



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO**  
**CENTRO DE ENGENHARIAS**  
**DEPARTAMENTOS DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA**  
**BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JOÃO HIGO DOS SANTOS RAULINO**

**REMOÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS DE ÁGUA-MÃE UTILIZANDO SISTEMAS  
MICROEMULSIONADOS.**

Mossoró/RN  
2018

**JOÃO HIGO DOS SANTOS RAULINO**

**REMOÇÃO DE CÁTIONS METÁLICOS DE ÁGUA-MÃE UTILIZANDO SISTEMAS  
MICROEMULSIONADOS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
à Universidade Federal Rural do Semi-Árido -  
UFERSA, campus Mossoró, como requisito  
parcial à obtenção do título de Bacharel em  
Engenharia Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Mônica Rodrigues de  
Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de  
Lima Leite

Mossoró/RN  
2018

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

R245r Raulino, João Higo dos Santos.  
Remoção de cátions metálicos de água-mãe  
utilizando sistemas microemulsionados. / João  
Higo dos Santos Raulino. - 2018.  
37 f. : il.

Orientadora: Mônica Rodrigues de  
Oliveira. Coorientador: Ricardo Henrique  
de Lima Leite. Monografia (graduação) -  
Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia  
Química, 2018.

1. água-mãe. 2. microemulsão. 3.  
extração. 4. dureza. I. Oliveira, Mônica  
Rodrigues de, orient.  
II. Leite, Ricardo Henrique de Lima, co-orient.  
III. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

JOÃO HUGO DOS SANTOS RAULINO

REMOÇÃO DE CÂTIONS METÁLICOS DE ÁGUA-MÃE UTILIZANDO SISTEMAS  
MICROEMULSIONADOS

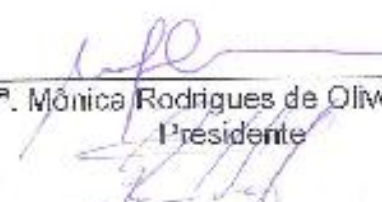
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Universidade Federal Rural do Semi-Árido -  
UFERSA, campus Mossoró, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química.

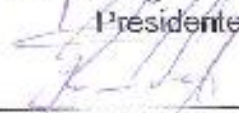
Orientadora: Profª. Drª. Mônica Rodrigues de  
Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima  
Leite

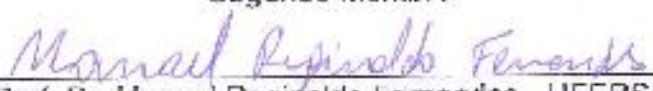
Aprovada em: 19 / 04 / 18

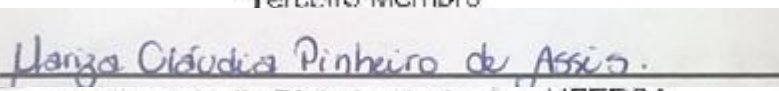
BANCA EXAMINADORA

  
Profª. Drª. Mônica Rodrigues de Oliveira - UFERSA  
Presidente

  
Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite - UFERSA  
Primeiro Membro

  
Profª. Drª. Geraldine Angélica Silva da Nóbrega - UFERSA  
Segundo Membro

  
Prof. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes - UFERSA  
Terceiro Membro

  
Mariza Cláudia Pinheiro de Assis - UFERSA  
Quarto Membro

## RESUMO

Na indústria salineira, mais especificamente no processo de fabricação do sal, é gerado um efluente industrial conhecido por água-mãe. Esse efluente é hipersalino, apresenta altas concentrações de metais e que se despejado diretamente ao mar, pode causar danos ambientais. Microemulsões tem sido uma boa alternativa para remoção de cátions metálicos de águas contaminadas. Portanto, o estudo é realizado com base na capacidade de remoção de cátions metálicos de águas-mães utilizando diferentes composições dos componentes de um sistema microemulsionado, tendo como base um óleo vegetal regional. Realizaram-se testes químicos analíticos para determinação da concentração de cátions metálicos, cálcio e magnésio, da água-mãe e da fase aquosa pós-extração. Foram realizados cálculos do percentual de extração e do coeficiente de partição para os cátions metálicos, levando em consideração as fases aquosas e orgânicas. O software STATISTICA foi inserido ao estudo com a finalidade de compreender o comportamento do coeficiente de partição em relação às composições dos sistemas microemulsionados, para isso um novo diagrama pseudoternário foi gerado. As informações fornecidas facilitam na previsão do comportamento dos pontos analisados como também de um possível ponto de microemulsão dentro da região analisada (WIV), no que diz respeito a extração dos cátions metálicos, cálcio e magnésio.

**Palavras-chave:** Água-mãe. Microemulsão. Dureza.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Representação esquemática de um tensoativo.....                                    | 17 |
| Figura 2 - Representação esquemática dos tensoativos iônicos e não-iônicos .....              | 17 |
| Figura 3 - Sistemas de Winsor .....                                                           | 19 |
| Figura 4 - Diagrama de fase pseudo-ternário .....                                             | 22 |
| Figura 5 - Ponto C e E de microemulsão .....                                                  | 24 |
| Figura 6 - Extração em tubos falcon (pontos de A a F). .....                                  | 25 |
| Figura 7 - Extração em tubos falcon (pontos G1, G2 e G3).....                                 | 26 |
| Figura 8 - Identificação de fases .....                                                       | 26 |
| Figura 9 - Aderência da fase orgânica ao tubo falcon .....                                    | 31 |
| Figura 10 - União do diagrama de fases com diagrama gerado pelo software STATISTICA.<br>..... | 34 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do cloreto de sódio. ....        | 10 |
| Tabela 2 - Caracterização físico-química da água-mãe .....               | 12 |
| Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do magnésio. ....                | 13 |
| Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do cálcio. ....                  | 14 |
| Tabela 5 - Reagentes utilizados. ....                                    | 21 |
| Tabela 6 - Valores teóricos e reais para os pontos de microemulsão. .... | 23 |
| Tabela 7 - Massa da diluição de microemulsão e água mãe. ....            | 25 |
| Tabela 8 - Volume de fases. ....                                         | 27 |
| Tabela 9 - Volume consumido de EDTA para titulação em triplicata .....   | 28 |
| Tabela 10 - Valores de dureza e fator de extração. ....                  | 29 |
| Tabela 11 - Resultado da dureza para fase orgânica. ....                 | 31 |
| Tabela 12 - Valores de dureza, %extração e coeficiente de partição. .... | 33 |

## SUMÁRIO

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                                  | <b>7</b>  |
| <b>2 OBJETIVOS .....</b>                                                                  | <b>9</b>  |
| 2.1 Objetivos gerais.....                                                                 | 9         |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                                            | 9         |
| <b>3 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>                                                        | <b>10</b> |
| 3.1 Processo de produção do sal e obtenção da água-mãe.....                               | 10        |
| 3.2 Características e propriedades da água-mãe.....                                       | 11        |
| 3.2.1 Magnésio .....                                                                      | 12        |
| 3.2.2 Cálcio.....                                                                         | 13        |
| 3.3 Problemas ambientais ocasionados pela atividade salineira e despejo da água-mãe ..... | 14        |
| 3.3.1 Resolução do CONAMA para despejo desse tipo de efluente.....                        | 15        |
| 3.4 Tensoativos .....                                                                     | 16        |
| 3.5 Sistemas microemulsionados .....                                                      | 18        |
| 3.5.1 Extração de metais por microemulsão .....                                           | 20        |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                         | <b>21</b> |
| 4.1 Equipamentos e reagentes .....                                                        | 21        |
| 4.2 Obtenção das microemulsões.....                                                       | 21        |
| 4.3 Extrações por microemulsões.....                                                      | 24        |
| 4.4 Titulometria.....                                                                     | 27        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                     | <b>29</b> |
| 5.1 Determinação da dureza na fase aquosa.....                                            | 29        |
| 5.2 Determinação da dureza na fase orgânica .....                                         | 30        |
| 5.3 Cálculos do percentual de extração e o coeficiente de partição .....                  | 32        |
| <b>6 CONCLUSÕES.....</b>                                                                  | <b>35</b> |
| <b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                 | <b>36</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

O setor industrial tem crescido de forma desenfreada desde o início do século XX, gerando uma maior exploração de recursos naturais, para satisfazer o consumo da sociedade. Contudo, esse crescimento tem causado impactos negativos ao meio ambiente como a geração de resíduos sólidos e efluentes.

A procura por métodos para minimizar a poluição ambiental, decorrente de atividade industrial, vêm intensificando nas últimas décadas. Entretanto, essas pesquisas geram gastos assim como a sua aplicação, o que pode, em algumas ocasiões, tornar-se desinteressante economicamente. Logo, cabe ao setor público, através de agências regulamentadoras, a responsabilidade em impulsionar as indústrias a utilizarem-se de métodos para redução de resíduos gerados durante o processo. Estabelecendo normas ambientais que acompanhem o desenvolvimento industrial e o consumo dos recursos naturais, bem como na fiscalização, exigindo o cumprimento das normas estabelecidas (OLIVEIRA, 2014).

As indústrias salineiras, assim como as demais indústrias, também geram efluentes. Portanto, não estão isentas das cobranças públicas de responsabilidades ambientais. Esses resíduos são produzidos mais especificamente no esvaziamento dos cristalizadores, onde é obtida uma água com alta concentração de sais, conhecida por água-mãe. Caso esse efluente seja despejado em abundância e diretamente ao braço de mar, poderá acarretar impactos ambientais (CÂMARA, 1999) como a eutrofização e ao aparecimento da pressão osmótica, ocasionando a morte de organismos não adaptados ao ambiente mais salino (SILVA, 2016).

Nos últimos anos, tecnologias vêm sendo desenvolvidas para remoção de metais das águas, contudo a maioria delas apresentam limitações. Além disso, para a escolha do método é imprescindível que se considere a concentração de resíduos gerados assim como o custo do tratamento (OLIVEIRA, 2014).

Moura (2011), afirma em sua tese que a utilização de microemulsões para o processo de extração de metais vem sendo estudado pelos laboratórios de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e que estudos realizados por Leite (1995), Barros Neto (1998) e outros pesquisadores, mostraram a eficiência das microemulsões na extração de metais em pequenas e média escala. Além de possuir grande eficiência

na remoção de diversos metais, apresenta baixo custo e grande potencial de aplicação em nossa realidade (MOURA, 2001).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos gerais**

Remover cátions metálicos (cálcio e magnésio) de águas-mães utilizando sistemas microemulsionados a base de querosene/butanol/óleo de coco saponificado/água bisdestilada em diferentes pontos de um diagrama pseudoternário disposto na literatura de Oliveira (2010).

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar a dureza da água mãe inicial e pós-extração.
- Calcular e avaliar o percentual de extração e o coeficiente de partição para todos os pontos de extração.
- Utilizar o software STATISTICA a fim de compreender a relação entre o coeficiente de partição e as composições para cada ponto de microemulsão.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Processo de produção do sal e obtenção da água-mãe

O mar apresenta-se como uma reserva contínua de minérios para exploração, estando dissolvidas nele incontáveis toneladas de sólidos. As águas marítimas são abastecidas continuamente pelos rios que transportam ainda mais minerais para o oceano, fazendo dele uma reserva eterna para produção de sais minerais, dentre estes o cloreto de sódio (NaCl) (SILVA *et al.*, 2016).

O NaCl, conhecido popularmente como sal de cozinha, é um composto iônico, originado pela combinação de um metal (o sódio) e um ametal (o cloro). Por se tratar de um composto iônico, o cloreto de sódio possui uma estrutura cristalina bem definida tipo cúbica (PINTO, 2018). As principais propriedades físico-químicas do NaCl estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do cloreto de sódio

|                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| <b>Massa molar</b>          | 58,443 g/mol            |
| <b>Densidade</b>            | 2,165 g/cm <sup>3</sup> |
| <b>Solubilidade</b>         | 35,9 g/100 mL de água   |
| <b>Ponto de fusão</b>       | 1074 K                  |
| <b>Ponto de ebulição</b>    | 1738 K                  |
| <b>Odor</b>                 | Sem odor                |
| <b>Estrutura cristalina</b> | Cúbica de face centrada |

Fonte: PINTO, 2018.

No Brasil a produção e consumo de sal é pré-colonial, sabe-se que aqui havia salinas naturais (onde o sal se acumulava naturalmente) desde antes da invasão por povos europeus, especialmente no Nordeste do país. Hoje a produção se concentra em apenas quatro estados brasileiros sendo o Rio Grande do Norte responsável por 95% da produção. (DINIZ; VASCONCELOS; MARTINS, 2015).

A produção do sal se resume nas seguintes operações: captação da água, aumento da salinidade por evaporação, decantação do sal dentro dos cristalizadores, colheita (retirando-se a água restante), lavagem de impurezas, secagem e armazenamento, agregação de valor (moedura, ensacamento e loteamento), transporte, pesagem e distribuição (SOUZA; RODRIGUES; COSTA, 2013).

Na etapa de esvaziamento dos cristalizadores, a água é retirada dos mesmos para que a colheita do sal possa ser realizada (SOUZA; RODRIGUES; COSTA, 2013). Cada cristalizador mantém uma camada entre 30 e 40 cm de salmoura, que é reciclada ou despejada no estuário, ao atingir o limite de salinidade permitido. Quando a camada de sal chega a uma altura entre 12 e 18 cm, retira-se a salmoura e inicia-se então a colheita. A água remanescente desta etapa é chamada de água mãe e é descartada no mar e possui um grau de salinidade elevado, chegando a 29° Bé – concentração limite para que outros sais não se cristalizem e contaminem a produção (PINTO, 2018).

### **3.2 Características e propriedades da água-mãe**

A água-mãe produzida durante a obtenção do sal apresenta um alto teor salino. Silva (2016) analisou em seu estudo, realizado em uma indústria salineira na cidade de Grossos – Rio Grande do Norte, que a água-mãe descartada pode ser até cinco vezes mais salina do que a água do mar coletada para a produção de sal marinho, apresentando altos teores de íons de sódio, potássio, cloreto, sulfato e principalmente magnésio contendo uma concentração de até dezoito vezes maior do que a original.

A Tabela 2 mostra as características físico-químicas da água-mãe realizadas em locais diferentes. Elas podem variar dependendo da qualidade do produto (NaCl) que se deseja obter, da localização da salina e/ou das condições morfológicas, como alta precipitação de chuvas (ALBUQUERQUE, 2009).

Tabela 2 - Caracterização físico-química da água-mãe

| <b>Parâmetros</b>                               | <b>Beirute/Líbano</b> | <b>Macau/RN</b> |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| <b>pH</b>                                       | 6,78                  | -               |
| <b>Densidade (20°C)(g/mL)</b>                   | 1,2705                | 1,2421          |
| <b>STD (mg/L)</b>                               | 396000                | -               |
| <b>Condutividade elétrica (25°C) (µmhos/cm)</b> | 794000                | -               |
| <b>Mg<sup>2+</sup> (mg/L)</b>                   | 53473                 | 28350           |
| <b>Ca<sup>2+</sup> (mg/L)</b>                   | 0                     | 580             |
| <b>Na<sup>+</sup> (mg/L)</b>                    | 70883                 | 89500           |
| <b>K<sup>+</sup> (mg/L)</b>                     | 14000                 | 14058           |
| <b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>                    | 279913                | 186572          |
| <b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (mg/L)</b>       | 46278                 |                 |

Fonte: ALBUQUERQUE, 2009.

Um dos resultados do desenvolvimento industrial é o aumento significativo da concentração de cátions metálicos em águas, esse tipo de poluição ambiental por metais pesados é um problema mundialmente crescente (OLIVEIRA, 2014). Como podemos observar na Tabela 2, as águas-mães potiguares possuem concentração significativas desses metais como, por exemplo, cátions de magnésio e cálcio (ALBUQUERQUE, 2009).

A diminuição da geração de efluentes contendo metais pesados leva a minimização dos efeitos tóxicos no meio ambiente, fazendo com que os procedimentos existentes sejam adaptados visando atender a legislação pertinente (OLIVEIRA, 2014).

### 3.2.1 Magnésio

O magnésio corresponde ao elemento da tabela periódica cujo símbolo químico é o Mg, possui número atômico 12, pertencendo ao grupo dos metais alcalino-terrosos. É o oitavo elemento mais abundante na natureza, constituindo aproximadamente 2,5 % da crosta terrestre. Não surge livre na natureza, mas encontra-se na composição de mais de sessenta minerais rochosos entre os quais se podem referir a dolomita ou magnesita. Surge também dissolvido em água do

mar, em águas salinas subterrâneas e em leitos salinos. A título de exemplo pode referir-se que cada metro cúbico de água do mar contém 0,3 % de magnésio (CALDEIRA, 2011).

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do magnésio

|                                                                       |                    |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Estrutura cristalina</b>                                           | Hexagonal compacta |
| <b>Densidade a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>                            | 1,74               |
| <b>Coefficiente de dilatação térmica 20-100°C(x 10<sup>6</sup>/C)</b> | 25,2               |
| <b>Resistência a tração (Mpa)</b>                                     | 240                |
| <b>Módulo de elasticidade 106 Mpa</b>                                 | 44,126             |
| <b>Ponto de fusão (°C)</b>                                            | 650                |

Fonte: CALDEIRA, 2011.

### 3.2.2 Cálcio

Do latim *calcium*, foi isolado pela primeira vez em 1808, numa forma impura, pelo químico inglês Humphry Davy. Seu símbolo é Ca, possui número atômico 20, pertence a mesma família do magnésio, ou seja, dos metais alcalinos terrosos. Ele corresponde a cerca de 3,5 % da massa da crosta terrestre (PEIXOTO, 2004). Os íons cálcio, divalentes, constituem a maior parte da chamada dureza da água, juntamente com o magnésio (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

O cálcio é um metal de baixa dureza, prateado, que reage facilmente com o oxigênio do ar e com a água. Na natureza ele nunca foi achado isolado, como metal, sendo encontrado principalmente como constituinte de rochas, como calcários, como a mármore (CaCO<sub>3</sub>), *gipso* (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) e *fluorita* (CaF<sub>2</sub>). A apatita, um fluorofosfato de cálcio, é um outro minério de cálcio bastante comum. Ocorre também em dentes, nas cascas de ovos, em pérolas e nas conchas de muitos animais marinhos (PEIXOTO, 2004).

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do cálcio

|                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Massa molar (g/mol)</b>    | 40,078                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| <b>Isótopos naturais</b>      | <sup>40</sup> Ca (96,941% – M = 39,9626 g/mol)<br><sup>44</sup> Ca (2,086% – M = 43,9555 g/mol)<br><sup>42</sup> Ca (0,647% – M = 41,9586 g/mol)<br><sup>48</sup> Ca (0,187% – M = 47,9525 g/mol)<br><sup>43</sup> Ca (0,135% – M = 42,9588 g/mol)<br><sup>46</sup> Ca ( 0,004% – M = 45,9537 g/mol) |
| <b>Ponto de fusão (°C)</b>    | 839                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| <b>Ponto de ebulição (°C)</b> | 1484                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Fonte: PEIXOTO, 2004.

### 3.3 Problemas ambientais ocasionados pela atividade salineira e despejo da água-mãe

Ao longo do litoral potiguar, mais precisamente nas margens dos estuários dos rios Apodi-Mossoró, Piranhas-Assú e Galinhos-Guamaré, estão situadas as maiores empresas salineiras do país. A região setentrional potiguar apresenta o clima semiárido quente, com altas temperaturas (acima de 28° C), onde predominam estações secas com sete a oito meses de duração (junho a janeiro). Em consequências dessas condições climáticas, ocorrem nas bacias de drenagem dos rios, taxas de evapotranspiração potencial maiores do que a precipitação, uma vez que as taxas de escoamento superficial são praticamente desprezíveis, gerando condições hipersalinas nos ambientes costeiros. Devido a esses fatores, as características homogêneas ambientais, em determinados espaços distintos, permitiu a geração de geoambientes salinos e hipersalinos (MEDEIROS; ROCHA; COSTA, 2015).

A partir do modo de exploração e colheita do sal marinho, as salinas brasileiras estão classificadas em artesanais e mecanizadas (MEDEIROS *et al.*, 2015). Um exemplo de sustentabilidade na produção salineira é o uso de evaporadores e cristalizadores na produção artesanal, que transporta salmoura apenas por meio da gravidade ou bombeamento por cata-ventos, o que evita uso de energia elétrica, tornando essa etapa mais sustentável. Temos aqui o uso de energias renováveis e limpas (SILVA, 2015). Já na captação e deslocamento da produção mecanizada há um alto consumo de energia devido a utilização das bombas de água (SOUZA; RODRIGUES; COSTA, 2013).



Na colheita se faz necessário o uso de máquinas pesadas, assim como na fase de deslocamento por caçamba e transporte por caminhões, essa necessidade de uso de maquinário implica emissão de gases poluentes na atmosfera (SOUZA; RODRIGUES; COSTA, 2013).

Em contrapartida, as águas-mães provenientes dos cristalizadores, quando descartadas (devolvida ao braço de mar), em grande quantidade, podem acarretar impactos ambientais significativos (SOUZA; RODRIGUES; COSTA, 2013), como a eutrofização e o aparecimento da pressão osmótica, acarretando na morte de organismos não adaptados ao ambiente mais salino (CÂMARA, 1999).

Uma das alternativas para se resolver a problemática do despejo desse efluente residual seria a reutilização da água-mãe (CÂMARA, 1999).

### 3.3.1 Resolução do CONAMA para despejo desse tipo de efluente

A Resolução Nº 357/2005 do CONAMA, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, define em seu art. 2 inciso III que águas salinas são águas com salinidade igual ou superior a 30 %. (CONAMA 357, 2005)

A Resolução classifica, em seu artigo 5º, as águas salinas em quatro classes:

- I - classe especial: águas destinadas a preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e a preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;
- II - classe 1: águas que podem ser destinadas a recreação de contato primário, a proteção das comunidades aquáticas e a aquicultura e a atividade de pesca;
- III - classe 2: águas que podem ser destinadas a pesca amadora e a recreação de contato secundário;
- IV - classe 3: águas que podem ser destinadas: a navegação e a harmonia paisagística.

Até que seja analisada para ser enquadrada em determinada classe, as águas de caráter salino, de acordo com o artigo 42, são alocadas na classe 1. (CONAMA 357, 2005)

Em seu artigo 18 a Resolução aponta alguns padrões e condições que as águas salinas de classe 1 devem observar como:

- Não verificação de efeito tóxico crônico a organismos de acordo com padrões pré-estabelecidos;
- Ausência virtual de: materiais flutuantes, óleos e graxas, substâncias que produzem odor e turbidez, corantes provenientes de fontes antrópicas e resíduos sólidos objetáveis;
- Carbono orgânico total até 3 mg/L; pH entre 6,5 e 8,5.

(CONAMA 357, 2005)

A Resolução do CONAMA Nº 430/2011, que altera parcialmente e complementa a resolução Nº 357/2005, dispõe em seu artigo 16, sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos d'água receptores. Sendo estipulados valores máximos para vários parâmetros como, por exemplo, o níquel (valor máximo de 2,0 mg/L) nos efluentes de qualquer fonte poluidora (CONAMA 430, 2011).

Outros metais pesados como cálcio e magnésio não estão com seus valores máximos estipulados nessa resolução, para que possam ser descartados nos corpos d'água. Mas por se tratarem de metais pesados, podem acumular-se nos componentes do ambiente e manifestarem sua toxicidade. Como também não são degradáveis, é importante, então, manter seus valores cada vez menores para manter uma qualidade melhor dos efluentes.

### **3.4 Tensoativos**

Tensoativos são compostos orgânicos que têm comportamento anfifílico, isto é, possuem em sua estrutura uma cabeça polar, parte hidrofílica da molécula, e uma cauda apolar, parte hidrofóbica (VALE, 2009) conforme a figura 1. Essa dupla natureza, característica comum a todos os agentes tensoativos, resulta numa solução única e de favoráveis propriedades (CRUZ, 2013).

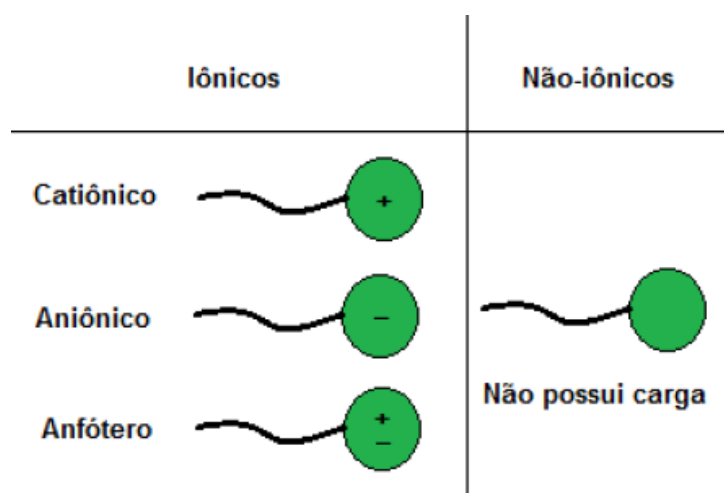
Figura 1 - Representação esquemática de um tensoativo.



Fonte: CRUZ, 2013.

Os tensoativos usualmente são empregados para render estabilidade a emulsões, podendo ser classificados como não-iônicos (aqueles que não possuem cargas) e iônicos (catiônicos, aniônicos ou anfóteros) (CRUZ, 2013). Essa classificação é baseada na natureza do seu grupo hidrofílico, onde a carga da espécie ativa indica o caráter da molécula (OLIVEIRA, 2014). A Figura 2 mostra uma representação esquemática da classificação dos tensoativos citados.

Figura 2 - Representação esquemática dos tensoativos iônicos e não iônicos.



Fonte: CRUZ, 2013.

Os tensoativos têm alta aplicabilidade industrial, podem ser utilizados como emulsificantes, molhantes, solubilizantes, anti-espumantes, desemulsificantes, etc.

### 3.5 Sistemas microemulsionados

Microemulsões são soluções monofásicas, termodinamicamente estáveis, em que dois líquidos imiscíveis (água e óleo), ou seja, solventes polares e não polares, são dissolvidos em uma única fase, por meio da adição de um tensoativo apropriado ou uma mistura de tensoativos e frequentemente um componente cotensoativo, que podem ser, usualmente, um álcool de comprimento de cadeia médio (CRUZ, 2013). O cotensoativo em conjunto com o tensoativo iônico, promove a estabilização do sistema, diminuindo a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos (OLIVEIRA, 2014).

Quando tensoativos são adicionados a uma mistura imiscível de água e óleo, suas moléculas tendem a se localizar na interface óleo/água, que é termodinamicamente mais favorável, reduzindo, assim, a tensão nesta interface a valores muito próximos de zero, gerando microdomínios de água e óleo separados por interfaces constituídas de moléculas de tensoativo. Como as microemulsões podem conter também cotensoativos, podemos representar estes sistemas em diagramas pseudoternários com 4 componentes, nos quais um de seus vértices estará representando uma mistura binária, geralmente uma razão fixa cotensoativo/tensoativo, sendo esta razão chamada de pseudoconstituente puro (C/T) (OLIVEIRA, 2014).

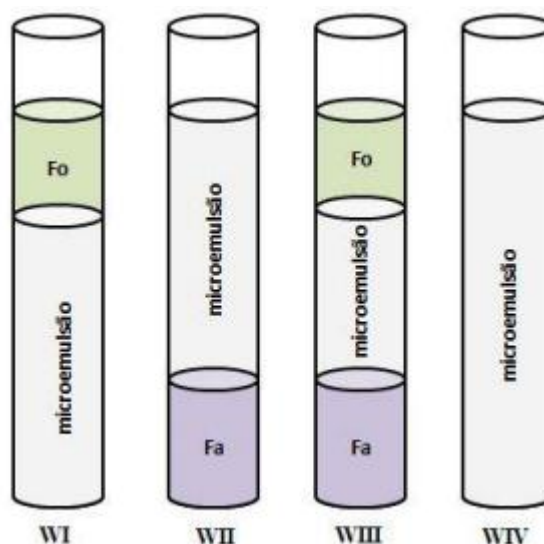
Winsor, em 1948, propôs uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa em função dos equilíbrios, foram estabelecidos quatro sistemas:

- Winsor I (W I): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão e a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase óleo se posiciona acima da microemulsão.
- Winsor II (W II): Representa o equilíbrio entre a fase microemulsão e uma fase aquosa em excesso. Devido a microemulsão ser uma mistura de água/óleo/tensoativo e cotensoativo, sua densidade é menor que a da fase aquosa, assim a microemulsão se posiciona na parte superior do equilíbrio.
- Winsor III (W III): Este sistema representa as três fases em equilíbrio, fase óleo, microemulsão e fase aquosa, onde o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a fase aquosa a fase inferior.

- Winsor IV (W IV): É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema pseudo monofásico. (VALE, 2009)

A Figura 3 mostra os quatros tipos de sistema de Winsor.

Figura 3 - Sistemas de Winsor.



Fonte: NASCIMENTO, 2014.

Em um sistema WINSOR IV teremos a total solubilização de todos os constituintes formando uma fase transparente e estável. O valor do EHL (Equilíbrio Hidrófilo-Lipófilo) indica a extensão da preferência de migração na interface entre fases oleosas e aquosas, o que pode ser importante no papel dos tensoativos de formarem microemulsões, pois eles diminuem a tensão interfacial para valores mais baixos (DAMASCENO *et al*, 2011).

O sistema tipo Winsor IV é o foco principal durante a preparação de um sistema microemulsionado, pois a adição de cotensoativos não apenas diminui o valor do EHL dos tensoativos empregados, mas também ajusta a conformação geométrica do tensoativo na interface para facilitar a formação da microemulsão (DAMASCENO *et al*, 2011).

### 3.5.1 Extração de metais por microemulsão

A extração líquido-líquido é um método eficaz nos processos de separação que envolve duas fases líquidas total ou parcialmente imiscíveis, além de fornecer condições adequadas para recuperação e purificação de cátions metálicos diluídos em solução aquosa. Para ocorrer transferência de massa do soluto entre os componentes do sistema, é necessária a introdução de um solvente, este deve possuir densidade bem diferente da fase aquosa (OLIVEIRA, 2014).

Dentre os tipos de reações envolvidas em um processo de extração líquido-líquido, as mais comuns são as reações de solvatação (transferência de uma espécie molecular neutra da fase aquosa para a fase orgânica), de quelação (um íon é acoplado entre as moléculas do extratante) e de troca iônica (ocorre formação de uma ou mais ligações entre o extratante e alguma espécie doadora de prótons ou outros íons em solução aquosa, resultando na formação de um sal) (OLIVEIRA, 2014).

Através da técnica de extração líquido-líquido, conforme mecanismo de troca iônica, metais solubilizados em efluentes industriais podem ser extraídos utilizando-se microemulsões. Essa extração ocorre devido à capacidade da microemulsão de solubilizar dois líquidos de polaridades distintas, reduzindo a tensão superficial e aumentando a área interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa. (LUCENA NETO, 2005).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este tópico tem como objetivo apresentar os materiais, técnicas e procedimentos experimentais utilizados para a remoção dos cátions metálicos, cálcio e magnésio, de água-mãe, empregando sistemas microemulsionados (Winsor IV).

### 4.1 Equipamentos e reagentes

Os materiais e equipamentos utilizados para realização deste trabalho foram:

- Agitador Magnético;
- Balança Analítica;

Tabela 5 apresenta os reagentes utilizados com suas respectivas origens:

Tabela 5 - Reagentes utilizados.

| Reagentes                                                             | Origem                        |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Água-mãe                                                              | Produto Regional              |
| Água Bidestilada                                                      | Laboratório de solos (UFERSA) |
| n-Butanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) | Vetec                         |
| Cloreto de Amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )                          | Vetec                         |
| EDTA                                                                  |                               |
| Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )                        |                               |
| Óleo de Coco Saponificado (OCS)                                       | Produto Regional              |
| Querosene                                                             |                               |
| Negro de eriocromo T                                                  |                               |

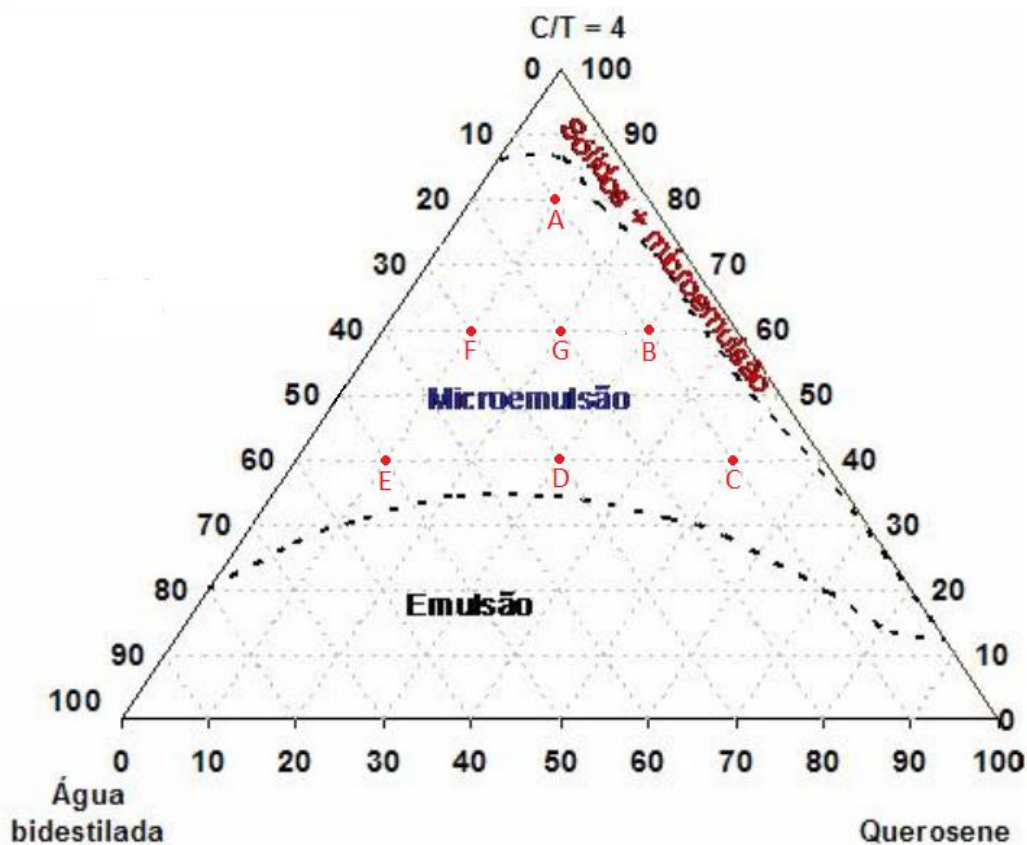
Fonte: Autoria própria.

### 4.2 Obtenção das microemulsões

Para obter as microemulsões, foi utilizado um diagrama de fase pseudo-ternário (Figura 4) retirado do artigo de (Oliveira *et al*, 2010) onde o mesmo foi obtido experimentalmente segundo metodologia descrita em Leite (1995). Em seguida

foram escolhidos 7 pontos do diagrama dentro da região de microemulsão, com composição previamente determinadas, de tensoativo (OCS) e cotensoativo (n-Butanol) de razão C/T = 4, querosene e água bidestilada. (RAZAO CT) Os pontos podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 - Diagrama de fase pseudo-ternário.



Fonte: adaptado de Oliveira *et al*, 2010.

Para a pesagem dos pontos de microemulsão, adotou-se uma base de cálculo de 10 mL. Sabendo-se disso foram utilizados béqueres de 50 mL e em seu interior foram posicionadas barras magnéticas, e posto sobre uma balança analítica e retirado a tara. Logo após foi realizado a pesagem das proporções adequadas de cada componente, seguindo a ordem: tensoativo (OCS), fase aquosa, fase orgânica e por último o cotensoativo para cada ponto do diagrama. Os valores teóricos e reais (pesados) estão representados na Tabela 6.



Tabela 6 - Valores teóricos e reais para os pontos de microemulsão.

| PONTOS (TEÓRICOS) |        |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| FRAÇÃO (%)        | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
| C                 | 64     | 48     | 32     | 32     | 32     | 48     | 48     |
| T                 | 16     | 12     | 8      | 8      | 8      | 12     | 12     |
| FA                | 10     | 10     | 10     | 30     | 50     | 30     | 20     |
| FO                | 10     | 30     | 50     | 30     | 10     | 10     | 20     |
| MASSA (g)         | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
| C                 | 6,4    | 4,8    | 3,2    | 3,2    | 3,2    | 4,8    | 4,8    |
| T                 | 1,6    | 1,2    | 0,8    | 0,8    | 0,8    | 1,2    | 1,2    |
| FA                | 1      | 1      | 1      | 3      | 5      | 3      | 2      |
| FO                | 1      | 3      | 5      | 3      | 1      | 1      | 2      |
| PONTOS (REAIS)    |        |        |        |        |        |        |        |
| MASSA (g)         | A      | B      | C      | D      | E      | F      | G      |
| C                 | 6,4103 | 4,804  | 3,2021 | 3,2052 | 3,2081 | 4,806  | 4,7987 |
| T                 | 1,6014 | 1,2009 | 0,8001 | 0,8008 | 0,8006 | 1,2    | 1,2001 |
| FA                | 1,005  | 1,0086 | 1,0037 | 3,0685 | 5,0037 | 3,0042 | 2,0057 |
| FO                | 1,0001 | 3,0063 | 5,0062 | 3,0017 | 1,0019 | 1,0019 | 2,0037 |

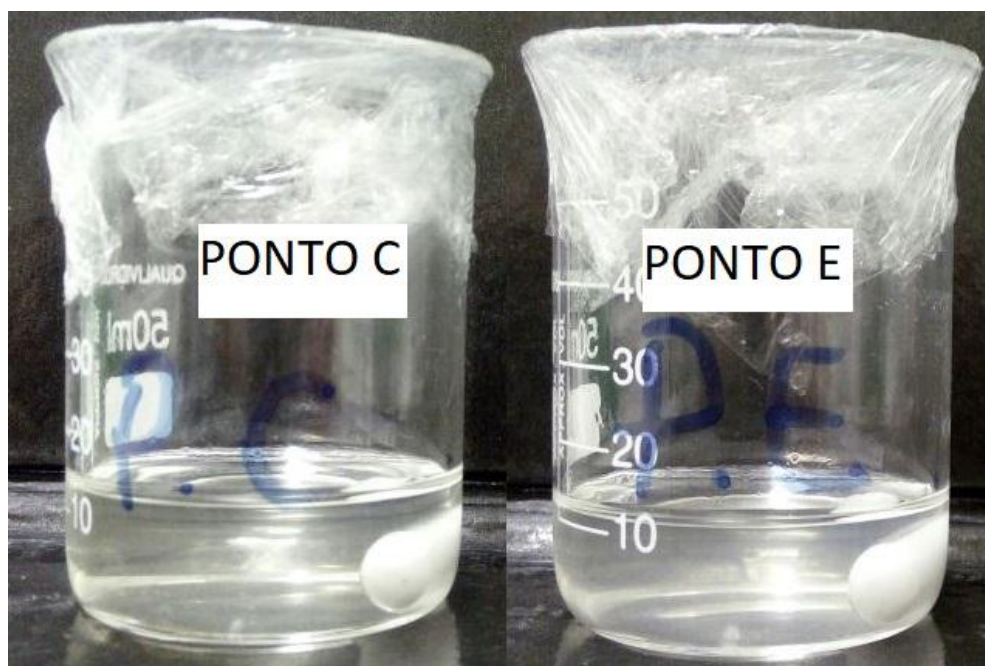
Fonte: Autoria própria.

Onde:

- C = Cotensoativo (butanol);
- T = Tensoativo (OCS);
- FA = Fase aquosa (água bidestilada);
- FO = Fase orgânica (querosene).

A mistura obtida foi para um agitador magnético, com agitação média por 15 minutos, tempo suficiente para que não houvesse sólidos suspensos nas microemulsões. A Figura 5, demonstra a homogeneidade dos pontos C e E, entretanto os demais pontos ficaram visualmente semelhantes.

Figura 5 - Ponto C e E de microemulsão.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.3 Extrações por microemulsões

Para a extração, foi realizada a pesagem de 1 g da microemulsão e 9 g de água mãe em tubos falcon de 15 mL. Após a pesagem houve uma breve agitação manual. Esse processo foi realizado uma vez para cada ponto, entretanto para o ponto G foi produzido em triplicata. Os valores para as massas pesadas de cada mistura estão representados na Tabela 7, onde estão apresentados os volumes das soluções hipersalinas utilizadas, que foram calculados por ter conhecimento da densidade da água-mãe.

Para encontrar o valor da densidade da água mãe, foi pesada, em triplicata, a massa de 50 mL de água mãe e calculado a média aritmética. Portanto, conhecendo-se a massa de água-mãe (64,146 g) em um determinado volume (50 mL) é possível determinar o valor da densidade, que para este caso foi de aproximadamente 1282,92 g/L.

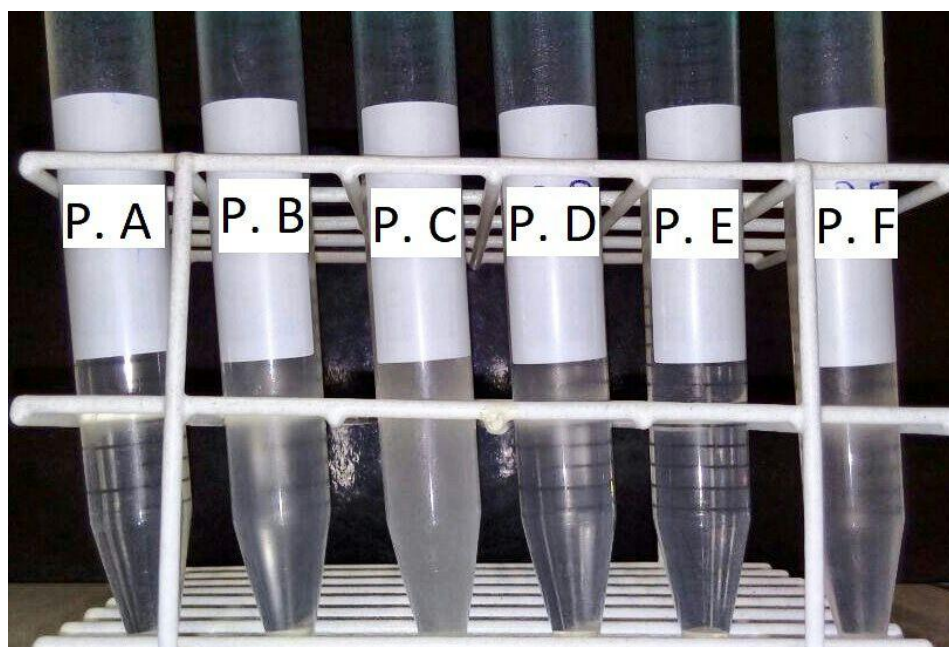
Tabela 7 - Massa da diluição de microemulsão e água mãe.

| Pontos         | Microemulsão (g) | Água-mãe (g) | Água-mãe (mL) |
|----------------|------------------|--------------|---------------|
| A              | 1,011            | 9,0147       | 7,0267        |
| B              | 1,0076           | 9,0115       | 7,0242        |
| C              | 1,0055           | 9,0145       | 7,0265        |
| D              | 1                | 9,0069       | 7,0206        |
| E              | 1,0003           | 9,0372       | 7,0442        |
| F              | 1,006            | 9,0251       | 7,0348        |
| G <sub>1</sub> | 1,0031           | 9,0168       | 7,0283        |
| G <sub>2</sub> | 1,0028           | 9,004        | 7,0184        |
| G <sub>3</sub> | 1,0036           | 9,0223       | 7,0326        |

Fonte: Autoria própria.

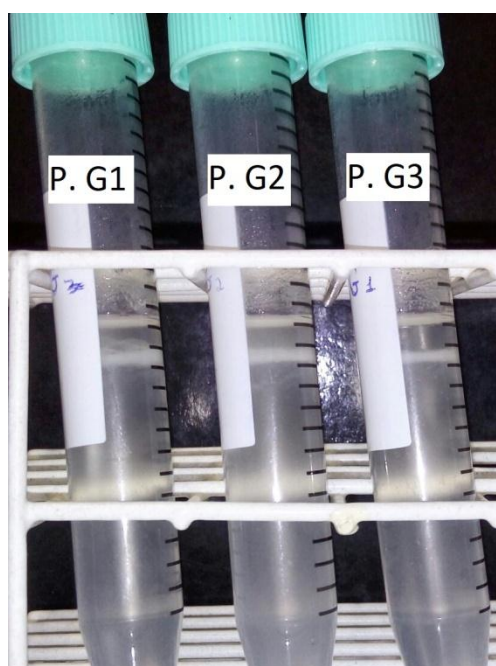
As Figuras 6 e 7 apresentam todos os pontos de extração que foram realizados.

Figura 6 - Extração em tubos falcon (pontos de A a F).



Fonte: Autoria própria.

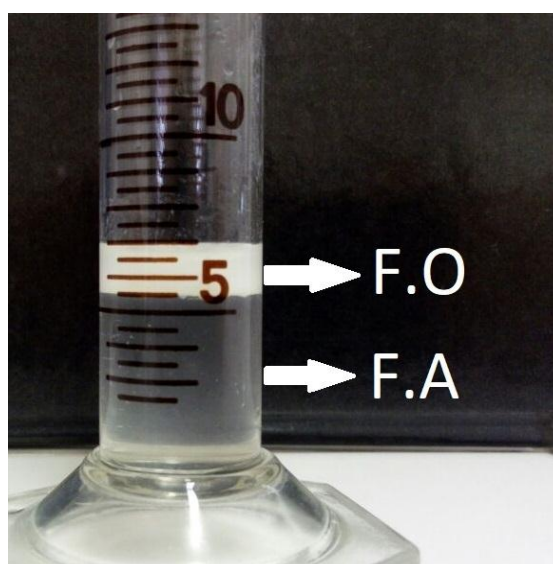
Figura 7 - Extração em tubos falcon (pontos G1, G2 e G3).



Fonte: Autoria própria.

Após o processo de extração, observa-se a formação de duas novas fases, uma orgânica e uma aquosa, como é mostrado na Figura 8. Esses volumes de fase variam para cada ponto de extração realizado.

Figura 8 – Identificação de fases.



Fonte: Autoria própria.

A quantidade de cátions metálicos extraídos da solução hipersalina pode estar diretamente relacionada com os volumes das fases aquosa e orgânica por isso os volumes de cada fase foram medidos e apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Volume de fases.

| <b>Pontos</b>        | <b>Fase aquosa<br/>(mL)</b> | <b>Fase orgânica<br/>(mL)</b> |
|----------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| <b>A</b>             | 7                           | 1,1                           |
| <b>B</b>             | 7,1                         | 1                             |
| <b>C</b>             | 7                           | 1,2                           |
| <b>D</b>             | 7,3                         | 0,6                           |
| <b>E</b>             | 7,4                         | 0,5                           |
| <b>F</b>             | 7,3                         | 0,6                           |
| <b>G<sub>1</sub></b> | 7,1                         | 0,9                           |
| <b>G<sub>2</sub></b> | 7,1                         | 0,9                           |
| <b>G<sub>3</sub></b> | 7                           | 1                             |

Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 Titulometria

Para identificar a quantidade de cátions de cálcio e magnésio extraídos, foi utilizada a técnica de titulação por complexação, utilizando EDTA como titulante. Para isso, foi necessário tamponar o pH da solução de análise com uma outra solução formada por uma base de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) mais o sal cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), tampão de pH 10. O indicador utilizado foi o negro de eriocromo T.

Para a titulação da fase aquosa obtida pós-extração, foi retirado 2,5 ml dessa fase. Para isso, foi utilizado uma pipeta graduada de 5 mL. A quantidade removida foi inserida em um balão volumétrico de 500 mL, o qual foi posteriormente aferido seu volume com água bidestilada. Após a homogeneização da solução, foi retirada uma alíquota de 100 mL da fase aquosa, utilizando uma pipeta volumétrica, e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, esse processo se realizou em triplicata.

Para a titulação da água mãe, foi retirado uma amostra de 5 mL da mesma, com a ajuda de uma pipeta volumétrica. A quantidade removida foi inserida em um balão volumétrico de 1000 mL, o qual foi posteriormente aferido até o menisco com água bidestilada. Após a homogeneização da solução, foi retirada uma alíquota de

100 mL da fase aquosa, utilizando uma pipeta volumétrica, e transferida para um erlenmeyer de 250 mL, esse processo se realizou em triplicata.

Em cada erlenmeyer adicionou-se 1 mL da solução tampão de pH 10 e uma pequena quantidade do indicador Negro de Eriocromo T, respectivamente. Na sequência, foi titulado o EDTA, gota a gota, até ocorrer a mudança de sua coloração rosa para azul. Neste ponto, foi anotado o volume gasto de EDTA (mL). Esses valores estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - Volume consumido de EDTA para titulação em triplicata.

| <b>Pontos</b>        | <b>EDTA 1º (mL)</b> | <b>EDTA 2º (mL)</b> | <b>EDTA 3º (mL)</b> | <b>Média EDTA (mL)</b> |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| <b>A</b>             | 13,7                | 13,8                | 13,7                | 13,7333                |
| <b>B</b>             | 12,7                | 12,7                | 13,5                | 12,9667                |
| <b>C</b>             | 13,7                | 13,8                | 13,8                | 13,7667                |
| <b>D</b>             | 12,4                | 12                  | 12,0                | 12,2333                |
| <b>E</b>             | 13                  | 13,1                | 13,1                | 13,0668                |
| <b>F</b>             | 11,1                | 11,1                | 11,1                | 11,1                   |
| <b>G<sub>1</sub></b> | 13,2                | 13,4                | 13,3                | 13,3                   |
| <b>G<sub>2</sub></b> | 13,4                | 13,4                | 13,5                | 13,4333                |
| <b>G<sub>3</sub></b> | 13,4                | 13,4                | 13,3                | 13,3667                |

Fonte: Autoria própria.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico trataremos dos resultados e discussões, onde foram realizados cálculos para determinação da dureza, de percentagem de extração e coeficiente de partição.

### 5.1 Determinação da dureza na fase aquosa

Com as médias dos volumes de EDTA gasto nas titulações, foi possível calcular a dureza das fases aquosas utilizando a Equação 1. Os valores encontrados pelos cálculos estão expressos na Tabela 10.

$$\text{Dureza} = \text{ppm}_{\text{CaCO}_3} = \frac{M_{\text{EDTA}} * V_{\text{EDTA}} * MM_{\text{CaCO}_3} * 100}{V_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Onde:

$\text{ppm}_{\text{CaCO}_3}$  = concentração em mg/L de carbonato de cálcio;

$M_{\text{EDTA}}$  = concentração em mol/L do EDTA;

$V_{\text{EDTA}}$  = volume de EDTA gasto na titulação em L;

$MM_{\text{CaCO}_3}$  = massa molar do carbonato de cálcio em g/mol;

$V_{\text{amostra}}$  = volume da amostra em L.

Tabela 10 - Valores da dureza para a fase aquosa.

| Pontos         | Dureza (g/L) |
|----------------|--------------|
| Água-mãe       | 280          |
| A              | 274,666      |
| B              | 259,334      |
| C              | 275,334      |
| D              | 244,666      |
| E              | 261,334      |
| F              | 222          |
| G <sub>1</sub> | 266          |
| G <sub>2</sub> | 269,334      |
| G <sub>3</sub> | 267,334      |

Fonte: Autoria própria.

Analisando a Tabela 10, observou-se uma variação das durezas obtidas. Entretanto, como esperado, todos os valores obtidos foram menores do que o valor de dureza inicial determinado para água mãe. Possivelmente, essas variações ocorreram em virtude da composição dos componentes componente para cada microemulsão. Para os pontos  $G_1$ ,  $G_2$  e  $G_3$  (realizados em triplicata) apresentam valores diferentes de dureza entre eles, cuja provável causa são os erros experimentais.

## 5.2 Determinação da dureza na fase orgânica

Conhecendo-se os valores das durezas e volumes finais e iniciais da fase aquosa e o volume final da fase orgânica, foi possível determinar a dureza da fase orgânica através da Equação (2). Esses resultados foram necessários para o cálculo do coeficiente de partição.

$$[dureza]_{FO} = \frac{V_{fa}^i * [dureza]_{fa}^i * [dureza]_{fa}^f * V_{fa}^f}{V_{fo}^f} \quad (2)$$

Onde:

$[dureza]_{FO}$  = dureza da fase orgânica em mg/L;

$V_{fa}^i$  = volume inicial da fase aquosa L;

$[dureza]_{fa}^i$  = dureza inicial da fase aquosa em mg/L;

$[dureza]_{fa}^f$  = dureza final da fase aquosa em mg/L;

$V_{fa}^f$  = volume final da fase aquosa em L;

$V_{fo}^f$  = volume final da fase orgânica em L.



Os valores encontrados pra dureza da fase orgânica final estão expressos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultado da dureza para fase orgânica.

| Pontos               | Dureza F.O (g/L) |
|----------------------|------------------|
| <b>A</b>             | 274,666          |
| <b>B</b>             | 125,5046         |
| <b>C</b>             | 33,40167         |
| <b>D</b>             | 299,5103         |
| <b>E</b>             | 77,0088          |
| <b>F</b>             | 581,9067         |
| <b>G<sub>1</sub></b> | 88,13778         |
| <b>G<sub>2</sub></b> | 58,75622         |
| <b>G<sub>3</sub></b> | 97,79            |

Fonte: Autoria própria.

Verificando os resultados da Tabela 11, foi possível observar diferenças nos valores de dureza. Sendo a composição dos componentes das microemulsões e erros experimentais as principais causas dessas variações. Um possível erro experimental identificado foi à diminuição do volume de fase orgânica, uma vez que houve aderência desta nas paredes do tubo falcon, conforme apresentado a figura 9.

Figura 9 - Aderência da fase orgânica ao tubo falcon.



Fonte: Autoria própria.

### 5.3 Cálculos do percentual de extração e o coeficiente de partição

Os cálculos de porcentagem de extração foram realizados para identificar o melhor ponto de microemulsão, utilizando a Equação (3). O resultado representa a porcentagem de remoção de cátions metálicos da fase aquosa, cuja a proporção utilizada foi de 1 grama de microemulsão para 9 gramas de água-mãe. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

$$\% \text{Extração} = \frac{[\text{dureza}]_{\text{água mae}}^i - [\text{dureza}]_{\text{água mae}}^f}{[\text{dureza}]_{\text{água mae}}^i} \quad (3)$$

Onde:

$[\text{dureza}]_{\text{água mae}}^i$  = dureza da água mãe inicial;

$[\text{dureza}]_{\text{água mae}}^f$  = dureza final da água mãe.

Para a compreensão da distribuição da concentração dos cátions metálicos após a extração, calculou-se o coeficiente de partição (D), que representa a relação das concentrações de cátions metálicos na fase orgânica e na fase aquosa. Para isto, utilizou-se a Equação 4.

$$D = \frac{[\text{dureza}]_{fo}^f}{[\text{dureza}]_{fa}^i} \quad (4)$$

Onde:

D = coeficiente de partição;

$[\text{dureza}]_{fo}^f$  = dureza final da fase orgânica;

$[\text{dureza}]_{fa}^i$  = dureza inicial da fase aquosa.

Os valores encontrados para os coeficientes de partição estão representados na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de dureza, %extração e coeficiente de partição.

| Pontos               | Dureza (g/L) | Extração (%) | D      |
|----------------------|--------------|--------------|--------|
| <b>A</b>             | 274,666      | 1,905        | 0,1455 |
| <b>B</b>             | 259,334      | 7,3807       | 0,4482 |
| <b>C</b>             | 275,334      | 1,6664       | 0,1193 |
| <b>D</b>             | 244,666      | 12,6193      | 1,0697 |
| <b>E</b>             | 261,334      | 6,6664       | 0,275  |
| <b>F</b>             | 222          | 20,7143      | 2,0782 |
| <b>G<sub>1</sub></b> | 266          | 5            | 0,3148 |
| <b>G<sub>2</sub></b> | 269,334      | 4,0479       | 0,2098 |
| <b>G<sub>3</sub></b> | 267,334      | 4,5236       | 0,3493 |

Fonte: Autoria própria.

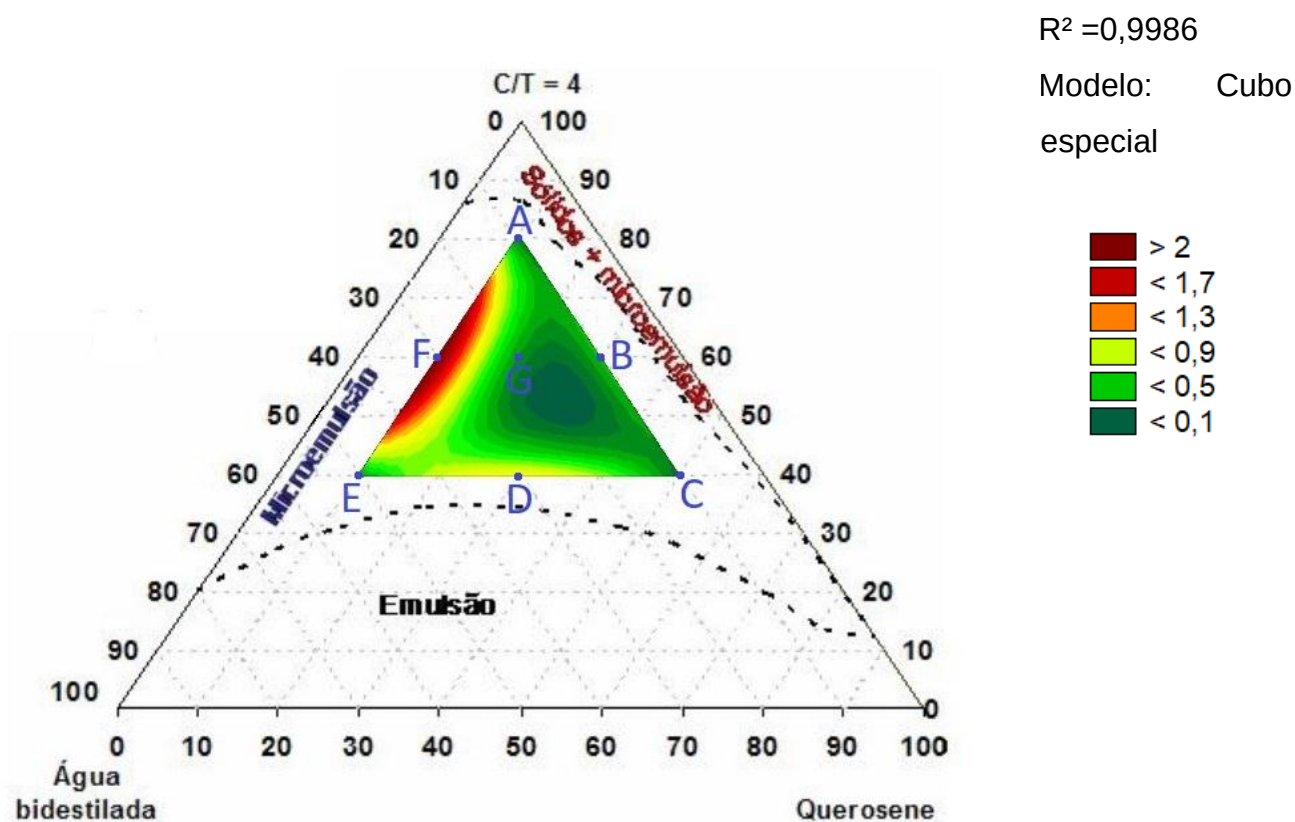
Comparando os resultados de dureza, D e %Extração, nota-se que para os menores resultados de dureza, têm-se maiores valores de %Extração e de D e para maiores valores de dureza se tem menores valores %Extração e de D, portanto, sendo elas inversamente proporcionais.

Com as frações das composições dos pontos de microemulsão da tabela 6 e os valores de D da tabela 12, construiu-se um novo diagrama pseudoternário, que foi importante para representar o comportamento do coeficiente de distribuição em relação as variações das composições dos constituintes da microemulsão. A Equação 5 descreve o comportamento do diagrama, tanto a equação quanto o diagrama foram gerados pelo software STATISTICA.

$$D = -0,394 - X_{\text{água}} - 0,243 X_{\text{querosene}} - 0,065 X_{\text{C/T}} + (0,026 X_{\text{água}} * X_{\text{querosene}}) + (0,0106 X_{\text{água}} * X_{\text{C/T}}) + (6,74 * 10^{-3} X_{\text{querosene}} * X_{\text{C/T}}) - (5,95 * 10^{-4} X_{\text{água}} * X_{\text{querosene}} * X_{\text{C/T}}) \quad (5)$$

O diagrama gerado pelo software STATISTICA possibilita a escolha de novos pontos de microemulsão, regiões de coloração verde e verde-escuro podem ser evitadas devido aos baixos valores de coeficiente de partição, ou seja, existe uma maior concentração de cátions metálicos na fase aquosa final do que na fase orgânica final. Entretanto, o diagrama (Figura 10) prevê apenas o comportamento de partição para o seu interior.

Figura 10 - União do diagrama de fases com diagrama gerado pelo software STATISTICA.



Fonte: adaptado de Oliveira *et al*, 2010.

Os limites permitidos para o  $R^2$  é de 0 e 1, que podem ser expressos em porcentagem. Estes limites indicam o quanto o modelo consegue explicar os valores analisados. Quanto mais próximo o valor  $R^2$  for de 1, mais explicativo é o modelo, ou seja, melhor ele se ajusta à amostra. Para o modelo proposto o valor de  $R^2$  foi de 0,9968.

## 6 CONCLUSÕES

Após análise e discussão dos resultados obtidos, foi possível avaliar o comportamento da extração realizada através do sistema microemulsionado sobre a água mãe, como também identificar os pontos que apresentaram uma maior percentagem de extração, sendo eles o ponto F com um percentual de extração de aproximadamente 21 % e o ponto D com %Extração de aproximadamente 13 %. Ambos os pontos também apresentam os melhores coeficientes de partição, seguindo a mesma ordem, ponto F igual a 2,0782 g/g e o ponto D igual a 1,0697 g/g.

O percentual de extração foi relativamente baixo o que não declara a ineficiência do método, uma vez que alterações podem ser feitas para que esse percentual aumente. Por exemplo, o aumento da relação entre as massa (g) de microemulsão e água mãe.

Observando o diagrama pseudoternário gerado pelo software STATISTICA, nota-se que para valores intermediários de querosene (próximos a 50 %) na composição de microemulsão, a remoção dos cátions metálicos, cálcio e magnésio, são afetados de forma negativa. Para valores baixos da composição de água bidestilada, forma-se uma região de baixo percentual de extração. Os pontos, F e D, que apresentam 30 % de água bidestilada em sua composição foram o que apresentaram melhores percentual de extração. O ponto E, que possui 50 % de água bidestilada em sua composição, apresentou um menor percentual de extração em relação aos pontos E e D.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, L. F. **Aplicação da água residuária das salinas no tratamento de efluente têxtil.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, p. 30, 2009.

BARROS NETO, E.L. **Remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  de efluentes industriais e sintéticos por ação de clinoptilolita de ocorrência natural.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá. Paraná: Departamento de Eng. Química, 1996.

CALDEIRA, J. P. E; **Estudo da Resistência à Corrosão de Ligas de Magnésio para a Indústria Automóvel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa. Lisboa/Portugal, p. 12-16, 2011.

CÂMARA, C. A. L. da. **Operação e Dimensionamento de Salinas.** Brasil: [s.n], 1999. 219p.

CONAMA – Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 357, 17 de Março 2005.

CONAMA – Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução Nº 430, 13 de Maio 2011.

CRUZ, K. G. **Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos.** Dissertação (Pós-graduação em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa/Minas Gerais, p. 5, 2013.

DAMASCEMO, B. P. G. L; SILVA, J. A; OLIVEIRA, E. E; SILVEIRA, W. L. L, ARAÚJO, I. B; OLIVEIRA, A. G; EGITO, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada.** Natal, v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DINIZ, M. T. M; VASCONCELOS, F. P; MARTINS, M. B. Inovação tecnológica na produção brasileira de sal marinho e as alterações sócioterritoriais dela decorrentes: uma análise sob a ótica da Teoria do Empreendedorismo de Schumpeter. **Sociedade e Natureza.** Uberlândia, v. 22, n. 3, p. 422-426, set/dez. 2015.

MEDEIROS, D. H. M; ROCHA, R. M; COSTA, D. F. Influência de fatores ambientais no processo de extração de sal marinho em salinas solares do Brasil. **Caderno Prudentino de Geografia,** Presidente Prudente, v. 1, n. 37, p. 92-109, jan/jul. 2015.

LEITE, R.H.L. **Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões.** Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

LUCENA NETO, M. H. **Estudo da influência de tensoativos em sistemas microemulsionados na extração de gálio e alumínio.** Natal: UFRN, 2005. Tese (Doutorado) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

MOURA, M. C. P. A. **Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2001.

SILVA, A. R. **Produção artesanal de sal marinho no litoral setentrional do Rio Grande do Norte**. Monografia (Bacharelado em Geografia) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 36. 2015.

SILVA, C. L. C; GRÍGIO, A. M; LEMOS FILHO, L. C. A; OLIVEIRA JÚNIOR, H. S. **Potencialidade de produção de óxido de magnésio a partir da água mãe proveniente da produção de sal marinho no município de Grossos/RN**. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade do Estado Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 71. 2016.

SOUZA, I. R. A; RODRIGUES, B. H. M. A; COSTA, D. A. F. **Gestão ambiental: estudo de caso em uma salina do estado do Rio Grande do Norte**. 2013. 14 f. XXXIII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, Salvador/BA, set/2013.

OLIVEIRA, I. A. OLIVEIRA NETO, J. T; LEITE, R. H. L. (UFERSA); LUCENA NETO, M. H; SOUSA, J. A. **Remoção de cálcio utilizando microemulsões a base de querosene, butanol e carboxilatos de óleo de coco**. 2010. 3 f. 50º Congresso Brasileiro de Química, Cuiabá/MT, out/2010.

OLIVEIRA, M. R. de. **Eficiência de extração de cobre e níquel utilizando sistemas microemulsionados bifásicos e trifásicos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p.128. 2014.

PEIXOTO, E. M. A. Cálcio. **Química Nova Escola**. São Paulo, n. 20, nov/2004.

PINTO, L. E. S. **Avaliação do processo de beneficiamento e dos parâmetros físico-químicos do sal marinho produzido pela REFIMOSAL**. TCC (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semiárido. Rio Grande do Norte. P. 26. 2018.

SILVA, M. C. H; SILVA, L. H. M; PAGGIOLI, F. J; COIMBRA. J. S. R; MININ, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Química Nova**. São Paulo, n. 6, v. 29, 2006.

VALE, T. Y. F. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 5, 2009.

NASCIMENTO, Y. I. F. **Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistemas microemulsionados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Rural do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, p. 95. 2014.