

EXTRAÇÃO DE FENOL PRESENTE EM EFLUENTES AQUOSOS UTILIZANDO O TENSOATIVO TRITON N101 COMO AGENTE EXTRATOR

NEVES SILVA W. P.¹, BARROS NETO E. L.¹, BARBOSA DE BARROS E. L.², CARVALHO P. C. A. P.¹, CARVALHO SANTOS J. S.¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: neves_wanessa@yahoo.com.br

RESUMO – A sustentabilidade ambiental tem sido alvo de interesse e preocupação nas indústrias, principalmente devido à geração de efluentes. Como os compostos fenólicos são tóxicos aos seres vivos, o teor máximo de 0,5 ppm é considerado como concentração limite para lançamentos em corpos de água doce pela Resolução Federal CONAMA no. 430 de 2011. No processo de tratamento desses efluentes, a extração líquido-líquido é o processo mais econômico para a recuperação do fenol, pois consome pouca energia, mas, na maioria das vezes, implementa um solvente orgânico que pode acarretar certos problemas ambientais. Alguns estudos comprovam a viabilidade da utilização de tensoativos não iônicos em substituição aos solventes orgânicos. O objetivo principal deste trabalho foi estudar a eficiência da extração de fenol de efluentes aquosos utilizando como agente extrator o tensoativo TRITON N101. Foi empregando um delineamento fatorial 3^2 completo que teve como variáveis independentes a temperatura de operação e a concentração de tensoativo e, como variável dependente, a eficiência de extração de fenol. Os resultados obtidos mostraram que o modelo matemático proposto é capaz de calcular o efeito da concentração do tensoativo e da temperatura de operação na eficiência de extração. A otimização do modelo pela técnica de superfície de resposta permitiu de forma simples e rápida resultados coerentes e aplicáveis na operação para se alcançar eficiência superiores a 80% de remoção.

1. INTRODUÇÃO

O fenol e vários de seus derivados são compostos tóxicos ao ser humano e também a organismos aquáticos. A Resolução CONAMA n°. 430, de 13/05/2011, limita o teor máximo de fenóis, para lançamento em corpos de água doce, em 0,5 mg.L-1. Os fenóis e seus derivados são encontrados em efluentes de várias indústrias, como em refinarias (6–500 mg.L-1), processamento de carvão (9–6800 mg.L-1) e indústrias petroquímicas (2,8–1220 mg.L-1). Além destas, outras indústrias que geram efluentes que contém fenol são as indústrias farmacêuticas, de plásticos, de tintas, de papel e celulose (0,1–1600 mg.L-1) (GONZÁLEZ-MUÑOZ et al. 2003).

O processo de extração líquido-líquido é o processo mais econômico para a recuperação de fenol de efluentes aquosos. Um fato relevante é que a extração líquido-líquido (ELL) consome pouca energia, mas na maioria das vezes implementa um solvente orgânico.

Por outro lado, alguns compostos hidrofílicos, como tensoativos não-iônicos, permite, sob certas condições de temperatura e concentração, a separação de duas fases aquosas. Muitos desses tensoativos são biodegradáveis, dessa maneira podem-se utilizar solventes biodegradáveis para a extração de fenol de efluentes aquosos.

A extração do fenol por um tensoativo não-iônico se dá por uma característica particular desses compostos, o chamado ponto de nuvem (do inglês, “cloud point”) que tem origem nas propriedades que apresentam esses tensoativos.

De acordo com DUARTE e CANSELIER (2005), em temperaturas situadas acima do ponto de nuvem, uma solução de tensoativo turva-se e separa-se em duas fases isotrópicas. A fase extremamente concentrada em tensoativo, denominada fase rica, encontra-se em equilíbrio com a fase pobre, a qual apresenta baixa concentração de moléculas tensoativas. De um ponto de vista físico, o aumento da temperatura provoca a desidratação do grupo hidrofílico das moléculas de tensoativo, um aumento do número de agregação e uma elevação do tamanho das micelas até que ocorra o fenômeno de separação de fases. Um terceiro corpo dissolvido em água, tal como um composto orgânico simples ou uma macromolécula biológica, pouco solúvel em meio aquoso, se dividirá preferencialmente em favor da fase rica, devido a sua solubilização nos agregados micelares. Este fenômeno pode ser atribuído ao equilíbrio entre as interações hidrofóbicas e eletrostáticas que ocorre entre os analitos e o sistema micelar. Estabelece-se, assim, um equilíbrio cujas características dependem da natureza e quantidade de tensoativo, da natureza e quantidade de analito e da temperatura

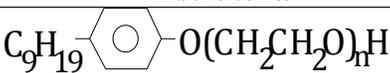
O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo matemático que descreva a remoção de fenol de efluentes aquosos através de um tensoativo não-iônico pelo processo de extração no ponto nuvem (EPN). Os resultados foram apresentados com a modelagem e tratamento dos dados, obtidos no programa STATISTICA 7.0, e a otimização foi feita através de superfícies de resposta.

2. METODOLOGIA

2.1. Dados experimentais

O tensoativo empregado neste trabalho foi o TRITON N101, cujas características encontram-se dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do Tensoativo.

Tipo	Estrutura	N	Tensoativo
Nonilfenol polietoxilado	C_9H_{19}  $O(CH_2CH_2O)_nH$	9-10	TRITON N101

Foram preparadas soluções com água, tensoativo e fenol, totalizando 10 ml de volume. A concentração de fenol fixada em 0,15% (modelo de efluente descrito em LINS DE BARROS NETO (1999)) e concentração de tensoativo variou de 1 a 13% em massa, conforme detalhado no planejamento experimental. Após o preparo das soluções, as mesmas foram mantidas sob agitação e temperatura constantes durante o tempo necessário para alcançar o equilíbrio.

Após completa decantação, uma amostra da fase diluída (aproximadamente 3mL) foi cautelosamente retirada da solução através de uma seringa de precisão e feitas as análises cromatográficas no equipamento VariableWavelength UV – Vis Detector, VARIAN 9050 (eluente acetonitrila, metanol e água). De posse dos dados da cromatografia líquida, foi possível calcular a concentração de fenol na fase coacervada e na fase diluída, com isso calculou-se o percentual de fenol extraído, de acordo com a Equação 01.

$$E(\%) = \frac{m_{S(IN)} - m_{S(FP)}}{m_{S(IN)}} \times 100 \quad (01)$$

onde, $m_{S(IN)}$ e $m_{S(FP)}$ representam as massas de fenol na solução inicial e na fase pobre, respectivamente.

2.2 Planejamento Estatístico

Para avaliar a influência das variáveis independentes (concentração do tensoativo e temperatura) sobre a variável dependente (eficiência de extração), foi elaborado um planejamento fatorial de 3 níveis (-1, 0 e +1), com uma duplicata no ponto central, totalizando 10 ensaios, executados aleatoriamente, conforme matriz codificada descrita na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz codificada do planejamento experimental.

Ensaio	Variáveis independentes		Variável Dependente
	Concentração de Tensoativo (%)	T (°C)	Massa Adsorvida
1	-1	-1	28,66
2	0	-1	76,24
3	1	-1	93,84
4	-1	0	28,81
5	0	0	74,11
6	1	0	89,55
7	-1	1	26,30
8	0	1	70,46
9	1	1	84,07
10	0	0	71,21

Na Tabela 3 estão expressos os valores reais e os níveis dos fatores estudados. As faixas estudadas foram definidas tendo como base valores utilizados por LINS DE BARROS NETO (1999).

Tabela 3 – Valores reais e níveis dos fatores.

Variáveis Independentes	Símbolo	Nível Codificado		
		-1	0	1
Concentração de tensoativo(%)	X ₁	1	7	13
Temperatura (°C)	X ₂	59,1	63,4	67,7

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Modelo obtido para a Extração de fenol

A matriz codificada do planejamento experimental (Tabela 2) foi analisada utilizando o software STATISTICA versão 7.0 e o modelo matemático empírico e codificado encontrado a partir de regressões não lineares dos dados experimentais, conforme detalhado na Equação 02.

$$E(\%) = 73,132 + 30,615X_1 - 14,423X_1^2 - 2,985X_2 - 0,254X_2^2 - 1,852X_1X_2 \quad (02)$$

Onde X₁ e X₂ correspondem à concentração inicial de tensoativo (%) temperatura de operação (°C), respectivamente.

Para avaliar se o modelo proposto possui significância estatística a 95% de confiança, foi realizado o estudo da análise da variância (ANOVA). O valor do teste F_{calculado} foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} para a distribuição de F com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 4, o modelo apresentou regressão significativa (F_{calculado} superior ao F_{tabelado}) com coeficiente de determinação (R²) igual a 0,999, evidenciando que o modelo explicou acima de 99% da variação dos dados experimentais, logo o modelo proposto poderá ser aplicado para prever a eficiência de extração de fenol dentro da faixa de operação de concentração de tensoativo e temperatura abordada nesse trabalho.

Tabela 4 – ANOVA.

FONTE DE VARIACÃO	SQ	GL	MQ	F _{cal}	F _{cal} /F _{tab}	SIGNIFICÂNCIA
Regressão	6193,291	5	1238,658	829,505	132,509	Modelo significativo
Resíduos	5,973	4	1,49325			
Total	6199,264	9				

Coeficiente de Determinação R² = 0,9990; F_{5,4} = 6,26

Com o intuito de verificar a influência das variáveis independentes na resposta, foi desenvolvido o diagrama de Pareto, conforme Figura 1. Tal análise resulta no efeito de cada parâmetro da Equação 02 (linear (L), quadrático (Q) e a interação entre as variáveis) na eficiência de extração. Pode-se verificar que a variável com maior efeito no processo é a concentração do tensoativo. Quanto maior a concentração de tensoativo utilizado, maior será a eficiência de extração de fenol.

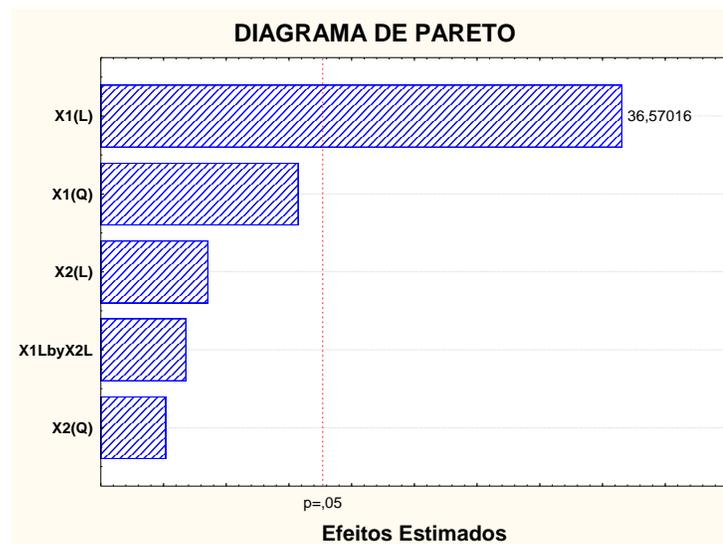


Figura 1– Diagrama de Pareto.

2.2. Otimização do modelo pela técnica de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização, baseada no emprego de planejamentos fatoriais que vem sendo usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. É constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Essas etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias e têm como objetivo atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. A modelagem é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamento fatorial. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada, (BARROS NETO, 2002).

A Figura 2 foi gerada pelo software STATISTICA versão 7.0 e corresponde a superfície de resposta dos dados experimentais descritos na matriz do planejamento estatístico.

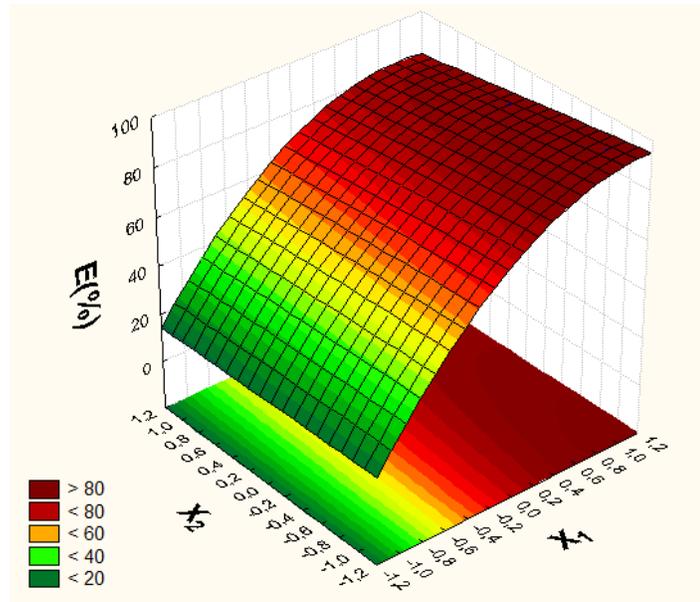


Figura 2 – Superfície de Resposta.

Pode-se observar na Figura 1 que a temperatura (X_2), quando utilizada acima do ponto de nuvem, não possui efeito pronunciado na eficiência do fenol extraído, esse fato pode ser explicado pela necessidade de se atingir uma temperatura específica (ponto de nuvem), o qual inicia-se a extração e a partir disso ocorre normalmente. Como a temperatura não possui efeito pronunciado no percentual de fenol extraído e pela exigência de economia de energia, aconselha-se trabalhar com um limite de confiança de 5 a 10°C acima do ponto de nuvem do tensoativo. No entanto, valores superiores irão refletir em desperdícios de energia, já que a temperatura não favorece o rendimento final de fenol extraído, e valores inferiores poderão não estabilizar o processo de extração.

O fator determinante para o maior rendimento de extração de fenol é a concentração do tensoativo (X_1). Ao deslocar o gráfico para a região de máxima inclinação de fenol extraído, observa-se que valores superiores ao ponto médio (0), que correspondem ao valor real de aproximadamente 7% em peso, resultam em eficiência de extração superior a 80%.

2.3. Validação do modelo proposto

A Figura 3 apresentam os gráficos dos valores previstos pelos valores observados, embora a correspondência entre os valores experimentais obtidos e os preditos pela Equação 02 não sejam idênticos, a maior diferença apresentada entre eles é pequena.

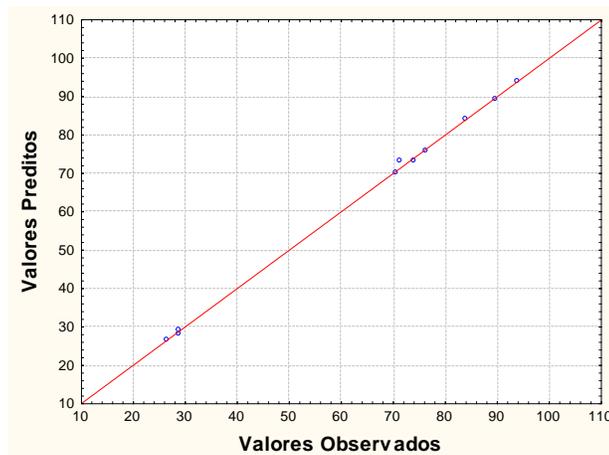


Figura 3 – Valores preditos pelo modelo vs valores observados experimentalmente.

Com o intuito de quantificar os desvios entre os valores preditos pelo modelo e o valor real, obtido experimentalmente, as condições experimentais foram substituídas na Equação 02 e a eficiência de extração de fenol calculada. Os valores obtidos, bem como os desvios encontram-se dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Desvio entre o valor real (experimental) e calculado pelo modelo.

Concentração de tensoativo (%)	Temperatura (°C)	Eficiência (%) real	Eficiência (%) calculada	Desvio (%)
-1	-1	28,66	28,97	1,08
0	-1	76,24	75,86	0,49
1	-1	93,84	93,91	0,07
-1	0	28,81	28,09	2,54
0	0	74,11	73,13	1,34
1	0	89,55	89,32	0,25
-1	1	26,3	26,71	1,52
0	1	70,46	69,89	0,81
1	1	84,07	84,23	0,19
0	0	71,21	73,13	2,63

Pode-se verificar um desvio máximo inferior a 3% entre o valor real (obtido experimentalmente) e o valor calculado pela Equação 02. Tal desvio é considerado aceitável dentro o limite de 95% de confiança, utilizado nos cálculos estatísticos.

4. CONCLUSÕES

A obtenção dos modelos matemáticos que descrevem o comportamento dos parâmetros de extração em função das variáveis de operação (concentração de tensoativo e temperatura) viabiliza o estudo da remoção de fenol pelo processo de extração ponto de nuvem. Diante do exposto, conclui-se que a técnica de planejamento experimental é útil na obtenção de modelos matemáticos significativos, que conseguem descrever a eficiência de extração de fenol e o comportamento do processo. O diagrama de Pareto foi abordado para se ter uma idéia do efeito que cada variável de entrada tem na eficiência de extração. A partir disto, observou-se que a temperatura não possui influência significativa no processo, mas o aumento da concentração de tensoativo implicará no aumento da eficiência da extração de fenol. A metodologia de superfície de resposta proporcionou a possibilidade de compreender o comportamento das variáveis no processo. Neste estudo, os comportamentos analisados foram coerentes com os resultados encontrados na literatura, sendo a metodologia de delineamento experimental, bem como a análise de superfície de resposta, adequadas para os estudos de extração no ponto de nuvem.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro, em forma de bolsa de estudos, dada pela CAPES e Petrobras.

6. REFERÊNCIAS

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

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

DUARTE L. J. N. e CANSELIER J. P., *Extraction of homologous and isomeric organic compounds by two-phase aqueous extraction*, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse, France, 2005.

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

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J.; LUQUE, S.; ÁLVAREZ, J. R.; COCA, J. *Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fibrecontractores*. *Jornal of Membrane Science*, v. 213, n. 1-2, p.181-193, 2003.