

### 3

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1

#### METODOLOGIAS DE ANÁLISES

##### 3.1.1

#### Método de Quantificação de Surfactantes (MBAS) em Águas

##### 3.1.2

#### Princípio e aplicabilidade

Os surfactantes aniônicos SLS (Lauril Sulfato de Sódio), LAS (Linear Alquilbenzeno Sulfonato) e AES (Álcool Etóxi Sulfato) são conhecidos no contexto analítico como MBAS (Substâncias Ativas ao Azul de Metileno: “Methylene Blue Active Substances”).

O método espectrofotométrico com o azul de metileno é comumente usado para determinar as concentrações de surfactantes aniônicos em águas e efluentes industriais. O azul de metileno é um pigmento catiônico, que combinado com ânions tais como o cloreto ou o sulfato não pode ser extraído da água com o clorofórmio.

Entretanto, se um surfactante aniônico estiver presente na água, seu ânion associa-se com o cátion do azul de metileno, formando um par iônico que apresenta menor solubilidade em água e maior solubilidade em solventes orgânicos do que seus componentes separados. Por essa razão, ele pode ser extraído como o solvente e sua quantidade pode ser facilmente estimada em virtude de sua coloração azul. A intensidade da cor então torna-se uma medida da quantidade de surfactante aniônico no sistema. É medida em espectrofotômetro a 652nm: uma molécula para cada molécula de azul de metileno (Swisher, 1987).

- ❖ Para realização das análises foram utilizados Kits “Cell test surfactants - anionic” (Merck).
- ❖ O método é aplicável a determinações em água de abastecimento, águas residuais e despejos domésticos;
- ❖ As amostras para determinação de surfactantes aniônicos devem ser coletadas em frascos de vidro. Há evidências de perdas desses agentes

tensoativos por adsorção nas paredes quando as amostras são coletadas em frascos de polipropileno. Se a amostra não puder ser analisada de imediato, deve ser congelada para retardar a atividade biológica ou acidificada no momento da coleta;

- ❖ O método apresenta sensibilidade na faixa de 0,05 a 2 mg/L.

### 3. 1.1.3

#### Interferências

- ❖ Os sulfatos, sulfonatos, carboxilatos, fosfatos e fenóis complexam o azul de metileno, dando resultados maiores;
- ❖ Os cianetos inorgânicos, cloretos, nitratos, e tiocianatos formam par iônico com o azul de metileno, dando resultados maiores;
- ❖ Os compostos orgânicos, especialmente aminas dão resultados mais baixos (por exemplo, proteína no efluente).

### 3. 2

#### Características das Amostras de Água Sintética Utilizadas no Estudo

As amostras utilizadas no presente trabalho foram soluções sintéticas preparadas a partir da diluição de uma solução estoque de SLS (Lauril Sulfato de Sódio a 1%) em água destilada. Foram preparadas amostras de 5 e 10 mg/L, ambas armazenadas em galões de 20 litros.

### 3. 3

#### Reagentes e equipamentos

Os reagentes e equipamentos utilizados no processo e na determinação de surfactantes, pelo método do azul de metileno: MBAS são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Reagentes usados no procedimento experimental

| <b>Reagente</b>               | <b>Fórmula</b>               | <b>Marca</b>              | <b>Concentração ou Grau de Pureza</b> |
|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|
| Ácido ascórbico               | $C_6H_8O_6$                  | Vetec                     | PA                                    |
| Azul de metileno              | $C_{16}H_{18}ClN_3S$         | Vetec                     | PA                                    |
| Clorofórmio                   | $CHCl_3$                     | Vetec                     | PA                                    |
| Hidróxido de sódio            | $NaOH$                       | Vetec                     | 50 %                                  |
| Lauril sulfato de sódio (SLS) | $CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3H$ | Vetec                     | 99 %                                  |
| Peróxido de Hidrogênio        | $H_2O_2$                     | Peróxidos do Brasil Ltda. | 50 % (p/p)                            |
| Hipoclorito de sódio          | $NaClO$                      | Vetec                     | 5 % (p/p)                             |

### 3.4

#### Planejamento Experimental

No presente trabalho foi usado um planejamento experimental considerando 5 variáveis de controle, e seus efeitos sobre a velocidade de reação de oxidação do SLS e eficiência - aferida pela [SLS], em 60 min de reação. Foram realizados 6 experimentos preliminares para ajuste das condições determinadas e 24 experimentos para análise.

As 5 variáveis estudadas e respectivos seus níveis de variação são apresentadas a seguir na Tabela 7.

**Tabela 7.** Variáveis estabelecidas no planejamento experimental, nos seus níveis inferior e superior respectivamente.

| VARIÁVEIS   | NÍVEIS DE VARIAÇÃO |          |
|---|--------------------|----------|
|   | Inferior           | Superior |
| [SLS] inicial (mg/L)  | 5                  | 10       |
| Razão Molar<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[SLS]           | 1:1                | 5:1      |
| Razão Molar<br>[NaClO]/[SLS]                                    | 1:1                | 5:1      |
| Razão Molar<br>[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +<br>NaClO]/[SLS] | 0,5:1              | 2,5:1    |
| pH  | 6                  | 8        |

No caso da primeira variável, [SLS] inicial, os níveis e a faixa escolhidos foram fixados de acordo com teores típicos de [SLS] encontrados em águas contaminadas pelo descarte de esgotos domésticos. Na segunda variável até a quarta, Razão Molar Relativa (à estequiométrica considerada = 1:1) do Oxidante para SLS: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[SLS]; [NaClO]/[SLS] e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NaClO]/[SLS], os níveis foram estabelecidos de modo a tentar conciliar dosagens de oxidantes mínimas teóricas (estequiométricas) com dosagens mais elevadas que pudessem ser viáveis para aplicação industrial. A Relação Molar Relativa Oxidante : SLS: deve ter seu valor mínimo igual ao estequiométrico (1:1) , e o máximo deve ser um valor razoável do ponto de vista de aplicabilidade econômica (já que embora quanto maior seja essa relação, maior deverá ser a velocidade da reação e eficiência do processo (ambos aspectos vantajosos), por outro lado mais alta a relação, significa maior consumo e conseqüentemente custos, em oxidante). Na quinta variável, pH, considerou-se esse parâmetro - variando entre 6 e 8, por ser essa uma faixa típica de águas superficiais e de efluentes industriais.

### 3.5

#### Procedimento Experimental

As experiências foram realizadas em béquer de 1 litro, com 500 mL de solução preparada de SLS (5 ou 10 mg/L) – sob agitação com agitador magnético, em regime de batelada, e a 25 °C. O pH foi controlado com o uso de um pHmetro.

Uma vez montado todo o aparato, adicionava-se de uma só vez no instante considerado como  $t = 0$ , o volume calculado de oxidante ( $H_2O_2$  ou/e  $NaClO$ ) correspondente a cada razão molar, e imediatamente ajustava-se o pH correspondente com solução diluída de  $H_2SO_4$ . O monitoramento do pH foi mantido até o final de cada experiência. A cada 20 minutos tomava-se uma amostra para determinação da [SLS], e ao final de 60 minutos e a reação de oxidação era congelada pela adição de um agente redutor, ácido ascórbico, para eliminar o oxidante residual. Nas experiências de adição combinada dos oxidantes, inicialmente adicionava-se o peróxido de hidrogênio e logo em seguida à homogeneização da dose de peróxido (5 segundos depois), o hipoclorito.