UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nº 005

P

P

G

E

Q

TESE DE DOUTORADO

PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX E FENOL POR ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE EM ARGILAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS

Marilda Nascimento Carvalho

Recife/PE
Fevereiro/2011

PPEQ - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade Universitária Recife – PE
Telefax: 0 – xx – 81 - 21267289

Marilda Nascimento Carvalho

PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX E FENOL POR ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE EM ARGILAS ORGANICAMENTE MODIFICADAS.

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife – Pernambuco
Fevereiro/2011

Tese de Doutorado defendida e aprovada em 17 de fevereiro de 2011 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr.Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr.Flavio Luiz Honorato da Silva
Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG

Prof.Dr.Osmar Souto Barauna
Associação do Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP

Prof.Dr.Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Catalogação na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

C331p Carvalho, Marilda Nascimento.

Processo de remoção de compostos BTEX e Fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas / Marilda Nascimento Carvalho. - Recife: O Autor, 2011.

147 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu.

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.

Inclui Referências Bibliográficas e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Argila organofílica. 4. BTEX. 5. Fenol. 6. CTC. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da. (Orientador). II. Abreu, César Augusto Moraes de. (Orientador). III. Benachour, Mohand. (Orientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2012-240

DEDICATÓRIA

Ao meu companheiro e amigo
Christóvão Lima Filho.

AGRADECIMENTOS

Esta tese é o resultado da colaboração de todas as pessoas, às quais os meus sinceros agradecimentos:

A Deus, por absolutamente tudo o que me é proporcionado nesta vida.

Ao meu orientador professor Maurício Motta, pelas valiosas contribuições na formação do mestrado e agora no doutorado.

Ao meu orientador professor Cesar Abreu, pelas horas de orientação e atenção que enriqueceu este trabalho com sua experiência.

Ao meu orientador professor Mohand Benachour pela colaboração na minha formação profissional e por sua dedicação a esta tese.

Ao meu pai Bartolomeu, pela pessoa íntegra que é e por ser o responsável pelos mais preciosos valores que cultivo.

Aos meus queridos filhos Renato e Vitória, que dão sentido à minha vida.

À minha querida irmã Maria José, pelas orações dedicadas a minha pessoa e por me encorajar sempre.

À minha mãe Maria e às minhas irmãs Márcia e Mércia, por fazerem parte da minha vida.

Ao meu esposo Christóvão, pelo intenso apoio e companheirismo.

Ao meu querido tio Inaldo, que sempre me acolhe com todo o seu carinho.

Às minhas enteadas Tatiana e Talita, que considero como minhas filhas.

Ao professor João Pedro dos Santos Oliveira Filho, o maior exemplo de mestre que tive a honra de conhecer.

Aos colegas Lílian, Marcelo, Deivson e Rossini pelas importantes colaborações.

À minha amiga de infância Soninha, pelos anos de convivência e aprendizado.

À minha querida amiga Sara, pela amizade e tantas palavras de conforto.

À minha amiga Théa, sempre me ajudando quando mais preciso.

Aos queridos alunos Deborah e Victor Hugo, pela amizade e pelas horas de trabalho e esforço na construção deste trabalho.

Ao ITEP, em especial na pessoa do Dr. Osmar Baraúna, pelo fornecimento, preparação e caracterização do material adsorvente utilizado neste trabalho.

Aos professores Benachour, Valdinete, Maurício e Laísse pela colaboração na qualificação desta tese, os meus cordiais agradecimentos.

RESUMO

A contaminação da água por compostos orgânicos tóxicos é uma das maiores preocupações ambientais e tem aumentado o interesse na busca de adsorventes eficientes para a remoção desses compostos. A adsorção utilizando argilas constitui uma das tecnologias de aplicação crescentes empregadas no tratamento secundário de efluentes contaminados por compostos orgânicos de origem na indústria de petróleo. Este trabalho investigou um processo de adsorção dos compostos orgânicos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e do fenol presentes em soluções aquosas em baixas concentrações, até 20 mg/L, por meio de uma argila esmectítica (*chocolate*) de origem do estado da Paraíba, no nordeste do Brasil, visando colaborar com tecnologias de caráter sustentável, para a indústria de petróleo e petroquímica. A argila organofílica foi sintetizada a partir do sal quaternário (SQA) cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração de 150% da capacidade de troca catiônica (CTC) da argila, a qual promoveu o aumento do espaçamento basal da estrutura cristalina do argilomineral de 14,73 Å para 22,08 Å. Procedeu-se à avaliação de sistemas de adsorção multicomponente, em regime descontínuo, considerando as abordagens cinéticas e de equilíbrios. Os teores dos componentes BTEX e fenol foram quantificados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Os resultados experimentais ajustaram-se bem ao modelo de equilíbrio combinado de Langmuir-Freundlich e revelaram capacidades máximas de adsorção entre 1,27mg/g (tolueno) a 8,28mg/g (fenol) e cinéticas de equilíbrio em torno de 30 minutos. Parâmetros relacionados à heterogeneidade superficial da argila indicaram a existência de sítios ativos específicos. As afinidades de adsorção de BTEX e de fenol pela argila organofílica no sistema multicomponente apresentaram-se na ordem decrescente: etilbenzeno > xilenos > tolueno > fenol > benzeno. Estas afinidades estiveram relacionadas ao tamanho das moléculas dos aromáticos. As eficiências de remoção obtidas variaram em torno de 55% e 90%.

Palavras-chave: adsorção, argila organofílica, BTEX, fenol, CTC.

ABSTRACT

Water contamination by toxic organic compounds is a major environmental concern and has increased the interest in finding efficient adsorbents for the removal of these compounds. The adsorption using clay has become one of the technologies increasingly employed in secondary treatment of effluents contaminated by organic compounds in the oil industry. This study investigated the process of adsorption of organic compounds benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX) and phenol existing in aqueous solutions at low concentrations, up to 20 mg/L, by means of a smectite clay (*chocolate*)'s home state of Paraiba in northeastern Brazil, aiming to collaborate with nature sustainable technologies for the petroleum and petrochemical industry. The organoclay was synthesized from the quaternary ammonium salt (SQA) hexadecyltrimethylammonium chloride at a concentration of 150% of the cation exchange capacity (CEC) of clay, which promoted the increase in basal spacing of 4.73 Å clay to 22.08 Å. The evaluation of the multicomponent adsorption systems was made through discontinuous system, considering the kinetic and equilibrium approaches. The concentration of BTEX and phenol components was quantified by high performance liquid chromatography (HPLC). The experimental results fit well to the combined equilibrium model of Langmuir-Freundlich and showed maximum adsorption capacities ranging from 1.27 mg/g (toluene) to 8.28 mg/g (phenol) and kinetic equilibrium in about 30 minutes. Parameters related to the heterogeneity of the clay surface indicated the existence of specific active sites. The adsorption affinity of BTEX and phenol in the organoclay in the multicomponent system is presented in descending order: ethylbenzene>xylenes>toluene>phenol>benzene. These affinities were related to the size of the aromatic molecules. The removal efficiencies obtained ranged around 55% and 90%.

Keywords: adsorption, organoclay, BTEX, phenol, CTC.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1 - Captação de água doce pela Petrobras em 2009..... 25

Figura 1.2 - Superfície basal e borda de cristais da caulinita..... 30

Figura 1.3 - Estrutura da montmorilonita..... 31

Figura 1.4 - Representação da difração de raios-X (DRX) da argila natural (1), argila sódica (2) e pilarizadas (3 e 4)..... 33

Figura 1.5 - Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas..... 34

Figura 1.6 - Representação gráfica da dinâmica de adsorção de benzeno e ciclohexano em argila esmectítica organofílica..... 37

Figura 1.7 - Estrutura do cátion amônio quaternário utilizado nesta pesquisa..... 38

Figura 1.8 - Inluência do tamanho da cadeia no arranjo do ion quaternário de amônio na superfície de troca da argila..... 40

Figura 1.9 - Superfície do argilomineral esmecítico *chocolate* sódico..... 41

Figura 1.10 - Mecanismo de adsorção de BTEX e fenol na superfície do argilomineral esmectítico *chocolate* organofilizado com o SQA (cloreto de hexadeciltrimetilamônio)..... 42

Figura 1.11 - Isotermas de adsorção de p-xileno em argila organofílica... 43

CAPÍTULO 2

Figura 2.1 - Efeito do pH sobre a adsorção de fenol e o-clorofenol em argila organofílica..... 54

Figura 2.2 - Efeito do tratamento com SQA sobre a adsorção de fenol.... 57

Figura 2.3 - Efeito do tratamento com SQA na eficiência de remoção de fenol..... 58

Figura 2.4 - Cinética de adsorção do sistema fenol-argila..... 59

Figura 2.5 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis m (g) e C (mg/L) sobre a quantidade de fenol adsorvida q($x10^{-2}$ mg/g). T = 23 ± 1°C, pH = 7,5 ±0,2..... 61

Figura 2.6 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis tempo (min) e C (mg/L) sobre a quantidade de fenol adsorvida q($x10^{-2}$ mg/g). T=23±1°C, pH=7,5 ± 0,2..... 61

Figura 2.7 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis tempo (min) e m (g) sobre a quantidade de fenol adsorvida q($x10^{-2}$ mg/g). T = 23 ± 1°C, pH = 7,5 ± 0,2..... 62

Figura 2.8 - Diagrama de pareto da adsorção de fenol em argila esmectítica organofílica..... 63

Figura 2.9 - Efeito da massa sobre a adsorção de fenol em argila

organofílica..... 64

Figura 2.10- Efeito da massa de argila na eficiência de remoção de BTEX e fenol..... 64

Figura 2.11 - Efeito da massa da argila organofílica sobre a adsorção de fenol e BTEX..... 65

Figura 2.12 - Curva de eficiência de equilíbrio de adsorção fenol-argila organofílica..... 66

Figura 2.13 - Efeito do pH sobre a quantidade adsorvida dos compostos BTEX e do fenol..... 67

Figura 2.14 - Efeito do pH sobre a eficiência de adsorção dos compostos BTEX e do fenol..... 67

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 - Difratograma da argila esmectítica *chocolate* sem tratamento..... 76

Figura 3.2 - Difratograma da argila esmectítica *chocolate* tratada com 150% de SQA..... 76

CAPÍTULO 4

Figura 4.1- Classificação de Isotermas de equilíbrio de adsorção..... 80

Figura 4.2 - Cinética de adsorção em um sistema monocomponente fenol-argila..... 81

Figura 4.3 - Cinética de adsorção de fenóis por argila organofílica em sistema monocomponente..... 81

Figura 4.4 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente fenol-argila..... 84

Figura 4.5 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente benzeno-argila..... 84

Figura 4.6 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente tolueno-argila..... 85

Figura 4.7 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente etilbenzeno-argila..... 85

Figura 4.8 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente m-xileno-argila..... 86

Figura 4.9 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente p-xileno-argila..... 87

Figura 4.10 - Cinética de adsorção para BTEX e fenol em sistema monocomponente..... 87

Figura 4.11 - Eficiência de remoção de btex e fenol nos sistemas monocomponentes..... 88

Figura 4.12 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente benzeno-argila..... 89

Figura 4.13 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente tolueno-argila..... 90

86
Figura 4.14 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção nosistema monocomponente etilbenzeno/argila..... 90

Figura 4.15 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente m-xileno/argila..... 91

Figura 4.16 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente p-xileno/argila..... 91

Figura 4.17 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente fenol - argila..... 92

CAPÍTULO 5

Figura 5.1 - Isotermas de adsorção de BTEX argilas..... 98

Figura 5.2 - Evolução experimental da adsorção do benzeno no sistema multicomponente..... 100

Figura 5.3 - Evolução experimental da adsorção do tolueno no sistema multicomponente..... 100

Figura 5.4 - Evolução experimental da adsorção do etilbenzeno no sistema multicomponente..... 101

Figura 5.5 - Evolução experimental da adsorção do fenol no sistema multicomponente..... 102

Figura 5.6 - Evolução experimental da adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno no sistema multicomponente..... 102

Figura 5.7 - Cinética de adsorção de fenol e BTEX em sistema multicomponente..... 103

Figura 5.8 - Isotermas de equilíbrio experimental dos sistemas mono e multicomponente benzeno-argila..... 104

Figura 5.9 - Isotermas de equilíbrio experimental do tolueno nos sistemas mono e multicomponente..... 105

Figura 5.10 - Isotermas de equilíbrio experimental do etilbenzeno nos sistemas mono e multicomponentes..... 105

Figura 5.11 - Isotermas de equilíbrio experimental dos compostos m-xileno e p-xileno nos sistemas mono e multicomponentes..... 106

Figura 5.12 - Isotermas de equilíbrio experimental do fenol nos sistemas mono e multicomponentes..... 107

Figura 5.13 - Eficiência de remoção de BTEX e fenol no sistema monocomponente..... 108

Figura 5.14 - Eficiência de remoção de btex e fenol no sistema

multicomponente..... 108

CAPÍTULO 6

Figura 6.1 - Evolução da concentração do benzeno no processo adsortivo monocomponente..... 123

Figura 6.2 - Evolução da concentração do tolueno no processo adsortivo monocomponente..... 124

Figura 6.3 - Evolução da concentração do etilbenzeno no processo adsortivo monocomponente..... 124

Figura 6.4 - Evolução da concentração do m-xileno no processo adsortivo monocomponente..... 125

Figura 6.5 - Evolução da concentração do p-xileno no processo adsortivo monocomponente..... 125

Figura 6.6 - Evolução da concentração do fenol no processo adsortivo monocomponente..... 126

Figura 6.7 - Equilíbrio de adsorção benzeno-argila no sistema monocomponente..... 127

Figura 6.8 - Equilíbrio de adsorção tolueno-argila no sistema monocomponente..... 128

Figura 6.9 - Equilíbrio de adsorção etilbenzeno-argila no sistema monocomponente..... 129

Figura 6.10 - Equilíbrio de adsorção m-xileno-argila no sistema monocomponente..... 129

Figura 6.11 - Equilíbrio de adsorção p-xileno-argila no sistema monocomponente..... 130

Figura 6.12 - Equilíbrio de adsorção fenol-argila no sistema monocomponente..... 131

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.1- Evolução de captação de água doce e resíduos descartados..... 24

Tabela 1.2 - Teores máximos permitidos de BTEX e fenol para lançamento de efluentes..... 27

Tabela1.3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e fenol..... 28

Tabela 1.4 - Cátions surfactantes utilizados na organofilização de argilas..... 39

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Concentrações dos Padrões e Soluções Calculadas..... 49

Tabela 2.2 - Planejamento Fatorial 2^3. Sistema argila /fenol..... 52

Tabela 2.3 - Curvas de calibração para o fenol e os compostos BTEX..... 56

Tabela 2.4 - Planejamento Fatorial Experimental 2^3 Argila – Fenol..... 60

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - Características físicas da argila *chocolate*..... 77

Tabela 3.2 - Composição química da argila *chocolate* natural e modificada... 77

Tabela 3.3 - Propriedades da argila *chocolate*..... 78

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Faixas de concentrações iniciais dos componentes (i) fenol e BTEX. Sistemas em equilíbrio monocomponentes..... 83

Tabela 4.2 - Quantidades adsorvidas e eficiências de remoção experimentais. Equilíbrio de adsorção monocomponente de BTEX e fenol pela argila..... 93

Tabela 4.3 - Características físicas componentes BTEX e fenol..... 94

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Faixas de concentrações iniciais dos componentes fenol e BTEX em mistura..... 99

Tabela 5.2 - Concentrações de equilíbrio e eficiências experimentais..... 110

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1 - Difusividade dos componentes i em água..... 114

Tabela 6.2- Critério de Weisz e fração de resistência externa..... 115

Tabela 6.3 - Constantes cinéticas de BTEX e fenol monocomponente..... 126

Tabela 6.4 - Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich..... 132

Tabela 6.5 - Relação de equilíbrio entre as fases sólido-líquido..... 132

Tabela 6.6 - Propriedades e parâmetros dos modelos cinéticos e de equilíbrio para o sistema monocomponente..... 134

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Alk^+ - Cátion Alquil

AOS – Aerossóis Orgânicos Secundários

BET – Braunauer- Emmett- Teller

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos

CCTA - Cloreto de Cetil Trimetil Amônio

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

CTA – Cetiltrimetilamônio

CTAB – Brometo de Cetiltrietilamônio

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

CTMAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

DDDMA – Didecildimetilamônio

DDMA – Dodecildimetilamônio

DRX - Difração de raios-X

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

HDTMA – Hexadeciltrimetilamônio

ITEP - Instituto de Tecnologia de Pernambuco

LAMSA - Laboratório de Análises Minerais Solos e Água

m-X - meta xileno

o-X - orto xileno

p-X - para xileno

PCA - Processo de Carvão Ativado

RPM - Rotações por Minuto

RK - Euler, Runge Kutta

SQA - Sal Quaternário de Amônio

TEA - Tretaetilamônio

TMA - Trimetilamônio

TMPA - Trimetilfenilamônio

UV - Ultra-violeta

VPM - Valor máximo permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

A, B e D - parâmetros do modelo de Toth

Â – Angstrom

C_i – concentração de i na fase líquida (mg/L)

C_{i0}– concentração Inicial de i na fase líquida (mg/L)

ºC – Graus Celsius

d – densidade (g/mL)

D_i - difusividade efetiva de i na água (cm^2/s)

f – fração do cátion amônio

f_{ext} - fração de resistência externa (%)

g – aceleração gravitacional (m/s)

i – componente (Adsorvato)

k_{ai} - constante cinética de adsorção $[(min^{-1}(mg.L^{-1}))^n]$

k_{di} - constante cinética de dessorção

K_i - constante de equilíbrio de adsorção $[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-n}$

k_{mi}- (m/s)

L – comprimento (m)

m – massa de argila (g)

M_i M_i - massa molecular (g)

MM – massa molar (g)

m_{SQA} – Massa do Sal Quaternário de Amônio (g)

n – parâmetro de Langmuir-Freundlich associado à heterogeneidade (-)

p – ordem da difração do raio X

p_i, r_i, g - parâmetros do modelo de Redlich-Peterson

q'_i – concentração de i na argila na mistura (mg/g)

q_i – concentração de i na argila (mg/g)

q_{im} – capacidade máxima de adsorção (mg/g)

R^2 – coeficiente de correlação linear (-)

t - tempo (min)

T – temperatura (°C)

V – volume da fase líquida (mL)

W_0 - volume específico (cm^3)

X – eficiência de remoção (%)

x – número de moles de troca (mol/eq)

Letras gregas

ϕ_{ad} - critério de Weisz (-)

θ_i - fração da superfície ocupada por adsorção (-)

ρ – massa específica (g/cm^3)

Ψ_B - parâmetro associado ao solvente da fase líquida (-)

$\tilde{V}_i$ - volume molar (cm^3 / mol)

ϒ - ângulo de difração (º)

ε – porosidade da partícula (-)

λ – comprimento de onda (nm)

μ – viscosidade (cP)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO..... 19
REFERÊNCIAS..... 22

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 O PROBLEMA DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E SUAS CONSEQUÊNCIAS À SAÚDE PÚBLICA..... 23
1.2 OS COMPOSTOS ORGÂNICOS BTEX E FENOL..... 28
1.3 ARGILAS..... 29
1.3.1 **Estrutura e propriedades**..... 29
1.3.2 **Aplicações**..... 32
1.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS..... 35
1.5 ADSORÇÃO E INTERAÇÕES ARGILAS – COMPOSTOS ORGÂNICOS..... 36
1.5.1 **Influência do tamanho molecular do cátion quaternário**..... 38
1.5.2 **Influência da temperatura na capacidade de adsorção**..... 42
1.6 REFERÊNCIAS..... 44

CAPÍTULO 2

2.1 ADSORÇÃO DE BTEX E FENOL PELA ARGILA *CHOCOLATE*: AVALIAÇÕES PRELIMINARES E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL..... 47
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... 48
2.2.1 **Determinação dos teores dos compostos orgânicos na fase fluida**..... 48
2.2.2 **Preparação da argila organofílica**..... 49
2.2.3 **Avaliação adsortiva do efeito do tratamento da argila com o SQA**..... 50
2.2.4 **Avaliação dos parâmetros operacionais da adsorção monocomponente**..... 51
2.2.5**Avaliação dos parâmetros operacionais da adsorção multicomponente**..... 53
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 55
2.3.1 **Determinação das concentrações de fenol e compostos BTEX** . 55
2.3.2 **Avaliação do tratamento da argila com o sal quaternário de amônio (SQA)** 56

2.3.3 **Avaliações do tempo de contato para a adsorção**..... 59

2.3.4 **Avaliação dos parâmetros de adsorção segundo o planejamento experimental**..... 60

2.3.5 **Avaliação do efeito da massa do adsorvente**..... 63

2.3.6 **Avaliação preliminar do equilíbrio de adsorção fenol-argila organofílica** 66

2.3.7 **Avaliação do efeito do pH na adsorção de compostos BTEX e fenol** 66

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS..... 68

2.5 REFERÊNCIAS..... 69

CAPÍTULO 3

3.1 **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ADSORVENTE**..... 71

3.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE..... 71

3.2.1 **Tratamento Preliminar**..... 71

3.2.2 **Preparação da Argila Sódica**..... 72

3.2.3 **Preparação da Argila Organofílica**..... 72

3.3 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO..... 73

3.3.1 **Caracterização por Difração de Raios-X** 73

3.3.2. **Análise da área específica**..... 74

3.3.3. **Análise Química**..... 74

3.3.4. **Capacidade de Troca Catiônica (CTC), massa específica e porosidade da argila (ε)** 75

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 75

3.5 REFERÊNCIAS..... 78

CAPÍTULO 4

4.1 ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DE FENOL E BTEX..... 79

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS..... 82

4.2.1 **Avaliações de cinéticas de adsorção**..... 82

4.2.2 **Avaliações de equilíbrios de adsorção**..... 82

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO..... 83

4.3.1 **Cinética de adsorção monocomponente** 83

4.3.2 **Equilíbrio de adsorção monocomponente**..... 88

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS..... 95

4.5 REFERÊNCIAS..... 95

CAPÍTULO 5

5.1 **ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DE FENOL E BTEX**..... 98

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS..... 98

5.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO..... 99

5.3.1 **Avaliações de cinética de adsorção multicomponente**..... 99

5.3.2 **Avaliações do equilíbrio de adsorção multicomponente**..... 103

5.3.3 **Avaliação global dos sistemas mono e multicomponentes**..... 107

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS..... 110

5.5 REFERÊNCIAS..... 111

CAPÍTULO 6

6.1 **MODELAGEM MATEMÁTICA E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA**..... 113

6.2 AVALIAÇÕES PRELIMINARES DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA..... 113

6.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTES..... 115

6.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES..... 117

6.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE BTEX E FENOL..... 118

6.5.1 **Equilíbrio de adsorção monocomponente**..... 118

6.5.2**Equilíbrio de adsorção multicomponente**..... 120

6.6 METODOLOGIA DE CÁLCULO..... 122

6.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 122

6.7.1 **Resultados da modelagem matemática da cinética de adsorção de BTEX e fenol no sistema monocomponente**..... 123

6.7.2 **Resultados da modelagem matemática do equilíbrio de adsorção de BTEX e fenol no sistema simples componente**..... 127

6.7.3 **Avaliação da adsorção de BTEX e fenol no sistema multicomponente**..... 135

6.8 CONCLUSÕES PARCIAIS..... 136

6.9 REFERÊNCIAS..... 137

CAPÍTULO 7

7.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... 140

7.2 CONCLUSÕES GERAIS..... 140

7.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 141

ANEXOS

INTRODUÇÃO

A adsorção utilizando argilas constitui uma das tecnologias empregadas no tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos.

Contaminações do solo, do ar, e de águas superficiais e subterrâneas por hidrocarbonetos do petróleo são oriundas das principais atividades petroleiras de prospecção, exploração, transporte e refino. Nas etapas de refino identificam-se inúmeras possibilidades de contaminação ambiental. Nestas têm-se então ressaltadas as intensivas utilizações dos insumos água e energia. Particularmente nos efluentes líquidos, mesmo em correntes aquosas descartadas, ainda se detectam significativas quantidades de óleo, além de outras matérias orgânicas e metais pesados, mantendo-os ainda em condições insuficientes para reutilização em processo ou para descarte em corpos hídricos receptores.

Os riscos de contaminação ambiental e à saúde humana provocados por compostos orgânicos voláteis têm impulsionado muitas pesquisas que visam eliminar ou remediar seus efeitos deletérios. Vários destes compostos orgânicos, tais como o fenol e os compostos orgânicos aromáticos conhecidos pela sigla BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) são contaminantes importantes devido à sua elevada toxicidade (AKHTAR, 2007).

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são frequentemente nocivos e/ou carcinogênicos podendo provocar sérios problemas ambientais afetando ecossistemas e provocando efeitos adversos à saúde humana mesmo presentes em baixas concentrações (BENMAAMAR e BENGUEDDACH, 2007). Os COVs são conhecidos por integrar um dos grupos de compostos que mais contribuem para a formação de ozônio fotoquímico e aerossóis orgânicos secundários (AOS), aumentando os problemas de efeito estufa (HU *et al*., 2008).

Com a descoberta de novas fontes de petróleo, a exemplo do Brasil com a recente descoberta de uma reserva de óleo bruto na camada do pré-sal localizada na Bacia de Santos no sudeste do país, cresce a necessidade de controle dos impactos ambientais. As etapas de produção da indústria de

petróleo, como extração e refino, são potencialmente responsáveis pela geração de grandes volumes de efluentes a serem descartados no ambiente.

A Petrobras, empresa brasileira de exploração e refino de petróleo, em 2007 descartou 172,8 milhões de m^3 de efluentes hídricos provenientes de suas operações. Em 2008, este volume subiu para 181,14 milhões de m^3, segundo relatório anual da companhia. Dados do relatório interno Petrobras indicam um consumo de água de 3 m^3 a 11 m^3 / barril de óleo refinado (CENPES, 2005).

Nas separações físico-químicas e conversões químicas originam-se diversos produtos que são matérias primas para as indústrias petroquímicas, como nafta, benzeno, tolueno, xilenos, parafinas, entre outros.

Durante a produção de petróleo em sistemas que operam com recuperação secundária, é comum a coprodução de parte da água empregada no processo de injeção. Consequentemente ocorre a geração de grande volume de água a ser descartada, denominada água produzida. Essas águas contêm altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Diferentes tecnologias tais como oxidação térmica, oxidação catalítica, biofiltração, condensação e separação por membrana, absorção e adsorção têm sido desenvolvidas com a finalidade de remover compostos orgânicos. Ocorre que, muitos desses procedimentos, devido aos custos energéticos inviabilizam sua adoção.

A adsorção utilizando argilas constitui uma das técnicas recentemente aplicáveis ao tratamento de efluentes contaminados devido ao material ser abundante, de baixo custo, possuir grande área superficial e elevadas taxas de transferência de massa, bem como apresentar regenerabilidade (QU *et al*., 2009).

Modificações físico-químicas em argilas permitem desenvolver propriedades organofílicas, ou seja, de adsorver compostos orgânicos. As argilas organofílicas são normalmente preparadas usando um cátion amônio quaternário de fórmula geral: $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2\ NRR']^+$ onde R e R' são hidrocarbonetos. As propriedades e capacidades adsortivas das argilas dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R' (BODOCSI *et al.*, 1997). Diante de uma política ambiental rígida onde tem-se estabelecido

padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes no meio ambiente, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através de adoção de procedimentos visando a menor geração dos seus elementos tóxicos bem como priorizar alternativas ambientalmente adequadas.

O presente projeto de pesquisa, ciente das necessidades de implementação de métodos e técnicas capazes de garantir controle, tratamento ou eliminação de contaminantes de efluentes líquidos em condições de serem absorvidos pelos cursos naturais ou reutilizados pelo próprio processo, insere-se como alternativa tecnológica, recorrendo aos processamentos de pós-tratamento de efluentes, aplicando argilas naturais regionais como adsorventes de compostos orgânicos. Neste contexto, foi investigado um processo de remoção dos compostos aromáticos, particularmente, o fenol e os compostos BTEX presentes em efluentes, empregando argilas organofílicas de origem do estado da Paraíba, no nordeste do Brasil, visando colaborações com tecnologias de sustentabilidade.

O presente trabalho desenvolveu um processo de pós-tratamento de efluente líquido contaminado por compostos orgânicos por adsorção em argilas de origem regional. Teve-se como foco principal a remoção dos compostos orgânicos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos (BTEX) e fenol presentes nos efluentes gerados por refinarias de petróleo, especificamente as águas produzidas. Procedeu-se à avaliação e a seleção de sistemas adsortivos, considerando as abordagens cinéticas e de equilíbrios. Duas fases de execução foram realizadas: a primeira relativa ao processo de tratamento da argila esmectítica identificada por *chocolate* e a segunda referente ao estudo dos processos de adsorção aplicando sistemas operacionais monocomponentes e multicomponentes em batelada.

REFERÊNCIAS

AKHTAR, M.; HASANY, S. N.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. **Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions**. Journal of Hazardous Materials. v. 141. p. 546–556, 2007.

BENMAAMAR, Z.; BENGUEDDACH, A. **Correlation with different models for adsorption isotherms of m-xylene and toueneon zeolites**. Journal of Applied Sciences in Enviromental Sanitation. v.2. p. 43-53, 2007.

BODOCSI, A., HUFF, W., BOWERS, M. T., GITIPOUR, S. **The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes.** Spill Science e Technology Bulletin. V. 4. p. 155-164, 1997.

CENPES – Centro de Pesquisas da Petrobras, Relatório Interno. 184 p. 2005.

HU, Q.; LI, J. J.; HAO, Z. P.; LI, L. D.; QIAO, S. Z. **Dynamic adsorption of volatile organic compounds on organofunctionalized SBA-15 materials.** Chemical Engineering Journal, v.149, p.281–288, 2008.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. . **Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar.** Bol. Téc. Petrobras. Rio de Janeiro, n 43. v. 2. p. 129-136, abr./jun., 2000.

QU, F.; ZHU, L.; YANG, K. **Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clays heterostructures (PCH).** Journal of Hazardous Materials. v. 170. p. 7-12, 2009.

CAPÍTULO 1

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os resíduos tóxicos resultam, quase sempre, da geração ou utilização de produtos que incluem uma ou mais espécies químicas que podem ser perigosas para a saúde humana ou para o meio ambiente. São produzidos nos mais diversos setores da atividade econômica, porém é na indústria que se concentram suas fontes mais importantes. Dentre as atividades de maior geração de resíduos perigosos estão as indústrias petroquímicas e as refinarias de petróleo.

1.1 O PROBLEMA DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA E SUAS CONSEQUÊNCIAS À SAÚDE PÚBLICA.

Com o crescente avanço tecnológico de mensuração dos fenômenos naturais, pelo uso de sensores remotos via satélites, o homem passou a conscientizar-se dos efeitos globais provocados pelas ações poluidoras que se disseminam por todo o planeta. A destruição da camada de ozônio, a perda da biodiversidade, a contaminação dos reservatórios hídricos naturais ou até o esgotamento destes recursos são algumas das nefastas consequências do desequilíbrio dos sistemas provocados pelas ações humanas. O desenvolvimento sustentável requer suprir as necessidades econômicas, sociais e ambientais, sem, entretanto, comprometer as condições essenciais de vida às gerações futuras.

A qualidade ambiental consiste no atendimento aos requisitos de natureza física, química, biológica, social, econômica e tecnológica que assegurem a estabilidade das relações ambientais no ecossistema no qual se inserem as atividades de uma determinada organização. O controle e a redução das fontes de poluição e o encaminhamento correto dos resíduos gerados são as soluções mais efetivas e concretas para assegurar a qualidade do meio ambiente (VALLE, 2004). Por outro lado, a avaliação dos riscos

ambientais, com respeito à probabilidade de ocorrência e à extensão dos danos que estes podem causar, são fatores importantes no seu gerenciamento.

Referindo-se aos efeitos inerentes aos setores industriais, tomam-se como exemplos as indústrias da área do petróleo e petroquímica.

A Tabela 1 mostra a evolução de captação de água e a quantidade de efluentes líquidos e resíduos sólidos descartados ao longo dos três últimos anos pela Petrobras, incluindo todas as suas unidades operacionais que atuam no Brasil.

Tabela 1.1 - Evolução de captação de água doce e resíduos descartados.

ANO	Efluentes líquidos (milhões de m^3)	Óleos e graxas (ton)	Captação de água (milhões m^3)
2007	172,80	1.099,38	216,49
2008	181,14	1.258,00	195,18
2009	197,20	1.634,00	176,00

Fonte: PETROBRÁS (2010).

Segundo os relatórios consultados foram descartados no ano de 2009 197,20 milhões de m^3 de efluentes hídricos provenientes das operações da companhia, incluindo o esgoto sanitário gerado pelas unidades administrativas e operacionais e o descarte de água produzida no processo de extração de petróleo. Apesar da demanda crescente de recurso hídrico associado ao crescimento da Petrobras, a companhia reduziu a captação de água doce ao longo dos três últimos anos. Por outro lado, as cargas despejadas de efluentes líquidos e de óleos e graxas vêm aumentando ano a ano.

Os efluentes gerados nas refinarias de petróleo contém as mais diversas composições químicas, dependendo do seu tamanho, da complexidade dos processos existentes e da idade do poço de petróleo. As condições ambientais e de localização das refinarias influenciam na natureza e na quantidade de emissões, bem como o seu impacto no meio ambiente (CARVALHO, 2001).

Os efluentes produzidos por refinarias de petróleo originam-se principalmente dos processos físicos de separação, tais como desparafinização, destilação atmosférica, destilação a vácuo, desasfaltação, desoleificação e também nos processos que envolvem conversões químicas por isomerização, alquilação, eterificação, reforma catalítica, craqueamento,

dentre outros (CENPES, 2001). Nas separações físico-químicas e conversões químicas originam-se diversos produtos que são matérias primas para as indústrias petroquímicas, como nafta, benzeno, tolueno, xilenos, parafinas, entre outros.

As operações que envolvem purificação e tratamento e os sistemas de mistura, estocagem e carregamento também contribuem para a geração de efluentes nas refinarias de petróleo.

Além dos efluentes produzidos diretamente dos processos operacionais, as refinarias de petróleo são consumidoras de grandes volumes de água que são empregadas em refrigeração, produção de vapor, água de processo, proteção contra incêndio dentre outros. A Figura 1.1 apresenta o percentual de água doce captada pela Petrobrás para uso em suas atividades operacionais e administrativas no ano de 2009.

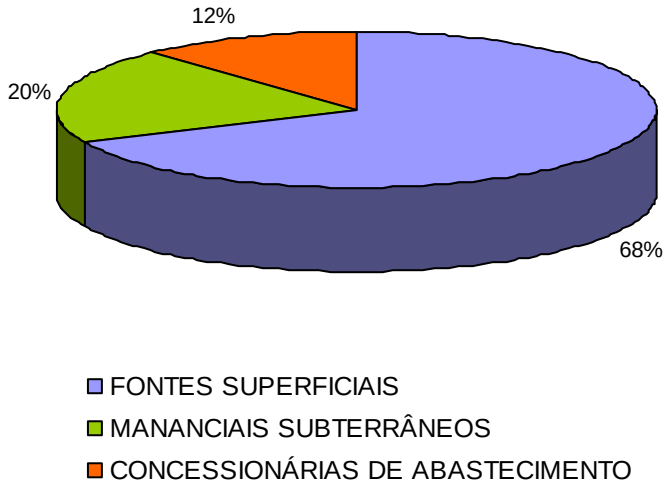


Figura 1.1 - Captação de água doce pela Petrobras em 2009.
Fonte: Relatório Anual da Petrobrás (2009).

Dados fornecidos pela Petrobrás indicam um consumo de água que varia de 3 m^3 a 11 m^3 / barril de óleo refinado (CENPES, 2005).

Os resíduos líquidos gerados por refinarias possuem diferentes composições químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfuretos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, selênio, vanádio e zinco

(WAKE, 2005). A poluição das águas dá-se pela introdução desses resíduos que, por suas ações físicas, químicas ou biológicas, degradam a qualidade da água e afetam os organismos vivos de forma direta ou indireta.

Dentre os poluentes orgânicos presentes nos efluentes de refinarias de petróleo em concentrações mais elevadas se destaca o fenol, resíduo que é gerado principalmente no craqueamento catalítico e no fracionamento de óleo cru. Além destas fontes alguns processos utilizam fenol como solvente, contribuindo para o aumento da concentração de resíduos fenólicos nesses efluentes.

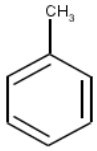
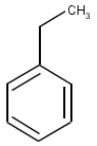
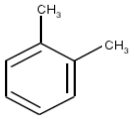
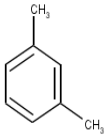
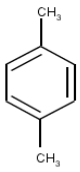
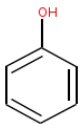
Os compostos orgânicos voláteis (COVs) presentes nos efluentes podem afetar animais aquáticos provocando a morte diretamente por asfixia, por envenenamento ou por contato com os componentes solúveis na água, além de causar destruição ao alimento disponível no seu ambiente natural.

Um estudo realizado por OTOKUNEFOR *et al.* (2005) avaliou o impacto causado pelo lançamento de efluentes de uma refinaria em um corpo hídrico receptor localizado na Nigéria. O trabalho verificou que a quantidade de fenol no efluente tratado lançado no delta apresentou um teor de 1,84 mg/L, valor superior ao máximo permitido pela legislação nigeriana que estabelece 0,5 mg/L de fenol. Sendo assim, o fenol é um dos resíduos mais difíceis de serem removidos, normalmente envolvendo custos operacionais elevados e ainda com eficiência pouco satisfatória.

Para avaliar e monitorar o impacto ambiental provocado pelo lançamento de efluentes nos corpos hídricos, testes de toxicidade são utilizados como indicadores destes danos causados ao ambiente aquático. Os testes realizados em peixes, invertebrados e algas revelaram que a maioria dos efluentes de refinaria é tóxica, provocando nestes organismos, não apenas efeitos letais como também alterações quanto ao seu crescimento e sua reprodução (WAKE, 2005).

No Brasil, apesar de não existir legislação específica para efluentes gerados em refinarias, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução 357/2005 estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos com os padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. A Tabela 2 mostra os teores de BTEX e fenol máximos permitidos pelo CONAMA para o descarte de efluentes em receptores hídricos.

Tabela 1.2 - Teores máximos permitidos de BTEX e fenol para lançamento de efluentes (CONAMA NBR 357 / 2005).

Composto	Fórmula molecular	Fórmula estrutural	VMP (mg/L)
Benzeno	C_6H_6		0,005
Tolueno	C_7H_8		0,002
Etilbenzeno	C_8H_{10}		0,090
o- xileno	C_8H_{10}		NI
m-xileno	C_8H_{10}		0,200
p-xileno	C_8H_{10}		NI
fenol	$C_6H_5 – OH$		0,500

VMP - valor máximo permitido pelo CONAMA. NI - não informado

A racionalização do uso da água nas atividades industriais pode ser um grande passo para reduzir os riscos de contaminação hídrica. Se forem menores os volumes de água utilizados e descartados, menores serão as necessidades de tratamento e de seu recondicionamento às características de pureza iniciais (VALLE, 2004).

1.2 OS COMPOSTOS ORGÂNICOS BTEX E FENOL.

A multiplicidade de processos utilizados e de produtos obtidos em uma refinaria de petróleo dá uma visão da complexidade envolvida na manipulação dos efluentes que são gerados nesta indústria. Dentre os vários compostos que podem estar presentes nos efluentes aquosos encontram-se os hidrocarbonetos mais leves que possuem maior solubilidade em água. Entre estes compostos existe uma classe em especial, identificada pela sigla BTEX, que se refere ao benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Estes são compostos orgânicos tóxicos típicos que aparecem frequentemente em efluentes aquosos das indústrias químicas e petroquímicas. As propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e fenol estão relacionados na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTEX e fenol.

Composto	Massa molar (g/mol)	Solubilidade em água 25ºC (g/L)	Massa específica (g/mL)	Ponto de ebulição (°C)
Benzeno	78,114	*0,180*	0,87368	80,4
Tolueno	92,141	0,627	0,86231	110,8
Etilbenzeno	106,167	0,208	0,86264	136,2
o-xileno	106,167		0,87596	144,0
m-xileno	106,167	0,196	0,85990	139,3
p-xileno	106,167	0,190	0,85669	138,5
Fenol	94,110	8,200	1,07100	171,4

Fonte: PERRY e GREEN (1999).

Os compostos orgânicos voláteis são frequentemente nocivos e/ou carcinogênicos podendo provocar sérios problemas ambientais afetando ecossistemas e promovendo efeitos adversos à saúde humana mesmo a baixas concentrações (BENMAAMAR e BENGUEDDACH, 2007).

1.3 ARGILAS

As argilas são materiais naturais que, por suas características físico-químicas, são amplamente utilizadas pelo homem. Algumas das suas propriedades e aplicações são apresentadas na sequência.

1.3.1 Estrutura e propriedades.

O conhecimento geral e uso das argilas pela humanidade têm raízes antigas. O importante papel das argilas está na origem abiótica da vida na terra devido à sua capacidade de adsorção, proteção, concentração e transformação de biomoléculas. Entretanto, o estudo das argilas como ciência é relativamente recente, remonta apenas aos meados de 1930, quando houve aceitação geral do conceito do mineral que define argila como material composto essencialmente por partículas microcristalinas de um pequeno grupo de minerais, denominado argilomineral (BERGAYA *et al*., 2006).

Os materiais argilosos possuem uma organização física que varia de acordo com as espécies de cristais constituintes e com a água contida nesses minerais. A organização dos cristais envolve interações complexas entre forças químicas e físicas. São formados por pequenos cristais, quase sempre na forma de plaquetas hexagonais, que se aglutinam para formar conglomerados. Essas plaquetas são constituídas de aluminossilicatos organizados, compostos pelos elementos silício, alumínio e oxigênio, além de outros em menores proporções, como o magnésio, ferro e cálcio.

A superfície externa das argilas é essencialmente formada por camadas tetraédricas de grupamentos SiO_4, denominados siloxanos. A configuração dos elétrons nos orbitais dos oxigênios confere uma característica particular denominada de bases de Lewis (Figura 2). O comportamento básico, de doador de elétrons, entretanto, é muito reduzido, devido ao SiO_4 possuir baixa polaridade, permitindo a inserção de moléculas polares, como moléculas de água, conferindo uma importante característica natural das argilas: a hidrofilia. Em meio básico, as ligações interrompidas da estrutura cristalina são neutralizadas por grupos OH. Quando em meio ácido, os grupos Al fixam

prótons H^+, produzindo os grupos H_2O-Al (III) denominados sítios ácidos de Lewis.

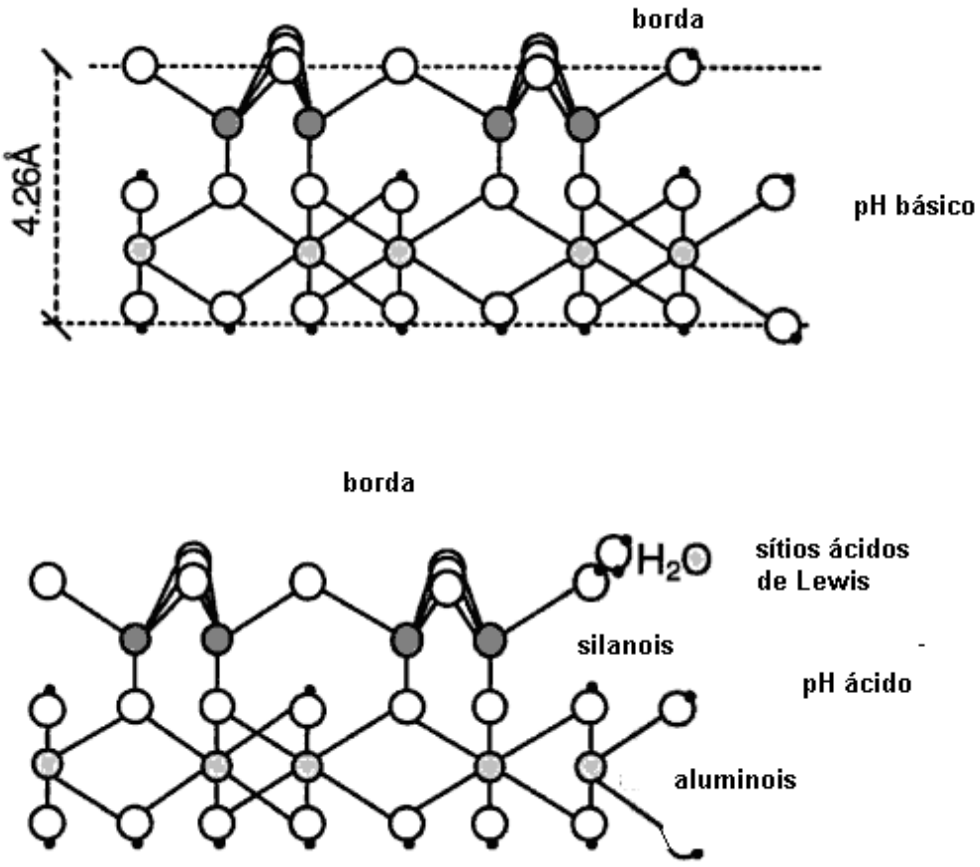


Figura 1.2 - Superfície basal e borda de cristais da caulinita.
Fonte: MEUNIER (2005).

Os argilominerais mais comuns são a caulinita, pertencente ao grupo das caulinitas, a ilita do grupo das micas hidratadas e a montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas. Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 1.3).

As montmorilonitas de fórmula geral teórica $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$, resultam, em geral, da degradação da ilita e pelo intemperismo de feldspatos em depósitos de cinzas vulcânicas. Também conhecida por bentonita, designação dada à argila esmectítica constituída essencialmente por

montmorilonita, esta argila teve a primeira ocorrência registrada na cidade de Fort Benton, estado de Montana, Estados Unidos da América (SOUZA SANTOS, 1989).

A argila esmectítica identificada como *chocolate* proveniente da região da Boa Vista, Paraíba, foi utilizada neste trabalho como o sólido adsorvente.

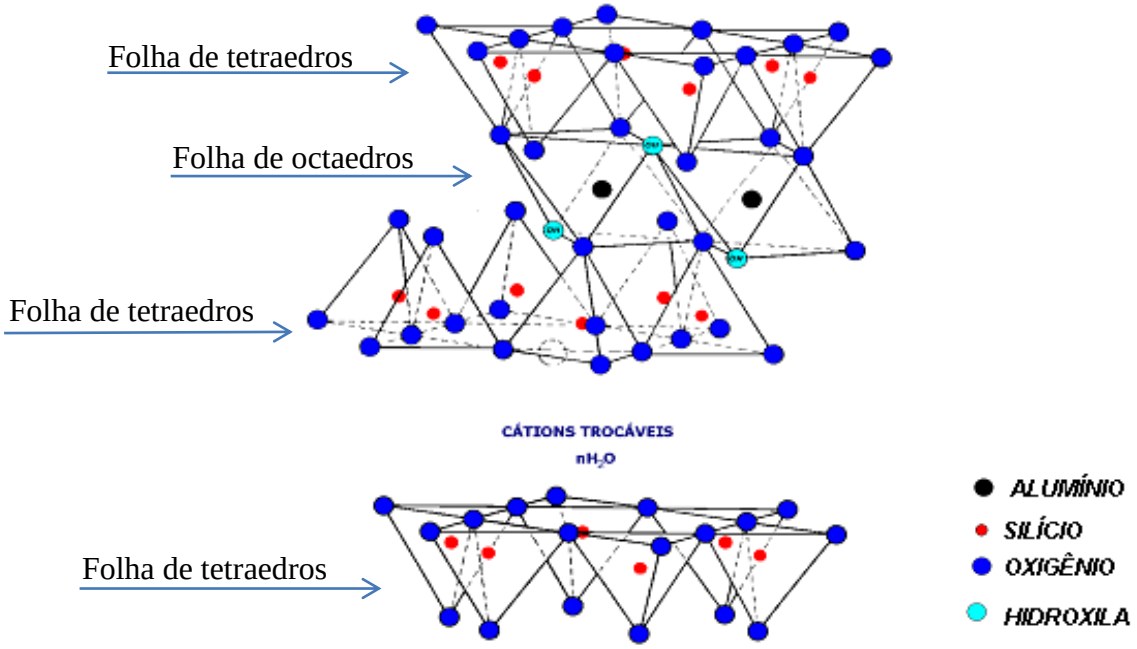


Figura 1.3 - Estrutura da montmorilonita.
Fonte: USGS (2007).

Em geral as partículas são laminares, com superfícies eletronegativas e possuidoras de características plásticas. Quando misturadas com água permite a intercalação de íons e moléculas no interior de suas camadas, tornando-se expansíveis e instáveis em razão das frágeis ligações entre as unidades cristalográficas que as formam (WHITLOW, 1995).

O entendimento das propriedades dos sistemas organizados, tais como: a formação de sistemas micelares, a presença de polieletrólitos interagindo com as argilas, a formação de sistemas vesiculares leva ao interesse pelo estudo de sistemas estruturados constituídos pelas argilas (SOUZA *et al*., 2003). As características químicas e estruturais das argilominerais naturais

permitem a adsorção de cátions inorgânicos de resíduos líquidos. Não obstante, outros estudos indicam que muitos compostos orgânicos polares tais como álcoois, aminas e cetonas foram adsorvidos na superfície externa da argila, nos espaços interlamelares, e provavelmente, nas bordas das partículas da argila por atrações eletrostáticas e por reações de troca iônica. Os herbicidas e os inseticidas podem também ser adsorvidos pelos argilominerais e tornarem-se inativos, ou podem submeter-se à degradação catalítica na superfície do argilomineral perdendo completamente sua toxicidade.

Apesar desse comportamento, as argilas no estado natural têm mais tendência a atrair os cátions inorgânicos que os constituintes orgânicos de resíduos líquidos. Isto se deve ao tamanho molecular dos compostos orgânicos, geralmente maiores que os grupamentos inorgânicos, e à natureza hidrofílica dos argilominerais permitindo que as moléculas de água, altamente polares, cubram suas superfícies reduzindo a atração da espécie orgânica pouco solúvel em água (GITIPOUR *et al*., 1998).

1.3.2 Aplicações

As argilas tornaram-se indispensáveis à vida moderna. Uma grande variedade de usos industriais está relacionada às propriedades reológicas, como viscosidade plástica e aparente das argilas. São utilizadas como matéria--prima para vários tipos de cerâmica, como tijolos, louças sanitárias, porcelanas, bem como componente essencial de plásticos, resinas, tintas, papel, borrachas, cosméticos, produtos farmacêuticos, entre outros.

De relevante importância tecnológica para o futuro, o potencial de algumas argilas, de serem dispersas em partículas de dimensão na escala nanométrica, fornecem materiais (nanocompósitos) que possuem propriedades termomecânicas superiores. Uma recente pesquisa publicada pela Agência de Notícias da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) testou compósitos de PVC aditivados com argila organicamente modificada. Os resultados apontaram a viabilidade da produção dos

nanocompósitos com grau de esfoliação comparável ao obtido em estudos realizados internacionalmente com matrizes poliméricas (FAPESP, 2010).

Modificações físicas e químicas de argilas têm sido utilizadas para a produção de materiais para determinadas aplicações práticas. As propriedades de superfície e reatividade minerais da argila também podem ser modificadas por adsorção e intercalação de polímeros orgânicos como também com moléculas de menor tamanho.

A pilarização é um método de modificação que envolve geralmente a intercalação de espécies catiônicas atuando como pilares para sustentar as camadas minerais, separando-as, dando origem a um material poroso de grande utilidade para adsorção de compostos orgânicos e outras aplicações ambientais (BERGAYA *et al*., 2006).

Argilas pilarizadas foram usadas na degradação de tolueno via oxidação catalítica por Bankovic *et al*. (2009). Os autores verificaram que o processo de pilarização aumentou e fixou o espaçamento basal da argila, como mostra a Figura 1.4.

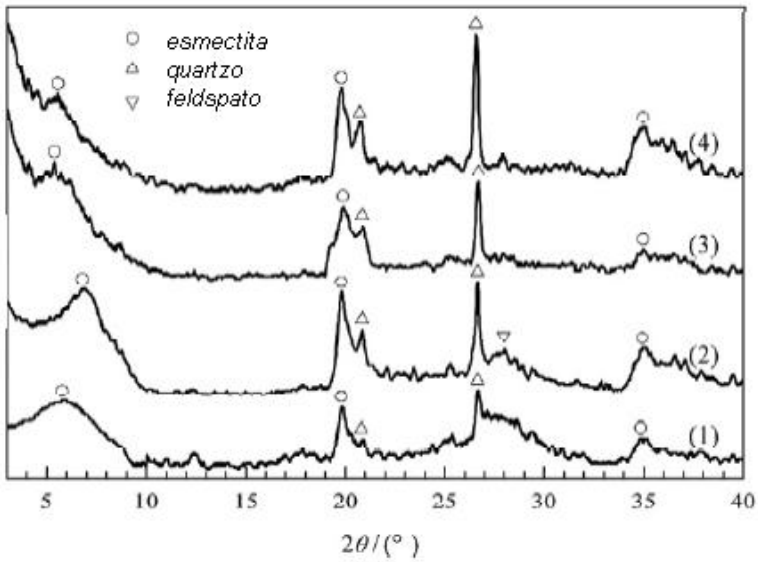


Figura 1.4 - Representação da difração de raios-X (DRX) da argila natural (1), argila sódica (2) e pilarizadas (3 e 4). Fonte: BANKOVIC *et al*. (2009).

Os argilominerais têm capacidade de troca de íons, isto é, têm íons fixados na superfície, entre as camadas internas dos canais da estrutura cristalina que podem ser trocados por reação química por outros íons em

solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica representa uma propriedade importante dos argilominerais, visto que os íons permutáveis influenciam essencialmente sobre as suas propriedades físico-químicas e tecnológicas. Podem-se modificar as propriedades plásticas e outras propriedades de uma argila pela permuta do íon adsorvido. Os íons trocáveis podem ser orgânicos e inorgânicos.

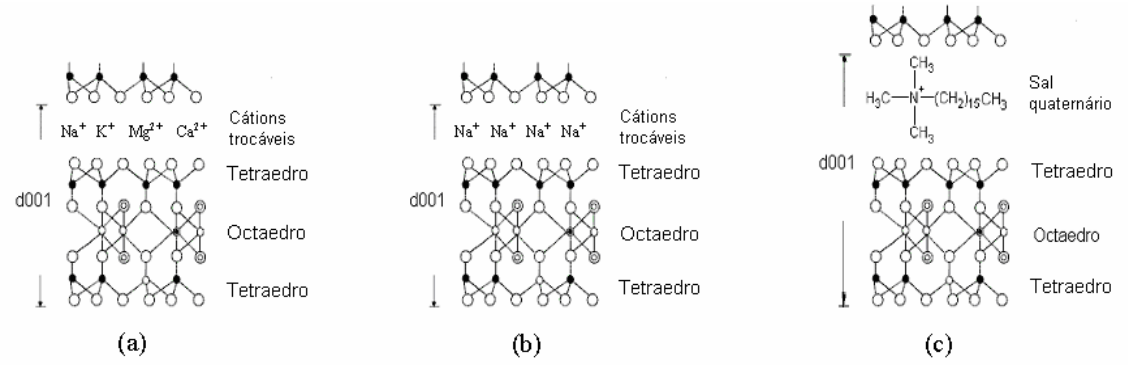


Figura 1.5 - Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocatiônica; e (c) esquema de argila organofílica. Fonte: Pereira *et al*. (2007)

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral (CTC) pode ser o resultado do desequlíbrio de cargas resultantes de substituições isomórficas na própria estrutura cristalina, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidrogênio por hidroxilas.

A síntese da argila organofílica decorrente da substituição dos cátions trocáveis por cátions quaternários de cadeias mais longas (Figura 5), converte o caráter hidrofílico da superfície do argilomineral natural a hidrofóbico, resultando em um material apto para ser utilizado como adsorvente de compostos orgânicos

Nas esmectitas, a capacidade de troca de cátions é devida, principalmente, a substituições isomórficas da camada tetraédrica (SOUZA SANTOS, 1989).

1.4 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

O tratamento dos efluentes líquidos de uma refinara de petróleo envolve a remoção de óleos e substâncias químicas. As maiores porções dos óleos são retiradas em separadores específicos. As menores quantidades requerem um trabalho mais seletivo. Tecnologias físico-químicas e bioquímicas de tratamento incluem as operações de destilação, aeração, filtrações, operações oxidativas, adsorção física e bioremoções. Os processos combinados são largamente utilizados no tratamento dos efluentes líquidos contaminados por compostos orgânicos aromáticos. O processo de carvão ativado (PCA) tem um grande potencial de controle de toxicidade dos efluentes de refinarias de petróleo. A tecnologia de adição de carvão ativado combinada com o processo de lodo ativado tem sido utilizada com a finalidade de aumentar a eficiência deste processo. Uma das grandes vantagens do uso do carvão ativado está na remoção dos compostos orgânicos por adsorção com elevadas taxas de eficiência de remoção e nos longos períodos de uso entre as regenerações (WANG *et al*., 2004).

Os constituintes mais comuns dos efluentes líquidos de uma refinaria incluem os cianetos, os metais pesados e outros constituintes tóxicos. Ao se identificar os constituintes causadores da toxicidade do efluente líquido, processos específicos de tratamento devem ser estabelecidos. Entretanto, para os resíduos líquidos mais complexos, tais como os derivados das refinarias e petroquímicas, a causa da toxicidade não é facilmente identificada. A toxicidade pode ser causada por uma combinação de constituintes que exibem efeitos sinergéticos ou antagônicos.

O destino das águas produzidas por uma refinaria pode estar dividido nas categorias seguintes: descargas superficiais, descargas subterrâneas, evaporação e reuso.

O método de disposição mais utilizado é o reuso do efluente aquoso. A água produzida pode ser tratada e reinjetada em poços de petróleo para aumentar a sua eficiência. A água produzida é normalmente filtrada para remover óleos e sólidos suspensos antes de ser injetada. Os processos de

tratamento empregados são a flotação por indução de ar, filtração, abrandamento e desaeração (WANG *et al*., 2004).

Em razão das limitações estabelecidas pelas agências reguladoras de limite de descargas, em particular para efluentes tóxicos, as tecnologias necessitam serem constantemente revistas e aprimoradas.

1.5 ADSORÇÃO E INTERAÇÕES ARGILAS – COMPOSTOS ORGÂNICOS.

As superfícies das partículas de argila apresentam, geralmente, carga eletronegativa, devido principalmente às chamadas constantes substituições isomórficas, que provocam o desequilíbrio de cargas. Para neutralizar a eletronegatividade das superfícies das partículas cátions são atraídos e adsorvidos, permanecendo na superfície e bordas das partículas. A superfície eletronegativa e a distribuição de cargas adjacentes na água formam a *dupla camada difusa*. Nesta camada os cátions adsorvidos estão ligados fracamente às partículas do argilomineral, podendo ser facilmente substituídos por outros cátions dissolvidos na água, caracterizando trocas catiônicas. Os minerais argilosos possuem uma capacidade limitada de adsorver cátions denominada capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC é equivalente ao somatório das cargas positivas dos cátions adsorvidos que se iguala ao número de cargas negativas superficiais. A CTC é expressa em miliequivalentes por 100g de argila (meq/100g) ou em cmol/kg.

Os minerais argilosos podem interagir com diferentes tipos de compostos orgânicos. A penetração de moléculas orgânicas no espaço interlamelar dos argilominerais, denominada intercalação, ocorre com moléculas de água acessando o espaço interlamelar de esmectíticas, as quais podem ser deslocadas por moléculas orgânicas polares (BERGAYA *et al.*, 2006). Por outro lado, os cátions presentes naturalmente nas camadas interlamelares dos argilominerais podem ser trocados com outros cátions, como, por exemplo, a troca dos íons cálcio por íons sódio.

A substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos através da troca iônica converte as superfícies das argilas de hidrofílicas para

hidrofóbicas, resultando em argilas organofílicas que são adsorventes efetivos de compostos orgânicos não iônicos. Estas novas características podem encontrar seu potencial em uma variedade de aplicações ambientais e tecnológicas.

A adsorção de ciclohexano e benzeno em argilas modificadas com feniltrietoxilano foram estudadas por Qu *et al*. (2009). Os autores propuseram uma representação gráfica da dinâmica de adsorção das moléculas na camada interlamelar da argila esmectítica organofílica, apresentada pela Figura 1.6.

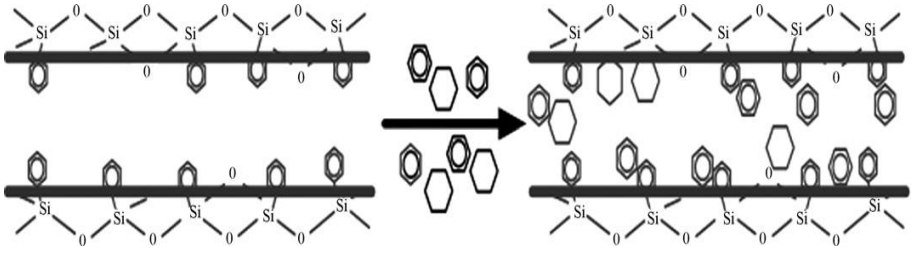


Figura 1.6 - Representação gráfica da dinâmica de adsorção de benzeno e ciclohexano em argila esmectítica organofílica. Fonte: QU *et al*. (2009).

Esses autores relataram que a adsorção do ciclohexano foi bem menor que a observada para o benzeno, apesar das moléculas possuírem o mesmo número de carbono e a mesma estrutura cíclica. Entretanto, os autores explicaram que a maior afinidade pelo benzeno está relacionada à polaridade da substância. Moléculas de maior polaridade tendem a se acomodar mais facilmente na estrutura, neste caso, isto ocorre devido à nuvem de elétrons pi presentes tanto na estrutura do fenil quanto na do benzeno. As interações dos elétrons pi entre adsorvato e adsorvente foram, portanto, responsáveis pela superior afinidade da argila pelo benzeno comparada com aquela observada pelo ciclohexano, concluiram os autores.

A elevada afinidade dos cátions orgânicos pelas camadas interlamelares das argilas ocorre parcialmente, devido a interações laterais dos cátions orgânicos adsorvidos, a adsorção cooperativa (WYPYCH e SATYANARYANA, 2004).

1.5.1 Influência do tamanho molecular do cátion quaternário

A maioria dos estudos científicos de substituição de cátions orgânicos para obtenção de argilas modificadas utilizam principalmente sais de amina primária alifática ou, mais frequentemente, o cátion amônio quaternário de fórmula geral: $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2\ NRR']^+$ em que R e R' são hidrocarbonetos. O cátion quaternário utilizado na modificação da argila utilizada por esta pesquisa foi o cloreto de hexadeciltrimetilamônio, cuja fórmula estrutural está representada na Figura 1.7.

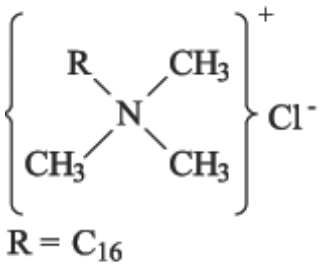


Figura 1.7 - Estrutura do cátion amônio quaternário utilizado nesta pesquisa.

A Tabela 1.4 mostra alguns trabalhos referentes à organofilização de argilas e seus respectivos cátions modificadores.

As propriedades e capacidades adsortivas das argilas modificadas organicamente dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R'. (GITIPOUR *et al*., 1998).

Diversos cátions quaternários de amônio - (tetrametilamônio (TMA), trimetilfenilamônio (TMPA) e tetraetilamônio (TEA), hexadeciltrimetilamônio (HDMA), cetiltrimetilamônio (CTA) - mostram-se efetivos quando aplicados a argilas com a finalidade de transformá-las em organofílicas. Essas argilas tornam-se potenciais adsorventes de compostos orgânicos não iônicos.

Estudos publicados por Wypych e Satyanaryana (2004) foram realizados com soluções aquosas de vários cátions alquilamônio aplicados à montmorilonita sódica e à laponita sódica. Os autores observaram que a

afinidade das argilas pelos cátions orgânicos se relacionava linearmente com a massa e com o comprimento da cadeia do íon alquilamônio, ou seja, quanto maior a molécula do alquilamônio maior a abertura do espaçamento basal (d_{001}) produzida pela substituição do cátion sódio pelo cátion alquilamônio.

Tabela 1.4 - Cátions surfactantes utilizados na organofilização de argilas.

Composto orgânico adsorvido	Surfactante modificador	Referência
BTEX	TMA, TMPA	JANES e VANCE (1999)
BTEX	ADAM, HDTMA	SHARMASAKAR (2000).
BTEX	$[(CH_3)_2C_{18}C_{16}N^+]$	GITIPOUR *et al*. (1998).
Fenol, benzeno, Tolueno	BTMA, BDTDA	KOH e DIXON (2001)
Benzeno, tolueno	TMA, HDTMA, DDMA	LAKE e ROWE (2005)
Tolueno	CTAB	NUNES *et al*. (2008)
Metanol, **benzeno,** metil-etil-cetona	HDMA, BTEA, M2HT, MT2ETOT	OYANEDEL-CRAVER (2007)
Fenol, p-nitrofenol, Anilina	2MBTH, 2M2HT	HAN KO *et al*. (2008)
Tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, acetona	CTMAB	QU *et al*. (2009)
Fenol	CTAB	JUANG *et al*. (2004)
Fenol, o-cresol, m-Nitrofenol	CTAB	JUANG *et al*. (2002)
2,4-diclorofenol	CTAB	KHENIFI et al. (2009)
Fenol	BTMA, HDTMA	SHEN (2004)
p-clorofenol	TBAB	AKÇAY (2005)

De um modo generalizado a reação de troca entre cátions inorgânicos da argila e o cátion surfactante pode ser representada pela seguinte equação: Na-argila + $alk^+ \leftrightarrow$ alk-argila + Na^+, na qual alk representa o cátion alquilamônio (surfactante).

Além da estrutura e do tamanho do íon amônio quaternário, a densidade e a orientação dos grupos alquil sobre a superfície das argilas são fatores determinantes das interações entre os argilominerais modificados e os compostos orgânicos não iônicos. Em consequência, os mecanismos que controlam essas interações dependem do tipo de cátion que as formam.

A Figura 1.8 mostra a influência do tamanho do íon amônio na abertura do espaçamento basal da camada da argila. Cátions de amônio de cadeias longas $C_nH_{2n+1}NH^+_3$, com n > 8 arranjam-se de forma perpendicular aumentando o espaçamento basal favorecendo a entrada de compostos de estruturas moleculares maiores, tais como a dos compostos aromáticos.

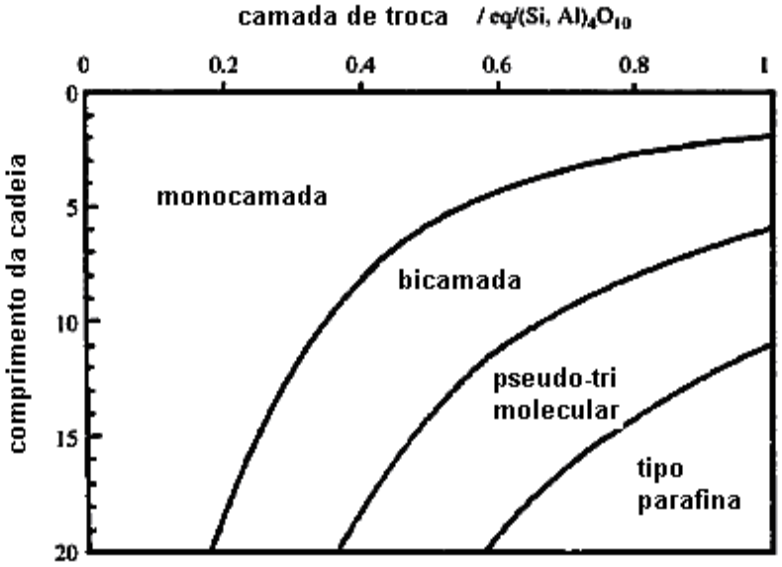


Figura 1.8 - Inluência do tamanho da cadeia no arranjo do ion quaternário de amônio na superfície de troca da argila. Fonte: Figura adaptada de LAGALY (1986).

As características mencionadas e observações sugerem o potencial das argilas organofílicas como adsorventes para altas concentrações de compostos orgânicos não iônicos presentes em águas contaminadas. Estudos realizados por Gitipour *et al*. (1997) avaliaram a adsorção da argila bentonita modificada por um sal de amônio quaternário na remoção de compostos aromáticos (BTEX) presentes em soluções líquidas. O trabalho concluiu que o cátion quaternário aumentou os espaços lamelares da argila modificada em 119% da bentonita natural.

As interações entre os fenóis e argilas organofílicas foram estudadas por Okada (2004). As argilas organofílicas utilizadas, com cargas positivas na superfície, interagiram com os compostos fenólicos e outros hidrocarbonetos aromáticos, disponibilizando estruturas superficiais polares. Os compostos BTEX e fenol atuam como doadores de elétrons para a superfície da argila adsorvente, caracterizando as interações fluido-sólido. Igualmente, sabe-se que a expansão do espaçamento interlamelar da argila esmectítica se correlaciona com as interações eletrostáticas entre o sal quaternário e a superfície e que depende da camada de carga e da posição da substituição isomórfica (VAN OLPHEN, 1977).

Considerando as interações de transferência de carga através da força motriz para a adsorção de fenol e de BTEX na superfície da argila, propõem-se as esquematizações apresentadas nas Figuras 1.9 e 1.10.

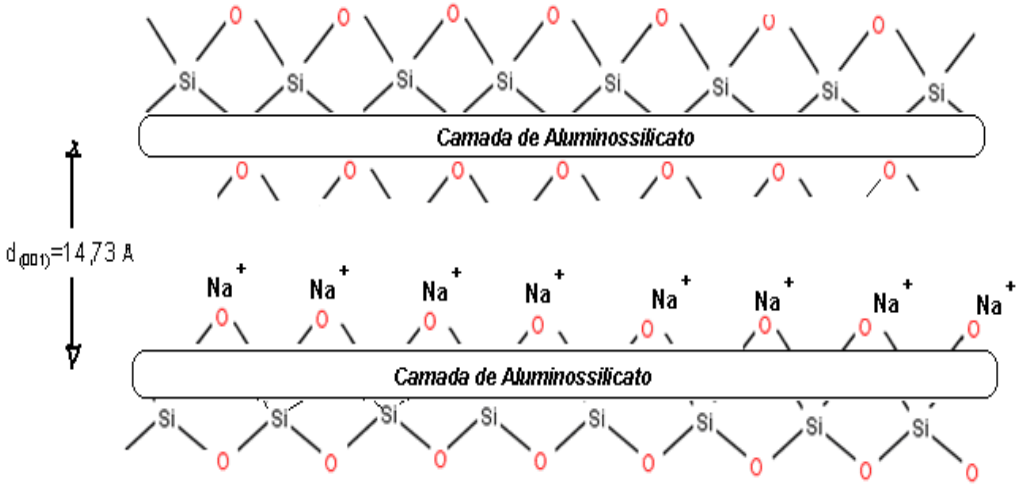


Figura 1.9 - Superfície do argilomineral esmecítico *chocolate* sódico

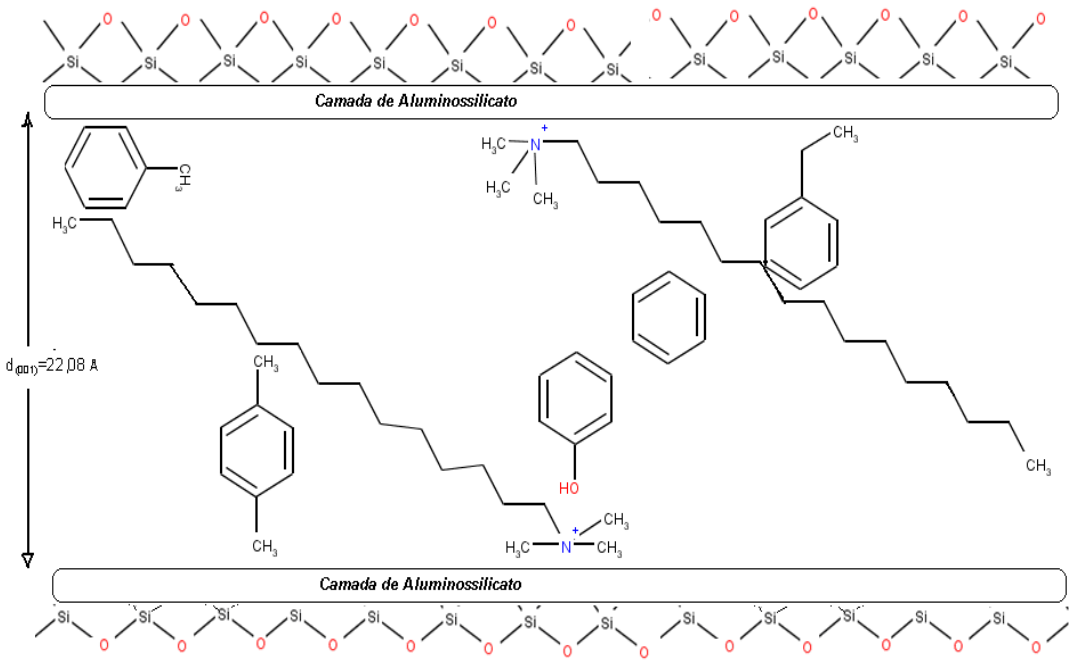


Figura 1.10 - Mecanismo de adsorção de BTEX e fenol na superfície do argilomineral esmectítico *chocolate* organofilizado com o SQA (cloreto de hexadeciltrimetilamônio).

A superfície da argila esmectítica organofílica é predominantemente formada por silício e oxigênio. As moléculas maiores, etilbenzeno e os isômeros de xilenos, ocupam prioritariamente a superfície da argila. As demais moléculas, benzeno, tolueno e fenol, ocupariam galerias formadas pelos cátions quaternários. Esta hipótese admite que a afinidade pelos compostos orgânicos voláteis não iônicos estudados se dá pela adsorção puramente física superficial.

1.5.2 Influência da temperatura na capacidade de adsorção.

Os mecanismos de adsorção de compostos fenólicos na argila esmectítica modificada em função da temperatura, foram avaliados por Juang *et al*. (2002). Foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio da adsorção de fenol, m-N-fenol e o-cresol pela montmorilonita modificada por brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), cujos experimentos foram conduzidos em função do

pH, da concentração do adsorvato e da temperatura (25-55^{o}C). Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção decresce na ordem: fenol > o-cresol > m-N-fenol e decresceu com o aumento da temperatura do sistema.

O efeito da temperatura na adsorção de p-xileno por argila organofílica foi estudado por Qu *et al*. (2009), conforme mostra a Figura 1.11. Os autores concluíram que a capacidade de adsorção do p-xileno diminui com o aumento da temperatura, indicando a natureza exotérmica do processo de adsorção de compostos orgânicos em argilas organofílicas.

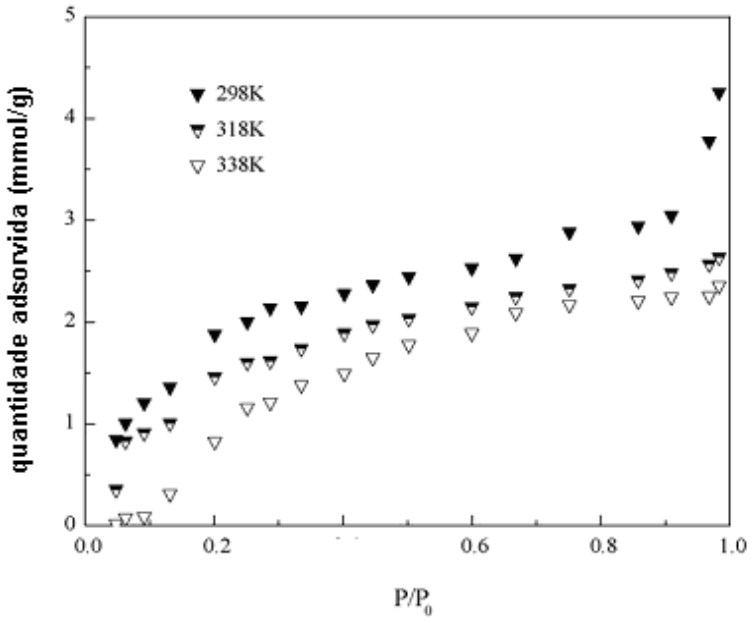


Figura 1.11 - Isotermas de adsorção de p-xileno em argila organofílica. Fonte: QU *et al*. (2009).

Considerando as complexidades que geralmente envolvem as interações entre argilas modificadas por compostos orgânicos e os compostos orgânicos não iônicos, a otimização do processo adsortivo de um composto específico depende intrinsecamente das propriedades físico-químicas da argila adsorvente e do componente adsorvato, bem como das condições termodinâmicas do sistema.

1.6 REFERÊNCIAS

AKÇAY, M. **Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmotillonite (TBAM) clay**: Thermodynamic and Kinetic Calculations. Journal of Colloid and Interface Science, p.1-6, 2005.

BANKOVIC, Z. M.; NIKOLIC, A. M.; DOSTNIC, T.; JOVICIC, N. J.; JOVANOVIC, D. Al. **Cu-pillared clays as catalysts in environmental protection**. Chemical Engineering Journal, v.154, p. 149-155, 2009.

BENMAAMAR, Z.; BENGUEDDACH, A. **Correlation with different models for adsorption isotherms of m-xylene and touene on zeolites**. Journal of Applied Sciences in Enviromental Sanitation. p.43-53. v. 2, 2007

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 1ª ed. Elsevier, 2006.

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

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357 / 2005**. Brasília, DF.

FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo http://www.agencia.fapesp.br/materia/10455/especiais/nanocompositos-de-pvc-com-argila.htm. Acesso em 13/08/10

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; HUFF, W.; BODOCSI, A. **The Efficiency of Modified Bentonite Clays for Removal of Aromatic Organics from Oily Liquid Wastes.** Spill Science e Technology Bulletin, v. 4, p. 155-164, 1997.

HAN K, C.; FAN, C.; CHING, P. N.; WANG M. K.; LIN K. **V.C. *p*-Nitrophenol, phenol and aniline sorption by organo-clay**. Journal of Hazardous Materials, v.149, p. 275–282, 2007.

JUANG, R. S.; LIN, S. H.; TSAO, K. H. **Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite**. J. Colloid Interface Sci. v. 254, p.234-241, 2002.

JUANG; R. S. RUEY-SHIN; LIN, S. H.; SU-HSIA; HSIAO; TSAO, K. H.; KUNG-HSUEN. **Mechanism of Phenols from Aqueous solutions onto Surfactant-Modified Montmolilonite**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 254 p. 234-241, 2002.

KHENIFI, A.; ZOHRA, B.; KAHINA, B.; HOUARI, H.; ZOUBIR, D. **Removal of 2, 4-DCP from wastewater by CTAB/ bentonite using one-step and two-step methods:** A comparative study. Chemical Engineering Journal v.146, p. 345-354, 2009.

KOH, S.; DIXON, J. B. **Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene**. Applied Clay Science. v. 18, p.111–122, 2001.

LAGALY, G. **Interaction of alkyamines with differents types of layered compounds.** Solid State Ionics. v.22, p. 43–51, 1986.

LAKE, C. B. ROWE, R. K. **A comparative assessment of volatile organic compound of (VOCs) sorption to various types of potential GCL Bentonites. Geotextiles and Geomembranes**, v. 23, p. 323-347, 2005.

MEUNIER, A. **Clays**. 476 p. Springer Berlin Heidelberg: Alemanha, 2005.

NUNES, C. D.; PIRES, J. CARVALHO, A. P.; CALHORDA, M. J; FERREIRA, P. **Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal**. Microporous and Mesopouros Materials, v.111, p.612-619, 2008.

OTOKUNEFOR, T. V.; OBIUKWU, C**. Impact of Refinery Effluent on the Physicochemical Properties of a Water Body in the Niger Delta.** Applied Ecology and Environmental Research. V. 3, p.61-72, 2005.

OKADA, T. **Adsorptive properties of Smectites Modified with Various Cationic Species.** Thesis submittes to Waseda University, 2004.

OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. **Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites**. Journal of Hazardous Materials, v.137, p.1102-1114, 2006.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DIAZ, F. R. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas:** comparação no uso de dois métodos**.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.2.2, p. 01-08, 2007.

PERRY, R. W.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers' Handbook**. 7ª ed, McGraw-Hill: EUA, 1999.

PETROBRÁShttp://www.petrobras.com.br/rs2009/pt/relatorio-de-sustentabilidade/meio-ambiente/energia-materiais-e-recursos-hidricos/recursos-hidricos. Acesso em 21/12/2010.

QU, F.; ZHU, L. YANG, K. **Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clays heterostructures (PCH)**. Journal of Hazardous Materials. v.170, p.7-12, 2009.

SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **BTEX sorption by montmorillonite organo-clays**: TMPA, ADAM, HDTMA. Water, Air, and Soil Pollution, v. 119, p. 257-273, 2000.

SHEN Y. H. **Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.232, p. 143–149, 2004.

SOUZA, G. R.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. **Estudo Espectro Eletroquímico de Sistemas Estruturados argila-corante**. v. 28. p. 77-83, Ecl. Quím.: São Paulo, 2003.

SOUZA SANTOS P. de. **Ciência e tecnologia de argilas**. v. 1. Edgard Blücher: São Paulo, 1989.

USGS: http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/smc.htm. Acesso em 16/08/ 2007.

VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental**: ISO 14.000, 5ª ed. Editora SENAC SP: São Paulo, 2004.

VAN OLPHEN, H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry**. 2ª ed. Wiley-Interscience: New York, 1977.

WANG, L.K.; HUNG, Y.T.; LO, H.H.; YAPIJAKIS, C. **Handbook of industrial and hazardous wastes treatment.** 2ª ed. Marcel Dekker: New York, 2004.

WAKE, H. **Oil refineries**: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. Estuarine. Coastal and Shelf Science. v. 62, p.131–140, 2005.

WHITLOW R. **Basic Soil Mechanichs**. 3ª ed. Addison Wesley Longman Limited, 1995.

WYPYCH, F.; SATYANARYANA K. G. **Clays surfaces**: fundamentals and applications, 553 p., 2004.

CAPÍTULO 2

2.1 ADSORÇÃO DE BTEX E FENOL PELA ARGILA *CHOCOLATE*: AVALIAÇÕES PRELIMINARES E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O potencial de adsorção de compostos orgânicos contidos em soluções líquidas por meio de argilas constitui base para aplicações técnicas relacionadas ao tratamento de efluentes contaminados com matérias orgânicas solúveis. Justifica-se tal possibilidade considerando esses materiais adsorventes de baixo custo, possuidores de grandes áreas superficiais, e relativamente abundantes e regeneráveis (QU *et al*., 2009). Pesquisas recentes têm sido desenvolvidas a fim de se aumentar a de aplicabilidade das argilas no tratamento de resíduos orgânicos presentes em efluentes líquidos.

A capacidade adsortiva de argilas para moléculas orgânicas que são solúveis em água, polares ou catiônicas, é muito baixa. Isto se deve à natureza hidrofílica das superfícies minerais. A substituição de cátions inorgânicos por cátions orgânicos, através da troca iônica, converte as superfícies das argilas hidrofílicas em hidrofóbicas, resultando em argilas denominadas organofílicas.

Estudo comparativo de adsorção de compostos orgânicos voláteis por várias argilas foram realizados por Lake e Rowe (2005). Os autores estudaram o potencial de aumento de adsorção de benzeno, tolueno, entres outros compostos orgânicos voláteis, utilizando argilas organofílicas beneficiadas com sais quaternários de amônio. Os resultados revelaram que a estabilidade estrutural e a influência dos constituintes inorgânicos dos compostos testados podem influenciar na adsorção dos citados compostos.

As propriedades de retenção de compostos orgânicos voláteis por materiais como um geomaterial composto por bentonita, carvão ativado, cimento e um polímero solúvel em água foram avaliadas por Kessaïssia *et al*. (2004). O trabalho concluiu que o material composto exerceu uma boa adsorção dos compostos aromáticos fenol, o-xileno e benzeno.

Diversos aspectos relacionados à adsorção, como polaridade, volume crítico e entalpia de vaporização foram estudados por Qu *et al*. (2009). Os resultados mostraram que moléculas de tolueno, etilbenzeno, xilenos, além de

outros compostos orgânicos voláteis (COVs), foram adsorvidos satisfatoriamente, e de formas reversíveis, pela argila organofílica.

Os estudos preliminares aplicados a uma argila esmectítica, denominada "argila *chocolate",* na adsorção de fenol e BTEX, objeto deste capítulo, compreenderam basicamente os seguintes itens: o estabelecimento das condições analíticas de determinação das concentrações em fase líquida dos compostos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), a determinação do tratamento da argila com o sal amônio quaternário e a avaliação das variáveis que influenciam as interações no sistema adsortivo, através da aplicação de um planejamento fatorial.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1Determinação dos teores dos compostos orgânicos na fase fluida.

A determinação de compostos BTEX e fenol por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) foi desenvolvida utilizando curvas de calibração de cada componente em soluções de 0,2% em volume de metanol. Nesta faixa de concentração não há interferência do metanol sobre as medidas de adsorção dos compostos estudados (LEE e JEONG, 2003).

O equipamento utilizado para as análises de fenol e BTEX foi um cromatógrafo da marca Schimatzu com detecção por ultra-violeta (UV), controlado através do *software* LC Solution®. As análises de fenol foram realizadas utilizando-se as seguintes características operacionais: composição da fase móvel metanol e água 60/40 (v/v%); comprimento de onda do detector UV 254 nm; volume de injeção 20 µL; coluna cromatográfica do tipo C18; temperatura da coluna 40°C. Para a identificação dos demais compostos (BTEX) foi utilizada a fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila, metanol e água 28/35/37 (v/v/v %) respectivamente, com UV 210 nm e coluna C18, segundo o método de Breitkreitz *et al*. (2009).

Foram elaboradas curvas de calibração em diferentes faixas de concentração a partir de padrões adquiridos com certificações de análise

fornecidas pela Ultra Scientific, EUA. Um volume de 100 μL de cada soluto foi adicionado com pipetador automático a um balão volumétrico de capacidade de 1000 ml, completado com solução de metanol 0,2% em volume, obtendo-se as concentrações teóricas descritas na Tabela 2.1. As soluções cujas concentrações foram medidas foram consideradas as soluções padrão. Estas foram utilizadas para a preparação das demais concentrações que compuseram cada ponto da curva de calibração. As referidas soluções foram preparadas em ambiente refrigerado, cerca de 23ºC. A mistura foi submetida à agitação magnética por trinta minutos.

Tabela 2.1 - Concentrações dos Padrões e Soluções Calculadas.

componente	ρ (g/cm^3)	Concentração calculada (mg/L)
benzeno	0,8737	87,37
tolueno	0,8623	86,23
etilbenzeno	0,8626	86,26
o-xileno	0,8760	87,60
m-xileno	0,8599	85,99
p-xileno	0,8567	85,67
Fenol	1,0710	100,00

*somatório dos isômeros (o-xileno, m-xileno e p-xileno)

2.2.2 Preparação da argila organofílica.

Com base na capacidade de troca catiônica da argila (CTC) foram propostos tratamentos com o sal quaternário de amônio Cloreto de Cetil Trimetil Amônio (CCTA50), fornecido pela Clariant. Para se identificar o efeito da concentração do sal sobre a capacidade de adsorção na argila organofílica, dispersões da argila com o surfactante $(CH_3)_3N^+Cl(CH_2)_{15}CH_3$ (SQA), o qual tem massa molecular de 319,5g.mol^{-1}, foram preparadas nas concentrações mássicas: 50%, 100%, 150%, 200%, e 300% da CTC, cujas quantidades do SQA foram determinadas pela Equação abaixo.

Equação 1

$$f = \frac{m_{SQA}}{CTC.m\ .MM_{SQA}.x}$$

Na qual f é a fração do cátion quaternário necessária à troca iônica completa, m_{SQA} a massa de SQA (g), CTC a capacidade de troca catiônica (meq/g), MM_{SQA} a massa molecular do surfactante e x o número de moles de troca por equivalente. Neste estudo 1 mol do cátion utilizado equivale a 1 equivalente do mesmo (1mol/eq). Teoricamente a capacidade de troca catiônica representa a quantidade máxima do cátion orgânico que pode ser trocada na superfície da argila (KHENIFI *et al*., 2009).

Uma solução de fenol, constituinte mais estável dentre os estudados, foi preparada, e a adsorção deste composto pelas argilas tratadas foi avaliada preliminarmente.

2.2.3 Avaliação adsortiva do efeito do tratamento da argila com o SQA

A capacidade de adsorção da argila tratada com o SQA foi avaliada utilizando a técnica em batelada em idênticas condições operacionais para cada argila tratada. Utilizou-se como adsorvato o fenol, de fabricação Merck, segundo o seguinte procedimento: uma solução de 5 mg/L de fenol foi diluída em metanol a uma concentração 0.2% por volume. Foram pesadas em balança analítica massas de: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0g da argila organofílica que foram transferidas para erlenmyers de 125ml. Adicionaram-se 50ml de solução de fenol na concentração 2 mg/l, a cada um dos erlenmyers. Este procedimento foi repetido para 5, 10 e 20mg/l. Os frascos foram vedados com tampa esmerilhada e papel parafilme a fim de se evitar a volatilização do fenol. A mistura foi levada a uma mesa agitadora que operava a 300rpm por exatas duas horas. Após este tempo de contato as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3000rpm, em que foram separadas argila e o fenol residual da adsorção. A fase líquida (fenol) foi retirada com ajuda de um *holder* formado por uma seringa de filtração acoplada a um micro-filtro de fibra de vidro de diâmetro de 25 mm, apropriado para solventes e líquidos agressivos. Uma análise prévia de fenol mostrou que nenhuma quantidade do composto ficou retida no micro- filtro. A concentração de fenol resultante na fase líquida foi determinada por CLAE. A quantidade de fenol

adsorvida pela argila foi calculada através da relação do balanço material do fenol,

Equação 2

$$q_i = \frac{(C_{i0} - C_i).V}{m}$$

tendo-se q_i(mg/g), concentração na fase sólida, C_{i0} e C_i as concentrações (mg/L) na fase líquida inicial e final, respectivamente. V se identifica como o volume da fase líquida, m é a massa do sólido.

2.2.4 Avaliação dos parâmetros operacionais da adsorção monocomponente.

Com a finalidade de se encontrar as melhores condições para os processos adsortivos, foram avaliados, inicialmente, os parâmetros considerados de relevante importância na adsorção dos compostos BTEX e fenol por argilas organofílicas, considerando o sistema formado por único componente e o adsorvente. Observações experimentais sobre a influência do tempo de contato entre as fases e da concentração inicial do adsorvato foram realizadas nesta etapa.

Elaborou-se um planejamento experimental com o objetivo de se conhecer quais e como as variáveis operacionais independentes afetam o processo adsortivo de um único componente (fenol). Foram destacados os parâmetros concentração do adsorvato, massa do adsorvente e o tempo de contato entre as fases sólida e líquida. Foi proposto um planejamento fatorial 2^3, cuja matriz encontra-se apresentada na Tabela 6. Baseado no levantamento bibliográfico, foram selecionadas massas de 0,2g e 20g de argila, de concentrações de fenol de 2mg/L e 20mg/L e tempos de contato de 20 minutos e 120 minutos. A análise experimental, realizada em triplicata, considerou a média dos fatores estudados (experimento 9).

Tabela 2.2 – Planejamento Fatorial 2^3. Sistema argila /fenol

Experimentos	**Massa (g)** **+1= 20** **-1= 0,2** **0= 10,1**	**C (.mg/L-1)** **+1= 20** **-1= 2** **0= 11**	**Tempo (min)** **+1= 120** **-1= 20** **0= 70**
1	+1	+1	+1
2	+1	+1	-1
3	+1	-1	+1
4	+1	-1	-1
5	-1	+1	+1
6	-1	+1	-1
7	-1	-1	+1
8	-1	-1	-1
9	0	0	0

Avaliaram-se as variáveis de resposta q (capacidade de adsorção) e eficiência X(%). Foi realizada uma análise multivariada para se otimização das condições experimentais, a seguir trabalhou-se de forma univariável.

a) Efeito da concentração

O efeito da concentração inicial de fenol sobre a adsorção foi analisado a partir de soluções de fenol nas seguintes concentrações: 2,0; 5,0; 10,0 20,0 e 40 mg/L. Cada amostra preparada continha 4,0g de massa do adsorvente em que foram adicionados 25ml de cada solução de fenol. A mistura foi mantida em contato por 120 minutos e a uma temperatura de 23°C. A determinação de fenol obedeceu ao procedimento descrito no item 2.2.1.

b) Efeito do tempo de contato entre as fases

A evolução da adsorção de fenol com o tempo foi observada estabelecendo-se um tempo de contato de até 24 horas. As amostras mantiveram-se em contato em ambiente climatizado, a 23°C.

2.2.5 Avaliação dos parâmetros operacionais da adsorção multicomponente.

Ensaios preliminares também foram realizados com a mistura composta por benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e fenol para se observar como as variáveis operacionais repercutiam frente às interações com a mistura. Os efeitos da massa do adsorvente e do pH do sistema foram analisados.

a) Efeito da massa do adsorvente

O efeito da massa de adsorvente foi avaliado utilizando a técnica em batelada. Soluções de BTEX e fenol foram preparadas em metanol a uma concentração 0% por volume, tido como um nível de concentração em que o metanol não produz efeitos sobre a adsorção dos componentes (LEE e JEONG, 2003). As massas de adsorvente foram pesadas em balança analítica nos valores de: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 g da argila organofílica tratada com 150% da CTC. As massas foram transferidas para erlenmyers de capacidade de 125 ml, juntamente com um volume de 50mL da solução contendo a mistura de compostos BTEX e fenol nas concentrações 8,88, 8,76, 13,60; 6,04 e 10,00 mg/L, respectivamente. Os frascos foram vedados com papel parafilme a fim de se evitar a volatilização dos compostos. A mistura foi submetida à agitação cuja velocidade de rotação foi mantida constante em 300rpm por exatas duas horas, sendo realizados todos estes experimentos em triplicata. Após este tempo as amostras foram centrifugadas a uma velocidade de 3000rpm, em que foram separadas a argila e a fase líquida. Esta última foi retirada com ajuda de um *holder* formado por uma seringa de filtração que utiliza micro- filtro de fibra vidro de diâmetro 25 mm, apropriado para solventes e líquidos agressivos. Uma análise prévia mostrou que nenhum teor de BTEX e fenol ficaram retidos no micro- filtro. As concentrações dos constituintes resultantes na fase líquida foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência, segundo o procedimento detalhado no item 2.2.1.

b) Efeito do pH da fase líquida

O pH é considerado um dos parâmetros que influenciam a adsorção de compostos orgânicos por argilas organofílicas.

Mangrulkar *et al*. (2008) estudaram influência do pH na faixa de 3 a 11 na adsorção de fenol e o-clorofenol, como mostra a Figura 2.1. Os pesquisadores verificaram que o pH apresentou importantes efeitos na adsorção dos compostos estudados. As quantidades removidas de fenol e de o-clorofenol diminuíram significativamente quando a fase líquida estava com pH mais ácido (pH 3-5). Entre pH 7 e pH 9 a capacidade de adsorção do fenol permaneceu constante, voltando a diminuir em pH acima de 9.

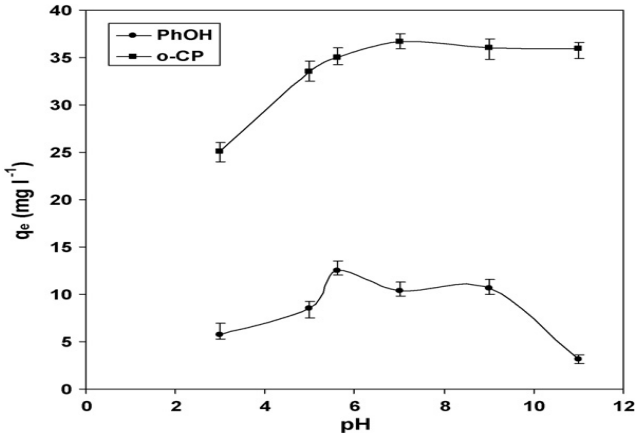


Figura 2.1 - Efeito do pH sobre a adsorção de fenol e o-clorofenol em argila organofílica.
Fonte: Mangrulkar *et al.*(2008).

No presente trabalho o efeito do pH foi avaliado com relação à remoção dos compostos presentes em uma solução preparada com a mistura de BTEX e fenol. Foram testadas soluções com os pH 4, 7 e 9. A concentração de cada composto na mistura foi equivalente a 10 µL/L de benzeno, 10 µL/L de tolueno,10 µL/L de etilbenzeno e 10 µL/L da mistura dos isômeros de xileno, somados a 10 mg/L de fenol. As soluções foram preparadas em ambiente refrigerado e foram mantidas sob agitação magnética por 15 minutos para a completa homogeneização dos constituintes. Um volume de 50mL desta solução foi posta em contato com 1g de argila organofílica. O pH da suspensão foi ajustado a partir de soluções 0,1 molar de HCl e 0,1 molar de NaOH. As demais condições experimentais de adsorção e a determinação da concentração final dos constituintes na fase líquida seguiram o mesmo procedimento descrito anteriormente.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A conjugação entre os planejamentos experimentais e as experiências preliminares levou à identificação das influências de variáveis operacionais sobre a adsorção de BTEX e fenol com a argila formulada. A construção das curvas de padronização que determinaram as concentrações dos componentes, as influências do tratamento da argila e do efeito do pH estão apresentados na sequência.

2.3.1 Determinação das concentrações de fenol e compostos BTEX

As curvas de padronização utilizadas para determinar as concentrações de fenol, benzeno, etilbenzeno, tolueno e xilenos sob ajuste linear conduziram às correlações expressas na Tabela 3.3. A representação gráfica destas curvas está no Anexo A.3

As correlações obtidas apresentam valores acima de 0,99 conferindo razoável confiabilidade aos ajustes aplicados na faixa de concentração de 0 a 15 mg/L.

Tabela 2.3 - Curvas de calibração para o fenol e os compostos BTEX. Concentrações iniciais: $0<C_0<15$ mg/L

Componente	Correlação C = f(S)*	R^2
Fenol	S = 90246C –16833	0,9997
Benzeno	S = 39877C – 6273,8	0,9962
Tolueno	S= 45756C + 328677	0,9948
Etilbenzeno	S= 62349C + 41118	0,9977
Xilenos	S= 40185C + 56210	1,0000

*C(mg/L), S(área do pico).

2.3.2 Avaliação do tratamento da argila com o sal quaternário de amônio (SQA).

As concentrações de fenol representando seus teores residuais no meio líquido e suas respectivas remoções após contato com a argila adsorvente estão representadas em função da massa de argila aplicada (Figuras 2.2 e 2.3). Os efeitos da metodologia de formulação da argila com o SQA estão destacados para percentagens de 50% a 300% da capacidade de troca catiônica (CTC) do argilomineral. Observa-se, a partir da Figura 2.2, que a concentração de SQA influencia no efeito adsortivo da argila, mostrando que o tratamento com 50% da CTC revelou-se pouco eficaz, pois removeu apenas cerca de 36% do fenol, enquanto que a argila tratada com o sal, nas concentrações 100% e 150% da CTC, removeram entre 94% e 97% do adsorvato presente na fase líquida.

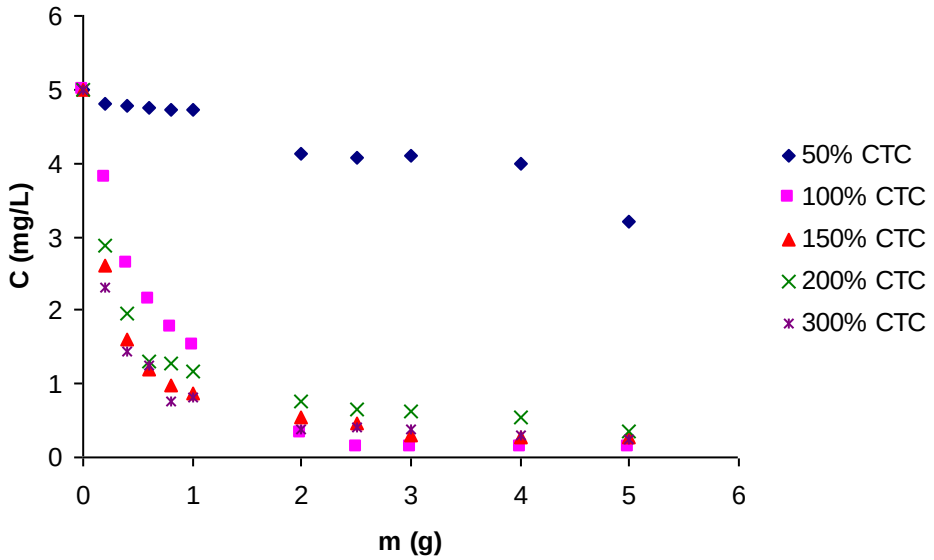


Figura 2.2 – Efeito do tratamento com SQA sobre a adsorção de fenol. C_0 = 5,0 mg/L; tempo contato 120 minutos, T = 23 ± 1°C.

Estudos elaborados por Khenifi *et al*. (2009) avaliaram o efeito do tratamento de uma argila com sal quaternário de amônio na concentração que variou de 17% a 117% da CTC. Os resultados mostraram o aumento gradativo da sortividade dos compostos orgânicos selecionados com o aumento da concentração do surfactante. Entretanto, o tratamento com um excesso do SQA não promoveu aumento na adsorção. Observações opostas foram relatadas por Koh e Dixon (2001), quando estudaram a adsorção de fenol, benzeno e tolueno em contato com argilas tratadas com três diferentes sais quaternários de amônio nas concentrações 50%, 100% e 200% da CTC do argilo-mineral. Os autores relataram que a argila tratada com 200% da CTC apresentou o melhor potencial de adsorção de benzeno e tolueno. Observações pertinentes foram publicadas por Slades e Gates (2004), sobre o efeito do tratamento de uma argila com um excesso de sal quaternário de amônio. Os pesquisadores observaram um aumento importante na adsorção de tolueno, quando da crescente aplicação do SQA.

As argilas tratadas com 200% e 300% da CTC também apresentaram elevada eficiência de remoção de fenol como se nota através da Figura 2.2. No entanto a utilização dessas argilas implicaria em elevação do custo no

tratamento, não justificado em termos do percentual de acréscimo de remoção do fenol. Amostras de argila sódica tratadas com 100% e 150% da CTC apresentaram eficiências de remoção muito semelhantes.

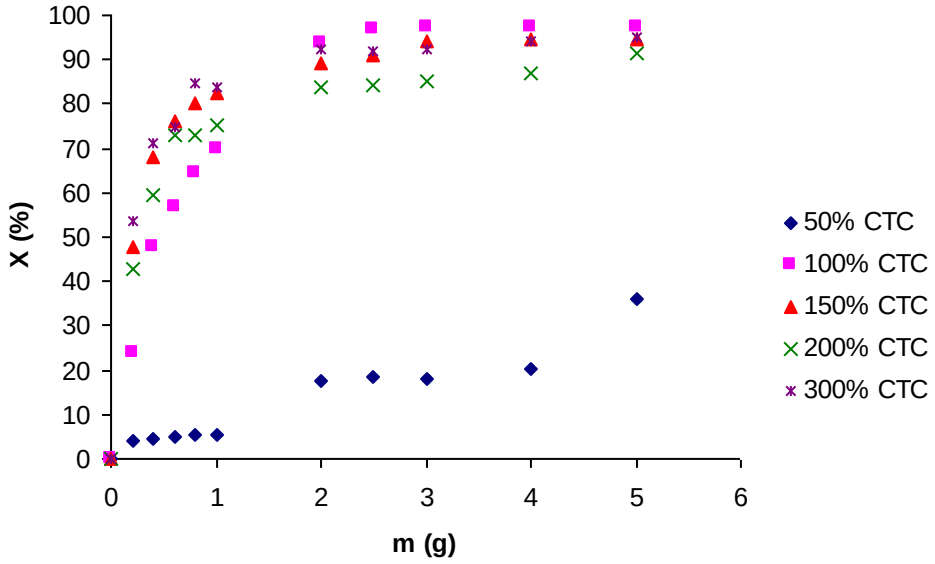


Figura 2.3 - Efeito do tratamento com SQA na eficiência de remoção de fenol. C_0= 5,0 mg/L; tempo de contato 120 minutos, T = 23 ± 1°C.

O resultado apresentado por este estudo concorda com as observações relatadas por Bergaya *et al*. (2006), sobre a necessidade de um certo excesso do sal quaternário de amônio com relação à capacidade de troca catiônica da argila original para a síntese da argila organofílica. Portanto, a argila selecionada para este estudo foi aquela tratada com o cloreto de cetiltrimetilamônio na concentração relativa a 150% da CTC.

2.3.3 Avaliações do tempo de contato para a adsorção.

A evolução da quantidade adsorvida de fenol, avaliada no tempo de até 24 horas está apresentada na Figura 2.4. Observa-se, entretanto, um tempo de operação, de apenas 30 minutos, para que o sistema atingisse o equilíbrio. A partir deste tempo não foram observadas quantidades adicionais significativas adsorvidas de fenol.

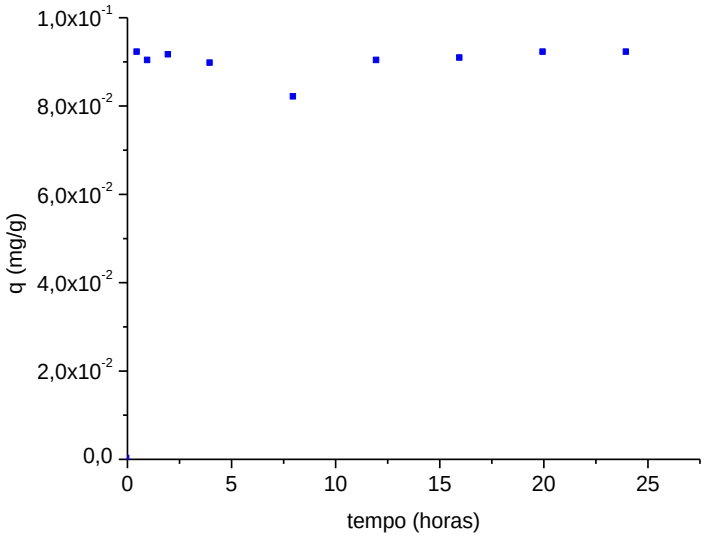


Figura 2.4 - Cinética de adsorção do sistema fenol-argila; m = 1,0 g; V = 25 mL; C_0 = 5,0 mg/L; 23±1°C, tempo máximo de contato 24 horas.

Estas observações levaram a se considerar ocorrências de rápidos equilíbrios de adsorção do fenol, o que foi confirmado em experiências posteriores.

2.3.4 Avaliação dos parâmetros de adsorção segundo o planejamento experimental.

Os resultados da aplicação do planejamento experimental forneceram as quantidades adsorvidas de fenol como a variável de resposta com relação às variações de massa do adsorvente, ao tempo de contato e à concentração do adsorvato (Tabela 2.4).

A quantidade adsorvida q (mg/g) apresentada mostra que na condição experimental 6, uma menor massa do adsorvente associada a uma maior concentração inicial de fenol, apresentou uma maior capacidade de adsorção do componente.

Tabela 2.4 - Planejamento Fatorial Experimental 2^3 Argila – Fenol.

Experimentos	Massa (g) +1= 20,00 -1= 0,20 0= 10,10	C_0 (mg/L) +1= 20,00 -1= 2,00 0= 11,00	Tempo de contato (min) +1= 120 -1= 20 0= 70	q (mg/g) $x10^{-2}$	C_f (mg/L)
1	+1	+1	+1	4,72	1,10
2	+1	+1	-1	4,74	1,03
3	+1	-1	+1	0,46	0,14
4	+1	-1	-1	0,47	0,10
5	-1	+1	+1	4,50	15,82
6	-1	+1	-1	120,75	15,17
7	-1	-1	+1	17,00	1,32
8	-1	-1	-1	18,25	1,27
9	0	0	0	5,01	0,89

As Figuras 2.5, 2.6 e 2.7 apresentam as superfícies de resposta resultantes do planejamento fatorial. Através dessas figuras pode-se observar a influência das variáveis independentes massas, tempo e concentração sobre a resposta q, ou seja, sobre a quantidade de fenol adsorvida. Para cada avaliação gráfica a terceira variável foi fixada no ponto médio (0). Observa-se que menores massas de adsorvente associadas a maiores concentrações de adsorvato resultam em um aumento da quantidade adsorvida (Figura 2.5).

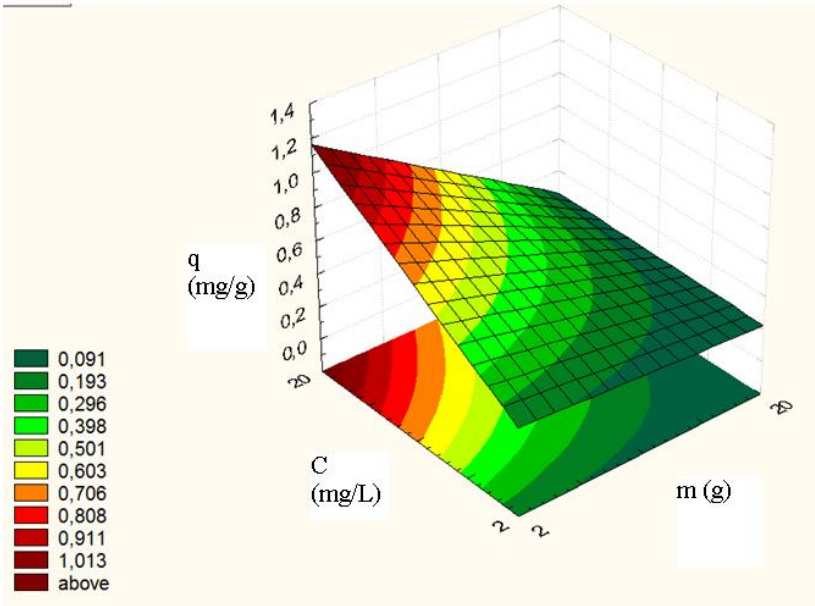


Figura 2.5 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis m (g) e C (mg/L) sobre a quantidade de fenol adsorvida q(x10^{-2} mg/g). T = 23 ± 1°C, pH = 7,5 ±0,2.

Avaliando-se o tempo de contato e a concentração (Figura 17) sobre a variável de resposta, percebe-se que a remoção de fenol mostrou-se mais significativa no menor tempo.

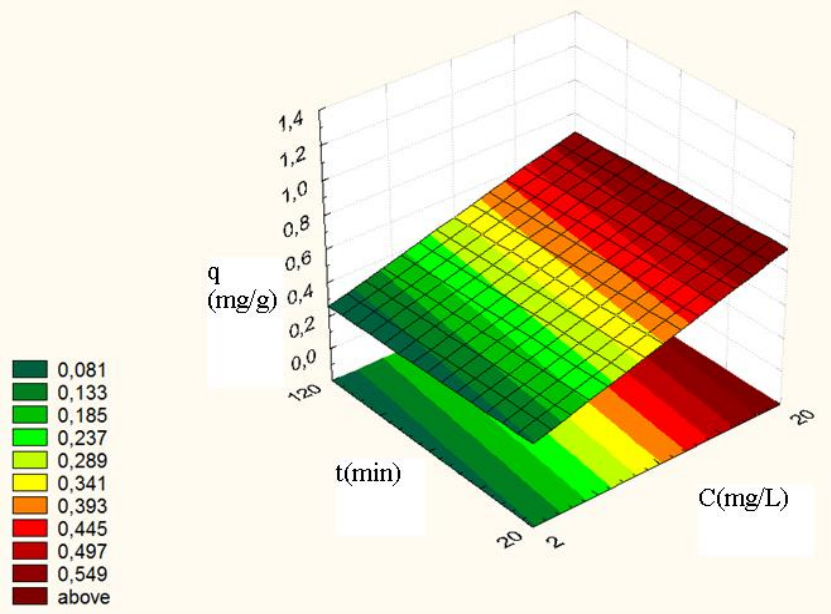


Figura 2.6 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis tempo (min) e C (mg/L) sobre a quantidade de fenol adsorvida q(x10^{-2} mg/g). T=23±1°C, pH=7,5 ± 0,2.

Por outro lado, a Figura 2.7 revela que o menor tempo de contato entre a argila e o fenol, ou seja, vinte minutos, mostra-se suficiente para se obter a adsorção máxima (1,21 mg/g).

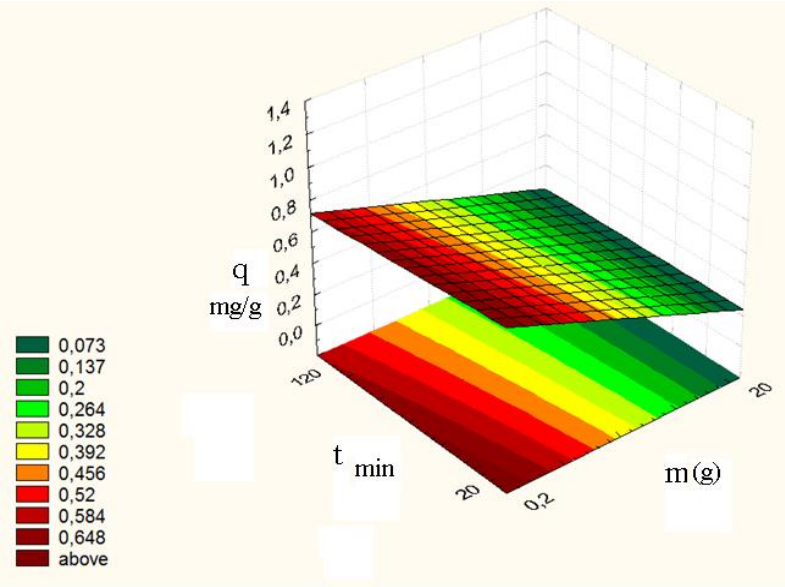


Figura 2.7 - Superfície de resposta relativa à influência das variáveis tempo(min) e m (g) sobre a quantidade de fenol adsorvida q(x10^{-2} mg/g). T = 23 ± 1°C, pH = 7,5 ± 0,2.

Estes resultados concordam com os estudos anteriores apresentados no subitem 2.3.3, de que ocorre um rápido equilíbrio de adsorção entre as fases.

A análise do diagrama de Pareto (Figura 2.8), ferramenta estatística que estabelece as variáveis significativas em 95% no processo em análise, evidencia a relevante influência da massa do adsorvente e da concentração do adsorvato, bem como da respectiva combinação. Avaliando o tempo e suas combinações com a massa e com a concentração, conclui-se que o tempo, na faixa estudada, não ultrapassou a proporção dos 5% do gráfico de pareto.

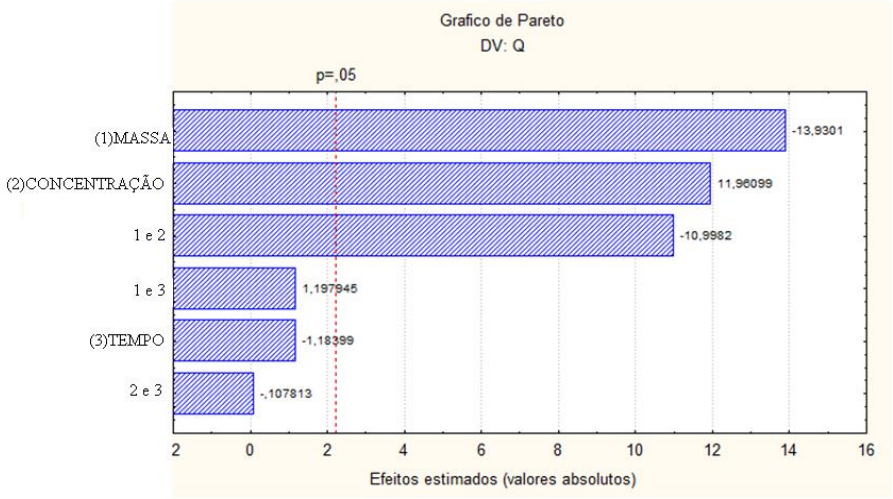


Figura 2.8 - Diagrama de pareto da adsorção de fenol em argila esmectítica organofílica.

2.3.5 Avaliação do efeito da massa do adsorvente

O potencial de adsorção da argila preparada foi avaliado através da quantificação da eficiência de remoção (%), calculada pela seguinte relação entre as concentrações iniciais (C_{i0}) e finais (C_i) do componente adsorvido.

Equação 3

$$X = \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}} 100(\%)$$

Inicialmente avaliou-se o efeito da massa do adsorvente a partir de uma solução do monocomponente fenol. A Figura 20 mostra que se utilizando de um único composto a argila organofílica apresentou capacidades de adsorção na faixa de 0,05 a 0,23 mg/g. A eficiência de remoção de fenol, no sistema estudado, ficou em torno de 85 %.

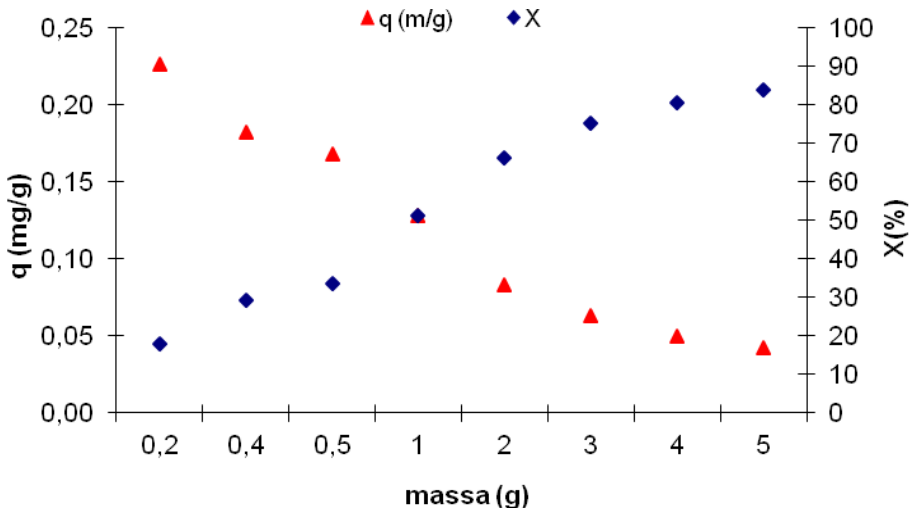


Figura 2.9 - Efeito da massa sobre a adsorção de fenol em argila organofílica. C_0 = 5 mg/L; V = 50 mL; tempo de contato 120 min ; T = 23 ± 1°C.

Nas figuras 2.10 e 2.11 estão representadas as eficiências de remoção e a quantidade adsorvida do fenol e dos compostos BTEX em função da massa do adsorvente.

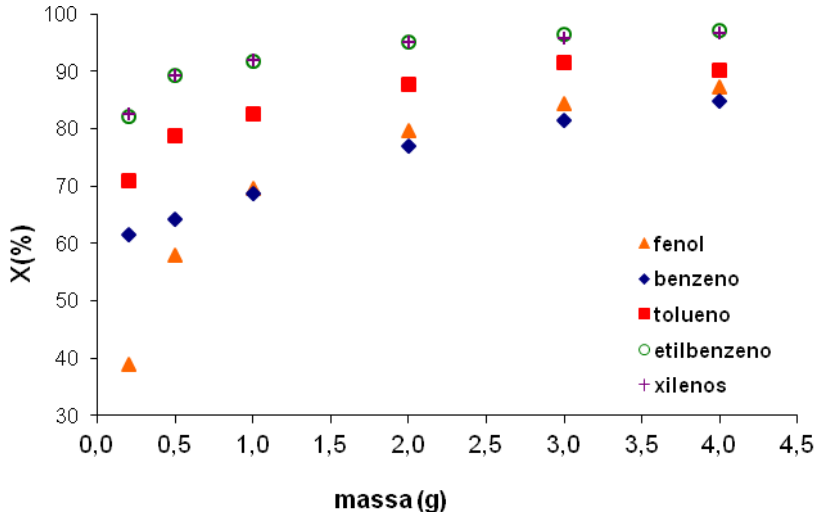


Figura 2.10 - Efeito da massa de argila na eficiência de remoção de BTEX e fenol. C_{i0} (60-100mg/L); V = 25 mL; tempo de contato 120 min; T = 23 ± 1°C.

As remoções dos compostos BTEX e fenol aumentam com o aumento da massa do adsorvente. Isto normalmente é atribuído a uma maior

disponibilidade da área superficial, com a decorrente presença de mais sítios ativos de adsorção.

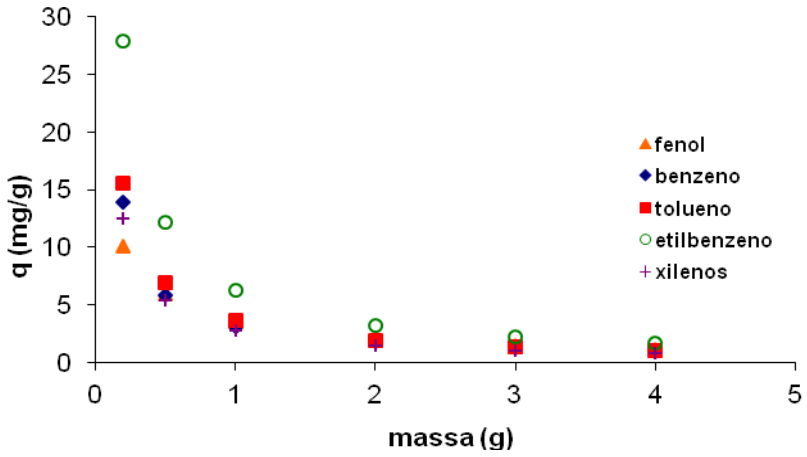


Figura 2.11 – Efeito da massa da argila organofílica sobre a adsorção de fenol e BTEX. Condições: C_{i0} (60-100 mg/L); V = 25 mL; tempo de contato 120 min; T = 23 ± 1°C.

Avaliações relativas ao conjunto dos componentes indicaram que houve aumentos das eficiências de remoção de todos eles presentes na fase fluida com a elevação da massa do adsorvente. Foram atingidos mais de 90% de remoção para o etilbenzeno, tolueno e xilenos. A eficiência de remoção de fenol e benzeno foi em torno de 87% e 84%, respectivamente. A Figura 2.11 mostra, com clareza, que a remoção dos compostos é mais intensa quando a massa de adsorvente empregada é de até 2,0g. Portanto, nestas circunstâncias, as capacidades de adsorção bem como níveis de eficiência de remoção são os mais significativos. O emprego de massas superiores a 2g não promoveram eficiências adicionais relevantes. Estas observações formaram a base para a escolha da massa de 1g de argila para os experimentos posteriores.

2.3.6 Avaliação preliminar do equilíbrio de adsorção fenol-argila organofílica.

A isoterma de equilíbrio de adsorção do fenol pela argila organofílica foi elaborada variando-se a concentração inicial do aromático entre 2mg/L e 40mg/L, mantendo-se os demais parâmetros constantes. A Figura 2.12 mostra o aumento da capacidade de adsorção do fenol e a correspondente eficiência de remoção com o aumento da concentração de equilíbrio (C) na fase líquida.

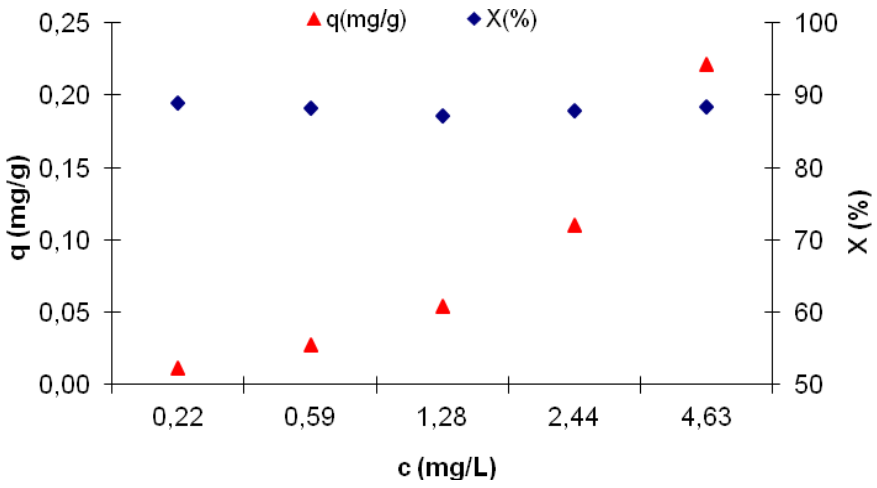


Figura 2.12 - Curva de eficiência de equilíbrio de adsorção fenol-argila organofílica. Condições: m = 4 g, V = 25 mL, $2<C_o(mg/L)<40$; t = 120 min, T = 23 ± 1°C.

Os resultados mostram a afinidade adsortiva da argila tratada com relação ao fenol. A eficiência de remoção de fenol em toda a faixa de concentração inicial empregada variou entre 87,2% a 89%.

2.3.7 Avaliação do efeito do pH na adsorção de compostos BTEX e fenol.

A influência do pH sobre a adsorção dos compostos BTEX e fenol foi avaliada considerando-se meios líquidos com pH iguais a 4, 6 e 9. Soluções de 0,1 molar de HCl e 0,1 molar de NaOH foram utilizadas no ajuste do pH das amostras. As Figuras 2.13 e 2.14 mostram o efeito do pH e as eficiências de

remoção sobre a adsorção dos compostos BTEX e do fenol. Pode-se observar que em meio ácido (pH 4) a eficiência de adsorção foi superior àquela observada próximo da neutralidade (pH 6). Em meio alcalino (pH 9) a eficiência voltou a aumentar, agora de forma significante, firmando- se como a condição que melhor favoreceu a adsorção.

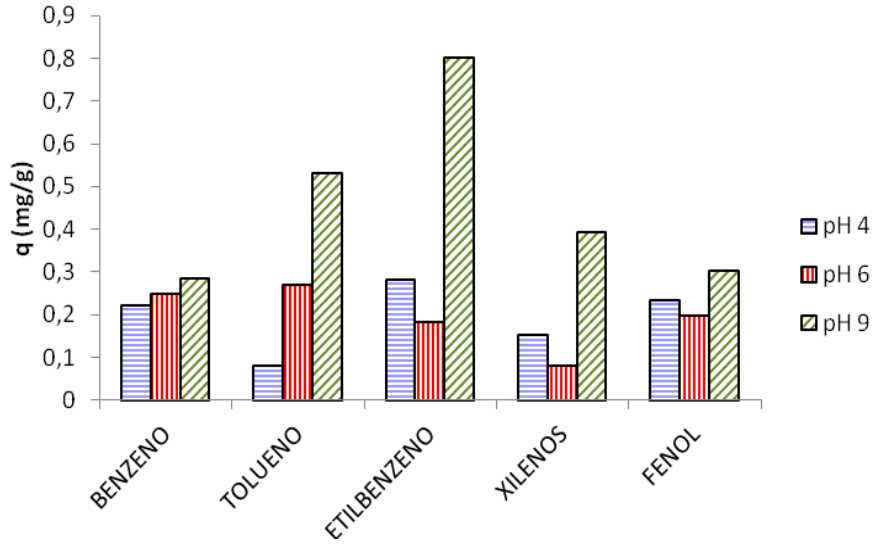


Figura 2.13 - Efeito do pH sobre a quantidade adsorvida dos compostos BTEX e do fenol. V = 50 mL, tempo de contato120 minutos, m = 1 g, T = 23 ± 1°C.

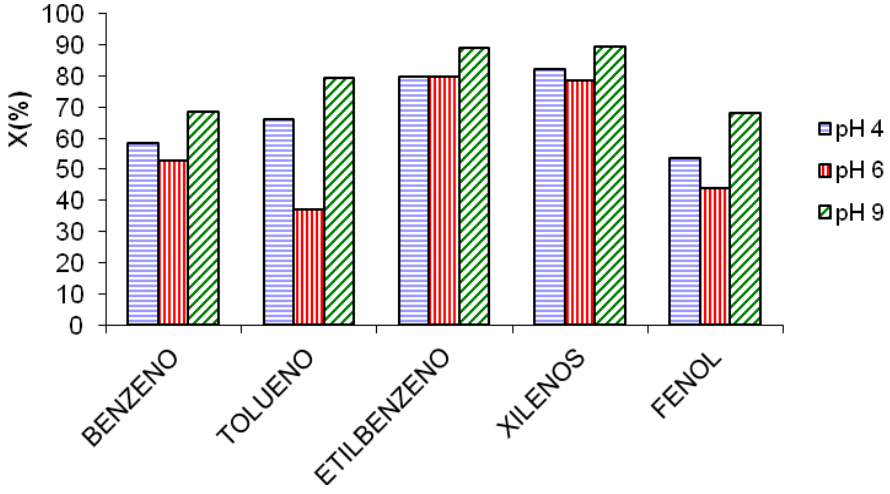


Figura 2.14 - Efeito do pH sobre a eficiência de adsorção dos compostos BTEX e do fenol. V = 50 mL, tempo contato 120 minutos, m = 1 g, T = 23 ± 1°C.

Os comportamentos expostos são semelhantes aos apresentados por Mangrulkar *et al*. (2008). O meio alcalino (7 < pH ≤ 9) favoreceu a adsorção dos compostos fenólicos estudados, enquanto que em meio ácido as capacidades de adsorção de ambos os compostos diminuíram. Os autores atribuíram este comportamento ao fato de que em meio ácido há a presença forte de íons H^+ que interagem com os grupos silanois da superfície da argila via pontes de hidrogênio. Juang *et al*. (2002), que estudaram a adsorção de fenol por argilas modificadas, consideraram o aumento da remoção de fenol com o aumento do pH em razão da ionização parcial do soluto.

Na presente pesquisa a adsorção dos compostos avaliados apresentaram variações significantes como resposta aos pH estudados. Considerando que no pH 9 (alcalino) houve um sensível aumento na adsorção de BTEX e fenol e que os meios ácidos avaliados (pH 4 e pH 6) não favoreceram a adsorção destes compostos, foi adotado o pH 9 como meio mais adequado aos experimentos.

2.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Considerando as avaliações preliminares no intuito de fornecer subsídios para a realização das avaliações dos processos adsortivos de componentes BTEX e fenol, foram destacadas as seguintes conclusões:

- A argila selecionada para os estudos de adsorção dos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos e fenol foi uma argila esmectítica tratada com 150% da capacidade de troca catiônica, em razão de esta apresentar a maior eficiência de remoção dos compostos de BTEX e fenol;
- O efeito da massa de adsorvente demonstrou significativa adsorção dos compostos estudados entre 0,5 e 2 gramas do material. A massa de 1,0g de adsorvente escolhida foi então aplicada aos demais experimentos;

- Uma faixa não superior a 30mg/L foi adotada para as concentrações de cada componente aromático estudado, teores aplicáveis aos seus tratamentos secundários.
- Operações em meio alcalino (pH 9) apresentaram maiores eficiências e quantidades removidas para todos os compostos testados; portanto o pH do sistema foi ajustado a pH 9 ± 0,2, sendo aplicado a todos os ensaios subsequentes.

2.5 REFERÊNCIAS

BERGAYA, F., THENG, B.K.G., LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**, 1ª ed. Elsevier, 2006.

BREITKREITZ, M.C.; JARDIM, I.C.S.F.; BRUNS, R. E.; **Combined column mobile phase mixture statistical design optimization of high-performance liquid chromatographic analysis of multicomponent systems**. Journal of Chromatography. v. 1216. p. 1439-1449, 2009.

JUANG; R. S. RUEY-SHIN; LIN, S. H.; SU-HSIA; HSIAO; TSAO, K. H.; KUNG-HSUEN. **Mechanism of Phenols from Aqueous solutions onto Surfactant-Modified Montmolilonite**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 254 p. 234-241, 2002.

KESSAÏSSIA, Z.; AIT HAMOUNDI, S.; HOUARI, M.; HAMDI, B. **Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials**. Desalination. v. 166, p. 449-455, 2004.

KHENIFI, A.; ZOHRA, B.; KAHINA, B.; HOUARI, H.; ZOUBIR, D. **Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/ bentonite using one-step and two-step methods:** A comparative study. Chemical Engineering Journal v.146, p.345-354, 2009.

KOH, S.; DIXON, J. B. **Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene**. Applied Clay Science. v. 18, p.111–122, 2001.

LAKE, C. B. ROWE, R. K. **A comparative assessment of volatile organic compound of (VOCs) sorption to various types of potential GCL Bentonites. Geotextiles and Geomembranes**, v. 23, p. 323-347, 2005.

LEE, S. Y.; KIM S. J.; JEONG, C. H. **Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays.** v. 55. p. 781-785. Chemosphere, 2003.

MANGRULKAR, P. A.; KAMBLE, S. P.; MESHRAM, J.; RAYALU, S. S. **Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41**. Journal of Hazardous Materials. v.160, p.414-421, 2008.

QU, F.; ZHU, L. YANG, K. **Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clays heterostructures (PCH)**. Journal of Hazardous Materials. v.170, p.7-12, 2009.

SLADE, P. G.; GATES, W. P. **The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges**. Applied Clay Science. v. 25, p. 93-101, 2004.

CAPÍTULO 3

3.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ADSORVENTE.

Para entender as interações adsortivas entre adsorvente e adsorvato é fundamental conhecer as características físico-químicas do sólido importantes para o contato entre as fases. Utilizou-se na preparação das argilas organofílicas, a esmectítica policatiônica conhecida por *chocolate*, fornecida na sua forma *in natura* pelo Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP). A preparação da argila organofílica tem como principal objetivo torná-la adsorvente de compostos orgânicos, uma vez que, no seu estado natural a argila possui caráter organofóbico. Para a síntese da argila organofílica, adotou-se o procedimento experimental proposto por Baraúna (1991), em que preliminarmente as argilas policatiônicas são transformadas em argilas sódicas por adição de uma solução de sal de sódio e em seguida estas são convertidas a organofílicas através do tratamento com sal quaternário de amônio.

O desenvolvimento experimental da preparação e caracterização do adsorvente foi realizado no Laboratório de Materiais do ITEP.

3.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE.

A preparação da argila esmectítica *chocolate* adsorvente de compostos orgânicos seguiu as seguintes etapas: tratamento preliminar, tratamento com sódio e finalmente o tratamento com o sal quaternário de amônio, segundo metodologia recomendada por Baraúna (1991).

3.2.1Tratamento Preliminar

A preparação da amostra de argila para ensaios tecnológicos compreendeu as seguintes operações: quarteamento e britagem para

homogeneização do adsorvente, secagem a 70^{o}C e moagem para peneiramento. O tratamento preliminar compreende, portanto, ao tratamento físico da argila esmectítica.

3.2.2. Preparação da Argila Sódica.

Para a síntese da argila sódica foi preparada uma solução aquosa de carbonato de sódio contendo 5.000meq de sódio, colocando-se 265g do sal e completando-se o volume para um litro, com água deionizada. Em uma dispersão formada por 50g da argila e 500ml de água foi adicionada 10mL da solução de sal de sódio (100meq de sódio para 100g de argila). A mistura foi agitada a uma velocidade de 800rpm por 3 horas a uma temperatura de 45°C, em um reator de vidro de capacidade de 2000 ml. Após esse tempo a mistura foi filtrada a vácuo, lavada com água deionizada suficiente para a remoção do excesso de sódio. Em seguida procedeu-se à secagem da argila sódica a 100^{o}C, durante 24h, em estufa com circulação de ar; depois promoveu-se o destorroamento da argila sódica seca com auxílio de almofariz, peneirando-a até a passagem total em peneira ABNT nº 200 (# 0,075mm).

3.2.3. Preparação da Argila Organofílica.

Conforme os resultados preliminares apresentados no Capítulo 2, a argila sódica tratada com o sal quaternário na concentração de 150% da CTC da argila foi eleita a mais adequada ao sistema selecionado. Portanto, o tratamento com o sal quaternário foi obtido a partir da argila tratada com carbonato de sódio. Uma massa de 32g foi adicionada a um volume de 768 ml de água deionizada formando uma dispersão com 4% em massa de argila. A esta dispersão foi adicionado sal quaternário de amônio Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA).

A mistura foi agitada a 800rpm, à temperatura de 25ºC, durante 2 horas, no reator, ficando em seguida a mistura mantida em repouso por 24h. Em seguida foi realizada a filtração, utilizando-se 3L de água deionizada, para

eliminação do excesso de sal quaternário. Após a filtração a argila seguiu para secagem, em estufa com circulação forçada de ar, a 60^{o}C, durante 48 horas. Depois se procedeu ao destorroamento da argila seca em almofariz de porcelana e a passagem completa da mesma em peneira ABNT 200 (# 0,075mm).

3.3. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

Informações relativas a espaçamentos interlamelares produzidos em razão do tratamento com o SQA, áreas superficiais e composição química da argila adsorvente estão apresentadas a seguir.

3.3.1 Caracterização por Difração de Raios-X

Uma das técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos mais utilizadas é a difração de raios-X (DRX). A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 4), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina presentes no material (ALBERS *et al.*, 2003). Análise de DRX determina as distâncias interplanares de estruturas cristalinas no sólido, permitindo, pela identificação do espaçamento basal existente entre as camadas do argilomineral esmectítico, a avaliação do seu potencial expansivo.

Na DRX, ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, sendo o perfil de difração obtido característico para cada fase cristalina.

Equação 4 $p\lambda = 2d \operatorname{sen} \gamma$

Em que p é um número inteiro que representa a ordem de difração, λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração.

A análise de DRX consiste em uma das ferramentas fundamentais em estudos relacionados com a utilização de argilas como adsorventes, especialmente quando se deseja utilizá-las para adsorver compostos de estruturas moleculares maiores, como é o caso dos compostos estudados neste trabalho.

3.3.2 Análise da área específica

As superfícies específicas das argilas foram avaliadas através do método BET (Braunauer-Emmett-Teller), o qual mede a adsorção isotérmica do nitrogênio baseada na equação BET. Experimentalmente o fluxo de mistura de N_2 + He passa sobre a partícula de argila (espécime seco pesando 1g) à temperatura próxima do ponto de ebulição do nitrogênio, quando uma camada monomolecular deste gás é adsorvida na superfície da partícula. O volume de N_2 adsorvido dá informação quanto à área superficial onde a adsorção ocorreu. O método utilizado proporciona igualmente a determinação do volume poroso.

3.3.3 Análise química

As argilas possuem ampla variação na sua composição química. Entretanto, de uma forma geral, a maior parte dos constituintes químicos que formam as argilas são representados em percentagens das formas de óxidos dos constituintes (silício e alumínio). Os óxidos de ferro, cálcio, magnésio, sódio e potássio são alguns constituintes que aparecem, normalmente, em teores menores nas organizações cristalográficas dos minerais argilosos. Análises por via úmida foram realizadas no Laboratório de Análises Minerais Solos e Água (LAMSA) da Universidade Federal de Pernambuco, para determinação dos constituintes químicos da argila nas suas formas natural e organicamente modificadas.

3.3.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC), massa específica (ρ) e porosidade da argila (ε).

Um dos métodos mais utilizados para a determinação da CTC de aluminossilicatos consiste na saturação do material com uma solução de acetato de sódio e posterior deslocamento deste íon pelo cátion amônio, por tratamento com uma solução de acetato de amônio. A análise de sódio, por fotometria de chama, fornece a dosagem dos cátions de sódio deslocados pelos cátions amônio. A massa específica da argila, determinada por picnometria, e a porosidade foram determinadas no LAMSA.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As características físico-químicas determinadas da argila utilizada estão dispostas a seguir.

Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-X estão apresentados nas Figuras 26 e 27. A modificação da estrutura cristalina, pela adição do sal quaternário de amônio na concentração de 150% da CTC da argila esmectítica estudada, aumentou a distância interplanar basal (d_{001}) de 14,73 Å para 22,08 Å. O tratamento, portanto, promoveu uma importante expansão no espaçamento basal da esmectítica *chocolate*.

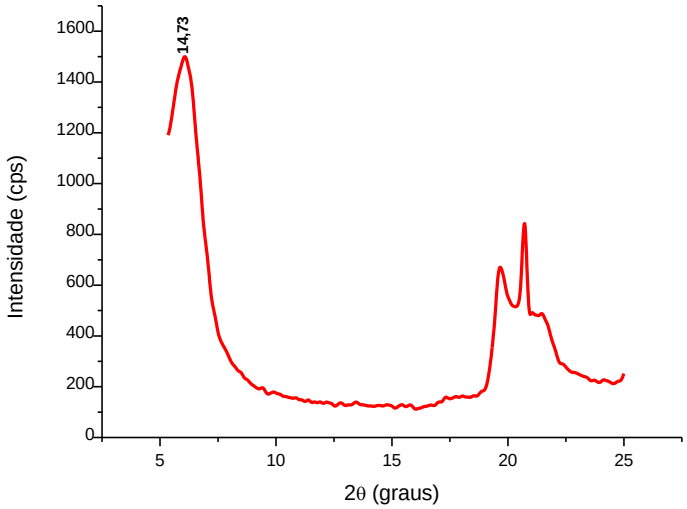


Figura 3.1 - Difratograma da argila esmectítica *chocolate* sem tratamento.

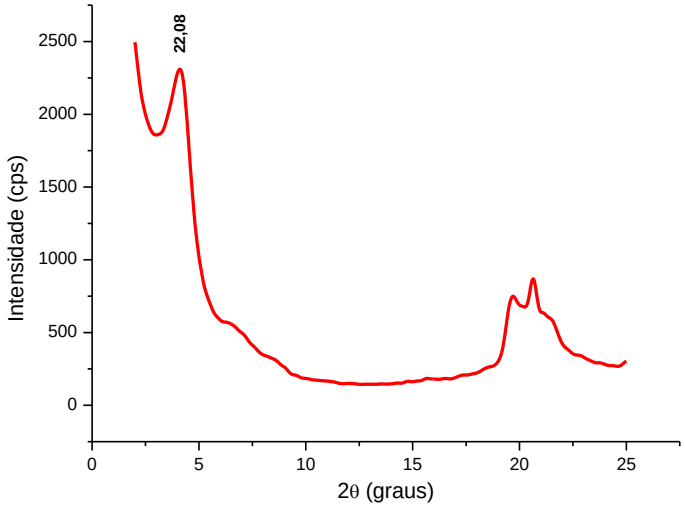


Figura 3.2 - Difratograma da argila esmectítica *chocolate* tratada com 150% de SQA.

A amostra apresenta reflexão do grupo esmectítica que corresponde as distâncias basais da argila natural situadas em torno de 14 e 15 Å, segundo SOUZA SANTOS (1989). As características físicas determinadas pelo método do BET estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características físicas da argila *chocolate.*

Argila	Área superficial BET (m^2/g)	Diâmetro do poro (Å)	Volume do poro (cm^3/g)
Natural	33	9, 237	1, 248 x 10^{-2}
Tratada	62	9, 237	2, 134 x10^{-2}

Amorim (2003) caracterizou amostras de argila *chocolate* da mesma origem que a empregada nesta pesquisa (região da Boa Vista - PB) e obteve 76,9 m^2/g de área superficial pelo método de BET.

A composição química dos adsorventes, natural e modificada, está apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Composição química da argila *chocolate* natural e modificada.

	Argila natural (%)	Argila tratada (150% CTC)
SiO_2	49,17	49,35
CaO	0,49	0,57
MgO	0,57	0,42
Fe_2O_3	7,66	6,43
Al_2O_3	31,69	32,12
P.F.(1000^0C)	12,28	13,92

A argila *chocolate* apresentou, além dos óxidos de silício e de alumínio, um teor de ferro relativamente elevado, que pode estar relacionado à sua coloração levemente marrom. A modificação da argila, entretanto, não afetou significativamente a sua composição química.

As propriedades massa específica, porosidade e capacidade de troca catiônica estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Propriedades da argila *chocolate*.

ε	ρ(g/cm^3)	CTC (meq/100g)
0,58	2, 580	78,3

O tratamento da argila sódica com o sal quaternário de amônio (HDTMA) aumentou o espaçamento basal da argila de 14,73 Å para 22,08 Å. A argila tratada não apresentou alterações na composição química original e a área superficial aumentou de 33 m^2/g para 62 m^2/g.

3.5 REFERÊNCIAS

ALBERS, P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios**. Cerâmica, v.48, p.305, 2002.

AMORIM, L. V. **Melhoria Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo.** Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. UFCG-PB, 2003.

BARAÚNA, O. S. **Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe**. Dissertação (Mestrado). UFPE: Centro de Tecnologia, 1991.

SOUZA SANTOS P. de. **Ciência e tecnologia de argilas**. v. 1. Edgard Blücher: São Paulo, 1989.

CAPÍTULO 4

4.1 ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE DE FENOL E BTEX.

Resultante do contato prolongado entre as fases sólida e fluida envolvendo um ou mais componentes em adsorção, o equilíbrio é estabelecido, garantindo condições intensificadas de desempenho do processo.

Referindo-se a condições otimizadas, os aspectos do equilíbrio de adsorção entre a fase fluida e a fase estacionária sólida são de fundamental importância, podendo ter seus parâmetros representativos quantificados segundo modelos matemáticos.

Os dados resultantes de experiências de equilíbrio podem ser analisados usando-se equações de isotermas de equilíbrio de adsorção. Os modelos de equilíbrio de adsorção (Langmuir, Freundlich, Toth etc.) retratam, através de seus parâmetros representativos, os fenômenos dos sistemas de adsorção.

Os principais tipos de isotermas de adsorção apresentados na Figura 28 (BRUNAUER, 1940) estão classificados como isotermas do tipo I, isoterma favorável, cuja curva é côncava; do tipo II isoterma desfavorável; do tipo III isoterma desfavorável, com curva convexa, e as isotermas do tipo II, IV e V que possuem mais de um ponto de inflexão. Analisar o tipo de isoterma pode ser particularmente importante para um processo de regeneração do adsorvente. Uma isoterma favorável para adsorção pode ser muito desfavorável para a eficiência de regeneração do sólido adsorvente.

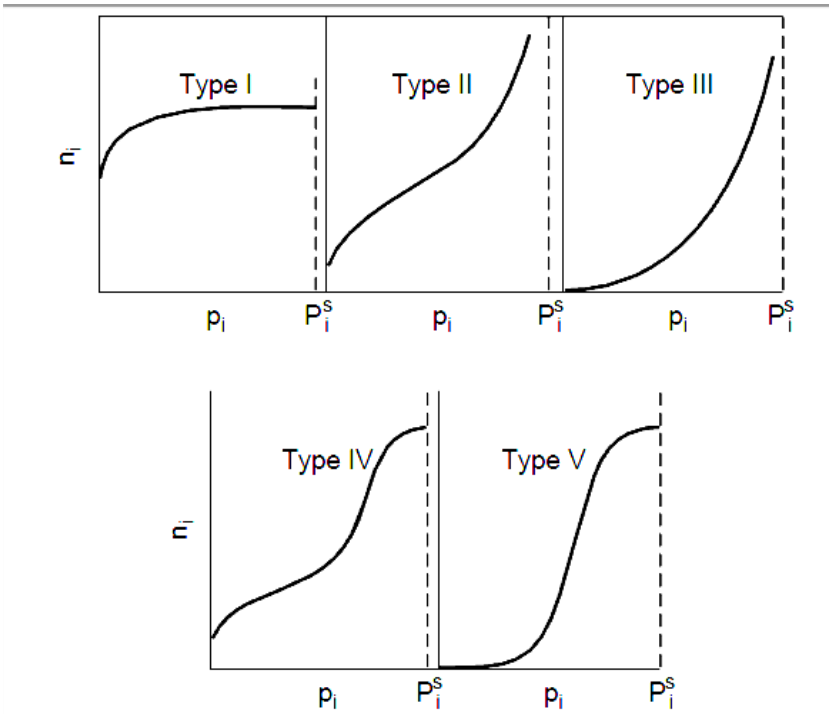


Figura 4.1 - Classificação de Isotermas de equilíbrio de adsorção.
Fonte: PERRY *et al*.(1999); BRUNAUER (1940).

Diversos trabalhos foram publicados envolvendo adsorção entre argilas modificadas e compostos orgânicos, cujas isotermas apresentam características peculiares. Essas isotermas podem ser encontradas nos trabalhos de Lawrence *et al*. (1998) e Boufatit *et al*. (2007), que estudaram a adsorção de fenóis por argilas organofílicas. Jarraya *et al*. (2010) e Lake e Rowe (2005) analisaram o equilíbrio de adsorção entre tolueno e benzeno por argilas; Koh e Dixon (2001) avaliaram o equilíbrio de adsorção dos compostos orgânicos tolueno, benzeno e fenol na superfície de argilas organofílicas.

A Figura 4.2 mostra a cinética de adsorção de fenol por uma argila organofílica (MANGRULKAR *et al*., 2008). Os autores afirmaram que houve rápida adsorção, nos 20 minutos iniciais e que o equilíbrio foi estabelecido aos 90 minutos.

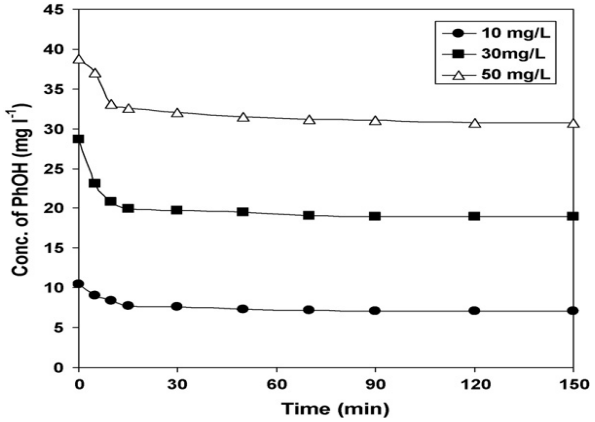


Figura 4.2 - Cinética de adsorção em um sistema monocomponente fenol-argila. Fonte: MANGRULKAR *et al*. (2008).

Procedimentos de adsorção de compostos fenólicos em sistemas monocomponente por argila foram desenvolvidos por Juang *et al*. (2002). Os autores concluíram que a remoção desses compostos ocorreu de forma muito rápida (Figura 4.3), em tempos inferiores a 10 minutos.

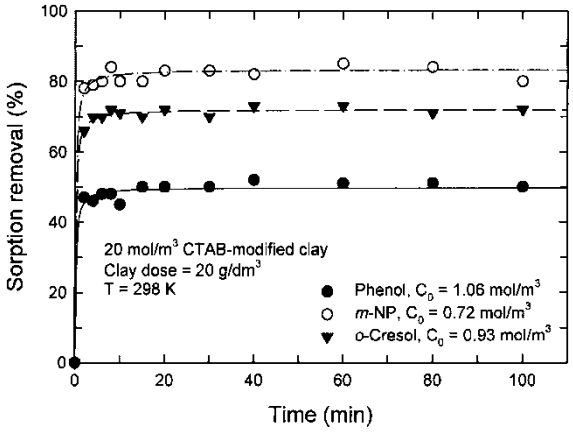


Figura 4.3 - Cinética de adsorção de fenóis por argila organofílica em sistema monocomponente. Fonte: JUANG *et al*.(2002).

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Avaliações de cinéticas de adsorção.

Os experimentos de cinéticas de adsorção foram inicialmente realizados a partir de uma solução de fenol em razão deste componente ser o mais estável e solúvel dentre os compostos estudados, portanto de manipulação mais fácil. O fenol apresentou melhor desempenho quanto ao controle de sua volatilização. Foi o primeiro a ser separado, ou seja, apresentou menor tempo de retenção nas análises cromatográficas. Volumes de 50ml de uma solução de fenol de concentração inicial de 10,0mg/L foram adicionados a recipientes contendo cada um 1,0g de argila organofílica. A suspensão devidamente acondicionada foi colocada sob agitação constante em ambiente mantido a uma temperatura de 23±1°C. Amostras da fase líquida foram retiradas em intervalos de tempo que variaram de 0,5 minutos a 240 minutos e analisados por CLAE imediatamente após a coleta.

As avaliações cinéticas das evoluções da adsorção dos demais compostos seguiram o seguinte procedimento: para cada 1g de argila foram adicionados volumes de 50ml de solução nas concentrações iniciais seguintes: 10,82mg/L de benzeno, 29,06mg/L de tolueno, 8,55mg/L e 8,52mg/L de m e p-xileno, e de 8,58mg/L de etilbenzeno. No domínio de tempo de 0 até 120 minutos foram retiradas amostras da fase líquida e analisadas imediatamente.

4.2.2 Avaliações de equilíbrios de adsorção.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção para o sistema composto por um único soluto na fase líquida tomaram como base as avaliações preliminares descritas no Capítulo 2, no que se referem às variáveis envolvidas. Foi empregada a metodologia experimental em batelada ou banho finito, cujas experiências foram conduzidas de modo a se garantir que todos os sistemas

estivessem sob iguais condições experimentais operando-se em iguais tempos de equilíbrio. As soluções dos compostos fenol, benzeno, tolueno, meta-xileno e para-xileno utilizadas foram preparadas separadamente a partir de padrões adquiridos com certificação de análise fornecidos pela Ultra Scientific, EUA, e seguiram rigorosamente a metodologia descrita no Capítulo 2. Foram empregadas as faixas de concentrações dispostas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Faixas de concentrações iniciais dos componentes (i) fenol e BTEX. Sistemas em equilíbrio monocomponentes.

i	benzeno	tolueno	etilbenzeno	p-xileno	m-xileno	fenol
C_0(mg/L)	2,01-17,40	6,67-29,03	1,67-17,51	1,63-17,46	1,77-17,39	2,0-20,0

As seguintes variáveis foram mantidas constantes: massa do adsorvente igual a 1g, volume da fase líquida 50 mL, pH 9 ± 0,2; tempo de contato entre as fases de 150 minutos e temperatura controlada em 23 ± 1°C. Foram analisados os teores dos componentes após o contato com a argila por CLAE, segundo metodologia descrita no item 2.2.1 do capítulo 2.

4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.3.1 Cinética de adsorção monocomponente.

As evoluções das quantidades adsorvidas de fenol observadas nas avaliações preliminares indicaram um tempo de equilíbrio muito rápido, a partir dos 30 minutos. Baseado nesta observação os experimentos de cinética de adsorção para os outros compostos foram conduzidos em intervalos de tempos de contato de 120 minutos.

A Figura 4.4 apresenta a evolução cinética do fenol em sistema monocomponente. Observa-se rápida cinética de adsorção do fenol pela argila *chocolate*, indicando um equilíbrio em torno de 30 minutos. Este tempo é próximo comparando aos observados por Mangrulkar *et al*. (2008) e Juang *et al*. (2002).

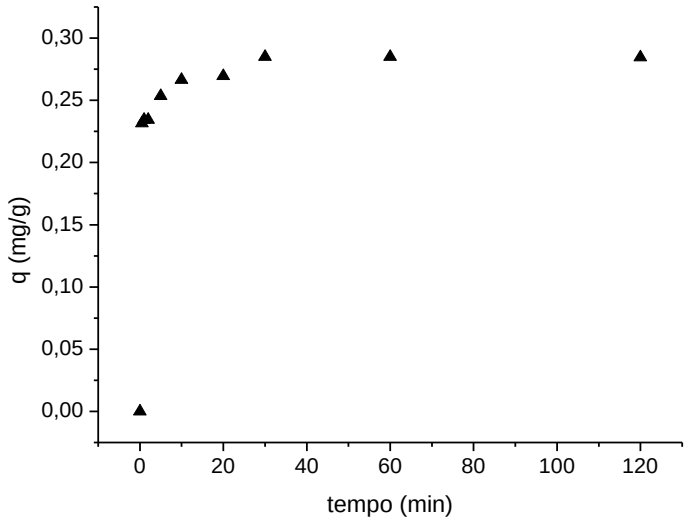


Figura 4.4 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente fenol-argila. Tempo de contato 120 min; V = 50 mL; C_0 = 10,0 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; T = 23 ± 1°C.

As curvas experimentais das evoluções da adsorção dos compostos orgânicos BTEX presentes individualmente estão representadas nas Figuras 4.5 a 4.9.

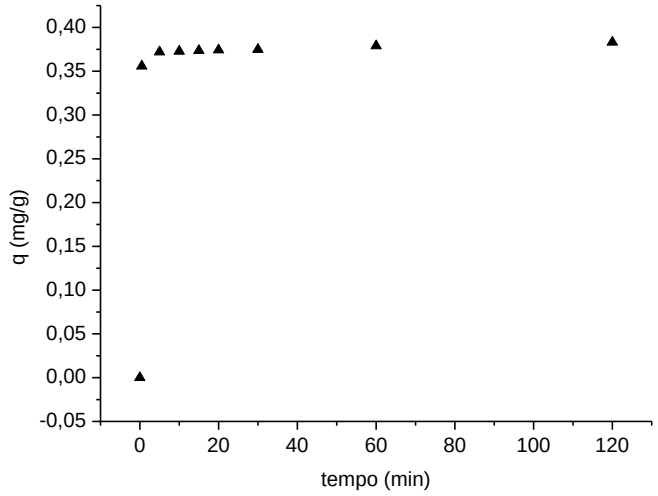


Figura 4.5 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente benzeno-argila.Tempo de contato 120 min; V = 50mL; C_0 = 10,82 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; T = 23 ± 1°C.

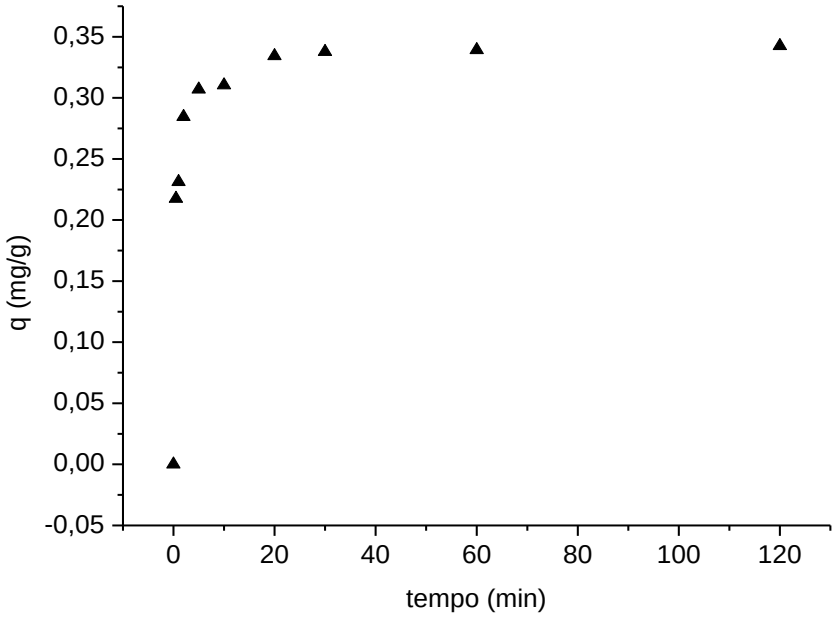


Figura 4.6 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente tolueno-argila. Tempo de contato =120 min; V= 50 mL; C_0 = 29,06 mg/L pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; T = 23 ± 1°C.

As Figuras 4.5 e 4.6 relativas respectivamente à cinética de adsorção do benzeno e do tolueno revelam a ocorrência de rápidas remoções dos compostos nos primeiros 20 minutos de contato.Com relação ao etilbenzeno a curva cinética obtida (Figura 4.7) mostrou que para uma concentração inicial de 8,58mg/L houve rápida remoção do componente até 10 minutos, atingindo-se o equilíbrio após 60 minutos.

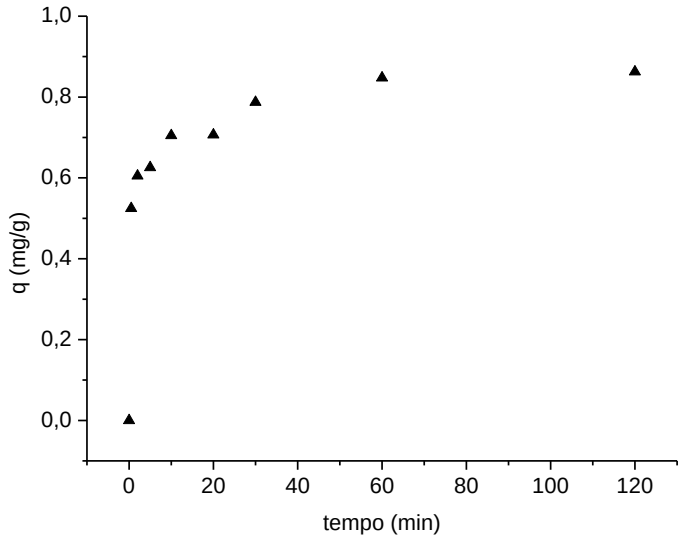


Figura 4.7 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente etilbenzeno-argila. Tempo de contato 120 min; V= 50 mL; C_0=8,58 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; T = 23 ± 1°C.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram, respectivamente, a evolução cinética para os componentes m-xileno e p-xileno.

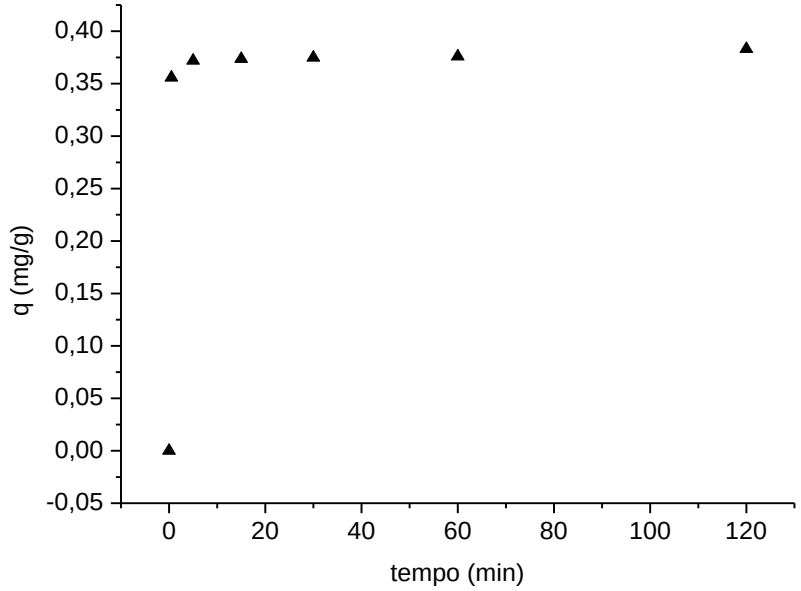


Figura 4.8 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente m-xileno-argila. Tempo de contato =120 min; V= 50 mL; C_0=8,55 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; T = 23 ± 1°C.

Em ambas as curvas observa-se que remoções ocorreram de forma mais intensa até 10 minutos de contato. O equilíbrio pôde ser observado a partir de 20 minutos para o p-xileno e de cerca de 10 minutos para o m-xileno.

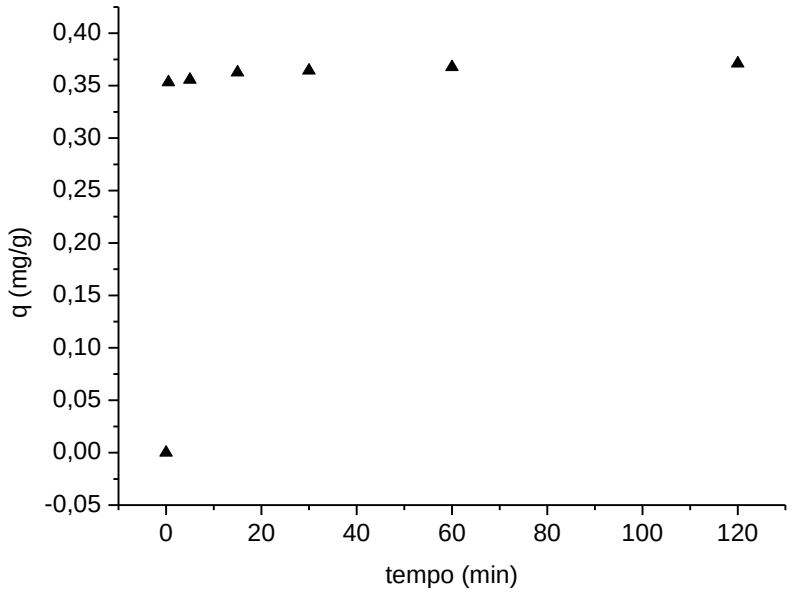


Figura 4.9 - Cinética de adsorção do sistema monocomponente p-xileno-argila. Tempo de contato 120 min; V= 50mL; C_0=8,52 mg/L; pH=9 ±0,2; m=1,0g; T=23±1°C.

Para melhor visualização as Figuras 4.10 e 4.11 apresentam as quantidades removidas e as eficiências de remoção de BTEX e fenol para os sistemas monocomponentes na faixa de concentração estudada.

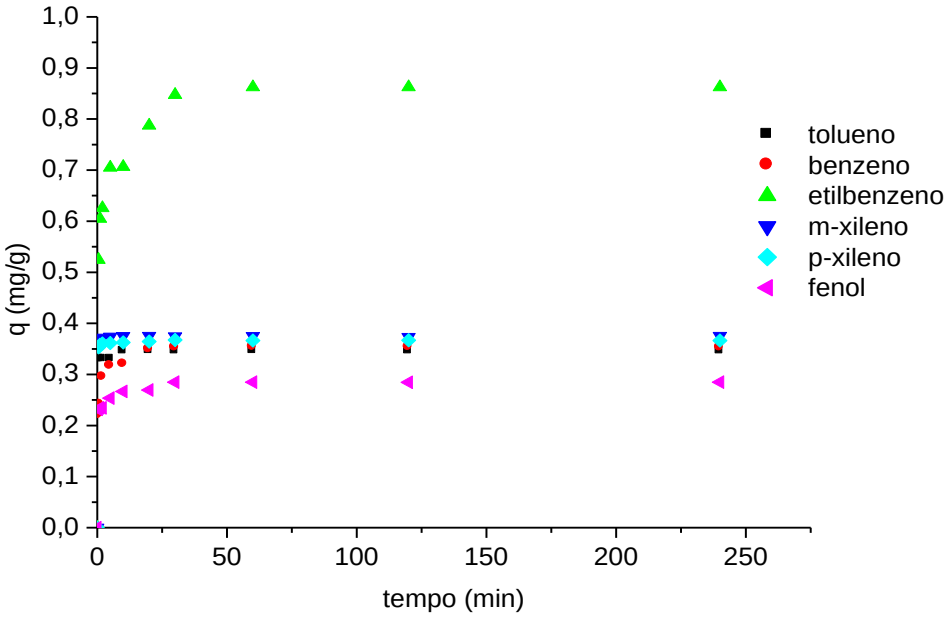


Figura 4.10 - Cinética de adsorção para BTEX e fenol em sistema monocomponente. Tempo de contato 240 min; V= 50mL; 8,52<C0<29,06 mg/L; pH=9 ±0,2; mads=1,0g; T=23±1°C.

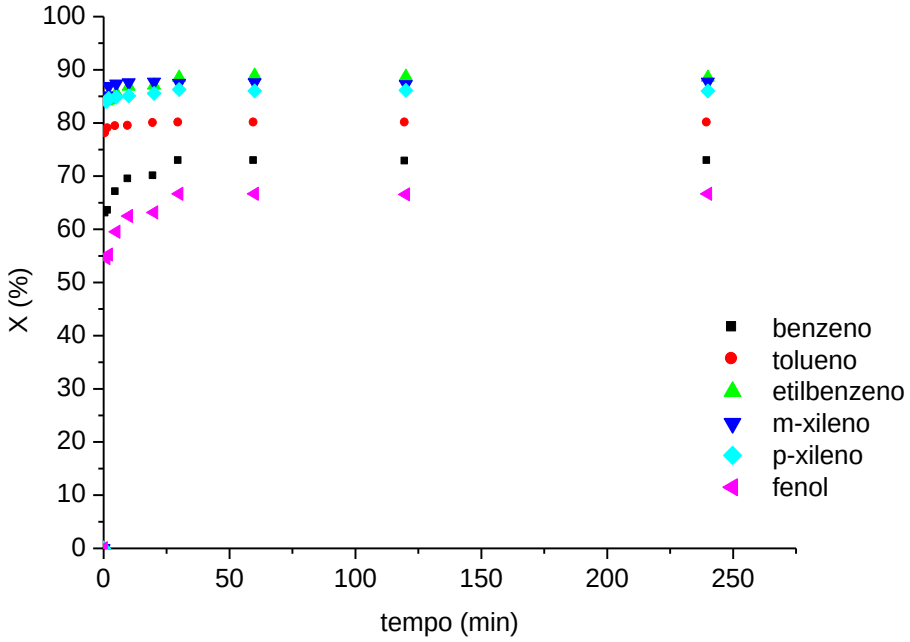


Figura 4.11 - Eficiência de remoção de btex e fenol nos sistemas monocomponentes. Tempo de contato 240 min; V = 50 mL; 8,52 mg/L < C_0 < 29,06 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m =1,0 g; T = 23 ± 1°C.

Comparativamente, observaram-se níveis de remoção mais elevados para os compostos etilbenzeno e xilenos (85%), e menos significantes para o fenol (65%), quando o contato adsortivo fluido-soluto foi realizado com os compostos individuais. Os sistemas apresentaram elevados níveis de remoção dos compostos selecionados, indicando afinidades da argila pelos compostos orgânicos BTEX e fenol.

4.3.2 Equilíbrio de adsorção monocomponente.

O período de tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido pode variar dependendo das características da argila adsorvente, bem como da natureza dos compostos orgânicos, conforme as possibilidades de interações entre eles, comentadas no Capítulo 1 deste manuscrito de tese.

Os resultados experimentais, segundo as quantidades adsorvidas dos compostos individuais no equilíbrio na fase sólida, expressas por q (mg/g) em função das respectivas concentrações resultantes finais na fase líquida C (mg/L), estão representados nas Figuras 4.12 a 4.15.

A isoterma de equilíbrio do benzeno (Figura 4.12) mostra uma tendência crescente, assemelhando-se à isoterma tipo II de acordo com a classificação de Brunauer (1940), na faixa de concentração estudada. Os cálculos de eficiência de remoção de benzeno apontaram para valores acima de 60% no sistema selecionado.

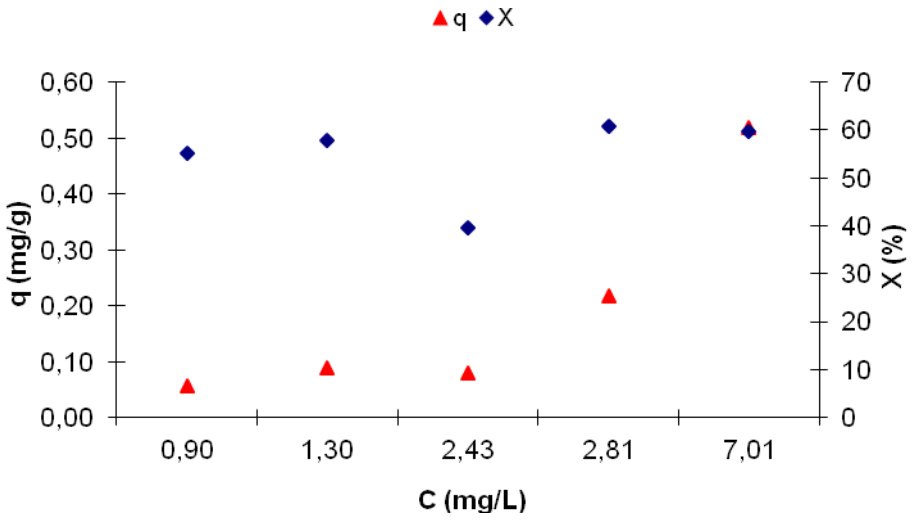


Figura 4.12 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente benzeno-argila. Condições: 2,01 mg/L < C_0 < 17,40 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min.

A Figura 4.13 exibe a isoterma para o tolueno equivalente àquela do tipo III, segundo a classificação de Brunauer (1940). A eficiência de remoção do tolueno calculada foi de pouco mais de 55% observada na concentração mais baixa do componente.

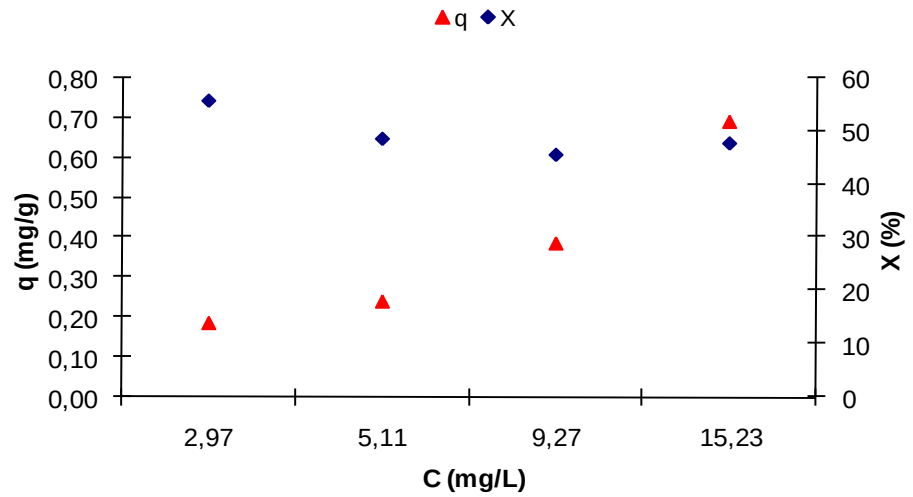


Figura 4.13 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente tolueno-argila. Condições: 6,67 mg/L < C_0 < 29,03 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min.

O etilbenzeno foi o componente que apresentou a mais elevada afinidade com a argila estudada, cuja eficiência foi superior a 92% de remoção do componente, na faixa de 1,67 a 17,51 mg/L . Observa-se através da Figura 4.14 a isoterma deste aromático, evidenciando uma curva característica de uma isoterma do tipo IV.

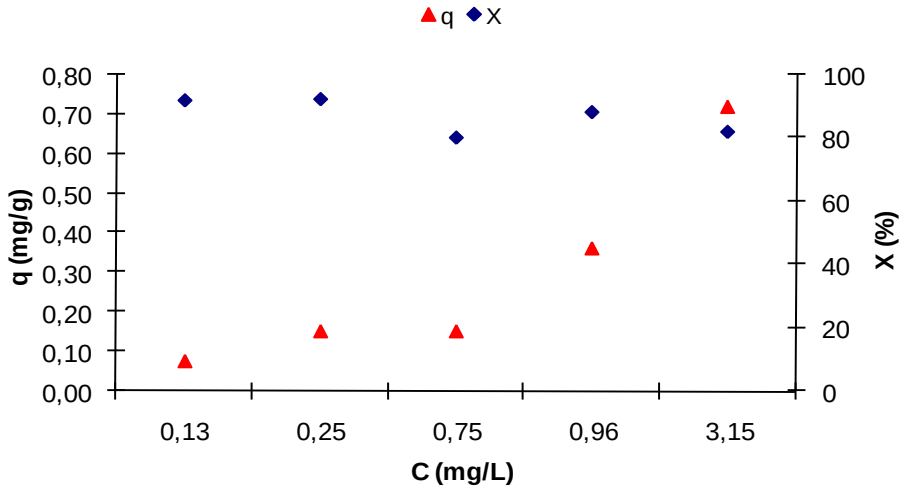


Figura 4.14 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente etilbenzeno/argila. Condições: 1,67 mg/L $< C_0 <$ 17,51 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min..

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno encontram-se representados nas Figuras 4.15 e 4.16, respectivamente. As isotermas apresentaram comportamentos similares entre si, tanto nos aspectos relacionados às quantidades removidas, quanto às eficiências de remoção. Estas semelhanças possivelmente estão relacionadas aos aspectos físico-químicos e estruturais desses isômeros.

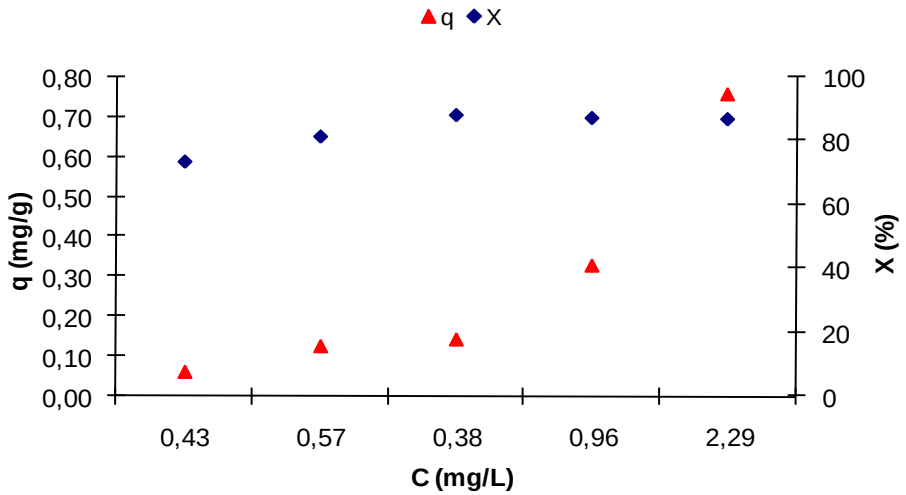


Figura 4.15 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente m-xileno/argila. Condições: 1,63 <C_0 < 17,46 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min.

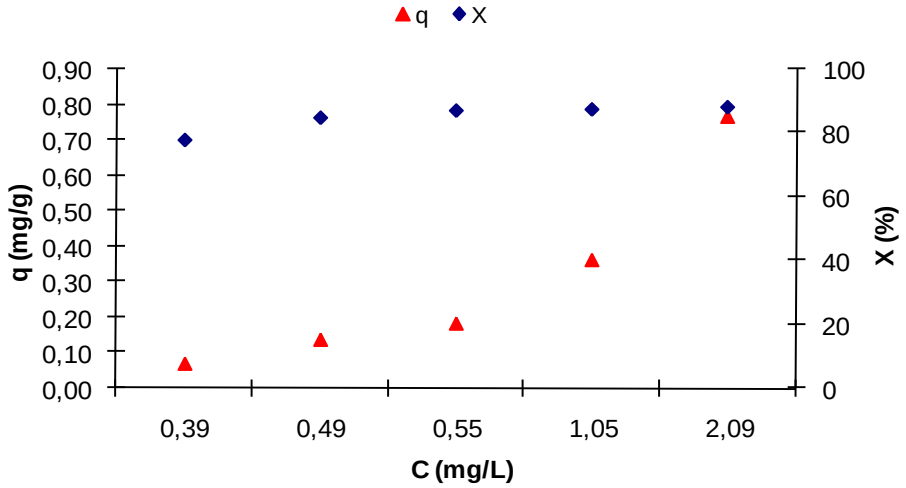


Figura 4.16 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente p-xileno/argila. Condições: 1,77 mg/L < C_0 < 17,39 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min..

As capacidades máximas de adsorção e as eficiências de remoção foram praticamente iguais nas faixas de concentração selecionadas.

Na Figura 4.14 se representam as concentrações de equilíbrio entre o fenol e a argila. A curva encontra-se praticamente na forma linear. A maior eficiência de remoção de fenol pela argila foi de 64,3%.

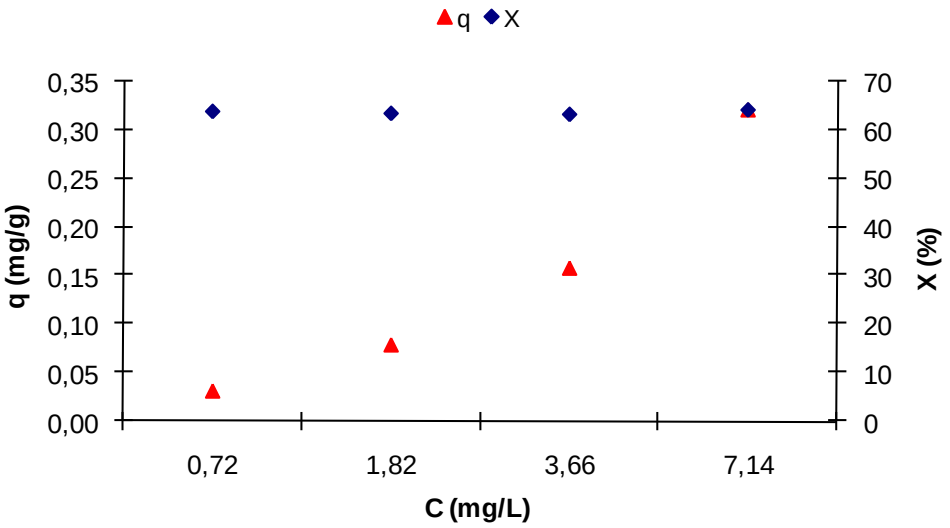


Figura 4.17 - Isoterma experimental e eficiência da adsorção no sistema monocomponente fenol - argila. Condições: 2,0 mg/L < C_0 < 20,0 mg/L; pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T=23±1°C, tempo 150 min..

As isotermas de equilíbrio da adsorção de fenol com argilas organofílicas publicadas por Froehner *et al*. (2008), apresentaram-se com um comportamento semelhante aos obtidos neste trabalho.

Os dados de equilíbrio apresentados se referem exclusivamente aos resultados obtidos experimentalmente. Das isotermas obtêm-se as maiores quantidades adsorvidas e as respectivas remoções das fases líquidas para as soluções dos componentes individuais.

As capacidades máximas de adsorção experimentais obtidas e as correspondentes eficiências de remoção para as interações adsortivas dos componentes analisados individualmente estão indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Quantidades adsorvidas e eficiências de remoção experimentais. Equilíbrio de adsorção monocomponente de BTEX e fenol pela argila.

componente	benzeno	tolueno	etilbenzeno	p-xileno	m-xileno	fenol
q (m/g)	0,52	0,69	0,72	0,75	0,76	0,51
X (%)	60,78	55,68	92,37	87,98	88,19	58,99

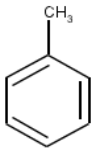
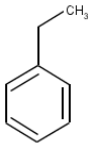
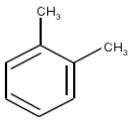
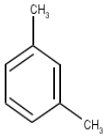
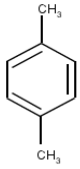
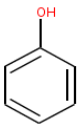
Consideradas as eficiências de remoção dos compostos etilbenzeno e xilenos superiores a 92% e 87%, aspectos relacionados às estruturas químicas dos componentes podem ser levados em consideração no intuito de justificativas para maiores afinidades de interação destes compostos com os sítios superficiais da argila.

As características ácidas típicas de argilas tratadas possuidoras de propriedades organofílicas, podem conduzir a interpretações que relacionam disponibilidade eletrônica e configuração estrutural dos compostos com afinidades de adsorção do adsorvente.

Compostos aromáticos submetidos às interações adsortivas com argilas organofílicas podem ser comparadas segundo suas características eletrônicas e estruturais no que se refere à ordem de preferências por adsorção (Tabela 4.3).

Etilbenzeno e os isômeros de xilenos possuem o mesmo número de carbonos e de hidrogênios na sua estrutura molecular. Por outro lado esses compostos possuem os maiores tamanhos moleculares. Esses componentes foram os que apresentaram maiores eficiências de remoção após contato com a argila organofílica, indicando maiores afinidades entre os sítios disponíveis da argila para adsorvê-los. O benzeno e o fenol possuidores de diâmetros moleculares menores (6,6 e 6,2 Å) foram menos adsorvidos do que os demais compostos quando presentes nos sistemas monocomponentes nas mesmas condições operacionais estudadas.

Tabela 4.3 - Características físicas componentes BTEX e fenol.

Componente	Estrutura	Tamanho da molécula (Å)
Benzeno		6,6
Tolueno		8,2
Etilbenzeno		9,5
o-xileno		8,7
m-xileno		8,6
p-xileno		9,8
fenol		6,2

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Os comportamentos avaliados segundo as evoluções das adsorções com o tempo mostraram que, em todos os casos, a remoção ocorreu de forma bastante rápida. Os tempos observados necessários para que os equilíbrios fossem atingidos foram em torno dos seguintes: benzeno e m-xileno em 10 minutos, p-xileno e tolueno em 20 minutos, fenol em torno de 30 minutos e o etilbenzeno em 60 minutos.

As eficiências de remoção dos sistemas monocomponentes variaram de 55,68% (tolueno) a 92,37% (etilbenzeno) na faixa de concentração estudada. Os isômeros m-xileno e p-xileno foram adsorvidos a uma eficiência de 88,19% e 87,98%, respectivamente. Enquanto que as eficiências de remoção do fenol e do benzeno atingiram, respectivamente, 64,30% e 60,78%.

Nas condições de equilíbrio monocomponente as capacidades máximas de adsorção experimentais na faixa de concentração inicial empregada de 8,52 a 29,06mg/L apresentaram-se na seguinte ordem: m-xileno (0,758mg/g), p-xileno (0,751 mg/g), etilbenzeno (0,72 mg/g), tolueno (0,69 mg/g), benzeno(0,52 mg/g) e fenol (0,51mg/g).

4.5 REFERÊNCIAS

BOUFATIT, M.; AIT-AMAR, W.; McWhinnie, R. **Development of an algerian material montmorillonite clay.** Adsorption of phenol, 2 dichlorophenol and 2, 4, 6-trichlorophenol from aqueous solutions onto montmorillonite exchanged with transition metal complexes. Desalination. v. 206, p. 394-406, 2007.

BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, D.M; TELLER, E. **On a theory of the van der Waals adsorption on gases**. *Journal of the American Chemical Society*. v. 62. p. 1723-1732, 1940.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F.; FURUKAWA, W.; ERRERA, M. R. **Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified clay.** Water Air Soil Pollut. v.199, p.107-113, 2009.

JARRAYA, I.; FOURMENTIN, S.; BENZINA, M.; BOUAZIZ, S. **VOC adsorption on raw and modified clay materials.** Chemical Geology, v. 275, p. 1–8, 2010.

JUANG, R. S.; LIN, S. H.; TSAO, K. H. **Mechanism of sorption of phenols from aqueous solutions onto surfactant-modified montmorillonite**. J. Colloid Interface Sci. v. 254, p.234-241, 2002.

KOH, S.; DIXON, J. B. **Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene**. Applied Clay Science. v. 18, p.111–122, 2001.

LAKE, C. B. ROWE, R. K. **A comparative assessment of volatile organic compound of (VOCs) sorption to various types of potential GCL Bentonites. Geotextiles and Geomembranes**, v. 23, p. 323-347, 2005.

LAWRENCE, M. M.; KUKKADAPU, R. K.; BOYD, S. A. **Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium**- and tetramethylphosphonium - exchanged montmorillonite. Applied Clay Science. v. 13. p.13-20,1998.

MANGRULKAR, P. A.; KAMBLE, S. P.; MESHRAM, J.; RAYALU, S. S. **Adsorption of phenol and o-chlorophenol by mesoporous MCM-41**. Journal of Hazardous Materials. v.160, p.414-421, 2008.

PERRY, R. W.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers' Handbook**. 7ª ed, McGraw-Hill: EUA, 1999.

CAPÍTULO 5

5.1 ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DE FENOL E BTEX.

A adsorção de sistemas envolvendo mais de um componente requer o estabelecimento de influências das interações fluido-sólido segundo um número significante e maior de variáveis envolvidas no processo. Nesses sistemas, a coexistência de vários componentes na fase fluida pode inibir ou favorecer a adsorção de um determinado composto. As curvas resultantes do equilíbrio de adsorção em meios multicomponentes podem refletir diferentes aspectos relacionados aos equilíbrios obtidos para os componentes individuais. Fenômenos relacionados foram observados na adsorção de BTEX por uma argila tratada com três diferentes SQAs por Sharmasarkar *et al*. (2000). A Figura 45 mostra as isotermas obtidas pelos autores, indicando dois tipos de curvas, uma favorável e duas do tipo desfavorável. Os autores atribuíram as diferenças à existência de um processo de partição associado à adsorção, favorecendo a remoção diferenciada dos constituintes.

Outros autores (GITIPOUR *et al*., 1997; JAYNES e VANCE, 1999; SHARMASARKAR *et al*., 2000; QU *et al*., 2009; ROWE e LAKE, 2005 e AIVALIOTI *et al*., 2010) estudaram a adsorção de BTEX e argilas modificadas em sistemas multicomponentes e atribuíram as variações das isotermas a outras interações entre as fases, como atrações eletrostáticas via pontes de hidrogênio, coadsorção dos demais componentes do sistema, efeitos de polaridade, além de outros efeitos termodinâmicos relacionados à entalpia de vaporização e ao volume crítico.

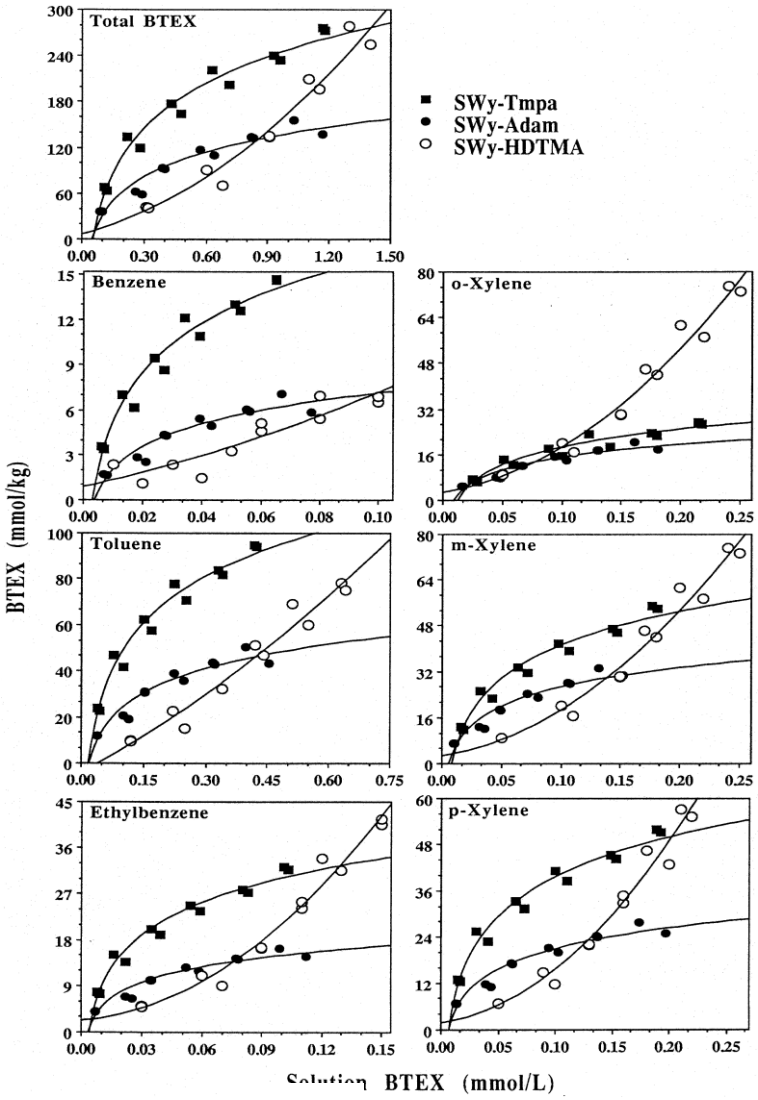


Figura 5.1 - Isotermas de adsorção de BTEX argilas.
Fonte: Sharmasarkar *et al*. (2000).

A identificação das isotermas de equilíbrio de adsorção dos compostos BTEX e fenol presentes em uma mesma solução são objetos deste estudo. As determinações de tempo e capacidades de adsorção dos componentes misturados no equilíbrio constituíram o principal objetivo deste capítulo.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

As experiências de cinética e equilíbrio para o sistema composto por argila e os componentes misturados seguiram o mesmo procedimento descrito para os sistemas simples em adsorção monocomponente (Capítulo 4). As faixas de concentração dos componentes empregadas para o equilíbrio da mistura de cada um dos componentes estão apresentadas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Faixas de concentrações iniciais dos componentes fenol e BTEX em mistura.

Componente (i)	benzeno	tolueno	etilbenzeno	p-xileno	m-xileno	fenol
C_0(mg/L)	1,72 a 17, 23	1,72 a 17,17	1,73 a 17,17	1,7a 17,0	1,71-17,1	2 a 20

Para controlar os efeitos de possível volatilização, foram preparadas soluções (brancos) de cada componente mantidas nas iguais condições operacionais das amostras. Estas foram analisadas na ocasião das leituras das amostras. Entretanto, diante da dificuldade de se trabalhar com compostos orgânicos voláteis, devido à sensibilidade à temperatura, algumas amostras precisaram ser repetidas para que se confirmassem os resultados apresentados.

5.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

5.3.1 Avaliações de cinética de adsorção multicomponente.

As avaliações das cinéticas de adsorção experimental de BTEX e fenol forneceram as curvas representadas pelas Figuras 5.2 a 5.6.

A Figura 5.2 mostra a evolução da concentração do benzeno presente na mistura. No tempo, a partir de 20 minutos, não foram observadas modificações significativas de remoção do benzeno, o que leva a concluir que o equilíbrio foi estabelecido em 20 minutos. A quantidade adsorvida de benzeno pela argila equivalente ao tempo de equilíbrio sob as condições indicadas na Figura 5.2 equivale a 0,23 mg/g.

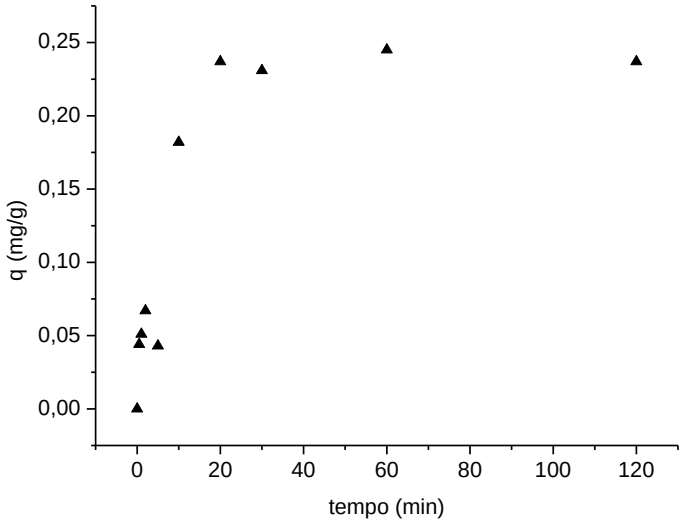


Figura 5.2 - Evolução experimental da adsorção do benzeno no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g; V = 50 mL; T= 23 ± °C; C_{b0}=8,29mg/L.

A curva cinética de adsorção para o tolueno na mistura (Figura 5.3) mostra rápida evolução de concentração do composto na argila. Observa-se um comportamento semelhante ao exibido na evolução de concentração do benzeno. A quantidade adsorvida equivalente à concentração no sólido q no equilíbrio, cujo tempo não ultrapassou 10 minutos, foi, de aproximadamente, 0,25mg/g.

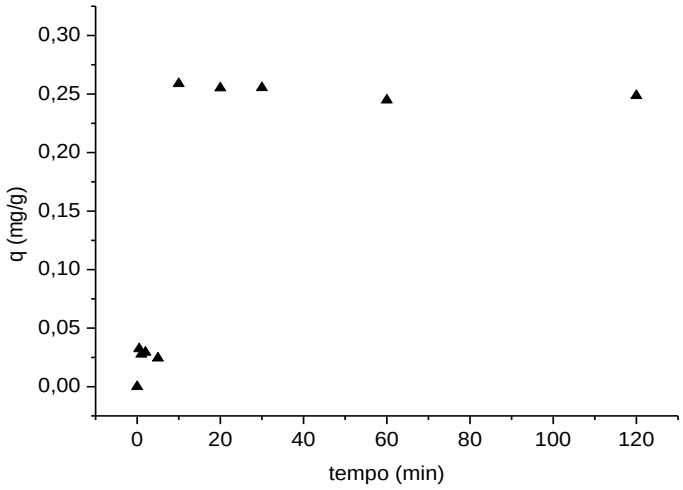


Figura 5.3 - Evolução experimental da adsorção do tolueno no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0g, V = 50 mL; T = 23 ± 1°C; C_{0t}= 6,79 mg/L.

Os resultados de evolução da concentração do etilbenzeno estão representados na Figura 5.4. Para este constituinte o tempo de equilíbrio também foi muito curto, cerca de 10 minutos de contato entre as fases. A partir deste tempo não foram registradas quantidades superiores do composto removidas pelo adsorvente. A quantidade adsorvida pela argila ao se atingir o equilíbrio foi de 0,79 mg/g. O etilbenzeno foi o componente mais adsorvido no sistema multicomponente, caracterizando maiores afinidades entre este composto e a argila em relação aos demais presentes na fase líquida.

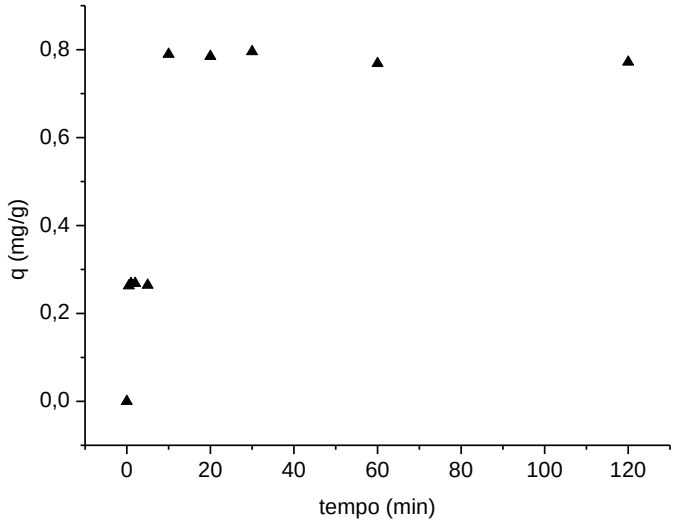


Figura 5.4 - Evolução experimental da adsorção do etilbenzeno no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g,V = 50 mL; T = 23 ± 1°C, C_{0e} = 7,17 mg/L.

A Figura 5.5 mostra a evolução da adsorção de fenol segundo sua concentração adsorvida a partir da solução do sistema multicomponente. A curva mostra que o tempo de equilíbrio foi alcançado em 20 minutos. A quantidade máxima adsorvida de fenol nessas condições foi de 0,31 mg/g.

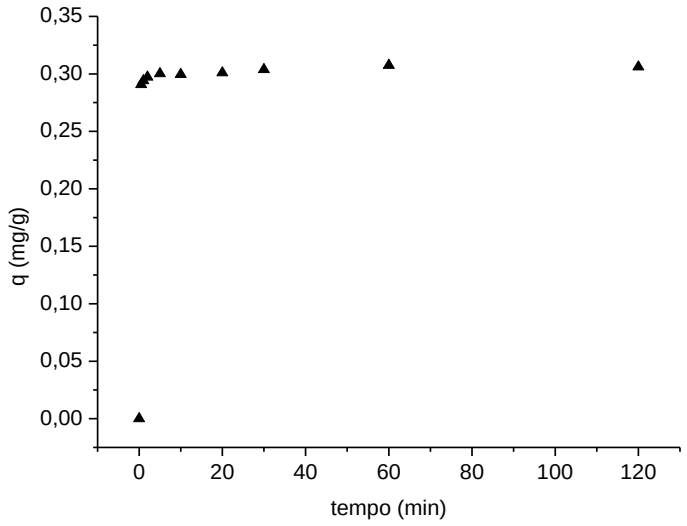


Figura 5.5 - Evolução experimental da adsorção do fenol no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50mL, T = 23 ± 1 °C, C_{f0} = 8,87 mg/L.

A cinética de adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno na mistura, identificada na Figura 5.6, mostra que não foram observados teores significativos dos componentes após 20 minutos de contato, instante em que o equilíbrio foi atingido. A concentração máxima experimental média de xilenos (m e p-xilenos) foi de 0,40 mg/g.

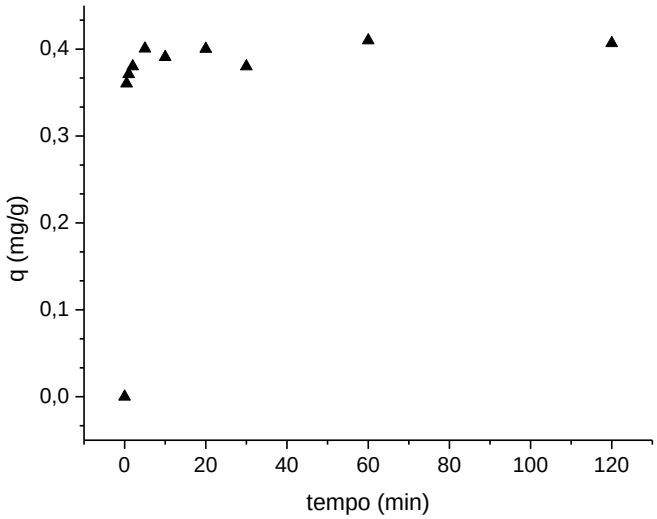


Figura 5.6 - Evolução experimental da adsorção dos compostos m-xileno e p-xileno no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ±1° C; $C_{mx,px0}$ = 10,555 mg/L.

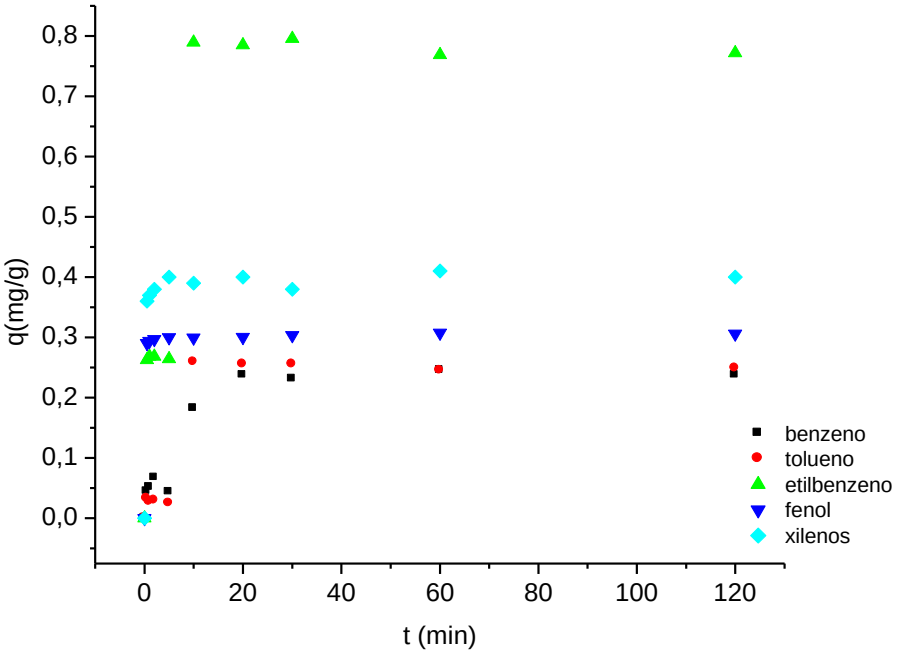


Figura 5.7 - Cinética de adsorção de fenol e BTEX em sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

A Figura 5.7 mostra o comportamento cinético de adsorção dos componentes BTEX e fenol presentes no mesmo sistema. O etilbenzeno na mistura mostrou uma particular afinidade com a argila, pois se observa uma remoção mais acentuada deste componente.

5.3.2 Avaliações do equilíbrio de adsorção multicomponente.

As experiências de adsorção em batelada, operadas em tempos superiores a 20 minutos deram origem às isotermas de equilíbrio de adsorção dos compostos BTEX e fenol que estão representadas nas Figuras 5.8 a 5.11. Para efeito de comparação as citadas figuras exibem as isotermas de adsorção do componente nos dois sistemas estudados (monocomponente e multicomponente).

A isoterma de equilíbrio característica para o benzeno no sistema multicomponente (Figura 5.8), mostra que a máxima concentração de benzeno obtida experimentalmente foi de 0,24mg/g para a faixa de concentração inicial de 1,72 a 17,23mg/L. Comparando com o resultado de adsorção do componente individual (0,52mg/L), o valor obtido a partir da mistura foi significativamente inferior (0,24mg/g). Isto pode ser atribuído à coexistência dos outros constituintes, com aumento da competitividade pela interação superficial do adsorvente.

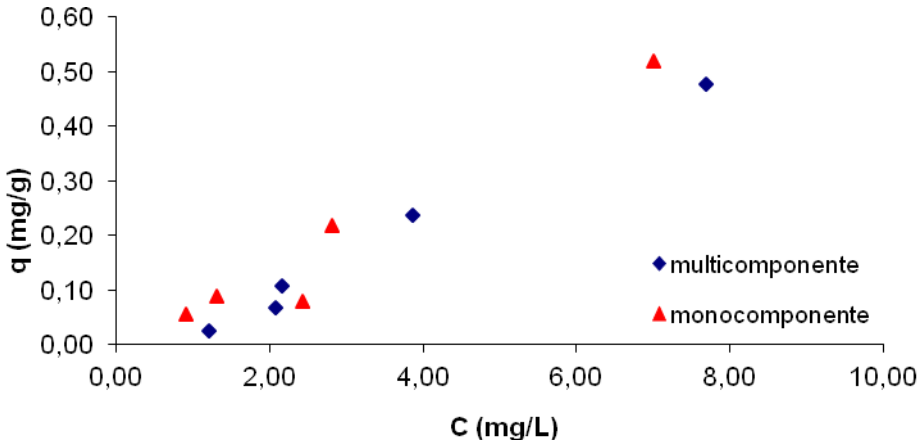


Figura 5.8 - Isotermas de equilíbrio experimental dos sistemas mono e multicomponente benzeno-argila. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

Observando a Figura 5.9 a curva de equilíbrio do tolueno indica uma tendência favorável na faixa de concentração empregada. Aqui também se observa que a quantidade de tolueno adsorvida pela argila na mistura (0,38mg/g) foi inferior àquela obtida quando o composto puro interagiu com a argila (0,69mg/g).

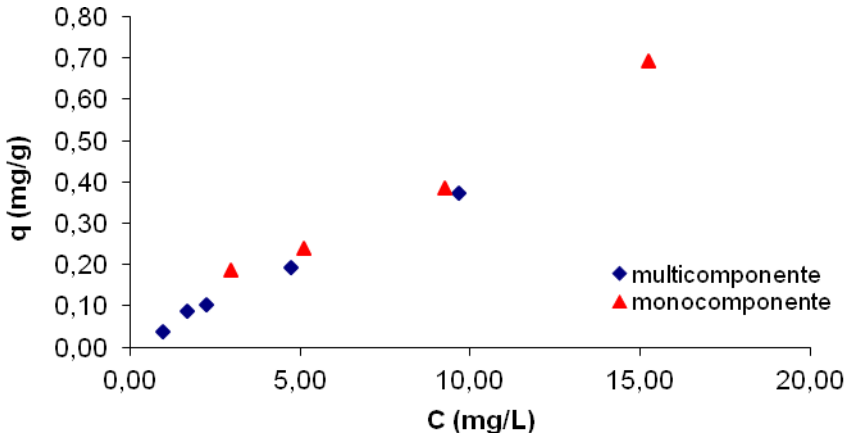


Figura 5.9 - Isotermas de equilíbrio experimental do tolueno nos sistemas mono e multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

As isotermas de adsorção do etilbenzeno e dos xilenos (Figuras 5.10 e 5.11) apresentaram as mais elevadas remoções comparadas aos demais componentes da mistura. O etilbenzeno foi bem adsorvido tanto no sistema monocomponente (0,68mg/g) quanto no sistema multicomponente (0,72mg/g), enquanto que a quantidade máxima adsorvida dos xilenos no sistema multicomponente foi de 1,51mg/g e no sistema monocomponente a remoção máxima ficou em média de 0,70mg/g.

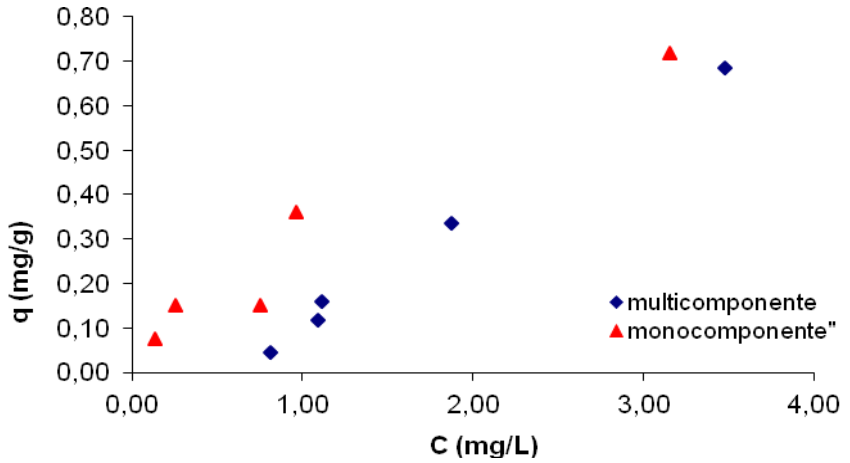


Figura 5.10 - Isotermas de equilíbrio experimental do etilbenzeno nos sistemas mono e multicomponentes. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

Observações semelhantes foram registradas por Qu *et al*. (2009). Os autores estudaram a adsorção de acetona, etilbenzeno, tolueno, orto, meta e para-xileno por argila organofílica e concluíram que dentre os compostos aromáticos, etilbenzeno e tolueno foram os mais adsorvidos.

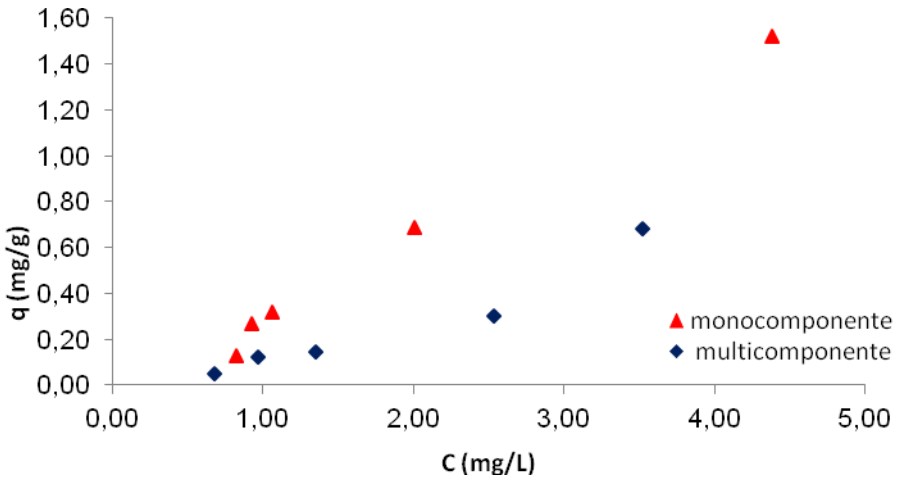


Figura 5.11 - Isotermas de equilíbrio experimental dos compostos m-xileno e p-xileno nos sistemas mono e multicomponentes. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

A Figura 5.12 mostra comportamentos no equilíbrio do fenol nos dois sistemas estudados. Observa-se que a quantidade adsorvida de fenol pela argila em contato monocomponente apresenta valores bem próximos aos observados no sistema multicomponente. A semelhança pode indicar que o componente, mesmo em presença de outros, adsorve em sítios específicos.

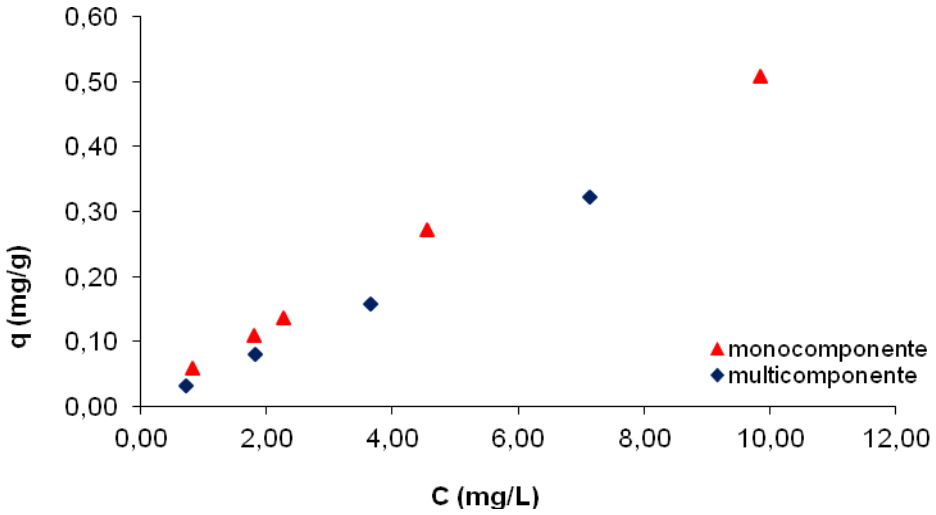


Figura 5.12 - Isotermas de equilíbrio experimental do fenol nos sistemas mono e multicomponentes. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

A adsorção dos compostos BTEX por argilas modificadas, publicadas por Aivalioti *et al*. (2010), resultaram em elevadas taxas de remoção desses compostos, particularmente o p-xileno e o etilbenzeno. Os autores demonstraram que as taxas de remoção do benzeno foram as menores.

5.3.3 Avaliação global dos sistemas mono e multicomponentes.

Para efeitos de comparação, as eficiências de adsorção com o tempo nos sistemas mono e multicomponente estão representadas nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente.

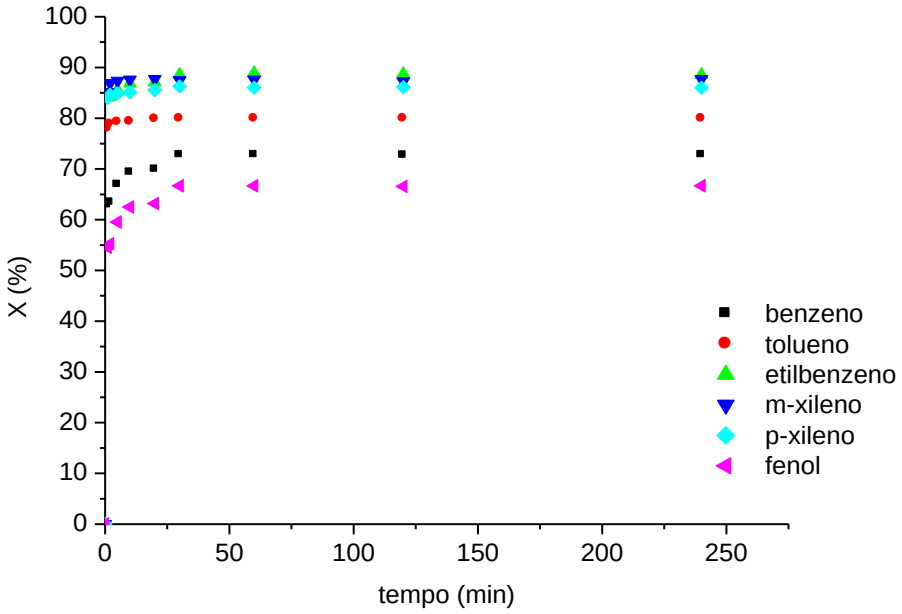


Figura 5.13 - Eficiência de remoção de BTEX e fenol no sistema monocomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

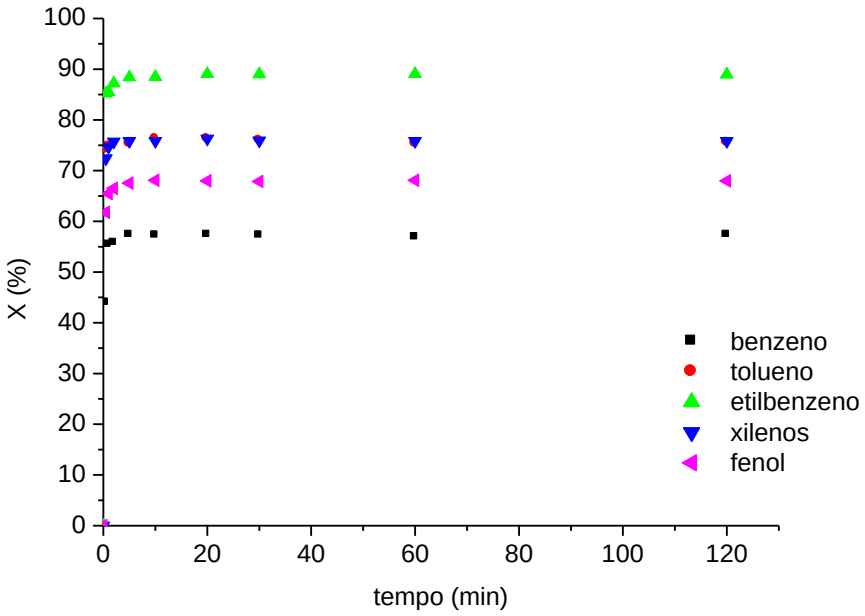


Figura 5.14 - Eficiência de remoção de btex e fenol no sistema multicomponente. Condições: pH = 9 ± 0,2; m = 1,0 g, V = 50 mL, T= 23 ± 1° C.

Comparativamente, observaram-se níveis de remoção mais elevados para os compostos etilbenzeno e xilenos e menos significantes para o fenol e para o benzeno em ambos os sistemas. No contato adsortivo fluido-soluto realizado com os compostos individuais as eficiências de remoção ocorreram na ordem: etilbenzeno>m-xileno> p-xileno>tolueno>benzeno>fenol; enquanto que no sistema multicomponente, a eficiência de remoção difere apenas na ordem dos compostos benzeno e fenol. Neste, a eficiência apresentou-se na sequência: etilbenzeno>xilenos>tolueno>fenol>benzeno.

Analisadas as eficiências de remoções nos dois sistemas o componente mais adsorvido em ambos os casos foi o etilbenzeno seguidos pelos xilenos. A preferência indica uma associação ao tamanho molecular dos compostos, mais significativa que o argumento da hidrofobicidade, já que o benzeno é menos solúvel que o etilbenzeno e os xilenos.

Alguns autores vêm publicando trabalhos envolvendo a adsorção de BTEX em argilas organofílicas em que discutem a ordem de afinidade na adsorção desses componentes. Entretanto não há um consenso bem definido no que diz respeito às propriedades que determinam a ordem destas seletividades.

Os resultados do presente trabalho são semelhantes aos publicados por Rowe e Lake (2005) que avaliaram a adsorção dos componentes BTEX por argilas organofílicas, no que se refere à ordem de preferência na adsorção. Os compostos etilbenzeno e xilenos foram os que apresentaram as mais elevadas taxas de adsorção em que revelaram uma ordem de preferência (etilbenzeno>xilenos>tolueno>benzeno). Entretanto, os autores atribuíram a preferência à razão de partição, propriedade relacionada com a distribuição do adsorvato entre o fluido e a superfície do sólido. Maiores razões de partição indicam componentes mais adsorvidos por sólidos, relataram os autores.

No presente estudo, avaliações segundo as eficiências de remoção evidenciaram, para o sistema formado pela mistura, percentagens inferiores às obtidas para o sistema com um único componente. Este resultado se observou para todos os componentes avaliados.

Gitipour *et al*. (1997) também estudaram a adsorção por argila organofílica, dos compostos BTEX presentes em soluções aquosas. As remoções de benzeno alcançaram 75%, enquanto que as eficiências de

tolueno, etilbenzeno e orto-xileno atingiram 87%, 89% e 89%, respectivamente. Esses autores relataram que a afinidade de adsorção de BTEX ocorreu na ordem etilbenzeno>o-xileno>tolueno>benzeno, com indicação de estar associada ao tamanho molecular. O etilbenzeno, com comprimento de estrutura molecular maior (9,5 Å), foi o mais adsorvido. O benzeno de tamanho molecular (6,6 Å) foi o constituinte menos adsorvido pela argila organofílica no sistema multicomponente, concluíram os pesquisadores.

5.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

Analisando os resultados isotérmicos de equilíbrio e cinéticos experimentais de adsorção para a mistura de BTEX e fenol pode-se concluir que os teores dos compostos na fase líquida foram significativamente reduzidos quando do contato com a argila, caracterizando a afinidade do adsorvente com os compostos estudados.

Para fins de conclusão a Tabela 16 mostra as capacidades de adsorção no equilíbrio e as eficiências de remoção para os componentes nos dois sistemas estudados.

Tabela 5.2 - Concentrações de equilíbrio e eficiências experimentais.

Sistema		benzeno	tolueno	etilbenzeno	meta-xileno	para-xileno	fenol
Monocomponente	q (mg/g)	0,52	0,69	0,72	0,76	0,75	0,51
	X (%)	60,78	55,68	92,37	88,19	87,98	58,99
Multicomponente	q (mg/g)	0,24	0,38	0,68	nd	nd	0,32
	X (%)	55,35	51,07	89,72	nd	nd	64,30

nd - não determinado

Nos sistemas multicomponentes as capacidades de adsorção de todos os compostos foram reduzidas em relação às capacidades dos respectivos componentes em cada sistema monocomponente. A adsorção do etilbenzeno praticamente se manteve estável, indicando que a interferência dos outros componentes foi pouco significativa. Por outro lado, as quantidades adsorvidas no equilíbrio do benzeno e do tolueno foram reduzidas, quando os outros

compostos estavam presentes, evidenciando competitividade entre os compostos para alcance dos sítios ativos da superfície do adsorvente.

Os compostos que apresentaram mais afinidade de adsorção pelas argilas foram o etilbenzeno e os xilenos segundo as observações experimentais no sistema multicomponente, cuja ordem decrescente de preferência foi etilbenzeno>xilenos>tolueno>fenol>benzeno.

Os sistemas multicomponentes apresentaram rápidas cinéticas de adsorção, cujos tempos necessários para que fossem atingidos os equilíbrios não ultrapassaram 30 minutos.

5.5 REFERÊNCIAS

AIVALIOTI M.; VAMVASAKIS, I.; GIDARAKOS, E. **BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite.** Journal of Hazardous Materials. v. 178, p. 136-143, 2010.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; HUFF, W.; BODOCSI, A. **The Efficiency of Modified Bentonite Clays for Removal of Aromatic Organics from Oily Liquid Wastes.** Spill Science e Technology Bulletin, v. 4, p. 155-164, 1997.

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **Sorption of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) compounds by hectorite clays exchanged with aromatic organic cations.** Clays Clay Miner. v. 47, p.358-365, 1999.

QU, F.; ZHU, L. YANG, K. **Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clays heterostructures (PCH)**. Journal of Hazardous Materials. v.170, p.7-12, 2009.

ROWE, R. K.; LAKE, C. B. **Comparative assessment of volatile organic Compound (VOC) sorption to various types of potential GCL bentonites.** Geotextiles and Geomembranes. v. 23, p. 323-347, 2005.

SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **BTEX sorption by montmorillonite organo-clays**: TMPA, ADAM, HDTMA. Water, Air, and Soil Pollution, v. 119, p. 257-273, 2000.

CAPÍTULO 6

6.1 MODELAGEM MATEMÁTICA E AVALIAÇÃO PARAMÉTRICA.

Tomando como base os aspectos fenomenológicos dos processos adsortivos foram selecionados modelos com vistas às quantificações dos conteúdos dos componentes observados durante as evoluções cinéticas e no equilíbrio, referindo-se aos compostos BTEX e fenol individuais e em mistura (multicomponente).

Buscou-se manter coerências entre as análises relativas às evoluções temporais de contato líquido-sólido e os equilíbrios atingidos na convergência da cinética de adsorção. Assim, foi mantida a premissa de que o modelo proposto deveria representar em domínios próprios à cinética e o equilíbrio de adsorção. Avaliações preliminares confirmaram a prática operacional de utilização de condições sem limitações devido aos efeitos de transferência de massa interna e externa. Os modelos inseridos nos balanços de massa dos processos permitiram as formulações de equações que ajustadas aos resultados experimentais conduziram às estimações dos parâmetros representativos dos fenômenos adsortivos.

6.2 AVALIAÇÕES PRELIMINARES DOS EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

Existem várias resistências à transferência de massa que podem influenciar as taxas de adsorção em um sistema selecionado. Muitas vezes, ausências de análises apropriadas dos sistemas e dos dados obtidos experimentalmente podem induzir a interpretações equivocadas. Essas resistências podem estar associadas ainda a energias (calores) de adsorção ou ainda a codifusões, principalmente quando se tratam de sistemas envolvendo vários componentes.

No presente desenvolvimento os efeitos de transferência de massa foram avaliados, considerando as condições de operação através das seguintes quantificações:

- critério de Weisz para a difusão intraparticular na adsorção expressa por, $\phi_{adi} = \rho_S r_{adi} L^2 / D_i C_i$; em que ρ_S é a massa específica da argila.

- fração de resistência externa no processo adsortivo, $f_{exti} = \rho_S r_{adi} L / K_{mi} C_i$; r_{adi} é a taxa de adsorção experimental obtida da curva de evolução cinética. D_i e K_{mi} são a difusividade e o coeficiente de transferência de massa externa do componente, quantificados, respectivamente, pela Equação de Wilke-Chang (Equação 5) e pela correlação de Calderbank e Jones (1961), assim expressa

Equação 5

$$K_{mi}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L}\right)^{2/3} = 0{,}34\left(\frac{(\rho_s - \rho_L)\mu_L g}{\rho_L^2}\right)$$

na qual μ_L e ρ_L são a viscosidade e a massa específica da água, respectivamente.

Em razão destas evidências, a análise e a interpretação dos dados obtidos no laboratório para os sistemas descritos neste trabalho puderam ser elaboradas na medida em que foram consideradas as seguintes hipóteses:

1. O sistema é isotérmico - esta hipótese considera que a transferência de calor é suficientemente rápida em relação à taxa de energia liberada por adsorção, portanto desprezível para o balanço material;
2. Difusão intraparticular rápida - partícula adsorvente muito pequena de modo a não se ter consideradas limitações por difusões no seu interior;
3. Não ocorrência de reação química e de geração ou consumo de matéria;
4. Transferência de massa externa rápida – ocorrência sobre grande área superficial; e sob forte agitação;
5. Não foram consideradas associações iônicas entre os componentes e a superfície da argila.

Em virtude da natureza limitada da teoria da difusão em líquidos, muitas vezes torna-se necessário recorrer a expressões semiempíricas. A equação de Wilke-Chang (BIRD, 2004) foi utilizada para calcular a difusividade molecular dos compostos BTEX e fenol em líquidos aquosos. Esta relação (Equação 6) aplica-se para baixos valores das concentrações de componentes em líquidos, adequada às concentrações empregadas neste trabalho.

Equação 6

$$D_{i-H2O} = 7{,}4x10^{-8}\frac{\sqrt{\Psi_B M_{H2O}}T}{\mu_{H2O}\tilde{V}_i^{0,6}}$$

na qual $\tilde{V}_i$ é o volume molar do soluto (componente), a viscosidade μ_L da solução, Ψ_{H2O} um parâmetro de associação para o solvente. No presente trabalho o meio é aquoso, e tem-se que a água assume o valor de 2,6. A Tabela 6.1 mostra os valores da difusividade de cada um dos compostos BTEX e fenol na água.

Tabela 6.1 - Difusividade dos componentes i em água.

i	$M_i(g)$	$\tilde{V}_i(cm^3)$	$\rho_i^{25°C}\ (g/cm^3)$	$D_{i-H2O}(cm^2/s)$
benzeno	78,114	89,40597	0,8737	0,001015
tolueno	92,141	106,8549	0,8623	0,000912
etilbenzeno	106,167	123,0779	0,8626	0,000838
o-xileno	106,167	121,1952	0,8760	0,000845
m-xileno	106,167	123,4644	0,8599	0,000836
p-xileno	106,167	123,9255	0,8567	0,000834
fenol	94,113	107,0683	0,8790	0,000911

Fonte: Perry e Green, 1999.

Para se identificar as limitações devido aos efeitos de transferência de massa interna e externa foram calculados dois fatores adimensionais, o módulo de Weisz e a fração de resistência externa (FOGLER, 1999). O módulo de

Weisz (ϕ_{ad}) relaciona a velocidade da adsorção na superfície e a velocidade de difusão. Para elevados valores do módulo de Weisz (>>1), a difusão limita o processo; do contrário (ϕ_{ad} <<1), o processo é controlado cineticamente.

Análise dos valores dos módulos de Weisz e da fração de resistência externa estão listados na Tabela 6.2 para dois componentes representativos dos sistemas estudados.

Tabela 6.2 - Critério de Weisz e fração de resistência externa.

ϕ_{ad} (-)		f_{exti} (%)	
Benzeno	Fenol	Benzeno	Fenol
2,01 x 10^{-11}	2,70 x 10^{-9}	1,07 x 10^{-2}	1,40 x 10^{-3}

Os valores de $\phi_{ad} << 1$ e de $f_{exti} < 5\%$ evidenciam não ocorrência de limitações por transferências de massa interna e externa, o que confirmam operações de caráter puramente adsortivos.

6.3 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTES.

Considerando cada um dos componentes i em um sistema adsorção simples aqui denominado monocomponente, a avaliação cinética de adsorção para cada constituinte foi realizada com base nas Equações 7 a 12.

A taxa de adsorção proposta, segundo o conceito de Langmuir e Freundlich, para um componente *i* pode ser expressa pela Equação 7.

Equação 7

$$\frac{d\theta_i}{dt} = k_{adi} C_i^n (1-\theta_i) - k_{di}\theta_i$$

em que k_{adi} e k_{di} representam as constantes cinéticas de adsorção e de dessorção do componente i, respectivamente. θ_i e $1-\theta_i$ são, respectivamente, a fração da superfície ocupada por adsorção e a fração da superfície disponível (não ocupada).

De outro modo escreve-se:

Equação 8

$$\frac{d\theta_i}{dt} = k_{ai}\left[C_i^n(1-\theta_i) - \frac{1}{K_i}\theta_i\right]$$

Equação 9

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{im}} \qquad \text{e} \qquad K_i = \frac{k_{adi}}{k_{di}}$$

em que K_i é a razão entre as constantes de adsorção e de dessorção, denominada constante de equilíbrio de adsorção do componente i; q_i a quantidade adsorvida do componente i pelo sólido e q_{im} a quantidade máxima de i adsorvida.

Equação 10

$$\frac{dq_i}{dt} = k_{ai}\left[C_i^n\left(q_{im} - q_i\right)\frac{1}{K_i}q_i\right]$$

Sabendo-se que,

Equação 11

$$q_i = \frac{C_{i0} - C_i}{m}V = \frac{(C_{i0} - C_i)}{\rho_s} \qquad -V\frac{dC_i}{dt} = m\frac{dq_i}{dt}$$

em termos de C_i a Equação 7.4 pode ser escrita como:

Equação 12

$$-\frac{1}{\rho_s}\frac{dC_i}{dt} = k_{ai}\left\{C_i^n\left[q_{im} - \rho_s\left(C_{i0} - C_i\right)\right] - \frac{1}{\rho_s}\frac{\left(C_{i0} - C_i\right)}{K_i}\right\}$$

Ou:

$$\frac{-dC_i}{dt} = k_{ai}\left\{C_i^n\left[\rho_s q_{im} - C_{i0} + C_i\right] - \frac{C_{i0} - C_i}{K_i}\right\}$$

A equação diferencial formulada representa a evolução da concentração do componente, sujeito à remoção do meio por adsorção.

6.4 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MULTICOMPONENTES

Para o sistema formado por mais de um componente a avaliação da cinética de adsorção considera a influência dos demais constituintes. A Equação 13 mostra o modelo de cinético-adsortivo aplicado ao componente i presente na mistura.

Equação 13

$$\frac{d\theta'_i}{dt} = k'_{ai}\, C'^{n}_{i}\,(1-\sum \theta'_{i}) - k'_{di}\theta'_{i}$$

Equação 14

$$\frac{d\theta'_i}{dt} = k'_{ai}\, C'^{n}_{i}\,(1-\sum \theta'_{i}) - \frac{1}{K'_{i}}\,\theta'_{i}$$

Nas quais $\sum \theta'_{i} = \sum \frac{q'_i}{q'_{im}}$ e $K'_i = \frac{k'_{ai}}{k'_{di}}$ A Equação 14 pode ser reescrita para cada componente:

Equação 15

$$\frac{V}{m}\frac{1}{q'_{im}}\frac{dq'_i}{dt} = k'_{ai}C'^{n}_{i}\left\{1-\frac{V}{mq'_{im}}\left[\left(C'_{b0}+C'_{t0}+C'_{e0}+C'_{x0}+C'_{f0}\right)-\left(C'_{b}+C'_{t}+C'_{e}+C'_{x}+C'_{f}\right)\right]-\frac{C'_{i0}-C'_{i}}{K_i}\right\}$$

$$\frac{-dC'_i}{dt} = k'_{ai}\left\{C'^{n}_{i}\left[\frac{mq'_{im}}{V}-\left(\sum C'_{i0}-\sum C'_{i}\right)\right]-\frac{C'_{i0}-C'_{i}}{K_i}\right\}$$

O índice i assume respectivamente, b, t, e, mx, px, f para benzeno, tolueno, etilbenzeno, meta-xileno, para-xileno e fenol.

A interpretação dos dados em regime transiente a partir desta formulação está condicionada a valores de capacidades máximas de adsorção

dos componentes na mistura aproximadamente iguais, assim, considera-se que $q'_{bm} = q'_{tm} = q'_{em} = q'_{oxm} = q'_{mxm} = q'_{pxm} = q'_{fm} = q'_{im}$.

A concentração no sólido do componente i na mistura assume, $q'_i = \frac{C'_{i0} - C_i'}{m} V$

na qual o volume (V) e a massa (m) do adsorvente m permanecem iguais aos utilizados para o sistema monocomponente; q'_i é a quantidade adsorvida do componente i na mistura no tempo t; C'_i e C'_{i0} referem-se, respectivamente, às concentrações após a adsorção e à concentração inicial do componente i na mistura.

6.5 MODELAGEM MATEMÁTICA DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO DE BTEX E FENOL.

Alguns modelos de equilíbrio de adsorção sólido-líquido são apresentados na sequência.

6.5.1 Equilíbrio de adsorção monocomponente.

A mais simples relação de equilíbrio entre a concentração na fase sólida e a concentração da fase fluida em um processo adsortivo é a isoterma linear. As abordagens termodinâmicas referem-se à região linear ou região da lei de Henry para todas as equações de modelo isotermas (Equação 16).

Equação16 $$q_i = K_H C_i$$

Na prática, entretanto, a maioria dos sistemas encontram-se representados através de isotermas não lineares. A mais conhecida isoterma não linear é a de Langmuir. Este modelo considera a superfície da fase sólida homogênea, a energia de adsorção constante e a não existência de interação entre moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos. Admite equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção. A Equação 17 representa o modelo de Langmuir.

Equação 17 $$q_i = \frac{q_{im} K_i C_i}{1 + K_i C_i}$$

O modelo de isoterma de Freundlich, com base empírica, descreve o fenômeno do equilíbrio de adsorção considerando a superfície do adsorvente heterogênea (Equação 18). K_F e n referem-se à constante de Freundlich e n é o parâmetro relacionado com a heterogeneidade da superfície do sólido adsorvente.

Equação 18 $$q_i = K_F C_i^n$$

Pesquisas, envolvendo processos adsortivos entre argilas e compostos orgânicos, desenvolvidas por Menabuer *et al.* (2005), Kessaïssia *et al.* (2004), Shen (2004) e Burns *et al*. (2003), encontraram suas interpretações de dados experimentais sustentadas segundo o modelo de Langmuir. Entretanto, há trabalhos que apontam para outros modelos adsortivos representativos.

Os dados obtidos por Akçay *et al*. (2005) a partir dos experimentos de adsorção utilizando a argila organofílica bentonita e o composto p-cloro-fenol foram interpretados segundo os modelos de Freudlich e Dubinin- Raduskevich.

A isoterma de Dubinin – Raduskevich representa um modelo mais abrangente, o qual considera que, além da superfície do adsorvente não homogênea, a energia de interação entre as fases não é constante. A Equação 19 descreve este modelo.

Equação 19 $$q_i = q_{im} e^{\left(\beta RT e^{\frac{1}{C_i}}\right)^2}$$

em que q_i é a quantidade do composto adsorvido no equilíbrio, β é a constante relacionada à energia de adsorção, q_{im} a capacidade de saturação teórica.

De uma maneira generalizada pode-se adotar as isotermas que combinam aspectos de Langmuir e Freundlich. O modelo isotérmico de Toth (OZKAYA, 2005), representado pela Equação (20), é similar ao modelo de

Redlich-Peterson (Equação 21), combinando as características das isotermas de Langmuir e Freundlich.

Equação 20

$$q_i = \frac{A.C_i}{(B + C_i^D)^{\frac{1}{D}}}$$

Equação 21

$$q_i = \frac{r_i.C_i}{1 + p_i C_i^g}$$

nestes, p_i, r_i e *g* são parâmetros do modelo de Redlich-Peterson; A, B e D são parâmetros do modelo de Toth.

Para identificar as isotermas experimentais dos compostos BTEX e fenol no sistema s monocomponente, foi aplicada a equação de Langmuir-Freundlich (Equação 22),

Equação 22

$$q_i = \frac{q_{im} K_i C_i^n}{1 + K_i C_i^n}$$

cuja forma linear (Equação 23) permite estimar os parâmetros do modelo, q_{im} e K_i.

Equação 23

$$\left(\frac{1}{q_i}\right) = \frac{1}{q_{im} K_i}\left(\frac{1}{C_i}\right)^n + \frac{1}{q_{im}}$$

6.5.2 Equilíbrio de adsorção multicomponente

A interpretação de dados experimentais da adsorção em sistemas multicomponentes considera a existência de um grande número de variáveis envolvidas, indicando obstáculos para o desenvolvimento de métodos de modelos de processos (RUTHVEN, 1984).

A extensão do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich pode ser aplicado a sistemas binários ou para misturas de componentes resultando na Equação 24.

Equação 24
$$\theta_i = \frac{K_i C_i^n}{1 + \sum K_i C_i^n}$$

Para os componentes BTEX e fenol na mistura, o equilíbrio para cada componente na mistura,
resulta:

$$q'_i = \frac{q'_{im} K_i C'^{ni}_i}{(1 + K_b C'^{nb}_b + K_t C'^{nt}_t + K_e C'^{ne}_e + K_x C'^{nx}_x + K_f C'^{nf}_f)}$$

Equação 25

Outros modelos de equilíbrio aplicados a misturas admitem adsorventes ideais, conferindo limitada aplicabilidade. Em geral, tais modelos são normalmente aplicáveis a sistemas binários.

A teoria de Dubinin-Raduskevich (Equação 19) foi estendida para misturas binárias (1 e 2), fornecendo a relação proposta pela Equação 26,

Equação 26
$$\frac{(q_1 + q_2)\tilde{V}_m}{W_0} = e^{\left(kRTe^{\frac{1}{C}}\right)^2}$$

em que W_0 é o volume específico do adsorvente e $\tilde{V}_m$ o volume molar parcial dos componentes.

Teorias, considerando sistemas ideais, possuem aplicações restritas e não fornecem métodos gerais de previsões de equilíbrios de misturas binária ou multicomponente a partir de dados dos sistemas monocomponentes. A maioria dos sistemas nos quais essas abordagens têm sido testadas mostra desvios não desprezíveis da realidade, destaca Ruthven (1984).

6.6. METODOLOGIA DE CÁLCULO

Considerando os ajustes dos modelos propostos, as soluções das equações correspondentes foram formuladas para o domínio cinético e no equilíbrio.

Os métodos numéricos de solução de problema de valor inicial, cujas condições são especificadas no tempo inicial, exibem soluções com boas aproximações para as equações diferenciais que representam o comportamento cinético. Os métodos de Euler, Runge Kutta (RK) ou métodos das diferenças finitas podem ser usados para a solução de equações diferenciais formuladas. O método numérico de Runge Kutta de quarta ordem foi utilizado para a resolução da Equação 13. No anexo correspondente a este Capítulo encontram-se os dados experimentais e as constantes utilizadas necessárias para a simulação computacional.

As equações em suas formas diferenciais tiveram soluções formuladas através do método diferenças finitas centrais e expressas na forma linear. As regressões lineares permitiram os cálculos das constantes cinéticas, na ordem de valores de inicialização. Esses valores foram introduzidos nas soluções completas das mesmas via método de RK. Os parâmetros obtidos permitiram o cálculo das curvas cinéticas finais.

6.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas e ajustes dos modelos representativos da cinética e de equilíbrio de adsorção dos compostos BTEX e fenol estão apresentados a seguir. Os modelos foram aplicados aos sistemas monocomponentes. Os parâmetros representativos dos fenômenos envolvidos tiveram seus valores estimados.

6.7.1 Resultados da modelagem matemática da cinética de adsorção de BTEX e fenol no sistema monocomponente.

Os modelos cinéticos de adsorção dos compostos BTEX e fenol em sistema em batelada monocomponente comparados com os dados experimentais estão apresentados pelas Figuras 59 a 64. As curvas cinéticas relativas às diminuições da concentração na fase líquida indicam aumentos equivalentes das concentrações no sólido. Rápidas cinéticas de adsorção são observadas para todos os componentes estudados, atingindo-se equilíbrios entre 2 e 10 minutos.

O tolueno adsorveu mais rapidamente que os outros componentes, enquanto que o fenol procedeu à adsorção lentamente. A velocidade de adsorção do tolueno foi cerca de 30 vezes superior à do fenol. Os compostos benzeno, etilbenzeno e xilenos adsorveram em uma velocidade aproximadamente a metade da observada pelo tolueno.

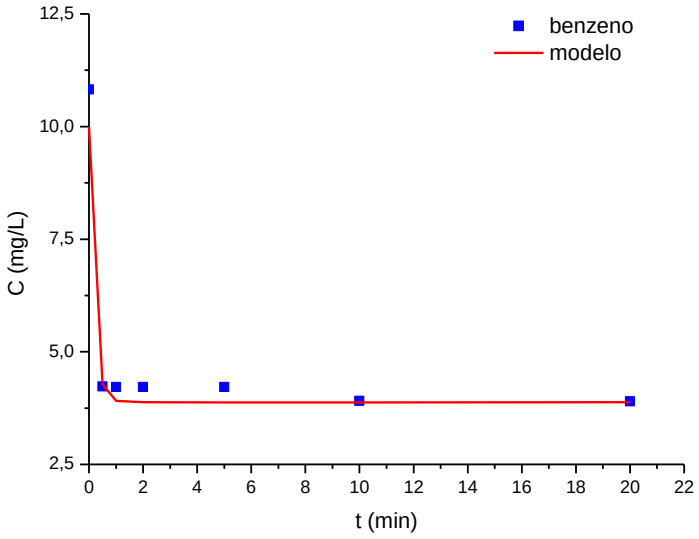


Figura 6.1 - Evolução da concentração do benzeno no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL; T=23±1°C; C_0=10,8mg/L.

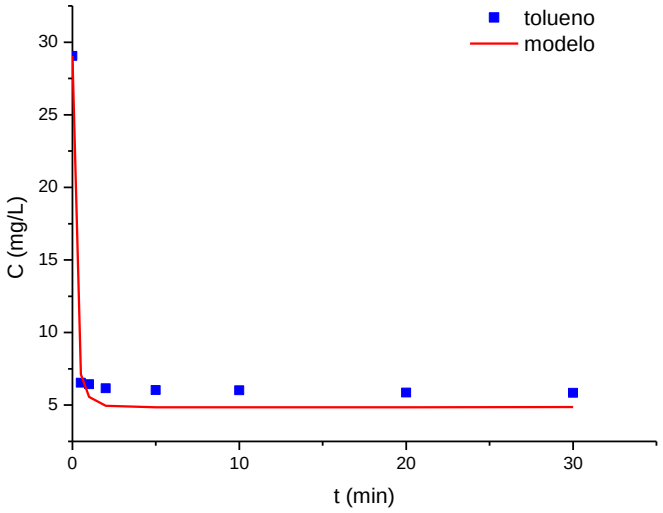


Figura 6.2 - Evolução da concentração do tolueno no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL;T=23±1°C; C_0=29,06 mg/L.

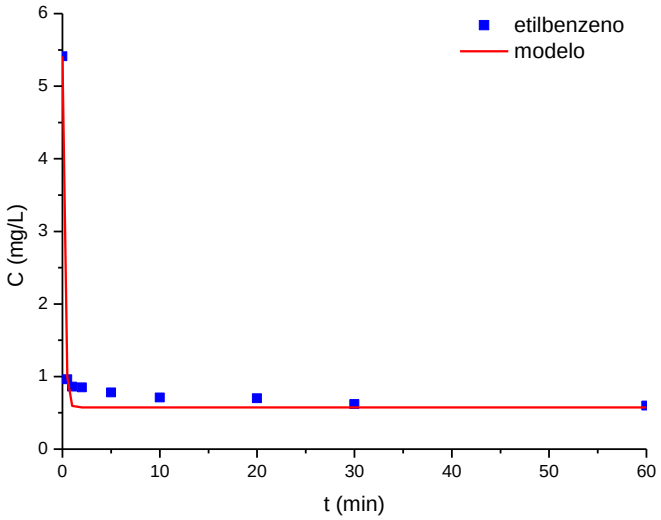


Figura 6.3 - Evolução da concentração do etilbenzeno no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL; T=23±1°C; C_0=5,41 mg/L.

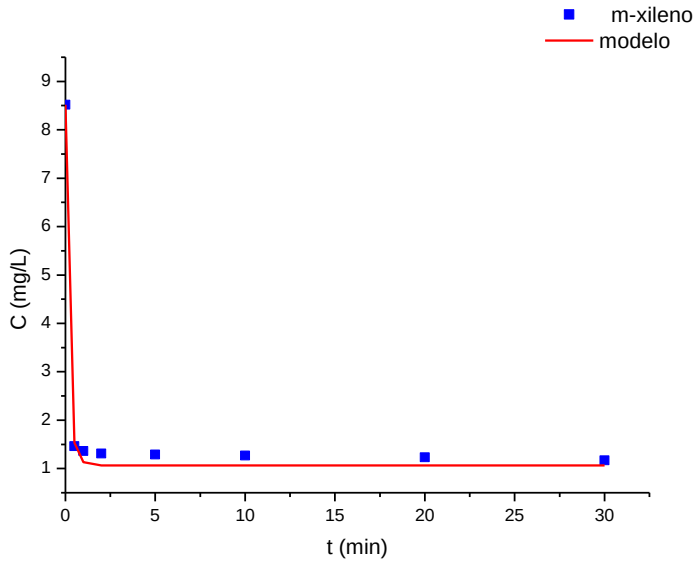


Figura 6.4 - Evolução da concentração do **m-xileno** no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL; T=23±1°C; C_0=8,56 mg/L.

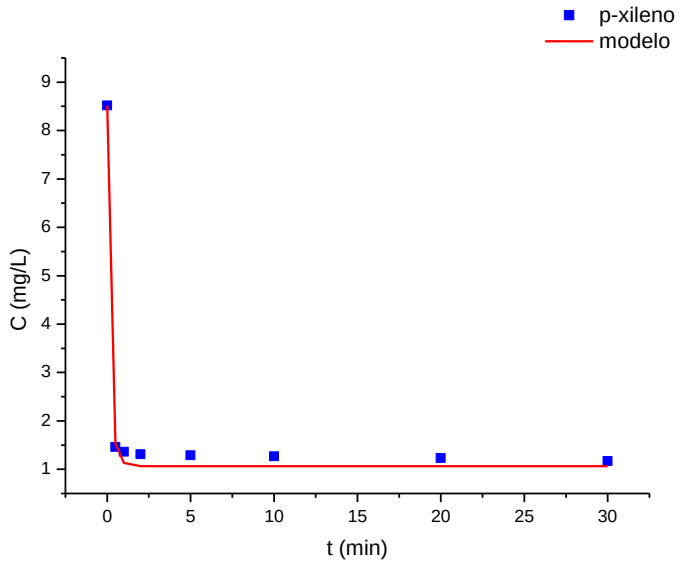


Figura 6.5 - Evolução da concentração do **p-xileno** no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL; T=23±1°C; C_0=8,52 mg/L.

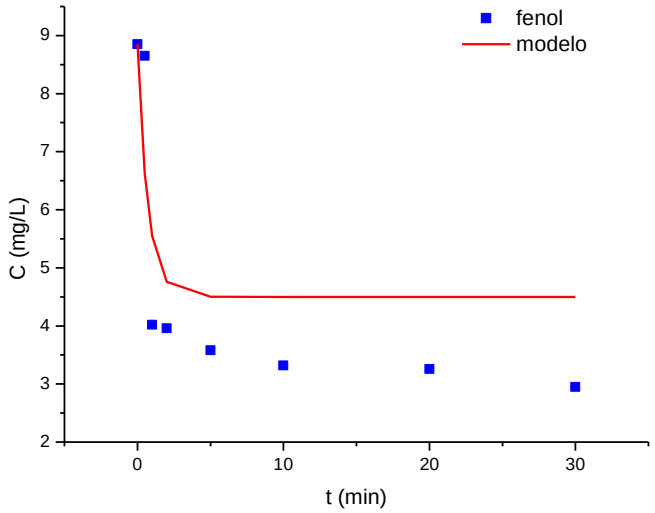


Figura 6.6 - Evolução da concentração do **fenol** no processo adsortivo monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2; m=1,0g,V=50mL; T=23±1°C; C_0=8,85mg/L.

Os resultados experimentais foram bem ajustados pelo modelo cinético para todos os compostos. No caso do fenol, foi observada uma pequena diferença entre o modelo e a diminuição da concentração no líquido com o tempo.

As evoluções avaliadas no regime transiente de cada um dos constituintes estudados forneceram as constantes cinéticas de adsorção e os valores de n a partir dos ajustes do modelo. Os respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Constantes cinéticas de BTEX e fenol monocomponente.

i	b	t	e	m-x	p-x	f
k_{ai}[(min^{-1}(mg.L^{-1}))^n]x10^{-2}	5,19	9,3	5,04	5,97	6,05	0,34
n	1,16	1,23	0,70	1,46	1,12	1,05
R^2	0,9976	0,9976	0,9778	0,9997	0,9992	0,9191

A partir das velocidades de adsorção se observa que o fenol aparece como o mais lento a se acomodar na superfície da argila, enquanto que o tolueno se mostra o mais rápido.

As correlações obtidas nas ordens de grandezas de 0,9191 a 0,9997 indicam que as constantes de velocidade foram consistentes, segundo as adequações do modelo.

6.7.2 Resultados da modelagem matemática do equilíbrio de adsorção de BTEX e fenol no sistema monocomponente.

Os valores da capacidade máxima de adsorção (q_{im}), da constante de equilíbrio de adsorção (K_i) e de n relacionado com a heterogeneidade da superfície, foram determinados quando da aplicação do modelo de equilíbrio considerado, Langmuir-Freundlich.

As Figuras 6.7 a 6.12 apresentam as curvas resultantes da aplicação do modelo de equilíbrio de Langmuir-Freundlich na adsorção dos compostos BTEX e fenol examinados nos sistemas monocomponentes.

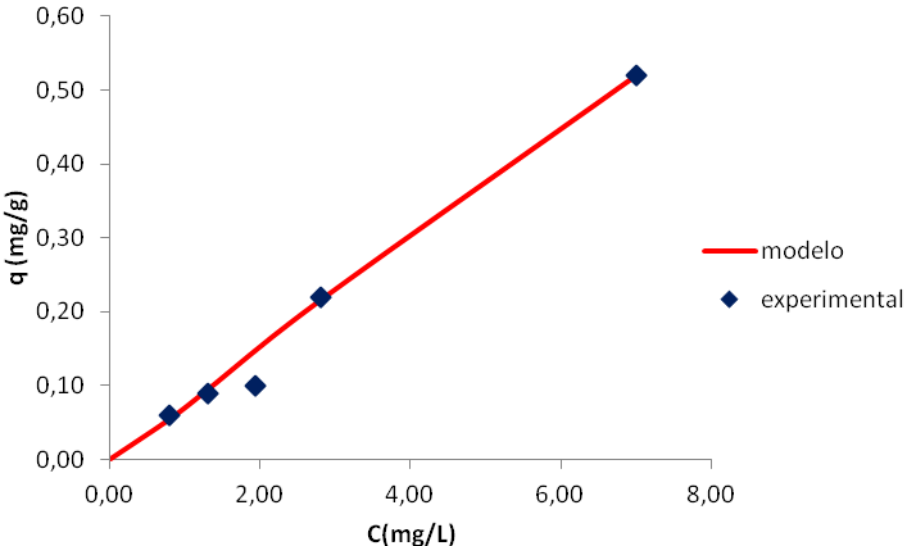


Figura 6.7 - Equilíbrio de adsorção benzeno-argila no sistema monocomponente
Condições: C_{b0}(2,01 -17,40)mg/L; pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

Os dados experimentais da adsorção do benzeno foram representados de forma razoável na faixa de concentração estudada (2,01mg/L a17,40mg/L). No equilíbrio de adsorção do benzeno a capacidade máxima de adsorção foi de 2,04mg/g.

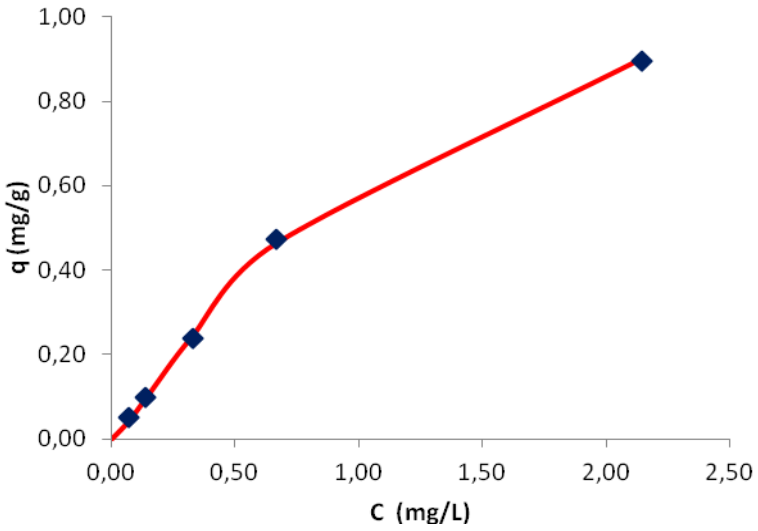


Figura 6.8 - Equilíbrio de adsorção tolueno-argila no sistema monocomponente.
Condições: C_{t0}(6,67-29,03)mg/L; pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

A isoterma de equilíbrio característica do tolueno revela uma considerável tendência à adsorção no sólido adsorvente, caracterizando a isoterma como favorável. Entretanto a capacidade de adsorção máxima obtida (1,27mg/g) pelo modelo de Langmuir-Freundlich não apresentou valores compatíveis com a constante de equilíbrio de 0,9492 $[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-nt}$. O comportamento de baixa capacidade máxima de adsorção e significante ordem de grandeza da constante de equilíbrio pode estar relacionado à ocupação de sítios ativos disponíveis mais específicos.

Para o etilbenzeno (Figura 6.9) as observações experimentais e aquelas obtidas através de cálculo com base no modelo adotado mostraram que este composto adsorve de forma favorável. Uma capacidade máxima de adsorção de 6,67mg/g e constante de equilíbrio de 0,0543 $mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-ne}$, caracterizaram o equilíbrio de adsorção do sistema etilbenzeno-argila.

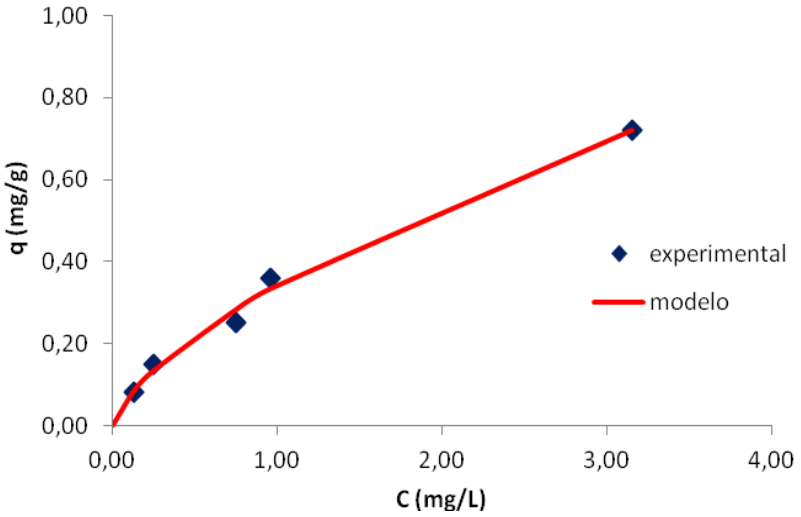


Figura 6.9 - Equilíbrio de adsorção etilbenzeno-argila no sistema monocomponente. Condições: C_{e0}(1,67-17,51)mg/L**.** pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

As Figuras 6.10 e 6.11 apresentam as isotermas de equilíbrio de adsorção para o m-xileno e p-xileno, respectivamente. Esses compostos, que são isômeros, apresentaram capacidades máximas de adsorção de 3,83mg/g de m-xileno e de 2,09 mg/g de p-xileno. As constantes de equilíbrio relacionadas ao m-xileno e p-xileno foram de 0,0976$[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-nm-x}$ e 0,1974$[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-np-x}$, respectivamente. A constante relativa ao m-xileno mostrou-se duas vezes menor que a constante relacionada com o equilíbrio de adsorção do p-xileno.

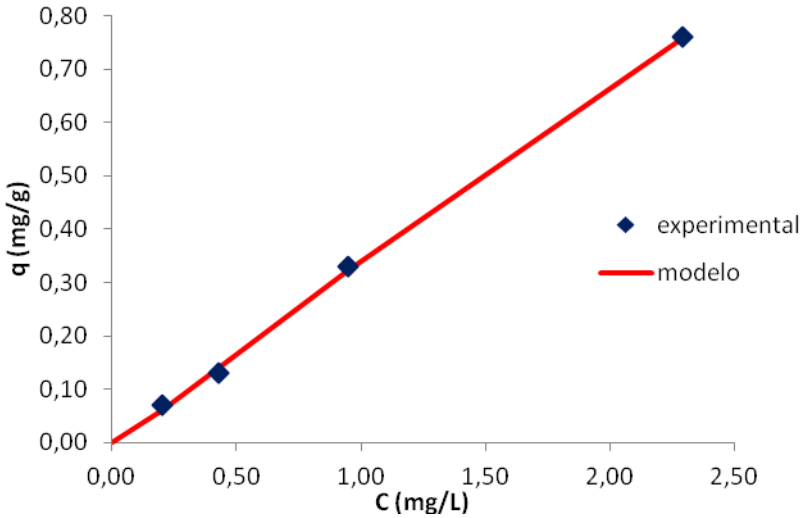


Figura 6.10 - Equilíbrio de adsorção m-xileno-argila no sistema monocomponente. Condições: C_{m-x0}(1,77-17,39)mg/L**.** pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

Esses resultados podem estar relacionados à posição do radical metila na estrutura molecular dos xilenos, uma vez que os isômeros apresentam características físico-químicas muito semelhantes. Entretanto, na prática, os resultados referentes à eficiência de adsorção dos dois isômeros foram semelhantes, estiveram na faixa entre 87% e 88 % de remoção, o que leva a concluir que a similaridade estrutural e de características termodinâmicas semelhantes fornecem resultados práticos equivalentes.

Uma observação particular diz respeito à semelhança entre os xilenos e o etilbenzeno. Esses compostos possuem, além da mesma fórmula molecular, características de solubilidades em líquidos com estreitas semelhanças. As eficiências de remoção desses compostos foram realmente as mais acentuadas dentre os compostos estudados individualmente. Considerando essas evidências, a ordem de afinidade se confirma, havendo possibilidade de relacioná-la com as estruturas moleculares e as características termodinâmicas dos adsorvatos.

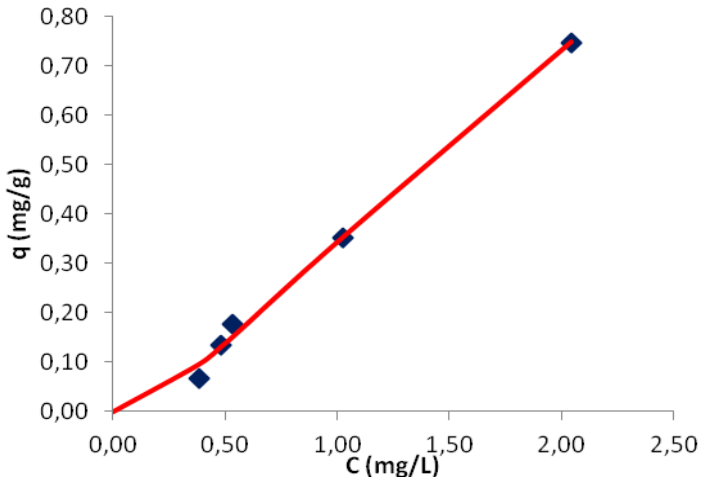


Figura 6.11 - Equilíbrio de adsorção p-xileno-argila no sistema monocomponente.
Condições: C_{px0}(1,63-17,46)mg/L. pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

A constante de equilíbrio do fenol apresentou valor sensivelmente baixo ($0{,}0051[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-nf}$) indicando um equilíbrio pouco deslocado para a adsorção no sólido. Por outro lado, este foi o constituinte com a maior

capacidade de adsorção no sistema monocomponente, o que sugere que o fenol é pouco seletivo, devendo adsorver na maioria dos sítios do sólido. A isoterma característica (Figura 6.12) apresenta a forma linear, porém de inclinação baixa confirmando a natureza desfavorável deste composto na argila adsorvente.

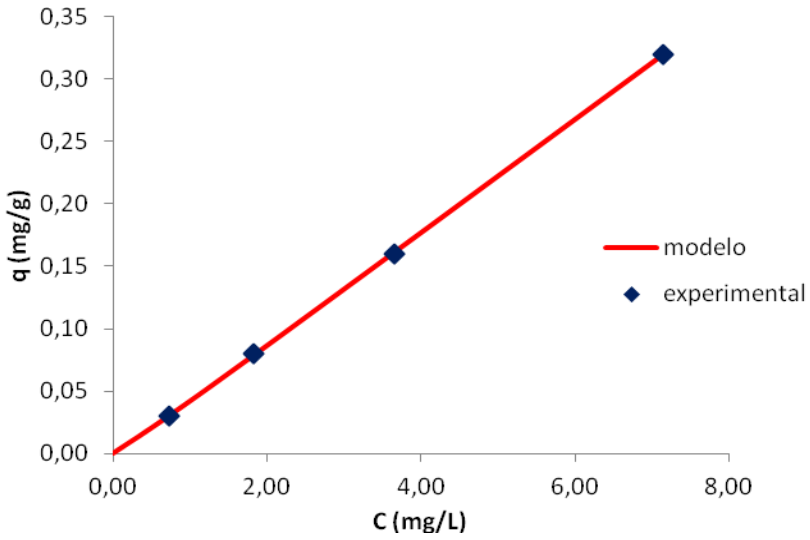


Figura 6.12 - Equilíbrio de adsorção fenol-argila no sistema monocomponente.
Condições: C_{f0}(2,0-20,0)mg/L. pH = 9 ± 0, 2; m = 1, 0 g; V = 50 mL; 23 ± 1°C.

A capacidade máxima de adsorção do fenol de 8,28mg/g indica elevada afinidade deste componente com a argila adsorvente, por outro lado a relação de adsorção-dessorção representada pela constante de equilíbrio de adsorção foi a mais baixa. A eficiência experimental de remoção de fenol sugere que, apesar da sua elevada capacidade máxima adsortiva, este componente possui relativa facilidade de dessorção da superfície do material adsorvente.

A Tabela 6.4 mostra os valores dos parâmetros do modelo aplicados aos dados experimentais de cada um dos compostos estudados.

Tabela 6.4 - Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich.

i	n	q_{im} (mg/g)	K_i $[mg.g^{-1}(mg.L^{-1})]^{-n}$	R^2
Benzeno	1,16	2,04	0,0358	0,9997
Tolueno	1,23	1,27	0,9492	0,9999
Etilbenzeno	0,70	6,67	0,0543	0,9959
m-Xileno	1,12	3,83	0,0976	0,9997
p-Xileno	1,46	2,09	0,1974	0,9975
Fenol	1,05	8,28	0,0051	0,9999

Correlações acima de 0,99 representaram um bom ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich aos dados experimentais de cada componente i, observados no equilíbrio entre as fases líquida-sólida. Os resultados dos ajustes do equilíbrio indicam a existência de sítios ativos diferenciados na superfície da argila organofílica em análise. Valores de n variaram de 0,7 para o equilíbrio do etilbenzeno a 1,46 referente ao equilíbrio do p-xileno.

As relações de equilíbrio de adsorção entre as fases sólida e líquida podem ser classificadas, em geral, segundo a isoterma correspondente, que se apresenta linear, favorável e desfavorável. Do balanço de massa, com referência às isotermas, tem-se para a massa do adsorvato no adsorvente (q.m) e a massa do adsorvato no líquido (C.V) no equilíbrio, a relação K*=q.m/C.V para cada componente i, cujos valores estão apresentados na Tabela 21 Valores de K*=1, K*<1 e K*>1 correspondem a isotermas lineares, desvaforáveis e favoráveis, respectivamente.

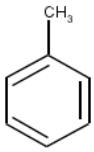
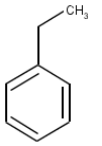
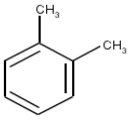
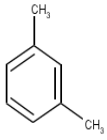
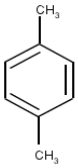
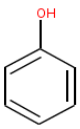
Tabela 6.5 - Relação de equilíbrio entre as fases sólido-líquido.

Componente	benzeno	tolueno	etilbenzeno	m-xileno	p-xileno	fenol
K*	1,51	14,77	12,31	7,00	3,53	0,83
	1,37	14,58	12,00	6,05	5,55	0,88
	1,57	14,47	6,67	6,95	6,65	0,87
	1,49	14,24	7,50	6,64	6,87	0,90
	1,51	8,36	4,57		7,32	

Os compostos BTEX apresentaram isotermas favoráveis, com destaque para o tolueno e etilbenzeno com valores de K* superiores, significando maiores remoções de massa do adsorvato para o sólido. O fenol, cujos valores de K* foram próximos a 1, apresentou uma isoterma com tendência à linearidade. A partir das observações experimentais e da obtenção dos parâmetros representativos do modelo combinado de Langmuir-Freundlich os resultados do equilíbrio de adsorção do fenol no presente estudo relacionam a dessorção deste composto da superfície discretamente maior que a adsorção, de onde se pode concluir que a isoterma de equilíbrio do fenol é menos favorável.

As propriedades físico-químicas que puderam ser observadas como importantes nos resultados da adsorção dos compostos BTEX e fenol, como os respectivos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção obtidos estão apresentados na Tabela 6.6.

Tabela 6.6 - Propriedades e parâmetros dos modelos cinéticos e de equilíbrio para o sistema monocomponente.

Estrutura de i	Tamanho Molecular (Å)	Solubilidade em água 25ºC (g/L)	n	q_{im} (mg/g)	K_i $[mgg^{-1}(mg.L^{-1})]^n$	k_{ai} $[min^{-1}(mgL^{-1})n]x10^2$
Benzeno	6,6	0,180	1,16	2,04	0,0358	5,19
Tolueno 	8,2	0,627	1,23	1,27	0,9492	9,3
Etilbenzeno 	9,5	0,208	0,70	6,67	0,0543	5,04
o-Xileno 	8,7		nd	nd	nd	nd
m-Xileno 	8,6	0,196	1,46	3,83	0,0976	5,97
p-Xileno 	9,8	0,190	1,12	2,09	0,1974	6,05
Fenol 	6,2	8,2	1,05	8,28	0,0051	0,34

Os valores das capacidades de adsorção no equilíbrio de cada componente (q_i) na mistura somaram 2,72mg/g. Este valor mostrou-se inferior comparando-se com as capacidades máximas individuais (q_{mi}) obtidas pelo modelo para etilbenzeno (6,67mg/g), m-xileno(3,83 mg/g) e fenol(8,28mg/g).

Assim, para 1g de argila em contato com 50ml de uma solução da mistura de BTEX e fenol nas concentrações acima indicadas, evidencia-se a existência de sítios disponíveis na superfície do adsorvente, os quais não foram adsorvidos completamente.

Por conseguinte, na faixa de concentração empregada nas experiências, não foi observada a saturação dos sítios da argila adsorvente. A variação dos valores de n, o qual se associa a heterogeneidade superficial, evidenciaram a existência de sítios ativos diferenciados.

Fenol e etilbenzeno apresentaram as maiores capacidades máximas de adsorção indicando maiores números de interações, mais sítios ocupados indicando mais afinidade destes compostos com a argila adsorvente. Os valores das constantes de equilíbrio, que relacionam a razão entre a adsorção e a dessorção, apresentaram-se na ordem de grandeza de 10^{-2} para o benzeno, etilbenzeno e m-xileno. O tolueno apresenta o maior valor de K, entretanto um baixo valor de q_{tm} observado pode estar associado à adsorção seletiva, indicando que o tolueno ocupa sítios específicos na superfície da argila.

6.7.3 Avaliação da adsorção de BTEX e fenol no sistema multicomponente.

Devido à considerável complexidade real dos sistemas de adsorção de mistura de componentes, não há um modelo com aplicabilidade universal para tais sistemas. O modelo estendido de Langmuir-Freundlich tem sido usado para misturas binárias, porém a sua aplicação tem mostrado consistência termodinâmica apenas nos casos em que os valores das capacidades de adsorção máximas dos componentes são iguais. Além destas considerações, o

modelo estendido é limitado aos constituintes de tamanho moleculares semelhantes. Abordagens deste modelo para valores de qm diferentes em sistemas binários têm demonstrado correlações razoáveis com os dados experimentais para moléculas mais simples como O_2, CO e CO_2, CO adsorvidos em sílica gel, entretanto, podem não ser aplicáveis adequadamente a todas as faixas de concentração e devem ser utilizados com cautela (RUTHVEN, 1984).

Formações azeotrópicas e adsorção seletiva aparecem comumente no comportamento de equilíbrio de sistemas binários ou de multicomponentes e não são preditos pelos modelos de Langmuir ou Langmuir-Freundlich estendidos. Outros comportamentos podem ser atribuídos a atrações intermoleculares, adsorção localizada ou ainda interações não ideais entre as fases. Considerar tais comportamentos requer um modelo estatístico mais detalhado.

Diante das evidências descritas a aplicação do modelo estendido de Langmuir-Freundlich para o sistema multicomponente em análise forneceria valores inconsistentes.

6.8 CONCLUSÕES PARCIAIS

O modelo de Langmuir-Freundlich representou de forma adequada os resultados de equilíbrio de adsorção dos componentes BTEX e fenol em sistemas monocomponentes. Os parâmetros, capacidades máximas de adsorção (q_{im}), constantes de equilíbrio de adsorção (K_i) e n_i, foram determinados quando da aplicação do modelo de equilíbrio considerado e forneceram coeficientes de correlações superiores a 0,99.

O modelo cinético aplicado aos constituintes no sistema monocomponente foi bem ajustado aos dados experimentais. Foram observadas rápidas cinéticas de adsorção para todos os compostos analisados, cujos tempos de equilíbrio não ultrapassaram 20 minutos.

Os dados de equilíbrio de adsorção dos sistemas multicomponentes, embora tenham sido simulados ajustes segundo o modelo combinado de Langmuir-Freundlich, não forneceram resultados consistentes com os resultados obtidos experimentalmente. Comportamentos como atrações intermoleculares, adsorção localizada ou interações entre as fases podem ser indicados como responsáveis pelos desvios observados.

6.9 REFERÊNCIAS

AKÇAY, M. **Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmotillonite (TBAM) clay**: Thermodynamic and Kinetic Calculations. Journal of Colloid and Interface Science, p.1-6, 2005.

AKÇAY, G.; KILINÇ, E.; AKÇAY, M. **The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM).** Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects. v.335, p. 189-193, 2009.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2ª ed. LTC: Rio de Janeiro, 2004.

BURNS, S. E.; BARTELT-HUNT, S. L.; SMITH, J. A. **Sorption and permeability of gasoline hydrocarbons in organobentonite porous media.** Journal of Hazardous Materials. v. 96, p. 91-97, 2003.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, 3ª ed. Prentice Hall, 1999.

KESSAÏSSIA, Z.; AIT HAMOUNDI, S.; HOUARI, M.; HAMDI, B. **Adsorption of some volatile organic compounds on geomaterials**. Desalination. v. 166, p. 449-455, 2004.

MENABUE, L.; MALAVASI, G.; LUSVARDI, G.; CASTELLINI, E. **Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite.** Journal of Colloid and Interface Science. v. 292, p. 322-329, 2005.

OZKAYA, B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models.** Journal of hazardous Materials. v. 219. p.158-163, 2006.

PERRY, R. W.; GREEN, D. W. **Chemical Engineers' Handbook**. 7ª ed, McGraw-Hill: EUA, 1999.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**.. p. 220-244. John Wiley e Sons: Estados Unidos, 1984.

SHEN Y. H. **Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.232, p. 143–149, 2004.

CAPÍTULO 7

7.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O desenvolvimento desta tese consistiu no estudo e avaliação de um processo de adsorção de BTEX e fenol pela argila esmectítica *chocolate,* organicamente modificada em sistemas mono e multicomponentes, em regime transiente. Com base nas observações literárias e nos resultados obtidos por este trabalho as conclusões abaixo puderam ser constatadas.

7.2 CONCLUSÕES GERAIS

- Os melhores resultados da adsorção de BTEX e fenol pela argila, a partir das avaliações preliminares, foram observados adotando-se o SQA cloreto de hexadeciltrimetrilamônio na concentração relativa a 150% da CTC da argila *chocolate* (78,3 meq/g) em meio alcalino (pH+9 $\pm$0,2). O tratamento aumentou o espaçamento basal da estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos de 14,73 Å para 22,08 Å, e a área superficial passou de 33 m^2/g para 62 m^2/g. Nestas condições, remoções na faixa de 30% a 90% foram alcançadas;
- Os efeitos de transferência de massa interna, avaliados por meio de cálculo do critério de Weisz, resultaram em valores numéricos (<<1) de $2{,}70x10^{-9}$ para o fenol e de $2{,}01x10^{-11}$ para o benzeno, concordando com a hipótese de que os efeitos difusionais seriam desprezíveis. Os efeitos relacionados com a transferência de massa externa forneceram $1{,}07x10^{-2}$ % e $1{,}4x10^{-3}$% para benzeno e o fenol, respectivamente. Estas frações, menores que 5%, evidenciaram que a transferência de massa externa não influenciou significativamente. A partir dessas evidências, pôde-se concluir que os aspectos do processo foram de caráter puramente adsortivos (na superfície do adsorvente).
- As observações nos sistemas monocomponentes evidenciaram uma rápida cinética de adsorção para todos os compostos estudados e tempos de equilíbrio atingidos em média de 30 minutos. Nas condições de equilíbrio experimentais observaram-se as concentrações de equil*íbrio* (q) de fenol e

BTEX seguintes: meta-xileno (0,76 mg/g), para-xileno (0,75 mg/g), etilbenzeno (0,72 mg/g), tolueno (0,69 mg/g), benzeno (0,52 mg/g) e fenol (0,32 mg/g). Eficiências de remoção de fenol e BTEX pela argila organofílica na faixa de 55% e 92% foram observadas nos sistemas monocomponentes estudados.

- Os resultados de equilíbrios de adsorção dos sistemas monocomponentes ajustaram-se bem ao modelo de Langmuir-Freundlich. Os modelos cinéticos de adsorção ratificaram os rápidos equilíbrios de adsorção, identificando constantes de velocidades diferenciadas dos compostos estudados. Aspectos relacionados à heterogeneidade das partículas foram associados aos diferentes valores de n (benzeno=1,16, tolueno=1,23, etilbenzeno=0,70, m-xileno=1,46, p-xileno=1,12 e fenol= 1,05) obtidos nos modelos de equilíbrio. A existência de sítios específicos pode estar associada às diferenças observadas ao modo com o qual cada componente atinge a superfície da argila.

- Avaliações nos sistemas multicomponentes mostraram que os compostos que apresentaram maiores afinidades pela argila apresentaram-se na seguinte ordem decrescente de eficiência remoção: etilbenzeno> xilenos> tolueno> fenol > benzeno. Comparadas com as eficiências dos sistemas monocomponentes, o etilbenzeno apresenta a maior afinidade com a argila, seguido dos xilenos, em ambos os sistemas. O fenol e o benzeno apresentaram posições invertidas, indicando que na competitividade entre os compostos em acessar os sítios disponíveis da argila, o fenol mostra-se mais lento. Pode-se observar através da constante cinética de adsorção do fenol $(k_{af} = 0{,}34x10^{-2}[\min^{-1}(mg/L)])$ é menor do que a constante do benzeno $(k_{ab} = 5{,}19x10^{-2}[\min^{-1}(mg/L)])$.

7.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuação dos estudos de adsorção de BTEX e fenol pela argila *chocolate* organofílica sugere-se:

- O estudo de misturas binárias, selecionando grupos de componentes com propriedades físicas (estruturais) e químicas semelhantes, com vistas à aplicação do modelo estendido de Langmuir-Freundlich;

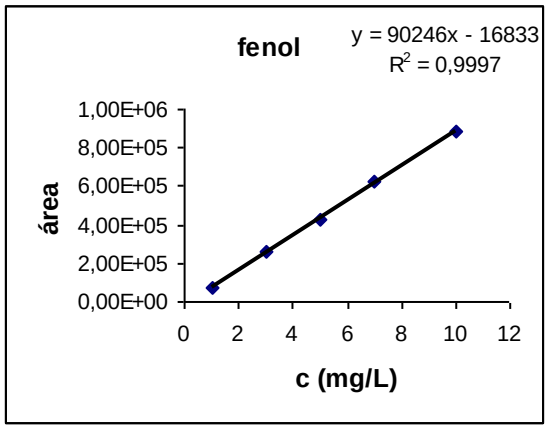
- Desenvolver e modelar sistemas dinâmicos mono e multicomponentes de adsorção em coluna de leito fixo peletizado;

- Aplicar os estudos dinâmicos desenvolvidos em laboratório em unidade piloto;

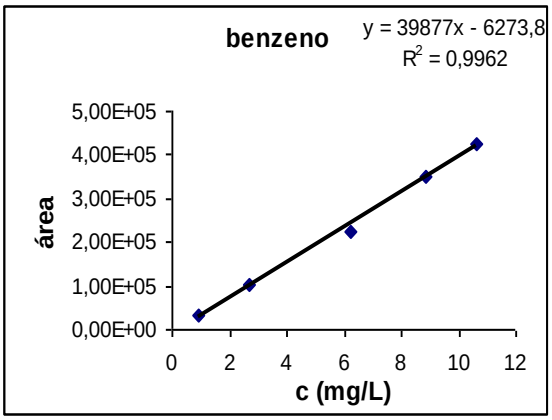
- Validar os dados do presente trabalho com efluentes da indústria.

ANEXO 1

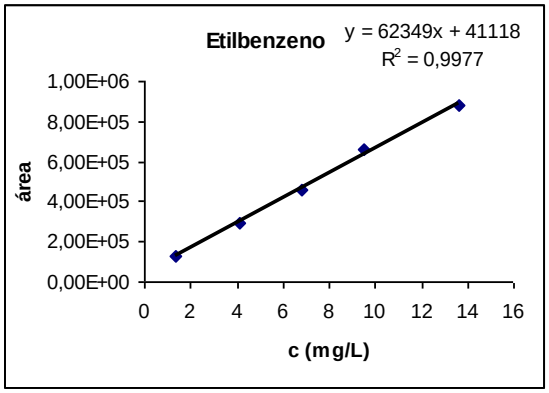
A.1.1 - PADRONIZAÇÃO DOS COMPOSTOS BTEX E FENOL EM CLAE



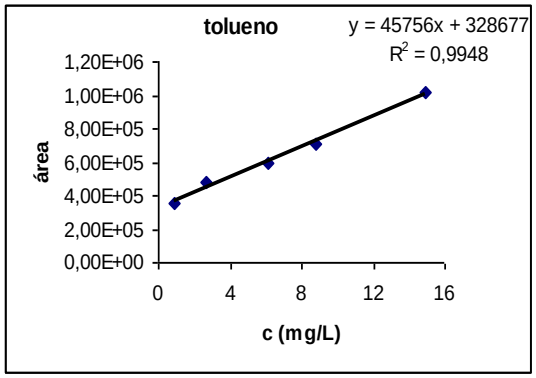
(a)



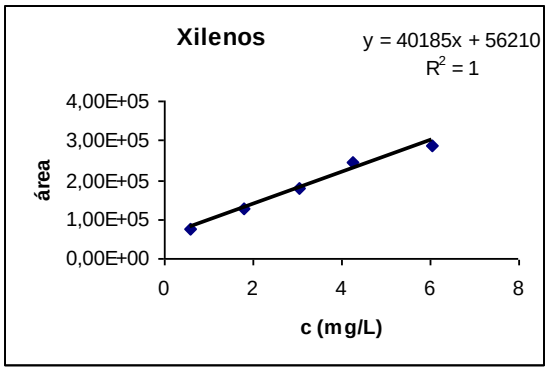
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura A.3.1 - Curvas de Calibração dos compostos aromáticos: **(a)** fenol; **(b)-** benzeno; **(c)-** etilbenzeno **; (d)-** tolueno; **(e**)- xilenos.

A.3.2 CROMATOGRAMAS DE DETERMINAÇÃO DE BTEX E FENOL POR CLAE

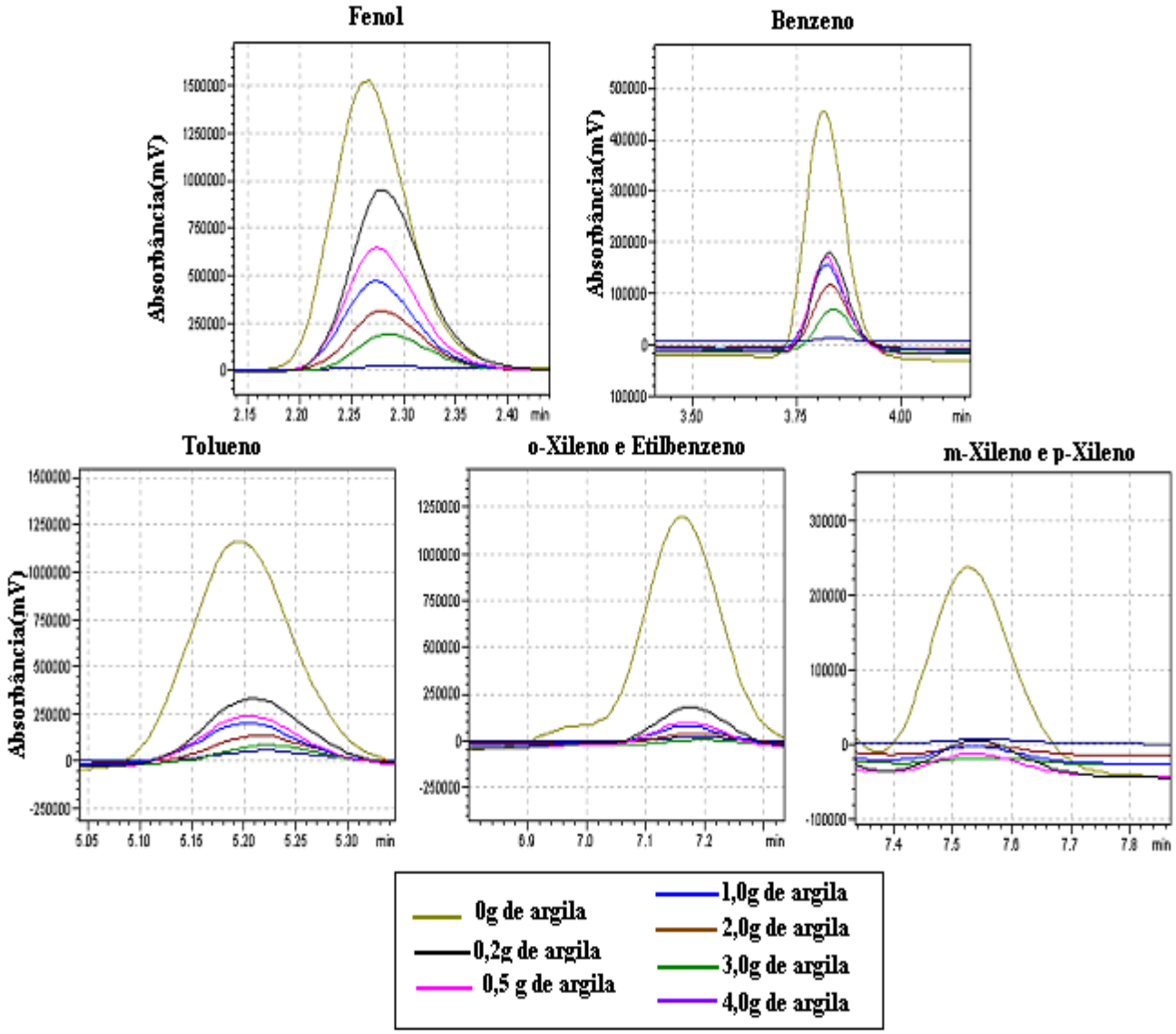


Figura A.3.2 - Cromatogramas individuais de adsorção de fenol e BTEX em argila, sob as condições cromatográficas de λ= 210nm, T= 40°C, C18, fase móvel: H2O: MeOH:CH3CN(37:35:28); vazão fase líquida =1,0 mL/min.

ANEXO 5

DADOS EXPERIMENTAIS DOS SISTEMAS MONOCOMPONENTE

Tabela A.5.1 - Dados experimentais do equilíbrio de adsorção BTEX e fenol monocomponentes. Ci concentração na fase líquida (mg/L) e q_i concentração na fase sólida (mg/g). Condições: pH=9 ±0,2;, m=1,0g,v= 0,05L, T=23±1°C, tempo 150 min.

benzeno		tolueno		fenol		m-xileno		p-xileno		etilbenzeno	
C_i	q_i	C_i	q_i	C_i	q_i	c	q	c	q	c	q
7,01	0,52	2,97	0,19	0,72	0,03	2,29	0,76	2,09	0,77	3,15	0,72
2,81	0,22	5,11	0,24	1,82	0,08	0,96	0,33	1,05	0,36	0,96	0,36
1,93	0,10	9,27	0,39	3,66	0,16	0,57	0,13	0,55	0,18	0,75	0,25
1,30	0,09	15,23	0,69	7,14	0,32	0,43	0,13	0,49	0,14	0,25	0,15
						0,20	0,07	0,19	0,08	0,13	0,08

Tabela A.5.2 - Dados experimentais da cinética de adsorção de BTEX e fenol monocomponente. Condições: pH=9 ±0,2;, mads=1,0g,v= 0,05L, T=23±1°C, tempo 240 min.

	benzeno	tolueno	etilbenzeno	p-xileno	m-xileno	fenol
Tempo (min)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)	q (mg/g)
0,5	0,3295	0,22	0,519	0,353	0,3565	0,2315
1	0,33	0,241	0,524609	0,358	0,3645	0,2345
2	0,33	0,2945	0,604898	0,3605	0,372	0,2345
5	0,33	0,3165	0,62582	0,3615	0,374	0,2535
10	0,3455	0,32	0,704857	0,3625	0,375	0,2665
20	0,346	0,349	0,706398	0,3645	0,3755	0,2695
30	0,3455	0,3525	0,787278	0,3675	0,3745	0,285
60	0,346	0,3535	0,847334	0,3665	0,375	0,285
120	0,3455	0,353	0,862464	0,367	0,3735	0,2845
240	0,3455	0,3525	0,862351	0,3665	0,3755	0,285

ANEXO 6

DADOS EXPERIMENTAIS DO SISTEMA MULTICOMPONENTES

Tabela A.6.1 - Dados do equilíbrio para o sistema multicomponente.

BENZENO			TOLUENO			ETILBENZENO		
C_0(mg/L)	C(mg/L)	q(mg/g)	C_0(mg/L)	C(mg/L)	q(mg/g)	C_0(mg/L)	C(mg/L)	q(mg/g)
1,72	1,20	0,0262	1,72	0,97	0,0373	1,72	0,81	0,0452
3,45	2,08	0,0684	3,43	1,68	0,0877	3,43	1,09	0,1173
4,31	2,16	0,1076	4,29	2,25	0,1021	4,29	1,12	0,1588
8,62	3,87	0,2375	8,58	4,74	0,1922	8,58	1,87	0,3354
17,23	7,69	0,4769	17,17	9,68	0,3743	17,17	3,48	0,6843

XILENOS			FENOL		
C_0(mg/L)	C(mg/L)	q(mg/g)	C_0(mg/L)	C(mg/L)	q(mg/g)
1,71	0,67	0,0519	20	9,84	0,507812
3,42	0,97	0,1226	10	4,56	0,272103
4,28	1,35	0,1465	5	2,26	0,136854
8,56	2,53	0,3011	4	1,80	0,11018
17,11	3,52	0,6794	2	0,82	0,058789

Tabela A.6.2 - Dados da cinética de adsorção para o sistema multicomponente.

t(min)	Benzeno C_0 (mg/L) q(mg/L)	Tolueno C_0 (mg/L) q(mg/L)	etilbenzeno C_0 (mg/L) q(mg/L)	fenol C_0 (mg/L) q(mg/L)	m+p-xileno C_0 (mg/L) q(mg/L)
0,5	0,044	0,0323	0,2630	0,2907	0,3603
1	0,051	0,0277	0,2681	0,2941	0,3710
2	0,067	0,0293	0,2683	0,2972	0,3801
5	0,043	0,0243	0,2645	0,3002	0,4005
10	0,182	0,2588	0,7894	0,2995	0,3908
20	0,237	0,2551	0,7849	0,3009	0,4002
30	0,231	0,2553	0,7957	0,3038	0,3801
60	0,245	0,2448	0,7686	0,3075	0,4100
120	0,237	0,2485	0,7718	0,3061	0,4067

ANEXO 7

DADOS PARA MODELAGEM DOS SISTEMAS MONOCOMPONENTES

Tabela A.7.1 - Dados da cinética de adsorção monocomponente de BTEX e fenol. Condições: pH=9 ±0,2;, m=1,0g,V= 50mL, T=23±1°C, tempo 240 min.

Dados Iniciais de Equilíbrio. L-F	Benzeno C_{b0}=10,82 q_{bm}=2,04 n=1,16 Kb=0,0358	Tolueno C_{t0}=29,06 q_{tm}=1,27 n=1,23 Kt=0,9492	Etilbenzeno C_{e0}=5,41 q_{em}=6,67 n=0,70 Ke=0,0543	p-xileno C_{px0}=8,52 q_{px-m}=2,09 n=1,46 Kpx=0,1974	m-xileno C_{mx0}=8,56 q_{m-xm}=3,83 n=1,12 Kmx=0,0976	Fenol C_{f0}=8,85 q_{tm}=8,28 n=1,05 Kf=0,0051
Tempo (min)	Ci(t)(mg/L)	Ci(t)(mg/L)	Ci(t)(mg/L)	Ci(t)(mg/L)	Ci(t)(mg/L)	Ci(t)(mg/L)
0.5	8,65	6,54	0,96	1,46	1,43	8,65
1	4,02	6,43	0,86	1,36	1,27	4,02
2	3,96	6,15	0,85	1,31	1,12	3,96
5	3,58	6,03	0,78	1,29	1,08	3,58
10	3,32	6,02	0,71	1,27	1,06	3,32
20	3,26	5,86	0,70	1,23	1,05	3,26
30	2,95	5,86	0,62	1,17	1,07	2,95
60	2,95	5,84	0,60	1,19	1,06	2,95
120	2,96	5,85	0,61	1,18	1,09	2,96
240	2,95	5,84	0,62	1,19	1,05	2,95

C_{io}(mg/L); q(mg/g)_; C(mg/L); K_i(estimados, função de n); t(min).