHAUDHURI & PYLE, 1992; COWAN & HO, 1987) e ácido cítrico (BOEY *et al.*, 1987; KONZEN, 2000; STOICA-GUZUN *et al.*, 1992), extração de aminoácidos (THIEN *et al.*, 1988) e compostos fenólicos (GADEKAR *et al.*, 1992; CORREIA & CARVALHO, 2000; PARK *et al.*, 2006; LUAN & PLAISIER, 2004).

As membranas líquidas surfatantes podem apresentar duas configurações possíveis: fase aquosa/fase orgânica/fase aquosa (A/O/A), quando a fase membrana é orgânica e as fases externa e interna aquosas; e fase orgânica/fase aquosa/fase orgânica (O/A/O), quando a fase membrana é aquosa e as demais de natureza orgânica (DATTA & BHOWAL, 2001). As duas configurações têm obviamente aplicações diferentes. As membranas O/A/O são usadas na separação de hidrocarbonetos (LI, 1971) e as A/O/A na hidrometalurgia e na descontaminação de águas residuais, principalmente (DRAXLER *et al.*, 1988).

Independentemente da configuração escolhida, as fases são denominadas como:

- fase de alimentação, doadora ou externa - fase que contém o soluto que se deseja purificar e/ou concentrar;
- fase membrana, responsável pela permeação seletiva do soluto da fase doadora para a fase receptora;
- fase interna ou receptora - responsável pela reextração do soluto extraído pela fase membrana a partir da fase externa (alimentação).

A fase membrana é considerada a fase mais importante do sistema MLS, porque é aquela que requer mais cuidado da determinação da sua composição, como a escolha do reagente específico para o soluto que se deseja extrair (extratante ou transportador) e a concentração de cada um dos componentes que constituem essa fase (extratante, surfatante e, em alguns casos, modificador), conforme discutido no item 4.3.

Na fase interna do sistema de MLS pode ser usado um reagente ácido, básico ou neutro. A escolha de reagentes depende do soluto a ser extraído e do tipo de extratante utilizado nessa extração. Características da fase interna, como força iônica, pH e presença de compostos orgânicos, também influenciam as propriedades da membrana líquida surfatante, podendo afetar a estabilidade do sistema MLS (BART *et al.*, 1992). A fase interna ou receptora é fundamental no desempenho da extração, porque é responsável pela reextração do soluto que chega à fase membrana oriundo da fase externa. O gradiente de potencial químico é a força motriz do processo MLS, que induz o transporte do soluto da fase externa para a fase interna. É desejável que a concentração de soluto na fase receptora seja mantida em níveis os mais baixos possíveis, para garantir que a taxa de sua transferência a partir da fase externa se mantenha elevada. Geralmente, para que essa condição seja obtida, é adicionado, à fase interna, um composto que reage com o soluto, formando um produto, normalmente um sal, insolúvel na fase membrana, de modo a evitar o retorno do soluto para a fase externa (KONZEN, 2000).

Uma vantagem da técnica de MLS é a sua elevada eficiência devido às grandes áreas superficiais proporcionadas pelo sistema emulsionado; pela elevada razão de volumes com que se opera, a qual permite tratar grandes quantidades de material, com um menor inventário de reagente e proporcionar uma maior concentração do soluto no reextrato; e por operar em uma condição de não equilíbrio que garante uma grande diferença de potencial químico entre as

fases externa e interna, mesmo quando a concentração final do soluto no reextrato se torna maior do que a concentração dessa espécie na alimentação.

Na FIGURA 4.1, é mostrado um glóbulo de emulsão do sistema de MLS, com destaque para as gotículas de fase interna, emulsionadas dentro do glóbulo, cujo diâmetro pode variar entre 0,5 e 10 μ e que, em geral, deve estar em torno de 1,0 μ . Os glóbulos de emulsão frequentemente possuem um diâmetro entre 0,1 e 5,0 mm, em geral em torno de 1,0 mm, e encontram-se dispersos na fase externa de alimentação contendo o soluto, que se apresenta como fase contínua. O soluto contido na fase externa se difunde através da fase membrana (barreira líquida seletiva) para a fase interna receptora, devido à diferença de potencial químico entre as fases externa e interna (SKELLAND & MENG, 1999).

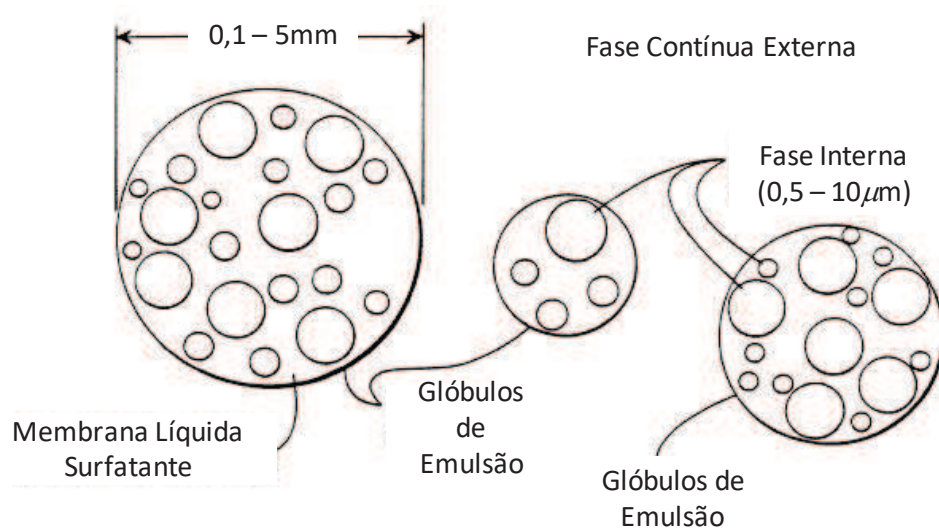


FIGURA 4.1: Membranas líquidas emulsionadas ou surfatantes.
FONTE: FRANKENFELD & LI, 1987.

4.2 Etapas do Processo de Separação por Membranas Líquidas Sulfatantes

O processo de MLS é composto por quatro etapas: emulsificação, permeação, decantação e desemulsificação, mostradas na FIGURA 4.2.

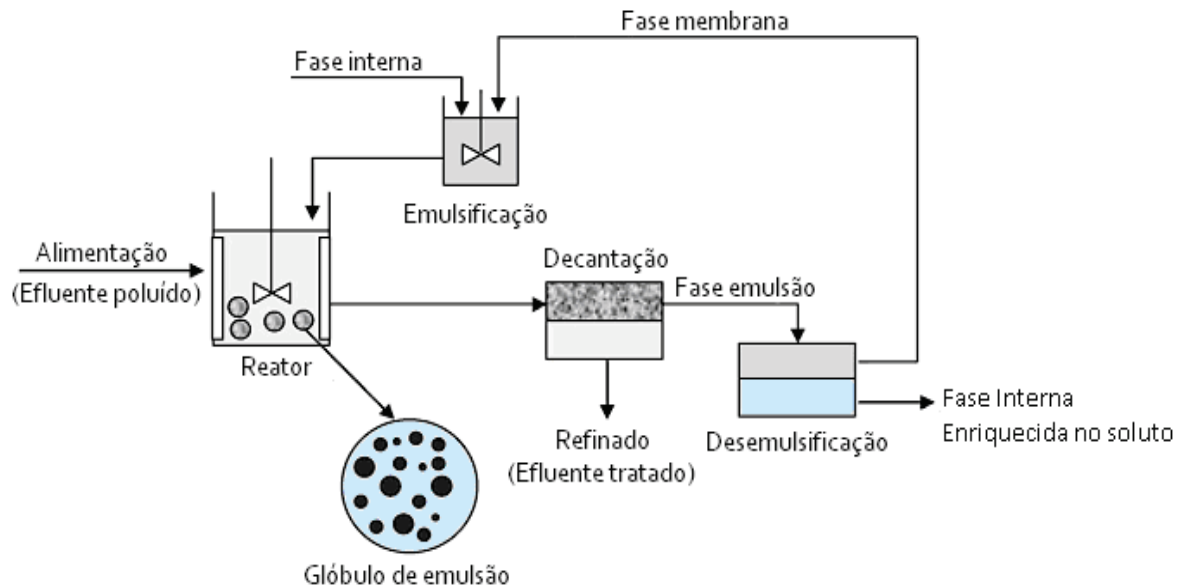


FIGURA 4.2: Etapas do processo de extração de fenol pela técnica de MLS.
 FONTE: MORTAHEB *et al.*, 2008.

4.2.1 Emulsificação

A etapa de emulsificação consiste na formação de uma emulsão denominada emulsão primária, sob intensa agitação. A fase dispersa irá constituir a fase interna do sistema MLS e a fase contínua será a fase membrana. Segundo Salum (1998), a velocidade de agitação para a formação da emulsão primária no equipamento utilizado neste trabalho, de alto cisalhamento, deve variar entre 5.000 e 25.000 rpm, com gotículas dispersas com diâmetro variando de 0,1 a 10 μm , respectivamente.

Existem vários parâmetros que podem afetar a formação de uma emulsão primária como: a velocidade e o tempo de agitação nessa etapa de emulsificação, e a concentração e o tipo de surfatante utilizado na fase membrana. Essas variáveis influenciam diretamente no número, no tamanho das gotículas formadas e na distribuição de seu tamanho, na viscosidade e na estabilidade da emulsão primária (KONZEN, 2000).

4.2.2 Permeação

Na etapa de permeação, a emulsão primária, preparada anteriormente na etapa de emulsificação, é dispersa na fase alimentação do sistema denominada fase externa, formando uma emulsão

múltipla. A velocidade de agitação nessa etapa deve variar entre 100 e 400 rpm e o diâmetro dos glóbulos formados variam de 0,1 a 0,2 mm (SALUM, 1998; MARR & KOPP, 1982). Dentro de cada glóbulo, há um grande número de gotículas de fase interna.

Nessa etapa do processo de MLS, ocorre a extração do soluto de interesse da fase externa para a fase membrana e a sua reextração para a fase interna. O processo de extração ocorre na interface fase externa/fase membrana (interface externa da membrana) e o processo de reextração na interface fase membrana/fase interna (interface interna). O transporte do soluto, conforme já mencionado, ocorre devido à diferença de potencial químico existente entre as fases externa e interna do sistema de extração. Esse transporte do soluto pode ocorrer por diversos mecanismos, a depender da natureza química do soluto, da existência ou não de transportador, do tipo de transportador quando utilizado, da natureza do complexo soluto-transportador formado (se for o caso) e da capacidade de difusão desse complexo através da fase membrana. Essa etapa do sistema é a mais lenta por envolver reações químicas ou solubilização e difusão, sendo, portanto, a etapa controladora do processo de separação do soluto por MLS (NASCIMENTO, 2006; SALUM, 1998).

Vários parâmetros operacionais podem interferir na extração do soluto na etapa de permeação como: o tipo e a concentração de extratante (transportador) e surfatante presentes na fase membrana, o pH da fase externa, o tipo de solução e concentração da solução de fase interna, a temperatura do processo, a proporção entre as fases externa/membrana/interna, a velocidade de agitação na permeação, a composição das fases externa e interna e a concentração inicial do soluto de interesse nessas fases.

4.2.3 Decantação

É a etapa mais simples do processo MLS. Consiste na separação de fases, fase externa empobrecida no soluto e emulsão primária carregada com o soluto de interesse. Trata-se de uma separação física que se dá devido à diferença de densidade entre as fases, e é obtida pela coalescência entre os glóbulos de emulsão múltipla no momento em que se interrompe a agitação.

A separação dependerá não somente da diferença de densidade entre as fases, como também da viscosidade da fase contínua, do tempo de residência e da área disponível para a decantação (NASCIMENTO, 2006; SALUM, 1998).

A fase externa é descartada ou, em uma operação multiestágio, é colocada em contato com uma nova emulsão primária e isto se repete até o esgotamento da fase externa no soluto de interesse. A emulsão primária passa por uma etapa de quebra ou coalescência das fases (desemulsificação) para permitir a recuperação do soluto na fase interna enriquecida no mesmo.

4.2.4 Desemulsificação

A etapa de desemulsificação consiste na quebra de emulsão primária, com consequente liberação da fase interna enriquecida no soluto de interesse, que segue para tratamento posterior. A fase membrana, após a quebra, pode ser reutilizada no processo, dando início a um novo ciclo de extração.

A quebra da emulsão primária carregada no soluto pode ser realizada por diferentes métodos: processos térmicos, químicos, ultrassom, centrifugação ou coalescência eletrostática. A coalescência eletrostática tem sido a técnica mais utilizada, pois apresenta alta eficiência e não oferece riscos de contaminação com produtos químicos, além de evitar degradação do soluto por exposição ao calor.

A quebra da emulsão primária enriquecida no soluto (emulsão primária carregada) em um processo MLS pode ser dividida em três estágios (HSU & LI, 1985):

- coalescência das gotículas de fase dispersa e seu crescimento;
- decantação da fase mais densa;
- coalescência das gotículas maiores com sua respectiva fase contínua.

Na coalescência eletrostática, o campo elétrico aplicado polariza as gotículas da fase interna, fazendo com que elas se alinhem em longas cadeias na direção do campo, promovendo a sua coalescência pelo choque entre as gotículas causado pela força resultante da presença do campo elétrico (SALUM, 1998).

Os principais parâmetros relacionados com a quebra da emulsão primária na técnica de coalescência eletrostática são a frequência e a voltagem. A frequência influencia a coalescência

mais significativamente do que a voltagem, permitindo a utilização de campos elétricos menos intensos. Para uma determinada faixa de operação, quanto maior for a frequência aplicada, mais eficiente será o processo de quebra de emulsão, contudo é possível efetuar a quebra utilizando-se frequências usuais de rede (50 ou 60 Hz). A tensão, entretanto é a força motriz do processo, pois estabelece a magnitude do campo elétrico aplicado (KONZEN, 2000).

4.3 Composição das Fases do Sistema de Extração

Uma das questões mais importantes do processo MLS é a formulação da membrana que inclui a seleção dos componentes a serem utilizados na fase membrana (extratante, surfatante e diluente) e o reagente que compõe a fase interna. A escolha desses componentes na formulação da membrana líquida é determinante para o sucesso do processo de extração.

A escolha do tipo de *diluente* a ser usado no processo MLS pode ser tão importante quanto a escolha do extratante devido aos efeitos tanto químicos quanto físicos que esses reagentes podem proporcionar, assim como pela sua influência no custo do processo (SALUM & KONZEN, 2009).

O diluente é um líquido orgânico utilizado para solubilizar o extratante e o surfatante na fase membrana. Na escolha do tipo de diluente a ser usado na constituição da membrana, vários fatores devem ser levados em consideração, como a viscosidade e a capacidade de solubilização do complexo soluto-transportador. Apesar de ser normalmente considerado como uma substância inerte, esse reagente influencia no processo de extração. Alguns parâmetros devem ser considerados na sua escolha, tais como: coeficiente de distribuição e de difusão (REIS, 1999).

As propriedades específicas de um bom diluente são:

- ter uma baixa solubilidade na fase aquosa. No caso de membranas A/O/A, as fases de alimentação e de reextração;
- apresentar uma baixa tensão interfacial;
- apresentar uma baixa volatilidade e um elevado ponto fulgor, por razões de segurança;
- apresentar um custo baixo e estar disponível no mercado para utilização em plantas piloto ou plantas industriais;
- apresentar uma viscosidade não muito elevada.

Segundo Li (1971), solventes mais viscosos levam a um aumento da espessura da fase membrana e, em consequência, a um aumento de sua estabilidade. Mas esse tipo de característica presente no diluente gera efeitos indesejáveis como a diminuição da área interfacial e das taxas de difusão do soluto através da fase membrana, o que implica taxas de permeação menores.

Membranas líquidas com hidrocarbonetos alifáticos têm sua estabilidade aumentada com o aumento no número de carbonos na cadeia devido ao aumento da viscosidade do solvente, enquanto membranas com hidrocarbonetos aromáticos, como o tolueno, pela baixa viscosidade, são menos estáveis à ação de forças mecânicas. Conseqüentemente, hidrocarbonetos com maior tamanho de cadeia vão levar a uma menor permeação de água através da fase membrana. (KINUGASA *et al.*, 1992; KINUGASA *et al.*, 1989). Adicionalmente, a baixa polaridade dos diluentes alifáticos também não favorece a permeação de água através da fase membrana, efeito indesejável no processo MLS.

O *surfatante* é o componente utilizado para estabilizar o sistema MLS de extração, atuando primariamente na estabilidade da emulsão primária. Como esses reagentes são moléculas anfipáticas, portanto, com a presença de grupos polares e apolares em sua estrutura, eles apresentam afinidade tanto pela fase aquosa (caráter hidrofílico) quanto pela fase orgânica (caráter lipofílico). Assim, eles podem promover, em maior ou menor grau, o transporte de água da fase externa para a fase interna da membrana (osmose), dependendo do tipo e da concentração utilizados. A parte hidrofílica do surfatante, solúvel em água, é formada geralmente por grupos ácidos ou básicos (radicais OH dos grupos hidroxilas, aminas, carboxilas, sulfatos, *etc.*). A parte hidrofóbica é insolúvel em água e solúvel em meios orgânicos, sendo constituída por cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, lineares ou ramificados e radicais aromáticos-alifáticos (SANCTIS, 1999).

A escolha do surfatante é baseada em uma escala numérica que caracteriza o equilíbrio hidrofílico/lipofílico da molécula do surfatante. O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) determina se o surfatante é mais solúvel na fase aquosa ou na fase orgânica. Seu valor indica, portanto, se ele é mais adequado à formação de uma membrana A/O/A ou O/A/O, mas não é um indicativo de sua eficiência, da concentração requerida ou de sua contribuição à estabilidade da emulsão primária formada.

O BHL é o percentual em massa dos grupos hidrofílicos da molécula dividido por 5, ou seja, varia de 0 (molécula 100% lipofílica) a 20 (molécula 100% hidrofílica). No caso de uma mistura de surfatantes, o BHL é calculado da mesma forma, considerando-se as quantidades de cada um deles (SALUM, 1998). Se o BHL é menor que 10, tensoativo com maior caráter lipofílico, ele será predominantemente, solúvel em óleo, e estabilizará uma emulsão primária do tipo A/O e, conseqüentemente, uma emulsão múltipla A/O/A. Surfatantes com valores de BHL superiores a 10 serão predominantemente solúveis em água, e, por conseguinte, estabilizarão uma emulsão do tipo O/A, levando a uma emulsão múltipla O/A/O (PATNAIK, 1995). Na FIGURA 4.3, pode-se observar a escala BHL para várias classes de tensoativos.

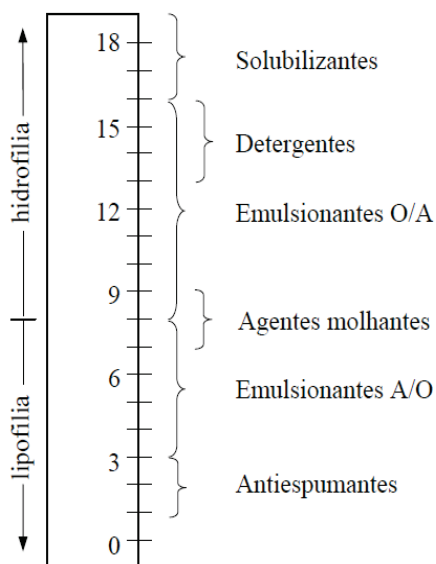


FIGURA 4.3: Escala BHL para tensoativos.
 FONTE: MARR & KOPP, 1982.

Na FIGURA 4.4, é mostrado como as moléculas de surfatante se distribuem na interface interna A/O na emulsão múltipla A/O/A e na interface O/A na emulsão múltipla O/A/O.

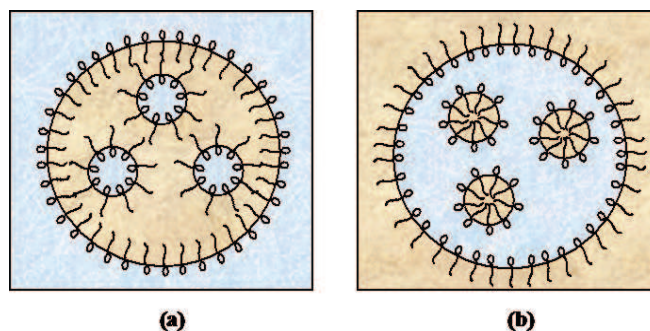


FIGURA 4.4: Distribuição das moléculas de surfatante nas interfaces.
 (a) Interface A/O - Emulsão múltipla A/O/A, (b) Interface O/A - Emulsão múltipla O/A/O
 FONTE: KONZEN, 2000.

O aumento da concentração de surfatante na fase membrana permite um maior recobrimento da interface interna. Conseqüentemente, há a formação de um número maior de gotículas na fase interna na etapa de emulsificação e um aumento da área superficial nessa interface. Com mais surfatante, há também um recobrimento da interface externa, com um aumento no número de glóbulos na etapa de permeação e um conseqüente aumento da área superficial nessa interface. O aumento dessas áreas favorece o transporte do soluto como também o transporte de água. Porém, uma maior concentração de surfatante pode aumentar a viscosidade da membrana, formando uma membrana mais espessa e estável, dificultando a difusão do soluto da fase externa para a fase interna (TRINDADE, 2002).

Os surfatantes mais utilizados para a obtenção de emulsões primárias A/O, utilizadas na técnica de MLS são o SPAN 80 (monooleato de sorbitano) e o ECA 4360 (n-oligo(etilenoimina)succinimida-poliisobutileno), ambos surfatantes não iônicos. A estrutura molecular do SPAN 80 é mostrada na FIGURA 4.5.

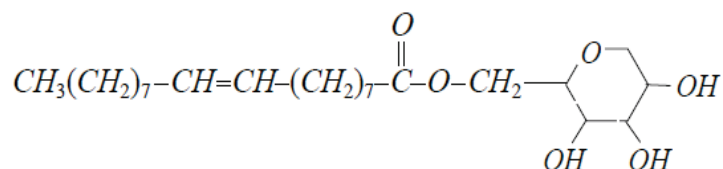


FIGURA 4.5: Estrutura molecular do surfatante SPAN 80.
 FONTE: NAKASHIO *et al.*, 1988.

O SPAN 80 é um dos surfatantes convencionalmente utilizados para a estabilização da membrana líquida surfatante, mas as membranas preparadas com esse reagente não são suficientemente estáveis, pois favorecem o fenômeno osmótico (NAKASHIO *et.al.*, 1988), levando ao inchamento da membrana, com conseqüente quebra e diminuindo a eficiência de separação que finalmente resulta em perda de desempenho no processo de separação. Adicionalmente, o SPAN 80 mostra-se pouco estável na presença de hidróxido de sódio (HIRATO *et al.*, 1990).

O ECA 4360 é uma poliamina não iônica, surfatante utilizado neste trabalho, cujas estruturas moleculares possíveis são mostradas na FIGURA 4.6. É comparável ao SPAN 80 em termos de propriedades emulsionantes, mas está associado a fenômenos osmóticos menos intensos, o que é vantajoso para o sistema.

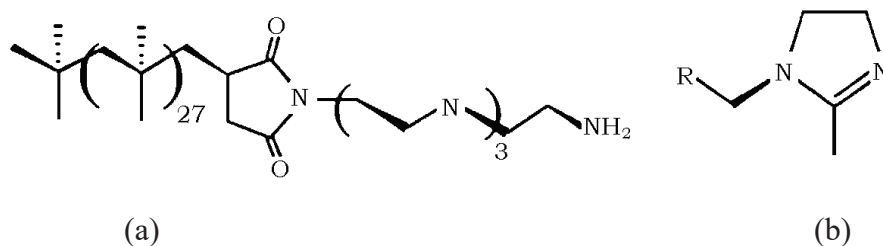


FIGURA 4.6: Estruturas moleculares do surfatante ECA 4360.

FONTE: BART *et al.*, 1992.

O *extratante* deve ser muito seletivo para o soluto de interesse, enquanto o reagente da fase interna e o tipo de surfatante devem ser devidamente escolhidos, minimizando o cotransporte de água durante o processo de extração.

O *extratante* é o reagente mais importante no processo de extração. São usados na técnica de membranas líquidas surfatantes permitindo o transporte do soluto através da fase membrana, formando com ele complexos de maior mobilidade. Quando não há quantidade suficiente de *extratante* na interface fase externa/fase membrana para a retirada do soluto da fase externa, a continuação da reação torna-se dependente do retorno do transportador (*extratante*) para essa interface. O aumento da concentração de *extratante* no sistema leva a uma maior disponibilidade desse componente na interface externa, permitindo que uma quantidade maior de moléculas de

soluto seja transportada para a fase interna, aumentando a taxa de transferência de massa (NASCIMENTO, 2006).

Existe uma variedade de extratantes para cada tipo de soluto específico. A escolha do extratante ideal depende do tipo de mecanismo de extração, de acordo com o soluto que se deseja extrair.

O principal critério na escolha de um extratante transportador consiste no fato de que o complexo formado deve ser solúvel na fase membrana e insolúvel ou pouco solúvel nas fases aquosas do sistema. Adicionalmente, tem-se que o complexo extratante-soluto deve apresentar certa estabilidade para garantir a extração que se dá na interface externa, mas essa estabilidade não pode ser demasiadamente elevada a ponto de impedir ou dificultar a reextração que ocorre na interface interna (GU *et al.*, 1992).

As propriedades específicas de um bom extratante para aplicação industrial, segundo Ritcey e Ashbrook (1984) são:

- ser acessível e de baixo custo;
- apresentar uma boa estabilidade química, ou seja, não sofrer degradação ao ser estocado;
- ter baixa solubilidade em água;
- não formar emulsão com a fase aquosa quando o sistema for agitado;
- apresentar uma boa condição de solvatação no diluente;
- não ser inflamável, volátil e tóxico;
- apresentar alta solubilidade em diluentes alifáticos e aromáticos;
- apresentar alta cinética de extração;
- ter baixa viscosidade;
- ser seletivo.

Na extração de fenol presente em efluentes líquidos, objeto do presente trabalho, a fase externa utilizada foi uma solução sintética contendo fenol e como estudo de caso foi utilizado um efluente líquido industrial do processo de refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.

Nos sistemas de extração de fenol, a fase de alimentação é aquosa e o hidróxido de sódio tem sido bastante utilizado como reagente da fase interna (CORREIA & CARVALHO, 2003; GUTIERREZ *et al.*, 2010; MORTAHEB *et al.*, 2008; NG *et al.*, 2010; PARK & CHUNG, 2003; REIS *et al.*, 2007), devido à obtenção de altas taxas de reextração do soluto da fase membrana para a fase interna. Os extratantes mais utilizados são os de solvatação, com destaque

para os óxidos de alquilaminas e óxidos de alquilfosfinas (BURGHOFF *et al.*, 2009; GUTIERREZ *et al.*, 2010; CYTEC, 2011a; CYTEC, 2011b).

4.4 Mecanismos de Permeação

A etapa de permeação do sistema de MLS pode ser explicada pelo mecanismo de permeação do soluto da fase externa para a fase interna. Este mecanismo depende das características do soluto e das propriedades físicas e químicas da fase membrana.

A transferência de massa no processo de membranas líquidas surfatantes pode ser explicada por um perfil de concentração contendo 5 etapas que são apresentadas em uma configuração plana conforme FIGURA 4.7 (SALUM, 1998).

- difusão do soluto na película de fase externa que circunda o glóbulo;
- solubilização ou reação química do soluto na interface externa da fase membrana;
- difusão do soluto ou do complexo através da fase membrana;
- solubilização ou reação química do soluto na interface interna da fase membrana;
- difusão do soluto na fase interna.

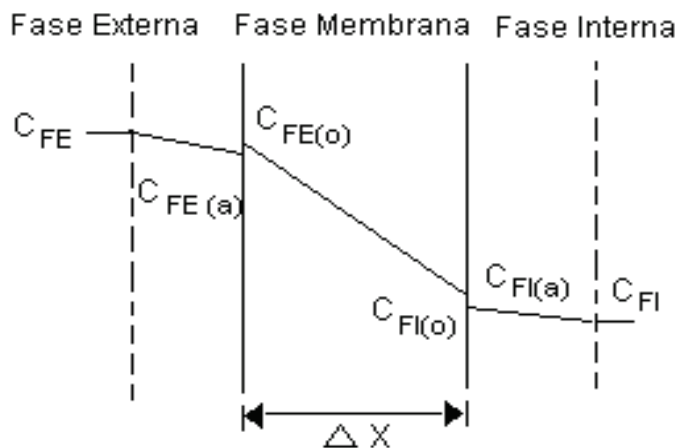


FIGURA 4.7: Perfil de concentração através de uma membrana líquida surfatante, em uma configuração plana.

Na FIGURA 4.7, é mostrado, em uma configuração plana, um perfil de concentração para um determinado soluto, permeando através de uma membrana líquida surfatante. Primeiramente, o soluto difunde-se na película de fase externa devido a um pequeno gradiente de concentração, que leva a uma diferença de potencial químico. Na interface externa (interface fase externa/fase membrana), ocorre uma descontinuidade do perfil de concentração, devido à solubilização do soluto que sai da fase externa para entrar na fase membrana. O soluto difunde-se, então, através da fase membrana. Analisando a inclinação da curva nessa região, tem-se que esta é acentuada, visto que a difusão está ocorrendo em um meio que oferece uma maior resistência, o que dificulta o transporte do soluto. Essa é a etapa mais importante do processo MLS, pois é o que determina o processo de transferência de massa. Na interface interna (fase membrana/fase interna), ocorre nova descontinuidade no perfil de concentração, pelos mesmos motivos explicados para a interface externa. Posteriormente, o soluto se difunde através da película de fase interna até atingir o seio dessa fase.

O processo de difusão do soluto através da fase membrana pode ser facilitado pela utilização de extratantes específicos. A adição de um transportador no sistema de membranas líquidas surfatantes leva à formação de um complexo reversível com a espécie de interesse, o que pode melhorar a permeabilidade e a seletividade da membrana, pois estas dependem significativamente da interação do extratante e do soluto.

Vários são os tipos de mecanismos de transporte encontrados em MLS: transporte simples, transporte simples com reação química na interface interna, transporte facilitado, contratransporte, cotransporte e transporte ativo (SCHLOSSER, 1999). Esses mecanismos podem, também, ser divididos em dois grupos, mecanismos do tipo 1 e do tipo 2 (PERERA & STEVENS, 2009).

O mecanismo de transporte tipo 1 é caracterizado pela capacidade da espécie desejada em se difundir através da fase membrana em detrimento de outras substâncias presentes na fase de alimentação. A força motriz é o gradiente de potencial químico e pode ser representado pela diferença de concentração entre a fase externa e a fase interna. Para obter um elevado gradiente de concentração através da fase membrana, é desejável converter o soluto que se deseja extrair em uma nova espécie química que não seja capaz de se difundir através da fase membrana em direção à interface externa.

O transporte de soluto tipo 2 é classificado como mecanismo de difusão facilitada. Nesse tipo de transporte, tem-se a presença de um extratante específico para transportar o soluto da fase externa para a fase interna, como descrito anteriormente. A função do extratante é aumentar a permeabilidade do soluto na fase membrana através da formação de um complexo soluto-transportador e maximizar a transferência de massa através da fase membrana. Esse tipo de transporte do soluto é aplicável à separação de íons metálicos presentes em efluentes líquidos ou licores. Na interface fase externa/fase membrana, o extratante é apenas solúvel na fase membrana, onde forma um complexo por reação reversível com o soluto a ser transportado, que se difunde através da fase membrana até atingir a interface fase membrana/fase interna, onde há a liberação do soluto para a fase interna, de modo que o extratante retorna para a interface fase externa/fase membrana para um novo ciclo de extração (MOUSUMI *et al.*, 2010).

A extração de fenol pode ocorrer por dois diferentes mecanismos, sendo um do tipo 1 (transporte simples com reação química na fase interna) e um do tipo 2 (transporte facilitado com reação química na fase interna).

Na FIGURA 4.8, é mostrado o mecanismo de extração de fenol pela técnica MLS, por transporte simples com reação química na fase interna (tipo 1), utilizando hidróxido de sódio nessa fase.

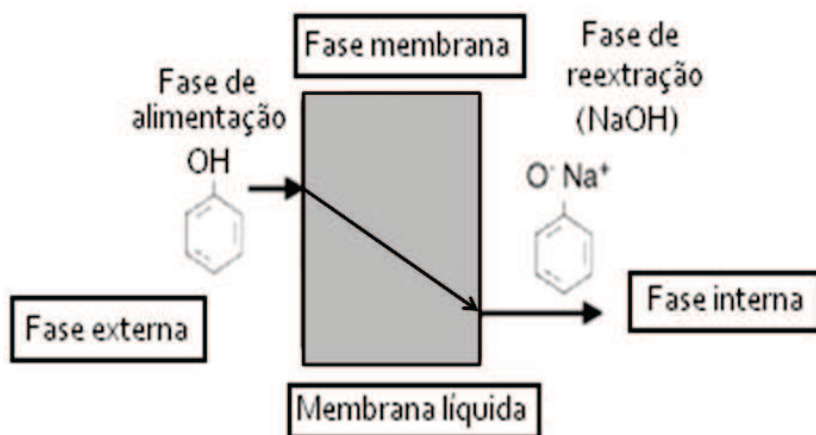


FIGURA 4.8: Extração de fenol por transporte simples com reação química, utilizando-se NaOH na fase interna.

FONTE: SAN ROMÁN *et al.*, 2010.

A extração de fenol utilizando a técnica de MLS é baseada na diferença de potencial químico entre as fases aquosas, externa e interna, que, nesse caso, pode ser traduzida pela diferença de concentração entre essas fases. Esse gradiente promove a difusão do soluto da fase externa para a fase interna, através da fase membrana. Na interface fase membrana/fase interna, o fenol reage com o hidróxido de sódio presente na fase interna, formando o sal fenolato de sódio, que não é solúvel na fase membrana. Essa reação torna o mecanismo de extração mais eficiente, pois a formação desse produto insolúvel na fase membrana mantém a concentração de fenol na fase interna em valores próximos a zero, permitindo, assim, a extração de maiores quantidades de soluto da fase externa. Na FIGURA 4.9, é mostrada a reação, que ocorre na interface interna da membrana, entre o fenol e o NaOH presente na fase interna, com formação de fenolato de sódio.

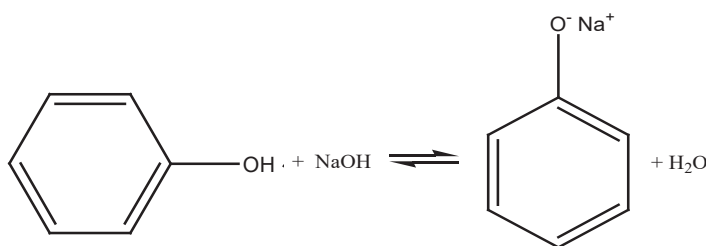


FIGURA 4.9: Reação de fenol com NaOH na interface fase membrana/fase interna, formando fenolato de sódio.

A extração de fenol pelo mecanismo do tipo 2 se dá pelo transporte facilitado com reação química na interface interna da membrana. Dentre os extratantes que têm sido utilizados como transportadores na recuperação de fenol, segundo o mecanismo de extração tipo 2, os de solvatação vêm sendo os mais estudados, tendo a capacidade de extrair o fenol com a formação de complexos reversíveis. O mecanismo de solvatação consiste na substituição de moléculas de água de hidratação por moléculas de solvente. Dentre os extratantes de solvatação utilizados para a extração de fenol, destacam-se os óxidos de trialquilfosfina (GAREA *et al.*, 1993) e os óxidos de trialquilamina (BURGHOFF *et al.*, 2009), que têm se mostrado excelentes extratantes de fenol devido ao seu alto coeficiente de distribuição para esse soluto.

O mecanismo proposto para a extração de fenol em valores de pH inferiores ao pK_a do fenol (pK_a = 9,89), como os investigados no presente trabalho (pH entre 1,0 e 8,0) pode ser descrito de acordo com as etapas de transferência de massa descritas anteriormente.

O fenol presente na fase externa se difunde nessa fase até a interface externa da membrana (interface fase externa/fase membrana), onde ocorre a extração do fenol (C_6H_5OH) da fase externa para a fase membrana. O fenol, em sua forma não dissociada, ao atingir a interface com a fase membrana, reage com o extratante (R_3PO ou R_3NO) presente nessa fase, ocorrendo uma reação de formação do complexo fenol-extratante, por meio de uma ligação de hidrogênio. Na FIGURA 4.10, é mostrado o mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com o óxido de trioctilfosfina (TOPO), reagente utilizado no presente trabalho.

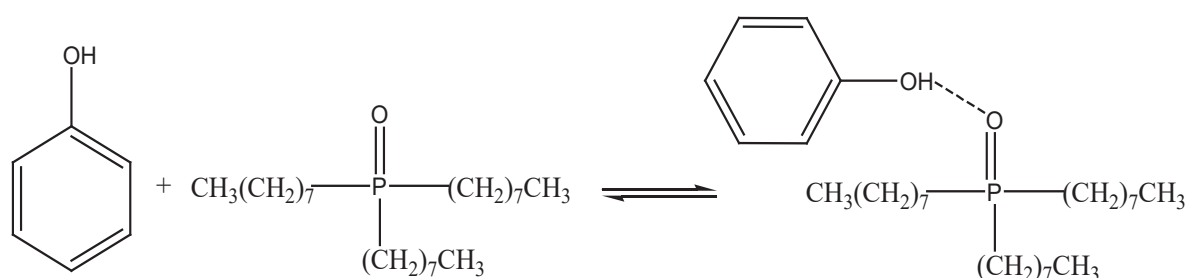


FIGURA 4.10: Mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com TOPO (reação de solvatação).

A seguir, o complexo formado se difunde através da fase membrana. Quando ele atinge a interface interna da membrana (interface fase membrana/fase interna), ocorre a reextração do fenol para a fase interna, em que o complexo fenol-extratante reage com o hidróxido de sódio presente na fase interna, formando fenolato de sódio e água, conforme mostrado na FIGURA 4.11. Estes se difundem para a fase interna, e o extratante regenerado na interface interna, vai para a fase membrana, através da qual ele se difunde de volta para a interface fase externa/fase interna, para reiniciar o ciclo de extração/reextração.

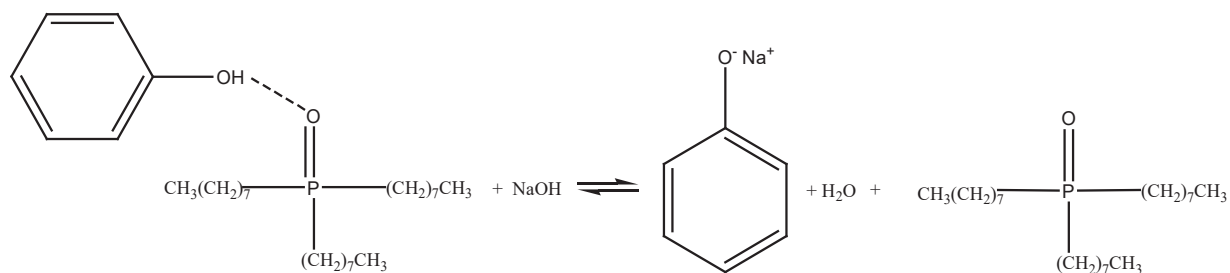


FIGURA 4.11: Reação de reextração do fenol na interface fase membrana/fase interna pelo hidróxido de sódio (NaOH) presente na fase interna, no mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado.

Se for feita uma analogia com o descrito na literatura para a extração de ácidos orgânicos com trialquilaminas (EYAL & CANARI, 1995), pode-se dizer que há também outra possibilidade para o mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com o óxido de trioctilfosfina (TOPO). A reação do TOPO com o fenol, ao invés de ocorrer pelo mecanismo de solvatação com formação de ligações de hidrogênio, se daria por um mecanismo de associação iônica (FIGURA 4.12). O que definiria o mecanismo seria o pKa do extratante. Se este fosse maior que o pKa do fenol, ocorreria a reação de solvatação, mas se fosse menor, a reação seria de associação iônica. Como não foi encontrado, na literatura revisada, o valor do pKa do TOPO, foram aqui apresentados os dois mecanismos. Sabe-se que, dentre os compostos organofosforados, os óxidos de fosfina são os que apresentam maior basicidade, segundo mostrado abaixo (FLETT, 2005) e a basicidade do óxido de fosfina aumenta com o tamanho do grupo alquila:

Óxidos de fosfina > Fosfinatos > Fosfonatos > Fosfatos.

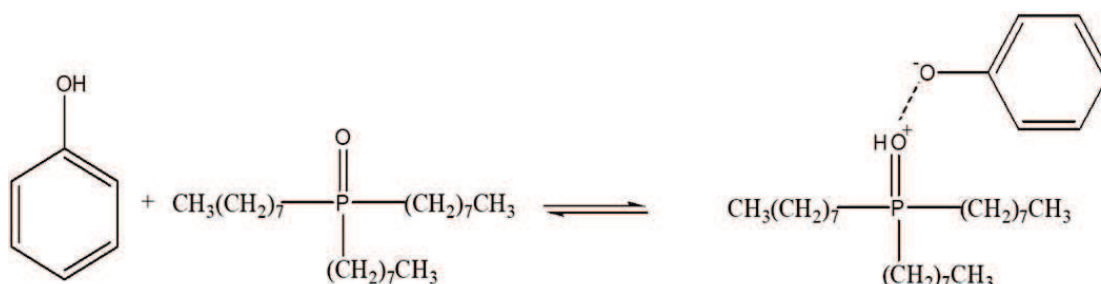


FIGURA 4.12: Mecanismo de extração de fenol por transporte facilitado com TOPO (reação de associação iônica).

4.5 Problemas Associados à Técnica de MLS

O sistema de MLS, desde seu desenvolvimento em 1968, tem sido uma alternativa de tratamento em uma ampla variedade de separações industriais. Mas o principal problema que afeta a aplicação dessa tecnologia é a perda de eficiência na extração, se não houver estabilidade dos glóbulos de emulsão.

A estabilidade da emulsão é geralmente explicada pela resistência dos glóbulos de emulsão à coalescência. Mas alguns problemas podem ocorrer durante a etapa de permeação como o inchamento dos glóbulos de emulsão, causado pela transferência osmótica de água para o interior das gotículas de fase interna; a quebra da membrana devido à redução da estabilidade do sistema; e a permeação reversa do soluto. Esses problemas podem comprometer significativamente a eficiência do processo de separação e, portanto, precisam ser minimizados. Na TABELA 4.1, são mostrados resumidamente os principais problemas associados à técnica de MLS (MIKUCKI, 1984; SALUM, 1998; HOU *et al.*, 1996; RAMASEDER *et al.*, 1993).

TABELA 4.1: Principais problemas associados à técnica MLS

Problemas	Causas	Fatores que interferem	Efeitos	
Instabilidade da membrana	Ruptura da membrana	Cisalhamento devido à agitação durante a permeação.	Glóbulos se rompem na região nodal, com perda de fase interna e consequente redução na taxa de extração.	
	Coalescência de gotículas de fase interna dentro dos glóbulos de emulsão	Diâmetro das gotículas de fase interna e sua distribuição de tamanho.	Rompimento dos glóbulos com perda de fase interna. Diminuição na área interfacial disponível à reação de reextração do soluto.	
	Coalescência dos glóbulos de emulsão	Choque entre glóbulos durante a agitação na etapa de permeação.	Diminuição na área interfacial disponível para a reação de extração do soluto. Em alguns casos, leva a oclusão.	
	Entrada de fase externa para dentro dos glóbulos de emulsão	Oclusão		Entrada de fase externa para dentro dos glóbulos. Após a desemulsificação, a fase interna carregada conterá fase externa e, portanto, será menos pura.
		Osiose		Inchamento (<i>swelling</i>) dos glóbulos e diluição da fase interna.
Permeação reversa do soluto	Reação de troca de um soluto já transferido para a fase interna com outro íon presente nessa fase	Tempo de permeação, força iônica da fase externa e pH inadequados.	Retorno para a fase externa do soluto já extraído e reextraído.	

4.6 Vantagens e Desvantagens do Processo de MLS

A descoberta da técnica de separação por MLS despertou considerável interesse devido às inúmeras aplicações em processos industriais de separação. A técnica tem um grande potencial na recuperação e eliminação dos íons metálicos e hidrocarbonetos de águas residuais, no tratamento de rejeitos líquidos, na recuperação de solutos presentes em soluções diluídas, na

hidrometalurgia, na área biomédica e bioquímica, dentre outras, em que os métodos convencionais proporcionam menor eficiência de separação. Algumas vantagens dessa técnica são mostradas abaixo (CHAKRABORTY *et al.*, 2010):

- alta área superficial por razão de volume ($3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) comparada à das membranas sólidas ($10 \text{ m}^2/\text{m}^3$);
- possibilidade de obtenção de elevado fluxo de transferência do soluto e seletividade através da membrana, pela incorporação de um componente químico na fase membrana (transportador), facilitando o transporte do soluto;
- a proporção fase externa/fase membrana pode ser alta, podendo atingir a relação de 40/1 (MARR & KOPP, 1982), o que requer uma menor quantidade de solvente para o processo, particularmente quando se tem fases externas com baixas concentrações de soluto;
- as etapas de extração e reextração ocorrem em uma única etapa do processo, o que significa uma diminuição no tamanho dos equipamentos e na quantidade de reagentes;
- o volume da fase interna é muito menor do que o da fase externa, o que possibilita uma maior concentração do soluto.

Apesar de a técnica MLS apresentar várias vantagens em relação a outros métodos de separação, ela apresenta algumas desvantagens, como:

- custo elevado das etapas de desmulsificação e recuperação do solvente, por envolver a coalescência eletrostática das gotículas e a separação das fases por gravidade, o que implica um alto consumo de energia na planta industrial;
- necessidade de um controle rigoroso da estabilidade dos glóbulos de emulsão primária.

4.7 Extração de Fenol pela Técnica de MLS

Desde 1968, quando a MLS foi, pela primeira vez, inventada por Norman N. Li, a técnica tem sido utilizada em sistemas de remoção de fenol, por apresentar um potencial de remoção efetivo quando comparada a outros métodos de separação (LI, 1981; LI *et al.*, 1982; LI *et al.*, 1971).

A separação de fenol principalmente a partir de soluções aquosas sintéticas tem sido alcançada com êxito com o uso da extração por solvente (CORREIA & CARVALHO, 2003; TERRY *et*

al., 1982), mas existem poucas citações na literatura sobre o tratamento de efluentes industriais por essa técnica devido à complexidade química de tais efluentes (GUTIERREZ *et al.*, 2010).

A técnica de MLS tem sido relatada como uma tecnologia eficiente para recuperação de fenol em soluções com baixas concentrações desse soluto, permitindo ao mesmo tempo altas concentrações de fenol na fase de reextração (GUTIERREZ *et al.*, 2010).

Na preparação de uma MLS para remoção de fenol a partir de águas residuárias (LI & SHRIER, 1972; CAHN & LI, 1974; MATULEVICIUS & LI, 1975; SKELLAND & MENG, 1999), a emulsão primária do tipo A/O é preparada pela mistura da fase interna com a fase orgânica. A fase membrana é constituída por um diluente orgânico e por um emulsionante denominado surfatante; e a fase interna é uma solução aquosa de hidróxido de sódio concentrada. Mistura-se a emulsão primária com a fase de alimentação, resultando em uma emulsão múltipla do tipo A/O/A. O fenol, após a difusão na fase membrana, reage com a base presente na fase interna, conforme já descrito, formando água e o fenolato de sódio, o qual é insolúvel em meio orgânico. A reação ácido-base envolvida é mostrada na EQUAÇÃO (4.2) e a constante de equilíbrio dessa reação é $1,1 \times 10^4$ (MORRISON & BOYD, 1996).



O fenol é um ácido fraco ($\text{pK}_a = 9,89$) e pode se difundir através da fase membrana em sua forma não dissociada. O fenolato de sódio formado na interface interna é um eletrólito forte e se apresenta em solução como íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ e Na^+ . Esses íons não são solúveis na fase orgânica, não se difundindo de volta para a fase de alimentação. A concentração do soluto na interface entre a fase membrana e a fase interna é mantida em zero, permitindo uma força motriz contínua para a permeação do soluto através da fase membrana. A permeação do soluto depende do gradiente de potencial químico entre as fases externa e interna, mantido pelo gradiente de concentração do soluto entre essas fases (TERRY *et al.*, 1982; KIM *et al.*, 1983).

Um dos exemplos típicos de um sistema de MLS está esquematizado na FIGURA 4,13 e mostra a remoção de fenol a partir de águas residuárias.

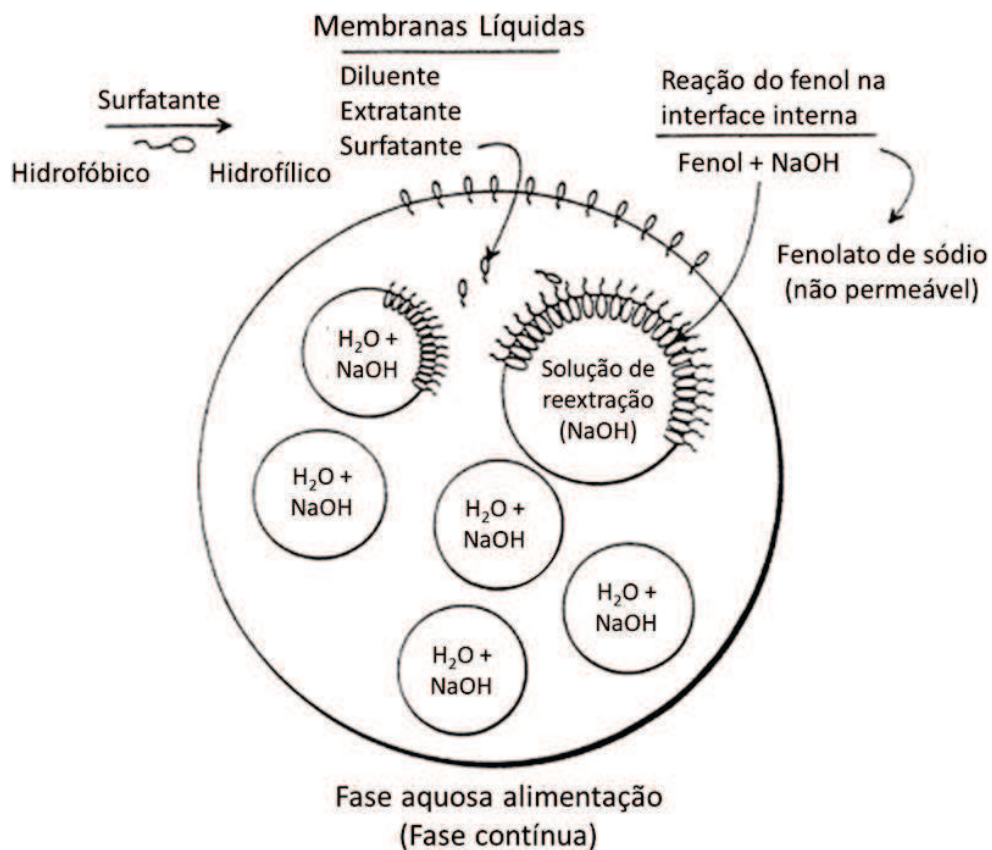


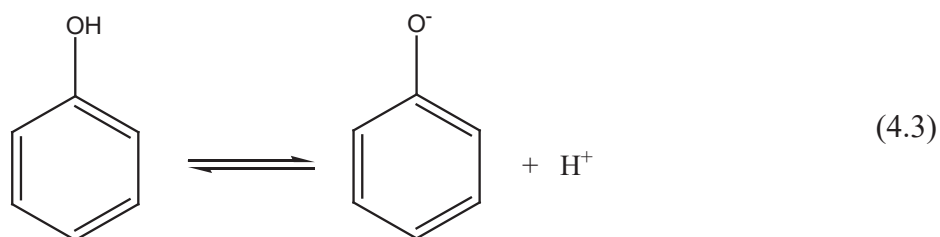
FIGURA 4.13: Representação esquemática de uma membrana líquida surfatante para extração de fenol.

FONTE: FRANKENFELD & LI, 1987.

Após a extração, obtém-se uma fase interna enriquecida em fenolato de sódio, que irá posteriormente ser recuperado. A fase contínua empobrecida e a emulsão primária carregada no soluto separam-se por decantação, tal como acontece em um processo convencional da extração líquido-líquido. A quebra da emulsão primária carregada ocorre habitualmente por coalescência eletrostática. A fase membrana, após a coalescência, pode ser reutilizada na preparação de uma nova emulsão.

A técnica de MLS envolve um grande número de variáveis e parâmetros significativos no processo de extração. Esse é o principal foco dos artigos publicados, envolvendo sistemas de extração por fenol. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos empregando a técnica de MLS na extração de fenol e compostos fenólicos.

Wan *et al.* (1997) observaram que o pH inicial da fase aquosa de alimentação é importante na extração de fenol por membranas líquidas surfatantes. Esses autores verificaram que, em valores de pH de 2,0, 3,5 e 5,0, as extrações foram muito elevadas e similares, acima de 99%; no entanto, houve uma queda na extração para 92%, em pH 7,5. Como o pKa do fenol é 9,89, tem-se que quanto menor o pH, sendo ele inferior ao pKa, maior a predominância do fenol no seu estado molecular. Aproximando-se do pKa, continua presente no meio a forma molecular, mas um aumento da espécie dissociada. A reação de dissociação do fenol é mostrada pela EQUAÇÃO (4.3).



Pela EQUAÇÃO (4.3), tem-se que se o valor de pH da solução de alimentação for reduzido, a reação inversa é favorecida, ou seja, o fenol não estará dissociado. Quando um fenol perde o próton ácido formando fenolato, a carga negativa do anel benzênico é estabilizada por ressonância, o que parece prejudicar a extração, o que pode ser explicado pelo mecanismo de transporte facilitado da extração de fenol com o TOPO. No caso da solvatação, é necessário que se tenha a espécie molecular presente para ocorrer as ligações de hidrogênio. E no caso da associação iônica, é necessário que se tenha uma elevada concentração de íons H^+ para que haja a protonação do extratante TOPO. Portanto, é necessário assegurar que a solução de alimentação apresente um baixo valor de pH para uma melhor remoção de fenol. Wan *et al.* (1997) recomendam valores de pH inferiores a 4,0.

Nos estudos de Teramoto *et al.* (1983), o pH da solução é mantido muito menor do que o pKa do fenol.

Correia e Carvalho (2003) relataram a recuperação de fenol de efluentes gerados da planta de resina fenólica de efluentes industriais por MLS em pH 4,6.

Li *et al.* (2004) relataram, nos seus estudos, que o pH, na faixa de 2-9, foi considerada adequada para a extração de fenóis em efluentes, utilizando um novo tipo de extratante para o fenol, N-octanoilpirrolidina (OPOD), sintetizado em laboratório.

Existe uma planta industrial de remoção de fenol de água residuárias, utilizando a técnica de MLS que foi inicialmente comercializada em torno de 1986 na fábrica de Plástico Nachung em Guangzhou, PR China. A capacidade de processamento dessa planta piloto é de 200-250 L.h⁻¹, e a planta comercial 400-500 L.h⁻¹. A fase externa do sistema contém na faixa de 350-925 mg.L⁻¹ de fenol. A fase membrana é constituída por 3,5% m/m de LMS-2 (surfatante), 6,7% m/m de parafina líquida e 89,8% m/m de querosene. A fase interna é uma solução de NaOH 5% m/m. O processo MLS dessa indústria apresenta uma eficiência de extração superior a 99,6% (CAHN & LI, 1992; CHAKRABORTY *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 1988).

Segundo Correia & Carvalho (2003), Ng *et al.* (2010), ZHANG *et al.* (1988), a extração de fenol em efluentes aquosos, utilizando a técnica de MLS pode ser facilmente realizada utilizando apenas um diluente alifático e um surfatante.

No trabalho de Ng *et al.* (2010), em uma extração de fenol pela técnica MLS, foram avaliados os efeitos de vários parâmetros operacionais no percentual de remoção de fenol, na quebra de emulsão e no inchamento da membrana. A fase externa era uma solução aquosa sintética contendo 300 ppm de fenol. A fase membrana era constituída por SPAN 80 como surfatante, CYANEX® 923 como extratante, e querosene como diluente. A fase interna era uma solução de NaOH. Os parâmetros operacionais investigados foram:

- razão volumétrica fase membrana/fase interna,
- razão volumétrica fase externa/fase membrana,
- velocidade de emulsificação,
- tempo de emulsificação,
- concentração de extratante,
- concentração de surfatante,
- concentração do reagente da fase interna,
- tempo de extração.

Esses parâmetros influenciaram fortemente a porcentagem de remoção de fenol (massa de fenol extraída da fase externa em relação à massa desse soluto inicialmente presente na fase externa) e a quebra da emulsão, dada pela perda de fenolato de sódio da fase interna ao final do processo em relação à quantidade de fenolato inicialmente presente nessa fase. A determinação da concentração de fenol e de fenolato de sódio foi feita através da espectrofotometria UV-Vis. As detecções de fenol e fenolato de sódio foram observadas no comprimento de onda de 270 nm e

290 nm, respectivamente. Nos ensaios iniciais, esses pesquisadores utilizaram um homogeneizador ULTRA TURRAZ IKA-T25, operando a 8000 rpm, por 3 minutos, para obtenção da emulsão primária, e uma agitação de 400 rpm, por 4 minutos, em equipamento IKA Lab-Egg Overhead Stirrer, para obtenção da emulsão múltipla. A fase interna era uma solução de NaOH de 0,5 M, a fase membrana era composta de 2% v/v de extratante, 2% v/v de surfatante em querosene. As outras condições iniciais eram: razão volumétrica fase membrana/fase interna (FM/FI) de 1/1 e razão volumétrica fase externa/fase membrana (FE/FM) de 2/1. Esses parâmetros foram, então, investigados um a um, mantendo os demais fixos nas condições iniciais. Nos ensaios realizados com as melhores condições de operação determinadas nesse estudo para a extração desejada, a porcentagem de remoção de fenol obtida foi de 98,33%, com quebra de emulsão de 1,25%. Essas condições foram: FM/FI igual a 5/1, FE/FM de 2/1, velocidade de agitação na emulsificação de 8000 rpm para um tempo de 5 minutos, velocidade de agitação na permeação mantida em 400 rpm por 4 minutos em todos os ensaios, 0% de extratante e 2% de surfatante, solução de NaOH (fase interna) 0,5M. Foi constatado que a necessidade de extratante para o transporte de fenol para a fase interna depende fortemente da concentração do reagente da fase interna (NaOH). No sistema, foi usado o extratante CYANEX[®] 923 na concentração 0-3%. Em concentrações inferiores a 2%, não foi observado um aumento significativo na extração de fenol com o aumento da concentração de extratante. Nesse estudo, a concentração ótima de extratante foi tomada como 0%. Os resultados apresentados estão de acordo com o proposto por Frankenfeld & Li (1987), em que o transporte de fenol pela técnica MLS foi um transporte passivo, sem necessidade de extratantes específicos.

A presença de surfatante na fase membrana aumenta a estabilidade da membrana líquida e conseqüentemente reduz a quebra da emulsão, conforme relatado por vários pesquisadores (GASSER *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2006). O aumento da concentração desse reagente levou à formação de glóbulos menores e, portanto, a uma maior área de contato. No entanto, um excesso proporcionou uma baixa porcentagem de remoção, devido ao aumento da viscosidade e espessura da membrana. A concentração de NaOH na fase interna escolhida foi 0,5 M, por apresentar a maior porcentagem de remoção com menor quebra de emulsão. Em baixas concentrações de NaOH, o sistema apresentou baixa porcentagem de remoção, pela insuficiência de NaOH para remover o fenol da fase membrana, desacelerando a etapa de reextração, com conseqüente saturação de fenol na fase membrana. Um aumento da concentração de NaOH no sistema pode melhorar a etapa de reextração, extraindo o fenol

presente na fase membrana, forçando sua difusão para a fase interna, em que é formado o fenolato de sódio, retirando o fenol dessa fase e mantendo, com isto, o gradiente de potencial químico. Quanto à quebra da membrana, segundo Mortaheb *et al.* (2008), uma alta concentração de NaOH pode aumentar o pH da fase interna, provocando seu inchamento (*swelling*), devido ao processo osmótico decorrente de uma elevada diferença de pH entre as fases externa e interna.

Existe uma inter-relação entre a concentração do extratante e a concentração de NaOH da fase interna, na porcentagem de remoção de fenol. Nesse estudo, concluíram que em baixas concentrações de NaOH, a presença de extratante aumenta a remoção de fenol, enquanto que em altas concentrações de NaOH a presença de extratante não apresenta vantagens significativas. Isto porque o aumento da concentração de NaOH na fase interna aumenta a força motriz do processo, aumento este mais necessário em um mecanismo de transporte passivo.

Em relação ao tempo de extração, foi feita uma análise do efeito dessa variável na remoção de fenol, na etapa de permeação. Foi observada uma extração superior a 90% atingida em um minuto de permeação.

Nos estudos de Mortaheb *et al.* (2008), a remoção de fenol em águas residuárias pela técnica de MLS foi estudada, utilizando-se um surfatante tipo poliamina, por eles sintetizados. Os resultados para a emulsão preparada pelo surfatante sintetizado mostraram uma maior estabilidade e um melhor desempenho quando comparado com o surfatante SPAN 80. Concluíram que a melhor concentração de surfatante na membrana era de aproximadamente 3% m/m. Na TABELA 4.2, é mostrada uma comparação das estruturas e das propriedades físicas desses surfatantes. A emulsão preparada pelo surfatante sintetizado aumentou a eficiência de remoção de fenol em até 90%, enquanto a eficiência com o SPAN 80 foi de até 52%. De maneira geral, a adição de surfatante exerceu uma função importante no desempenho da membrana, na formação de gotículas menores, proporcionando maior estabilidade à emulsão e reduzindo a tensão interfacial. Entretanto, para uma quantidade de surfatante muito elevada, houve um aumento da espessura da membrana, provocando maior resistência à transferência de massa e uma redução na taxa de extração. Para determinar as condições ótimas de extração, foram avaliados os efeitos de vários parâmetros, como: concentração de surfatante, concentração de NaOH na fase interna, razão volumétrica entre fase membrana e fase interna, velocidade de agitação da emulsão múltipla, temperatura e tipo de solvente. Verificou-se que, operando nas condições ótimas de extração, com o surfatante sintetizado, mais de 98% de fenol

foram removidos em um processo de único estágio. A eficiência da extração foi aumentada para 99,8% em processo realizado em dois estágios.

TABELA 4.2: Comparação das estruturas e das propriedades físicas de SPAN 80 e surfatante sintetizado.

PROPRIEDADES	SPAN 80	SURFATANTE SINTETIZADO
Fórmula Molecular	$C_{24}H_{44}O_6$	$R-C_6H_9O_2N_2-(C_2H_5N)_n$
Massa Molar (g/mol)	428	1250-1450
Densidade (g/cm ³)	0,99 (a 20°C)	0,8538 (a 60°C)
Viscosidade (mPa s)	1200-2000 (a 20°C)	1033 (a 60°C)

Nos experimentos realizados por Mortaheb *et al.* (2008), foi observado que, para o uso de SPAN 80, um aumento da concentração de NaOH, de 0,5% m/m para 1% m/m, a eficiência de remoção de fenol aumentou de 40 para 62%, em um tempo de permeação de 3 minutos. Se, por um lado, as altas concentrações de NaOH favorecem o processo de extração, por outro, elas proporcionam um maior transporte de água da fase externa para a fase interna, devido à ao efeito osmótico provocado pela elevada diferença de concentração eletrolítica entre as fases interna e externa. Com isto, há um maior inchamento dos glóbulos de emulsão múltipla, fenômeno conhecido como *swelling*, e também haverá quebra de emulsão resultando na diminuição da eficiência de remoção. Com o surfatante sintetizado e uma concentração de 1% de NaOH, 94% de fenol foi removido em 3 minutos na etapa de permeação. Esses resultados mostram que a emulsão é mais estável se for preparada pelo surfatante sintetizado. Com base nesses resultados, a concentração de 1% de surfatante sintetizado foi considerada como a ideal para esse sistema.

Para verificar a razão volumétrica entre a fase membrana/fase interna, esses pesquisadores estudaram várias razões volumétricas (1/1, 4/3 e 2/1). O sistema para estudo era composto de 2% de surfatante sintetizado, 1000 mg.L⁻¹ de concentração de fenol na fase externa e 1% de concentração de NaOH na fase interna. Aumentando-se a razão volumétrica fase membrana/fase interna, foi obtida uma emulsão múltipla mais estável; portanto, com menor quebra. A eficiência de remoção de fenol foi 14% maior para a razão volumétrica de fase

membrana/fase interna igual a 2:1, no tempo de permeação de 25 minutos, do que para a relação 1:1.

Para se verificar, a influência da velocidade de agitação na extração de fenol, foram realizados ensaios de permeação com três velocidades: 50, 100 e 150 rpm. Para a mistura submetida a uma velocidade de 150 rpm, observou-se que, após 10 minutos de contato entre as fases, houve uma diminuição do percentual de remoção de fenol em comparação aos ensaios realizados a 50 e 100 rpm. Observou-se que, com uma agitação maior, houve uma diminuição do tamanho dos glóbulos da emulsão, o que favorece a transferência de massa pelo aumento da área de contato, porém há um aumento da velocidade de quebra da membrana. A melhor velocidade de agitação para esse sistema foi de 50 rpm.

Foram realizados ensaios de extração às temperaturas de 20, 30 e 40°C. Para as temperaturas estudadas, não houve diferenças significativas na extração de fenol, durante os 30 minutos de contato. Assim, pode-se dizer que a temperatura ambiente é adequada ao processo, de forma a temperatura de 20°C foi a escolhida.

Mortaheb *et al.* (2008) avaliaram, também, a influência do solvente na permeação. A solubilidade do fenol no solvente pode afetar a eficiência de extração do processo. Para avaliar tal parâmetro, selecionaram-se vários solventes, como: solvente de petróleo, iso-parafina, solvente R e tolueno. Sabe-se que a solubilidade do fenol no solvente, aumenta com o número de aromáticos, ou seja, dentre os solventes selecionados o fenol apresenta uma maior solubilidade no tolueno. Assim, esperava-se que um solvente com maior teor de hidrocarbonetos aromáticos pudesse remover o fenol com mais eficiência, mas concluíram que, o solvente de petróleo apresentou maior eficiência na remoção de fenol. Isto, provavelmente, porque maior solubilidade não implica maior difusividade na fase membrana.

Nos estudos realizados, foram investigadas fases externas com diferentes concentrações de fenol (25 mg.L⁻¹ e 1.000 mg.L⁻¹ de fenol). A massa de fenol extraída é maior para maiores concentrações de fenol na fase externa, como era de se esperar, em virtude da maior força motriz do processo. Para a concentração de 25 mg.L⁻¹, a extração é elevada no início do processo (primeiros 2 minutos), estabilizando-se rapidamente pela pequena força motriz. Para 1000 mg.L⁻¹, a massa de fenol removida é muito maior e precisa, portanto, de um maior tempo para que a extração seja efetuada (~ 4 min).

Reis *et al.* (2007) estudaram a extração e recuperação de fenol de uma solução aquosa, utilizando as técnicas de membranas líquidas surfatantes e membranas líquidas usando fibra oca (*hollow-fiber*). O surfatante utilizado foi o ECA 4360, da Essochem Europe; o extratante selecionado foi CYANEX[®] 923 da Cytec; e o diluente o Shellsol T, da Shell Chemical. A fase externa era uma solução sintética contendo fenol nas concentrações de (0,05-1,0 kg.m⁻³). A fase interna era uma solução de NaOH nas concentrações de (0,2-1,0 kmol.m⁻³). A relação de volumes fase membrana/fase interna nas emulsões múltiplas foi fixada em 2:1. Em todos os ensaios realizados, o tempo de emulsificação foi de 900 segundos, e as emulsões primárias preparadas sob uma agitação de 7.000 rpm. Na permeação, a velocidade de agitação era de 300 rpm e o tempo de contato na etapa de permeação variou entre 30 a 360 segundos.

Pelo método analítico estabelecido nos estudos de Reis *et al.* (2007), tem-se que as concentrações de fenol e fenolato de sódio nas amostras aquosas foram determinadas por meio da técnica de espectrofotometria UV-Vis. Detecção de fenol e fenolato de sódio foram observadas no comprimento de onda de 270 nm e 287 nm respectivamente. As amostras de fenol na fase aquosa (refinado) foram lidas no espectrofotômetro em meio ácido e as amostras de fenolato de sódio presente na fase interna foram diluídas com uma solução de NaOH a 0,1 kmol.m⁻³.

Vários parâmetros foram investigados para avaliar a influência da relação volumétrica da fase de alimentação e fase interna na cinética de extração e recuperação de fenol. Diferentes concentrações de hidróxido de sódio na fase interna e diferentes concentrações de fenol na fase alimentação do sistema foram testadas.

A presença do extratante CYANEX[®] 923 no sistema de MLS permitiu a obtenção de altas taxas de extração e recuperação de fenol associadas a uma cinética de reação muito rápida. A eficiência de remoção do sistema foi em torno de 98% e a recuperação de fenol entre 83 e 91%, para o tempo de permeação de 180 segundos, para uma relação volumétrica da fase de alimentação e fase interna de 30:1. O aumento do tempo na etapa de permeação de 180 para 360 segundos levou a uma diminuição na recuperação de fenol, uma vez que favoreceu o transporte de água e a quebra da membrana. Assim, a remoção e a recuperação de fenol por MLS foram inferiores aos valores atingidos em fibras ocas, que foram, respectivamente, de 99% e de 94-99%.

Na TABELA 4.3, é mostrada uma comparação de parâmetros obtidos de vários pesquisadores, mostrando as melhores condições de ensaios adotadas em sistemas para remoção de fenol, utilizando a técnica MLS. Observa-se, na tabela, que, em todos os casos, a porcentagem de remoção de fenol obtida foi superior a 95%. A eficiência da membrana pode ser melhorada por meio de um estudo detalhado acerca das inter-relações entre os vários parâmetros que podem ser aplicados no processo de cada indústria.

TABELA 4.3: Comparação das condições de extração de fenol pela técnica de membranas adotadas por diferentes pesquisadores.

PARÂMETROS	Ng <i>et al.</i> (2010)	Mortaheb <i>et al.</i> (2008)	Reis <i>et al.</i> (2007)
Diluyente	Querosene	Solvente de Petróleo	ShellSol T
Extratante	CYANEX [®] 923	-	CYANEX [®] 923
Surfatante	SPAN 80	Surfatante Sintetizado	Poliamina ECA 4360
Relação Volumétrica Fase membrana/Fase interna	5:1	2:1	2:1
Relação Volumétrica Fase membrana/ Fase externa	1:2	1:10	1:10
Velocidade de Emulsificação	8000 rpm	15000 rpm	7000 rpm
Concentração de Surfatante	2% (v/v)	3% (m/m)	2% (m/m)
Tempo de emulsificação	5 minutos	20 minutos	15 minutos
Concentração Extratante	0%(v/v)	-	2%(v/v)
Concentração da fase Interna	0,5M	1% (m/m)	0,5M
Tempo de extração	4 minutos	4 minutos	3-6 minutos
Eficiência de Extração	98,33%	>95%	98%
Quebra de Emulsão	1,25%	<1%	1,2%

FONTE: NG *et al.*,2010 adaptada.

Gutierrez *et al.* (2010) estudaram a remoção de fenol e formaldeído de um efluente industrial gerado na fabricação de resinas fenólicas contendo altas concentrações de fenol e formaldeído

utilizando a técnica de extração líquido-líquido. A fase externa era um efluente que continha concentrações de fenol na faixa de 40-280 g.L⁻¹ e de formaldeído na faixa de 30-110 g.L⁻¹. A fase orgânica foi preparada com o extratante CYANEX[®]923 nas concentrações de 0-2,5 mol.L⁻¹ diluído no querosene. A fase interna era uma solução de NaOH 3 mol.L⁻¹. A relação volumétrica fase aquosa/fase orgânica foi de 1:1. O contato entre a fase aquosa e a fase orgânica dos experimentos foi realizado em tubos. Estes foram agitados em um agitador orbital na velocidade de rotação a 70 rpm, durante 4 horas. Decorrido esse tempo, as fases foram separadas por centrifugação, a uma velocidade de 3.000 rpm. Nesse estudo, foram avaliadas as influências da concentração do extratante CYANEX[®] 923 na fase membrana e do pH na fase alimentação. Para avaliar esses parâmetros, foram investigados dois tipos de efluentes fenólicos: destilado e condensado. O efluente condensado foi diluído com água destilada. Para esses experimentos, foram utilizadas uma fase orgânica contendo CYANEX[®] 923 a 0,6 mol.L⁻¹ e uma relação volumétrica fase aquosa/fase orgânica de 10:1 a 1:2. O método analítico utilizado foi a determinação das concentrações de fenol e fenolato de sódio pela técnica de espectrofotometria UV-Vis depois que as mesmas foram diluídas com solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹, para ajustar o pH das amostras para bem acima do pKa do fenol, que é de 9,89. As detecções de fenol e fenolato de sódio foram observadas no comprimento de onda de 270 nm e 235 nm, respectivamente. As análises de formaldeído foram realizadas por titulação potenciométrica baseadas no método cloreto de hidroxilamônio (ISO 11402:2004). Concentrações de fenol e formaldeído na fase orgânica foram calculadas por balanço de massa.

Concluíram que, na extração líquido-líquido de fenol, a partir de efluentes aquosos contendo formaldeído, usando o extratante CYANEX[®] 923 solubilizado em querosene, foi possível realizar a separação seletiva de fenol. Os melhores resultados foram obtidos trabalhando com a concentração de CYANEX[®] 923 de 0,5 a 0,8 mol.L⁻¹.

Os pesquisadores observaram que o pH da fase aquosa de alimentação tem um efeito importante no comportamento do equilíbrio do sistema. Esse efeito é explicado pela dissociação da molécula do fenol. Em soluções alcalinas, ocorre a reação ácido-base com o fenol, com a conversão do ácido fraco (fenol) em um sal (fenolato de sódio), que é insolúvel na fase orgânica. Assim, quanto ao pH da fase de alimentação, observou-se que, para valores superiores a 8,0, houve uma diminuição do coeficiente de distribuição de fenol entre a fase orgânica e a fase aquosa. Além disso, em condições alcalinas, ocorreram reações de degradação do formaldeído presente na fase de alimentação, porém essa degradação ocorre em valores de pH não relevantes

para a extração de fenol. Portanto, o sistema de extração líquido-líquido pode ser utilizado para separar os dois componentes presentes em efluentes na fabricação de resinas fenólicas.

Wan *et al.* (1997) estudaram a eficiência da remoção de fenol para o tratamento de quatro tipos de águas residuárias contendo esse soluto. A fase externa do sistema era um efluente industrial contendo 10.261,8 mg.L⁻¹ de fenol, em pH 2,5. O sistema de extração era composto pelo extratante N₅₀₃ (N,N-di(1-metilheptil)acetamida); o surfatante LMS-3 desenvolvido pelos autores; o diluente querosene e um composto parafínico associado ao diluente, como aditivo para aumentar a viscosidade da fase membrana. A fase interna era uma solução de hidróxido de sódio na concentração de 5-20%. Nos ensaios realizados, a emulsão primária foi preparada sob uma agitação de 3.000 rpm. Na permeação, a velocidade de agitação era de 200-300 rpm e o tempo de contato entre as fases na etapa de permeação de até 30 minutos. Para esses ensaios, foi adotada uma fase membrana composta de 5,0% de surfatante LMS-3, concentrações variadas de extratante N₅₀₃, na faixa de 0-20% m/m, e composto parafínico de 5-20%, dissolvidos em querosene. A relação de volumes fase membrana/fase interna adotada foi de 2:1 e fase externa/ emulsão primária foi de 4:1. Concluiu-se que a concentração de N₅₀₃ afetava não só o percentual de extração, mas também a estabilidade da membrana. A melhor concentração, dentre as investigadas, era inferior a 10% m/m. Maiores concentrações favoreceram a remoção de fenol e reduziram o tempo na etapa de permeação, aumentando a eficiência da extração, mas causaram uma desestabilização da emulsão múltipla.

Quanto ao pH da fase alimentação, Wan *et al.* (1997) realizaram ensaios em diferentes condições: pH 2,0, 3,5, 5,0 e 7,5. Obtiveram extrações mais elevadas em pH ≤ 5,0. Adicionalmente, sabe-se que apenas a forma não dissociada do fenol é solúvel na fase orgânica e que a adição do extratante N₅₀₃ na fase membrana para promover a extração de fenol requer um meio ácido, pois a reação extratante-fenol só é viabilizada se o fenol estiver na forma não dissociada por possibilitar a formação de ligações de hidrogênio. Assim, como praticamente todo o fenol se encontra na forma não dissociada em valores de pH em torno de 5,0, esses pesquisadores recomendaram utilizar um valor de pH de 4,0 para garantir uma maior remoção de fenol.

Pelos resultados apresentados, os pesquisadores concluíram que o fenol podia ser eficientemente removido e recuperado a partir dos diferentes tipos de águas residuárias industriais investigados, contendo altas concentrações de compostos fenólicos de 7.000-47.000 mg.L⁻¹. Por meio do processo de membranas líquidas em dois estágios, a concentração de fenol

no efluente foi reduzida para menos de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, limite estabelecido pelas legislações ambientais vigentes. O fenolato de sódio recuperado na fase interna foi em torno de 270 g.L^{-1} em fenol.

Reis *et al.* (2011) estudaram a extração de fenol e seus derivados como tirosol (2-(4-hidroxifenil) etanol) e ácido p-cumárico (ácido 4-hidroxicinâmico), componentes típicos presentes nos efluentes do processo industrial das plantas de óleo de oliva. A fase externa era uma solução aquosa sintética contendo os componentes presentes no efluente real na concentração de 200 mg.L^{-1} de soluto (fenol + derivados fenólicos). A fase membrana do sistema era constituída pelo hidrocarboneto isoparafínico ShellSol T como diluente, a poliamina ECA 4360 (2% m/m) como surfatante, CYANEX[®] 923 (2% m/m) como extratante e, em alguns ensaios, foram utilizados o modificador isodecanol na concentração de 2% m/m. Foram, também, testados outros extratantes como Hostarex A327, Alamine[®] 336 e Aliquat[®] 336. Na maioria dos ensaios, a fase interna era uma solução de hidróxido de sódio $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. A relação de volumes fase membrana/fase interna era de 3:2, o tempo de contato entre as fases 360-1200 s, e a velocidade de agitação na permeação de 300 rpm. Os parâmetros avaliados no sistema de extração foram: a composição da fase membrana, o pH da fase externa, a relação de volumes de fase externa/fase interna, a temperatura na etapa de permeação e a concentração de soluto presente inicialmente na fase externa. Os resultados apresentados indicaram que a concentração de 2% m/m de CYANEX[®] 923 permitiu a obtenção de uma eficiência de extração elevada de fenóis, na faixa de 97- 99% com tempo de contato de 5-6 min na etapa de permeação. Os valores de eficiência de extração para remoção de fenol e ácido p-cumárico foram equivalentes, usando o sistema de extração contendo 2% de isodecanol, mas a taxa de remoção de tirosol foi bastante reduzida. Os resultados apresentados mostram que, para a concentração de 2% m/m de CYANEX[®] 923, a extração de fenol foi muito elevada, na faixa de 97- 99%, para um tempo de contato de 5-6 minutos na etapa de permeação. Os percentuais de extração de fenol e ácido p-cumárico foram equivalentes para o sistema contendo 2% m/m de isodecanol, mas a taxa de remoção de tirosol foi bastante reduzida.

5 METODOLOGIA

A metodologia empregada para a realização da parte experimental pode ser subdividida em duas etapas, que foram realizadas simultaneamente. Na primeira etapa, foi definido o sistema de extração, com base em dados da literatura e em alguns experimentos preliminares. Essa etapa envolveu, ainda, a definição das variáveis a serem pré-fixadas no processo de extração e as condições operacionais adotadas para o sistema, além da escolha das variáveis a serem investigadas com suas respectivas faixas de operação. A segunda etapa constituiu-se na definição da metodologia analítica e determinação de fenol, fenolato de sódio e lítio, nos diferentes ensaios realizados (vide item 5.4).

Os parâmetros escolhidos como resposta para o estudo em questão foram:

- Percentual de extração de fenol (% E);
- Percentual de reextração de fenol (% R);
- Percentual de quebra da membrana (% Q).

O percentual de extração de fenol (% E) é calculado pela EQUAÇÃO (5.1) ou pela EQUAÇÃO (5.2).

$$\% E = \frac{m_{extr}^{FE}}{m_i^{FE}} \cdot 100 = \frac{m_i^{FE} - m_f^{FE}}{m_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.1)$$

$$\% E = \frac{[fenol]_i^{FE} \cdot V_i^{FE} - [fenol]_f^{FE} \cdot V_f^{FE}}{[fenol]_i^{FE} \cdot V_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

Na EQUAÇÃO (5.1), tem-se que o sobrescrito *FE* refere-se à fase externa e os subscritos *extr*, *i* e *f* significam, respectivamente, o soluto (no caso, o fenol) extraído da fase externa, o soluto inicialmente presente nessa fase e a quantidade de soluto final nela presente após a extração.

Na EQUAÇÃO (5.2), V_i^{FE} é o volume da fase externa inicial e V_f^{FE} é o volume da fase externa final e $[fenol]^{FE}$ é a concentração do soluto fenol na fase externa. Os subscritos *i* e *f* referem-se às condições inicial e final do parâmetro em questão.

Se a variação de volume da fase externa do sistema for desprezível, o percentual de extração % E é calculado apenas com base nas concentrações do soluto na fase externa nas condições inicial e final, conforme mostrado na EQUAÇÃO (5.3).

$$\% E = \frac{[fenol]_i^{FE} - [fenol]_f^{FE}}{[fenol]_i^{FE}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

O percentual de reextração de fenol (% R) é calculado pelos resultados da massa reextraída desse soluto a partir da fase membrana (m_{reext}), conforme mostrado nas EQUAÇÕES (5.4) e (5.5). Essa massa reextraída é dada pela massa final de fenol na fase interna, visto que essa fase, inicialmente, não continha fenol. O sobrescrito *FI* significa fase interna.

$$\% R = \frac{m_{reext}}{m_{extr}^{FE}} \cdot 100 = \frac{m_f^{FI}}{m_{extr}^{FE}} \cdot 100 \quad (5.4)$$

$$\% R = \frac{[fenol]_f^{FI} \cdot V_f^{FI}}{[fenol]_i^{FE} \cdot V_i^{FE} - [fenol]_f^{FE} \cdot V_f^{FE}} \quad (5.5)$$

Na EQUAÇÃO (5.5), V_f^{FI} é o volume da fase interna final e $[fenol]_f^{FI}$ é a concentração final do soluto fenol na fase interna.

Íons Li^+ foram adicionados, inicialmente, na fase interna apenas, para atuarem como traçadores. Assim, sua presença na fase externa é um indício de quebra da membrana. Dessa forma, o percentual de quebra da membrana (% Q) é determinado pela diminuição da massa de íons Li^+ na fase interna em relação à massa desses íons inicialmente presentes nessa fase, que corresponde ao aparecimento desses íons na fase externa, conforme indicado pelas EQUAÇÕES (5.6) e (5.7). Na EQUAÇÃO (5.6), $(m_f^{FE})_{lítio}$, $(m_i^{FE})_{lítio}$ e $(m_i^{FI})_{lítio}$ referem-se, respectivamente, às massas de lítio final na fase externa, inicial na fase externa e inicial na fase interna. Apesar de a fase externa não conter, inicialmente, íons lítio, $(m_i^{FE})_{lítio}$ é colocada na equação porque pode ser detectado algum ruído na análise de lítio na fase externa inicial, que deve ser subtraído da análise de lítio na fase externa final. A análise de lítio não é feita na fase interna final porque pequenas variações de volume na fase interna levam a grandes erros por se tratar de um volume muito pequeno.

$$\% Q = \frac{(m_f^{FE})_{\text{lítio}} - (m_i^{FE})_{\text{lítio}}}{(m_i^{FI})_{\text{lítio}}} \cdot 100 \quad (5.6)$$

$$\% Q = \frac{[Lítio]_f^{FE} \cdot V_f^{FE} - [Lítio]_i^{FE} \cdot V_i^{FE}}{[Lítio]_i^{FI} \cdot V_i^{FI}} \cdot 100 \quad (5.7)$$

Na EQUAÇÃO (5.7), $[Lítio]$ refere-se à concentração de lítio na fase externa; os sobrescritos FE e FI correspondem às fases externa e interna, respectivamente; e os subscritos i e f referem-se às condições inicial e final do parâmetro em questão.

5.1 Definição do Sistema de Extração e das Variáveis Operacionais

As variáveis operacionais da permeação foram definidas com base na literatura revisada (MORTAHEB *et al.*, 2008; NG *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2007; WAN *et al.*, 1997). Essas variáveis influenciam no percentual de remoção de fenol e na quebra da emulsão, principais variáveis-resposta escolhidas para a avaliação dos resultados deste trabalho. As variáveis determinadas para o estudo do sistema de extração de fenol, para a solução sintética contendo 95 mg.L⁻¹, utilizando-se a técnica de membranas líquidas surfatantes foram:

- pH da fase externa;
- concentração de extratante;
- concentração de surfatante;
- concentração de NaOH na fase interna;
- tempo de permeação;
- operação multiestágio, em corrente cruzada, com fase membrana reutilizada e fase externa fresca;
- operação multiestágio, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa.

E para o efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS contendo 116,14 mg.L⁻¹, foram realizados:

- ensaios com o efluente industrial nas condições de pH 2,0 e 4,0 e no pH natural do efluente (8,0) em função do tempo de permeação;
- operação multiestágio, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa.

Para a realização da etapa de emulsificação, foram adotadas as condições de operação utilizadas por SALUM (1998), apresentadas na TABELA 5.1.

TABELA 5.1: Condições de operação do sistema de extração.

Variáveis	Condições de Operação
Velocidade de agitação na emulsificação (rpm)	13.000
Tempo de emulsificação (min)	5
Temperatura de emulsificação (°C)	25 ± 2
Temperatura de permeação (°C)	25 ± 2
Volume de emulsão múltipla (mL)	280

A definição dos constituintes do sistema de extração foi baseada na literatura revisada (MORTAHEB *et al.*, 2008; NG *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2007; WAN *et al.*, 1997). Os constituintes da fase membrana foram selecionados, conforme descrito nos itens 4.3 e 4.7.

Conforme já mencionado, três importantes constituintes da fase membrana são o extratante, o surfatante e o diluente.

A escolha do extratante está relacionada à seletividade, à solubilidade do complexo na fase membrana e, conseqüentemente, ao tipo de mecanismo de transporte do soluto a ser extraído. Na literatura, dois mecanismos são mencionados para a extração de fenol. Em alguns trabalhos, os autores utilizaram apenas diluente e surfatante para a separação desse soluto, seja em soluções aquosas seja em efluentes industriais (CAHN *et al.*, 1974; CORREIA & CARVALHO, 2003; FRANKENFELD & LI, 1987; LUAN & PLAISIER, 2004; LIN *et al.*, 2002; MORTAHEB *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2006; PARK & CHUNG, 2003). Nesse caso, o mecanismo de transporte sugerido é o transporte simples com reação química (vide FIGURA 4.8 e FIGURA 4.9, páginas 37 e 38, respectivamente). Outros autores já sugerem o mecanismo de transporte facilitado com reação química (vide FIGURA 4.11 e FIGURA 4.12, páginas 39 e 40, respectivamente).

Os extratantes utilizados para a separação de fenol em soluções aquosas e/ou efluentes industriais são extratantes de solvatação, sendo os mais utilizados o CYANEX® 923 (CICHY

& SZYMANOWSKI, 2002; GUTIÉRREZ *et al.*, 2010; NG *et al.*, 2010; REIS *et al.*, 2011; ROSOCKA-REGEL & WISNIEWSKI, 2010), devido ao seu alto coeficiente de distribuição para o fenol, e o CYANEX[®] 921 ou TOPO (MACGLASHAN *et al.*, 1985), pela sua similaridade ao primeiro, ambos trialquilfosfinas. O CYANEX[®] 923 é uma mistura comercial de quatro óxidos de trialquilfosfina, cuja composição e estruturas químicas dos óxidos são mostradas na FIGURA 5.1, e o CYANEX[®] 921 (CYTEC, 2011a), desenvolvido pela American Cyanamid Company (Cytec), que é um óxido de trioctilfosfina, comercialmente, conhecido como TOPO, um dos componentes do CYANEX[®] 923 (vide FIGURA 5.1).

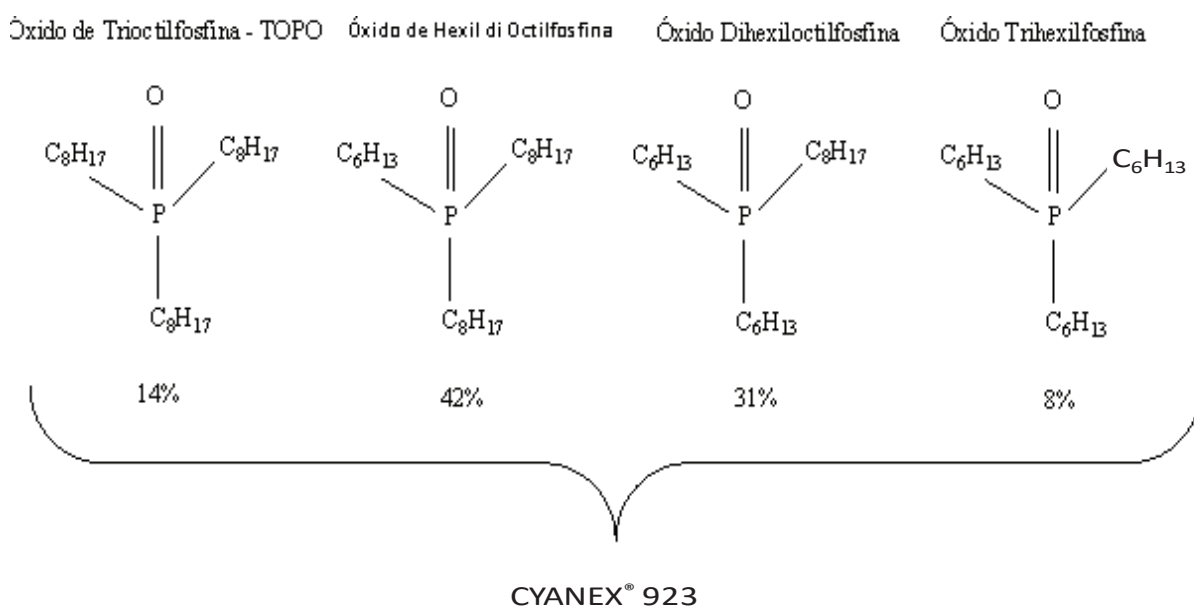


FIGURA 5.1: Composição e estruturas químicas dos óxidos que compõem o CYANEX[®] 923.
 FONTE: BURGHOFF *et al.*, 2009.

Comparando-se os extratantes CYANEX[®] 923 e CYANEX[®] 921 na remoção de fenol, tem-se que o extratante CYANEX[®] 923 oferece uma vantagem sobre o CYANEX[®] 921, por ser completamente solúvel em todos os diluentes alifáticos, mesmo em sistemas com baixa temperatura (CYTEC, 2011a; SAEED *et al.*, 2009). O principal fator na escolha entre os dois extratantes específicos em sistemas de recuperação de fenol depende da concentração do soluto presente em efluentes líquidos, visto que o CYANEX[®] 923 consegue ser utilizado em plantas de extração com um número menor de estágios, devido ao seu elevado coeficiente de distribuição (CYTEC, 2011b). O CYANEX[®] 921 é um extratante eficiente para a remoção de

fenol e oferece uma alternativa de menor custo para sua recuperação (CYTEC, 2011a). O TOPO apresenta elevado grau de pureza e baixa solubilidade em água. É sólido em temperaturas ambientes e deve ser dissolvido em um solvente adequado. O uso de solventes aromáticos é preferencial para sua dissolução (CICHY & SZYMANOWSKI, 2002). Segundo Macglashan *et al.* (1985), é um complexante forte para todos os compostos fenólicos estudados, e a natureza do solvente tem um efeito significativo no coeficiente de distribuição. Se o solvente for um álcool, há uma redução considerável do coeficiente de distribuição em sistemas de extração de fenol. Reis *et al.* (2007) compararam a eficiência do CYANEX[®] 923 com outros extratantes como o Amberlite[®] LA-2 e o TOPO na recuperação de fenol em sistemas de extração com membranas, e verificou que o CYANEX[®] 923 foi o melhor extratante usado, justamente devido ao seu elevado coeficiente de distribuição do soluto.

Neste trabalho, para avaliar o mecanismo de transporte para o fenol, optou-se pela realização de ensaios de extração pela técnica MLS, com e sem extratante, determinando-se o percentual de remoção de fenol em soluções aquosas. No caso do uso de extratante, foi escolhido o CYANEX[®] 921(TOPO), por ser este um extratante cujo mecanismo de complexação é o de solvatação, adequado para o sistema de extração de fenol, e pela disponibilidade desse reagente no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, local onde foi desenvolvido o presente trabalho.

A escolha do surfatante está relacionada à viscosidade, à capacidade de estabilização do sistema de extração, que, por sua vez, está relacionada ao balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) desse reagente. Dos artigos revisados referentes à extração de fenol, alguns utilizam, como surfatante, o SPAN 80 (CAHN & LI, 1974; LIN *et al.*, 2002; NG *et al.*, 2010; PARK *et al.*, 2006) e outros o ECA 4360 (CORREIA & CARVALHO, 2003; REIS *et al.*, 2007; REIS *et al.*, 2011). Neste trabalho, foi utilizado o surfatante ECA 4360, um tipo de poliamina, visto que este, em comparação ao SPAN 80, apresenta resultados melhores em termos da estabilidade da membrana e não promove um transporte de água acentuado para a fase interna (KONZEN, 2000).

O diluente é o reagente responsável pela solubilização do extratante e do surfatante. Neste trabalho, será utilizado, como diluente, o solvente Escaid[™] 110, formado por hidrocarbonetos alifáticos de baixa polaridade. Segundo Kinugasa *et al.* (1992), hidrocarbonetos alifáticos

fornecem membranas mais estáveis à ação de forças mecânicas do que hidrocarbonetos aromáticos, provavelmente devido à sua maior viscosidade. Além disso, a baixa polaridade dos diluentes alifáticos não favorece a permeação de água através da fase membrana, efeito indesejável no processo MLS.

A solução de reextração (fase interna) utilizada foi uma solução de NaOH, que, ao consumir o fenol na formação de fenolato nessa fase, mantém a força motriz do processo. Essa escolha foi embasada nos trabalhos de Cahn e Li (1974), Lin *et al.* (2002), Mortaheb *et al.* (2008), Ng *et al.* (2010), Norasti *et al.* (2011), Park e Chung (2003), que utilizaram essa mesma solução na fase interna.

Como traçador, para determinar o percentual de quebra da membrana, foi utilizada uma solução de sulfato de lítio monoidratado, adicionada na fase interna. A escolha do traçador foi feita de acordo com os estudos de Salum (1998), visto que o lítio é uma substância inerte ao sistema e de fácil determinação analítica. A concentração de sulfato de lítio monoidratado utilizada foi de 0,05 M.

Para os ensaios de permeação a partir da solução sintética de fenol, era necessário definir *a priori* a concentração dessa substância na fase externa a ser utilizada nos ensaios. Optou-se por soluções contendo 95,0 mg.L⁻¹ de fenol como fase de alimentação do sistema, visto que essa concentração é a encontrada em diversos efluentes industriais.

O pH é uma variável de extrema importância no processo MLS, especialmente quando se utilizam extratantes de troca catiônica, por afetar, nesse caso, tanto a reação de extração do soluto na interface externa da membrana quanto a de reextração do mesmo na interface interna. No entanto, para extratantes de solvatação, como é o caso deste trabalho, esse parâmetro, em geral, não exerce uma influência significativa. Porém, neste estudo, houve uma preocupação com a escolha do pH, devido ao fato do equilíbrio fenol-fenolato ser afetado por esse parâmetro. O pK_a do fenol, ou seja, o cologaritmo da constante de dissociação desse composto, é igual a 9,89, portanto, em valores de pH inferiores ao pK_a , há uma predominância de fenol em relação ao fenolato e, em valores de pH mais ácidos, praticamente não há dissociação de fenol. Segundo a literatura, o mecanismo de extração de fenol se dá com a extração do fenol em seu estado molecular. Fez-se, então, um levantamento das melhores condições de pH encontradas em

diferentes estudos para a extração de fenol, não só pela técnica de MLS, como também para membranas líquidas suportadas, membranas BLM (*bulk liquid membranes*) e/ou para a técnica de extração líquido-líquido, e escolheu-se a faixa de pH de 1,0 a 8,0, condição em que o fenol estivesse predominantemente em seu estado molecular (CORREIA & CARVALHO, 2003; LI *et al.*, 2004; LUAN & PLAISIER, 2004; TERAMOTO *et al.*, 1983; WAN *et al.*, 1991; WAN *et al.*, 1997; VENKATESWARAN & PALANIVELU, 2005; REIS *et al.*, 2007). Nos demais ensaios em que esse parâmetro foi fixado, o pH da fase externa foi ajustado em 2,0 com H₃PO₄, que auxilia na preservação da solução de acordo com a norma da ABNT/NBR 9898, que trata da preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores (ABNT, 1987).

A razão volumétrica de fases aquosa externa/fase membrana/aquosa interna (A/O/A = 5:1:1) foi definida a partir do trabalho desenvolvido por Ng *et al.* (2010) e de alguns experimentos preliminares, e mantida constante em todo o trabalho. Os volumes de cada fase foram escolhidos com base nas características do reator disponível (reator de 320 mL) e do sistema de agitação para o volume total adotado, que foi de 280 mL. Essa escolha visa a uma boa homogeneização do sistema na condição adotada. Assim, os volumes utilizados das fases externa, membrana e interna foram, respectivamente, 200, 40 e 40 mL.

Na TABELA 5.2, é apresentado um resumo do sistema de extração utilizado nos ensaios, com a composição de cada fase, volume e a proporção entre os volumes das fases.

TABELA 5.2: Constituição do sistema de extração.

Fases	Composição	Volume da Fase (mL)	Proporção Volumétrica das Fases
Fase Interna	NaOH Li ₂ SO ₄ (traçador)	40	5:1:1
Fase Membrana	CYANEX [®] 921 (extratante) ECA 4360 (surfatante) Escaid [™] 110 (diluyente)	40	
Fase Externa	Solução Sintética ou Efluente Líquido Industrial da REGAP/PETROBRAS	200	

Para avaliar o comportamento do sistema de extração de fenol, pela técnica de MLS, foi adotada a metodologia de variação das variáveis operacionais, sendo analisada uma variável por vez em função do tempo, mantendo-se todas as outras fixas, apesar de uma variável influenciar em outra variável. Essa escolha se justifica pela possibilidade de haver uma grande variação nos resultados obtidos entre os ensaios com a condição mínima e máxima dos parâmetros investigados, que não seria detectada, por exemplo, por um planejamento fatorial completo. As variáveis estudadas e as fixadas nesta etapa do trabalho estão mostradas na TABELA 5.3, juntamente com os níveis em que foram avaliadas ou estabelecidas.

TABELA 5.3: Parâmetros envolvidos nos ensaios de permeação e seus níveis.

Parâmetros Investigados	Níveis
pH	1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 4,5; 5,5; 7,0; 8,0
Tempo de permeação (min)	2, 4, 6, 8, 10, 12, 15
Concentração de extratante (% m/v)	0, 1, 2
Concentração de surfatante (% v/v)	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0
Concentração da solução de NaOH na fase interna (mol.L ⁻¹)	0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0
Parâmetros Fixados	Níveis
Concentração de fenol na fase externa (mg.L ⁻¹)	95,0
Temperatura (°C)	Ambiente (25±2)

5.2 Materiais

Os itens (equipamentos, soluções e reagentes) utilizados neste trabalho, nos experimentos em bancada, estão listados a seguir.

5.2.1 Equipamentos

- Liquidificador Walita Firenze (emulsificador);
- Agitador mecânico – Fisatom – modelo 713D;
- Agitador magnético com aquecimento – FANEM – modelo 258;
- pHmetro digital – CORNING – modelo 430;
- Balança analítica eletrônica – QUIMIS modelo: Q500L210C;

- Cronômetro Technos – modelo Cronus 1/100;
- Desemulsificador eletrostático – COEL;
- Espectrofotômetro UV-Visível Varian Modelo Cary 50 series spectrophotometer;
- Espectrofotômetro de absorção atômica – GBC – modelo Avanta PM;
- Reator de vidro com torneira de teflon, com 9,0 cm de diâmetro interno e 15 cm de diâmetro externo, 12 cm de altura e capacidade nominal para aproximadamente 750 mL, com 3 aletas igualmente espaçadas, cada qual com 8 cm de altura, 1 cm de largura, e espessura de 3 mm cada. Esse reator estava acoplado a um sistema de agitação mecânica, munido de uma hélice de vidro de 19 cm de comprimento, com três pás de vidro igualmente espaçadas, inclinadas com um ângulo de 45°, com um comprimento de aproximadamente 2,7 cm cada.

5.2.2 Soluções e reagentes

- Hidróxido de sódio P.A. – Vetec;
- Sulfato de lítio monoidratado P.A. – Vetec;
- CYANEX® 921 (TOPO), da Cyanamid; 93% de óxido de trioctilfosfina com massa molar de 386 g.mol^{-1} , viscosidade igual a 15,0 mPa.s, a 55°C;
- ECA 4360 – da Paramins, uma poliamina utilizada como surfatante, com densidade $0,9213 \text{ g.cm}^{-3}$, viscosidade de 97cSt a 100°C, contendo 2,13% em massa de nitrogênio;
- Escaid™ 110 – da Exxon Chemicals, utilizado como diluente, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, hydrogenada, com densidade (20/4°C) entre 0,7860 e 0,8150 g.mL^{-1} e viscosidade a 37,8°C de 1,4 a 2,0 cSt;
- Fenol –Synth;
- Fenolato de sódio triidratado P. S. (para síntese) – Merck;
- Soluções tampão (pH= 4, pH=7 e pH =10) – Vetec.
- Solução sintética de fenol, produzida a partir de fenol P.A. com teor de 99% - Synth e/ou Dinâmica.
- Solução padrão de fenol estoque, preparada na concentração de 1.000 mg.L^{-1} . A partir dessa solução, foram preparadas soluções padrões de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 mg.L^{-1} .

5.3 Procedimento Experimental

Conforme já mencionado, a técnica de extração por MLS pode ser dividida em quatro etapas: emulsificação, permeação, decantação e desemulsificação. Serão descritos abaixo o procedimento experimental empregado em cada uma das etapas investigadas no trabalho e as metodologias adotadas nos ensaios com reutilização da fase membrana e nos ensaios visando ao esgotamento da fase externa. Cabe ressaltar que este estudo foi realizado com uma solução aquosa sintética com uma concentração inicial de 95 mg.L⁻¹ de fenol, visando à sua remoção pela técnica de extração por membranas líquidas surfatantes, tendo como foco a remoção de fenol de efluente industrial. Nesse sentido, na sequência, foram utilizadas as condições estabelecidas no estudo com a solução sintética, e algumas destas foram reavaliadas para a remoção de fenol presente em um efluente líquido da Refinaria Gabriel Passos, denominado água de processo, amostrado após a passagem pela primeira etapa da Estação de Tratamento de Despejos Industriais – ETDI, a Unidade Separadora de Água e Óleo (vide item 3.4), proveniente da operação de refino de petróleo da Refinaria Gabriel Passos (Betim/MG) / PETROBRAS.

5.3.1 Etapas do processo MLS

A etapa de emulsificação foi realizada utilizando-se um emulsificador de alto cisalhamento, com capacidade de 1,5 L, sob condições de operação estabelecidas em estudos realizados por Salum (1998): velocidade de agitação da emulsão primária de 13.000 rpm e tempo de emulsificação de 5 minutos. Primeiramente, foi feita a preparação da fase membrana, em que os constituintes dessa fase foram adicionados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Na sequência, esta foi colocada no emulsificador e, com o sistema sob agitação, acrescentou-se a fase interna, lentamente, dentro de um intervalo de 10 segundos. Após a adição, foi iniciada a contagem do tempo. De acordo com os estudos de Salum (1998), o tempo de 5 minutos adotado é adequado para a formação de uma emulsão estável em termos do tamanho das gotículas dispersas na fase membrana e de sua uniformidade. Para o emulsificador utilizado, para que se obtenha uma emulsão estável, mas em condições de ser posteriormente quebrada na etapa de desemulsificação, o volume mínimo de emulsão primária a ser preparado, respeitando a proporção de volumes fase membrana/fase interna adotada para o sistema de extração (1:1), é de 200 mL, estabelecido em estudos preliminares.

Na etapa de permeação, foi utilizado um reator de vidro com aletas e um sistema de agitação mecânico, munido de um impelidor, uma hélice de vidro com 3 pás inclinadas igualmente espaçadas, cuja função era evitar a formação de zonas de estagnação e promover o cisalhamento no sistema para possibilitar a formação de glóbulos e, portanto, a obtenção da emulsão múltipla. Na FIGURA 5.2, é mostrada a realização da etapa de permeação para o sistema em estudo.



FIGURA 5.2: Etapa de permeação em operação.

Inicialmente, colocou-se a fase externa no reator, posicionando-se o impelidor de modo que este ficasse parcialmente imerso na solução. Em seguida, ajustou-se o agitador mecânico na rotação desejada (200 rpm) e acrescentou-se, lentamente, a emulsão primária, iniciando-se a contagem de tempo após o término da adição desta no reator. Para cada uma das variáveis investigadas, o tempo de permeação foi variado de 2 a 15 minutos, ou menos, de acordo com o ensaio. O objetivo era determinar o tempo em que se obtinha um elevado percentual de fenol extraído associado a uma baixa quebra da membrana. Encerrado o tempo estabelecido para a permeação, a emulsão múltipla foi transferida para um funil de separação, onde ficou em

repouso por um determinado período, para promover a separação completa das fases (decantação das fases – terceira etapa do processo). A fase externa foi, então, coletada em uma proveta de 250 mL e o seu volume foi medido. Uma amostra dessa fase foi retirada para ser enviada para análise química para determinação de fenol e lítio. A emulsão primária carregada com o soluto de interesse foi transferida para o coalescedor eletrostático para que se procedesse à desemulsificação dessa emulsão, visando à separação da fase contendo o soluto (fase interna enriquecida no soluto) e da fase membrana, que poderia ser reutilizada no processo.

A etapa de desemulsificação da emulsão primária carregada com o soluto de interesse, última etapa do processo MLS, foi realizada em um coalescedor eletrostático, desenvolvido por Konzen (2000) que, ligado a uma fonte de alta tensão, promove a quebra da emulsão pela aplicação de campo elétrico de alta intensidade, permitindo uma separação rápida e eficiente das fases membrana e interna, que constituem a emulsão primária. Na FIGURA 5.3, é mostrada uma perspectiva em corte do coalescedor eletrostático.

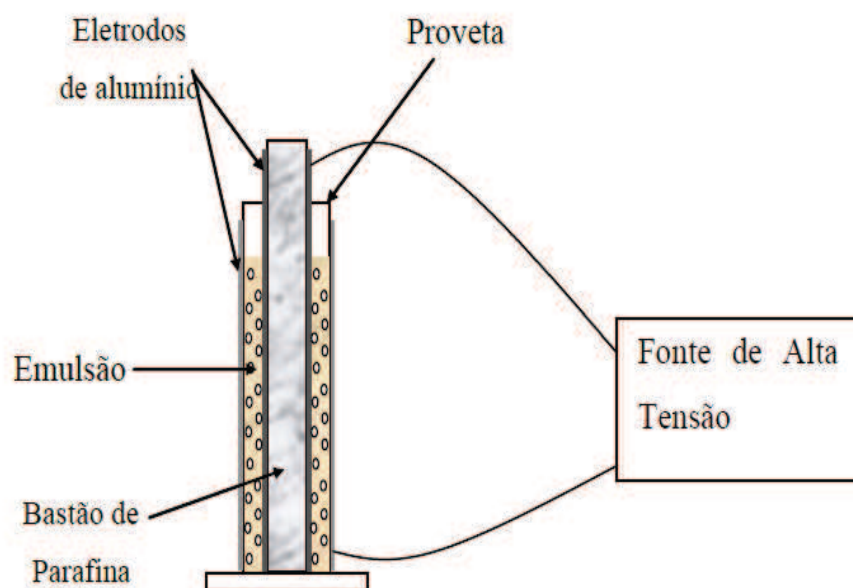


FIGURA 5.3: Montagem do capacitor cilíndrico (perspectiva em corte).

FONTE: KONZEN, 2000.

No coalescedor, foi introduzida uma proveta de 250 mL, contendo a emulsão primária carregada, proveniente da etapa de decantação. Ligou-se, então, o coalescedor, ajustando-se a

tensão para 1,0 KV e a frequência para 11 kHz, aproximadamente. O tempo total de quebra da emulsão primária pode variar de sistema para sistema, visto que o tempo varia em função da composição da membrana e das condições adotadas na etapa de permeação, mas, em média, o tempo gasto está entre 10 a 70 minutos. Emulsões carregadas apresentando alta viscosidade podem elevar significativamente o tempo de desemulsificação (KONZEN, 2000). O término da etapa de desemulsificação é caracterizado pela presença de uma interface aquosa/orgânica bem definida. Obtida essa condição, foram medidos os volumes das fases membrana e interna. Uma amostra da fase interna foi enviada para análise química para determinação de fenolato de sódio e lítio e a fase membrana, no caso em que foram realizados ensaios de reutilização de fase membrana, foi guardada para ser reaproveitada em outro estágio de extração.

Na FIGURA 5.4, é representada, de forma esquemática, a metodologia experimental adotada nos ensaios.

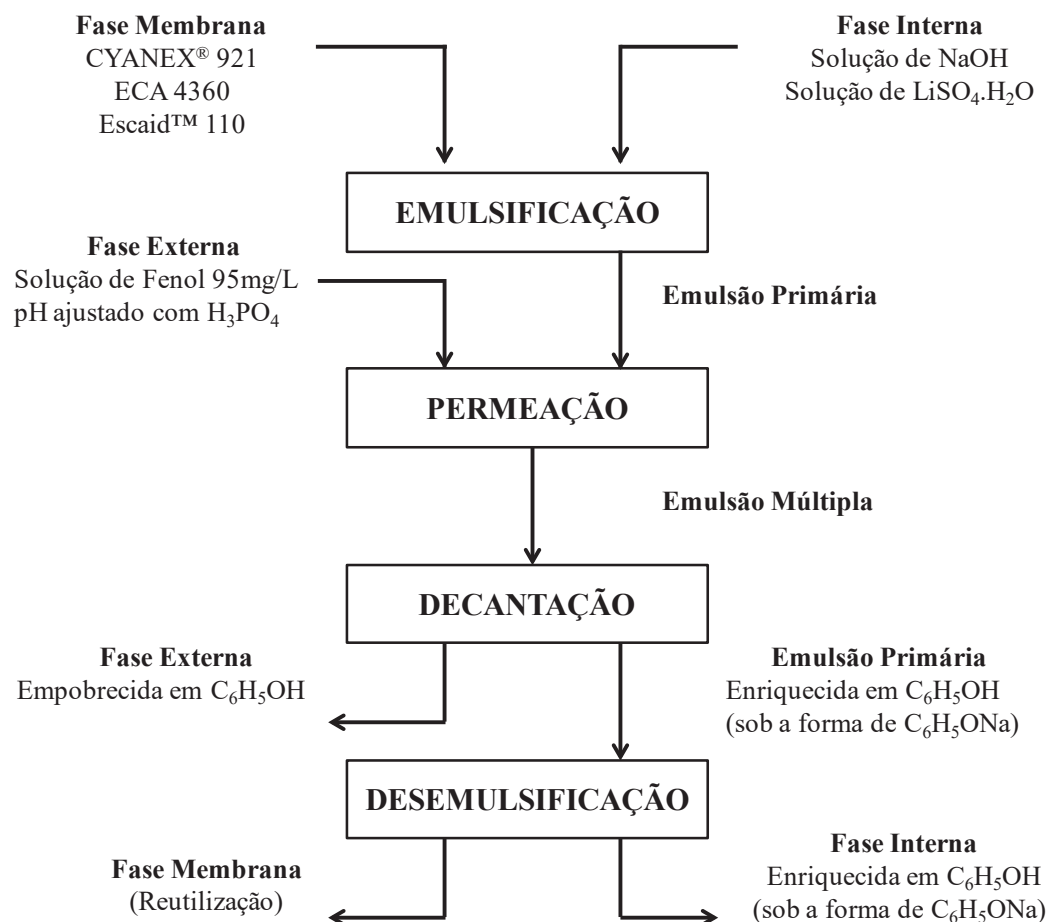


FIGURA 5.4: Representação esquemática da metodologia adotada nos ensaios.

5.3.2 Metodologia adotada nos ensaios de permeação, em corrente cruzada, com fases membranas reutilizadas e fase externa fresca

Os ensaios, nessa etapa, foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e seguiram o procedimento descrito no item 5.3.1. Com as melhores condições para a extração de fenol determinadas nos estudos de avaliação de cada um dos parâmetros predefinidos, foi realizado, primeiramente, um ensaio completo de permeação. Esse ensaio foi considerado o ensaio padrão e os resultados com ele obtidos foram depois comparados com os dos sucessivos ensaios com a fase membrana reutilizada.

Após a etapa de desemulsificação, a fase membrana obtida no ensaio padrão foi submetida a um novo ensaio. Neste, ela foi colocada em contato com uma fase interna nova e, após a emulsificação, passou por todas as outras etapas do processo MLS, sendo, ao final, separada e novamente reutilizada em um novo ensaio. Esse procedimento foi repetido e, no total, foram

realizados três ensaios completos com fases membranas reutilizadas de ensaio anterior, com o objetivo de avaliar o número de vezes que uma fase membrana poderia ser reutilizada para o sistema em questão e o potencial de extração e a estabilidade dessa fase reutilizada. Após cada ensaio, foram retiradas amostras das fases externa, para determinação de fenol e lítio, e da fase interna, para determinação de fenolato de sódio e lítio.

Para se obter volume suficiente para a realização dos ensaios com a fase membrana reutilizada, foram necessários cinco ensaios padrão, quatro ensaios com a primeira reutilização da fase membrana, três com a segunda e dois com a terceira.

Um detalhamento do procedimento adotado é apresentado a seguir.

Ensaio Padrão: *fase externa inicial (concentração inicial de fenol de 95 mg.L⁻¹) e emulsão primária nova.*

Foram executados 5 ensaios padrão idênticos, com o objetivo de se coletar um volume total de fase membrana suficiente, em torno de 200 mL, para realizar o ensaio com a fase membrana reutilizada. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão.

Ensaio com a primeira reutilização da fase membrana: *fase externa inicial (concentração inicial de fenol de 95 mg.L⁻¹) e emulsão primária (fase membrana usada uma vez e fase interna nova)*

Preparou-se uma nova emulsão primária com a fase membrana utilizada no ensaio anterior e uma fase interna nova (relação volumétrica 1:1). Realizaram-se 4 ensaios idênticos com essa emulsão primária e uma fase externa fresca, com o objetivo de se coletar um volume total de fase membrana suficiente, em torno de 160 mL, para se reutilizar pela segunda vez a fase membrana. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão.

Ensaio com a segunda reutilização da fase membrana: *fase externa inicial (concentração inicial de fenol de 95 mg.L⁻¹) e emulsão primária (fase membrana usada duas vezes e fase interna nova)*

Preparou-se uma nova emulsão primária com a fase membrana utilizada no ensaio anterior e uma fase interna nova (relação volumétrica 1:1). Realizaram-se 3 ensaios idênticos, com o objetivo de se coletar um volume total de fase membrana suficiente, em torno de 120 mL, para

se reutilizar pela terceira vez a fase membrana. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão.

Ensaio com a terceira reutilização da fase membrana: fase externa inicial (concentração inicial de fenol de 95 mg.L⁻¹) e emulsão primária (fase membrana usada três vezes e fase interna nova)

Preparou-se uma nova emulsão primária com a fase membrana utilizada no ensaio anterior e uma fase interna nova (relação volumétrica 1:1). Realizaram-se 2 ensaios idênticos. O volume de fase membrana obtido foi de 80 mL. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão. A fase membrana final foi descartada, mas poderia ter sido reutilizada em um novo ciclo.

5.3.3 Metodologia adotada nos ensaios de permeação, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa

Os ensaios, nessa etapa, foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e também seguiram o procedimento descrito no item 5.3.1. Nesses experimentos, a alimentação (fase externa) foi sendo esgotada em fenol, após contatos sucessivos com solvente novo (contido na emulsão primária), alimentado em cada estágio, em corrente cruzada, com o objetivo de se atingir uma concentração de fenol na fase externa final menor que 0,5 mg.L⁻¹, limite estabelecido pela legislação ambiental vigente.

Novamente, com as melhores condições para a extração de fenol determinadas nos estudos para avaliação de cada um dos parâmetros predefinidos, foi realizado, primeiramente, um ensaio completo de permeação. Esse ensaio foi considerado o ensaio padrão e os resultados com ele obtidos foram depois comparados com os dos sucessivos ensaios com a fase externa reutilizada.

Dessa forma, após a realização do ensaio padrão, a fase externa esgotada foi submetida a um novo ensaio. Neste, ela foi colocada em contato com uma emulsão primária nova e, ao final do processo, o ciclo foi reiniciado. No total, foram realizados dois ensaios completos com fases externas esgotadas, perfazendo um total de três estágios. Após cada estágio, foram retiradas amostras das fases externa, para determinação de fenol e lítio, e da fase interna, para determinação de fenolato de sódio e lítio. Para se obter volume suficiente para a realização dos

ensaios multiestágios em corrente cruzada, foram realizados três ensaios padrão, dois ensaios correspondentes ao segundo estágio e um ao terceiro estágio.

Um detalhamento do procedimento adotado é apresentado a seguir.

Ensaio Padrão: *fase externa inicial (concentração inicial de fenol de 95 mg.L⁻¹) e emulsão primária nova.*

Executaram-se três ensaios idênticos, com o objetivo de se coletar um volume total de fase externa esgotada suficiente, em torno de 600 mL, para a realização do 2º estágio. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão.

2º Estágio: *fase externa esgotada (coletada nos três ensaios do ensaio padrão (1º estágio)) e emulsão primária nova.*

Misturou-se, em um balão volumétrico, todo o volume de fase externa esgotada, coletado nos três ensaios realizados anteriormente, e conferiu-se o pH da solução, predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão. Quando necessário, o pH foi corrigido com solução de ácido fosfórico. Retiraram-se as amostras para análise de fenol e lítio. Foram preparados dois ensaios idênticos, com o objetivo de se coletar um volume total de fase externa esgotada suficiente, em torno de 400 mL, para a realização do 3º estágio. Todos esses ensaios foram realizados em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão.

3º Estágio: *fase externa esgotada (coletada nos dois ensaios do 2º estágio) e emulsão primária nova.*

Executou-se um ensaio em um tempo de permeação predeterminado com base na análise dos resultados para estabelecimento do ensaio padrão. O volume de fase externa inicial foi de 200 mL.

5.3.4 Ensaios Realizados com o Efluente do Refino do Petróleo da REGAP/PETROBRAS

Conforme já mencionado, o efluente industrial, denominado água de processo da Refinaria Gabriel Passos, foi coletado após a passagem pela primeira etapa da Estação de Tratamento de

Despejos Industriais – ETDI, a Unidade Separadora de Água e Óleo, com a finalidade de se coletar o menor teor de óleos e graxas possível, o que poderia interferir nos ensaios com a membrana líquida. Na FIGURA 5.5, é mostrada uma imagem do ponto de coleta do efluente, ponto 036-AEF, referência utilizada pela refinaria na identificação dos pontos de coleta.



FIGURA 5.5: Ponto de Amostragem do efluente da REGAP/PETROBRAS.

FONTE: PETROBRAS, 2012.

O efluente foi coletado em recipientes plásticos de 20 litros e transportado até o Laboratório de Operações e Processos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) em caixa de isopor contendo gelo para preservação da amostra. Foi realizada, primeiramente, uma filtração simples do material em papel de filtro faixa preta, com o objetivo de reter sólidos em suspensão. A amostra filtrada foi enviada para análise química, com adição de preservantes (H_3PO_4), de acordo com a norma técnica da ABNT/NBR 9898 de preservação de amostragens de efluentes líquidos, para identificação inicial da composição do efluente (ABNT, 1987). A caracterização do efluente tal como coletado na REGAP/PETROBRAS foi realizada pelo Laboratório Bioagri Ambiental e pelo Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

Com o efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS, foram realizados ensaios nas condições de pH 2,0 e 4,0 (ajustados com H_3PO_4) e no pH natural do efluente, em função do

tempo de permeação, para se determinar a melhor condição de pH. Na sequência, foram realizados ensaios em operação multiestágio, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa em fenol, utilizando o pH escolhido e as melhores condições estabelecidas para o estudo com a solução sintética, segundo os procedimentos descritos nos itens 5.3.1 e 5.3.3.

5.4 Metodologia Analítica

Ao final de cada conjunto de ensaios relativos ao processo MLS, todas as amostras aquosas foram encaminhadas para análise química, para determinação da concentração de fenol presente na fase externa e de fenolato de sódio presente na fase interna. Para essas quantificações, foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região Ultravioleta – Visível (UV-Vis). O espectrofotômetro de UV/Vis utilizado era da marca Varian – modelo Cary 50, pertencente ao Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Foram, também, realizadas determinações de lítio (traçador) nas fases externa e interna, para caracterizar a quebra da membrana. Nesse caso, a técnica utilizada foi a espectrofotometria de absorção atômica, realizada no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Química da UFMG, em equipamento GBC – modelo Avanta PM.

5.4.1 Metodologia da determinação de fenol na fase externa

As determinações analíticas de fenol nas amostras da fase externa, obtidas do processo de membranas líquidas surfatantes, foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (UV-Vis), no comprimento de onda de 270 nm, que se refere à banda de absorção do fenol (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

As leituras das amostras foram feitas com base na curva de calibração de fenol, obtida a partir das soluções padrão nas seguintes concentrações (0; 0,5, 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 mg.L⁻¹). As leituras em absorbância das amostras foram interpoladas na curva de calibração, seguindo os princípios da *Lei de Beer-Lambert*, obtendo-se, assim, a concentração da amostra estudada em mg.L⁻¹.

Algumas das amostras de fase externa precisaram ser diluídas, para que as leituras efetuadas pudessem se enquadrar na curva de calibração obtida. Essas diluições foram efetuadas com uma solução de ácido fosfórico no mesmo pH da solução sintética ou do efluente, a fim de garantir que todo o fenol estivesse presente na sua forma não dissociada. No caso dessas diluições, multiplicaram-se os resultados obtidos na análise pela diluição efetuada.

5.4.2 Metodologia da determinação de fenol na fase interna

As determinações analíticas de fenol nas amostras da fase interna, obtidas no processo de membranas líquidas surfatantes, foram realizadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (UV-Vis), no comprimento de onda de 287 nm, que se refere à banda de absorção do fenolato de sódio (SILVERSTEIN *et al.*, 1979; VOGEL, 2002).

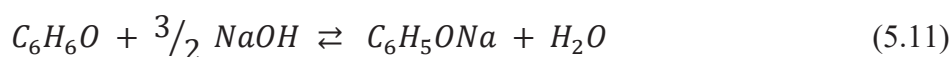
As leituras das amostras foram feitas com base na curva de calibração de fenolato de sódio, obtida a partir das soluções padrão nas seguintes concentrações (0; 5,0, 10,0; 20,0; 40,0; 80,0; 100,0; 120,0; 150,0 mg.L⁻¹), que foram preparadas com solução de hidróxido de sódio na mesma concentração da fase interna utilizada nos ensaios. As leituras em absorbância das amostras foram interpoladas na curva de calibração, seguindo os princípios da *Lei de Beer-Lambert*, obtendo-se, assim a concentração da amostra estudada em mg.L⁻¹.

Todas as amostras de fase interna precisaram ser diluídas, em função da alta concentração do soluto nessa fase, de modo que as leituras efetuadas pudessem se enquadrar na curva de calibração obtida. Essas diluições foram feitas com uma solução de hidróxido de sódio na mesma concentração da solução da fase interna usada nos ensaios, a fim de garantir que todo fenolato de sódio não fosse dissociado. No caso dessas diluições, multiplicaram-se os resultados obtidos na análise pela diluição efetuada. Os resultados das análises de fenolato de sódio foram transformados em quantidades de fenol por meio de balanço de massa para o cálculo do percentual de reextração que é feito em termos desse soluto.

5.4.2.1 Síntese do fenolato de sódio

Inicialmente, foi preparada, no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da UFMG, uma solução de fenolato de sódio

1.000 mg.L⁻¹, reagindo-se fenol P.A e hidróxido de sódio P.A, em quantidades estequiométricas, conforme EQUAÇÃO (5.11), para se obter uma curva de calibração que permitisse as determinações desse composto nas amostras de fase interna. Os cálculos estequiométricos envolvidos nessa preparação encontram-se descritos no Apêndice C (página 122) deste trabalho.



Com base no procedimento anteriormente mencionado, foi preparada uma solução estoque de fenolato de sódio 1.000 mg.L⁻¹, utilizada como solução-mãe e, a partir dela, foram preparadas as soluções padrão. A solução estoque de fenolato de sódio foi preparada dissolvendo-se o fenol juntamente com o hidróxido de sódio em água destilada. A mistura foi transferida para um balão volumétrico de 1.000 mL e o volume foi completado com água destilada.

A reação da formação de fenolato é bastante favorecida em pH > 11, pois, com o aumento da concentração de íons hidroxila (OH⁻) no meio, é promovida a desprotonação da molécula de fenol que se dissocia, formando fenolato de sódio (BUSCA *et al.*, 2008).

Com o intuito de se verificar se a solução de fenolato de sódio, preparada conforme descrito, apresentava a concentração pretendida, foram realizadas várias pesquisas em busca de um reagente para padronizar a solução preparada, sem sucesso. Também não foram encontrados artigos na literatura que explicassem como se preparar a solução desse reagente. Sendo assim, foi solicitada a compra de fenolato de sódio P.S. (para síntese), marca Merck. Com o reagente adquirido, foram construídas várias curvas de calibração e as leituras de absorbância das soluções padrão coincidiram com as das soluções padrão anteriormente obtidas. A partir de então, optou-se por utilizar o reagente da Merck P.S.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. A análise desses resultados envolve a avaliação da influência das variáveis investigadas sobre o sistema adotado. Foram estudados: pH da fase externa, tempo de permeação, concentração de extratante, concentração de surfatante, concentração de NaOH presente na fase interna, extração multiestágio em corrente cruzada com fase membrana reutilizada, extração multiestágio em corrente cruzada visando ao esgotamento da fase externa e ensaios com o efluente industrial da REGAP/PETROBRAS como estudo de caso. Como principais variáveis-resposta, foram adotados os percentuais de extração, de reextração e de quebra da membrana, conforme mostrado no item 5.

6.1 Influência do pH da Fase Externa em função do Tempo de Permeação

O pH da fase externa é uma das variáveis importantes no processo de MLS. Ele está diretamente relacionado à química do processo e, no caso do fenol, é o parâmetro que define a espécie predominante nas condições de realização do experimento. Sendo assim, foram realizados vários ensaios em uma ampla faixa de pH, de 1,0 a 8,0, todos esses valores abaixo do pKa do fenol, de modo a garantir a predominância da espécie molecular.

Na FIGURA 6.1, é possível visualizar a influência do pH da fase externa sobre o percentual de extração de fenol, em função do tempo de permeação.

Analisando-se a FIGURA 6.1, fica evidente que, foram encontrados percentuais de extração em média acima de 95% para todos os valores de pH estudados, comprovando que valores de pH inferiores ao pKa do fenol (9,89) são adequados à extração desse composto. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura (vide item 4.7), e as elevadas extrações se justificam pelo fato do fenol, nas condições investigadas (valores de pH menores que o pKa), estar, no meio, predominantemente em sua forma molecular, e não sob a forma de fenolato (dissociado). Segundo Reis *et al.* (2011), em pH superior a 8,0, a taxa de extração cai significativamente devido ao aumento da concentração das espécies aniônicas (fenolato) que têm uma afinidade muito menor com o extratante de solvatação. Isto porque a formação do complexo fenol-Cyanex[®] 921 se dá por ligações de hidrogênio entre o fenol e o extratante em questão (WAN *et al.*, 1997). Assim, em valores de pH mais elevados que 8,0, a concentração

da espécie fenol na fase externa diminui em decorrência do aumento da concentração da espécie fenolato. Consequentemente, o percentual de extração cai e a massa de fenol reextraída também diminui, pois uma menor quantidade de fenol chega à interface interna.

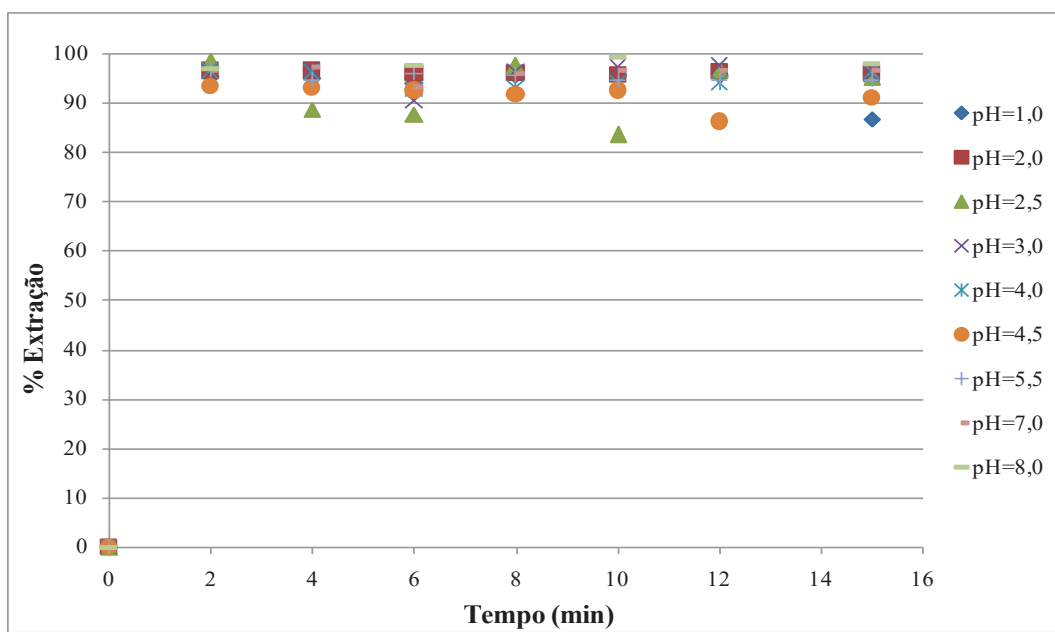


FIGURA 6.1: Influência do pH da fase externa no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.

Condições: $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®] 921 (1% m/v) e ECA 4360 (1% v/v) em Escaid[™] 110; FI: NaOH 0,5 mol.L⁻¹ e sulfato de lítio 0,05 mol.L⁻¹; relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Pela FIGURA 6.1, com relação ao tempo de permeação, pode-se dizer que, para todos os valores de pH investigados, o fenol foi rapidamente removido e, nos primeiros dois minutos, todo ele foi praticamente extraído, atingindo um percentual de extração de, em média, 96,6%, que se manteve praticamente constante para os demais tempos estudados. No entanto, para dar prosseguimento ao trabalho em questão, restringiu-se a faixa de tempo de permeação em 10 minutos por garantia, uma vez que outras variáveis ainda iriam ser investigadas.

Avaliando-se a reextração do fenol extraído, nos diferentes valores de pH, em diferentes tempos de permeação, verifica-se um comportamento similar ao observado para a extração. Nos primeiros dois minutos, praticamente todo fenol é reextraído e essa reextração,

independentemente do pH investigado, está em torno de 100% para a faixa de pH investigada (pH de 1,0 a 8,0). Isto se deve provavelmente à elevada concentração da solução de NaOH utilizada na fase interna ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), bem acima da estequiométrica.

Na FIGURA 6.2, é mostrado o percentual de quebra da membrana em função do tempo, para os diferentes valores de pH investigados.

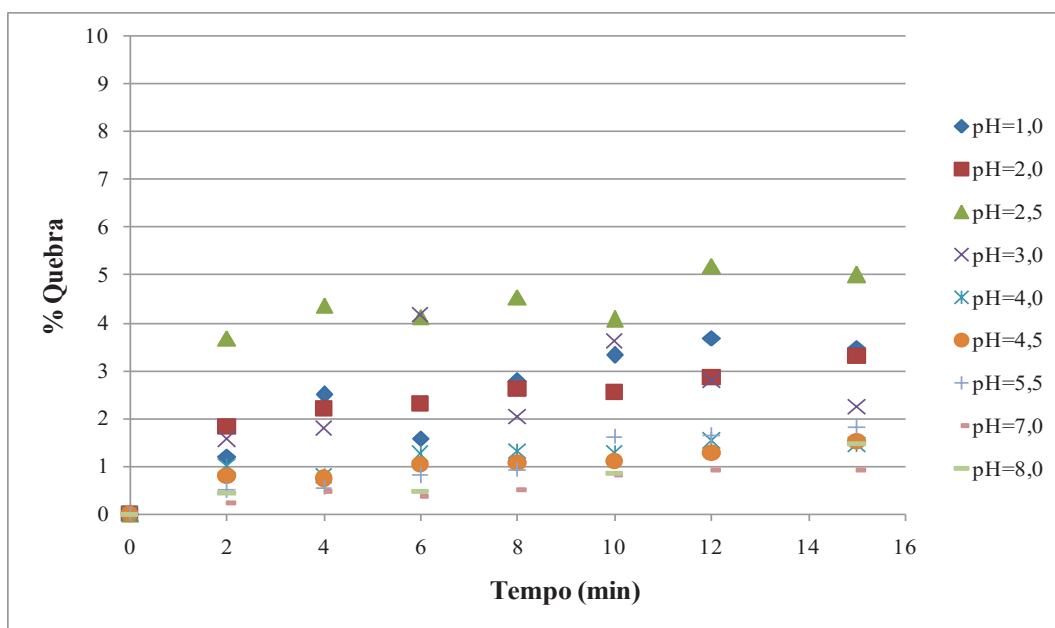


FIGURA 6.2: Quebra da membrana, para diferentes valores de pH investigados, em função do tempo de permeação.

Condições: $T = (25 \pm 2)^\circ\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®] 921 (1% m/v) e ECA 4360 (1% v/v) em Escaid[™] 110; FI: NaOH $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ e sulfato de lítio $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$; relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Com relação à quebra, esta pode ser considerada desprezível, pois para todas as condições de pH e tempo investigadas, ela esteve praticamente abaixo de 5%. No entanto, cabe ressaltar que, conforme esperado, um aumento do tempo leva a uma maior quebra, devido à maior energia fornecida ao sistema. Adicionalmente, verifica-se que, o sistema apresenta uma maior estabilidade em pH igual a 3 ou superior. Esse resultado ainda é objeto de investigação, mas já foi observado em outros trabalhos realizados neste laboratório, ainda não publicados, que o

surfatante ECA 4360, em valores de pH mais elevados, leva a sistemas mais estáveis e de coalescência mais difícil.

Como vários pesquisadores optam por trabalhar em valores mais baixos de pH para garantir a predominância da espécie fenol sobre a espécie fenolato (CORREIA & CARVALHO, 2003; Li *et al.*, 2004; LUAN & PLAISIER, 2004; TERAMOTO *et al.*, 1983; WAN *et al.*, 1991; WAN *et al.*, 1997; VENKATESWARAN & PALANIVELU, 2005), foi escolhido o pH 2,0 para dar continuidade ao presente estudo, mesmo sabendo-se que em valores de pH mais elevados os percentuais de quebra foram um pouco menores. Mas ressalte-se que o percentual de quebra em pH 2 também é bem baixo.

6.2 Influência da Concentração de Extratante na Fase Membrana em função do Tempo de Permeação

A priori sabe-se, com base no mecanismo de transporte de fenol (transporte simples com reação química), que não há necessidade de extratante para transportar esse soluto para a fase interna (CAHN *et al.*, 1974; CORREIA & CARVALHO, 2003; FRANKENFELD & LI, 1987; LUAN & PLAISIER, 2004; LIN *et al.*, 2002; MORTAHEB *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2006; PARK & CHUNG, 2003), conforme discutido item 4.4. Mas sabe-se, também, que a presença do extratante pode ajudar na coalescência das fases na etapa de desemulsificação. Na presença do extratante, ocorre também o mecanismo de transporte facilitado do soluto com reação química na fase interna (vide item 4.4).

Com base no exposto, decidiu-se realizar uma série de experimentos sem o uso de extratante e com esse reagente em diferentes concentrações. O reagente utilizado foi o CYANEX[®]921, muito semelhante ao CYANEX[®] 923, amplamente utilizado para esse fim, e disponível no Laboratório de Operações e Processos de Separação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Minas Gerais, onde o presente trabalho foi desenvolvido.

Na FIGURA 6.3, são apresentados os resultados obtidos para a extração de fenol sem e com o extratante em diferentes concentrações, em função do tempo de permeação.

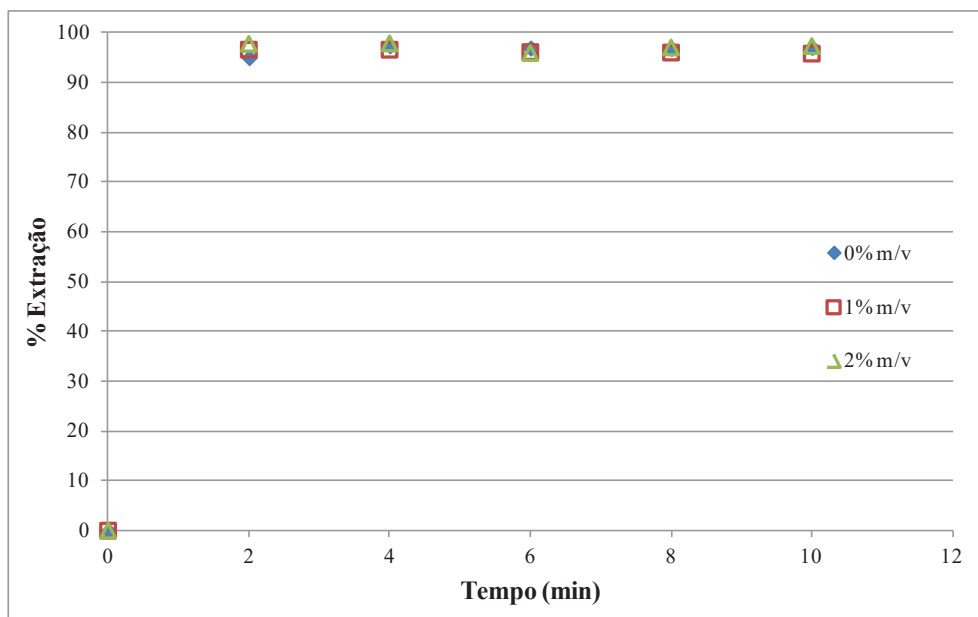


FIGURA 6.3: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE = 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (0; 1,0; 2,0 % m/v) e ECA 4360 (1,0% v/v) em Escaid™ 110; FI: solução de NaOH 0,50 mol.L⁻¹ e sulfato de lítio 0,05 mol.L⁻¹; relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Pela FIGURA 6.3, observa-se que, para todas as concentrações de extratante investigadas e na ausência desse reagente, o percentual de extração manteve-se, em média, em 96,6%. Verifica-se, também, que, a partir de 2 minutos de permeação, não houve variação no percentual de remoção desse soluto. Ressalte-se que não foram realizados experimentos em tempos inferiores a 2 minutos.

Uma das causas mais prováveis para os resultados similares encontrados para a extração de fenol, para todas as condições investigadas, é o fato do fenol não necessitar do extratante para ser transportado da fase externa para a fase interna. Conforme já mencionado, o mecanismo de transporte do soluto sem o extratante é de difusão simples com reação química na interface interna. Essa reação mantém uma diferença de potencial químico do soluto entre as fases externa e interna, permitindo um fluxo permanente de massa da fase doadora para a fase receptora.

Por outro lado, para os ensaios realizados na ausência de extratante, foi necessária, em média, uma hora para separar a fase membrana da fase interna na etapa de desemulsificação. Na presença de extratante, o tempo da quebra da emulsão no coalescedor eletrostático sofreu uma redução para 25 e 18 minutos, para as concentrações de CYANEX[®] 921 de 1,0 e 2,0% m/v, respectivamente, conforme mostrado na FIGURA 6.4. Acredita-se que esse resultado possa ser explicado pela presença do extratante na interface, que pode ter deslocado o surfatante da mesma, facilitando a coalescência das fases na etapa de desemulsificação.

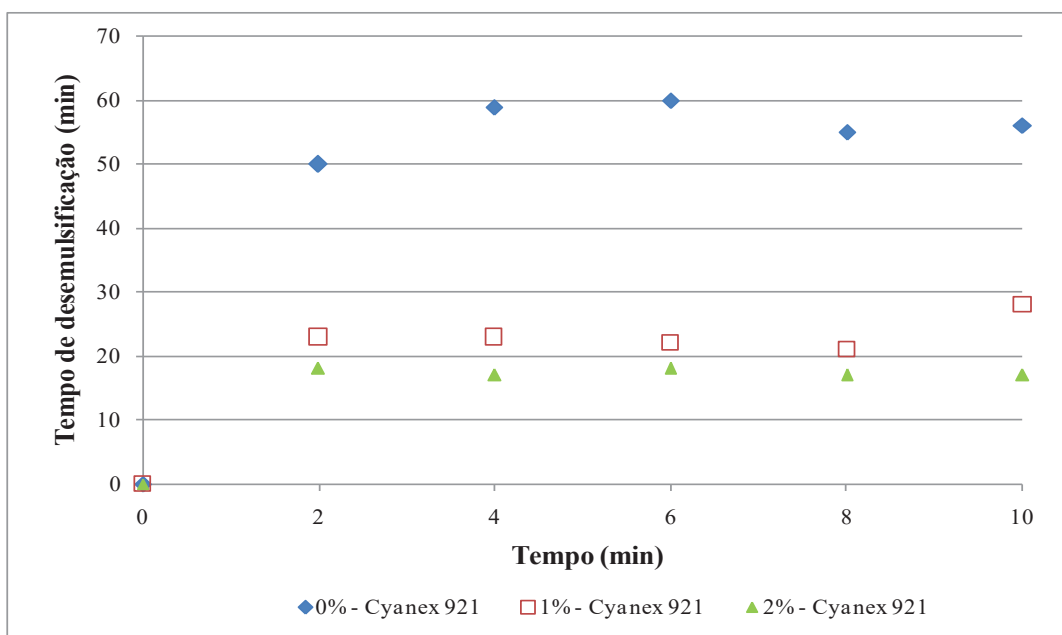


FIGURA 6.4 – Tempo de desemulsificação para ensaios realizados sem extratante e com esse reagente em duas diferentes concentrações em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®] 921 (0; 1,0; 2,0% m/v), ECA 4360 (1,0% v/v) e Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH (0,50mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

De acordo com o trabalho de Ng *et al.*, 2010, realizado com o extratante CYANEX[®] 923 na presença de SPAN 80 e querosene, a concentração de extratante presente na fase membrana pode afetar a eficiência do processo MLS significativamente. Segundo os autores, o uso do extratante aumentou a taxa de extração de fenol por formar complexos com esse soluto, permeáveis na fase membrana. No entanto, eles verificaram que a presença do extratante levou a mudanças nas propriedades da membrana, provocando o inchamento da emulsão com ruptura

da mesma, que levou a uma diminuição na extração. Nesse trabalho, de 0 a 2,0% v/v de extratante, o efeito da adição de extratante não se mostrou relevante e as quebras observadas foram de até 2%, mas, a partir de 3,0% v/v, a quebra da membrana suplantou o aumento da extração de fenol.

Conforme mostrado na FIGURA 6.5, resultados similares de quebra da membrana foram encontrados no presente trabalho na presença de extratante, mas esses resultados também foram obtidos para o sistema sem extratante. A presença do surfatante ECA 4360, ao invés do SPAN 80 como no estudo realizado por Ng *et al.* (2010), pode explicar essa similaridade de resultados com e sem extratante neste trabalho, visto que o ECA 4360 leva, usualmente, a um inchamento bem inferior ao provocado pelo SPAN 80. Observou-se que o percentual de quebra foi pouco significativo para todas as condições investigadas (< 3%). Verificou-se, como esperado, um aumento no percentual de quebra da membrana com o aumento do tempo de permeação, até se atingir 8 minutos, em virtude do aumento da energia imposta ao sistema.

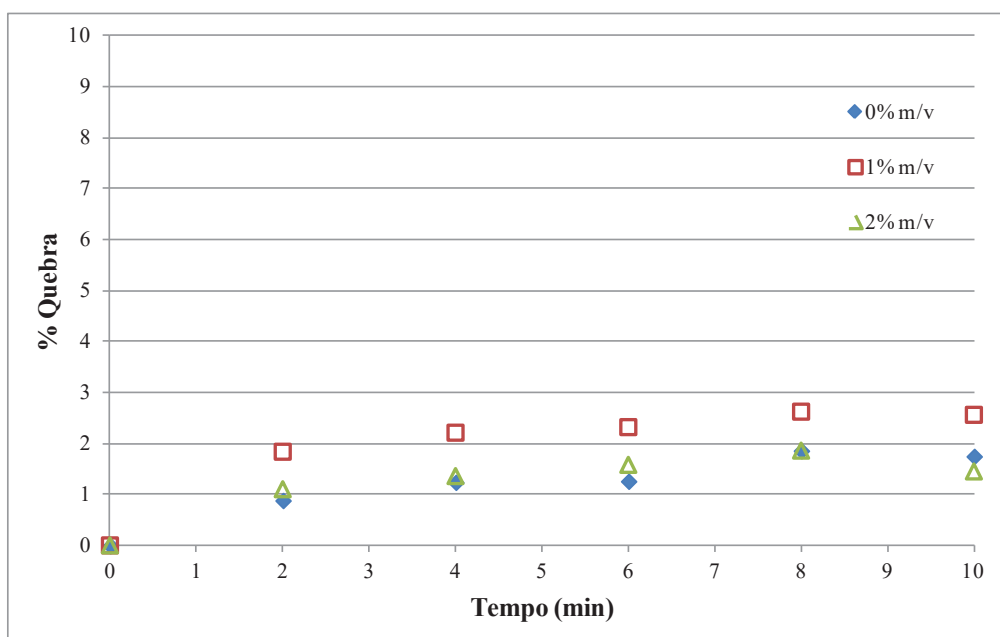


FIGURA 6.5: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (0; 1,0; 2,0% m/v), ECA 4360 (1,0% v/v) e Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,50 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

A reextração do fenol complexado na interface fase membrana/fase interna em função do tempo de permeação, para todas as condições investigadas (com e sem extratante) é mostrada na FIGURA 6.6. A reextração refere-se à quantidade mássica de fenol extraída da fase externa para a fase membrana, que efetivamente transfere-se para a fase interna. Observa-se, novamente, pelos resultados, que, para todas as condições investigadas, a reextração foi praticamente total, provavelmente devido à elevada concentração de NaOH na fase interna.

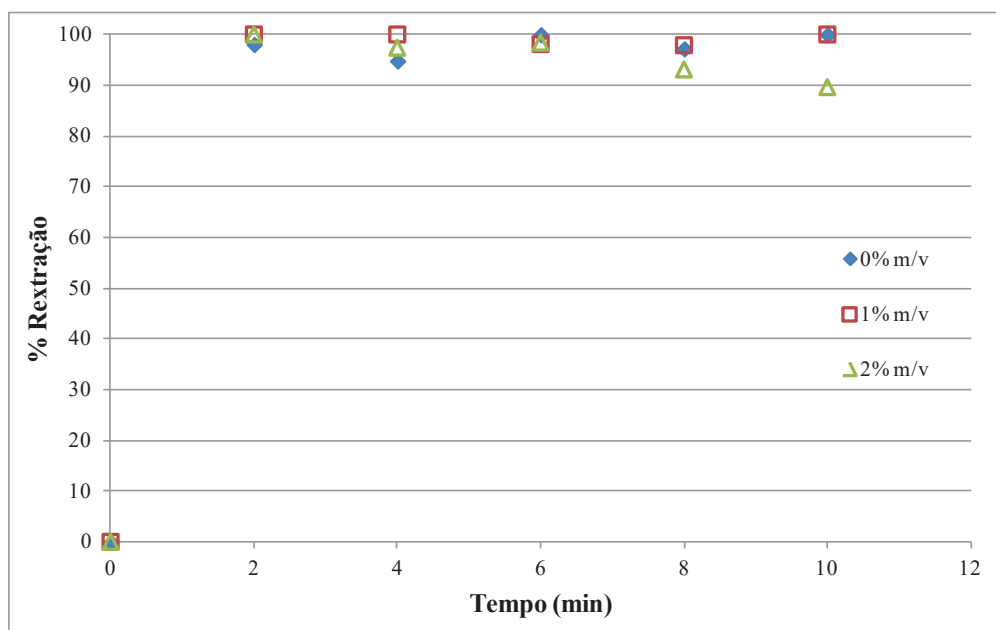


FIGURA 6.6: Influência da presença de extratante e de sua concentração no percentual de reextração de fenol em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (0; 1,0; 2,0 % m/v), ECA 4360 (1,0% v/v) e Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,50mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Tendo em vista a similaridade dos resultados obtidos e o objetivo principal do trabalho que é a remoção de fenol, de maneira a adequar o efluente para descarte, a condição de 2% m/v de extratante na membrana foi a escolhida para os estudos subsequentes, em virtude do menor tempo para a separação da fase membrana e fase interna enriquecida no soluto, na etapa de

desemulsificação. Quanto ao tempo de permeação, pelos motivos anteriormente citados, foi mantida a faixa de 0 a 10 minutos de permeação para a avaliação de outras variáveis.

6.3 Influência da Concentração de Surfatante na Fase Membrana em Função do Tempo de Permeação

A concentração de surfatante na fase membrana é uma variável de extrema importância na técnica de MLS, pois esse reagente é o responsável pela estabilização da emulsão primária. Neste trabalho, foi avaliada a influência da concentração do surfatante ECA 4360 na permeação de fenol, em uma faixa de concentração de 0,5 a 3,0% v/v, cujos resultados encontram-se na FIGURA 6.7.

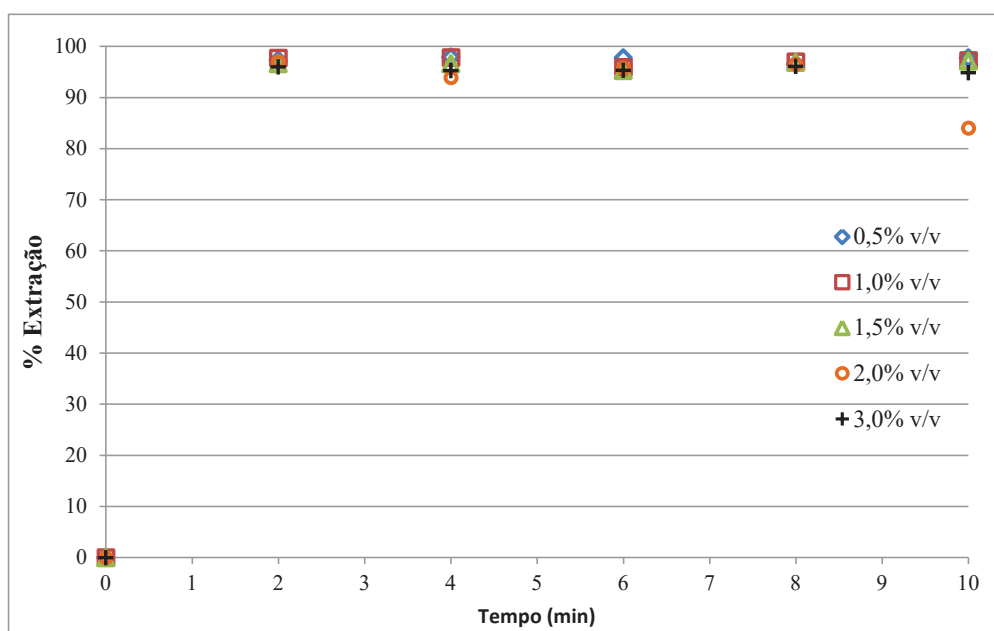


FIGURA 6.7: Influência da concentração de surfatante no percentual de extração de fenol em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (2,0 % m/v); ECA 4360 (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 % v/v); Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,50 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Observa-se, por essa figura, para todas as concentrações de surfatante estudadas, que o percentual de extração de fenol, a partir de 2 minutos de permeação, foi de, em média, 95% de extração, praticamente não havendo diferença entre os resultados encontrados, independentemente da condição utilizada. Ressalte-se que, para esses ensaios, a reextração foi praticamente total, provavelmente devido à elevada concentração de NaOH na fase interna, conforme mencionado anteriormente. Não foram realizados ensaios para um tempo inferior a 2 minutos de permeação.

Na FIGURA 6.8, é mostrada a influência da concentração de surfatante sobre a quebra da membrana.

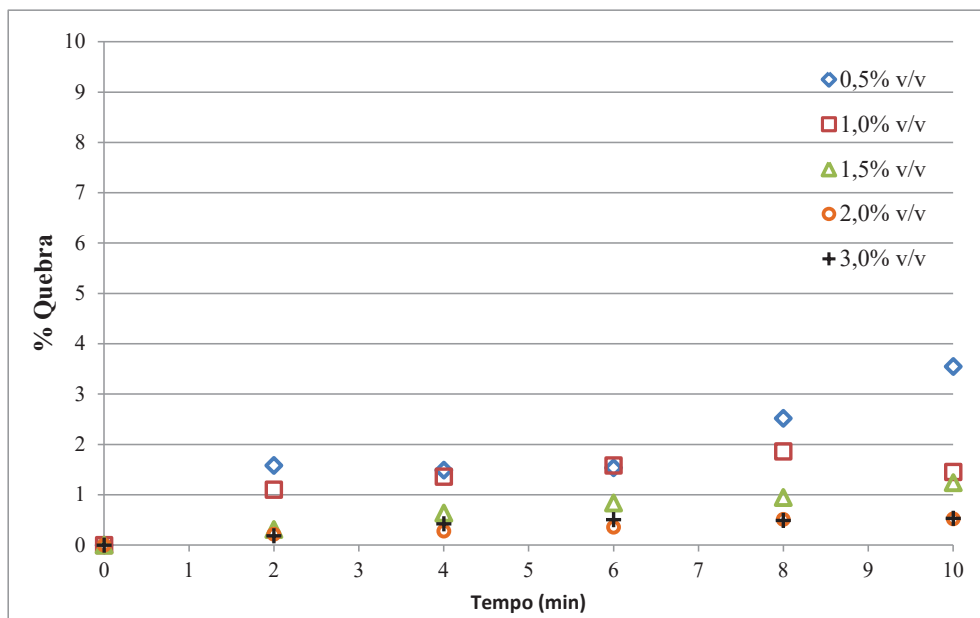


FIGURA 6.8: Influência da concentração de surfatante na quebra da membrana em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM:CYANEX[®] 921 (2% m/v); ECA 4360 (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 % v/v); Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH ($0,50\text{mol.L}^{-1}$) e sulfato de lítio ($0,05\text{mol.L}^{-1}$); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Para todas as condições investigadas, o percentual de quebra foi muito pequeno, abaixo de 3,5%. No entanto, observa-se que a quebra foi se tornando menor, à medida que a concentração de surfatante aumentou. Conforme discutido no capítulo 4 deste trabalho, tem-se que a presença de mais surfatante leva a um maior recobrimento das gotículas de fase interna e a uma

diminuição de seu diâmetro até este se estabilizar, proporcionando uma interação entre mais moléculas de surfatante por meio de suas porções hidrofóbicas (interações de van der Waals), ancorando mais o sistema e, conseqüentemente, conferindo a ele uma maior estabilidade. Com isso, a quebra da membrana é mais dificultada e em concentrações mais elevadas de surfatante, essa redução na quebra se torna imperceptível em função do sistema já ter atingido a estabilidade. No entanto, quando se aumenta a concentração de surfatante acima de um dado valor, pode haver uma diminuição na extração do soluto, em virtude do aumento da viscosidade da membrana, dificultando o seu transporte, mas, na faixa de concentrações estudada, essa diminuição não foi observada.

A maior estabilidade conferida à membrana em maiores concentrações de surfatante afeta a separação das fases (fase interna carregada no soluto e fase membrana) na etapa de desemulsificação. Sendo assim, foi feita uma avaliação da influência da concentração de surfatante no tempo de desemulsificação, para as diferentes condições de concentração de surfatante e tempo de permeação investigadas, conforme mostrado na FIGURA 6.9. Pela figura, observa-se um aumento no tempo de desemulsificação com o aumento da concentração de surfatante, para todos os tempos de permeação investigados, pelos motivos expostos anteriormente.

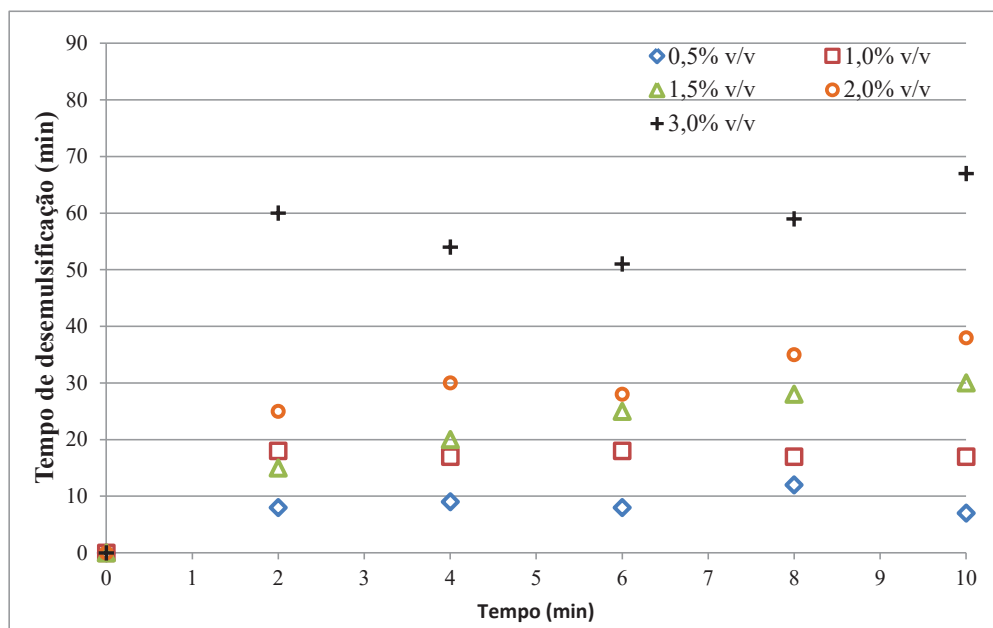


FIGURA 6.9: Influência da concentração de surfatante ECA 4360 no tempo de desemulsificação, em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®] 921 (2% m/v); ECA 4360 (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 % v/v); Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH ($0,50\text{mol.L}^{-1}$) e sulfato de lítio ($0,05\text{mol.L}^{-1}$); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Pela FIGURA 6.9, é possível verificar o que foi discutido anteriormente, que o aumento da concentração de surfatante na fase membrana dificulta a desemulsificação.

Em virtude dos resultados obtidos, optou-se por realizar os experimentos subsequentes com uma concentração de surfatante de 1,0% v/v de ECA 4360, pois essa condição proporciona um baixo consumo de reagente, um elevado percentual de extração de fenol, uma baixa quebra da membrana e um tempo de desemulsificação relativamente baixo (em torno de 15- 20 minutos).

6.4 Influência da Concentração da Solução de NaOH na Fase Interna em Função do Tempo de Permeação

Para investigar o efeito da concentração de NaOH presente na fase interna, foram estudadas soluções com concentrações variando de 0,05 a 1,0 mol.L⁻¹.

Conforme mostrado anteriormente, nos ensaios realizados para avaliação da influência do pH, concentração do extratante e concentração do surfatante, a fase interna utilizada era composta por uma solução de NaOH 0,50 mol.L⁻¹ e sulfato de lítio 0,05 mol.L⁻¹ (traçador). A escolha dessa concentração da solução de NaOH se baseou no estudo de Ng *et al.* (2010) que também partiu dessa concentração, no entanto, cabe ressaltar, que não foi feita naquele momento, uma análise crítica das condições das fases externas utilizadas nos dois estudos, que são bem diferentes. Ng *et al.* (2010) tiveram como ponto de partida uma fase externa com 300 mg.L⁻¹ de fenol e, neste trabalho, a fase externa apresentava uma concentração de 95 mg.L⁻¹. Conforme a EQUAÇÃO (6.1), a concentração estequiométrica de hidróxido de sódio necessária para extrair todo o fenol presente em uma fase externa contendo 95 mg.L⁻¹ é de 0,005 mol.L⁻¹ e para uma fase externa contendo 300 mg.L⁻¹ é de 0,032 mol.L⁻¹. Dessa forma, Ng *et al.*, (2010) utilizaram um excesso de NaOH de 15,6 vezes e, neste trabalho, o excesso foi de 100 vezes. O excesso de NaOH é utilizado para garantir a predominância de íons fenolato na fase interna, pois este é consumido na reação com o fenol na interface interna, de modo a garantir um pH bem acima de 9,89 nessa fase durante toda a permeação. Justamente por isso, a reextração foi praticamente total em todos os estudos. Não percebendo esse engano, foi variada a concentração de NaOH, aumentando-a ao invés de diminuí-la.



Na FIGURA 6.10, são mostrados os percentuais de extração de fenol para as diferentes concentrações de NaOH investigadas em função do tempo de permeação. Como era de se esperar, o aumento na concentração de NaOH na fase interna não afetou a extração nem a reextração de fenol.

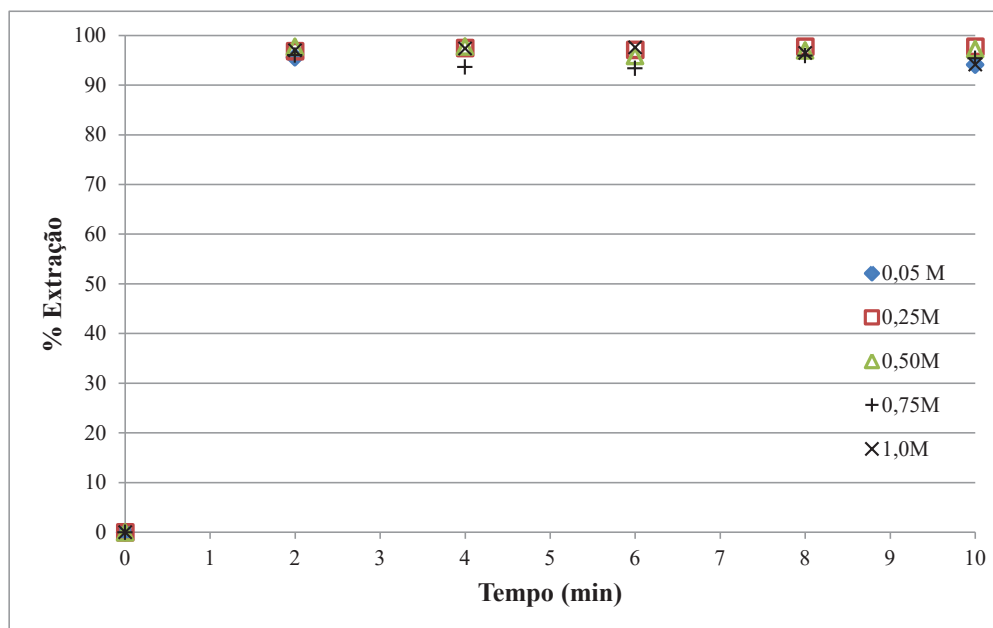


FIGURA 6.10: Influência da concentração de NaOH na fase interna no percentual de extração de fenol, em função do tempo de permeação.

Condições: pH da FE 2,0; T = 25°C ± 2°C; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (2% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,05; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

6.5 Ensaios de Permeação, em Corrente Cruzada, com Fases Membranas Reutilizadas e Fase Externa Fresca

Com os estudos anteriores, foram selecionadas, para dar continuidade ao trabalho, as seguintes condições: pH da fase externa = 2,0; concentração de extratante = 2,0% m/v; concentração de surfatante = 1,0% m/v e concentração de NaOH na fase interna = 0,50 mol.L⁻¹. Cabe, no entanto, ressaltar que, no ato da preparação dessa última solução, foi cometido um engano e a concentração da solução preparada foi de 0,75 mol.L⁻¹. Como os resultados apresentados no item 6.4 mostraram que o uso dessa concentração não afetou as variáveis-resposta obtidas, foi, então, mantida essa concentração até o final do trabalho para efeito de comparação dos resultados dos novos ensaios. Quanto ao tempo de permeação, os ensaios mostram que, com 2 minutos, a extração já havia sido maximizada e a quebra minimizada, mas optou-se por trabalhar com 10 minutos nos ensaios de laboratório por questões operacionais. A velocidade

de agitação foi mantida em 200 rpm e as relações fase membrana/fase interna (FM/FI) e fase externa/emulsão primária (FE/EP) foram de 1:1 e 5:2, respectivamente.

Assim, o trabalho prosseguiu com a realização de ensaios visando estudar a capacidade extrativa das fases membranas quando estas eram reutilizadas.

Inicialmente, no primeiro experimento, com uma fase membrana nova, foram utilizadas, nos ensaios de permeação, a solução sintética contendo 95 mg.L^{-1} de fenol, uma fase membrana e uma fase interna frescas. Toda a fase membrana, após a desemulsificação, foi armazenada para a preparação da emulsão primária a ser utilizada no ensaio subsequente com fase externa e fase interna frescas (1ª. reutilização da fase membrana). Findo o ensaio, a emulsão primária carregada no soluto foi desemulsificada e a fase membrana foi reutilizada nos ensaios referentes ao 2º reaproveitamento, novamente com fase externa e fase interna frescas (2ª. reutilização da fase membrana), e assim por diante, até completar o ciclo dos experimentos com a 3ª. reutilização da fase membrana.

Na FIGURA 6.11, são mostrados os resultados do percentual de extração de fenol para as fases membranas com diferentes graus de reutilização. Cada ponto representa o valor médio de vários ensaios realizados sob as mesmas condições. O primeiro ponto é a média de 5 ensaios, o segundo de 4 ensaios, o terceiro de 3 e o quarto ponto é a média de 2 ensaios, segundo descrito na metodologia, no item 5.3.2. Ressalte-se que, no gráfico, o ponto referente à primeira vez que a fase membrana foi utilizada (número de vezes que a FM foi utilizada igual a um) trata-se de uma fase membrana fresca e os pontos subsequentes referem-se às reutilizações da fase membrana (uma, duas e três vezes, respectivamente). Pelo gráfico, observa-se que, mesmo para três reutilizações da fase membrana, não foi observada perda na capacidade de extração do fenol para as condições selecionadas.

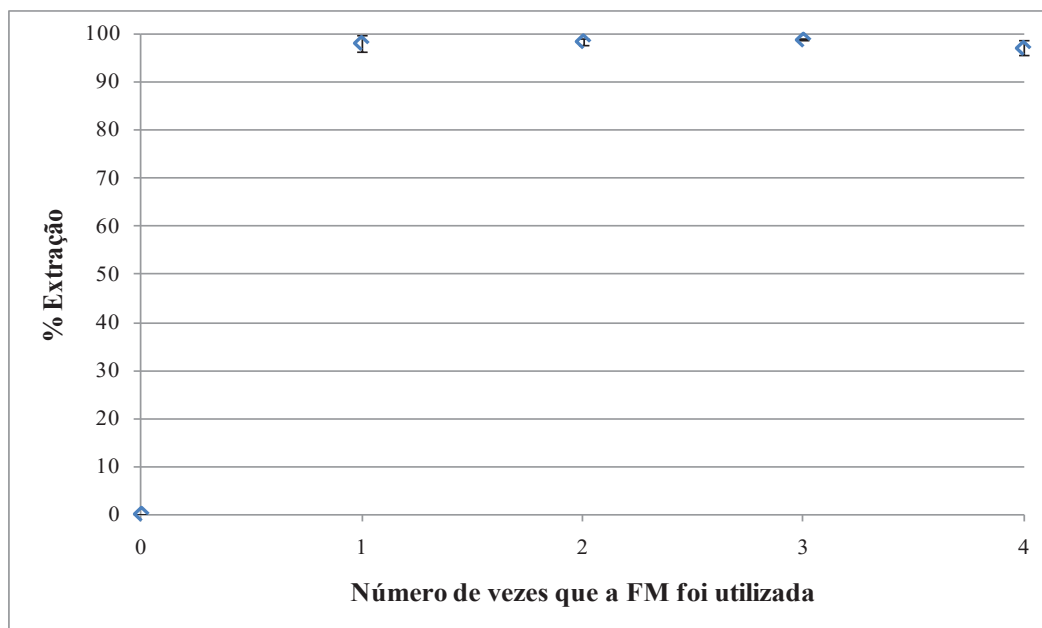


FIGURA 6.11: Influência da reutilização de membranas recicladas na extração de fenol da fase externa. *Condições:* pH da FE = 2,0; T = 25°C ± 2°C; tempo de permeação = 10 min; velocidade de agitação = 200 rpm; CYANEX® 921 (2,0% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,75 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

6.6 Ensaios de Permeação, em Corrente Cruzada, Visando ao Esgotamento da Fase Externa (Solução Sintética)

Apesar dos resultados em estágio único terem mostrado uma elevada extração de fenol (superior a 95%), deve-se observar que a concentração média de fenol presente no refinado, fase externa final, foi de aproximadamente 2,69 mg.L⁻¹. Essa concentração ainda está superior ao limite máximo de padrão de lançamento de efluentes em corpos receptores determinado pela Resolução CONAMA 357/2005 e 430/2011 (CONAMA, 2005; CONAMA 2011), que é de 0,5 mg.L⁻¹ para fenóis totais.

Assim, foram realizados ensaios para a extração de fenol a partir da solução sintética contendo 95 mg.L⁻¹ em 3 estágios, em corrente cruzada, visando ao esgotamento de fenol na fase externa, de modo que a fase externa inicial do estágio subsequente era a fase externa final do estágio anterior. Os percentuais de extração de fenol obtidos, assim como as concentrações residuais desse soluto na fase externa, em função do estágio, estão apresentados na FIGURA 6.12.

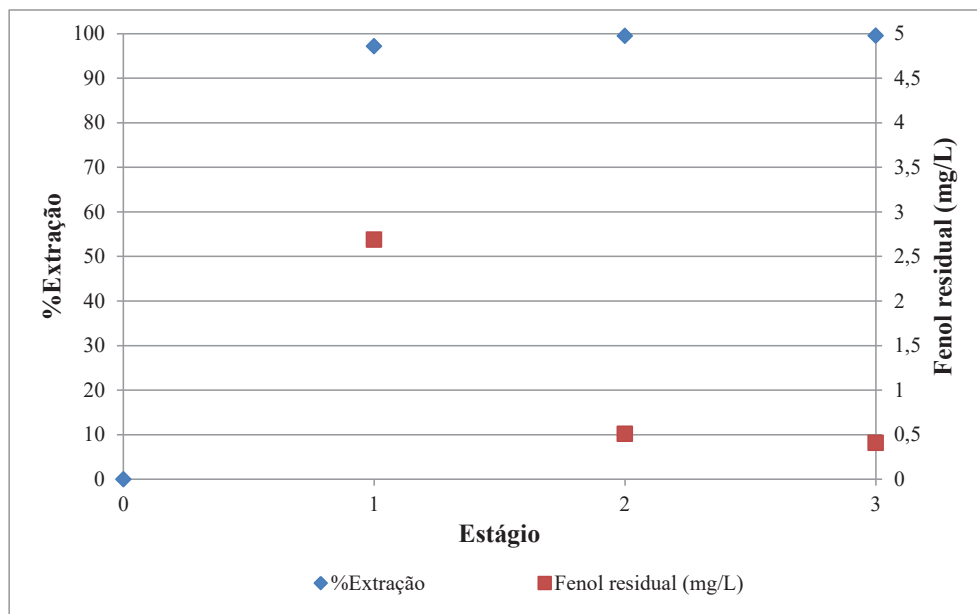


FIGURA 6.12: Percentuais de extração e concentração residual de fenol na fase externa em função do estágio.

Condições: pH da FE = 2,0; T = 25°C \pm 2°C; tempo de permeação = 10 min; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®] 921 (2,0% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH (0,75 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Observa-se que os percentuais de extração obtidos, nos três estágios realizados, foram de 97,2, 99,5 e 99,6%, respectivamente, e as concentrações residuais de fenol ficaram em 2,69, 0,51 e 0,41 mg.L⁻¹. Dessa forma, observa-se que, com três estágios, atende-se ao padrão de lançamento do efluente com relação ao fenol, estabelecido pela legislação ambiental vigente.

6.7 Estabelecimento das Melhores Condições Operacionais para a Extração de Fenol a partir de uma Solução Sintética contendo 95 mg.L⁻¹ desse Solutivo

Na TABELA 6.1, são apresentadas as condições operacionais selecionadas, dentre as condições investigadas, para a extração de fenol a partir de uma solução sintética contendo 95 mg.L⁻¹ desse soluto, utilizando a técnica MLS.

TABELA 6.1: Melhores condições operacionais estabelecidas para a extração de fenol a partir de uma solução sintética contendo 95 mg.L⁻¹ desse soluto, utilizando a técnica MLS.

FASES	MELHORES CONDIÇÕES DE EXTRAÇÃO
EXTERNA	pH = 2,0
MEMBRANA	Concentração do extratante CYANEX [®] 921: 2,0% m/v Concentração do surfatante ECA 4360: 1,0% v/v Diluyente: Escaid [™] 110
INTERNA	Concentração de NaOH: 0,50 mol.L ⁻¹

Quanto ao tempo de permeação, conforme já mencionado, os ensaios mostram que, com 2 minutos, a extração já havia sido maximizada e a quebra minimizada, mas optou-se por trabalhar com 10 minutos nos ensaios de laboratório por questões operacionais. No entanto para os ensaios com o efluente, mostrados a seguir, o tempo continuou a ser uma variável, pois nada se sabia acerca do comportamento do efluente. A velocidade de agitação foi mantida em 200 rpm, as relações FM/FI e FE/EP foram de 1:1 e 5:2, respectivamente, e a temperatura utilizada foi de 25 ± 2°C. O traçador utilizado para a avaliação da quebra da membrana foi o lítio, adicionado na fase interna, sob a forma de uma solução de Li₂SO₄ 0,05 mol.L⁻¹.

6.8 Ensaios com Efluente – Estudo de Caso do Efluente de Refino do Petróleo da REGAP/PETROBRAS

As condições estabelecidas para os parâmetros operacionais no estudo da extração de fenol com a solução sintética contendo 95 mg.L⁻¹ de fenol foram utilizadas nos ensaios com o efluente industrial da refinaria de petróleo da REGAP/PETROBRAS.

6.8.1 Caracterização do efluente de refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS

O efluente coletado se apresentava com os seguintes aspectos: coloração marrom claro, turva, e com odor característico de petróleo. A concentração inicial de fenol analisada por

espectrofotometria de UV-Vis foi de 116,14 mg.L⁻¹. Essa concentração foi se reduzindo durante os dias de ensaio, mesmo com a amostra preservada em geladeira, chegando ao término dos experimentos com a concentração de 95,17 mg.L⁻¹. Na TABELA 6.2, é mostrada a caracterização inicial do efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.

TABELA 6.2: Caracterização inicial do efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.

PARÂMETROS	RESULTADOS
pH	8,0
DQO	494,0 mg.L ⁻¹
Sólidos Suspensos Totais	30,0 mg.L ⁻¹
Sólidos Dissolvidos Totais	699,0 mg.L ⁻¹
Surfatantes (como LAS)	1,6 mg.L ⁻¹
Índice de Fenóis	116,14 mg.L ⁻¹
Óleos e Graxas Totais	8,0 mg.L ⁻¹
Ferro Solúvel	1,24 mg.L ⁻¹
Manganês	0,22 mg.L ⁻¹
Zinco	0,259 mg.L ⁻¹
Níquel	< 0,04 mg.L ⁻¹
Prata	< 0,03 mg.L ⁻¹
Cádmio	< 0,01 mg.L ⁻¹
Chumbo	< 0,08 mg.L ⁻¹
Alumínio	< 0,9 mg.L ⁻¹
Cromo Total	< 0,08 mg.L ⁻¹
Cobre	< 0,03 mg.L ⁻¹
Cobalto	< 0,04 mg.L ⁻¹
Sódio	22,2 mg.L ⁻¹
Lítio	< 0,03 mg.L ⁻¹

Como se pode observar nos resultados apresentados, as concentrações de metais presentes nos efluentes podem ser consideradas desprezíveis. Os sólidos dissolvidos totais presentes na amostra é elevado e há sólidos suspensos na mesma que podem justificar a turbidez da amostra. A Demanda Química de Oxigênio (DQO) foi de 494,0 mg.L⁻¹, significando uma alta

concentração em termos de matéria orgânica presente na amostra e/ou a possibilidade de interferência de espécies oxidadas como sulfetos ou sulfitos que são características de amostras de petróleo.

Nos itens a seguir, serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados com o efluente industrial.

6.8.2. Influência do pH

Como o pH natural da amostra era 8,0 e como este valor está dentro na faixa de pH ótimo para extração de fenol que é, como visto anteriormente, de 1,0 a 8,0, foram realizados ensaios para avaliação da influência do pH da fase externa sobre o percentual de extração de fenol. As condições investigadas foram pH 2,0; 4,0 (ajustados com uma solução de H_3PO_4); e o pH natural do efluente (pH 8,0). Na FIGURA 6.13, são mostrados os resultados desses ensaios.

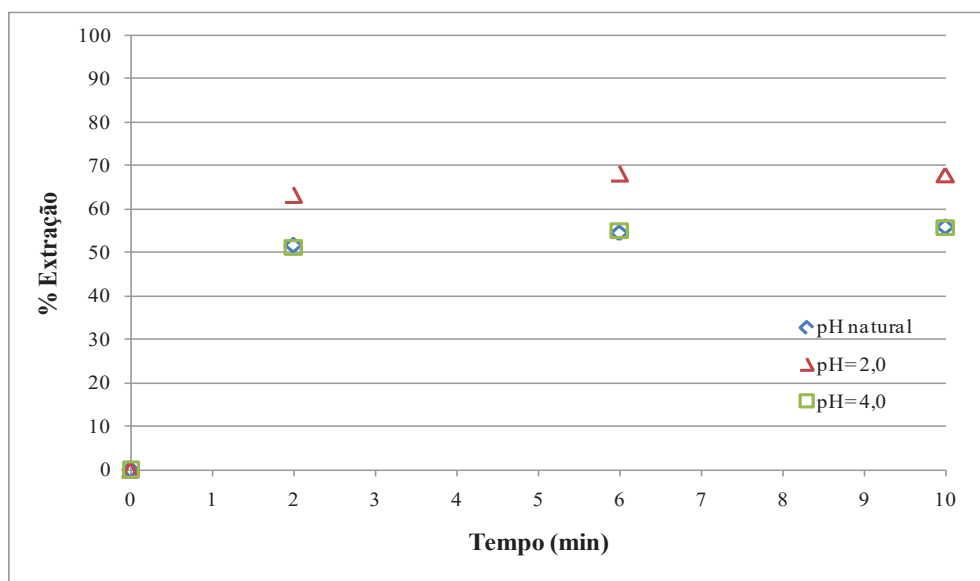


FIGURA 6.13: Influência do pH no percentual de extração de fenol, em função do tempo de permeação, para o efluente industrial do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.

Condições: $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®]921 (2,0% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH (0,75 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Pela figura, observa-se que os resultados obtidos são diferentes dos encontrados para a solução sintética. Para o efluente, o percentual de extração foi mais baixo que para a solução sintética, o que, provavelmente, se deve à presença de outras substâncias que se encontram no efluente que podem estar complexando o fenol em fase aquosa. Adicionalmente, o pH mostrou ter uma certa importância no processo de extração. Os maiores percentuais de extração (68%) foram obtidos em pH 2,0, em torno de 6 minutos de permeação, deixando uma concentração remanescente de fenol, em média, de 35,85 mg.L⁻¹, valor este que está muito acima do estabelecido para descarte em cursos d'água pela legislação ambiental. Os resultados para o pH natural do efluente e o pH 4,0 foram bem próximos, em torno de 56%, percentual também estabilizado em torno de 6 minutos de permeação, um tempo maior do que o requerido para a estabilização do processo de extração quando se utilizou a solução sintética para estabilizar o processo, que foi de 2 minutos.

Com relação à reextração do fenol extraído da fase externa, houve um problema nas análises químicas, de modo que esses resultados não puderam ser obtidos. Na FIGURA 6.14, é mostrado o percentual de quebra da membrana em função do tempo de permeação, para as três condições de pH investigadas.

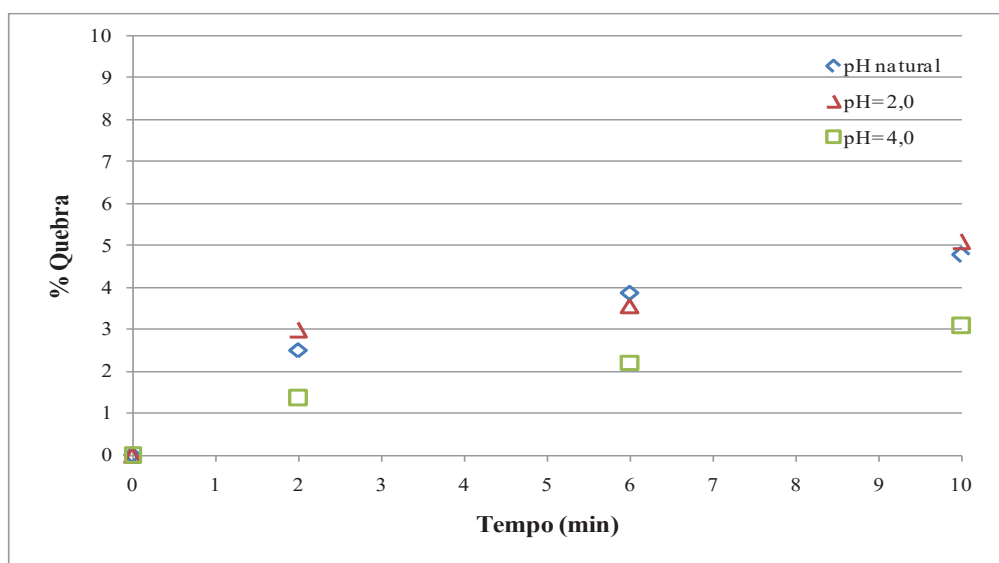


FIGURA 6.14: Influência do pH na quebra da membrana, em função do tempo de permeação, para o efluente industrial do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS.

Condições: $T = 25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX[®]921 (2,0% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid[™] 110; FI: solução de NaOH ($0,75 \text{ mol.L}^{-1}$) e sulfato de lítio ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2, relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Com relação à quebra da membrana, tem-se que as curvas para as três condições de pH investigadas demonstram um aumento no percentual de quebra com o aumento do tempo de permeação, o que é comum, em vista da maior energia imposta ao sistema. Maiores percentuais de quebra foram observados para os ensaios no pH 2,0, como esperado pelo resultado com a solução sintética, mas ao contrário do previsto, no pH natural do efluente (pH 8,0), o percentual de quebra foi similar ao encontrado para o pH 2,0. Mesmo assim, essas quebras foram baixas, em torno de 5%, mesmo em tempos mais elevados (10 minutos) e inferiores a 4% para 6 minutos de permeação. Em pH 4,0, esses percentuais foram ainda menores.

Com base no exposto, pode-se considerar que o pH 2,0 se mostrou o mais indicado para a extração de fenol do efluente, o que está de acordo com vários pesquisadores (CORREIA & CARVALHO, 2003; LI *et al.*, 2004; LUAN & PLAISIER, 2004; TERAMOTO *et al.*, 1983), que também trabalharam com pH ácido na fase externa, ressaltando a possibilidade de se trabalhar no pH do efluente mediante um balanço de custos, em vista da economia com reagente para abaixamento do pH.

6.8.3. Ensaios de permeação, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa (efluente do refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS)

Foram realizados ensaios para a extração de fenol a partir do efluente de refino do petróleo da REGAP/PETROBRAS contendo $116,14 \text{ mg.L}^{-1}$ em 3 estágios, em corrente cruzada, visando ao esgotamento de fenol na fase externa, de modo que a fase externa inicial do estágio subsequente era a fase externa final do estágio anterior. Os percentuais de extração de fenol obtidos assim como as concentrações residuais desse soluto na fase externa, em função do estágio, estão apresentados na FIGURA 6.15.

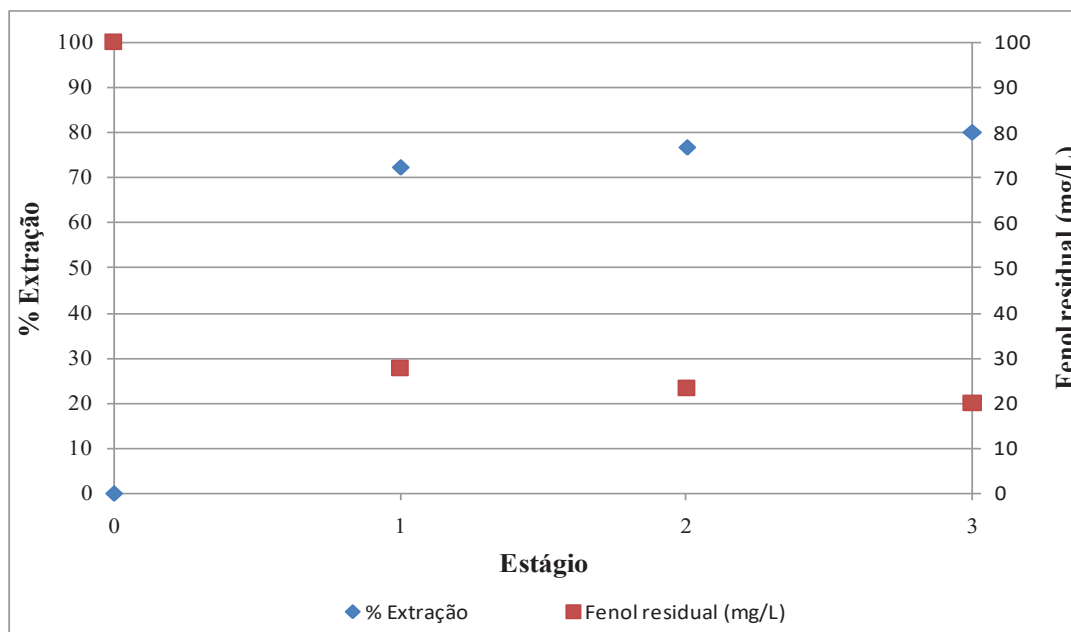


FIGURA 6.15: Percentuais de extração e concentração residual de fenol na fase externa em função do estágio.

Condições: pH da FE = 2,0; T = 25°C ± 2°C; tempo de permeação = 10 min; velocidade de agitação = 200 rpm; FM: CYANEX® 921 (2,0% m/v); ECA 4360 (1,0% v/v); Escaid™ 110; FI: solução de NaOH (0,75 mol.L⁻¹) e sulfato de lítio (0,05 mol.L⁻¹); relação volumétrica fase externa/emulsão primária = 5:2; relação volumétrica fase membrana/fase interna = 1:1.

Observa-se que os percentuais de extração obtidos, nos três estágios realizados, foram de 72,34; 76,66 e 80,13%, respectivamente, mas cabe lembrar que, no caso do efluente, partiu-se de uma massa de fenol 1,22 vezes maior que a da solução sintética. As concentrações residuais de fenol na fase externa ficaram em 27,73; 23,62; 19,93 mg.L⁻¹, após o primeiro, segundo e terceiro estágios, respectivamente. Portanto, observa-se que, com três estágios, a concentração de fenol remanescente no efluente é bem superior à estabelecida pela legislação ambiental vigente para lançamento de efluentes em corpos d'água (0,5 mg.L⁻¹). Mais estágios devem ser utilizados para se atingir a concentração desejada.

7. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do presente trabalho teve como objetivo principal avaliar o potencial da técnica de membranas líquidas surfatantes para a remoção de fenol de efluentes líquidos, visto que poucos são os trabalhos relatados na literatura sobre a extração de fenol a partir de efluentes industriais. Para tal, optou-se por partir de uma solução sintética contendo fenol com uma concentração conhecida.

Do trabalho realizado, pode-se concluir, para a solução sintética contendo 95 mg.L^{-1} , que:

- as melhores condições, dentre as estudadas, para a extração de fenol foram: $\text{pH} = 2,0$, $[\text{CYANEX}^{\text{®}} 921] = 2,0\% \text{ m/v}$, $t_{\text{permeação}} = 2 - 10 \text{ min}$, $[\text{ECA 4360}]_{\text{FM}} = 1,0\% \text{ v/v}$, $[\text{NaOH}]_{\text{FI}} = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, obtendo-se 97% de extração do fenol presente inicialmente na fase externa, deixando a fase externa final com uma concentração desse soluto de $2,70 \text{ mg.L}^{-1}$, em uma operação em estágio único;
- 3 ciclos completos e subsequentes de extração por MLS, utilizando-se sempre a fase membrana recuperada do ciclo anterior, mostrou que o desempenho da fase membrana reutilizada foi similar ao da fase membrana fresca;
- 3 ciclos de extração, em corrente cruzada, visando ao esgotamento da fase externa em fenol permitiu adequar a concentração de fenol na fase externa final ($0,41 \text{ mg.L}^{-1}$) à estabelecida pela legislação vigente para descarte de fenol em cursos d'água ($0,50 \text{ mg.L}^{-1}$);
- a faixa de pH de 1,0 a 8,0 permite uma boa extração de fenol.

Para o efluente industrial da REGAP/PETROBRAS, contendo de 95,17 a 116,14 mg.L^{-1} , pode-se concluir que:

- pH 2,0 foi o melhor (extração de 68%), admitindo-se trabalhar no pH do efluente (pH 8,0), para o qual o percentual de extração foi de 56%, mediante um balanço de custos;
- 3 estágios de extração, em corrente cruzada, visando ao esgotamento de fenol na fase externa, não foram suficientes para adequar a concentração desse soluto no efluente para descarte ao limite estabelecido pela legislação ambiental ($0,50 \text{ mg.L}^{-1}$);
- a técnica MLS é promissora para realizar a extração de fenol de efluentes, mas o aprofundamento dos estudos para este efluente e a realização de estudos com outros efluentes industriais fazem-se necessários.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A condução de novas pesquisas abrangendo os temas abordados neste trabalho têm amplas opções de desenvolvimento. Algumas sugestões para dar continuidade ao trabalho apresentado e enriquecer os resultados obtidos são apresentadas a seguir:

- aprofundar o estudo com o efluente objeto deste trabalho, avaliando os tipos de compostos fenólicos presentes neste efluente e a possibilidade de formação de complexos na fase aquosa que possam estar reduzindo a extração de fenol;
- avaliar outros efluentes industriais contendo fenol, para se fazer uma análise comparativa dos resultados entre os efluentes e com a solução sintética;
- investigar a influência do uso de relações de fase A/O/A diferentes da utilizada (5:1:1);
- estudar soluções sintéticas com diferentes concentrações iniciais de fenol na fase externa de alimentação para verificar a influência desse parâmetro no sistema estudado;
- avaliar, na etapa de permeação, o efeito da temperatura sobre a eficiência de extração de fenol e na quebra da membrana;
- realizar ensaios com concentrações de NaOH inferiores à utilizada ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$);
- avaliar o efeito da velocidade de rotação na etapa de permeação, com o intuito de observar variações na quebra da membrana;
- investigar outros tipos de diluente e avaliar o efeito desse reagente no processo.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORE, J.E.; HAUTALA, E. **Odor as an aid to chemical safety: odor thresholds compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution.** Journal of Applied Toxicology, v.3, p.272–290, 1983.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 14th Edition. Water Environment Federation, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, DC, USA, 14.ed., 1976. 1193p.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: **Preservação e técnicas de amostragens de efluentes líquidos e corpos receptores.** Rio de Janeiro, 1987. 22p.

BART, H.-J.; RAMASEDER, C.; HASELGRÜBLER, T.; MARR, R. **The investigation of osmosis in the liquid membrane technique. Influence of key parameters.** Hydrometallurgy, v.28, p.253-267, 1992.

BAYER, V. **Estudo da extração de cromo hexavalente, pela técnica de membranas líquidas surfatantes, visando o tratamento de efluentes líquidos de curtumes.** 2005. 143f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2005.

BOEY, S. C.; GARCIA DEL CIERRO, M. C.; PYLE, D. L. **Extraction of citric acid by liquid membrane extraction.** Chem. Eng. Res. Des., v.65, p.218-223, 1987.

BORGES, M.S. **Tratamento de Água e Efluentes Industriais.** Apostila Curso Técnico de Petróleo. UFPR. Paraná: 2003

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, A.W.E.J. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** São Paulo: Cetesb, 1979. 764p.

BRANDT, Meio Ambiente. **Relatório de Avaliação de Desempenho Ambiental –RADA,** Atividades Industriais Classe III – Petróleo Brasileiro S.A PETROBRAS, Brandt Meio Ambiente, 2010, p. 11-45.

BRITO, F.D. **Toxicologia humana e geral.** 2.ed. Rio de Janeiro: Atheneu, p.240-247, 1988.

BURGHOFF, B.; CUYPERS, R.; ETTINGER, M.V.; SUDHOLTER, E.J.R.; ZUILHOF, H.; HAAN, A.B. **Evaluation of tri-n-octylamine oxides as phenol extractant in a solvent impregnated resin.** Separation and Purification Technology, v.67, p.117-120, 2009.

BUSCA, G.; BERARDINELLI, S.; RESINI, C.; ARRIGHI, L. **Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments.** Journal of Hazardous Materials, v.160, p.265–288, 2008.

CAHN, R.P.; LI, N.N. **Separation of phenol from waste water by the liquid membrane technique.** Journal of Separation Science, v.9, n.6, p. 505-519, 1974.

CAHN, R.P.; LI, N.N. **Commercial applications of emulsion liquid membranes.** In: LI, N.N., CALO, J.M. eds. Separation and Purification Technology. New York: Marcel Dekker, 1992. p.195–212.

CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, M.B.; PIETROLETTI, M. **Adsorption of phenols by paper mill sludges.** Environmental Pollution, v.118, n.3, p. 315-319, 2002.

CESCONETTO, N.G. **Decomposição de fenol e efluente da indústria de papel e celulose por fotocatalise heterogênea.** 2002. 82f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

CHAKRABORTY, MOUSUMI; BHATTACHARYA, CHIRANJIB; DATTA, SIDDHARTHA. **Emulsion Liquid Membranes: Definitions and Classification, Theories, Module Design, Applications, New Directions and Perspectives.** In: KISLIK, Vladimir S. Liquid membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment. 1.ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2010. cap.4, p.141-190

CHAUDHURI, J. B.; PYLE, D. L. **Emulsion liquid membrane extraction of organic acids- I.A theoretical model for lactic acid extraction with emulsion swelling.** Chemical Engineering Science, v.47, n.1, p. 41-48, 1992.

CICHY, W.; SZYMANOWSKI, J. **Recovery of phenol from aqueous streams in hollow fiber modules.** Environmental Science & Technology, v.36, p. 2088-2093, 2002.

COMISSION EUROPEAN, Best Available Techniques (BAT) - Reference Document for the **Refining of mineral oil and gas, Institute for Prospective Technological Studies**

Sustainability Production and Consumption Unit, European IPPC Bureau, Espanha, 2012, p. 32-44.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. – CONAMA, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n. 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. – CONAMA, 2011.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLITICA AMBIENTAL. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH – MG nº 1 de 5 de maio de 2008**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. – COPAM/CERH, 2008.

CORREIA, P.F.M.M.; CARVALHO, J.M.R. **Recovery of 2- chlorophenol from aqueous solutions by emulsion liquid membranes: batch experimental studies and modelling**. *Journal of Membrane Science*, v. 179, n. 1-2, p. 175–183, 2000.

CORREIA, P.F.M.M.; CARVALHO, J.M.R. **Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes**. *Journal of Membrane Science*, v.225, p. 41-49, 2003.

COWAN, R. M.; HO, C. S. **Separating lactic acid from fermentation media with surfactant membranes**. 194th National ACS Meeting, New Orleans, p. 1-26, 1987.

CYTEC INDUSTRIES INC. CYANEX[®] 921. Disponível em <<https://www.cytec.com/specialtychemicals/PDFs/SolventExtraction/CYANEX[®]921.pdf>>. Acesso em: 30 mai. 2011

CYTEC INDUSTRIES INC. CYANEX[®]923. Disponível em <<https://www.cytec.com/specialtychemicals/PDFs/TransformationalSynthetic/CYANEX[®]%20923.pdf>>. Acesso em: 30 maio de 2011.

DATTA, S.; BHOWAL, A. **Studies on transport mechanism of Cr (VI) extraction from an acidic solution using liquid surfactant membranes.** Journal of Membrane Science, v. 188, p.1-8, 2001.

DEZOTTI, M. Curso de “**Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos**” oferecido pelo Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, de 4 de maio a 30 de setembro de 1998.

DRAXLER, J.; FÜRST, W.; MARR, R. **Separation of metal species by emulsion liquid membranes.** Journal of Membrane Science, v.38, n.3, p.281-293,1988.

DOLD, P. L., **Current practice for treatment of petroleum refinery wastewater and toxics removal.** Water Quality Research Journal of Canada, v.24, p.363-390, 1989.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Toxicological review of phenol. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0088tr.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2011

FARAH, M.A. **Caracterização do Petróleo e seus Produtos.** Parte 1 Combustível. PETROBRAS/RH/UC/DTA, 2002.

FLETT, D.S. **Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants.** Journal of Organometallic Chemistry, v. 690, p. 2426-2438, 2005.

FRANKENFELD, J.W.; LI, N.N. **Recent advances in liquid membrane technology.** In: HANDBOOK of Separation Process Technology. New York: John Wiley & Sons, 1987. p.840-861.

FRANUS, A., KONO F.G., CARLI, F., SOARES, P.S. **Emissões atmosféricas no processamento de petróleo e identificação de técnicas de abatimento e controle.** Monografia Instituto de Química, UERJ, Rio de Janeiro, 2006.

GADEKAR, P.T.; MUKKOLATH, A.V.; TIWARI, K.K. **Recovery of nitrophenols from aqueous solutions by a liquid emulsion membrane system.** Separation Science and Technology, v.27 n.4, p.427-445, 1992.

GAREA, A.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, M.I.; ALONSO, A.I.; IRABIEN, J.A. **Phenol recovery with SLM using CYANEX® 923.** Chem. Eng. Com., v.120, p.85-97, 1993.

GASSER, M.S.; EL-HEFNY, N.E.; DAOUD, J.A. **Extraction of Co(II) from aqueous solution using emulsion liquid membrane.** Journal of Hazardous Materials, v.151, p. 610–615, 2008.

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

GUTIERREZ, R.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. **Separation of phenol and formaldehyde from industrial wastes. Modeling of the phenol extraction equilibrium.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 85, p.1215-1222, 2010.

HEALTH AND SAFETY GUIDEN^o.88 (HSG 88). **Phenol: health and safety guide.** International Programme on Chemical Safety (IPCS). World Health Organization, 1994.

HIRATO, T.; KOYAMA, K.; AWAKURA, Y.; MAJIMA, H. **Concentration of Mo(VI) from aqueous sulfuric acid solution by an emulsion type liquid membrane process.** Mater. Trans. JIM, v.31, n.3, p. 213-218, 1990.

HOU, W.; PAPADOPOULOS, K.D. **Stability of water-in-oil-in-water type globules.** Chemical Engineering Science, v.51, n. 22, p. 5043-5051, 1996.

HSU, E.C.; LI, N. N. **On the frequency dependence of electrically enhanced emulsion separation.** Chemical Engineering Research and Design, v. 63, p. 305-311, 1985.

JUANG, S.R.; WU, C.F.; TSENG, L.R. **Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 277, p. 437-444, 2000.

KAKOI, T.; GOTO, M.; SUGIMOTO, K.; OHTO, K.; NAKASHIO, F. **Separation of cobalt and nickel with phenyl phosphonic acid mono-4-tert-octylphenyl ester by liquid surfactant membranes.** Separation Science and Technology, v.30, n.4, p. 637-657, 1995.

KIM, K.S.; CHOI, S.J.; IHM, S.K. **Simulation of phenol removal from wastewater by liquid membrane emulsion.** Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, v.22, p-167-172, 1983.

KINUGASA, T., WATANABE, K., TAKEUCHI, H. **Stability of (W/O) Emulsion Drops and Water Permeation Through a Liquid Membrane**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.25, n. 2, p.128-133, 1992.

KINUGASA, T., WATANABE, K., TAKEUCHI, H. **Effect of Organic Solvents on Stability of Liquid Surfactant Membranes**. Journal of Chemical Engineering of Japan, v.22, n. 6, p.593-597, 1989.

KISLIK, Vladimir S. **Liquid membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment**. 1.ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2010. 445p.

KONZEN, C. **Estudo da técnica de extração por membranas líquidas surfatantes aplicada à separação de Ácido Cítrico**. 2000. 169f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2000.

LAKSHMINARAYANAIAH, N. **Transport Phenomena in Membranes**. Academic Press, USA. 1969.

Li, Z.; Wu, M.; JIÃO, Z.; BÃO, B.; LU,S. **Extraction of phenol from wastewater by *N*-octanoylpyrrolidine**. Journal of Hazardous Materials, v.114, p.111-114, 2004.

Li, N.N. **Membrane separation process**, U.S. Patent 3,410,794, 1968

LI, N. N.; SHRIER, A. L. In: **Recent Developments In Separation Science**. Li, N. N.; Ed.; Chemical Rubber Co.: Cleveland, 1972. v. 1, p.163, 1972.

LI, N. N. **Novel liquid membrane formulations**, U.S. Patent 4,259,189 (1981).

LI, N.N.; CAHN, R.P.; SHRIER, A.L. **Water in oil emulsions useful in liquid membrane**, U.S. Patent 4,360,448 (1982).

LI, N.N.; CAHN, R.P.; SHRIER, A.L. **Removal of organic compounds by liquid membrane**, U.S. Patent 3,617,546 (1971).

LI, N. N. **Separation of hydrocarbons by liquid membrane permeation**. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, v.10, n.2, p.215-221, 1971.

LIN, S.H.; PAN, C.L.; LEU, H.G. **Equilibrium and mass transfer characteristics of 2-chlorophenol removal from aqueous solution by liquid membrane.** Journal Chemical Engineering, v.87, p.163-169, 2002.

LUAN, J.; PLAISIER, A. **Study on treatment of wastewater containing nitrophenol compounds by liquid membrane process.** Journal of Membrane Science, v. 229, p.235-239, 2004.

LUTTREL, W.E. **Toxic Tips: Phenol.** Journal of Chemical Health and Safety, v.10, p.20-21, 2003.

MACGLASHAN, J.D.; BIXBY, J.L.; KING, C.J. **Separation of phenols from dilute aqueous solution by use of tri-n-octyl phosphine oxide as extractant.** Solvent Extraction & Ion Exchange, v. 3, p. 1-25, 1985.

MANSUR, M.B. **Modelagem e simulação da técnica de membranas líquidas surfatantes aplicada à extração de zinco.** 1994. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 1994.

MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo.** 2005. 216p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MARR, R.; KOPP, A. **Liquid Membrane Technology – A Survey of Phenomena, Mechanisms, and Models.** International Chemical Engineering, v.22, n.1, p. 45-52, 1982.

MATULEVICIUS, E. S.; LI, N. N. **Facilitated Transport through Liquid Membranes.** Separation and Purification Methods, v.4, n.1, p. 73-96, 1975

MAUGH II, THOMAS H., **Liquid Membranes: New Techniques for Separation, Purification.** Science Magazine. v. 9, p.134-137, 1976. Disponível em <<http://www.sciencemag.org>> Acesso em: 25 abr. 2011

MIKUCKI, B. **Metal Extraction with Liquid Surfactant Membranes: The Role of Emulsifying Agent.** Dissertação de mestrado. The Pennsylvania State University, 315 p., USA.1984.

MINAS GERAIS. Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável. Subsecretaria de Gestão e Regularização Ambiental Integrada. Superintendência Regional de

Regularização Ambiental Central Metropolitana. **Parecer Único N° 0111523/2013**. Disponível em: <<http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/64-paraopeba/5.2-petrobras-pu.pdf>>. Acesso em: 08/2013.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Diário Oficial, Brasília, 26 mar. 2004. Seção I, p. 266.

MORRISSON, R.; BOYD. R. **Química orgânica**. 13.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. p. 1139-1164.

MORTAHEB, H.R; AMINI, M.H.; SADEGHIAN, F.; MOKHTARANI, B.; DANESHYAR, H.; **Study on a new surfactant for removal of phenol from wastewater by emulsion liquid membrane**. Journal of Hazardous Materials, v. 160, p. 582-588, 2008.

MOUSUMI, C.; DILIP D.; PARIMAL A. PARIKH. **Performance and stability study of vegetable oil based supported liquid membrane**. Indian Journal of Chemical Technology, v. 17, p. 126-132, 2010.

NAKASHIO, F.; GOTO, M.; MATSUMOTO, M.; IRIE, J.; KONDO, K. **Role of surfactants in the behavior of emulsion liquid membranes - development of new surfactants**. Journal of Membrane Science, v.38, p. 249-260, 1988.

NASCIMENTO, L.C. **Avaliação do processo de extração de fenilalanina com Adogen 464 pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. 2006.168f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2006.

NEIVA, J. **Conheça o Petróleo**. Livro Técnico: 4.ed. Rio de Janeiro, 1986.

NG, Y.S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A. **Performance evaluation of organic emulsion liquid membrane on phenol removal**. Journal of Hazardous Materials, v. 184, p. 255-260, 2010.

NOSRATI, S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A. **Performance evaluation of supported ionic liquid membrane for removal of phenol**. Journal of Hazardous Materials, v. 192, p.1283-1290, 2011.

NOYES, R. **Handbook of Pollution Control Processes**, Noyes Publication, New Jersey, 1991, p. 423.

PARK, H.J.; CHUNG, T.S.; **Removal of phenol from aqueous solution by liquid emulsion membrane.** Korean Journal of Chemical Engineering, v.20, p-731-735, 2003.

PARK, Y.; SKELLAND, A.H.P.; FORNEY, L.J.; KIM, J.H. **Removal of phenol and substituted phenols by newly developed emulsion liquid membrane process.** Science Direct, v.40, p.1763-1772, 2006.

PATNAIK, P.R. **Liquid emulsion membranes: Principles, problems applications in fermentation processes.** Biotechnology Advances, v. 13, n. 2, p. 175-208, 1995.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. **Introduction to spectroscopy.** 4.ed. Tradução da 4ª edição norte-Americana. Revisão técnica de Paulo Sérgio Santos; [tradução de Pedro Barros]. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 700p.

PERERA, J. M.; STEVENS, G. W. Use of Emulsion Liquid Membrane Systems in Chemical and Biotechnological Separations. In: PABBY, A. K.; RIZVI, S. H.; SASTRE, A. N. (Eds.) Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical and Biotechnological Applications. Boca Ratón: Taylor and Francis Group, 2009. cap. 25, p. 709-740. PETROBRAS, 2012. Acesso em 27 de setembro de 2012: <http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principaisoperacoes/?category=2>.

PICKERING, P. J.; SOUTHERN, C. R. **Clean up to chirality – liquid membrane as a facilitating technology,** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 68, p. 417-424, 1997.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry – fundamentals and its applications in pollution abatement,** Academic Press 1997.

RAMASEDER, C.; BART, H.J.; MARR, R. **Phenomenological and mathematical description of the osmotic influence in the liquid membrane technique.** Separation Science and Technology, v. 28, p.929-945, 1993.

REIS, M.T.A.; FREITAS, O.M.F.; ISMAEL, M.R.C.; CARVALHO, J.M.R. **Recovery of phenol from aqueous solutions using liquid membranes with CYANEX® 923.** Journal of Membrane Science, v. 305, p. 313-324, 2007.

REIS, M.T.A.; FREITAS, O.M.F.; AGARWAL, S.; FERREIRA, L.M.; ISMAEL, M.R.C.; MACHADO, R.; CARVALHO, J.M.R. **Removal of phenols from aqueous solution by emulsion liquid membranes.** Journal of Hazardous Materials, v. 192, p.986-994, 2011.

REIS, M. T. **Extração de Zinco por Membranas Líquidas Emulsionadas.** 1999. 274f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 1999.

RITCEY, G.M.; ASHBROOK, A.W. **Solvent Extraction; Principles and Applications to Process Metallurgy – Part I.** Amsterdam: Elsevier, 1984. 361p.

ROSA, S. M.C. **Isolamento e seleção de microorganismos para aplicação no tratamento de efluentes fenólicos.** 1995. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1995.

ROSOCKA- REGEL, M; WISNIEWSKI, M. **Removal of phenols from aqueous solutions with solvating extractants.** Polish Journal of Chemical Technology, v.12, p.19-23, 2010.

SALUM, A. **Estudo da Permeação de Cobalto e da Separação Cobalto/Níquel em Meios Sulfúrico, com CYANEX® 272, pela Técnica de Membranas Líquidas Surfatantes.** 1998. 258f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 1998.

SALUM, A.; KONZEN, C.; **Extração líquido-líquido.** Apostila. Belo Horizonte, 2009.

SANCTIS, D. S. **Emulsões para Uso Externo.** Revista Racine, São Paulo, n.53, p.53-62, 1999.

SAN ROMÁN, M.F.; BRINGAS, E.; IBAÑEZ, R.; ORTIZ, I. **Liquid membrane technology: Fundamentals and review of its applications.** Journal of Technol Biotechnol, v. 85, p. 2-10, 2010.

SAEED, M. T.; RIZVI, Z.H.; AHMAD, J.; SHAHEEN, M.Y. **Commercial Application of Extracting Reagents for Metal Recovery.** Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers, v.37, 2009.

SCHLOSSER, S. **Pertraction through liquid and polymeric membranes.** In: Belafi-Bako K, Gubicza L, Mulder M. eds. Integration of Membrane Processes into Bioconversions. Proceedings of the 16th European Membrane Society Annual Summer School, Veszprem, Hungary, August 1999. Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, 2000. p.73-100.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, C.T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 1979. 299p.

SIMÕES, N.G.; CARDOSO, V. V.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M.J.; ALMEIDA, C.M.M. **Experimental and statistical validation of SPME-GC analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water**. Chemosphere, v.68, n.3, p.501-510, 2007.

SKELLAND, A.H.P, MENG, X.M. **Non-Newtonian conversion solves problems of stability, permeability, and swelling in emulsion liquid membranes**. Journal of Membrane Science, v.158, n.1-2, p.1-15, 1999.

STOICA-GUZUN, A.; JUNCU, G.; FLOAREA, O. **Batch extraction of citric acid liquid surfactant membranes**. Chemical Engineering and Technology. v. 22, n.1, p. 65-69,1992.

TENG, H.; TO, C. **Liquid-phase adsorption of phenol onto activated Carbons Prepared with Different Activation Level**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 230, p.171-175, 2000.

TERAMOTO, M.; TAKIHANA, H.; SHIBUTANI, M.; YUASA, T.; HARA, N. **Extraction of Phenol and Cresol by Liquid Surfactant Membrane**. Separation Science and Technology, v. 18, p. 397-419, 1983.

TERRY, R. E.; LI, N. N.; HO, W. S. **Extraction of Phenolic Compounds and Organic Acids by Liquid Membranes**. Journal of Membrane Science, v. 10, p. 305, 1982.

THIEN, M. P.; HATTON, T. A.; WANG, D. I. C. **Separation and concentration of aminoacids using liquid emulsion membranes**. Biotechnology and Bioengineering, v. 32, p. 604- 615, 1988b.

THOMAS, J.E. Organizador. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

TRINDADE, M.C. **Estudo da recuperação de ácido láctico proveniente do soro de queijo pela técnica de membranas líquidas surfatantes**. 2002. 119f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2002.

VENKATESWARAN, P.; PALANIVELU, K. **Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane**. Journal of Hazardous Materials, v. 131, p. 146-152, 2005.

VIRARAGHAVAN, T.; FLOR, M.A. **Adsorption of phenol from wastewater by peat, fly ash and bentonite.** Journal of Hazardous Materials, v. 57, p. 59-70, 1998.

VOGEL, A.I., **Análise Química Quantitativa.** Traduzido por Júlio Carlos Afonso. 6 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC S/A, 2002.

WAN, Y.H.; WANG, X.D.; ZHANG, X.J. **Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N503 as mobile carrier.** Journal of Membrane Science, v. 135, p. 263-270, 1997.

WAN, Y.H.; WANG, X.D.; ZHOU, L.; ZHANG, X.J. **Study on the recovery and treatment of highly concentrated phenol in several kinds of waste water by liquid membrane.** Technology of Water Treatment, v.4, p. 219-, 1991.

WORLD BANK GROUP. "Pollution Prevention and Abatement Handbook – Petroleum Refining", 1998. Disponível em: miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf. Acesso em: 27 de abril 2012.

ZHANG, X.J. **Treatment of high concentration phenolic waste water by liquid membrane with N503 as mobile carrier.** Journal of Membrane Science, v. 135, p. 263-270, 1997.

ZHANG, X.J.; LIU, J.; FAN, Q.; LIAN, Q.; ZHANG, X.; LU, T. **Industrial application of liquid membrane separation for phenolic wastewater treatment.** In: Li, N.N.; Strathmann, H. eds. Separation Technology, New York: United Engineering Trustees, 1988. p.190–203.

APÊNDICES

A. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

Os elétrons presentes em átomos e moléculas são capazes de absorver radiação, tornando-se mais excitados e indo para níveis de energia mais altos. A espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível é uma técnica de análise instrumental que correlaciona a quantidade de radiação absorvida com a concentração de um tipo de molécula, uma vez que há uma proporcionalidade entre essas medidas.

A espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível depende da capacidade de uma dada molécula em solução em absorver a radiação em um determinado comprimento onda, dentro da região do ultravioleta e visível. Essa capacidade, por sua vez, depende da estrutura eletrônica da molécula.

A absorção de energia é quantizada, ou seja, a passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado necessita de fótons com uma quantidade específica de energia. Com isso existe uma vantagem na seletividade da técnica e grupos característicos podem ser identificados em moléculas com complexidade variável.

Quanto maior for o número de moléculas capazes de absorver luz em certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa solução. Além disso, quanto maior for a eficiência que uma molécula tem de absorver luz em um certo comprimento de onda, maior será a extensão dessa absorção. Assim, a técnica consiste em incidir radiação em uma dada amostra e medir quanto dessa radiação atravessou a amostra. O logaritmo da razão entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0) e a intensidade da luz saindo da solução (I) é chamado de absorbância (A). Existe uma faixa de concentração em que há uma linearidade entre a absorbância e a concentração, conhecida como *Lei de Beer-Lambert* (PAVIA *et al.*, 2010).

$$\text{Log } (I_0/I) = A = \varepsilon.c.l$$

A = absorbância

I_0 = intensidade de luz incidindo na cela de amostra

I = intensidade de luz saindo da cela de amostra

c = concentração molar do soluto

l = comprimento da cela de amostra (cm)

ε = absorptividade molar

A *Lei de Beer-Lambert* é rigorosamente aplicada quando uma única espécie gera a absorção observada. No entanto, essa lei pode não ser obedecida quando diferentes formas de moléculas absorventes estão em equilíbrio, quando o soluto e o solvente formam complexos por meio de algum tipo de associação, quando existe equilíbrio térmico entre o estado eletrônico fundamental e um estado excitado de baixa energia, ou quando compostos fluorescentes ou compostos que são modificados pela irradiação estão presentes (PAVIA *et al.*, 2010).

O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu espectro de absorção (SILVERSTEIN, 1979).

Espectro Eletromagnético

O espectro eletromagnético compreende um conjunto de radiações abrangendo desde os raios γ que possuem pequenos comprimentos de onda, mas altas frequências e energias, até as ondas de rádio e televisão, que possuem grandes comprimentos de onda e baixas frequências e energias. Quanto maior a frequência, menor é o comprimento de onda. Dentro do espectro eletromagnético, encontra-se a região visível que fica entre mais ou menos 400 nm e 700 nm. Na FIGURA A.1, é mostrado o espectro eletromagnético.

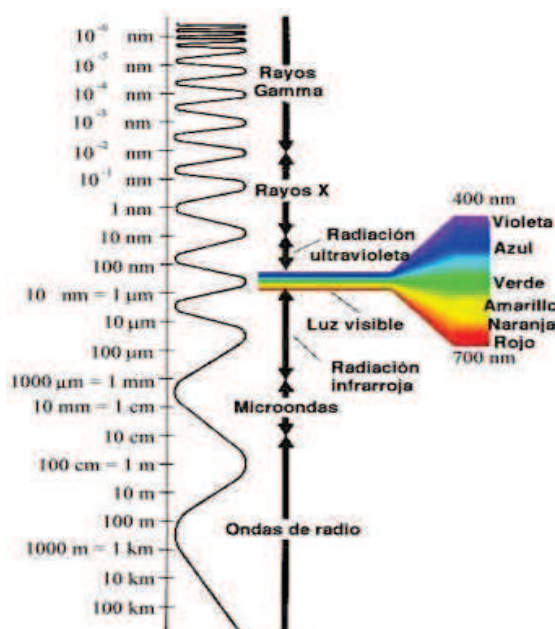


FIGURA A.1 – Espectro eletromagnético.

Instrumentação

O espectrofotômetro ultravioleta-visível é composto de uma fonte de luz, um monocromador e um detector. Há duas fontes de luz: uma lâmpada de deutério para emissão da radiação na região do ultravioleta, e uma lâmpada de tungstênio que emite nos comprimentos referentes à região do visível. O monocromador é uma rede de difração cuja função é separar os vários comprimentos existentes dentro do feixe de luz. Um sistema de fendas focaliza o comprimento de onda desejado que será direcionado para a cela da amostra. A luz que atravessa a cela de amostra chega ao detector, que registra a intensidade da luz que chega até ele (I). Em geral, o detector é um tubo de fotomultiplicador, mas também fotodiodos, que são mais modernos. Em um instrumento típico de feixe duplo, a luz que emana da fonte é dividida em dois feixes: de amostra e de referência. Quando não há cela de amostra no feixe de referência, conclui-se que a luz detectada é igual à intensidade da luz entrando na amostra, I_0 (PAVIA *et al.*, 2010). Na FIGURA A.2, são mostrados os componentes essenciais de um espectrofotômetro.

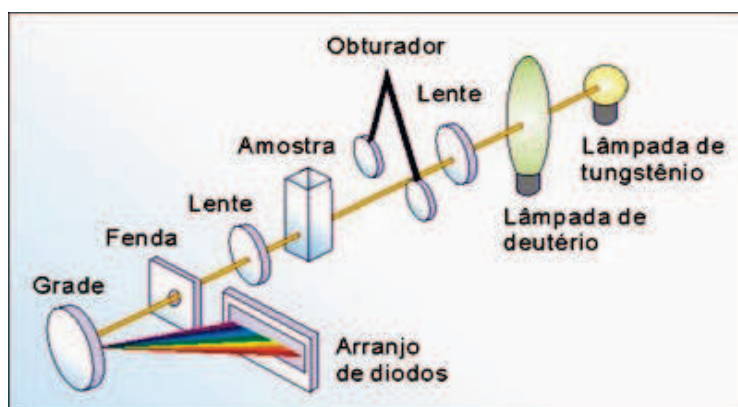


FIGURA A.2 - Componentes essenciais de um espectrofotômetro.

A cela de amostra deve ser construída de material transparente à radiação eletromagnética usada para fazer a leitura das amostras. Para espectros na faixa visível, em geral são adequadas células de vidro ou plástico. Para medições na região ultravioleta do espectro, células de vidro e plástico não podem ser usadas, porque absorvem radiação ultravioleta. Devem ser adotadas células feitas de quartzo nas medições, pois não absorvem radiação nessa região (PAVIA *et al.*, 2010).

Os espectrofotômetros variam em sua complexidade e desempenho. Existem modelos mais sofisticados e equipados com *softwares* especiais, de acordo com a necessidade industrial, e também existem modelos que são projetados com o uso de um computador.

Os componentes dos espectrofotômetros estão relacionados com a faixa do comprimento de onda, a exatidão e a precisão, requeridas para as análises. Podem ser de dois tipos: feixes simples e de feixes duplos. Nos espectrofotômetros de feixes simples, a luz emitida passa pela amostra e, no de feixe duplo, a luz passa por um divisor de feixe o qual direciona parte do feixe de luz para a amostra e a outra parte para uma cela de referência.

No presente trabalho, as leituras das amostras foram analisadas no espectrofotômetro UV - Vis de feixe duplo, da Varian, modelo Cary 50.

B. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrofotometria de absorção atômica é, atualmente, um dos métodos mais usados na determinação de traços de metais, por sua rapidez e eficiência. A técnica utiliza basicamente o princípio de que os átomos livres no estado gasoso, gerados em um atomizador, são capazes de absorver radiação de frequência específica, que é emitida por uma fonte espectral. Como há uma proporcionalidade entre a quantidade de átomos da espécie que se deseja analisar na amostra e a absorbância, pode-se utilizar os princípios da *Lei de Beer-Lambert* para a quantificação dessa espécie.

O aparelho é composto por vários componentes como: uma fonte de emissão de radiação, normalmente uma lâmpada de catodo oco; um queimador, onde se encontra a chama que funciona como se fosse uma cubeta, isto é, que contém os átomos do elemento a ser medido, no estado fundamental; um prisma para selecionar o comprimento de onda adequado, um tubo fotomultiplicador, onde os fótons da radiação incidente produzem um sinal elétrico; um amplificador do sinal elétrico e um medidor que funciona como um *display* analógico ou digital. Na FIGURA B.1, é mostrado um esquema instrumental de um equipamento de absorção atômica.

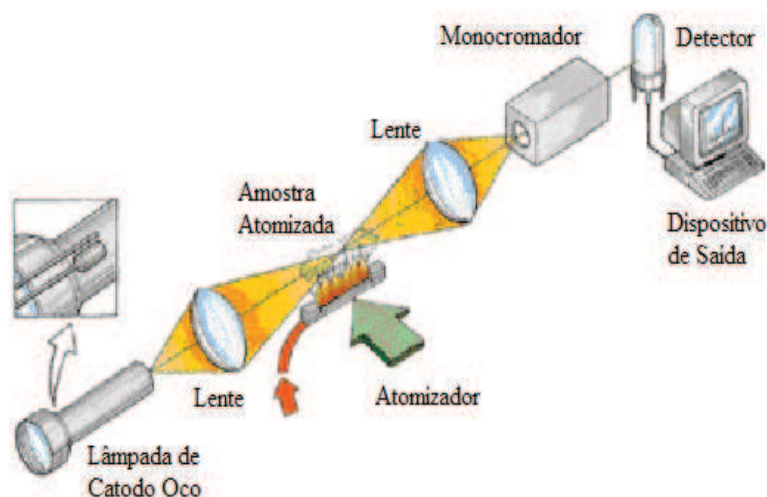


FIGURA B.1 - Esquema instrumental da espectrofotometria de absorção atômica.

Uma solução contendo o elemento de interesse da análise é introduzida em uma chama. Essa chama é, então, irradiada com uma radiação proveniente de uma fonte que emite uma radiação

com comprimento de onda igual àquela que o elemento que se deseja analisar, quando no estado excitado, emitiria.

A fonte emissora de radiação, mais comumente usada, denominada lâmpada de catodo oco, possui um catodo normalmente fabricado, ou recoberto, pelo metal que se deseja analisar, encerrado em um tubo de vidro preenchido com um gás inerte, neônio ou argônio, mantido em baixas pressões, cerca de 1 a 2 mm de Hg, tendo a janela frontal em quartzo.

Os gases combustível e oxidante são introduzidos, sob pressão, no queimador e, ao deslocarem em altas velocidades, criam uma região de baixa pressão, o que provoca a aspiração da solução da amostra, através de um tubo capilar mergulhado na solução.

A solução da amostra é nebulizada pelo fluxo da mistura dos gases, oxidante e combustível, e atomizada na chama. Através da dispersão gasosa formada, se faz passar, então, o feixe de radiação de uma fonte apropriada – uma lâmpada do elemento de interesse, que emitirá radiação nas mesmas faixas que a espécie-problema absorve. A extensão da absorção, que se processa à custa da transição eletrônica, do estado fundamental a um estado energético mais alto, é proporcional à população de átomos do elemento responsável, presente na chama e, portanto, à concentração do elemento na amostra (SKOOG, 2006).

C. CÁLCULO ESTEQUIOMÉTRICO DA SOLUÇÃO DE FENOLATO DE SÓDIO

Preparo de solução estoque de fenolato de sódio 1.000 mg.L⁻¹ a partir de fenol P.A.

C₆H₆O (99% pureza)

Massa molar de fenol = 94,11 g.mol⁻¹

Massa molar de fenolato de sódio = 116 g.mol⁻¹

Cálculos para fenol P.A

$$\text{Solução de } 1000 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{ Fenolato de Sódio} = \frac{1\text{g/L}}{116 \text{ g/mol}} = 8,62 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$



$$94,11 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 116,11 \text{ g}$$

$$x \quad \text{_____} \quad 1\text{g}$$

$$x = 0,8105 \text{ g de C}_6\text{H}_6\text{O}$$

Cálculo da pureza fenol P.A.

Sal Fenol

$$1 \text{ g} \quad \text{_____} \quad 0,99\text{g}$$

$$y \quad \text{_____} \quad 0,8105\text{g}$$

$$y = 0,8187 \text{ g de fenol P.A.}$$

Pesam-se rigorosamente 0,8187 g do fenol P.A. e dissolvem-se para 1000 mL de solução.

Cálculos para hidróxido de sódio P.A

NaOH (98% pureza)



1 mol _____ 1,5 mol x 40 g/mol

$8,62 \times 10^{-3}$ mols _____ z

Z= 0,5172g de NaOH

Cálculo da pureza hidróxido de sódio P.A.

Sal NaOH

1g _____ 0,98g

w _____ 0,5172g

w =0,5277 g de hidróxido de sódio P.A.

Pesam-se rigorosamente 0,5277 g de hidróxido de sódio P.A. e dissolvem-se juntamente com 0,8187 g de fenol para 1000 mL de solução.