

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Curso de Mestrado

Nº 106

P

P

G

E

Q



**PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UMA ARGILA
ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE
FENOL**

Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti

PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UMA ARGILA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE FENOL

JORGE VINÍCIUS FERNANDES LIMA CAVALCANTI

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Co-orientador: Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho

Recife – PE

Março, 2008

C376p

Cavalcanti, Jorge Vinicius Fernandes Lima.

Preparação e utilização de uma argila organofílica como adsorvente de Fenol / Jorge Vinicius F. Lima Cavalcanti. - Recife: O Autor, 2008.

xvi, 78 folhas, il : figs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2008.

Inclui Bibliografia e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Fenol. 4. Argilas Organofílicas. I. Título.

UFPE

660.2

CDD (22. ed.)

BCTG/2008-060

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 18 / 04 / 2008 pela banca
examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva (DEQ – UFCG)

Este trabalho é dedicado às pessoas que conviveram e trabalharam comigo nesses últimos anos e que apostaram na realização desta pesquisa. A todos vocês, muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- À minha família, pai, mãe, irmãs, tias, cunhados, a todos, muito obrigado por tudo;
- À minha querida namorada Aninha, que mais uma vez, esteve sempre presente ao meu lado;
- Aos meus orientadores, Professor César Abreu e Maurício Motta por toda ajuda para conclusão deste trabalho e pela confiança depositada;
- Aos alunos de I.C. Livia Portela (ITEP) e Victor Hugo Cavalcanti (UFPE), que estiveram presentes nas horas necessárias e muito contribuíram para conclusão deste;
- Ao professor Mohand Benachour (UFPE) que gentilmente cedeu o cromatógrafo HPLC, que está sob sua responsabilidade, e foi fundamental para análises das soluções fenólicas;
- Ao pesquisador Osmar Souto Baraúna (ITEP), que foi uma pessoa bastante solícita durante todo projeto e que ao final deste, torna-se um amigo;
- Ao técnico de laboratório Rossini Vilaça Neves (ITEP), pela atenção e ajuda;
- Ao Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), por gentilmente ter cedido suas instalações para o desenvolvimento da pesquisa com as argilas;
- Ao professor Antônio Coelho (UFPE), que de boa vontade cedeu as instalações do Laboratório de Processos Químicos, onde os estudos adsorptivos foram realizados;
- À Oxiteno do Brasil, pela gentileza do fornecimento da amostra do ÉSTER ULTRALUB 5391;
- À Clariant do Brasil, pela gentileza do fornecimento da amostra do sal quaternário de amônio GENAMIN C-TAC 50 (cloreto de trimetil-hexadecil-amônio);
- Ao Professor Dr. Heber Carlos Ferreira, da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, pelo fornecimento das amostras das argilas esmectíticas da mina Bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina Grande – PB;
- Ao convênio CAPES/FACEPE e ao Projeto Universal (CNPq) pelo suporte financeiro.

RESUMO

Esta pesquisa teve como principal objetivo a obtenção de uma argila organofílica com capacidade de promover a separação do composto fenol, encontrado nos efluentes aquosos de indústrias petroquímicas. O procedimento experimental objetivando a obtenção da argila organofílica foi iniciado por um tratamento da argila esmectítica em seu estado natural, com carbonato de sódio. Esse tratamento teve como meta intensificar as propriedades tixotrópicas da esmectita *in natura* pelo aumento de água nas regiões intercamadas dos argilominerais, promovido pelo acréscimo do teor do cátion sódio, decorrente da troca catiônica, em estado de hidratação. A etapa final da obtenção da argila organofílica correspondeu a um tratamento da argila sódica, inicialmente preparada, com sal quaternário de amônio comercial. O estado de hidratação da região intercamadas da argila sódica se constituiu um fator facilitador do ingresso, nessa região, do cátion orgânico. A técnica de separação do fenol, fundamentada em processos adsorptivos, se constituiu na alternativa de tratamento, aplicando-se a argila organofílica transformada a partir de uma esmectita regional, como material adsorvente.

O desenvolvimento desta pesquisa envolveu o processo adsorptivo aplicado aos sistemas operacionais em batelada, abordando escalas laboratoriais. Avaliações cinéticas e de equilíbrio foram executadas a fim de se obter os parâmetros essenciais à elaboração dos modelos representativos deste sistema adsorptivo, como a determinação do tempo de equilíbrio, da capacidade máxima de adsorção, da constante de equilíbrio adsorptivo e da constante cinética adsorptiva, fundamentais para estabelecer bases, em estudos futuros complementares, para um projeto de um adsorvedor em leito fixo na extrapolação da escala laboratorial para piloto.

Os resultados do processo adsorptivo indicaram que a argila organofílica teve uma eficiência de remoção superior a 80% em relação à concentração inicial de fenol, sugerindo, portanto, a utilização da mesma como material adsorvente.

Os estudos realizados possibilitaram a recomendação da argila *in natura* tratada com carbonato de sódio e da argila sódica tratada com sal quaternário de amônio, respectivamente, como fluidos tixotrópicos de perfuração de poços de petróleo base água e base óleo, segundo às Normas N-2604 e N-2258 da PETROBRAS.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Fenol, Argilas Organofílicas.

ABSTRACT

This research had as main objective the attainment of organophilic clay with capacity to promote the separation of phenol, found in effluent the watery ones of petrochemical industries. The experimental procedure objectifying the attainment of the organoclay was initiated by a treatment of natural clay with sodium carbonate. This treatment had as goal to intensify the thixotropic properties of the *in natura* smectite for the water increase in the interlayers regions of the mineral's clay promoted by the addition of the sodium, related to the cationic exchange, in hydrating state. The final stage of the attainment of the organophilic clay corresponded to a treatment of the sodium clay, initially prepared, with commercial quaternary ammonium salt. The hydration state of the interlayer region of the sodium clay constituted a facilitate factor of the joining, in this region, of organic cation. The technique of separation of phenol, based on adsorptive processes, constituted an alternative treatment, applying itself organophilic clay transformed from a region smectite, as material adsorbents.

The development of this research involved the applied adsorptive process to the operation systems in batch, relating laboratories scale. Kinetic evaluations and of equilibrium had been executed in order to get the essential parameters to the elaboration of the representative models of this adsorptive system, as the determination of the equilibrium time, maximum adsorption capacity, equilibrium adsorptive constant and kinetic adsorption constant, basic models to establish bases, in complementary future studies, for a project of a adsorption continuous in transforming the laboratorial scale for a pilot.

The results of the adsorption process had indicated that the organophilic clay had an efficiency of superior removal 80% in relation to the initial phenol concentration, suggesting, therefore, the same use of as material adsorbents.

The carried studies make possible the recommendation of the *in natura* clay treated with sodium carbonate and the sodium clay treated with ammonium quaternary salt, respectively, as thixotropic fluid of perforation of oil wells base water an base oil, second to the Norms N-2604 and N-2258 of PETROBRAS.

KEYWORDS: Adsorption, Phenol, Organophilic Clay.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xv
ABREVIATURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. ARGILAS ESMECTÍTICAS	6
2.2. FENOL	11
2.3. TIXOTROPIA E VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA	11
2.4. INTERAÇÕES DAS ARGILAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS	12
2.5. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ADSORTIVO	15
2.5.1. Influência do pH	15
2.5.2. Influência da Temperatura	15
2.6. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS ADSORTIVOS	16
2.6.1. Modelagem da Evolução Cinética de um Processo Adsorativo	17
2.6.1.1. Cinética de Adsorção	17
2.6.1.2. Equilíbrio Adsorativo (Modelo de Langmuir e Freundlich)	18
2.6.1.3. Adsorção em Batelada (Processo Descontínuo)	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1. MATERIAIS	22
3.1.1. Materiais Utilizados	22
3.1.2. Equipamentos	24
3.2. METODOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	25
3.2.1. Modificação das Propriedades da Argila <i>in natura</i> (Síntese da Argila Sódica)	26
3.2.1.1. Procedimento Experimental para Síntese da Argila Sódica	27

3.2.1.2. Procedimento Experimental para Quantificação da Viscosidade Plástica	29
3.2.2. Modificação das Propriedades da Argila Sódica (Síntese da Argila Organofílica)	30
3.2.2.1. Procedimento Experimental para Síntese da Argila Organofílica	31
3.2.2.2. Procedimento Experimental para Quantificação da Viscosidade Aparente	32
3.2.3. Análises Utilizadas para Caracterização do Material Adsorvente	33
3.3 METODOLOGIA PARA OS ESTUDOS ADSORTIVOS	34
3.3.1. Metodologia Empregada no Processo Adsorativo	34
3.3.2. Escolha da Argila Organofílica	35
3.3.3. Estudos dos Efeitos Provocados pela Alteração do pH e da Temperatura do Sistema	35
3.3.4. Estudos dos Efeitos Provocados pela Alteração da Massa de Argila Organofílica	36
3.3.5. Estudos Cinéticos	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. MODIFICAÇÃO DA ARGILA <i>IN NATURA</i> (SÍNTESE DAS ARGILAS SÓDICAS E ORGANOFÍLICAS)	37
4.1.1. Viscosidades Plásticas	37
4.1.2. Viscosidade Aparente	41
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	42
4.2.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	42
4.2.2. Difração de Raios-X	43
4.2.3. Inchamento de Foster	45
4.2.4. Área Superficial Específica (BET)	46
4.3. ESCOLHA DO MATERIAL ADSORVENTE	47
4.4. ESTUDOS ADSORTIVOS	51
4.4.1. Estudo da Variação do pH	51
4.4.2. Estudo da Variação da Temperatura	55
4.4.3. Estudo do Efeito da Massa de Adsorvente	59
4.4.4. Estudo Cinético Adsorativo	61

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICE A - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO NA FASE SÓLIDA	74
APÊNDICE B - CÁLCULO DA CAPACIDADE MÁXIMA ADSORTIVA E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	75
ANEXO I - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO NA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE SÓDIO	76
ANEXO II - CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO.	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Estrutura cristalina das argilas esmectíticas segundo Grim. Fonte: Zandonadi, 1972.	06
Figura 02 - Esquema geral de obtenção da argila organofílica: representação da estrutura da argila <i>in natura</i> (a); da argila após tratamento com sódio (b); da argila após tratamento com sal quaternário (c). Fonte: Pereira, Rodrigues e Diaz, 2007. ...	10
Figura 03 - Argilas <i>in natura</i> utilizadas na pesquisa.	23
Figura 04 - Reator com controle e indicação de temperatura e agitação.	28
Figura 05 - Britador de mandíbulas (a); Moinho de disco (b); Reator com controle de temperatura e agitação (c); Sistema de filtração à vácuo e estufa com circulação forçada de ar (d).	29
Figura 06 - Sistema de peneiramento após trituração no almofariz (a); Preparo da dispersão da argila sódica com agitador Brookfield (b); Descanso da dispersão por 24 h (c); Leitura da viscosidade plástica com viscosímetro FANN 35-A (d).	30
Figura 07 - Dispersão formada pela argila organofílica (a); Éster Ultralub 5391 (b); Descanso da dispersão por 16 h (c).	33
Figura 08 - Difratômetro de raios-X Rigaku-Ultima (a); Analisador de área superficial específica Micromeritics ASAP 2010 (BET) (b).	33
Figura 09 - Mesa agitadora QUIMIS (a); HPLC Shimadzu (b).	34
Figura 10 - pHmetro pHTEK (a), Mesa agitadora com controle de temperatura Marconi (b).	35
Figura 11 - Difração de raios-X das argilas <i>in natura</i> seca (—) e hidratada (—), e sódica seca (—) e hidratada (—).	43
Figura 12 - Difração de raios-X da argila organofílica oriunda do experimento III (—) e a mesma após adsorção do fenol (—).	43
Figura 13 - Inchamento de Foster das argilas <i>in natura</i> (a) e sódica (b).	45
Figura 14 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas III (a) e II (b).	46
Figura 15 - Curvas de equilíbrio para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (▲), II (◆) e III (■). T = 27 °C, m = 1 g e V = 100 mL.	48

Figura 16 - Curvas de equilíbrio linearizada para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (▲), II (◆) e III (■). T = 27 °C, m = 1 g e V = 100 mL.	49
Figura 17 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila.	50
Figura 18 - Curvas de equilíbrio para diferentes pHs, 7,0 (◆), 8,3 (■) e 9,0 (▲). T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.	52
Figura 19 - Curvas de equilíbrio linearizadas para diferentes pHs, 7,0 (◆), 8,3 (■) e 9,0 (▲). T = 30°C, m = 2 g e V = 100 mL.	52
Figura 20 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes pH.	53
Figura 21 - Curva de equilíbrio para diferentes temperaturas, 30 °C (◆) e 40 °C (■). m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL.	56
Figura 22 - Curva de equilíbrio linearizada para diferentes temperaturas, 30 °C (◆) e 40 °C (■). m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL.	56
Figura 23 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes temperaturas.	58
Figura 24 - Efeito da massa de argila sobre a concentração final da solução fenólica. C ₀ = 108,58 mg.L ⁻¹ , T = 29 °C e V = 100 mL e pH 7,0.	60
Figura 25 - Adequação do modelo cinético de pseudo-segunda-ordem aos dados experimentais. C ₀ = 27 mg.L ⁻¹ (◆), C ₀ = 54 mg.L ⁻¹ (■), C ₀ = 109 mg.L ⁻¹ (▲).	62
Figura 26 - Cinética adsortiva na fase sólida, C ₀ = 27 mg.L ⁻¹ (◆), C ₀ = 54 mg.L ⁻¹ (■), C ₀ = 109 mg.L ⁻¹ (▲). T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0.	63
Figura 27 - Cinética adsortiva na fase líquida, C ₀ = 27 mg.L ⁻¹ (◆), C ₀ = 54 mg.L ⁻¹ (■), C ₀ = 109 mg.L ⁻¹ (▲). T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0.	63
Figura 28 - Análise de Variância para a adequação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Definição dos tratamentos com base na combinação de níveis dos fatores envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA.	25
Tabela 02 - Definição dos tratamentos com base na combinação de níveis dos fatores minimizados envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA.	26
Tabela 03 - Concentração do cátion amônio quaternário como fator de modificação das argilas sódica e <i>in natura</i>	26
Tabela 04 - Viscosidades plásticas das argilas do Araripe-PE, antes e após tratamento com carbonato de sódio realizado nas condições estabelecidas no item 3.2.	37
Tabela 05 - Valores das viscosidades plásticas das argilas <i>in natura</i> e sódicas de Boa Vista-PB, conseguidas com base no planejamento experimental estruturado na Tabela 01 (item 3.2)	38
Tabela 06 - Viscosidades plásticas da argila Chocolate.	39
Tabela 07 - Viscosidades plásticas da argila Chocolate com níveis dos fatores minimizados.	40
Tabela 08 - Viscosidade aparente da argila organofílica.	41
Tabela 09 - CTC das argilas <i>in natura</i> e Chocolate sódica (meq/100 g).	42
Tabela 10 - Espaçamentos basais das formas <i>in natura</i> seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção do fenol, da argila Chocolate, Boa Vista-PB.	44
Tabela 11 - Resultados da análise de Área Superficial Específica (BET).	46
Tabela 12 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento I.	47
Tabela 13 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento II.	47
Tabela 14 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento III. ...	48
Tabela 15 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes argilas organofílicas. pH = 7,0. T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.	49

Tabela 16 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila.	50
Tabela 17 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorativo em pH = 7,0. T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.	51
Tabela 18 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorativo em pH = 8,3. T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.	51
Tabela 19 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorativo em pH = 9,0. T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.	52
Tabela 20 - Capacidade máxima adsorativa e constante de equilíbrio para diferentes pH.	53
Tabela 21 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes pH.	54
Tabela 22 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorativo a 30 °C. m = 2 g, pH = 8,3 e V = 100 mL.	55
Tabela 23 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorativo a 40 °C. m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL.	55
Tabela 24 - Capacidade máxima adsorativa e constante de equilíbrio para diferentes temperaturas.	57
Tabela 25 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes temperaturas.	58
Tabela 26 - Efeito da massa de argila na concentração final da solução fenólica na fase líquida. $C_0 = 108,58 \text{ mg.L}^{-1}$, T = 29 °C e V = 100 mL e pH 7,0.	59
Tabela 27 - Valores experimentais das concentrações em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais. T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0.	61
Tabela 28 – Valores referentes a linearização do Modelo cinético de pseudo-segunda ordem. T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0.	62
Tabela 29 - Planilha contendo os valores das concentrações na fase sólida (experimental e teórica) e o erro relativo associado (δ).	63
Tabela 30 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.	64

NOMENCLATURA

C_A	Concentração do adsorbato	mg.L^{-1}
C_{A0}	Concentração inicial do adsorbato	mg.L^{-1}
C_{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio	mg.L^{-1}
Q_A	Concentração de adsorbato retido no adsorvente	mg.g^{-1}
t	Variável temporal	minuto
Q_A^{SAT}	Concentração de adsorbato retido no adsorvente na saturação (capacidade máxima adsortiva)	mg.g^{-1}
θ_A	Fração de sítios ocupados	Adimensional
r_{AD}	Termo cinético adsortivo	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
r_D	Termo cinético dessortivo	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
r_A	Taxa líquida de adsorção	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_{AD}	Constante cinética de adsorção	$\text{L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
k_D	Constante cinética de dessorção	$\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$
K_A	Constante de equilíbrio	L.mg^{-1}
V	Volume da solução	L
R^2	Coefficiente de ajuste linear	Adimensional
m_s	Massa de adsorvente	g
K_{1ads}	Constante cinética referente ao modelo de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
K_{2ads}	Constante cinética referente ao modelo de pseudo-segunda ordem	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
F	Fator da análise de variância	Adimensional
χ	Fator do Qui-quadrado	Adimensional

ABREVIATURAS

CENPES	Centro de Pesquisa da PETROBRAS
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
BTEX	Mistura de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos
ITEP	Instituto de Tecnologia de Pernambuco
d001	Distância interplanar basal ou espaçamento lamelar
CTC	Capacidade de troca catiônica
CT	Cátions trocáveis
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance
DRX	Difratometria de raios-X
SQA	Sal quaternário de amônio

1. INTRODUÇÃO

As principais formas de contaminação, originada do petróleo, no solo, ar e águas superficiais e sub-superficiais são advindas das atividades de prospecção, exploração, transporte e refino do petróleo. A prospecção e exploração são responsáveis pela geração de resíduos sólidos e efluentes líquidos, envolvendo óleos e fluidos de perfuração. Durante o transporte e armazenamento, a partir dos poços de perfuração, podem ocorrer vazamentos ou grandes rupturas nos oleodutos e fissuras em tanques de estocagens externos ou subterrâneos. Nas etapas de refino, identificam-se inúmeras possibilidades de contaminação ambiental, ressaltando-se ainda a grande utilização 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, mantendo-as em condições indesejáveis para reutilização no processo ou para descarte em cursos d'água.

De maneira geral existem alguns fatores básicos que devem ser considerados no desenvolvimento de novas técnicas para remoção de poluentes, tais como: aptidão para degradação das substâncias desejadas; capacidade para processamento de grandes volumes de efluentes; baixo custo operacional, etc. Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, procurando-se incessantemente o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias estão gradativamente ajustando seus processos, com novos procedimentos, visando menor geração e maior remoção de elementos tóxicos presentes nos mesmos.

Água misturada com derivados de petróleo é produzida em grandes volumes em muitos processos industriais de produção desses derivados e de refino do óleo. Esta mistura deve ser tratada para separar os derivados de petróleo da água antes que possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo. Geralmente são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotores com ar dissolvido dentre outros, visando reduzir as concentrações dos derivados de petróleo. Os tratamentos com os processos convencionais quando não são economicamente viáveis, não apresentam eficiência adequada de separação ou produzem grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (ALMEIDA NETO *et al.*, 2003).

Os efluentes gerados nas refinarias de petróleo contém as mais diversas composições químicas, dependendo do seu tamanho, da complexidade, dos processos existentes e do tipo de petróleo utilizado. As condições ambientais e a localização das refinarias influenciam na natureza e na quantidade de emissões, bem como provocam impacto no meio ambiente. Os efluentes são produzidos principalmente pelos processos físicos de separação, tais como destilação atmosférica, destilação a vácuo, desparafinização, desasfaltação, desoleificação e também pelos processos que envolvem conversões químicas por isomerização, alquilação, eterificação, reforma catalítica, craqueamento, dentre outros. 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, etc. Dados fornecidos pela PETROBRAS (CENPES) indicam um consumo de água de 3 a 11 m³ por barril de óleo refinado.

De acordo com Mariano (2001), o fenol aparece nos efluentes de uma refinaria de petróleo oriundo das etapas de craqueamento catalítico, produção de lubrificantes e solventes e nas águas de lavagem da gasolina. Segundo a pesquisa, a concentração média deste aromático nos efluentes foi 154 mg.L⁻¹. Para Barros Júnior *et al.* (2004), a faixa de concentração dos efluentes fenólicos de uma refinaria está entre 0,9 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹.

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005, estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos como padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. Segundo este conselho, a concentração máxima de fenóis totais, em efluentes, não deve exceder 0,5 mg.L⁻¹.

Um estudo realizado por Otokunefor *et al.* (2005), afirma que 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 dessas fontes alguns processos utilizam fenol como solvente, contribuindo para o aumento da concentração de resíduos fenólicos nesses efluentes. Eles avaliaram o impacto causado pelo lançamento de efluentes de uma refinaria em um corpo hídrico receptor localizado na Nigéria. Este trabalho verificou que a quantidade de fenol no efluente tratado lançado no delta do rio receptor apresentou um teor de 1,84 mg.L⁻¹, valor superior ao máximo permitido pela legislação nigeriana que estabelece 0,5 mg.L⁻¹. O fenol é um dos resíduos mais difíceis de ser removido, normalmente envolvendo processos com eficiência pouco satisfatória e

custos operacionais elevados. Além disso, trata-se de uma substância altamente tóxica, que pode provocar mortandade de peixes e outros organismos aquáticos. A faixa de concentração prejudicial aos peixes varia de 0,1 até 100 mg.L⁻¹, dependendo da natureza do fenol ou da espécie do peixe.

A presença de grupos hidroxilas confere aos fenóis a capacidade de formar ligações de hidrogênio, o que dá aos mesmos pontos de ebulição acima de compostos orgânicos de massas moleculares próximas, além de apresentarem solubilidade elevada com a água. O fenol apresenta solubilidade 8,3 g por 100 g de água a 20 °C, portanto, poderá perfeitamente seguir dissolvido nos leitos dos rios após os despejos industriais (SOLOMONS *et al.*, 2002).

Os resíduos líquidos gerados por refinarias, possuem diferentes composições químicas incluindo óleos e graxas, fenóis, BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), amônia, sólidos suspensos, cianetos, sulfitos, compostos nitrogenados e metais pesados, tais como ferro, níquel, cromo, cobre, molibdênio, selênio, vanádio, zinco e cádmio. Buscando-se avaliar e monitorar o impacto ambiental provocado pelo lançamento de efluentes nos corpos hídricos, testes de toxicidade são muito 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 são tóxicos, provocando nestes organismos, não apenas efeitos letais, como também alterações quanto ao seu crescimento e à sua reprodução (WAKE, 2004).

Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento de efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. As argilas apresentam alta viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, que, associado à sua disponibilidade abundante, as tornam adsorventes de baixo custo. A argila montmorilonita, do grupo das esmectitas, é em relação ao carvão ativado bem mais acessível, custando cerca de vinte vezes menos (RODRIGUES, 2004).

O uso crescente de compostos e produtos originados do petróleo tem acarretado em problemas sérios à saúde humana e ao meio ambiente. A argila hidrofílica montmorilonita é um adsorvente ineficaz para compostos orgânicos aromáticos que se movem freqüentemente dos locais contaminados. O efeito da adsorção é suprimido pela competição da água em relação aos compostos não polares à superfície do material adsorvente. A adsorção dos compostos orgânicos na argila montmorilonita pode ser

realçada pela substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos surfactantes catiônicos maiores, tais como: hexadecil-trimetil-amônio, HDTMA; tetrametil-amônio (TMA); tetraetil-amônio (TEA); tetrabutil-amônio (TBA); e benzil-trimetil-amônio (BTMA). Adsorventes surfactantes retardam a migração de tais poluentes no ambiente sub-superficial tornando-se uma barreira eficaz do transporte dos mesmos nos solos (YASSER *et al.*, 2005).

Avaliando parâmetros termodinâmicos referentes ao estudo da adsorção do p-clorofenol na argila montmorilonita TBAM, Akçay (2005) concluiu que este material pode ser um bom material adsorvente para estas amostras.

Uma aplicação importante da argila esmectítica na indústria petroquímica é como fluido tixotrópico. Na direção que converge com uma forte expectativa de ampliação da pesquisa petrolífera nas bacias sedimentares brasileiras, justifica-se um aumento da metragem perfurada de poços de petróleo, induzida pela filosofia da privatização do segmento de pesquisa geológica da exploração de petróleo no país. Essa situação concorrerá para um subsequente aumento de consumo, tanto da argila esmectítica sódica utilizada como fluido tixotrópico de perfuração de poços base água, quanto da argila esmectítica organofílica, usada como fluido tixotrópico para poços de perfuração base óleo.

A literatura tem feito vasta referência à existência de argilas esmectíticas cálcicas com potencial para desenvolver propriedades organofílicas. Na região elas estão presentes nas bacias sedimentares do Araripe-PE e do Jatobá-PE, mais especificamente nas regiões dos municípios de Araripina, Trindade, Ouricuri, Ipubi, Buíque, Moxotó, Jatobá e Arcoverde. Essas argilas são naturalmente policatiônicas, com predomínio dos cátions magnésio e cálcio, podendo, após troca por sódio, desenvolver tixotropia. São também conhecidas as argilas esmectíticas das regiões dos municípios de Campina Grande-PB (Distrito de Boa Vista), Cubati-PB e Olivedos-PB, que, pelo fato de serem predominantemente sódicas têm uma capacidade de transformação em organofílica ainda melhor (BARAÚNA, 2000).

Esta pesquisa buscou desenvolver propriedades organofílicas em uma argila esmectítica policatiônica pelo tratamento com sal quaternário de amônio, a partir da sua versão sódica, com propriedades tixotrópicas otimizadas conseguida mediante troca por sódio, de maneira a permitir o seu uso como adsorvente de fenol. Para isto, realizou-se um tratamento com carbonato sódio em diferentes argilas esmectíticas *in natura*, da região do Araripe-PE e do município de Campina Grande-PB, objetivando a seleção da

argila sódica com a melhor viscosidade plástica, obedecendo à Norma N-2604 da PETROBRAS, para fluidos de perfuração de poços de petróleo base água.

Buscou-se, pelo tratamento com sal quaternário de amônio (cloreto de trimetil hexadecil amônio), que a argila esmectítica previamente tratada com sódio em condições otimizadas, desenvolvessem propriedades organofílicas e tixotrópicas equivalentes às exigidas pela Norma N-2258 da PETROBRAS, para argilas utilizadas em fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo, capazes de adsorver fenol nas condições estabelecidas pela Resolução 357/2005 do CONAMA.

Foram realizados estudos de equilíbrio e cinético adsortivo, em batelada, para diferentes concentrações iniciais de solução fenólica, com diversas massas de argila organofílica, em pH e temperatura diferentes.

O estudo serviu para quantificar os parâmetros básicos de um processo adsortivo, como a capacidade máxima adsortiva, constante de equilíbrio, tempo de equilíbrio e constante cinética adsortiva. Após toda etapa adsortiva, pôde-se elaborar um modelo cinético adsortivo, ajustando-o aos resultados experimentais obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ARGILAS ESMECTITICAS

A definição clássica designa argila como um material natural, terroso, de granulação fina que quando umedecido com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício (ou alumínio) e oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio (magnésio ou ferro), oxigênio e hidroxilas. Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for bivalente (como por exemplo, Ca^{2+} ou Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (como o Al^{3+}), apenas 2/3 dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. A distância d_{001} é chamada distância interlamelar ou distância interplanar basal e também é utilizada para classificar as diferentes argilas existentes (NEUMANN *et al.*, 2000). Na Figura 1 está ilustrado o modelo estrutural para argilas 2:1.

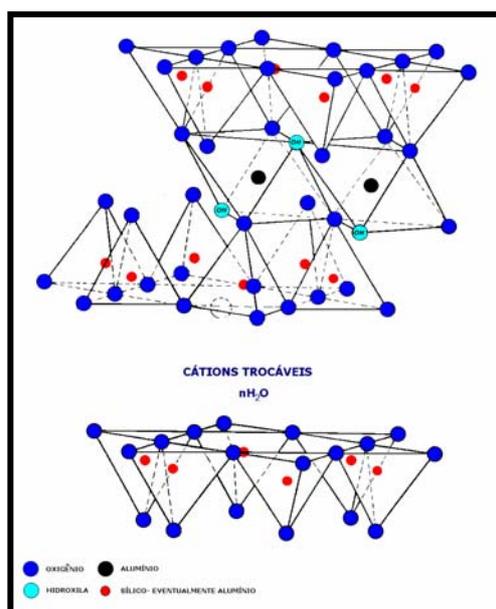


Figura 01 - Estrutura cristalina das argilas esmectíticas segundo Grim. Fonte: Zandonadi (1972).

Os argilominerais são formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (RIANELLI *et al.*, 2001).

As argilas são minerais que apresentam características físico-químicas peculiares. São formadas 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 e ferro. Quando em suspensão, em água, permite a separação de suas camadas lamelares e a intercalação de íons e moléculas. O entendimento das propriedades dos sistemas organizados, tais como: a formação de sistemas micelares, a presença de polieletrólitos interagindo com as argilas, e a formação de sistemas vesiculares, leva ao interesse pelo estudo de sistemas estruturados constituídos pelas argilas (PASTRE *et al.*, 2003).

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Ca^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, e não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Em compensação, estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades interessantes das mesmas. O excesso de carga negativa é compensado pela adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, onde a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar as cargas negativas nas camadas do material é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC). Esta propriedade também está relacionada com a extensão da substituição isomórfica. As CTC das argilas do tipo montmorilonitas e hectoritas estão entre 40 meq/100g e 150 meq/100g de argila (GOMES, 1988).

As argilas são largamente usadas como adsorventes devido à sua grande área superficial. Por outro lado, sua capacidade adsortiva para moléculas orgânicas, solúveis em água, polares ou catiônicas, é muito baixa. Isto se deve à natureza hidrofílica das superfícies minerais. O tratamento de argilas com reagentes orgânicos e inorgânicos aumenta a sua capacidade adsortiva. As argilas modificadas podem ser usadas como adsorventes em controle de derramamentos, em sistemas de tratamento de águas residuais e em tanques de armazenamento do petróleo adsorvendo constituintes orgânicos, impedindo assim a contaminação de águas subterrâneas. O potencial das argilas organicamente modificadas como adsorventes efetivos para contaminantes

orgânicos, na prevenção e na redução da poluição tem impulsionado os estudos sobre suas propriedades adsorptivas. A adsorção de compostos orgânicos por argilas organofílicas ocorre por vários mecanismos, tais como: reações iônicas e complexação (VIEIRA *et al.*, 2004).

As argilas esmectíticas naturais, cujo cátion trocável é o sódio, produzem géis que podem ser utilizados como agentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de água. Devido ao ambiente hidrofílico na superfície, a esmectita natural não é um adsorvente eficaz para os compostos orgânicos não-iônicos na água mesmo que a argila tenha uma área superficial específica elevada. Reações simples de troca de íons podem modificar extremamente as propriedades de superfície da esmectita natural. Quando, por exemplo, cátions orgânicos (surfactantes catiônicos) de fórmula $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$, onde R é um hidrocarboneto alquil, ocupam os locais de troca da esmectita, as propriedades de superfície as transformam de hidrofílica a hidrofóbica. Uma vez que tais cátions orgânicos são fixados na superfície da esmectita, uma fase orgânica é formada a qual é derivada do hidrocarboneto alquilo. Esta fase orgânica remove eficazmente compostos orgânicos não-iônicos da água com as interações hidrofóbicas (CHIOU *et al.*, 1983).

As argilas modificadas são normalmente preparadas usando um cátion amônio quaternário de fórmula geral: $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$ ou $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$ onde R e R' são hidrocarbonetos. As propriedades e capacidades adsorptivas das argilas dependem do tamanho molecular dos grupamentos R e R'. Quando os tamanhos R e R' são pequenos, como por exemplo: $-\text{CH}_3$ e fenil, tais argilas são classificadas como argilas adsorventes. Quando R ou R' são de cadeia longa, estas argilas são classificadas como argilas organofílicas. As características dos argilominerais permitem a adsorção de cátions inorgânicos e metálicos dos 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 tornar-se inativos, ou podem submeter-se à degradação catalítica na superfície da argila perdendo completamente sua toxicidade. Apesar deste comportamento, as argilas naturais têm mais tendência de atrair os cátions inorgânicos que os constituintes orgânicos dos resíduos líquidos. Isto se deve ao tamanho molecular dos compostos orgânicos, geralmente maiores que os grupamentos inorgânicos, e à

natureza hidrofílica das argilas permitindo que as moléculas de água, altamente polares, cubram as superfícies da argila e reduzam a atração da espécie orgânica pouco solúvel em água (BODOCSI *et al.*, 1997).

De acordo com os estudos de Smith *et al.* (1991 e 1995), demonstrou-se que os cátions orgânicos pequenos criam facilmente uma superfície relativamente rígida, não polar para os compostos orgânicos não-iônicos pela adsorção que é caracterizada por uma afinidade relativamente elevada desses compostos, por uma não linearidade de isotermas e por uma adsorção competitiva. Em contraste, os cátions orgânicos grandes criam um meio orgânico para uma afinidade dos compostos orgânicos não-iônicos através da conglomeração de suas correntes alquilo flexíveis, que é caracterizada por uma afinidade relativamente baixa dos compostos orgânicos não-iônicos, por linearidade de isotermas, e por uma adsorção não competitiva. Considerando-se a afinidade elevada dos compostos orgânicos não-iônicos por argilas organofílicas, as mesmas podem ser aplicadas para remover os poluentes orgânicos da água como um substituto ao carvão ativado. Cátions orgânicos trocados afetam de alguma maneira o comportamento adsorptivo de uma argila esmectítica parecendo estar relacionado ao tamanho e ao arranjo molecular dos cátions orgânicos trocados na argila. A adsorção de sais quaternários pode ser influenciada pela densidade da carga da esmectita e ser afetada também pelo seu cátion substituível. Esmectita de carga elevada não-saturada que exibe uma afinidade elevada para cátions orgânicos é apropriada para preparar argila organofílica com conteúdo elevado de carbono.

Além da estrutura e do tamanho do íon amônio quaternário, a densidade e a orientação dos grupos alquila sobre a superfície das argilas são fatores determinantes nas interações entre os argilominerais modificados e os compostos orgânicos. Conseqüentemente, os mecanismos que controlam essas interações dependem do tipo de cátion que as formam. As características mencionadas e observações feitas sugerem o potencial das argilas organofílicas como adsorventes para altas concentrações de compostos orgânicos não iônicos presentes em águas contaminadas.

A maior parte dos estudos em argilas organofílicas incluem tetrametilamônio (TMA), trimetilfenilamônio (TMPA) e tetraetilamônio (TEA) esmectita. Essas argilas organofílicas são efetivos adsorventes de compostos orgânicos não iônicos, em particular, de compostos aromáticos. Nas interações entre argilas organofílicas e compostos orgânicos, duas características são relevantes: as distâncias interlamelares e a hidrofobicidade das argilas organicamente modificadas.

Considerando as complexidades que geralmente envolvem as interações entre argilas modificadas por compostos orgânicos e os compostos orgânicos não iônicos, a otimização do processo adsorativo de um composto específico depende intrinsecamente da seleção da argila, do sal de amônio quaternário e dos métodos de troca catiônica empregados.

Foi verificado por Jordan (1949, apud Grim, 1953, p. 368) que a viscosidade de suspensão aquosa de argilas esmectíticas (bentonitas) varia com a quantidade de íons amônio quaternário no tratamento dessas argilas e que o seu valor máximo é obtido quando todos os cátions são substituídos. Entretanto, a viscosidade diminui quando o teor de sal quaternário de amônio excede o valor da CTC dessas argilas. No entanto, segundo Ferreira *et al.* (2007), o tratamento de argilas esmectíticas com sais quaternários de amônio em concentrações superiores a CTC da argila colabora com o aumento da capacidade adsorativa devido à fixação de íons amônio quaternário nas regiões intercamadas e na superfície externa dos argilominerais.

Pereira *et al.* (2007) desenvolveram um esquema para obtenção da argila organofílica após tratamento com sódio e sal quaternário de amônio, o qual está mostrado na Figura 02.

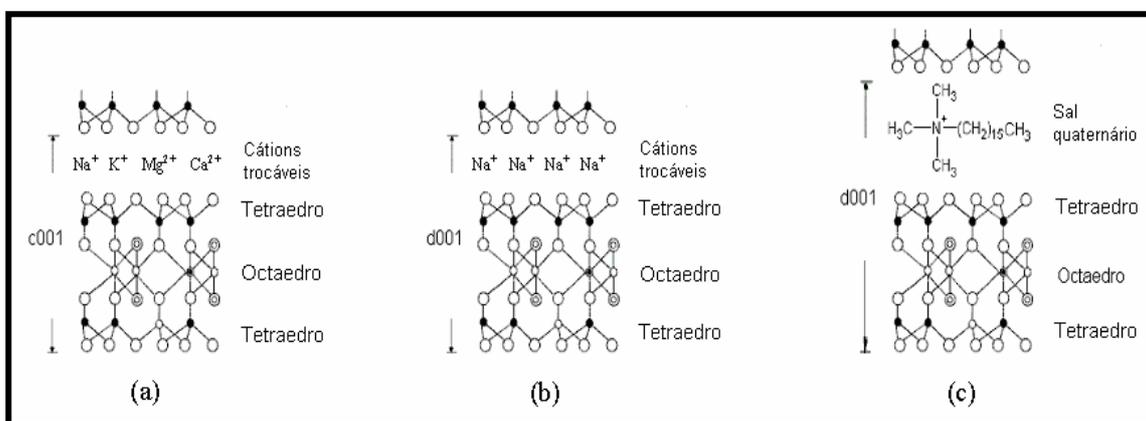


Figura 02 - Esquema geral de obtenção da argila organofílica: representação da estrutura da argila *in natura* (a); da argila após tratamento com sódio (b); da argila após tratamento com sal quaternário (c).

Fonte: Pereira, Rodrigues e Diaz (2007).

A relevância desses fatos somada à experiência e ao conhecimento acumulados dos estudos das argilas esmectíticas de bacias sedimentares do Nordeste motivou a realização do estudo das argilas sobrepostas às camadas de gipsita da região do Araripe. Esses estudos foram direcionados para a investigação das suas características adsorativas,

como agente descorante de óleo vegetal de soja, em estudo realizado pela ativação ácida da argila esmectítica com uma mistura de argila e solução de ácido clorídrico P.A. Após o tratamento ácido a argila (cerca de 1% em massa) foi posta em contato com o óleo vegetal. Os resultados demonstraram que a temperatura durante o ataque ácido afeta de maneira significativa no poder descorante da argila, em especial a uma temperatura de 90 °C, em que a redução de cor do óleo vegetal chegou a 84%. Além das propriedades adsorptivas, esta argila desenvolveu também a tixotropia, como agente de fluido de perfuração de poços de petróleo base de água (BARAÚNA *et al.*, 2000).

No Brasil as reservas estimadas de bentonita são de aproximadamente 47 milhões de toneladas, das quais 47,7% estão no Paraná, município de Quatro Barras, 26,6% estão em São Paulo nos municípios de Taubaté e Tremembé, e 25,3% estão na Paraíba nos municípios de Campina Grande e Boa Vista. Os principais consumidores desses materiais são as indústrias petrolíferas (agente tixotrópico nas perfurações de poços de petróleo), indústrias que trabalham com pelotização de minério de ferro (agente aglomerante), indústrias de tintas e vernizes (agente anti-sedimento de cargas e pigmentos), indústria da construção civil, entre outras (OLIVEIRA, 2004).

2.2. FENOL

O fenol é um composto sólido de cor branca e aparência cristalina, de fórmula molecular C_6H_5OH , massa molar $94,11 \text{ g.mol}^{-1}$, densidade $1,07 \text{ g.mL}^{-1}$, ponto de fusão $40,5 \text{ }^\circ\text{C}$, ponto de ebulição $181,7 \text{ }^\circ\text{C}$ e solubilidade em água a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ igual a $8,3 \text{ g}$ de fenol para 100 g de água. Apresenta momento dipolar igual a $1,7 \text{ D}$ e constante ácida (pK_A) $9,95$. É uma molécula com diâmetro igual a $0,62 \text{ nm}$, quando considerada esférica (TENG *et al.*, 2000).

2.3. TIXOTROPIA E VISCOSIDADES APARENTE E PLÁSTICA

Define-se como fluido Newtoniano aquele que apresenta a relação entre a tensão de cisalhante e a taxa de cisalhamento constante, sendo esta relação denominada viscosidade dinâmica. Quando o fluido é Não-Newtoniano, esta relação, para uma determinada taxa de cisalhamento, é definida como viscosidade aparente. Alguns fluidos Não-Newtonianos são de interesse da indústria do petróleo, como as dispersões de argila em água e óleo (MACHADO, 2002).

Os fluidos tixotrópicos apresentam-se como fluidos pseudoplásticos, em que a diminuição da viscosidade ocorre com o aumento da taxa de cisalhamento, onde há mudanças reversíveis do estado gel para o estado sol e vice-versa, sendo a mesma reprodutível por diversas vezes. Os fluidos de Bingham são fluidos que necessitam de uma tensão cisalhante inicial para romper sua rigidez e tornar-se Newtoniano. A viscosidade associada a esse tipo de fluido é definida como viscosidade plástica.

2.4. INTERAÇÕES DAS ARGILAS COM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Vários métodos físico-químicos e biológicos têm sido usados para remover compostos orgânicos em efluentes industriais. Aplicação de sistemas de filtração por membrana e adsorção em processos de tratamento de água e efluentes estão sendo utilizados atualmente (LIN *et al.*, 2005). Este grupo de pesquisadores desenvolveu um sistema de remoção de fenol de uma solução aquosa utilizando um processo combinado de adsorção e ultrafiltração utilizando a caulinita e a montmorilonita. Os experimentos de adsorção foram feitos em batelada com 0,2 g de argila e 100 mL de solução aquosa contaminada numa faixa de concentração variável do composto orgânico de 20–1000 mg.L⁻¹, sob agitação por 12 h a 25 °C. Os resultados demonstraram que a eficiência de remoção do fenol foi de 80% e uma capacidade máxima adsortiva igual a 40 mg.g⁻¹.

Segundo Kessaissia *et al.* (2004), as argilas apresentam viabilidade técnico-econômica decorrentes do seu potencial adsorativo e disponibilidade abundante, tornando-as adsorventes de baixo custo. Pesquisas recentes têm sido desenvolvidas a fim de aumentar o leque de aplicabilidade das argilas no tratamento de resíduos orgânicos presentes em efluentes líquidos. As propriedades de retenção por adsorção de compostos orgânicos voláteis, como fenol, clorobenzeno e orto-xileno por um geomaterial composto por bentonita, carvão ativado, cimento e um polímero solúvel em água, em diferentes condições operacionais, foram avaliadas. A operação foi realizada em batelada, a 25 °C, utilizando fenol, orto-xileno e cloro-benzeno, todos a 99% de pureza, fornecidos pela Aldrich Chemical Co, sem tratamento adicional. As soluções foram preparadas em concentrações variáveis de 50 a 400 mg.L⁻¹, com 0,3 g do material adsorvente em 50 mL de solução distribuídas em erlenmeyers de 100 mL. Após o equilíbrio estabelecido, as amostras contaminadas foram centrifugadas durante 20 minutos a 2000 rpm para que pudessem ser analisadas. Os resultados cinéticos obtidos para adsorção desses compostos no geomaterial, numa concentração inicial de

100 mg.L⁻¹, indicaram concentrações residuais de orto-xileno, clorobenzeno e fenol, respectivamente de 40, 30 e 20 mg.L⁻¹, para um equilíbrio estabelecido em 12h.

A caracterização e as propriedades adsorptivas da argila montmorilonita modificada por tetrabutylamônio foram determinadas por Akçay (2005). A argila montmorilonita organofílica foi preparada utilizando-se 10g da argila natural com 0,2 dm³ de água deionizada em mistura a 25 °C durante 1 h. Adicionou-se então 0,2 dm³ de uma solução com sal quaternário de amônio agitando-se a mistura a 25 °C durante 24 h e separando-se em seguida por filtração. A argila modificada é lavada de forma severa com 2 dm³ de água até que íons brometo originados do sal quaternário não mais sejam detectados. Esse material é seco a 80 °C, em seguida pulverizado a 150 µm. A adsorção do p-clorofenol nesta argila é feita em batelada com 20 mL de solução do poluente para 0,1 g de argila, a 25 °C durante 16 h. As isotermas de adsorção do composto fenólico retidos pela argila estudada foram ajustadas segundo os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos apontaram para a aplicação desta argila modificada como adsorvente eficaz de compostos fenólicos em efluentes contaminados.

Um estudo realizado por Sameer *et al.* (2003), observou a eficiência da adsorção do fenol, em batelada, utilizando diferentes tratamentos para ativação das argilas bentonitas sódicas, tais como: surfactante catiônico cetil-trimetil-amônio brometo (CTAB); alumínio como pilarizante; CTAB e alumínio misturados (CTAB/Al); ciclohexano; bentonitas tratadas termicamente a 850 °C durante 30 minutos (tratamento físico isento de agentes químicos); e argilas bentonitas *in natura*. Os experimentos de adsorção foram preparados em soluções de 50 mL com concentrações variáveis de fenol entre 20 e 100 ppm, a 25 °C. Outros experimentos com temperaturas 25 °C, 35 °C e 45 °C foram realizados para estudar sua respectiva influência. Os resultados cinéticos demonstraram que em soluções de concentrações iniciais idênticas de 40 ppm, em pH 7, a argila natural adsorveu muito menos que as modificadas, e entre elas, a que obteve o melhor desempenho foi a CTAB/Al, com capacidade máxima adsorptiva igual a 9,9 mg.g⁻¹. A concentração final de fenol nesse material foi igual a 2 ppm, enquanto que as demais argilas modificadas obtiveram concentrações finais iguais a 6 ppm e a argila *in natura* 24 ppm aproximadamente. O tempo de equilíbrio para todas as argilas modificadas foi de 8 h, enquanto que para a CTAB/Al foi de 5 h. Porém foi utilizada uma margem de tempo de 24 h, necessária para assegurar a chegada ao estado de equilíbrio químico.

Estudos realizados por Lawrence *et al.* (1998), em batelada, observou a adsorção de compostos fenólicos, fenol e 2, 3 e 4 clorofenol, em argilas esmectíticas tratadas com cloreto de tetrametilamônio (TMA) e brometo de tetrametilfosfônio (TMP). Os experimentos foram realizados com 100 mg de argila em soluções de adsorbato 0,02 a 0,15 mmol/100mL, em erlenmeyer de 250 mL, a 20 °C. Constatou-se que a argila esmectita tratada com TMP foi melhor adsorvente que a mesma tratada com TMA, visto que esta adsorve uma quantidade muito pequena de fenol.

Yilmaz *et al.* (2004), realizaram um estudo sobre a influência da modificação das argilas bentonitas nas suas propriedades adsorptivas. As isothermas de adsorção foram determinadas com soluções de 100 mL de fenol em concentrações iniciais de 50 a 1000 ppm, em pH médio 6,5, a 20 °C e 24 h. As alterações estruturais foram realizadas com tetradecil-trimetil-amônio-brometo (TDTAB) e hexadecil-trimetil-amônio-brometo (HDTAB), com mudanças em 25%, 50% e 100% da capacidade de troca catiônica desse adsorvente. O tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 7 h e resultados cinéticos indicaram a possível presença de regiões heterogêneas nas superfícies das argilas modificadas com 25% e 50% de sua capacidade de troca catiônica. As argilas modificadas com TDTAB e HDTAB, em 100% da sua CTC, obtiveram os melhores resultados para as eficiências de remoção e encerraram com capacidades adsorptivas no equilíbrio respectivamente iguais a: 33 mg.g⁻¹ e 42 mg.g⁻¹.

Estudos realizados por Burns *et al.* (2003), investigaram a adsorção e retenção de hidrocarbonetos presentes na gasolina pelas argilas bentonitas organofílicas modificadas por sais quaternários de amônio, tais como benziltriethylamônio (BTEA) e hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Os resultados do equilíbrio adsorptivo para o benzeno seguem o modelo de Langmuir, para o BTEA, com capacidade de troca de cátions de 40 a 120%, apresentando uma redução na eficiência de adsorção mediante o aumento da CTC. Já para o HDTMA os resultados apontaram para uma isoterma numa região linear, com CTC de 25 a 100%. Em ambos os casos os resultados para remoção e retenção de contaminantes foram satisfatórios, concluindo que tais materiais podem ser utilizados para conter vazamentos em tanques de gasolina.

Shen *et al.* (2005), estudaram os efeitos adsorptivos do fenol em argilas organofílicas com características diferentes. As argilas naturais cálcicas e sódicas, adquiridas da Aldrich Chemical Co, foram ativadas a organofílicas com BTMA (benzil-trimetil-amônio) e HDTMA (hexadecil-trimetil-amônio). Os experimentos de adsorção foram feitos em batelada com 0,2 g da argila modificada com 22 mL de solução

fenólica, em pH 7, durante 4 h. O tempo de equilíbrio, em estudos preliminares, apontava para 2 h. Os resultados mostraram a influência da modificação catiônica no poder adsorptivo das argilas. Segundo os autores, uma maior mudança na esmectita aumenta a efetividade da interação entre o fenol e a argila modificada. Portanto, esta argila é um material adsorvente eficaz na remoção de compostos orgânicos não iônicos.

2.5. FATORES QUE INFLUENCIAM O PROCESSO ADSORTIVO

Lin *et al.* (2005), Irene *et al.* (1998) e Sammer *et al.* (2003), se detiveram a investigar alguns fatores que podem interferir no processo adsorptivo, como pH e temperatura, ambos com interferência no estado de equilíbrio.

2.5.1. Influência do pH

Segundo Lin *et al.* (2005), a rejeição à remoção do fenol e do o-cresol estava relacionada com o aumento do pH do sistema. Para o fenol, a máxima rejeição na caulinita foi em um pH de 8,2, enquanto que para a montmorilonita foi de 9,1. Para o-cresol o pH foi 9,2 na caulinita e 10,2 na montmorilonita. Este resultado pode ser explicado pela diferença entre o pK_a dos compostos fenólicos e o potencial zeta das argilas.

Segundo Irene *et al.* (1998), a influência do pH para modificação das isotermas de adsorção do fenol na “DCDMA-bentonite” se traduz numa ligeira modificação nas mesmas. O aumento do pH diminui a afinidade da argila utilizada com o adsorbato. Isto se deve ao fato de que quanto menor o pH em relação ao pK_a do fenol, haverá menores frações de fenol na forma ionizada. Espécies não dissociadas são mais facilmente adsorvidas nas argilas organofílicas.

2.5.2. Influência da Temperatura

Sameer *et al.* (2003), verificaram que o aumento da temperatura, na faixa de 25, 35 e 45°C, desfavoreceu o processo adsorptivo, obtendo-se o menor valor para a constante adsorptiva do Modelo de Freundlich quando a temperatura correspondeu ao maior nível escolhido, devido ao fato do processo adsorptivo estudado ser exotérmico.

2.6. FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS ADSORTIVOS

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grande quantidade de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da Engenharia Química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação de substâncias, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos (ABREU, 2004).

Classificam-se os fenômenos adsortivos quanto às forças responsáveis, em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

A adsorção química, ou quimissorção, é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e grande força de atração entre o adsorvente e o adsorbato. Por este motivo este tipo de adsorção é favorecido pelo aumento de temperatura e pressão.

A adsorção física, que constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação, é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals. As energias liberadas são relativamente baixas e atinge-se rapidamente o equilíbrio. Neste processo, o aumento da temperatura é prejudicial à eficiência adsortiva.

Os processos de separação por adsorção são largamente utilizados na indústria, particularmente nas refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas (RUTHVEN, 1984). O conhecimento dos princípios físicos e químicos nos quais os processos adsortivos estão inseridos, são fundamentais para a interpretação dos fenômenos de adsorção. Os aspectos cinéticos e de equilíbrio de adsorção constituem a base teórica para o entendimento entre os princípios fundamentais e as práticas industriais. Estes parâmetros são, portanto, essenciais à análise e interpretação dos dados experimentais servindo de sustentação para o estudo dinâmico em colunas de adsorção.

Pesquisas envolvendo processos adsortivos entre argilas e compostos orgânicos desenvolvidas por Menabue *et al.* (2005), Kessaïssia *et al.* (2004), Shen (2003) e Burns *et al.* (2002), encontraram suas interpretações de dados experimentais sustentadas segundo o modelo de Langmuir, o qual pressupõe a existência de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Entretanto, há trabalhos que apontam para outros modelos adsortivos representativos, como o Modelo de Freundlich que considera uma não uniformidade de superfície em termos de sítios de adsorção.

2.6.1. Modelagem da Evolução Cinética de um Processo Adsorativo

2.6.1.1. Cinética de Adsorção

A partir da adsorção fluido-sólido, em um processo adsorativo, decorre um tempo até que se estabeleça um equilíbrio dinâmico entre as etapas de adsorção e dessorção. A cinética de adsorção aborda a interação do fluido, denominado adsorbato “A”, com os sítios ativos do sólido. A taxa cinética adsorativa r_{AD} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) para um sistema mono-componente é representada pela Equação 01 (ABREU, 2004):

$$r_{AD} = k_{AD} C_A^n (1 - \theta_A) \quad (01)$$

na qual k_{AD} ($\text{L.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é a constante cinética adsorativa, C_A (mg.L^{-1}) a concentração do adsorbato na fase fluida, n a ordem da cinética adsorativa e θ_A a fração de sítios ocupados. A taxa cinética dessorativa r_D ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é representada pela Equação 02:

$$r_D = k_D \theta_A \quad (02)$$

sendo k_D ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) a constante cinética de dessorção. A taxa líquida adsorativa r_A ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) é representada pela diferença entre a taxa cinética adsorativa e a taxa cinética dessorativa, mostrada através da Equação 03:

$$r_A = r_{AD} - r_D \quad (03)$$

Reescrevendo a Equação 03, substituindo-a pelas relações obtidas nas Equações 01 e 02, obtém-se a Equação 04:

$$r_A = \frac{dQ_A}{dt} = k_{AD}C_A^n(1-\theta_A) - k_D\theta_A \quad (04)$$

com Q_A representando a concentração nos sítios ocupados pelas moléculas de adsorbato por grama de adsorvente (mg de adsorbato / g de sólido) e t (minutos) a variável temporal.

2.6.1.2. Equilíbrio Adsorativo (Modelo de Langmuir-Freundlich)

No equilíbrio, a taxa líquida adsorativa é nula, estando esta condição representada na Equação 05 (ABREU, 2004):

$$r_A = \frac{dQ_A}{dt} = 0 \quad (05)$$

Reescrevendo-se a Equação 04, conceituando-se com a Equação 05, tem-se a Equação 06, representando o equilíbrio adsorativo:

$$k_{AD}C_A^n(1-\theta_A) = k_D\theta_A \quad (06)$$

A relação entre as constantes cinéticas de adsorção e dessorção é denominada constante de equilíbrio de adsorção representada por K_A ($L.mg^{-1}$), podendo-se agora reescrever a Equação 06, conforme a Equação 07:

$$K_A = \frac{k_{AD}}{k_D} = \frac{\theta_A}{C_A^n(1-\theta_A)} \quad (07)$$

Considerando-se o parâmetro θ_A como a fração dos sítios ocupados por adsorção do componente A em relação ao total de sítios ocupados na saturação, pode-se reescrevê-lo da seguinte forma:

$$\theta_A = \frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} \quad (08)$$

Q_A^{SAT} é um parâmetro constante que representa a concentração máxima de sítios disponíveis do material adsorvente por grama de sólido (g de A na saturação / g de sólido), também denominado de capacidade máxima adsorativa.

Reescrevendo-se a Equação 07 em função do parâmetro θ_A , expressa-se uma equação de equilíbrio adsorptivo, representada pela Equação 09:

$$\theta_A = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (09)$$

Reescrevendo-se a Equação 09, em função das capacidades adsorptivas, se obtém a Equação 10, que representa a Isoterma de Langmuir-Freundlich:

$$\frac{Q_A}{Q_A^{SAT}} = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (10)$$

Reorganizando-se a Equação 10, pode-se obter uma equação que, dependendo do valor adotado para n , será perfeitamente ajustada por uma curva linear, conforme mostra a Equação 11:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (11)$$

Os parâmetros K_A e Q_A^{SAT} podem ser determinados pelos coeficientes angular e linear da reta formada.

Os valores de C_A são determinados experimentalmente, enquanto que os valores de Q_A podem ser determinados através do balanço geral (Equação 12):

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (12)$$

C_{A0} (mg.L⁻¹) é a concentração inicial do adsorbato, V (L) o volume da solução e m_s (g) a massa do adsorvente.

2.6.1.3. Adsorção em Batelada (Processo Descontínuo)

O balanço de massa para um sistema que opera em regime descontínuo é representado pela Equação 13 (ABREU, 2004):

$$(Taxa \ de \ Acúmulo) = (Taxa \ Adsorptiva) \quad (13)$$

Da Equação 13, resulta a Equação diferencial 14:

$$-V \frac{dC_A}{dt} = m_s r_A \quad (14)$$

Substituindo-se na Equação 14 as relações obtidas nas Equações 04, 08 e 12, admitindo-se $n=1$, obtém-se a expressão geral para um processo adsorptivo em batelada, representado pela Equação 15:

$$\frac{-dC_A}{dt} = \frac{k_{AD}}{Q_A^{SAT}} \left[C_A^2 + \left(\frac{m_s}{V} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) C_A - \frac{C_{A_0}}{K_A} \right] \quad (15)$$

A solução analítica para a Equação 15 está descrita pela Equação 16, obtida através da integração nos limites de C_{A_0} a C_A no intervalo de 0 a t:

$$\ln \left(\frac{C_A - X''}{C_A - X'} \right) \left(\frac{C_{A_0} - X'}{C_{A_0} - X''} \right) = \frac{(X'' - X') k_{AD}}{Q_A^{SAT}} t \quad (16)$$

na qual, $X', X'' = \frac{\left\{ \left(\frac{m_s}{V} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) \pm \left[\left(\frac{m_s}{V} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right)^2 + \frac{4C_{A_0}}{K_A} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}{2}$

Conhecidos C_{A_0} , m_s , V , e determinados K_A e Q_A^{SAT} pelas análises de equilíbrio, tem-se os valores de X' e X'' . Fazendo-se um ajuste linear na Equação 16, obtém-se uma Equação do tipo $Y = aX$, sendo esses parâmetros definidos pelas Equações 17, 18 e 19:

$$Y = \ln \left(\frac{C_A - X''}{C_A - X'} \right) \left(\frac{C_{A_0} - X'}{C_{A_0} - X''} \right) \quad (17)$$

$$a = \frac{(X'' - X') k_{AD}}{Q_A^{SAT}} \quad (18)$$

$$X = t \quad (19)$$

Ajustando-se os pontos na reta obtida, determina-se o seu coeficiente angular (a) e posteriormente encontra-se o valor da constante cinética adsorptiva k_{AD} .

Outro modelos cinéticos adsorptivos também foram utilizados em diferentes trabalhos de adsorção de compostos orgânicos em argilas organofílicas, entre eles os modelos de Lagergren, aplicados em Akçay, 2005 e Yilmaz *et al*, 2004, também denominados de modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 20 e 21:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{1ads} (Q - Q_{eq}) \quad (20)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k_{2ads} (Q - Q_{eq})^2 \quad (21)$$

Onde Q_{eq} a concentração de equilíbrio na fase sólida e Q a concentração na fase sólida ao longo do tempo, k_{1ads} (min^{-1}) e k_{2ads} ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) as constantes cinéticas adsorptivas referentes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A solução analítica das Equações 20 e 21 estão descritas pelas Equações 22 e 23 respectivamente:

$$\ln(Q - Q_{eq}) = \ln Q_{eq} - k_{1ads} t \quad (22)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{k_{2ads} Q_{eq}^2} + \left(\frac{1}{Q_{eq}} \right) t \quad (23)$$

De acordo com o modelo representado pela Equação 22, pode-se determinar a constante k_{1ads} através do coeficiente angular obtido da reta plotada entre $\ln(Q - Q_{eq})$ versus t . Pode-se comparar o valor teórico do Q_{eq} calculado através do coeficiente linear obtido com o Q_{eq} experimental.

Para a Equação 23, a linearização é feita entre t/Q versus t , onde o coeficiente linear deverá ser utilizado no cálculo do k_{2ads} . Pode-se comparar também o valor obtido pelo Q_{eq} teórico, através do coeficiente angular da reta, com o Q_{eq} experimental.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia estabelecida para o desenvolvimento do presente trabalho envolveu duas fases, constituídas por etapas sucessivas e dependentes.

A Fase I compreendeu todos os ensaios de preparação e caracterização das argilas (oriundas dos Estados de Pernambuco e da Paraíba), sendo desenvolvidos no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). As metodologias, aqui inseridas, para a mudança das argilas *in natura* para sódica, pela adição do carbonato de sódio, e desta para organofílica, pela inserção do sal quaternário de amônio, encontram-se no item 3.2 desta dissertação.

A Fase II envolveu os experimentos em batelada do processo adsorptivo de remoção do composto fenol por argilas organofílicas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Processo Catalíticos (LPC) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. O detalhamento das etapas do processo adsorptivo encontra-se no item 3.3 desta dissertação.

O desenvolvimento deste trabalho é parte integrante de um projeto de abordagem mais ampla da adsorção por argilas organofílicas, em batelada e em leito fixo, do fenol e da mistura BTEX, encontrados em efluentes de indústrias petroquímicas em larga escala.

3.1. MATERIAIS

A execução da presente pesquisa utilizou diferentes materiais e equipamentos. Uma descrição detalhada segue nos itens 3.1.1. e 3.1.2.:

3.1.1. Materiais Utilizados

Com potenciais para adsorventes, foram utilizadas as seguintes argilas:

- argilas esmectíticas policatiônicas, predominantemente sódicas, de origem e evolução relacionadas à decomposição de derrames vulcânicos fissurais, extraídas da mina Bravo, distrito de Boa Vista, município de Campina grande-PB, referenciadas como Verde Lodo, Chocolate e Bofe;

- argilas esmectíticas policatiônicas, predominantemente cálcicas, de origem continental, sedimentadas sobre as camadas de gipsita da bacia sedimentar do Araripe, extraídas na forma de amostras compostas representativas do perfil total das minas de gipsita Lagoa de Dentro e São Jorge inseridas nos domínios do Pólo-Gesseiro do Araripe-PE, e referenciadas com os nomes das respectivas minas.

A Figura 03 ilustra representações das argilas citadas.



Figura 03 - Argilas *in natura* utilizadas na pesquisa.

Os tratamentos envolvidos nas etapas de preparação das argilas e adsorção recorreram ao uso dos seguintes compostos químicos:

- Carbonato de sódio anidro P.A., marca: Vetec;
- Sal quaternário de amônio comercial, Genamin C-TAC 50 (cloreto de trimetil-hexadecil-amônio), fabricado pela Clariant;
- Fenol Cristal P.A., produzido pela Nuclear;
- Éster, ULTRALUB 5391, produzido pela empresa Oxiteno do Brasil.

As manipulações necessárias às preparações e operações adsorptivas utilizaram vidrarias diversas e EPI, como luvas, batatas, óculos de segurança e máscara protetora.

3.1.2. Equipamentos

O desenvolvimento pleno desta pesquisa, para a preparação e caracterização do material adsorvente e estudos adsorptivos, foi possível através do uso dos seguintes equipamentos:

- Difratorômetro de raio-X, marca Rigaku, modelo Ultima;
- Analisador de área superficial específica (BET), marca Micromeritics, modelo ASAP 2010;
- Britador de Mandíbulas, marca Massco Cruscher, modelo 4 x 6 D 1320;
- Moinho de Discos, marca RENARD, modelo MDA-200;
- Moinho de Bolas, marca RENARD, modelo VMP 2755;
- Manta aquecedora para 250 °C, com dispositivo próprio para controle de temperatura;
- Controlador e indicador digital de temperatura, utilizando termopar PT 100;
- Viscosímetro, marca FANN, modelo 35-A;
- Agitador marca Brookfield;
- Agitador, marca Heidolph, modelo RZR 2021, com controle e indicação de rotação;
- Estufa com Circulação de ar (350°C), marca Fanem;
- Cromatógrafo líquido de alta definição (HPLC), com detector UV, marca Shimadzu, modelo LC-20A Prominence;
- Balança Analítica, marca QUIMIS, modelo Q500L210C;
- pHmetro, marca pHTEK, modelo pHS-3B;
- Mesa Agitadora com controle de temperatura, marca Marconi, modelo MA 420;
- Mesa Agitadora sem controle de temperatura, marca QUIMIS, modelo Q225M.

Os equipamentos difratorômetro de raio-X, BET, moinho de discos e de bolas, viscosímetro FANN 35-A, agitadores e a estufa estão alocados no Laboratório de Materiais do Instituto de Tecnologia de Pernambuco, ITEP, onde os estudos de desenvolvimento da argila organofílica foram realizados. O cromatógrafo em fase líquida (HPLC) e os demais equipamentos adquiridos com recursos do Projeto Universal (CNPq) encontram-se disponibilizados no Laboratório de Processos Catalíticos, do departamento de Engenharia Química da UFPE.

3.2. METODOLOGIA PARA A PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Com o objetivo de se produzir uma argila com propriedades que proporcionassem uma melhor condição adsorptiva para o adsorbato fenol, foram realizadas modificações nas argilas esmectíticas *in natura* pesquisadas, transformando-as, inicialmente, em argilas sódicas, mediante tratamento com carbonato de sódio. Nesta etapa os estudos foram estruturados segundo um planejamento experimental 2^3 (com repetição autêntica), conforme mostra a Tabela 01.

Tabela 01 - Definição dos tratamentos com base na combinação de níveis dos fatores envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES							
	T ₁ = 45				T ₂ = 90			
Temperatura (°C)	t ₁ = 3		t ₂ = 6		t ₁ = 3		t ₂ = 6	
Tempo de contato (h)	C ₁ =100		C ₂ =200		C ₁ =100		C ₂ =200	
Concentração do Na ⁺ (meq/100 g de argila seca a 300°C)	C ₁ =100	C ₂ =200						
Experimento	T ₁ t ₁ C ₁	T ₁ t ₁ C ₂	T ₁ t ₂ C ₁	T ₁ t ₂ C ₂	T ₂ t ₁ C ₁	T ₂ t ₁ C ₂	T ₂ t ₂ C ₁	T ₂ t ₂ C ₂
Matriz de Planejamento	---	--+	-+-	+++	+--	+--	++-	+++

Para conclusão deste estudo foi realizado também um experimento (com repetição autêntica) referente ao ponto médio dos fatores, os quais foram: T = 67,5 °C, t = 4,5 h e C = 150 meq/100g.

A necessidade de confirmação das respostas induziu a uma ampliação dos estudos calcada na redefinição e minimização de níveis dos fatores. Dando seguimento a este raciocínio foram concebidos oito novos experimentos (também com repetição autêntica) resultantes da combinação dos níveis dos fatores temperatura (25 °C e 45 °C), tempo (1,5 hora e 3 horas) e concentração de sódio (50 meq e 100 meq), na construção de um novo planejamento fatorial onde o ponto médio foi o representado pelo experimento T = 35 °C, t = 2 horas e 15 min. e C = 75 meq. A Tabela 02 mostra como foi realizado este novo planejamento.

Tabela 02 - Definição dos tratamentos com base na combinação de níveis dos fatores minimizados envolvidos no processo de troca iônica de uma amostra de argila com carbonato de sódio PA

FATORES	NÍVEIS DOS FATORES							
	T ₀ = 25				T ₁ = 45			
Temperatura (°C)								
Tempo de contato (h)	t ₀ = 1,5		t ₁ = 3		t ₀ = 1,5		t ₁ = 3	
Concentração do Na ⁺ (meq/100 g de argila seca a 300°C)	C ₀ =50	C ₁ =100						
Experimento	T ₀ t ₀ C ₀	T ₀ t ₀ C ₁	T ₀ t ₁ C ₀	T ₀ t ₁ C ₁	T ₁ t ₀ C ₀	T ₁ t ₀ C ₁	T ₁ t ₁ C ₀	T ₁ t ₁ C ₁
Matriz de Planejamento	---	--+	-+-	-++	+--	+-+	++-	+++

Dentre as cinco argilas *in natura* tratadas com o carbonato de sódio, seguindo os planejamentos representados pelas Tabelas 01 e 02, a que revelou melhor propriedade tixotrópica, indicada pelo valor da viscosidade plástica, foi submetida a ensaios de ataque de sal quaternário de amônio, de acordo com a Tabela 03, para sua transformação em argila organofílica.

Tabela 03 - Concentração do cátion amônio quaternário como fator de modificação das argilas sódica e *in natura*

Fator de Modificação	Experimento		
	I	II	III
	(Argila <i>in natura</i>)	(Argila sódica)	(Argila sódica)
Concentração do cátion amônio quaternário	Igual a 100% da CTC dessa argila.	Igual a 100% da CTC dessa argila.	Igual a 150% da CTC dessa argila.

Os tratamentos prevendo as transformações nas argilas estudadas, a partir dos experimentos concebidos nos planejamentos experimentais, estão sintetizados no procedimento a seguir descrito.

3.2.1. Modificação das Propriedades da Argila *in natura* (Síntese da Argila Sódica)

Foram feitas tentativas de maximização das propriedades tixotrópicas das argilas *in natura* objeto de estudos (São Jorge, Lagoa de Dentro, Verde-lodo, Chocolate e Bofe), com aferição das respostas alicerçada nos valores das viscosidades plásticas. A

condição de tixotropia é de fundamental importância na inferência da capacidade de hidratação dos cátions presentes na região intercamadas dos argilominerais esmectíticos. Nessa região, a intercalação de cátions orgânicos de cadeias longas, como é o caso dos sais quaternários, é facilitada em condições tixotrópicas e, portanto, de hidratação mais favorável. A PETROBRAS fixa (Norma N-2604/98) limites mínimos de viscosidade plástica para argilas tixotrópicas destinadas a uso como agente de fluido de perfuração de poços de petróleo base água, em termos de valores de viscosidades plásticas (4,0 cP ou 6,0 cP, para soluções aquosas contendo, respectivamente, 4,86% e 6,40% de argila). Na presente dissertação foi admitida uma viscosidade plástica mínima de 4 cP para a argila sódica, obtida pelo tratamento com carbonato de sódio, destinada à síntese da argila organofílica. As operações necessárias para que o tratamento da argila *in natura* com carbonato de sódio possibilitasse transformá-la em argila sódica, bem como a certificação deste tratamento mediante a leitura da viscosidade plástica, encontram-se descritos nos procedimentos experimentais a seguir.

3.2.1.1. Procedimento Experimental para Síntese da Argila Sódica

Para a formulação da argila sódica, adotaram-se as seguintes providências:

- Secagem ao sol da argila *in natura* até apresentar aproximadamente 10% de umidade, de forma a permitir a execução das posteriores fases do processo de preparação;
- Destorroamento da argila *in natura* seca em britador de mandíbulas;
- Moagem da argila destorroada em moinho de discos, com o menor espaçamento possível entre os discos;
- Peneiramento da argila *in natura* moída em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm);
- Secagem a 300 °C, num forno, por 48 horas, de uma massa de argila *in natura* peneirada (# 0,075 mm), objetivando a determinação do teor de umidade, a ser considerado no cálculo da concentração de sódio no tratamento de troca iônica da argila *in natura* (V. Anexo 1). Em todos os experimentos o teor do cátion sódio, definido no tratamento, foi superior ao valor da capacidade de troca de cátions (CTC) da argila estudada, ambos

(expressos em miliequivalentes) relacionados a 100 g de argila seca a 300 °C, obedecendo à recomendação de Souza Santos (1992);

- Pesagem de uma massa seca (descontada a umidade a 300 °C) da argila *in natura* peneirada, correspondente a 50 g;
- Preparação de uma solução aquosa de carbonato de sódio para o tratamento das argilas, contendo 5.000 meq de sódio, colocando-se 265 g do sal e completando-se o volume para um litro, com água deionizada. Os cálculos de concentração de sódio estão descritos, em detalhes, no ANEXO I;
- Colocação de 50 g desta argila *in natura* seca e 500 mL de água deionizada em um balão de três bocas com capacidade para 2000 mL (esquemático na Figura 04), possibilitando controle de temperatura e agitação;
- Dispersão da argila *in natura*/água com adição de uma parcela da solução de carbonato de sódio. Os volumes adicionados corresponderam a 10 mL (contendo, em termos de equivalência, 100 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C), 20 mL (contendo, em termos de equivalência, 200 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C) e 5 mL (contendo, em termos de equivalência, 50 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C);
- Agitação da mistura preparada a 800 rpm, durante os referidos tempos e temperaturas indicados na Tabela 01;
- Filtração e lavagem com água deionizada, para remoção do excesso de sódio, na argila tratada com referido cátion, numa filtração a vácuo (700 mmHg), em funil de Büchner;
- Secagem da argila sódica, após filtração, a 100 °C, durante 24 h, em estufa de circulação forçada de ar;
- Destorroamento da argila sódica seca com auxílio de almofariz, peneirando-a até a passagem total em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

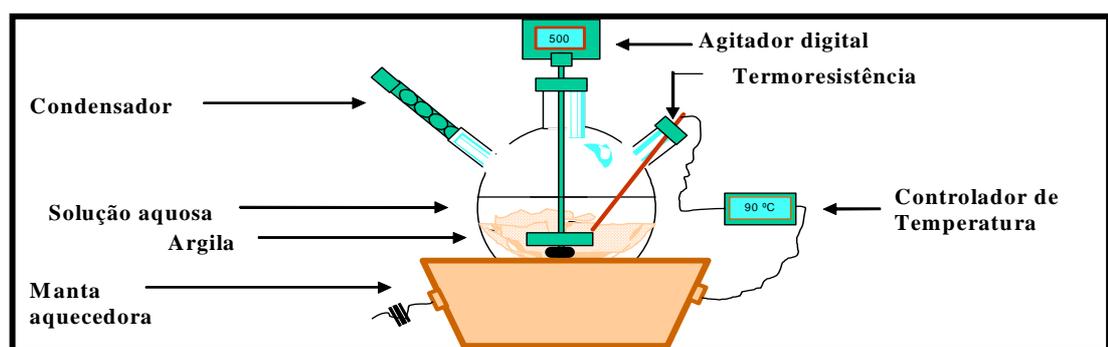


Figura 04 - Reator com controle e indicação de temperatura e agitação.

A Figura 05 ilustra os equipamentos utilizados nesta etapa da pesquisa.

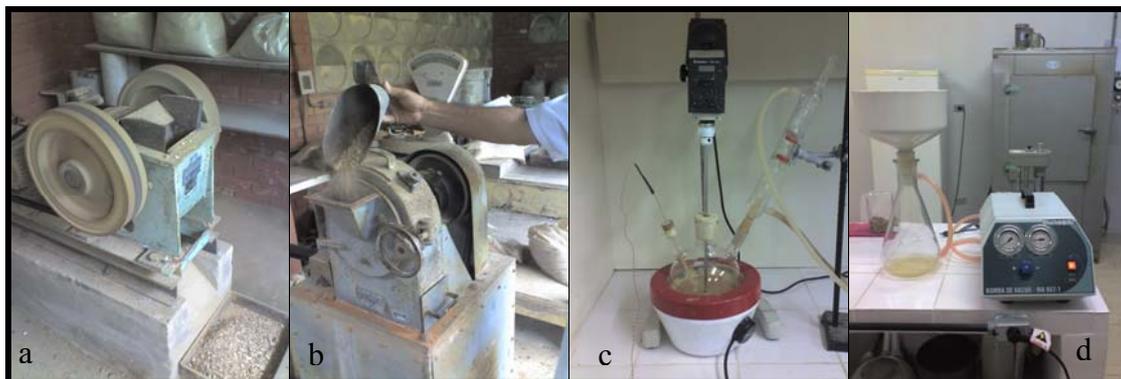


Figura 05 - Britador de mandíbulas (a); Moinho de disco (b); Reator com controle de temperatura e agitação (c); Sistema de filtração à vácuo e estufa com circulação forçada de ar (d).

3.2.1.2. Procedimento Experimental para Quantificação da Viscosidade Plástica

Este procedimento é baseado na norma N 2605/1998 da PETROBRAS, sendo a mesma utilizada para leitura da viscosidade plástica dos cinco tipos de argila *in natura*, bem como, de suas versões sódicas, após o tratamento descrito pelo item 3.2.1.1, segundo o planejamento fatorial descrito nas Tabelas 01 e 02. Segue abaixo este procedimento:

- Preparação de uma dispersão contendo 23,4 g de argila, *in natura* seca a 300°C e peneirada (# 0,075 mm) ou sódica seca 100 °C e peneirada (# 0,075 mm), com 500 mL de água deionizada, agitando-a em um agitador Brookfield, durante 20 minutos;
- Manutenção da dispersão em repouso por 24h;
- Agitação da dispersão durante 5 minutos, transferindo-a imediatamente para o recipiente de medição do viscosímetro;
- Tomadas de leituras das viscosidades plásticas em viscosímetro FANN 35A, obtendo os valores a 600 rpm e 300 rpm, onde por diferença, tem-se o valor da viscosidade plástica, segundo a mesma norma supra citada.

A Figura 06 ilustra as fases constituintes dessa etapa da pesquisa.

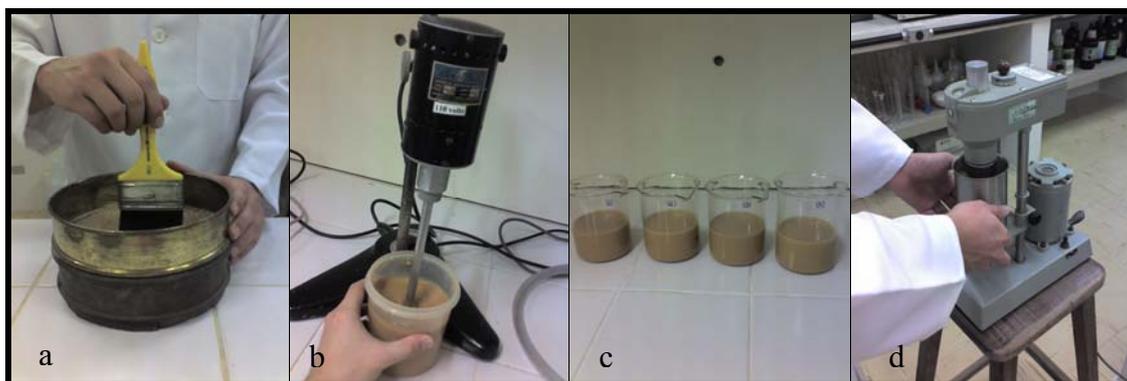


Figura 06 - Sistema de peneiramento após trituração no almofariz (a); Preparo da dispersão da argila sódica com agitador Brookfield (b); Descanso da dispersão por 24 h (c); Leitura da viscosidade plástica com viscosímetro FANN 35-A (d).

Obtida a argila com melhores propriedades tixotrópicas, relacionadas aos valores da viscosidade plástica, e com o objetivo de transformar sua versão *in natura* e sódica em organofílica, fez-se o ataque com sal quaternário de amônio, conforme está descrito no item 3.2.2.

3.2.2. Modificação das Propriedades da Argila Sódica (Síntese da Argila Organofílica)

O ataque com sal quaternário de amônio foi realizado segundo os experimentos I, II e III da Tabela 03, levando em consideração concentrações em miliequivalentes de cátion amônio quaternário, relacionadas a 100 g de argila, recalculadas, proporcionalmente, para 32 g da mesma, correspondendo aos seguintes valores:

Experimento I (Argila *in natura*):

- 100% da CTC da argila *in natura*: 71,31 meq/100 g de argila
- Concentração do cátion amônio quaternário: 22,82 meq/32 g de argila

Experimento II (Argila sódica):

- 100% da CTC da argila sódica: 79,40 meq/100 g de argila
- Concentração do cátion amônio quaternário: 25,41 meq/32 g de argila

Experimento III (Argila sódica):

- 150% da CTC da argila sódica: 119,1 meq/100 g de argila
- Concentração do cátion amônio quaternário: 38,11 meq/32 g de argila

Os cálculos detalhados das concentrações de sal quaternário de amônio utilizadas nesta dissertação encontram-se no ANEXO II.

As três argilas organofílicas foram testadas para escolha do material adsorvente mais eficaz na remoção de fenol, encontrando-se os resultados no item 4.3.

As operações necessárias, realizadas para que o tratamento da argila sódica com sal quaternário de amônio possibilitasse transformá-la em argila organofílica, bem como a confirmação deste tratamento mediante a leitura de sua viscosidade aparente, encontram-se descritos nos procedimentos experimentais a seguir.

3.2.2.1. Procedimento Experimental para Síntese da Argila Organofílica

Para a formulação da argila organofílica, adotaram-se as seguintes providências:

- Pesagem de 32 g de cada argila, sódica e *in natura*, passadas em peneira ABNT nº 200 (#0,075 mm), adicionando-a a um volume de 768 mL de água deionizada, formando uma dispersão com 4 % em massa de argila;
- Adição do sal quaternário de amônio nas concentrações anteriormente explicitadas;
- Agitação da mistura a 800 rpm, à temperatura de 25°C, durante 2 horas, no mesmo reator mostrado na Figura 03;
- Manutenção em repouso por 24 h;
- Filtração a vácuo (700 mmHg), utilizando-se 3 L de água deionizada, para eliminação do excesso de sal quaternário;
- Secagem da argila, após filtração, em estufa de circulação forçada de ar, a 60 °C, durante 48 horas;
- Destorroamento da argila seca em almofariz de porcelana e posterior passagem completa da mesma em peneira ABNT nº 200 (0,075 mm).

3.2.2.2. Procedimento Experimental para Quantificação da Viscosidade Aparente

Este procedimento é baseado na norma N 2259/1997 da PETROBRAS, sendo o mesmo utilizado, para leitura da viscosidade aparente dos três tipos de argilas organofílicas obtidas, de acordo com os experimentos I, II e III, detalhados no item 3.2.2. Segue abaixo o procedimento:

- Preparação de uma solução aquosa de NaCl saturada (200 g do sal em 500 mL de água deionizada), filtrada em papel de filtro;
- Medição de 336 mL de éster Oxiteno Ultralub 5391 (em substituição ao óleo diesel marítimo);
- Adição ao éster de 84 mL da solução saturada de cloreto de sódio, mantendo o sistema sob agitação durante 1 minuto;
- Pesagem de 2,4 g, 6,0 g, 9,6 g e 13,2 g das argilas organofílicas peneirada (# 0,075 mm);
- Adição das argilas, isoladamente, à mistura éster/NaCl (sem interromper a agitação) mantendo-a durante 20 minutos;
- Envelhecimento das quatro lamas preparadas durante 16 h, à 66°C, na estufa de circulação forçada de ar;
- Esfriamento e agitação das lamas formadas por 5 minutos;
- Colocação das lamas em um copo térmico, mantendo sua temperatura a 46 °C, para que fosse feita a leitura da viscosidade aparente (nesta temperatura), no viscosímetro FANN 35A. Leu-se os valores da viscosidade a 600 rpm e dividindo-o por 2, obteve-se o resultado da viscosidade aparente, em atenção a norma N 2259/97.

A Figura 07 ilustra a dispersão preparada no agitador Brookfield, o éster utilizado e o envelhecimento das lamelas formada nesta etapa da pesquisa.

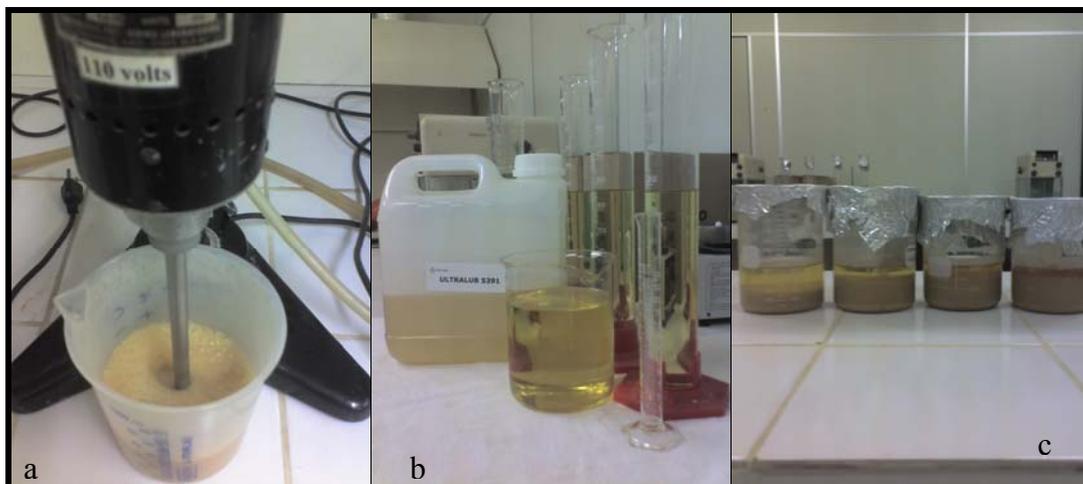


Figura 07 - Dispersão formada pela argila organofílica (a); Éster Ultralub 5391 (b); Descanso da dispersão por 16 h (c).

3.2.3. Análises Utilizadas para Caracterização do Material Adsorvente

O material adsorvente foi caracterizado através dos seguintes métodos de análises: capacidade de troca de cátions e cátions trocáveis (CTC e CT), realizado no Instituto de Pesquisas Agronômicas (IPA); difração de raios X e área superficial específica (BET), realizadas no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP). A Figura 08 mostra os equipamentos utilizados nesta etapa do trabalho.



Figura 08 - Difratorômetro de Raios-X Rigaku Ultima (a); Analisador de área superficial específica (BET) Micromeritics ASAP 2010 (b).

3.3 METODOLOGIA PARA OS ESTUDOS ADSORTIVOS

3.3.1. Metodologia Empregada no Processo Adsorativo

Para todos os estudos cinéticos e de equilíbrio, foram utilizados volumes fixos de 100 mL, em erlenmeyers de 125 mL, vedado com filme de alumínio, sendo avaliado o efeito provocado pela volatilização do fenol.

Todas as soluções preparadas foram sintéticas, contendo fenol dissolvido em água ultrapura.

A mesa agitadora operou com uma rotação igual a 250 rpm.

A separação da solução residual fenólica com argila foi realizada através de filtração comum, utilizando-se papel de filtro tarja branca (velocidade média), sendo avaliada a possibilidade de retenção eventual de moléculas deste adsorbato no filtro.

Para todos os ensaios de equilíbrio, para que fosse garantida esta condição, deixou-se o sistema em agitação durante 24 h.

A metodologia empregada para as análises de fenol na fase líquida foi a cromatografia líquida com alta performance (HPCL), com detector UV visível no comprimento de onda 270 nm, fase móvel água 60% e metanol 40% e uma coluna cromatográfica C-18.

A Figura 09 mostra a mesa agitadora e o HPLC, respectivamente.



Figura 09 - Mesa agitadora QUIMIS (a); HPLC Shimadzu (b).

3.3.2. Escolha da Argila Organofílica

Foi realizado um estudo de equilíbrio adsorptivo para que fosse escolhida a melhor argila organofílica, entre aquelas correspondentes aos experimentos I, II e III. A faixa de concentração de fenol utilizada correspondeu de 20 mg.L⁻¹ a 110 mg.L⁻¹, com volume igual a 100 mL e massa de argila organofílica igual a 1 g. Obviamente, a argila organofílica que apresentou o melhor resultado no que se refere a menor concentração remanescente de fenol, em solução, no equilíbrio foi escolhida como material adsorvente, dando continuidade aos experimentos.

3.3.3. Estudos dos Efeitos Provocados pela Alteração do pH e da Temperatura do Sistema

Após a escolha do material adsorvente, foram feitos estudos de equilíbrio adsorptivo, com controle de pH (7, 8,3 e 9), corrigidos com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, e temperatura (30°C e 40°C), para que pudessem ser avaliados os efeitos provocados por estes parâmetros. O pHmetro e a mesa agitadora com controle de temperatura estão ilustrados na Figura 10.



Figura 10 – pHmetro pHTEK (a); Mesa agitadora Marconi com controle de temperatura (b).

Para obtenção das curvas de equilíbrio, foram preparadas soluções fenólicas de concentrações iniciais entre 20 e 110 mg.L⁻¹, com massa de adsorvente igual a 2,0 g, num volume fixo de 100 mL.

Com as curvas de equilíbrio, pôde-se determinar a capacidade máxima adsortiva, a constante de equilíbrio adsortivo.

3.3.4. Estudos dos Efeitos Provocados pela Variação da Massa de Argila Organofílica

Com intuito de reduzir ao máximo a concentração final do adsorbato, estudou-se o efeito da massa de adsorvente em uma concentração inicial de fenol de 109 mg.L⁻¹. As massas utilizadas variaram de 0,5 a 15 g de argila e o volume da solução fenólica foi fixado em 100 mL.

3.3.5. Estudos Cinéticos

Foram preparadas soluções com concentrações iniciais numa faixa de valores com limites próximos a 27, 54 e 108 mg.L⁻¹. Utilizou-se uma massa de 1,0 g de argila e volume de solução fenólica 100 mL. Os tempos escolhidos para análises foram 20 s, 40 s, 1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 1h, 2 h, 4 h, 6 h.

O pH e a temperatura do sistema e o tipo de argila organofílica utilizado nos estudos cinéticos adsortivos foram definidos pelos estudos previstos nos itens 3.3.2 e 3.3.3.

Após a realização deste estudo e com os dados obtidos pelas curvas de equilíbrio, pôde-se determinar a constante cinética de adsorção e o tempo de equilíbrio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. MODIFICAÇÃO DA ARGILA *IN NATURA* (SÍNTESE DAS ARGILAS SÓDICAS E ORGANOFÍLICAS)

De acordo com a metodologia descrita no item 3.2, foram obtidos os valores das viscosidades plásticas, das argilas *in natura* e sódica, e das viscosidades aparentes, das argilas organofílicas, estando estes resultados apresentados nos itens 4.1.1 e 4.1.2 desta dissertação.

4.1.1. Viscosidades Plásticas

As argilas de natureza cálcica da região do Araripe-PE (São Jorge e Lagoa de Dentro) não permitiram troca por sódio, após a realização do tratamento com carbonato de sódio, de acordo com o planejamento fatorial 2^3 citado em 4.2. Essa extrema dificuldade de capacidade de troca iônica, já mencionada por BARAÚNA (1991), ficou evidenciada pela invariabilidade dos valores da viscosidade plástica da argila *in natura* tratada com carbonato de sódio. A Tabela 04 sumariza os valores das viscosidades plásticas conseguidas mediante todas as condições de ensaio estabelecidas em 4.2 (de acordo com a Tabela 01).

Tabela 04 - Viscosidades plásticas das argilas do Araripe-PE, antes e após tratamento com carbonato de sódio realizado nas condições estabelecidas no item 3.2

ARGILAS DA REGIÃO DO ARARIPE-PE	VISCOSIDADE PLÁSTICA (cP)	
	Argila <i>in natura</i>	Argila Tratada com Sódio
São Jorge	2,0	2,0
Lagoa de Dentro	2,0	2,0

Os valores conseguidos para as viscosidades plásticas das argilas da região do Araripe-PE, tratadas com carbonato de sódio, além de serem iguais àqueles apresentados pela argila *in natura*, estão situados muito abaixo do valor de 4 cP, preconizado pela PETROBRAS (Norma N-2604) para argilas sódicas, cujas propriedades as recomendam para uso como agente tixotrópico de fluido de perfuração de poços de petróleo à base água. A impossibilidade da permuta cálcio/sódio está provavelmente relacionada à tenacidade com que o cálcio é adsorvido pelas esmectitas,

devido à rigidez da camada de água adsorvida por esse cátion. Outra dificuldade de troca relaciona-se à posição particularmente assumida pelo cálcio em relação à estrutura cristalina do argilomineral, quando eventualmente esse cátion, devido à semelhança dimensional do seu diâmetro iônico e os dos vazios existentes na rede cristalina do argilomineral, se encaixa nesses espaços. Em sendo assim, as argilas do Araripe-PE, foram descartadas da condição de matriz para a obtenção da argila organofílica.

Das argilas de Boa Vista-PB, a Verde Lodo revelou comportamento semelhante ao observado com as argilas do Araripe-PE, diferindo, apenas, quanto ao valor da viscosidade proporcionada pelo tratamento T_2 , t_2 , C_1 , conforme pode ser visto na Tabela 05. As argilas Chocolate e Bofe apresentaram valores de viscosidade plástica mais expressivos do que os verificados nos experimentos realizados com a argila Verde Lodo. Em aproximadamente 63% dos experimentos, as viscosidades plásticas das argilas Chocolate e Bofe apresentaram coincidência de valores, em todos os casos abaixo de 4 cP. O maior valor de viscosidade plástica conseguido com a argila Bofe (3,5 cP), foi obtido a partir do experimento em que os maiores níveis dos fatores (T_2 , t_2 , C_2) foram considerados. A argila Chocolate revelou viscosidade plástica de 4 cP, na condição experimental em que os fatores envolvidos foram considerados com os seus menores níveis (T_1 , t_1 , C_1), como pode ser verificado na Tabela 05.

Tabela 05 - Valores das viscosidades plásticas das argilas *in natura* e sódicas de Boa Vista-PB, conseguidas com base no planejamento experimental estruturado na Tabela 01 (item 3.2)

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (cP)		
	Verde-Lodo	Chocolate	Bofe
<i>In natura</i>	2,0	2,5	2,5
$T_1 t_1 C_1$	2,0	4,0	3,0
$T_1 t_1 C_2$	2,0	3,0	3,0
$T_1 t_2 C_1$	2,0	3,0	3,0
$T_1 t_2 C_2$	2,0	3,5	3,0
$T_2 t_1 C_1$	2,0	3,0	3,0
$T_2 t_1 C_2$	2,0	3,0	3,0
$T_2 t_2 C_1$	2,5	3,5	3,5
$T_2 t_2 C_2$	2,0	3,0	3,5

O estudo das repetições autênticas dos experimentos, realizado para a argila Chocolate, demonstrou que ocorreram variações dos valores das respostas (viscosidade plástica) em 44,4%, comparando-se os valores obtidos inicialmente com os valores

obtidos pelas repetições. A magnitude dessas variações pode ser desprezada devido à imprecisão de leitura na medição da viscosidade no equipamento viscosímetro FANN 35-A. A Tabela 06 indica os valores das viscosidades plásticas da argila Chocolate, nas condições iniciais (Tabela 05), e da repetição dos experimentos.

Tabela 06 - Viscosidades plásticas da argila Chocolate

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (cP)	
	Inicial (Tabela 05)	Repetição
T ₁ t ₁ C ₁	4,0	4,0
T ₁ t ₁ C ₂	3,0	3,5
T ₁ t ₂ C ₁	3,0	3,5
T ₁ t ₂ C ₂	3,5	3,5
T ₂ t ₁ C ₁	3,0	3,5
T ₂ t ₁ C ₂	3,0	3,0
T ₂ t ₂ C ₁	3,5	3,0
T ₂ t ₂ C ₂	3,0	3,0
Médio (T _m t _m C _m)	3,0	3,0

A resposta da viscosidade plástica da argila Chocolate, após a repetição dos experimentos, demonstrou que a condição experimental (T₁, t₁, C₁) reproduziu propriedades tixotrópicas na argila tratada equivalente à conseguida no planejamento inicial, atestadas pela viscosidade plástica de 4 cP.

Houve a necessidade de realizar outro planejamento fatorial 2³, descrito pela Tabela 02, devido à condição de tixotropia da argila Chocolate ter sido conseguida com os menores níveis dos fatores do planejamento fatorial descrito pela Tabela 01. Para realização desta etapa, diminuiu-se os níveis de temperatura, tempo de contato e concentração de sódio (T₀, t₀, C₀). Os resultados das viscosidades plásticas para este novo planejamento estão descritos na Tabela 07.

Tabela 07 - Viscosidades plásticas da argila Chocolate com níveis dos fatores minimizados

EXPERIMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA (cP)	
	Chocolate	Chocolate Repetição
T ₁ , t ₁ , C ₁	4,0	4,0
T ₁ , t ₁ , C ₀	2,5	2,5
T ₁ , t ₀ , C ₁	3,5	3,5
T ₁ , t ₀ , C ₀	2,5	2,5
T ₀ , t ₀ , C ₀	2,5	2,5
T ₀ , t ₀ , C ₁	3,0	3,5
T ₀ , t ₁ , C ₀	2,5	2,5
T ₀ , t ₁ , C ₁	3,0	3,5
Médio (T _m , t _m , C _m)	3,0	2,5

Considerando estas premissas, foi admitido que a condição experimental T₁t₁C₁ (45 °C, 3 horas e 100 meq de sódio), que proporcionou viscosidade de 4 cP, confirmada na repetição autêntica dos experimentos do planejamento inicial e do planejamento com níveis dos fatores minimizados (Tabela 07), poderia representar a condição experimental para replicar satisfatoriamente a argila sódica a ser utilizada na produção da argila organofílica.

4.1.2. Viscosidade Aparente

A viscosidade aparente da argila organofílica oriunda dos experimentos II e III foi determinada de acordo com a Norma N-2259 da PETROBRAS, e os resultados estão indicados na Tabela 08.

Tabela 08 - Viscosidade aparente da argila Chocolate organofílica

MASSA DE ARGILA (g)	VISCOSIDADE APARENTE (Cp)		
	MÍNIMA (cP)	ORGANOFÍLICA II	ORGANOFÍLICA III
2,4	6,0	9,5	8,5
6,0	8,0	11,0	10,0
9,6	11,0	13,5	12,0
13,2	16,0	18,0	15,5

Os resultados obtidos para as viscosidades aparentes das argilas organofílicas II e III sugerem que houve uma troca catiônica eficaz entre o sódio e o cátion amônio quaternário. Em todas as massas da argila Chocolate organofílica II e III, com exceção do ensaio da organofílica III com massa 13,2 g, de acordo com o que preconiza a norma N-2258 da PETROBRAS, as viscosidades aparentes apresentaram valores superiores às mínimas exigidas por esta norma. Portanto, pode-se sugerir o uso destas argilas organofílicas como fluido tixotrópico para poços de perfuração base óleo.

Em todos os casos, os resultados obtidos para as viscosidades aparentes foram maiores na argila organofílica II (concentração de SQA igual a 100% da CTC da argila sódica) do que na argila organofílica III (concentração de SQA igual a 150% da CTC da argila sódica). Pode-se interpretar este resultado como sendo a saturação de íons amônio quaternário prejudicial à obtenção dos melhores valores de viscosidade aparente. Este resultado está de acordo com o que foi observado por Jordan (1949).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.2.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Esta análise foi realizada no Instituto de Pesquisas Agronômica (IPA) do Estado de Pernambuco e os resultados estão sumarizados na Tabela 09.

Tabela 09 - CTC das argilas *in natura* e Chocolate sódica (meq/100 g)

ANÁLISES QUÍMICAS AMOSTRAS	CT (meq/100g)						CTC (meq/100 g)	pH
	Ca	Mg	Na	K	Al	H		
Lagoa de Dentro <i>In natura</i>	67,50	12,80	5,60	1,60	0,00	-	87,5	7,10
São Jorge <i>In natura</i>	21,75	13,65	1,40	0,64	0,00	-	37,44	7,60
Verde Lodo <i>In natura</i>	7,40	19,65	6,40	0,62	0,00	1,56	35,6	6,00
Bofe <i>In natura</i>	5,15	17,40	6,60	0,28	0,00	2,39	31,8	5,60
Chocolate <i>In natura</i>	17,55	36,20	13,13	0,55	0,10	3,78	71,31	5,90
Chocolate Sódica	1,60	2,35	74,74	0,55	0,00	0,00	79,34	10,10

Observou-se que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila Chocolate, foi extremamente bem sucedida. Isto implica numa troca bem mais efetiva com o sal quaternário de amônio uma vez que a argila tratada com sódio é mais suscetível à hidratação.

4.2.2. Difração de Raios-X

Os resultados da difração de raios-X para as argilas *in natura* seca a 300°C e hidratada, e sódica seca a 100°C e hidratada estão mostrados na Figura 11.

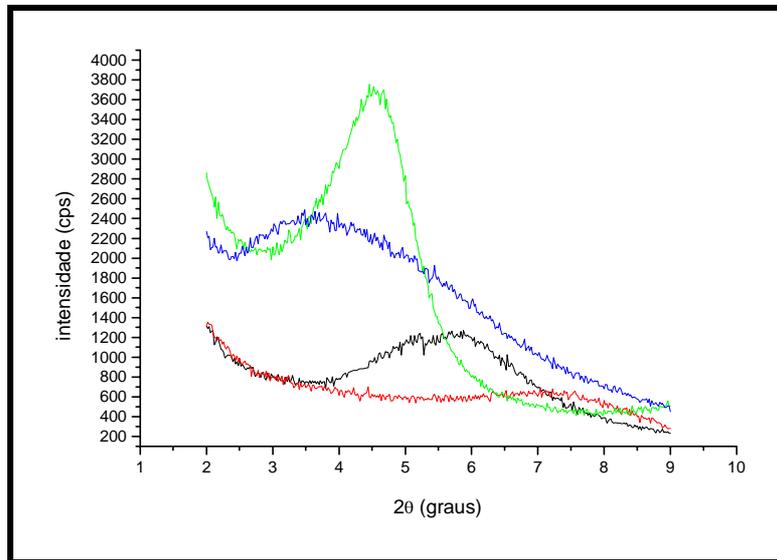


Figura 11 - Difração de raios-X das argilas *in natura* seca (—) e hidratada (—), e sódica seca (—) e hidratada (—).

Os resultados da difração de raios-X para a argila organofílica antes e após sua utilização como material adsorvente na remoção do fenol está representado na Figura 12.

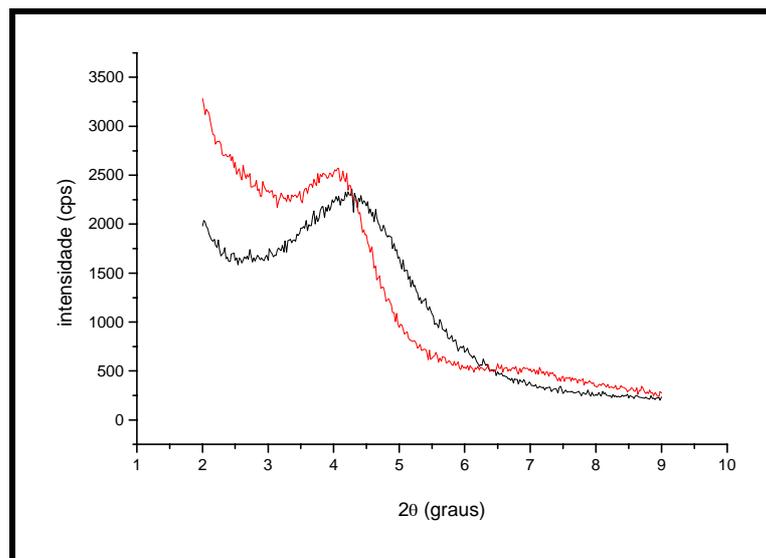


Figura 12 - Difração de raios-X da argila organofílica oriunda do experimento III (—) e a mesma após adsorção do fenol (—).

Os espaçamentos basais (nm), para as argilas *in natura* seca a 300°C e hidratada, sódica seca a 100°C e hidratada e organofílica antes e após a adsorção do fenol estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Espaçamentos basais das formas *in natura* seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção do fenol, da argila Chocolate, Boa Vista-PB

TIPO DE ARGILA	ESPAÇAMENTO BASAL (nm)
<i>In natura</i>	1,549
<i>In natura</i> Hidratada	1,963
Sódica Seca	1,260
Sódica Hidratada	2,454
Organofílica	2,092
Organofílica após adsorção	2,102

Os resultados das análises por difração de raios-X mostraram um aumento no espaçamento basal da argila organofílica em relação aos espaçamentos basais das argilas *in natura* e sódica. Também mostraram um leve aumento no pico da argila organofílica após adsorção do fenol quando comparada com ela antes da adsorção.

O fato da difração de raios-X da argila sódica ter revelado um pico de 1,260 nm está relacionado a sua secagem realizada após tratamento por sódio. Comparando os raios-X das amostras *in natura* e sódica, ambas sem tratamento com água, não é possível fazer-se uma análise muito precisa sobre o que aconteceu na região intercamadas da argila sódica nas condições em que elas foram analisadas (por DRX). Isto acontece porque a amostra sódica foi submetida a uma secagem à temperatura de 100 °C por um tempo longo para permitir o peneiramento. Isto provoca uma desidratação da região intercamadas, que é tanto mais severa quanto maior for o tempo de secagem (SOUZA SANTOS, 1992). A melhor forma de comparar a eficiência da troca iônica cálcio/sódio corresponde àquela em que se faz um tratamento com água. Neste caso, colocaram-se as duas argilas (*in natura* e sódica) em condições equivalentes de hidratação e a diferença de comportamento adsorptivo entre elas fica evidente. É o que pôde ser visto por comparação entre os DRX das amostras *in natura* e sódica hidratadas, verificado na Figura 11, e ratificado pelos resultados da Tabela 10.

O maior inchamento da argila sódica tratada com água evidencia que houve uma troca cálcio/sódio eficiente. Ou seja, muito cálcio foi trocado por sódio, como ficou visto nos resultados da CTC. A água presente na região intercamadas, notadamente pelo

fato de estar associada ao sódio, facilita a posterior troca por sal quaternário. As grandes moléculas do sal produzem um espaçamento basal um pouco maior do que aquele verificado nas argilas sódicas.

Os cátions adsorvidos podem se tornar hidratados e se encontrar na forma de íons complexos com água coordenada. No caso do íon cálcio, essa água coordenada ao íon tem uma configuração geométrica octaédrica bem definida e influencia as moléculas de água que se acham próximas. Assim, os íons cálcio diminuem a espessura da camada de água adsorvida pela sua maior carga e pequeno raio iônico, dando-lhe uma configuração geométrica bem definida. O íon sódio de igual raio iônico e menor carga, com hidratação “frouxa”, permite que a camada de água tenha uma maior espessura a um menor grau de orientação (SOUZA SANTOS, 1992).

4.2.3. Inchamento de Foster

Foi realizado o ensaio de inchamento de Foster com a argila Chocolate *in natura* e sódica. O ensaio de Foster baseia-se no grau de hidratação da argila e é realizado colocando-se 1g de argila em uma proveta de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada. Após 24 h em repouso é feita a leitura do inchamento em mL.g⁻¹. A argila Chocolate *in natura* mostrou inchamento de 4 mL.g⁻¹, enquanto que a sódica revelou inchamento de 15 mL.g⁻¹, como pode ser vistos na Figura 13.

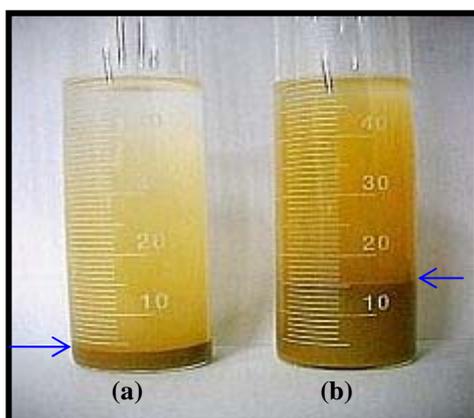


Figura 13 - Inchamento de Foster das argilas *in natura* (a) e sódica (b).

Valores iguais ou inferiores a 2 mL.g⁻¹ são considerados como não inchamento, de 3 a 5 mL.g⁻¹ como inchamento baixo, de 6 a 8 mL.g⁻¹ como inchamento médio e acima de 8 mL.g⁻¹ como inchamento alto (DIAZ, 1994).

Foi realizado também um inchamento de Foster nas argilas organofílicas, referentes aos experimentos II e III (Figura 14). Neste experimento a água foi substituída pelo éster Ultralub 5391, mantendo-se os mesmos valores do inchamento anterior, ou seja, 1 g de argila organofílica para 50 mL de éster em provetas de 100 mL.



Figura 14 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas III (a) e II (b).

A argila referente ao experimento II (Figura 14-b), proveniente da argila preparada com concentração de SQA igual a 100% da CTC da argila sódica, obteve um inchamento de 11 mL.g^{-1} , enquanto que a argila referente ao experimento III, preparada com concentração de SQA igual a 150% da CTC da sódica, obteve um inchamento de 9 mL.g^{-1} . Ambas alcançaram excelentes inchamentos, porém, a argila organofílica II obteve um resultado melhor, o que pôde ser comprovado também no ensaio da viscosidade aparente.

4.2.4. Área Superficial Específica (BET)

A área superficial total é o resultado da soma da área da superfície externa e da área dos poros. O resultado do diâmetro dos poros para argila Chocolate indica uma estrutura mesoporosa, estando indicados os resultados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultado da análise de Área Superficial Específica (BET)

Área dos Poros ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Área da Superfície Externa ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Área Superficial Total ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume dos Poros ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Raio dos Poros (nm)
32,3848	56,3175	88,7023	0,1145	2,5807

4.3. ESCOLHA DO MATERIAL ADSORVENTE

Realizou-se um estudo de equilíbrio para as três diferentes argilas organofílicas, de acordo com os experimentos I, II e III, detalhados na Tabela 03. Os valores das concentrações iniciais (C_0), concentrações de equilíbrio na fase líquida (C_{eq}) e das concentrações de equilíbrio na fase sólida (Q_{eq}), experimental e do modelo, bem como o erro relativo, para as três diferentes argilas, estão relacionados nas Tabelas 12, 13 e 14.

Tabela 12 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento I, T = 27 °C, m = 1 g e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
20,701	12,158	0,854	0,829	2,944
25,231	15,340	0,989	1,017	2,848
40,121	24,656	1,546	1,513	2,181
50,340	33,410	1,693	1,915	13,130
61,201	39,904	2,130	2,181	2,434
80,710	52,662	2,805	2,638	5,938
101,230	66,149	3,508	3,045	13,204

Tabela 13 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento II, T = 27 °C, m = 1 g e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
20,701	9,550	1,115	1,046	6,181
25,231	13,200	1,203	1,395	15,977
40,121	20,645	1,948	2,036	4,565
50,340	25,840	2,450	2,436	0,592
61,201	30,850	3,035	2,788	8,136
80,710	43,505	3,721	3,562	4,271
101,230	58,258	4,297	4,298	0,010

Tabela 14 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio da solução fenólica, obtidos após adsorção com a argila organofílica proveniente do experimento III, $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 1\text{ g}$ e $V = 100\text{ mL}$

Concentração Inicial $C_0\text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	Concentração de Equilíbrio na fase líquida $C_{eq}\text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) $Q_{eq}\text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) $Q_{eq}\text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
20,701	5,580	1,512	1,451	4,025
25,231	7,920	1,731	1,962	13,373
40,121	11,476	2,864	2,653	7,368
50,340	15,980	3,436	3,406	0,872
61,201	20,550	4,065	4,058	0,163
80,710	29,810	5,090	5,124	0,676
101,230	40,200	6,103	6,033	1,140

Os resultados experimentais estão representados segundo as isotermas de equilíbrio mostradas graficamente nas Figuras 15 e 16. Na Figura 15, os pontos experimentais têm como base a Equação $Q = (C_0 - C)V/m$ e na figura 16, conforme o modelo de Langmuir na sua forma linear, expressa por $Q^{-1} = (Q^{SAT}K_A)^{-1}C_A^{-1} + (Q^{SAT})^{-1}$, pôde-se então determinar K_A e Q^{SAT} . Para os dados teóricos, representados pelas linhas contínuas, expressa-se o modelo de Langmuir $Q = Q^{SAT} \cdot K_A \cdot C_A \cdot (1 + K_A C_A)^{-1}$.

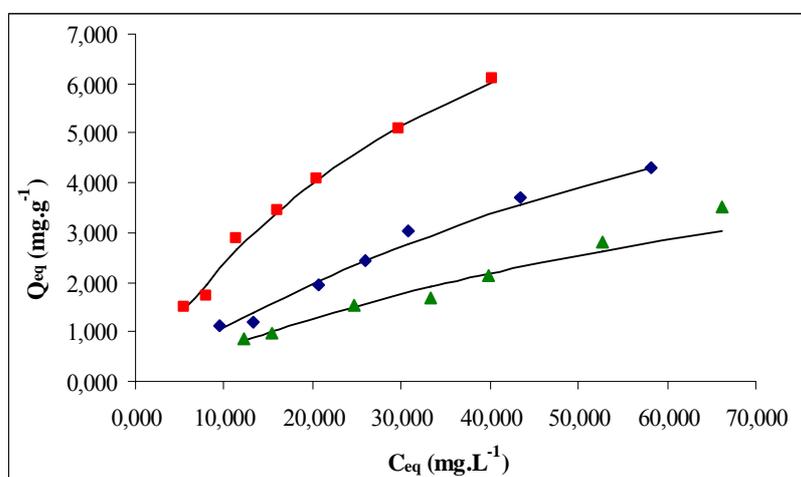


Figura 15 - Curvas de equilíbrio para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (▲), II (◆) e III (■). $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 1\text{ g}$ e $V = 100\text{ mL}$.

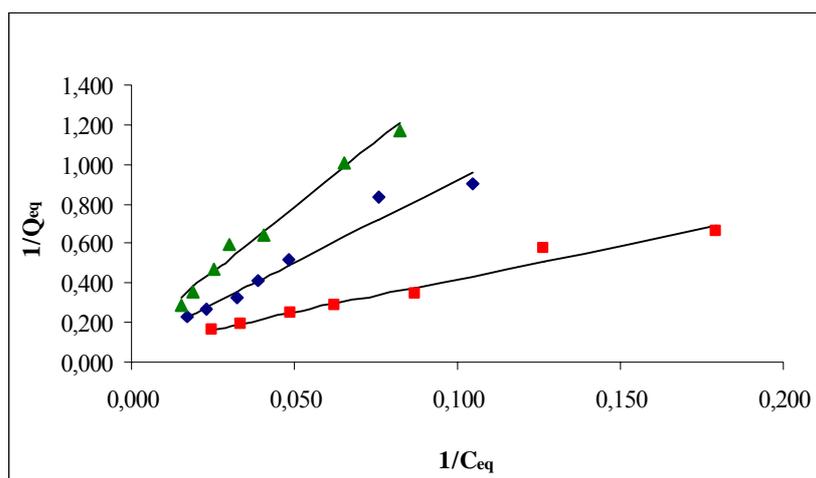


Figura 16 - Curvas de equilíbrio linearizada para diferentes tipos de argila organofílica, provenientes dos experimentos I (\blacktriangle), II (\blacklozenge) e III (\blacksquare). $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m = 1\text{ g}$ e $V = 100\text{ mL}$.

A Figura 15 indica que a argila que melhor adsorveu o fenol foi organofílica III, resultante da versão sódica tratada com excesso de SQA (150% da CTC). Este resultado converge para o que foi descrito por Ferreira *et al.* (2007), no que se refere ao fato do uso em excesso de SQA em tratamentos que objetivam obtenção de argilas organofílicas promover adsorção do sal, tanto nas regiões intercamadas, quanto nos sítios ativos superficiais dos argilominerais.

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsortivo (K_A) foram determinados ajustando os dados obtidos experimentalmente à Equação 11, $Q^{-1} = (Q^{SAT}K_A)^{-1}C_A^{-1} + (Q^{SAT})^{-1}$. Os valores estão expressos na Tabela 15.

Tabela 15 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes argilas organofílicas

Tipo de Argila	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	Coefficiente de Regressão Linear	Capacidade Máxima Adsorptiva (Q_A^{SAT}) ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Constante de Equilíbrio (K_A) ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)
I	0,131	13,046	0,9850	7,648	0,010
II	0,091	8,362	0,9582	11,004	0,011
III	0,081	3,407	0,9721	12,287	0,024

O resultado da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) da argila organofílica advinda do experimento III foi próximo ao valor encontrado por Sammer *et al.* 2003,

igual a $9,9 \text{ mg.g}^{-1}$. Entretanto, foi distante dos valores encontrados por Lin *et al.* 2005 e Yasser *et al.* 2004, iguais a 40 e 42 mg.g^{-1} , respectivamente. Esta diferença indica que a argila utilizada em nosso experimento, na saturação, removeria menos fenol que essas duas últimas. Porém, analisando os dados obtidos experimentalmente pelos indicados na literatura, percebe-se que a eficiência máxima de remoção por adsorção do fenol está entre 70 e 80%, comparado com o nosso trabalho que foi no mesmo patamar, em condições semelhantes de massa de adsorvente por volume de solução.

Devido ao bom ajuste linear, representado pelos coeficientes de regressão linear, a Isoterma de Langmuir ($n = 1$) foi adequada aos dados obtidos experimentalmente.

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, desenvolvidas para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais, pode-se concluir que o mesmo pode ser perfeitamente aplicado, uma vez que F calculado $< F$ tabelado, isto é, que as médias não são significativamente diferentes e que χ^2 calculado $\ll \chi^2$ tabelado indicando a representatividade do modelo para prever os valores das concentrações na fase sólida, para diferentes tipos de argila, conforme mostra a Figura 17 e a Tabela 16.

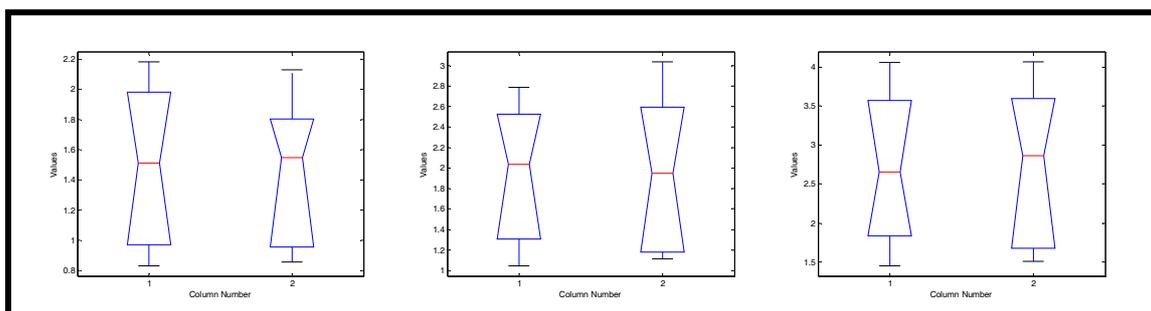


Figura 17 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila

Tabela 16 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes tipos de argila

Tipos de Argila	Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
	F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
I	0,02		0,0292	
II	0	5,3177	0,0567	7,8147
III	0		0,0468	

4.4. ESTUDOS ADSORTIVOS

4.4.1. Estudo da Variação do pH

No estudo de equilíbrio, considerando o efeito provocado pela variação do pH no processo adsorptivo, os resultados obtidos encontram-se detalhados nas Tabelas 17, 18 e 19, que mostram os valores das concentrações iniciais (C_0) e de equilíbrio nas fases líquida (C_{eq}) e sólida (Q_{eq}), experimental e do modelo, para os sistemas em pH 7,0, 8,3 e 9,0 respectivamente.

Tabela 17 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorptivo em pH = 7,0, T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
21,012	3,855	0,858	0,939	9,419
26,545	4,287	1,113	1,034	7,088
43,150	7,854	1,765	1,758	0,389
54,214	10,021	2,210	2,149	2,748
65,281	14,025	2,563	2,791	8,917
87,416	18,884	3,427	3,457	0,881
109,550	26,944	4,130	4,353	5,387

Tabela 18 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorptivo em pH = 8,3, T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
21,012	4,119	0,845	0,891	5,518
26,545	4,752	1,090	1,015	6,875
43,150	8,794	1,718	1,733	0,864
54,214	11,135	2,154	2,100	2,512
65,281	15,589	2,485	2,718	9,398
87,416	20,962	3,323	3,350	0,828
109,550	27,044	4,125	3,949	4,262

Tabela 19 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorvivo
em pH = 9,0, T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase líquida C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
21,012	4,421	0,830	0,825	0,499
26,545	5,725	1,041	1,043	0,167
43,150	10,595	1,628	1,768	8,636
54,214	12,455	2,088	2,014	3,523
65,281	18,127	2,358	2,679	13,620
87,416	21,333	3,304	3,006	9,023
109,550	28,171	4,069	3,611	11,245

As isotermas de equilíbrio, segundo as coordenadas do modelo de Langmuir estão destacadas graficamente nas Figuras 18 e 19, para três diferentes valores de pH.

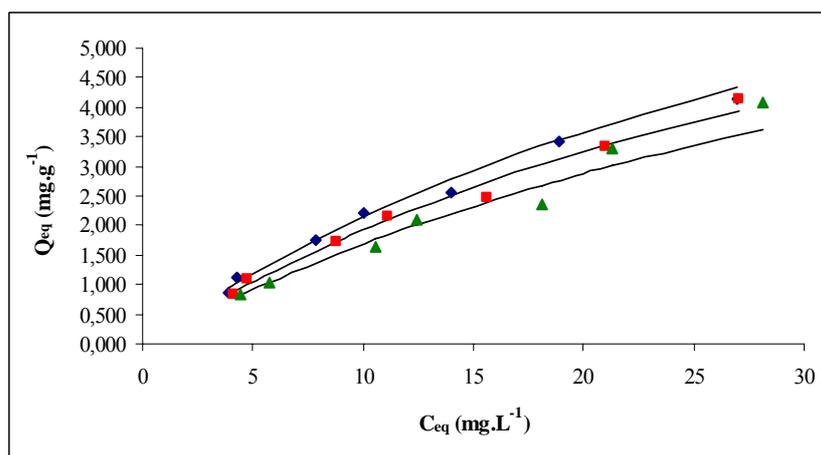


Figura 18 - Curvas de equilíbrio para diferentes pHs, 7,0 (♦), 8,3 (■) e 9,0 (▲).
T = 30 °C, m = 2 g e V = 100 mL.

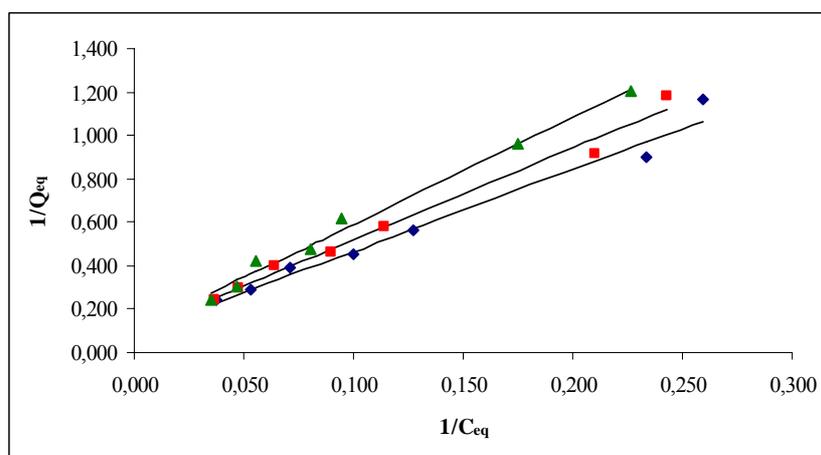


Figura 19 - Curvas de equilíbrio linearizadas para diferentes pHs, 7,0 (♦), 8,3 (■) e 9,0 (▲).
T = 30°C, m = 2 g e V = 100 mL.

Observou-se que o decréscimo do pH favoreceu ligeiramente a adsorção do fenol, de acordo com os resultados experimentais esboçados nas Tabelas 17, 18 e 19. Entretanto, o aumento do pH do sistema fez com que diminuísse a capacidade adsortiva. Este fato pode se dever à dissociação do fenol que é mais acentuada em pHs elevados, prejudicando o processo adsortivo. Esta influência do pH no meio adsortivo argila/fenol também foi estudada por Irene *et al.* (1998) e Lin *et al.* (2004), obtendo-se resultados semelhantes.

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsortivo (K_A) foram determinados utilizando-se a Equação 11 e os dados obtidos experimentalmente ajustados ao modelo de Langmuir, Equação 10. Os valores estão expressos na Tabela 20.

Tabela 20 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes pH

pH	Coeficiente Linear	Coeficiente Angular	Coeficiente de Regressão Linear	Capacidade	Constante
				Máxima Adsortiva (Q_A^{SAT}) ($mg.g^{-1}$)	de Equilíbrio (K_A) ($L.mg^{-1}$)
7,0	0,090	3,831	0,9780	11,084	0,024
8,3	0,097	4,238	0,9862	10,299	0,023
9,0	0,103	4,924	0,9906	9,714	0,021

Conforme a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, desenvolvidas para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais dos sistemas em diferentes pH, pôde-se concluir que o mesmo pode ser perfeitamente aplicado, pelas mesmas razões descritas no item anterior, 4.3. A Figura 20 e a Tabela 21 mostram estes resultados.

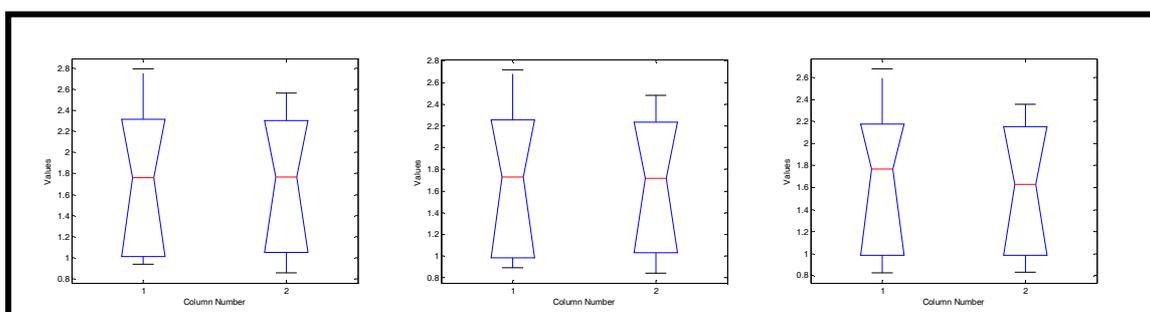


Figura 20 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes pH.

Tabela 21 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes pH

pH	Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
	F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
7,0	0		0,0334	
8,3	0,01	5,3177	0,0294	7,8147
9,0	0,03		0,0523	

4.4.2. Estudo da Variação da Temperatura

Fez-se um estudo de equilíbrio considerando o efeito provocado pela variação da temperatura no processo adsorptivo. Foram utilizadas as mesmas soluções aplicadas nas experiências retratadas no item anterior. As Tabelas 22 e 23 mostram os valores das concentrações iniciais na fase líquida (C_0), e de equilíbrio nas fases líquida (C_{eq}) e sólida (Q_{eq}) experimental e do modelo, para os sistemas em temperaturas 30 °C e 40 °C, respectivamente.

Tabela 22 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorptivo a 30 °C, m = 2 g, pH = 8,3 e V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
21,012	4,119	0,845	0,891	5,518
26,545	4,752	1,090	1,015	6,875
43,150	8,794	1,718	1,733	0,864
54,214	11,135	2,154	2,100	2,512
65,281	15,589	2,485	2,718	9,398
87,416	20,962	3,323	3,350	0,828
109,550	27,044	4,125	3,949	4,262

Tabela 23 - Valores das concentrações iniciais e de equilíbrio para sistema adsorptivo a 40 °C, m = 2 g, pH = 8,3, V = 100 mL

Concentração Inicial C_0 (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio C_{eq} (mg.L ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (experimental) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Concentração de Equilíbrio na fase sólida (modelo) Q_{eq} (mg.g ⁻¹)	Erro Relativo (δ) $100 \cdot \left \frac{Q_{ex} - Q_{md}}{Q_{md}} \right $
21,012	4,663	0,816	0,768	5,921
26,545	6,604	0,997	1,047	5,002
43,150	11,021	1,606	1,631	1,548
54,214	14,017	2,010	1,985	1,214
65,281	17,744	2,377	2,386	0,372
87,416	24,780	3,132	3,040	2,935
109,550	29,180	4,019	3,394	15,548

As isotermas de equilíbrio, representadas segundo as coordenadas do modelo de Langmuir estão mostradas na Figuras 21 e 22.

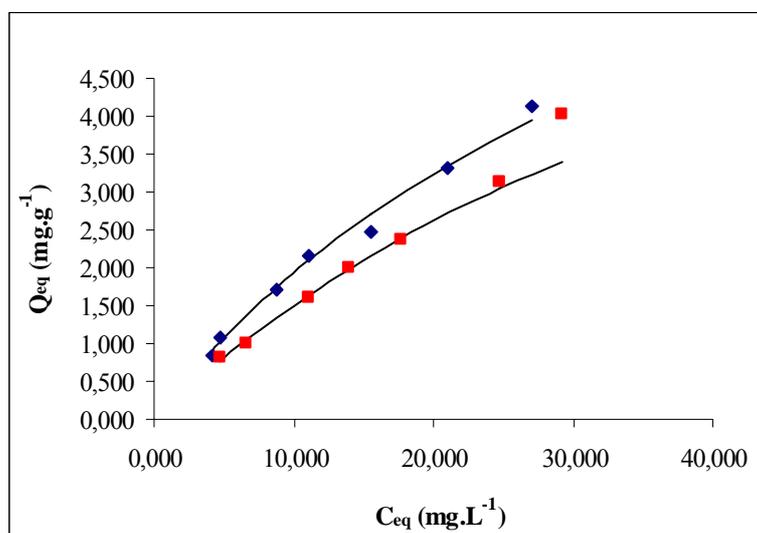


Figura 21 - Curva de equilíbrio para diferentes temperaturas, 30 °C (◆) e 40 °C (■).
 $m = 2$ g, pH = 8,3, V = 100 mL.

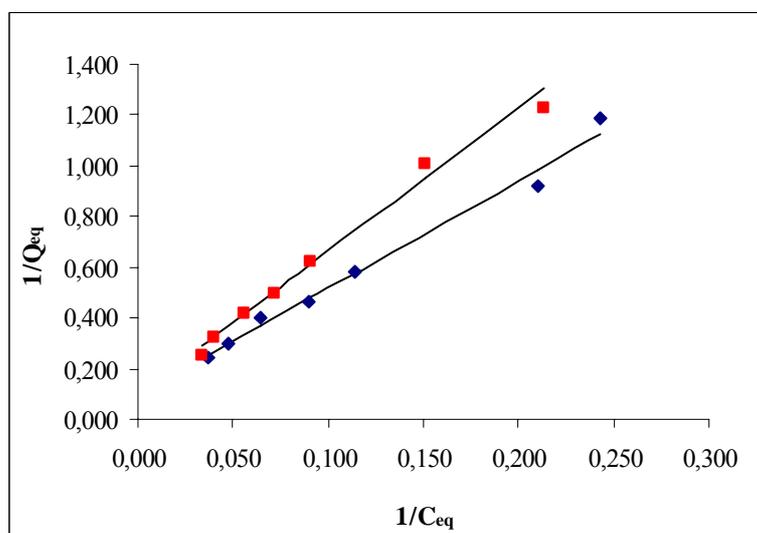


Figura 22 - Curva de equilíbrio linearizada para diferentes temperaturas, 30 °C (◆) e 40 °C (■). $m = 2$ g, pH = 8,3, V = 100 mL.

A Figura 21 indica que o aumento da temperatura desfavoreceu o processo adsorptivo. Tratando-se, portanto, de uma adsorção física, sob forças de interação relativamente fracas. Este mesmo resultado foi observado por Sammer *et al.* (2003). Portanto, pode-se esperar que este processo adsorptivo seja exotérmico.

Os resultados da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio adsortivo (K_A) foram determinados utilizando-se a Equação 11 e os dados obtidos experimentalmente ajustados na transformação linear do modelo de Langmuir. Os valores estão expressos na Tabela 24.

Tabela 24 - Capacidade máxima adsortiva e constante de equilíbrio para diferentes temperaturas

T	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	Coefficiente de Regressão Linear	Capacidade Máxima Adsorptiva (Q_A^{SAT}) ($mg.L^{-1}$)	Constante de Equilíbrio (K_A) ($L.mg^{-1}$)
30 °C	0,097	4,238	0,9862	10,229	0,023
40 °C	0,101	5,516	0,9884	9,855	0,018

Os resultados calculados de K_A permitem uma **prévia avaliação** da ordem de grandeza do calor de adsorção fenol-argila ΔH_{ADS} ($kJ.mol^{-1}$), através da Equação de Van't Hoff, descrita pela Equação 24.

$$\ln\left(\frac{k_{A2}}{k_{A1}}\right) = \frac{-\Delta H_{ADS}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (24)$$

Através da aplicação da Equação 24, determinou-se que calor de adsorção do processo fenol-argila (ΔH_{ADS}) foi da ordem de $-18 kJ.mol^{-1}$. O valor negativo se deve ao fato deste processo ser exotérmico, o que já era esperado devido à diminuição da eficiência adsorptiva quando do aumento da temperatura. Este valor foi comparado com o calor de adsorção do processo para-cloro-fenol-argila determinado por Akçay (2005) que foi da ordem de $-29 kJ.mol^{-1}$.

De acordo com a Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, desenvolvidas para avaliar o ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes temperaturas, pôde-se concluir também que o mesmo pode ser perfeitamente aplicado, pelas mesmas razões descritas anteriormente. Os resultados estão mostrados na Figura 23 e a Tabela 25.

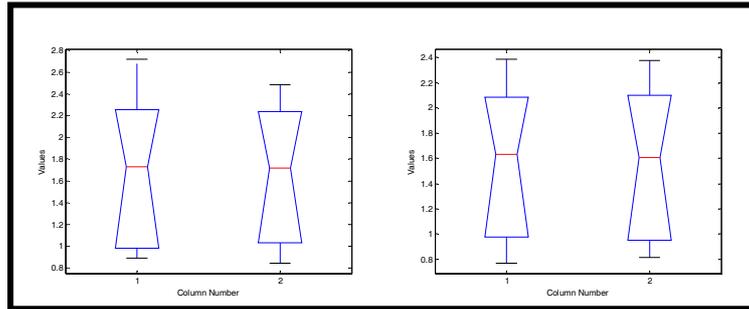


Figura 23 - Análise de Variância para a adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes temperaturas.

Tabela 25 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do Modelo de Langmuir aos dados experimentais para diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
	F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
30	0,01	5,3177	0,0294	7,8147
40	0		0,0061	

4.4.3. Estudo do Efeito da Massa de Adsorvente

Diferentes massas do adsorvente foram testadas tendo em vista a avaliação da faixa de relação concentração de fenol / massa de adsorvente, a ser praticada. Observou-se que após a utilização de uma massa correspondente a 12 g de argila organofílica, houve uma diminuição superior a 96% da concentração inicial de fenol e uma massa de 2 g da mesma argila foi responsável por uma redução superior a 80% de fenol, o que sugere uma boa faixa de aplicação. Os resultados desta etapa da pesquisa estão indicados na Tabela 26.

Tabela 26 - Efeito da massa de argila na concentração final da solução fenólica na fase líquida, $C_0 = 108,58 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH } 7,0$

Massa (g)	Concentração (mg.L^{-1})
0,0	108,58
0,5	58,78
1,0	41,81
1,5	27,72
2,0	21,48
2,5	16,18
3,0	15,62
3,5	13,78
4,0	12,26
6,0	9,23
8,0	7,63
10,0	6,30
12,0	4,77
15,0	4,58

Estes resultados mostrados graficamente, na Figura 24, evidenciam que após a aplicação de 8,0 g de argila em conjunto com 100 mL de uma solução $108,58 \text{ mg.L}^{-1}$ de fenol, a remoção deste composto na fase líquida não ocorre mais de maneira significativa. Assim, experiências na faixa de 1,0 g a 8,0 g de argila são recomendadas, utilizando-se 100 mL de soluções de cerca de 110 mg.L^{-1} .

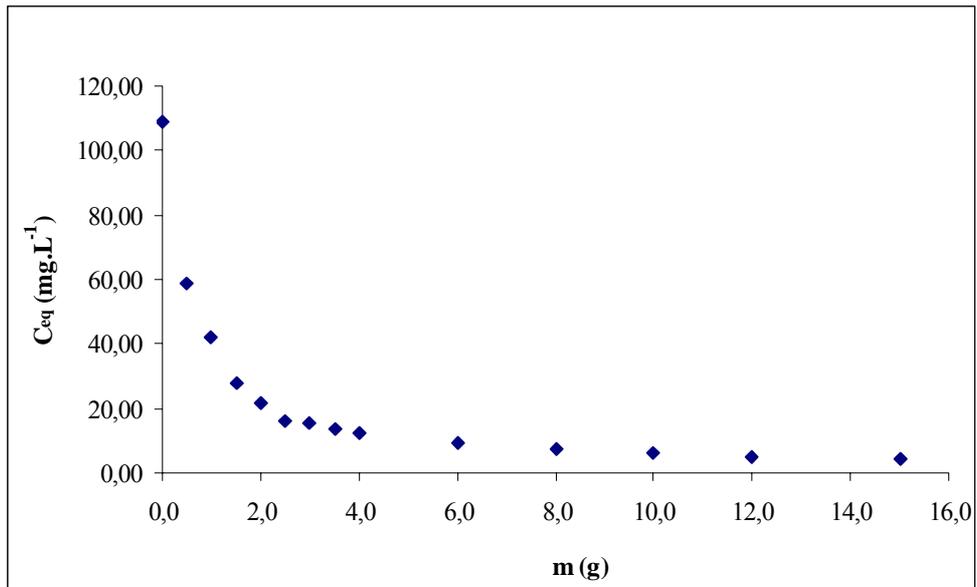


Figura 24 - Efeito da massa de argila sobre a concentração final da solução fenólica.

$C_0 = 108,58 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 29 \text{ }^\circ\text{C}$ e $V = 100 \text{ mL}$ e $\text{pH } 7,0$.

4.4.4. Estudo Cinético Adsorptivo

O processo adsorptivo fenol-argila decorre desde o início do contato líquido-sólido até o estabelecimento do equilíbrio, envolvendo um tempo de operação, constituindo a duração da evolução cinética.

Para avaliação desta evolução, fez-se um estudo cinético adsorptivo, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.3.5, quantificando a variação temporal das concentrações nas fases líquida e sólida. Após a realização deste estudo, foi possível determinar o tempo de equilíbrio e a constante cinética adsorptiva, com base no modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, o qual, para este trabalho, foi o modelo de pseudo-segunda ordem, representado pela Equação 23, $t/Q = 1/k_{2ads}Q_{eq}^2 + (1/Q_{eq})t$. Os valores experimentais das concentrações ao longo do tempo, para as fases líquida e sólida, estão expressos na Tabela 27.

Tabela 27 - Valores experimentais das concentrações em função do tempo, para diferentes concentrações iniciais, T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0

Tempo (min)	Concentração Inicial 27 mg.L ⁻¹		Concentração Inicial 54 mg.L ⁻¹		Concentração Inicial 109 mg.L ⁻¹	
	Concentração na fase líquida	Concentração na fase sólida	Concentração na fase líquida	Concentração na fase sólida	Concentração na fase líquida	Concentração na fase sólida
	C (mg.L ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	C (mg.L ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	C (mg.L ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)
0	26,944	0,000	54,214	0,000	108,578	0,000
0,33	20,343	0,560	35,128	1,909	69,695	3,888
0,66	17,255	0,969	33,903	2,031	66,071	4,251
1	15,524	1,133	31,569	2,264	62,427	4,615
3	13,752	1,307	28,561	2,565	53,341	5,524
5	12,190	1,404	27,871	2,634	51,197	5,738
10	11,199	1,567	24,949	2,927	49,244	5,933
20	10,679	1,624	24,871	2,934	47,024	6,155
30	10,125	1,677	24,297	2,992	45,755	6,282
60	9,442	1,738	22,410	3,180	42,905	6,567
120	8,782	1,797	22,090	3,212	42,196	6,638
240	8,339	1,845	21,937	3,228	41,841	6,674
360	8,336	1,846	21,905	3,231	41,808	6,677

A linearização dos dados experimentais obtidos, segundo a Equação 23 está descrita na Figura 25.

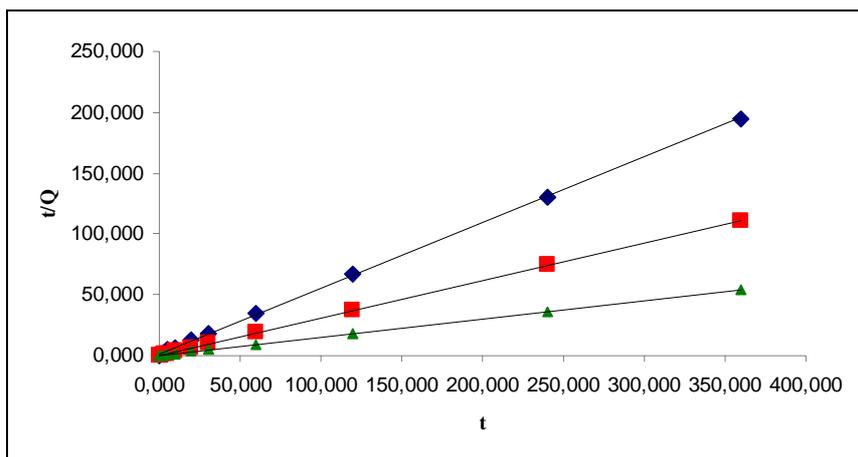


Figura 25 - Adequação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

$$C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1} (\blacklozenge), C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1} (\blacksquare), C_0 = 109 \text{ mg.L}^{-1} (\blacktriangle).$$

De acordo com a Equação 23, o valor da constante cinética para o modelo de pseudo-segunda ordem pode ser obtido através do coeficiente linear destas retas ($1/k_{2ads}Q_{eq}^2$). A concentração na fase sólida, no equilíbrio, também pode ser determinada através do coeficiente angular ($1/Q_{eq}$). Estes resultados encontram-se na Tabela 28.

Tabela 28 – Valores referentes a linearização do Modelo cinético de pseudo-segunda ordem, T = 29°C, V = 100 mL, m = 1,0 g e pH 7,0

C_0 (mg.L^{-1})	Coefficiente Linear	Coefficiente Angular	Coefficiente de Regressão Linear	Concentração de Equilíbrio (Q_{eq}) (mg.g^{-1})	Constante Cinética (K_{2ads}) ($\text{g.mg}^{-1}\text{min.}^{-1}$)
27	1,016	0,540	0,9998	1,852 (modelo)	0,287
				1,846 (experimental)	
54	0,292	0,309	0,9999	3,236 (modelo)	0,327
				3,231 (experimental)	
108	0,126	0,150	0,9998	6,667 (modelo)	0,177
				6,677 (experimental)	

A média entre as constantes cinéticas adsorptivas determinadas experimentalmente foi atribuída como sendo a constante cinética adsorptiva do sistema, assumindo $k_{2ads} = 0,264 \pm 0,077 \text{ g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}$.

As curvas obtidas (experimental e teórica) para cinética adsorptiva nas fases sólida e líquida, respectivamente, estão representadas pelas Figuras 26, 27 e os dados referentes a estas curvas encontram-se na Tabela 29.

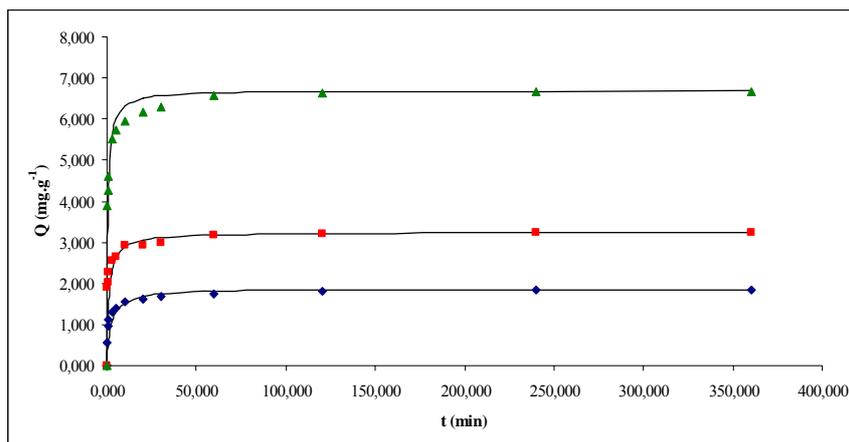


Figura 26 - Cinética adsortiva na fase sólida, $C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacklozenge), $C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacksquare), $C_0 = 109 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacktriangle). $T = 29^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $m = 1,0 \text{ g}$ e $\text{pH } 7,0$.

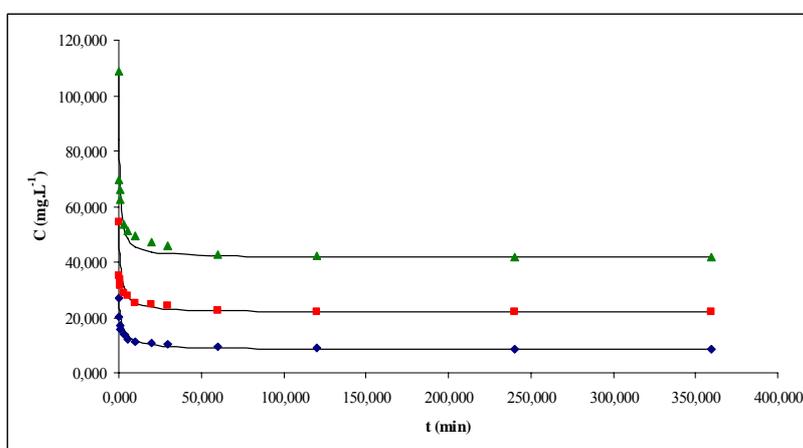


Figura 27 - Cinética adsortiva na fase líquida, $C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacklozenge), $C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacksquare), $C_0 = 109 \text{ mg.L}^{-1}$ (\blacktriangle). $T = 29^\circ\text{C}$, $V = 100 \text{ mL}$, $m = 1,0 \text{ g}$ e $\text{pH } 7,0$.

Tabela 29 - Planilha contendo os valores das concentrações na fase sólida (experimental e teórica) e o erro relativo associado (δ)

t (min)	$C_0 = 27 \text{ mg.L}^{-1}$			$C_0 = 54 \text{ mg.L}^{-1}$			$C_0 = 109 \text{ mg.L}^{-1}$		
	Q (exp)	Q (modelo)	δ	Q (exp)	Q (modelo)	δ	Q (exp)	Q (modelo)	δ
0	0,000	0,000	---	0,000	0,000	---	0,000	0,000	---
0,33	0,560	0,258	54,008	1,909	0,712	62,680	3,888	2,463	36,656
0,66	0,969	0,452	53,328	2,031	1,168	42,495	4,251	3,600	15,312
1	1,133	0,609	46,275	2,264	1,492	34,086	4,615	4,271	7,462
3	1,307	1,102	15,680	2,565	2,330	9,178	5,524	5,627	1,862
5	1,404	1,315	6,320	2,634	2,624	0,377	5,738	6,008	4,714
10	1,567	1,539	1,819	2,927	2,899	0,961	5,933	6,331	6,700
20	1,624	1,681	3,520	2,934	3,059	4,263	6,155	6,505	5,684
30	1,677	1,735	3,446	2,992	3,116	4,160	6,282	6,565	4,506
60	1,738	1,792	3,104	3,180	3,176	0,123	6,567	6,626	0,905
120	1,797	1,822	1,389	3,212	3,207	0,164	6,638	6,658	0,295
240	1,845	1,837	0,415	3,228	3,222	0,177	6,674	6,673	0,011
360	1,846	1,843	0,188	3,231	3,228	0,108	6,677	6,678	0,022

A Análise de Variância (ANOVA) e Qui-Quadrado, permitiram avaliar o ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. Os resultados estão mostrados na Figura 28 e a Tabela 30.

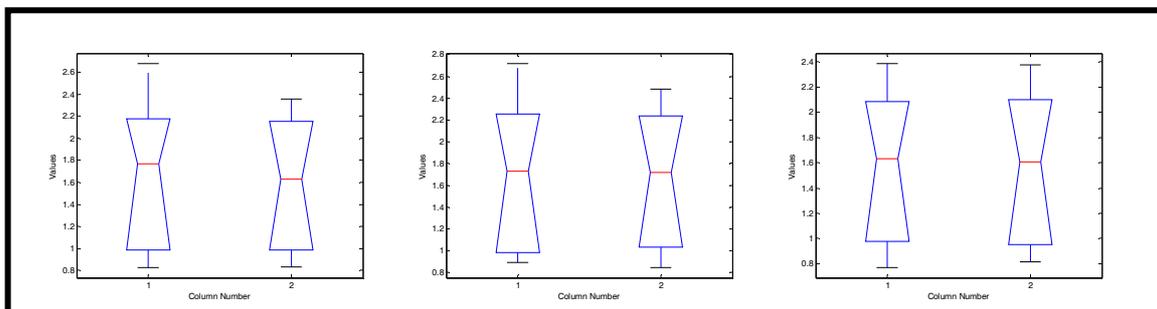


Figura 28 - Análise de Variância para a adequação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais.

Tabela 30 – Fator da Análise de Variância e Qui-Quadrado para adequação do modelo de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais

Concentração Inicial (C_0)	Fator da Análise de Variância (F)		Fator do Qui-Quadrado (χ^2)	
	F cal	F tab	χ^2 cal	χ^2 tab
27	0		0,0282	
54	0	5,3177	0,0488	7,8147
108	0,03		0,0573	

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Na seqüência de proposição de um processo de tratamento de um efluente sintético, via remoção de fenol por adsorção com argilas esmectíticas regionais, formulou-se um adsorvente organofílico após modificação catiônica na sua região intercamadas. A preparação deste material e sua posterior aplicação na remoção de fenol de soluções aquosas são base para um conjunto de conclusões apresentadas a seguir.

Indicações do material argiloso como potencial para adsorvente de compostos orgânicos passavam por uma seleção prévia de diferentes argilas, tendo em vista suas constituições argilominerais e a possibilidade efetiva de troca iônica nas regiões intercamadas, dos cátions inorgânicos pelos orgânicos. Constatou-se que:

- as argilas da região do Araripe-PE e de Boa Vista-PB são constituídas por argilas esmectíticas policatiônicas, com predominância dos cátions cálcio e magnésio para ambas. Entretanto, as argilas do Araripe-PE apresentaram um teor proporcional desses cátions em relação aos demais maior que nas argilas de Boa Vista-PB;

Características determinantes da argila selecionada evidenciaram as seguintes indicações:

- as argilas da região do Araripe-PE, não realizaram troca por sódio, devido a rigidez da camada de água adsorvida pelos cátions cálcio, presentes em elevado teor na região intercamadas dessas esmectitas;
- as argilas de Boa Vista-PB revelaram boa capacidade de hidratação da região intercamadas, evidenciada pela diferença dimensional do espaçamento basal (001) entre as formas *in natura* e sódica (raios-X) e pelo incremento do valor da viscosidade plástica;
- a argila Chocolate apresentou o maior valor para viscosidade plástica (4 cP), sendo, por isto, escolhida como matriz para a síntese da argila organofílica utilizada como material adsortivo;

- a argila Chocolate sódica pode, eventualmente, ser indicada como agente tixotrópico de fluido de perfuração base água;
- as argilas Chocolate após o tratamento com sal quaternário de amônio, revelaram-se como bons materiais organofílicos;
- a argila organofílica proveniente do experimento II obteve resultados da viscosidade aparente superiores aos obtidos pela argila organofílica oriunda do experimento III, e ambas podem ser indicadas como fluidos tixotrópicos para uso em poços de perfuração base óleo.

Dando continuidade à pesquisa, foram realizados vários ensaios adsorptivos, visando a máxima remoção de fenol por adsorção com argilas organofílicas, estando sumarizada as seguintes conclusões:

- a argila organofílica proveniente do experimento III mostrou-se ser o adsorvente mais eficaz na redução dos teores de fenol quando comparada com as argilas organofílicas provenientes dos experimentos I e II;
- a diminuição do pH foi levemente favorável à eficiência adsorptiva, enquanto que o aumento da temperatura foi ligeiramente desfavorável;
- houve uma cinética adsorptiva bastante acentuada nos primeiros instantes, com equilíbrio estabelecido após 4 h;
- o modelo de Langmuir ajustou-se adequadamente aos dados de equilíbrio, enquanto que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se aos dados cinéticos adsorptivos;
- a argila organofílica derivada do experimento III mostrou-se um material muito bom na mitigação dos teores de fenol contidos em soluções aquosas, com remoções superiores a 80% (para massa igual a 2 g) e remoções acima de 90% (para massa superior a 4 g), para volumes fixos de 100 mL e concentrações iniciais de soluções fenólicas entre 20 e 110 mg.L⁻¹.

É pertinente a sugestão para trabalhos futuros sobre a utilização desta argila organofílica para remoção de outros componentes também encontrados em águas residuárias de indústrias petroquímicas, como os compostos BTEX. Também pode-se sugerir a utilização de um processo contínuo, como adsorção em leito fixo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A. M. Apostila de Adsorção e Notas de Aula. DEQ, UFPE, Recife, 2004.

AKÇAY, M. Characterization and adsorption properties of tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) clay: Thermodynamic and kinetic calculations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 1-6, 2005.

ALMEIDA NETO, AMBRÓSIO F.; SILVA, ADRIANA A.; VALENZUELA-DÍAZ, FRANCISCO R.; RODRIGUES, MEIRY G.F. Estudo de argilas organofílicas usadas na adsorção de xileno e tolueno. VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2006.

ARAÚJO, A.P.R.; BARAÚNA, O.S.; MOTA, E.F. Estudo de argilas montmoriloníticas do Nordeste. In: 22º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Salvador. Resumo dos trabalhos técnicos, p. 13. 1979.

ARAÚJO A.P.R.; ALMEIDA, M.M.; SOUZA SANTOS, P. Estudos de propriedades de argilas de Campina Grande, Paraíba, II. O ensaio de Greene Kelly, em esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lajes e Juá. *Cerâmica*, v.27, n. 137, p. 197-204, 1981.

ARAÚJO, A.P.R.; BARAÚNA O.S. Caracterização de argilas da Formação Santana (Bacia Sedimentar do Araripe – PE, como agente descorante de óleo vegetal (soja). 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Anais. v. 1. Blumenau, 1994.

BARAÚNA, O.S.; ARAÚJO, A.P.; MOTA, E.F. Estudo de argilas montmoriloníticas do Nordeste. In: 23º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Bernardo dos Campos. Resumo dos trabalhos técnicos, p 20. 1980. *Cerâmica*, 29/162, junho de 1983.

BARAÚNA, O.S. Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe, p. 172. Dissertação de Mestrado, UFPE, Centro de Tecnologia e Geociência, Recife, 1991.

BARAÚNA, O.S.; SOUZA SANTOS, P.; PIMENTEL, M.F.; ABREU, C.A.M; GONÇALVES, A.N. Otimização do poder descorante das argilas esmectíticas da mina Lagoa de Dentro – Araripina – PE. In: 53º Congresso Anual da ABM. Anais. v.1. Belo Horizonte, 1998.

BARAÚNA, O.S., MENESES JÚNIOR, V.P., SOUZA SANTOS, P. Desenvolvimento de propriedades tixotrópicas em argilas esmectíticas da formação Santana - mina São Jorge - Ouricuri - Pe. 55º Congresso da Associação Brasileira de Materiais. Anais. Rio de Janeiro, 2000.

BARAÚNA, O. S. PESOA, J.H., PIMENTEL, M.F., SOUZA SANTOS, P. - Desenvolvimento do poder descorante das argilas esmectíticas da mina Rancharia - Araripina- PE – In: 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo, 2000.

BARROS JÚNIOR, L. M. Remoção de Fenol de Efluentes de Refinarias de Petróleo. Revista Petroquímica Petróleo, Gás & Química, Rio de Janeiro, p. 58-62, 2004.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas – SP. Editora da UNICAMP, Campina 1995.

BIRD, R. BYRON; STEWART, WARREN E.; LIGHTFOOT, EDWIN N. Fenômenos de Transporte. LTC, Brasil, 2ª Edição, p. 505, 2004.

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 & Technology Bulletin, vol. 4, p.155-164, 1997.

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.

CENPES, Centro de Pesquisa da PETROBRAS.

CAVALCANTE Jr., C. L. Fundamentos da adsorção em meios porosos. In: 7º Curso Iberoamericano sobre Adsorventes para Proteção Ambiental, Fortaleza, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357 / 2005.

CHIOU, C.T.; PORTER, P.E.; SCHMEDDING, D.W. Partition equilibriums of nonionic organic compounds between soil organic matter and water Environ. Sci. Technol, v. 17, p. 227-231, 1983.

FERREIRA, H. C.; MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. UFCG, 2007.

FOGLER, H.SCOTT. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, LTC, Brasil, p.542-551, 2002.

GOMES, C.F. Argilas - O que são e para que servem? Fundação Caloust Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GRIM, R. E. Clay mineralogy, McGraw Hill Book Company, 1953.

IRENE, M. C.; SAMUEL, C. H.; RAYMOND, K. M. Sorption of nonpolar and polar organics on dicetyldimethylammonium-bentonite. Waste Management Research, v. 16, p. 129. 1998.

JEONG, C. H.; LEE, S. Y.; KIM, S. Y. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. Chemosphere, v. 55, p. 781-785, 2004.

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

KLUMPP EZANDONADI, A.R.; SOUZA SANTOS, P. Propriedades reológicas de montmorilonitas ou esmectitas brasileiras. Cerâmica, v. 25, n. 106, p. 355-371, 1978.

LAWRENCE, M.A.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.

LIN, SU-HSIA; HSIAO, RUEY-CHANG, JUANG, RUEY-SHIN. Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 134-140, 2005.

MACHADO, JOSÉ CARLOS V.; *Reologia e escoamento de fluidos. Ênfase na Indústria do Petróleo*. Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

MARIANO, JACQUELINE BARBOZA; *Impactos Ambientais do Refino do Petróleo*. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

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.

NEUMANN, MIGUEL G., GESSNER FERGUS, CIONE, ANA P.P., SARTORI, ROGÉRIO A., SCHMITT CAVALHEIRO, CARLA C. *Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa*. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2000.

OLIVEIRA, M. L. *Bentonita*. DNPM, 2004.

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.

PASTRE, I.A., FERTONANI, F. L., SOUZA, G. R. *Estudo espectro-eletroquímico de sistemas estruturados argila-corante*. *Ecletica*, v 28, p. 77-78, 2003.

PEREIRA, K..R.. O., RODRIGUE, M. G. F., DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Rev. Eletrônica de Materiais e Processos*, v 2.2, 1-08, 2007.

PIRES, J., CARVALHO, A. P., CARVALHO, M. B. Potencialidades das argilas com pilares como adsorventes microporosos. Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências de Lisboa, 2000.

PETROBRAS, Argila ativada para fluido de perfuração à base de água e óleo na exploração e produção de petróleo, Método, N-2605 (1998), N-2606 (1998), N-2258 (1997) e N-2259 (1997).

RIANELLI, R. S.; PEREIRA, W. C. Argilas como sorventes de elementos traços potencialmente contaminantes. Departamento de Química Industrial e Geoquímica Ambiental, UFF, 2001.

ROCHA, J.M.B.; HOFFMANN, U. Produção da gipsita e seus derivados na região do Araripe e Mercado par o Gesso de Pernambuco no Estado de São Paulo. In: *AS PERSPECTIVAS da gipsita para Pernambuco*. Recife: Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco, p 7-34 e p. 35-69, 1990.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v. 50, p.190-196, 2004.

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

SAMEER, AL ASHEH, BANAT, FAWZI, ABU-AITAH, LEENA. Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and purification technology*, v. 33, p. 1-10, 2003.

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

SMITH, J.A.; JAFFE, P.R.; CHIOU, C.T. Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.*, v. 24, p. 1167-1172, 1990.

SMITH, J.A.; JAFFE, P.R. Comparison of tetrachloromethane sorption to an alkylammonium-clay and an alkyldiammonium. *Environ. Sci. Technol.*, v. 25, p. 2054-2058, 1991.

SMITH, J.A.; GALAN, Sorption of Nonionic Organic Contaminants to Single and Dual Organic Cation Bentonites from Water A. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 685-692, 1995.

SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill Kogakusha LTD, Japan, p. 390, 1970.

SOLOMONS, G; FRYHLE, C. *Química Orgânica*. LTC, Brasil, 7ª Edição, v. 2, p. 262-265, 2002.

SOUZA SANTOS, H. *et al.* Estudo de argilas esmectíticas de Campina Grande. II, Morfologia de esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lajes e Juá. *Cerâmica*, v. 27, n. 134, p. 81-88, 1981.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2 ed. Edgard Blucher, v. 1. São Paulo, 1992.

SOUZA SANTOS, P. DIAZ, F.R.R.V. Obtenção de argilas esmectíticas organofílicas partindo-se de três bentonitas sódicas comerciais. In: 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Anais. v. 1, Águas de Lindóia, 1995.

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

VALENZUELA DÍAZ, F. R., Preparação à nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

VIEIRA, A. L., HANNA, R. A., VIERIA COELHO, A. C., VALENZUELA DIAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. Franca's smectites as organophilic clays. *Applied Mineralogy*, v. 85, p.423- 425, 2004.

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

WAKE, H. Oil refineries: a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 62, p. 131-140, 2004.

YASSER EL NAHHAL; JAMAL SAFI. Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorillonite. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, v. 3, p. 295-298, 2005.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 223-228, 2004.

ZANDONADI, A.R. Estudo Tecnológico de Argilas Nontroníticas Brasileiras. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1972.

ZANDONADI, A.R.; SOUZA SANTOS, P. Propriedades reológicas de montmorilonitas ou esmectitas brasileiras. *Cerâmica*, v. 25, n. 106, p. 355-371, 1978.

APÊNDICE A

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO NA FASE SÓLIDA (Q_A):

O cálculo de Q_A é feito de acordo com a Equação 12, podendo o mesmo ser realizado para qualquer tempo. Utilizando o primeiro ponto de equilíbrio, descrito pela Tabela 14 (adsorção de fenol utilizando-se argila organofílica proveniente do experimento III), tem-se:

$$Q_A = \frac{(C_{A0} - C_A)V}{m_s} \quad (12)$$

$$Q_A = (20,701 - 5,580) * 0,1 / 1 = 1,512 \text{ mg.L}^{-1}$$

Para os demais pontos, seguiu-se da mesma forma.

APÊNDICE B

CÁLCULO DA CAPACIDADE MÁXIMA ADSORTIVA E CONSTANTE DE EQUILÍBRIO:

De acordo com a Equação 11, que representa a Isoterma de Langmuir e Freundlich na sua forma linearizada, os valores da capacidade máxima adsortiva (Q_A^{SAT}) e da constante de equilíbrio (K_A), podem ser determinados pelos coeficientes linear e angular da reta de equilíbrio formada.

Utilizando-se o Microsoft Excel, com os pontos da Tabela 17, determinaram-se os coeficientes linear e angular da reta formada, obtendo-se os resultados contidos na Tabela 20. O cálculo utilizado foi:

$$\frac{1}{Q_A} = \frac{1}{K_A Q_A^{SAT}} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{Q_A^{SAT}} \quad (11)$$

$$1/Q_A^{SAT} = 0,0902 \Rightarrow Q_A^{SAT} = 11,084 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$$

$$1/K_A \cdot Q_A^{SAT} = 3,831 \Rightarrow K_A = 0,024 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$$

Para os demais pontos, seguiu-se da mesma forma.

ANEXO I

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓDIO NA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE SÓDIO:

O cálculo da concentração de sódio para uso no tratamento da argila *in natura* seca a 300 °C é feito da seguinte forma: O peso molecular do Na_2CO_3 é $106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, onde $46\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ é de sódio. Preparou-se uma solução contendo 265g/1000 mL de Na_2CO_3 , onde em 10 mL da mesma há 2,65g de Na_2CO_3 , portanto, 1,15g de sódio, ou 50meq.

1 equivalente de Na^+	=	23 g
1 miliequivalente de Na^+	=	0,023 g
100 miliequivalente de Na^+	=	2,3 g

Para 20 mL desta solução preparada, contêm-se 2,3 g de sódio ou 100 meq deste cátion.

Logo, 1000 mL da solução continha 115 g de Na^+ , ou seja 5000 meq.

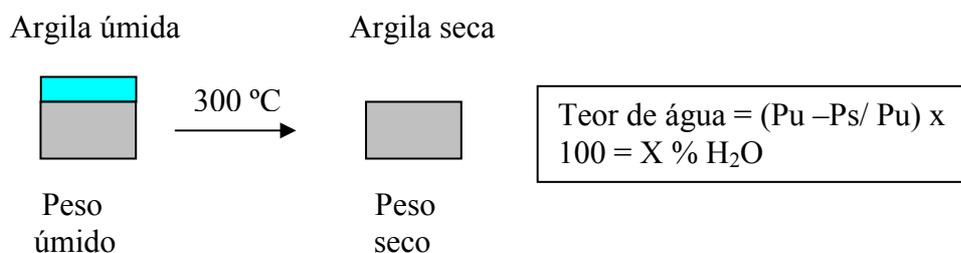
Para o caso em estudo, no procedimento do ataque com carbonato de sódio, foram utilizados volumes de uma solução, preparada nas mesmas condições acima, para tratamento das argilas *in natura* obedecendo ao seguinte procedimento:

20 mL da solução para tratamento de 50 g de argila equivale a 100 meq de sódio para 50 g de argila seca a 300 °C, que guarda a relação 200 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C, como pretendida no presente estudo;

10 mL da solução para 50 g de argila equivale a 50 meq de sódio para 50 g de argila seca a 300 °C, que guarda a relação 100 meq de sódio para 100 g de argila seca a 300 °C, como pretendida no presente estudo.

CÁLCULO DO VOLUME DA DE CARBONATO DE SÓDIO CONSIDERANDO A MASSA DA ARGILA SECA A 300°C

1) Procedimento prévio:



2) Admitindo-se que a massa da argila seca a 300 °C é Z g, vem:

20 ml de solução de Na_2CO_3 contendo 100 meq de Na^+ - 100 g de argila seca

Y ml de solução de Na_2CO_3 contendo 100 meq de Na^+ - Z g de argila seca

Como $Z \text{ g} = 100 \text{ g} - X \% \text{ H}_2\text{O}$

Que equivale a $Z \text{ g} = 100 - [(Pu - Ps / Pu) \times 100]$

Então: $Y = 20 \text{ mL} \times Z \text{ g} / 100$

Equivalente a: $Y = 20 \text{ mL} \left\{ x 100 - [(Pu - Ps / Pu) \times 100] \right\} / 100 = K \text{ mL}$

Logo, para tratamento de uma massa Z g de argila seca a 300 °C colocou-se K mL de solução de Na_2CO_3 (formada por 265 g de Na_2CO_3 em 1000 ml de água destilada), para que a argila passasse a ser tratada com uma concentração equivalente a 100 meq de Na^+ .

ANEXO II

CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO:

A fórmula molecular deste sal quaternário de amônio (SQA) é $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$, o qual tem peso molecular $319,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Os cálculos foram feitos em relação à CTC (Tabela 09) das argilas sódica e *in natura*, conforme mostrado abaixo:

Experimento I: 71,3 meq (CTC) ----- 100g de argila

(Argila *in natura*) X ----- 32g de argila

$$X = 22,8 \text{ meq de SQA}$$

$$Y = (22,8/1000) \times 319,5 = 7,28 \text{g SQA}$$

Experimento II: 79,4 meq (CTC) ----- 100g de argila

(Argila sódica) W ----- 32g de argila

$$W = 25,4 \text{ meq de SQA}$$

$$J = (25,4/1000) \times 319,5 = 8,12 \text{g SQA}$$

Experimento III: 119,1 meq (1,5.CTC) ----- 100g de argila

(Argila sódica) A ----- 32g de argila

$$A = 38,1 \text{ meq de SQA}$$

$$B = (38,1/1000) \times 319,5 = 12,18 \text{g SQA}$$

Deve-se ter a precaução de observar o teor efetivo de SQA contido no produto industrializado. Para esta dissertação, o sal quaternário de amônio, Genamin C-TAC 50, continha 50% em peso deste sal. Portanto, todas as massas determinadas acima (Y, J e B) tiveram que ser multiplicadas por 2.