UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS E PRODUTOS

SARA KAROLINE FIGUEIREDO STOFELA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX EM ARGILA ORGANOFÍLICA POR ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

CAMPINAS

2014

SARA KAROLINE FIGUEIREDO STOFELA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX EM ARGILA ORGANOFÍLICA POR ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Profª. Drª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

St66r

Stofela, Sara Karoline Figueiredo, 1989-
Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida / Sara Karoline Figueiredo Stofela. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Argila organofílica. 2. BTX (Benzeno, Tolueno, Xileno). 3. Adsorção. 4. Argila. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato,1979-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Removal of BTX compounds in organoclay by adsorption in the liquid phase
Palavras-chave em inglês:
Organoclay
BTX (Benzene, Toluene, Xylene)
Adsorption
Clay
Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Titulação: Mestra em Engenharia Química
Banca examinadora:
Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]
Ambrósio Florêncio de Almeida Neto
Marcelino Luiz Gimenes
Data de defesa: 14-03-2014
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de aprovação

Dissertação de Mestrado defendida por Sara Karoline Figueiredo Stofela e aprovada em 14 de março de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof.(a) Dr.(a) (Orientadora): Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Prof. Dr.(titular): Ambrósio Florêncio de Almeida Neto

Prof. Dr. (titular): Marcelino Luiz Gimenes

SARA KAROLINE FIGUEIREDO STOFELA

REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX EM ARGILA ORGANOFÍLICA POR ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada e aprovada pela banca examinadora em 14 de março de 2014.

Orientadora: Profª. Drª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu a vida e me permite estar aqui. Agradeço por ter iluminado o meu caminho durante todos esses anos, por ter me dado força, persistência, sabedoria e humildade.

Aos meus pais, Rita e Osnir, pelo amor e atenção, constante incentivo aos estudos e aos esforços realizados para que eu tenha chegado até aqui. As minhas irmãs, Karin e Kenni, meu namorado, Adriel, e a toda minha família por todo amor, suporte e paciência.

A todos(as) os(as) amigos(as) dos laboratórios LEA e LEPA, em especial às amigas Sidmara, Renata e Lívia, e aos amigos, Danilo, Thiago e Pedro, que estiveram durante esta etapa presentes, e que deles obtive apoio, paciência, ajuda e amizade.

À minha orientadora Prof.ª Melissa Gurgel Adeodato Vieira, primeiramente por desde o início ter acreditado nesse projeto, e pela oportunidade de desenvolvimento deste.

À empresa Spectrochem pela argila organofílica Spectrogel fornecida.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPQ e CAPES pelas bolsas concedidas e a FAPESP pelo suporte financeiro do projeto.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Resíduos contaminados com compostos orgânicos, sendo grande parte formados por hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno, vem sendo gerados em grandes quantidades nas indústrias e em derramamentos de postos de estocagem de combustíveis. Sendo assim, surge espaço para novas pesquisas de tratamento desses efluentes, como a adsorção em argilas organofílicas. Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o potencial da argila organofílica Spectrogel na adsorção dos compostos BTX. Para este estudo foram realizados teste de hidratação e expansão em meio orgânico, estudo do efeito do pH, avaliação do potencial de remoção e estudo cinético, por meio de ensaios cinéticos de adsorção monocomposto, bicompostos e tricompostos, estudo de equilíbrio, atráves de ensaios de equilíbrio monocomposto, bicompostos e tricompostos, nas temperaturas de 15, 25 e 35 ^{o}C, estudo termodinâmico, caracterização do material adsorvente antes e após os ensaios de adsorção, estudo de regeneração do adsorvente, e análise estatística do processo de adsorção. A argila apresentou uma eficiência de remoção de 95%, 89% e 96% para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente e mostrou que o processo é rápido com no máximo 120 min para atingir o equilíbrio. No estudo cinético, tanto o modelo pseudoprimeira-ordem, quanto o pseudossegunda ordem apresentaram boas correlações. O modelo de difusão intrapartícula e modelo de Boyd indicaram que a adsorção é controlada tanto pela difusão intrapartícula, como pela difusão externa. O estudo de equilíbrio indicou que o xileno é o contaminante com maior afinidade pelo meios adsorvente. Entre os modelos de isotermas utilizados nos ajustes dos dados experimentais, o modelo de Dubinin-Radushkevitch foi o que apresentou melhor correlação para todas as isotermas monocomposto. Para as isotermas bicompostos, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção de BTX em argila Spectrogel é espontâneo e endotérmico. A caracterização do adsorvente após a adsorção dos BTX mostrou que o mesmo é pouco poroso e possui a superfície heterogênea, evidenciando a presença dos compostos BTX e algumas mudanças estruturais no material adsorvente. Por fim, os ensaios de regeneração indicaram a regeneração do adsorvente por meio do eluente etanol.

ABSTRACT

Contaminated waste with organic compounds, being largely composed of aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene and xylene, has being generated in large quantities in industries and spills fuel storage stations. Thus, it arises space for further research about treatment of these effluents, such as adsorption on organoclay. Therefore, the aim of this study is to evaluate the adsorption of BTX compounds into organoclay Spectrogel. For this study tests of hydration and expansion in organic media and tests of the effect of pH were conducted. Equilibrium study was also performed by tests of mono-component, bi-component and multicomponent solutions at temperatures of 15, 25 and 35 ºC. The adsorbent was characterized before and after the adsorption experiments. Finally, the regeneration of the adsorbent through eluents and a statistical study of the adsorption process were also performed. The evaluation of the potential removal provided a removal efficiency of 95%, 89% and 96% for benzene, toluene and xylene, respectively and showed that the process is fast taking a maximum of 120 min to reach equilibrium. In the kinetic study, both the pseudo first order model, as well as pseudo second order model showed a good correlation. The intraparticle diffusion model and Boyd model indicated that adsorption is controlled by both intraparticle diffusion and external diffusion. The equilibrium study indicated that xylene is the most competitive contaminant by active adsorption site. Among the isotherm models used, only the Dubinin-Radushkevitch showed a good correlation for all mono-component isotherms. For bi-component isotherms, the Freundlich model showed the best fit. The thermodynamic parameters indicated that the adsorption process of BTX into clay is spontaneous and endothermic. The characterization of the study showed that this adsorbent is porous and presents a heterogeneous surface after adsorption and the presence of BTX compounds and structural changes were observed in the adsorbent material after process. The dessorption tests indicated a possible regeneration of the adsorbent using ethanol as eluent.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xxi
LISTA DE TABELAS xxvii
LISTA DE SÍMBOLOS xxxiii
LISTA DE SIGLAS xli
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 MOTIVAÇÃO À PESQUISA 1
1.2 OBJETIVOS 2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO 4
2.1.1 Legislação Ambiental 6
2.1.2 Propriedades físico-químicas dos BTX 7
2.1.3 Propriedades Efeitos da presença de etanol na gasolina 8
2.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES 9
2.3 ADSORÇÃO 12
2.3.1 Fatores que afetam o rocesso de adsorção 14
2.3.2 Adsorventes 15
2.3.2.1 Argilas organofílicas 17
2.3.3 Cinética de adsorção 19
2.3.4 Isotermas de adsorção 23
2.3.4.1 Modelos de isotermas de adsorção 25
2.3.4.1.1 Isotermas de adsorção para sistemas monocomposto 25
2.3.4.1.2 Isotermas de adsorção para misturas 30
2.3.5 Termodinâmica de adsorção 31
2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS 34
2.4.1 Picnometria de gás Hélio 35
2.4.2 Fissisorção de N_2 36
2.4.3 Porosimetria de Mercúrio 36
2.4.4 Difração de raio X 37
2.4.5 Análises térmicas 38

2.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier 39
2.4.7 Morfologia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios X.....39
2.4.8 Medida do pH_{ZPC}.....40
2.5 PLANEJAMENTO DE MISTURA.....41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....44
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS 44
3.1.1 Materiais 44
3.1.2 Equipamentos 44
3.2 METODOLOGIA 45
3.2.1 Preparação da argila: Peneiramento.....46
3.2.2 Caracterização do adsorvente 47
3.2.2.1 Medida do pH_{ZPC} 49
3.2.2.2 Capacidade de hidratação e expansão em meio orgânico.....49
3.2.3 Estudo do efeito do pH 49
3.2.4 Cinética de remoção dos BTX.....50
3.2.5 Ensaios de equilíbrio dos compostos BTX 52
3.2.6 Ensaios de regenerabilidade do adsorvente contaminado.....53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....55
4.1 TESTES DE AFINIDADE 55
4.1.1 Expansão em água 55
4.1.2 Expansão em meio orgânico.....55
4.2 EFEITO DO PH.....56
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....58
4.3.1 Cinética de adsorção monocomposto 58
4.3.1.1 Difusão Intrapartícula e modelo de Boyd 63
4.3.2 Cinética de adsorção bicompostos.....68
4.3.2.1 Difusão Intrapartícula e modelo de Boyd 72
4.3.3 Cinética de adsorção tricompostos 75
4.3.3.1 Difusão Intrapartícula e modelo de Boyd 79
4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....83
4.4.1 Equilíbrio monocomposto.....83

4.4.2 Equilíbrio bicompostos 96
4.4.3 Equilíbrio tricompostos 100
4.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS 103
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE 108
4.6.1 Área superficial e Características dos poros 108
4.6.2 Morfologia e composição química 112
4.6.3 Compostos presentes e intercalados 116
4.6.4 Comportamento térmico 118
4.6.5 Espaçamento basal por difração de raiox X 120
4.6.6 Ponto de carga zero 122
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA 123
4.8 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE 128
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 130
5.1 CONCLUSÕES 130
5.1 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS 132
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 134

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Esquema de vazamento de tanque de estocagem de combustível 5
Figura 2.2- Fórmula estrutural dos BTX 8
Figura 2.3- Representação do fenômeno de adsorção 13
Figura 2.4- Diagrama esquemático do processo de organofilização.. 19
Figura 2.5- Classificação de Isotermas (BET)..... 23
Figura 2.6- Isotermas propostas por Giles el al. (1974). 24
Figura 2.7- Espaço simplex para três componentes. 41
Figura 2.8- Planejamento de rede simplex Centróide com pontos axiais..... 43
Figura 3.1- Fluxograma do planejamento das atividades experimentais..... 46
Figura 4.1- Expansão em água na argila organofílica comercial Spectrogel tipo C. 55
Figura 4.2- Expansão em meio orgânico. 56
Figura 4.3- Efeito do pH para adsorção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno. 57
Figura 4.4- Cinéticas de remoção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno..... 58
Figura 4.5- Ajustes das cinéticas de remoção de benzeno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. 61
Figura 4.6- Ajustes das cinéticas de remoção de tolueno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. 62
Figura 4.7- Ajustes das cinéticas de remoção de xileno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.. 62
Figura 4.8- Ajustes das cinéticas de difusão intrapartícula na temperatura de adsorção de 25°C e concentração inicial de 0,6 mmol.L^{-1} para o: (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno..... 64
Figura 4.9- Ajustes dos dados de t vs B_t para: (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno 67
Figura 4.10- Cinéticas de adsorção bicompostos. 69
Figura 4.11- Ajustes das cinéticas de remoção bicompostos pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem de: (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno..... 70

Figura 4.12- Ajustes linear dos dados de t vs B_t para a adsorção bicompostos de (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.....73
Figura 4.13- Ajustes das cinéticas bicompostos de difusão intrapartícula na temperatura de 25 ºC para (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.....74
Figura 4.14- Cinéticas de adsorção tricompostos para diferentes frações de mistura.....76
Figura 4.15- Ajustes das cinéticas tricompostos para diferentes frações de mistura. 77
Figura 4.16- Ajustes das cinéticas tricompostos de difusão intrapartícula na temperatura de 25 ºC para diferentes frações de mistura.. 80
Figura 4.17- Ajustes linear dos dados de t vs B_t para a adsorção tricompostos nas diferentes frações de mistura 81
Figura 4.18- Isotermas de equilíbrio de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno. 84
Figura 4.19- Ajustes das Isotermas de equilíbrio de benzeno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC. 86
Figura 4.20- Ajustes das Isotermas de equilíbrio de tolueno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC. 89
Figura 4.21- Ajustes das Isotermas de equilíbrio de xileno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC. 92
Figura 4.22- Ajustes das Isotermas de equilíbrio na temperatura de 25 ºC de: (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno. 97
Figura 4.23- Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno e tolueno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno.. 99
Figura 4.24- Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-xileno e xileno monocomposto e na mistura benzeno-xileno. 99
Figura 4.25- Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para tolueno monocomposto e na mistura tolueno-xileno e xileno monocomposto e na mistura tolueno-xileno.....100
Figura 4.26- Isoterma de adsorção tricompostos.....101

Figura 4.27- Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e tricompostos para: (a) benzeno monocomposto e benzeno na mistura BTX, (b) tolueno monocomposto e tolueno na mistura BTX e (c) xileno monocomposto e xileno na mistura BTX. 102
Figura 4.28- Ajuste de $\frac{1}{T}$ versus $\ln(K_E)$ para adsorção monocomposto de benzeno, tolueno e xileno. 104
Figura 4.29- Isotermas de adsorção de N_2 a 77K. 110
Figura 4.30- Distribuição do diâmetro de poros para argila organofílica comercial 110
Figura 4.31- Distribuição do diâmetro de poro para a argila comercial e após adsorção de benzeno, tolueno e xileno, separadamente. 111
Figura 4.32- Micrografias eletrônicas de varreduras para argila comercial com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x 113
Figura 4.33- Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com benzeno com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x 114
Figura 4.34- Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com tolueno com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x. 114
Figura 4.35- Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com xileno com aumento: (a) 45x; (b) 150x; (c) 500x e (d) 1500x 115
Figura 4.36- Espectroscopias na região do infravermelho da argila (a) comercial, (b) contaminada com benzeno, (c) contaminada com tolueno e (d) contaminada com xileno 117
Figura 4.37- Curvas de TGA e DTG da argila comercial e das argila contaminadas com BTX. 118
Figura 4.38- DSC da argila comercial e das argila contaminadas 119
Figura 4.39- DRX da argila (a) comercial, (b) contaminada com benzeno, (c) contaminada com tolueno e (d) contaminada com xileno 121
Figura 4.40- Ponto de carga zero para argila organofílica 122
Figura 4.41- Gráfico de Pareto para q_e total.. 126
Figura 4.42- Curva de nível para q_e total 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Classificação toxicológica para os BTX 6
Tabela 2.2- Propriedade físico-químicas dos compostos BTX 7
Tabela 2.3- Tecnologias utilizadas para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas por BTX 10
Tabela 2.4- Diferenças entre Adsorção Física e Adsorção Química 13
Tabela 2.5- Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de regeneração de adsorventes 17
Tabela 2.6- Número de experimentos em uma rede simplex $\{k, m\}$ 42
Tabela 3.1- Técnicas utilizadas na caracterização com seus respectivos equipamentos e parâmetros de funcionamento 47
Tabela 3.2- Frações de cada componente na mistura dos diferentes ensaios de cinética bicompostos e tricompostos 51
Tabela 3.3- Frações utilizadas nos ensaios de equilíbrio para a adsorção bicompostos e tricompostos de BTX 53
Tabela 3.4- Composição das diferentes soluções de eluentes testadas 54
Tabela 4.1- Grau de Expansão 56
Tabela 4.2- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de benzeno 60
Tabela 4.3- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno 60
Tabela 4.4- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno 61
Tabela 4.5- Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de benzeno em argila organofílica 65
Tabela 4.6- Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de tolueno em argila organofílica 66

Tabela 4.7- Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de xileno em argila organofílica 66
Tabela 4.8- Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem para adsorção bicompostos 71
Tabela 4.9- Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem para adsorção bicompostos 71
Tabela 4.10- Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção bicompostos em argila organofílica 72
Tabela 4.11- Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem para os diferentes ensaios de adsorção tricompostos 78
Tabela 4.12- Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudossegunda ordem para os diferentes ensaios de adsorção tricompostos 78
Tabela 4.13- Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção tricompostos em argila organofílica 82
Tabela 4.14- Classificação dos resultados experimentais das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1974). 83
Tabela 4.15- Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de benzeno 87
Tabela 4.16- Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de tolueno. 90
Tabela 4.17- Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de xileno. 93
Tabela 4.18- Parâmetros dos modelos de adsorção com bicompostos a 25 ºC. 98
Tabela 4.19- Parâmetros termodinâmicos para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila.. 103
Tabela 4.20- Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg.g^{-1}), e ΔG_{ads} (kJ.mol^{-1}) para adsorção de benzeno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg.L^{-1}), e temperatura T (K).. 105
Tabela 4.21- Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg.g^{-1}), e ΔG_{ads} (kJ.mol^{-1}) para adsorção de tolueno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg.L^{-1}), e temperatura T (K).. 106
Tabela 4.22- Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg/g), e ΔG_{ads} (kJ/mol) para adsorção de xileno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg/L), e temperatura T (K).. 107

Tabela 4.23- Área Superficial e volume de poros pelo método de BET 109
Tabela 4.24- Densidade aparente, densidade real e porosidade da partícula 112
Tabela 4.25- Percentuais médio de elementos nas amostra por EDS. 116
Tabela 4.26- Capacidade total de adsorção para o planejamento de mistura. 123
Tabela 4.27- Ajustes dos modelos a q_e total no planejamento de mistura. 124
Tabela 4.28- Fatores codificados do modelo quadrático ajustado a $q_e\ total$ 124
Tabela 4.29- Ensaios de regeneração do adsorvente contaminado nos ensaios tricompostoss 128

LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{A}$	Angstrom (10^{-10} metro)
℃	graus Celsius
π	$\approx$ 3,1416
m^2	metro quadrado
μm	micrometro (10^{-3} m)
g	grama
mg	miligrama (10^{-3} grama)
μg	micrograma (10^{-6} grama)
L	litro
mL	mililitro (10^{-3} litro)
$mmol$	milimoles (10^{-3} mol)
rpm	rotações por minuto
R	constante dos gases ideais
ΔH_{ads}	entalpia de adsorção (kJ.mol^{-1})
ΔS_{ads}	entropia de adsorção (kJ.mol^{-1}.K^{-1})
ΔG_{ads}	energia de gibbs da adsorção (kJ.mol^{-1})
R_L	fator de separação (adimensional)
C_0	concentração inicial na fase líquida (mmol.L^{-1})
q_e	quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g^{-1})
q_t	quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t (mmol.g^{-1})
k_1	constante cinética de primeira ordem (min^{-1})
k_2	constante cinética de segunda ordem (g.mmol^{-1}.min^{-1})
h	taxa de adsorção inicial (mmol.g^{-1}.min^{-1})
K_{dif}	constante relacionada com a resistência a difusão (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$)
C	constante que expressa uma ideia da espessura da camada limite (mmol.g^{-1})
F	fração de soluto
$t(F)$	tempo em que a fração de soluto foi adsorvida (min)

B_t função matématica de F

B coeficiente angular da reta de t vs B_t

D_i coeficiente de difusão efetiva ($cm^2.s^{-1}$),

r raio da partícula calculado pelo peneiramento da argila (cm)

C_e concentração na fase líquida no equilíbrio ($mmol.L^{-1}$)

K_F constante de equilíbrio de Freundlich ($L.mmol^{-1}$)

n constante da equação de Freundlich (adimensional)

K_L constante de equilíbrio de Langmuir ($L.mmol^{-1}$)

q_m quantidade máxima adsorvida na monocamada do modelo de Langmuir ($mmol.g^{-1}$)

b constante de equilíbrio de Langmuir ($L.g.mmol^{-2}$)

C_s concentração do adsorbato no equilíbrio no adsorvente da equação de D-R ($mmol.g^{-1}$)

X_m capacidade de adsorção da equação de D-R ($mmol.g^{-1}$)

R constante dos gases ($8{,}314.10^3$ $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)

T temperatura (K)

$\in$ potencial de Polanyi da equação de D-R

k constante da equação de D-R

E energia livre de adsorção da equação de D-R

n_s constante do modelo D-R (adimensional)

b_s constante do modelo D-R ($L.g^{-1}$)

q_{1m} capacidade máxima de adsorção do sítio 1 do modelo de Sips

q_{2m} capacidade máxima de adsorção do sítio 2 do modelo de Sips

K_1 constante do modelo de Sips ($L.mmol^{-1}$)

K_2 constante do modelo de Sips ($L.mmol^{-1}$)

q_s corresponde ao parâmetro q_{max} do modelo de Langmuir ($mmol.g^{-1}$)

q_{m1} quantidade adsorvida na região I pelo modelo MSAM ($mmol.g^{-1}$)

q_{total} quantidade adsorvida na região total pelo modelo MSAM ($mmol.g^{-1}$)

K_{1*} constante do modelo MSAM

K_{2*} constante do modelo MSAM

q_{TO} quantidade adsorvida na monocamada do modelo de Toth ($mmol.g^{-1}$)

b^T constante do modelo de Toth ($mmol.L^{-1}$)

D	parâmetro de heterogeneidade (adimensional)
q_{max}	quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente do modelo de Langmuir para mistura (mmol.g^{-1})
b_L	constante de Langmuir para mistura
b_1	constante da isoterma de Freundlich no sistema bicompostos, para o composto 1
a_1	constante da isoterma de Freundlich no sistema bicompostos, para o composto 1
b_2	constante da isoterma de Freundlich no sistema bicompostos, para o composto 2
a_2	constante da isoterma de Freundlich no sistema bicompostos, para o composto 2
a_{12}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
b_{12}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
b_{22}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
b_{21}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
a_{21}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
b_{11}	constante da isoterma de Freundlich bicompostos
K_E	constante de equilíbrio
A	coeficiente angular da reta
B	coeficiente linear da reta
P_1	pressão no instante 1 (psia)
P_2	pressão no instante 2 (psia)
V_a	volume da câmara da amostra (cm^3)
V_e	volume da câmara de expansão (cm^3)
V_s	volume do sólido (cm^3)
V_{mi}	volume de microporos (cm^3)
V_{mes}	volume de mesoporos (cm^3)
V_{ads}	volume adsorvido (cm^3)
D_p	diâmetro do poro (µm)
γ	tensão superficial do Hg (dyna.cm^{-1})
θ	ângulo de contato
P	pressão aplicada (psia)
ε_p	porosidade da partícula do adsorvente

ρ_{ap} densidade aparente (g.cm^{-3})

ρ_{real} densidade real (g.cm^{-3})

d distância basal entre as camadas (nm)

δ comprimento de onda do raio X (nm)

ω número inteiro positivo, geralmente igual a 1

φ ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos

C_a concentração de ácido (mol.dm^{-3})

C_b concentração de base (mol.dm^{-3})

S densidade de carga (Coulomb.mol^{-1})

F constante de Faraday (96.485,3399 Coulomb.mol^{-1})

A_{sup} área superficial em suspensão (cm^2.dm^{-3})

m_{arg} massa de argila (g)

$\%\ Rem$ porcentagem de remoção

V volume (L)

η respostas obtidas experimentalmente

Φ erro de ajuste intrínseco a modelagem

x_i proporção ou porcentagem do i-ésimo componente

Ψ parâmetro do modelo polinominal

A_0 concentração inicial na solução (mg.L^{-1})

A_e concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1})

W_0 concentração do adsorvente (mg.g^{-1})

x densidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1})

y razão entre a concentração inicial e a concentração do adsorvente (g.L^{-1})

z razão entre a concentração no equilíbrio e a concentração do adsorvente (g.L^{-1})

β capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

$q_e cal$ quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio calculado por algum modelo (mmol.g^{-1})

$q_e exp$ quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio obtido experimentalmente (mmol.g^{-1})

mm massa molar

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BTEX	benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno
BTX	benzeno, tolueno e xileno
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	difração de raios X
DSC	calorimetria diferencial de varredura
DSC	calorimetria diferencial de varredura
D-R	modelo de Dubinin-Radushkevich
DTA	análise térmica diferencial
DTG	derivada da curva termogravimétrica
DSL	modelo de Langmuir com dois sítios ("Dual-Site Langmuir model")
EDS	energia dispersiva de raios X
FEQ	Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP
FTIR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
HPLC	cromatógrafo líquido de alta eficiência (“high-performance liquid chromatography”)
IARC	“International Agency for Research on Cancer”
IQ	Instituto de Química/UNICAMP
IUPAC	“International Union of Pure and Applied Chemestry”
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
LCPP	análise e caracterização de produtos e processos
L-F	modelo de Langmuir e Freundlich
MSAM	modelo de múltiplos espaços
MEV	microscopia eletrônica de varredura
POA	processos oxidativos avançados

pHZPC	ponto de carga zero
SSSP	Secretária de Segurança e Saúde no Trabalho
SC	Santa Catarina
TG	análise termogravimétrica
f.e.m	força eletromotriz

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO À PESQUISA

As indústrias de petróleo e petroquímicas quando realizam os processos de extração e refino geram grandes quantidade de resíduos contaminados com compostos orgânicos. Além dessas, as indústrias automobilística e química também tem um potencial considerável de geração desses resíduos. Entretanto, a maior fonte de origem desses resíduos é devido aos derramamentos e vazamentos em postos de estocagem de combustíveis.

Grande parte desses resíduos são formados por hidrocarbonetos aromáticos, como o benzeno, tolueno e xileno, mais conhecidos como BTX, e que possuem propriedades altamente tóxicas à saúde humana e ao meio ambiente. O benzeno, por exemplo, mesmo correspondendo a apenas 2% do petróleo, é considerado o mais tóxico, fato este que está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. A grande ocorrência de resíduos orgânicos com alto grau de toxicidade tem motivado pesquisadores a buscarem e otimizarem métodos de tratamento para esses compostos.

Vários processos podem ser utilizados para tratar esses tipos de contaminantes, como as barreiras permeáveis, extração multifásica, oxidação química, biorremediação, dessorção térmica, entre outros. Porém, esses processos nem sempre são capazes de atender a legislação ambiental, que está cada vez mais rigorosa e restrita. Além disso, custos de infraestrutura e de processos elevados dificultam a implementação dos mesmos. Sendo assim, surge espaço para novas pesquisas de tratamento desses efluentes, como a adsorção.

Diferentes adsorventes tem sido empregados no processo de adsorção para tratamento de efluentes industriais contaminados com micropoluentes: carvão ativado (SOUZA et al., 2012); montmorilonita (NOURMORADI, 2012); bagaço de cinzas (GUPTA e SHARMA, 2003); lama vermelha (SOUZA e SILVA, 2010); zeólitas naturais e sintéticas (APIRATIKUL e PAVASANT, 2008; EL-KAMASHA et al., 2005); cascas de café (OLIVEIRA et al., 2008); argilas (ALMEIDA Neto et al ., 2011, 2006; GALINDO et al., 2011), dentre outros.

Neste contexto, um adsorvente que tem ganhando destaque na adsorção de contaminantes orgânicos são as argilas organofílicas, pois estas possuem uma grande afinidade por compostos orgânicos devido ao seu caráter hidrofóbico e podem ser preparadas facilmente e com baixo custo através de argilas obtidas na natureza, que se encontram em abundância (ALVES et al., 2012; MIRANDA et al., 2012; MARTÍN et al., 2011; AMARAL et al., 2010; CAVALCANTI et al., 2009). Além disso, esse adsorvente pode ser regenerado a fim de minimizar custos do processo (CARNEIRO et al., 2002). O processo de adsorção possibilita a concentração do composto poluente em um meio sólido, facilitando a posterior etapa de disposição final.

Para projetar um sistema de tratamento de efluente por adsorção, primeiramente é preciso obter dados cinéticos e de equilíbrio referente a este processo. Estes dados permitem estimar o tempo ótimo de contato entre soluto e sorvente, estimar a máxima quantidade adsorvida, pH ótimo, temperaturas favoráveis a adsorção e encontrar um modelo que descreva o processo. A realização desses experimentos e, posterior análise dos dados, obtendo modelos que possam prever o comportamento desses dados, apresenta-se como uma análise completa da operação de adsorção.

Em vista do exposto e observando que na literatura há deficiência de dados quanto ao processo de adsorção dos compostos BTX multicomposto em solução aquosa, como estudos de equilíbrio e, termodinâmica, cinética, entre outros, este trabalho tem a proposta de estudar e avaliar o potencial de uma argila organofílica comercial para tratamento de efluente contaminado com benzeno, tolueno e xileno, com vistas à aplicação em barreiras reativas permeáveis.

1.2 OBJETIVOS

A fim de estudar um processo capaz de atender a legislação brasileira quanto aos parâmetros de lançamentos de efluentes em corpos receptores e ao mesmo tempo ser vantajoso economicamente, definem-se como objetivos deste trabalho o uso da argila organofílica comercial Spectrogel, tipo C, para avaliação do potencial de aplicação na remoção de benzeno, tolueno e xileno, em solução monocomposto, bicompostos e multicomposto.

Este trabalho engloba as seguintes etapas:

- Realização de ensaios de expansão e hidratação para verificar o caráter de afinidade da argila com os BTX e seu caráter hidrofóbico, respectivamente.

- Avaliação do efeito do pH na adsorção, através da obtenção de curvas cinéticas com controle do pH para diferentes valores destes.

- Obtenção de cinéticas de adsorção monocomposto, bicompostos e multicompostos (BTX) a diferentes concentrações iniciais para determinação do tempo de adsorção e predição por modelos cinéticos.

- Realização de ensaios em banho finito com diferentes concentrações do poluente monocomposto, bicompostos e multicompostos para construção de isotermas de adsorção e estudo termodinâmico.

- Análise estatística da adsorção de compostos BTX em argila organofílica a partir de um planejamento fatorial de mistura.

- Caracterização da argila comercial organofílica antes e após o processo de adsorção monocomposto.

- Análise preliminar de métodos potenciais para regeneração ou disposição adequada da argila organofílica saturada com BTX proveniente dos ensaios monocomposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico referente aos principais estudos científicos que abordam os aspectos gerais envolvidos no processo de adsorção dos compostos BTX, assim como, fundamentos sobre argilominerais, processo de organofilização, tipos de adsorventes, entre outros.

2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS E FONTES DE CONTAMINAÇÃO

A contaminação de solos e águas subterrâneas por combustíveis derivados de petróleo é um problema que vem sendo foco de estudos de pesquisadores devido a diagnósticos frequentes de locais contaminados (SCHNEIDER, 2005; PEREIRA et al., 2005; DONAIRE et al., 2004; DUARTE et al., 2004). Os derivados de petróleo liberam hidrocarbonetos monoaromáticos, como benzeno, tolueno e xileno (BTX). A gasolina, por exemplo, contém de 10% a 59% em massa de sua composição de hidrocarbonetos aromáticos (TIBURTIUS et al., 2004). Segundo o "World Bank Group" (1998), para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria emite aproximadamente: 1,3 Kg de SOx; 0,06 a 0,5 Kg de NOx e 0,75 g a 6 g de BTX.

As fontes de contaminação por BTX são as águas misturadas a derivados do petróleo produzidas durante sua extração e refino, além de resíduos gerados por indústrias dos mais variados ramos que utilizam óleos e hidrocarbonetos, como as indústrias automobilísticas, indústrias químicas, como a de tingimento, de máquinas, de produção de plásticos, entre outros. Entretanto, Tiburtius et al. (2005) citam que a principal fonte de contaminação por estas espécies se deva aos pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição favorecidos pelo envelhecimento dos taques de estocagem, cujo esquema está representado na Figura 2.1.

Ainda não existem estatísticas sobre a magnitude do problema da contaminação por BTX. Entretanto, segundo o anuário estatístico de 2013 da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás

Natural e Biocombustíveis) no Brasil existem mais de 39.000 postos revendedores de combustíveis automotivos, os quais estão suscetíveis a provocar impacto sobre os recursos aquáticos em função de muitos tanques terem mais de 25 anos de uso. Acredita-se que a possibilidade de ocorrerem vazamentos é extremamente grande, principalmente pelo surgimento de rachaduras ou corrosão (CORSEUIL e ALVAREZ, 1996).

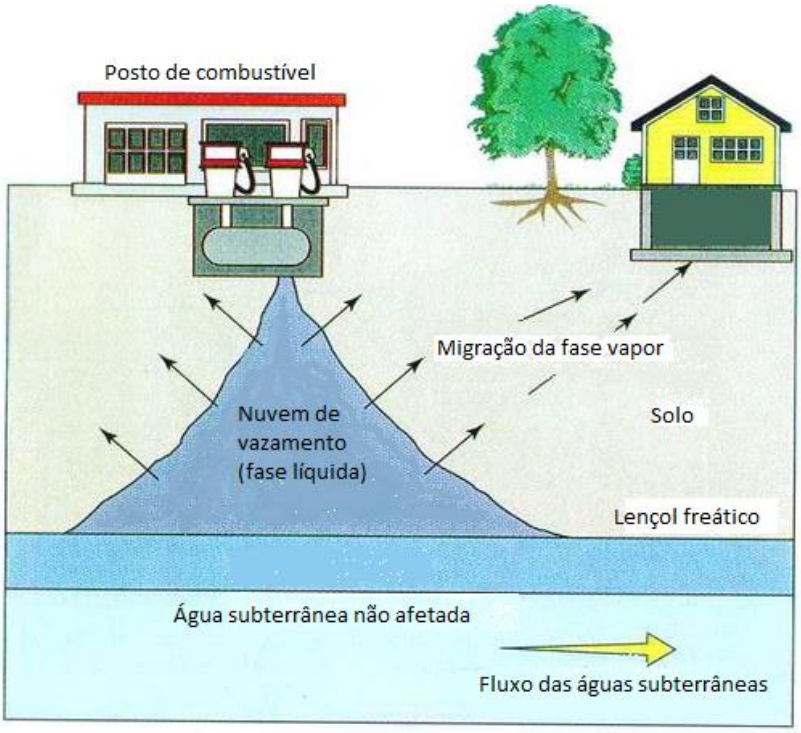

Figura 2.1 - Esquema de vazamento de tanque de estocagem de combustível.
Fonte: adaptado de Keller (2011).

Desta maneira, destaca-se que os efluentes contaminados com esses hidrocarbonetos aromáticos podem ser encontrados tanto na forma monocomposto, como na forma multicompostos. A presença monocomposto de um dos BTX pode ocorrer nas indústrias químicas em geral, que trabalham com apenas um dos compostos especificamente e liberam, portanto, apenas um deles. A presença da mistura dos três compostos (BTX) é a mais comum, devido a principal fonte desses tipos de contaminantes serem os vazamentos em postos de estocagem de combustíveis e processos da indústria petroquímica, que apresentam sempre a

mistura dos mesmos. Sendo assim, o estudo multicompostos para o tratamento desses efluentes é de suma importância.

2.1.1 Legislação ambiental

A grande preocupação em relação à contaminação por BTX se deve à elevada toxicidade dos compostos à saúde humana, mesmo em pequenas concentrações, podendo levar a lesões do sistema nervoso central. Dentre eles, o benzeno é o mais tóxico, pois se trata de uma substância carcinogênica, segundo a classificação de órgãos mundiais de saúde, como a "Internation Agency for Research on Cancer" (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer) e a "National Institute for Ocupational Safety and Health" (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) e no Brasil pela portaria da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho (SSST nº 14) de 20 de dezembro de 1995. A Tabela 2.1 mostra a classificação toxicológica para o benzeno, tolueno e xileno, segundo a IARC (International Agency for Research on Cancer).

Tabela 2.1 - Classificação toxicológica dos BTX.

COMPOSTO	**FÓRMULA**	**TOXICOLOGIA**
Benzeno	C_6H_6	Carcinogênico
Tolueno	C_7H_8	Tóxico
Xileno	C_8H_{10}	Tóxico

Fonte: IARC (International Agency for Research on Cancer).

Devido a esses inúmeros fatores, a legislação tem se tornado cada vez mais rigorosa e restrita. Recentemente, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) publicou a resolução Nº 430 de 13 de Maio de 2011, a qual estabelece limites de concentrações dos compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais para lançamentos em corpos receptores. Para os BTX os limites foram de 1,2 $mg.L^{-1}$ para o benzeno e tolueno e 1,6 $mg.L^{-1}$ para o xileno. Além disso, a portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 12 de Dezembro de 2011 (Anexos VII

e X) determina que os limites máximos de concentração do benzeno, tolueno e xileno na água seja de 5 μg.L^{-1},0,16 mg.L^{-1} e 0,3 mg.L^{-1}, respectivamente, para que a água seja considerada potável.

2.1.2 Propriedades físico-químicas dos BTX

Os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis na água e menos voláteis do que os hidrocarbonetos parafínicos com o mesmo número de átomos de carbono correspondentes, isso porque os átomos de carbono que estão presentes no anel não contem o número máximo de átomos de hidrogênio possíveis ligados em suas estruturas (PEDROZO et al., 2002).

Para estimar a solubilidade efetiva em água desses compostos orgânicos presentes em uma mistura de líquidos de fase não aquosa utiliza-se a solubilidade do composto puro e sua fração na mistura (CORSEUIL e FERNANDES,1996). Esta solubilidade poderá aumentar se a esta mistura forem adicionados compostos oxigenados, tais como alcoóis e éteres. A Tabela 2.2 apresenta as propriedades físico-químicas dos mesmos na temperatura ambiente (próximo a 25 ^{o}C) e a Figura 2.2 apresenta a fórmula estrutural dos compostos BTX.

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTX.

Composto	Nº de Carbonos	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição (^{o}C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de Vapor (torr)	Massa específica (g/mL)
Benzeno	6	78,11	80,10	1780	75	0,874
Tolueno	7	92,10	110,8	515	22	0,880
Xileno	8	106,17	144,4	175	6	0,870

Fonte: Merck Index (1989).

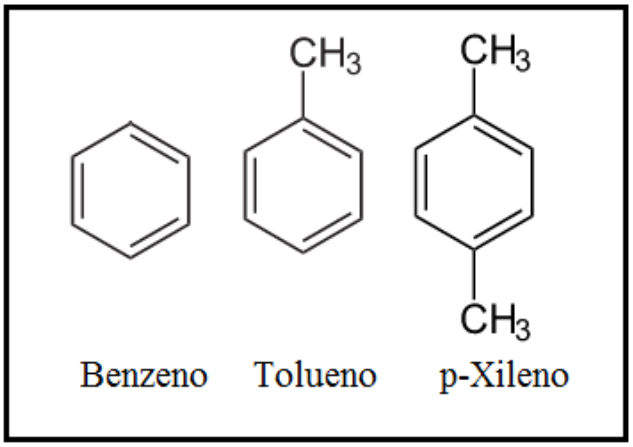

Figura 2.2 – Fórmula estrutural dos BTX.

2.1.3 Efeitos da presença de etanol na gasolina

A gasolina produzida no Brasil contém aproximadamente 22% de álcool (etanol). As interações entre o etanol e os compostos BTX podem causar um comportamente diferente no deslocamento da pluma quando comparado ao observado em gasolinas de outros países que não contém etanol. Segundo Fernandes e Corseuil (1996), os três principais aspectos que podem afetar o comportamento dos hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno e xileno em sistemas subsuperficiais em presença de etanol são:

- Aumento da solubilidade dos BTX em água;

- Aumento da mobilidade dos BTX dissolvidos na água subterrânea;

- Possibilidade de que a presença do etanol possa dificultar a biodegradação natural dos BTX aumentando a persistência destes compostos na água subterrânea.

Compostos altamente solúveis em água, como o etanol, tem um menor potencial de sorção e consequentemente possuem uma maior mobilidade que a dos BTX nas águas subterrâneas. À medida que aumenta a concentração do etanol misturado à gasolina, pode ocorrer um aumento da solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea. Este processo é denominado efeito de cossolvência e provoca o aumento da magnitude da contaminação como consequência do aumento da concentração dos compostos orgânicos na água. O etanol pode

também ser biodegradado em preferência aos BTX e consumir todo o oxigênio necessário para a degradação dos hidrocarbonetos monoaromáticos e, pode ser tóxico ou inibitório para os microorganismos degradadores de BTX.

Em função do exposto neste item, pode-se concluir que a contaminação de aquíferos por misturas de álcool e gasolina será mais complexa do que a produzida somente pela gasolina. Estudos como o de Finotti et al. (2009) apresentam o efeito da adição de etanol na volatilização dos BTEX. Os resultados indicariam que com exceção do tolueno, a adição de etanol à gasolina tem um importante efeito de redução da volatilização destes compostos, enquanto que nas colunas experimentais este efeito não é observado.

Desta maneira, fica evidenciado que após o estudo multicompostos de BTX se faz necessário, no caso de efluentes com gasolina brasileira, um estudo com a adição de etanol na mistura.

2.2 TRATAMENTOS PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES

Tecnologias dos mais diversos segmentos vêm sendo empregadas para remediação de águas subterrâneas e solos contaminados por BTX. Pesquisadores citam como possíveis tecnologias empregadas a Barreira Hidraúlica; Extração multifásica; Oxidação química; Processos Oxidativos Avançados (POA) (TIBURTIUS e ZAMORA, 2009, 2004; DONAIRE, 2007); Extração de vapores do solo: "Air sparging" ou "Air stripping"; Biopilhas; Biorremediação (FARHADIAN et al., 2008); "Soil flushing" ou "Bioventing"; Atenuação natural; "Biosparging"; Dessorção Térmica e Fitorremediação (COUTINHO e GOMES, 2007; BRITO et al., 2005; KHAN et al., 2004; CORSEUIL e MARINS, 1997). A Tabela 2.3 resume os principais tratamentos utilizados na remediação dos BTX e suas respectivas descrições.

Tabela 2.3 - Tecnologias utilizadas para remediação de solos e águas subterrâneas contaminadas por BTX.

TECNOLOGIA	DESCRIÇÃO
Extração de gás de solo (SVE)	Remove, fisicamente, compostos orgânicos voláteis da zona insaturada através da aplicação de um sistema de vácuo.
Bioaeração ou "bioventing"	Acelera a remoção de compostos orgânicos voláteis através da aeração na zona vadosa. Estimula a biorremediação "in-situ".
"Air Sparging" (AIS)	Remove, fisicamente, contaminantes voláteis e semi-voláteis através de processos de aeração do solo na zona saturada. Estimula a biorremediação "in-situ".
"Bio Sparging"	Acelera a biodegradação de compostos orgânicos por estimular a microflora nativa, através de processos físicos de aeração do solo na zona saturada.
Contenção hidráulica e tratamento "Pump and Treat"	Processo físico de extração de águas contaminadas de zona saturada e tratamento "ex-situ".
Atenuação Natural Monitorada (ANM)	Monitoramento "inteligente" de parâmetros indicadores de atenuação natural para avaliar a estabilização ou redução de plumas dissolvidas.
Tecnologias Térmicas	Processos térmicos "in-situ" que destroem contaminantes ou possibilitam a aceleração de transferência de fase do contaminante no subsolo.
Fitorremediação	Plantas apropriadas são utilizadas para promover a extração/ biodegradação de compostos orgânicos e metais do solo.
Lavagem de Solo/Reinjeção/ Processos Químicos	A lavagem de solo através de fluido apropriado promove a estripagem e biodegradação. Compostos químicos (p.e. surfactantes) podem ser adicionados para acelerar a transferência de fase dos contaminantes.

Fonte: Adaptado de COUTINHO e GOMES (2007).

Contudo, a escolha da melhor tecnologia não é uma tarefa simples, que depende somente da técnica com melhores resultados. Essa escolha depende de muitos fatores, como o local contaminado, a legislação vigente, custos, interações do contaminante com o meio e tempo para remediação (KHAN et al., 2004). Os processos térmicos como, por exemplo, a incineração que destrói os contaminantes através de altas temperaturas pode ser considerado um processo prático e funciona com todos os solventes, porém é considerado muito caro quando comparado com os outros processos. Os processos que envolvem microorganismos só podem tratar de um efluente que contenha uma concentração relativamente baixa de BTX, pois estes causam um efeito de baixa biodegradação e/ou efeitos que inibem o seu tratamento. Sendo assim, a crescente demanda por tecnologias alternativas que visam menores custos, eficiência, adequação a legislação ambiental, entre outros, abre espaço para outras técnicas que proporcionem tais características, como é o caso da adsorção por adsorventes orgânicos que tem efeito quando o contaminante está presente em fase fluida (líquida ou gás) (CUEVAS, 2011; MONTEIRO, 2009; CARVALHO, 2011; SILVA, 2005; MORAIS, 1996).

O adsorvente que mais vem sendo empregado nas indústrias é o carvão ativado devido a sua forte afinidade por compostos orgânicos e capacidade de trabalhar com efluentes que apresentam altas e baixas concentrações dos mesmos (COONEY, 1999).

Souza et al. (2012) realizaram ensaios de adsorção mono e multicompostos em fase líquida para remoção de BTX em carvão ativado e verificarem a alta capacidade de remoção, concluindo que o mais competitivo dos contaminantes na ocupação dos sítios ativos do carvão é o xileno. Entretanto, pesquisadores tem procurado uma alternativa a este tipo de adsorvente que possibilite menores custos e eficiência próxima ou superior a este. Sendo assim, surge espaço para adsorventes orgânicos alternativos, como a lama vermelha, argilas, fibra de coco, entre outros. Souza e Silva (2010) estudaram a remoção por adsorção em fase líquida de BTEX em lama vermelha e verificaram a alta afinidade do meio pela solução contaminada. Para a remoção de tolueno em fase líquida, Poleto et al. (2012) avaliaram o potencial de adsorção da lama vermelha como adsorvente alternativo e obtiveram uma remoção de 95% deste contaminante. Yildiz et al. (2005) estudaram a adsorção de ácidos benzoicos por argilas modificadas organicamente e obtiveram resultados de alto potencial de adsorção. Patricio et al. (2012a,

2012b) testaram a aplicação da argila organofílica tipo Chocolate como adsorvente na remoção de óleo e obtiveram resultados que comprovam a afinidade deste adsorvente com o meio orgânico. Bertagnolli (2010) e Martín et al. (2011) fizeram um estudo sobre a preparação e caracterização de argilas organofílicas para remoção de contaminantes orgânicos (inclusive BTX) e concluíram que esse tipo de argila possui grande afinidade por essa categoria de contaminantes. Amaral et al. (2010) prepararam uma argila organofílica a partir da argila tipo Chocolate e estudaram o equilíbrio de adsorção da mistura de benzeno e tolueno em argila organofílica. O potencial de remoção foi maior que 80%. Entretanto, muitos desses trabalhos citados que testaram argila organofílica como adsorvente não avaliaram parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio, não efetuaram estudos cinéticos, ou ainda, não avaliaram a adsorção multicompostos. Deste modo, o diferencial deste trabalho é realizar um estudo aprofundado de todos os parâmetros envolvidos na adsorção mono e multicompostos com a utilização de argila organofílica comercial como adsorvente alternativo, bem como avaliar a sua regeneração.

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de uma substância em uma interface (BUTT et al., 2006). Sendo o sistema em questão sólido-líquido ou sólido-gás, a adsorção constitui-se em um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente (McCABE et al., 1993). O adsorvato (ou adsorbato) é a substância no estado adsorvido, enquanto que a substância a ser adsorvida (aquela que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo. O material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente, conforme apresentado na Figura 2.3 (BUTT et al., 2006).

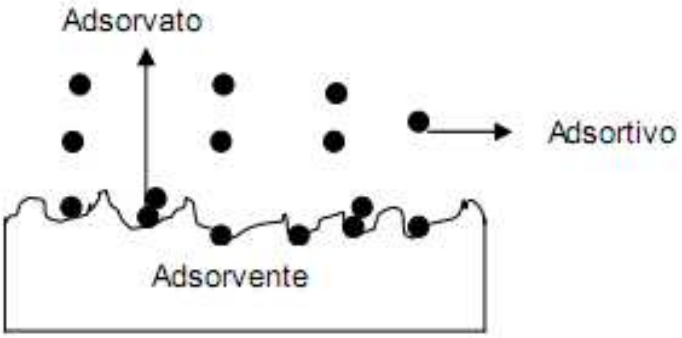

Figura 2.3 - Representação do fenômeno de adsorção.
Fonte: BUTT et al. (2006).

Quando se analisa os fundamentos da adsorção é válido distinguir a adsorção física e a quimiossorção. Esta envolve, basicamente, a formação de uma ligação química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente e a adsorção física envolve apenas forças intermoleculares relativamente fracas. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van de Waals e interações eletrostáticas. Entretanto, existem muito casos intermediários e nem sempre é possível classificar um determinado sistema de forma inequívoca. A Tabela 2.4 apresenta as características gerais que distinguem a adsorção física da quimiossorção (RUTHVEN, 1984).

Tabela 2.4 - Diferenças entre Adsorção Física e Adsorção Química.

ADSORÇÃO FÍSICA	**ADSORÇÃO QUÍMICA**
Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura

Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons; Polarização do adsorvato pode ocorrer	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorvato e adsorvente

Fonte: RUTHVEN (1984).

2.3.1 Fatores que afetam o processo de adsorção

De acordo com Ruthven (1984) e Calvet (1989) vários são os fatores internos e externos que interferem diretamente no processo de adsorção, entre eles os principais são:

Área superficial do adsorvente *versus* Tamanho do poro: Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, porém o surgimento de uma área superficial interna grande em volume limitado acaba por provocar o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo;

Temperatura: Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. Sabendo-se que não é uma regra a adsorção ser exotérmica, se faz necessário o estudo termodinâmico de cada processo de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

pH: O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

Múltiplos solutos: Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;

Natureza do adsorvente e do soluto: As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade é de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;

Velocidade de agitação: Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa;

Solubilidade/Polaridade: O aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente. Grupos polares são mais difíceis de adsorver quando em solução aquosas, devido à alta afinidade desse grupo pela água;

2.3.2 Adsorventes

Segundo Morais (1996) os sólidos adsorventes são materiais que se usam na sua forma natural ou após tratamento químico ou térmico. Estes tratamentos destinam-se a aumentar a superfície específica através da criação de novos poros ou à criação de pontos ativos susceptíveis de fixação de certas substâncias.

A função do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente em questão tenha não apenas elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção (que determinará o tamanho e, consequentemente, o custo das instalações). De acordo com Suzuki (1990) os adsorventes são geralmente caracterizados pelas propriedades da sua superfície, como sua área total e pela sua polaridade. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção. Em contrapartida, uma grande área superficial distribuída num pequeno volume pode acarretar a formação de poros pequenos. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente. Logo, a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção do adsorvente, que podem ser classificados em3 categorias, de acordo com a IUPAC (1985):

- *Microporosos:* diâmetro de poros < 20 Å;
- *Mesoporos*: diâmetro de poros entre 20 e 500 Å; e
- *Macroporos*: diâmetro de poros > 500 Å.

Portanto, os adsorventes mais utilizados industrialmente são materiais porosos, o que implica na necessidade da compreensão dos diversos fenômenos difusivos que podem ocorrer no interior de uma rede porosa.

Nos microporos considera-se que todas as moléculas encontram-se na fase adsorvida. Por outro lado, nos meso e macroporos é razoável admitir a existência de duas fases no seu interior: a fase adsorvida na superfície e a fase fluido livre na região central do poro. O papel principal dos macroporos é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio adsortivo propriamente dito, já que normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro e, portanto, não têm grande contribuição na capacidade de adsorção (SCHIRMER, 2007).

A adsorção de compostos orgânicos pode ser efetuada por diferentes adsorventes. Em alguns casos, os adsorventes carbonados (à base de carbono) estão entre as melhores opções, principalmente pelas suas propriedades hidrofóbicas, baixo custo, disponibilidade, alta área superficial específica e elevada capacidade de remover compostos com massa molar na faixa de 45 a 130 $g.mol^{-1}$ (BANKHEDDA et al., 2000). Porém, outros adsorventes se tornam interessantes quando o custo está envolvido, como por exemplo, as argilas, lamas ou bioadsorventes.

Uma das maiores vantagens da adsorção é a regeneração do adsorvente, o que torna o processo muito viável economicamente. Os métodos de regeneração usualmente mais empregados para adsorção em fase líquida são (CAVALCANTE Jr., 1998):

- Regeneração por temperatura (TSA – "thermal swing adsorption");
- Regeneração por deslocamento químico com um dessorvente ou eluente.

A Tabela 2.5 mostra algumas vantagens e desvantagens de cada método supracitado.

Tabela 2.5 - Vantagens e desvantagens dos diferentes métodos de regeneração de adsorventes.

MÉTODO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
TSA	- Bom para espécies fortemente adsorvidas; - Dessorbato pode ser recuperado com alta pureza.	- Envelhecimento precoce do adsorvente; - Não adequado para ciclos rápidos; - Adsorvente não utilizado com máxima eficiência; - Em sistemas líquidos, o calor intersticial deve ser considerado.
Deslocamento Químico com adsorvente	- Bom para espécies fortemente adsorvidas; - Evita o risco de reações de craqueamento durante a regeneração; - Evita o envelhecimento térmico do adsorvente.	- A recuperação e separação dos produtos são necessárias: a escolha do adsorvente é crucial.

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1984).

2.3.2.1 Argila Organofílica

Argila é uma família de minerais filossilicáticos hidratados, aluminosos de baixa cristalinidade (denominado argilominerais) e de dimensões extremamente pequenas (partículas menores do que 4 μm de diâmetro), como o caulim, a esmectita, a illita etc. Apresenta-se geralmente estável, nas condições termodinâmicas e geoquímicas da superfície terrestre ou de crosta rasa (ROBEIRO et al., 2007; SANTOS, 1975; ABREU, 1973).

As argilas são geralmente incompatíveis com meios hidrofóbicos por causa da sua natureza hidrofílica. Portanto, visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o meio orgânico, as argilas são tratadas com compostos orgânicos adequados de forma que uma extremidade da cadeia orgânica tenha afinidade com a superfície do argilomineral e a outra extremidade seja compatível, ou tenha afinidade com o meio orgânico, melhorando um conjunto de propriedades do compósito formulado (SILVA e FERREIRA, 2008).

Sendo assim, as argilas organofílicas são argilas que foram submetidas à inserção de moléculas orgânicas, conforme esquematizado na Figura 2.4. Estas são intercaladas entre as camadas estruturais e fazem com que ocorra expansão entre os planos da argila e mudam sua natureza hidrofílica para hidrofóbica e/ou organofílica (PAIVA et al., 2008). Nestes casos geralmente usam-se como molécula orgânica para inserção os sais quaternários de amônio primários, secundários, terciários ou quaternários, com 12 ou mais átomos de carbono (BOYDE et al., 1988). Estes sais, desde os anos 20 do século passado, são os principais compostos utilizados para transformação das argilas esmectíticas sódicas em organofilicas (SILVA e FERREIRA, 2008).

Muitos pesquisadores investigaram a melhora na adsorção de compostos orgânicos após a mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico da argila (ALVES et al., 2012; MOTA et al., 2012; PAIVA e MORALES, 2012; PATRICIO, et al., 2012a; 2012b; MIRANDA et al., 2012).

Mota et al. (2012) prepararam argila organofílica do tipo Verde Lodo para uso como adsorvente de poluentes orgânicos e verificaram que este tipo de argila organofilizada apresenta maior potencial de adsorção do que a natural (não organofilizada). Um estudo recente de Paiva e Morales (2012) testou uma nova metodologia de organofilização, a qual fez uso de intercalação em um meio semi-sólido. Este método se mostrou eficiente e obteve argilas oganofílicas com propriedades semelhantes às obtidas pelos métodos convencionais. Além disso, esse método se mostrou mais rápido e fácil, não necessitando de grande quantidade de água e, assim, gerando menos efluente.

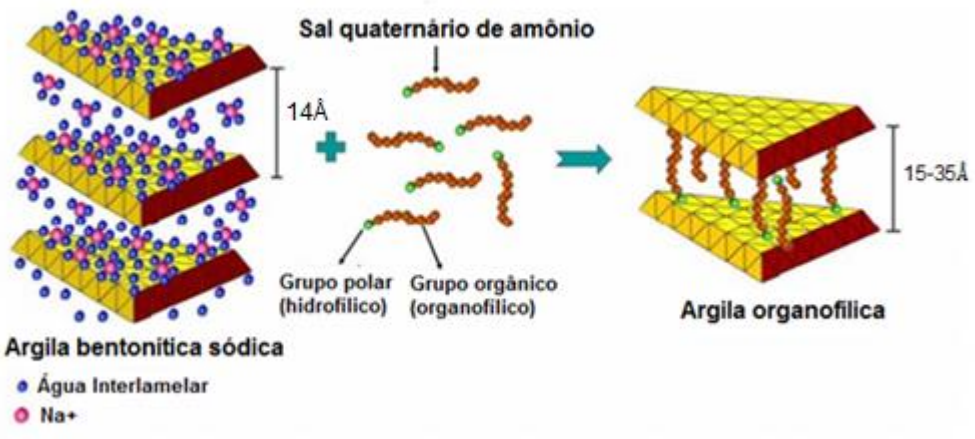

Figura 2.4 - Diagrama esquemático do processo de organofilização.
Fonte: Adaptado de MARTINS et al. (2007).

2.3.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção revela a influência do tempo de contato entre adsorvato e adsorvente sobre a quantidade adsorvida. É determinada pelos seguintes fenômenos: difusão das moléculas do seio da fase fluida para a região interfacial (difusão externa), difusão das moléculas na superfície (difusão superficial), difusão das moléculas no interior dos poros (difusão interna) e o processo elementar de adsorção-dessorção (DABROWSKI, 2001).

Os modelos cinéticos fenomenológicos incluem as equações de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem de Lagergren, modelo de Boyd e difusão intrapartícula.

Modelo de Pseudoprimeira Ordem

A equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren (1898) é geralmente expressa conforme:

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_1.(q_e - q_t) \tag{2.1}$$

Integrando a Equação 2.1 nas condições: $q_t = 0$, $t = 0$ quando, $q_t = q_t$, $t = t$ e rearranjando, tem-se:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.2)$$

Sendo q_e a quantidade de soluto por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol.g^{-1}), q_t a quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t (mmol.g^{-1}), k_1 a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}) e t o tempo (min).

Os resultados experimentais geralmente não se ajustam ao modelo cinético da equação de primeira ordem. Isso acontece porque o parâmetro $k_1.(q_e - q_t)$ pode não representar o número de sítios disponíveis (HO e McKAY, 1998).

Modelo de Pseudossegunda Ordem

A equação que apresenta o modelo cinético de pseudossegunda ordem é (HO e McKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2.(q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Integrando com as mesmas condições da Equação 2.2 e rearranjando, tem-se:

$$q_t = q_e \frac{k_2 q_e t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.4)$$

Sendo k_2 a constante cinética de segunda ordem (g.mmol^{-1}.min^{-1}).

Na fase inicial do processo de adsorção, onde $t \sim 0$, a taxa de adsorção inicial, h, é descrita pela Equação 2.5.

$$h = q_e^2.k_2 \quad (2.5)$$

Sendo h em mmol.g^{-1}.min^{-1}.

Modelo de Difusão Intrapartícula

Alguns modelos consideram que a cinética de adsorção seja controlada praticamente pela difusão externa como, o modelo de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Tais modelos assumem que a resistência a transferência de massa ocorre na camada de difusão próxima à superfície adsorvente. Contudo, alguns modelos consideram a difusão intrapartícula um fator limitante para a transferência de massa. Assim, Weber e Morris (1963) propoem um modelo onde a taxa de agitação é considerada suficientemente alta de modo que a transferência de massa intrapartícula limita a difusão. O coeficiente de difusão intrapartícula (K_{dif}) pode ser determinado a partir da seguinte equação:

$$q_t = K_{dif}.t^{0,5} + C \tag{2.6}$$

Sendo q_t a quantidade de soluto por massa de adsorvente no tempo t (mmol.g^{-1}), K_{dif} a constante relacionada com a resistência à difusão (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$) e t o tempo de contato (min).

O valor de K_{dif} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico $t^{0,5}$ *versus* q_t. Os valores de C expressam uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite. Outros trabalhos realizados, também fazem uso desse modelo com a constante C, como Sarici-Ozdemir (2012), Srivastova et al. (1989) e Weber et al. (1963).

Estudos prévios mostraram que o gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e microporo (ALLEN et al., 1989). Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo. A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e a avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (R^2), que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo cinético seja satisfatório (YANG, 2005).

Modelo de Boyd

A expressão cinética de Boyd prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, conforme Equação 2.7, e a fração de soluto (F) adsorvida em um tempo $t(F)$, conforme Equação 2.7, (BOYD et al., 1947).

$$F = 1 - (6\pi^2).\exp(-B_t) \tag{2.7}$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \tag{2.8}$$

Sendo q_e a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mmol.g^{-1}), q_t a quantidade de adsorbato adsorvida em um tempo t e $B_t(t)$ é uma função matemática de F.

Rearrajando a Equação 2.7, tem-se:

$$B_t(t) = -0{,}4977 - \ln(1 - F) \tag{2.9}$$

Os valores de $B_t(t)$ para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação 2.9 e podem ser plotados em função do tempo. O gráfico B_t(t) versus t é utilizado para identificar quem limita a adsorção (se é a difusão no filme ou a difusão no poro). Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula. Se os dados tiverem comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que o transporte externo governa o processo adsortivo (SARKAR et al., 2003; BOYD et al., 1947).

Através da linha de tendência obtida pela Equação 2.9 obtém-se o valor de B, que é igual ao valor do coeficiente angular da reta. O valor de B é usado para calcular o coeficiente de difusão efetiva, D_i (cm^2.s^{-1}), através da Equação 2.10.

$$B = \pi^2 * \frac{D_i}{r^2} \tag{2.10}$$

Sendo r o raio da partícula calculado através da análise granulométrica em peneiras (média dos raios das peneiras selecionadas em cm) e assumindo que a partícula é esférica.

2.3.4 Isotermas de adsorção

Uma variável muito importante no fenômeno da adsorção é a capacidade de adsorção do adsorvente. Esta pode ser função da temperatura e da pressão, quando se trata de gases, ou da temperatura, concentração e pH, no caso de líquidos. Quando realizamos o processo de adsorção a temperatura constante é possível obter curvas de capacidade de adsorção em função da pressão ou capacidade de adsorção em função da concentração. Estas curvas são denominadas de isotermas.

Na literatura podem ser encontrados vários tipos de formas de isotermas para diversos adsorventes, que variam com o tipo de adsorção, com as forças predominantes, com as características físico-químicas do adsorbato e com as propriedades do sistema (McCABE et al., 1993). A maioria das isotermas é referente à adsorção física. Uma possível classificação é a proposta originalmente por Brunauer, Emmet e Teller (classificação BET), conforme apresentado na Figura 2.5.

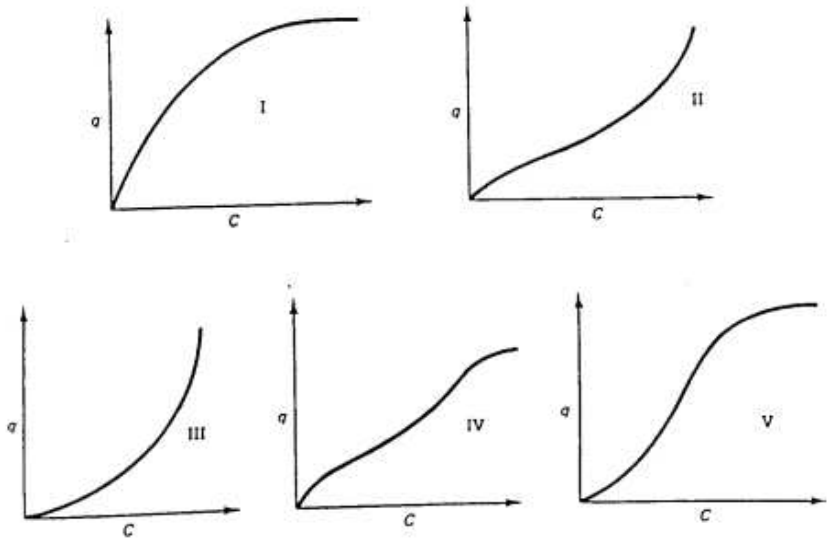

Figura 2.5 - Classificação de Isotermas (BET).
Fonte: RUTHVEN (1984).

As isotermas apresentadas na Figura 2.5 estão relacionadas ao tipo de poro do adsorvente envolvido. A isoterma do Tipo I representa, por exemplo, o carvão ativado, que possui um elevado percentual de microporos. A isoterma do Tipo II aplica-se a um sólido não poroso. No tipo IV, a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de estreitos capilares. As isotermas do Tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas com macro e mesoporos. Outra classificação de isotermas é a proposta por Giles et al. (1974) que as definem dentro de quatro quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4), como representando na Figura 2.6.

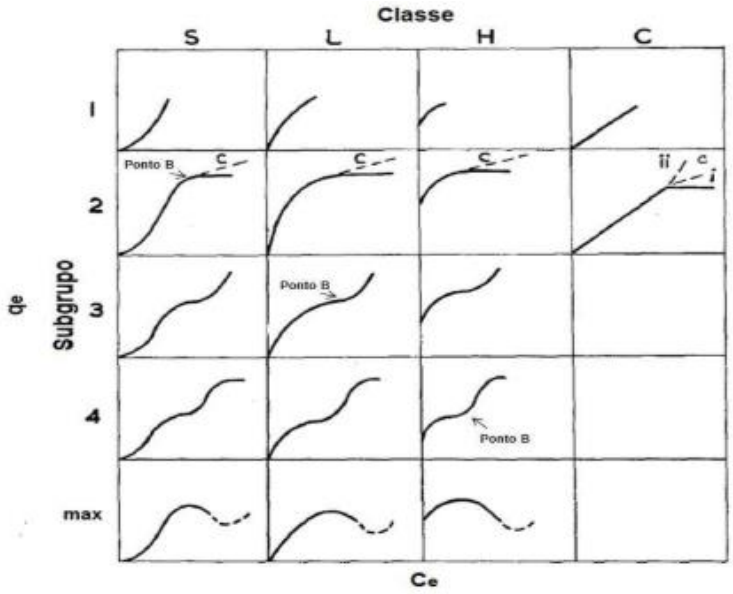

Figura 2.6 - Isotermas propostas por Giles et al. (1974).

Fonte: Adaptado de Giles et al. (1974).

Estas isotermas podem ser classificadas como sendo, tipos S e L referentes às isotermas do tipo Langmuir; tipo H, para alta afinidade e tipo C, como constante de partição entre o soluto e o adsorvente. Esta isoterma é descrita por uma reta. Como em toda equação linear isso demonstra que a relação entre a quantidade de adsorvato na fase sólida (Q) e a quantidade na fase líquida ou gasosa (C) é constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente, o subgrupo 2 dessa classe indica a saturação da superfície, em que o

adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas adsorvidas (WEBBER e MILLER, 1989; GILES et al., 1974).

As isotermas do tipo S estão presentes quando o fenômeno de adsorção ocorre devido às moléculas que tem uma baixa afinidade com o adsorvente adsorverem na superfície em quantidades pequenas. Uma vez que a superfície do sólido está toda coberta por estas moléculas, outras moléculas podem se adsorver mais facilmente (HINZ, 2001; KARIMI-LOTFABAD, 1996).

As isotermas do tipo L mostram que quanto mais sítios de sólido são preenchidos, maior é a dificuldade de se preencher sítios vagos por outras moléculas de soluto. Tal comportamento indica uma progressiva saturação do adsorvente (HINZ 2001; TOTH, 1995).

As isotermas do tipo H representam um caso especial da isoterma do tipo L, quando o coeficiente de correlação inicial é muito alto. Neste caso, o soluto apresenta alta afinidade e é completamente adsorvido pelo sólido. Este caso é estudado separadamente pelo fato de tal coeficiente às vezes ser tão alto que este perece tender ao infinito, mesmo que tal fato não tenha uma explicação válida termodinamicamente (WEBBER e MILLER, 1989).

Nos subgrupos 3 e 4, das classes S, L e H, há a indicação da formação de múltiplas camadas do adsorbato e, por fim o subgrupo max apresenta um máximo em concentrações altas, se constitui em um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato, as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente.

Weber e Miller (1989) também classificaram as isotermas de acordo com as propostas por Giles et al. (1974) e mostraram que as isotermas C, L e H são as mais comuns.

2.3.4.1 Modelos de isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção experimentais podem ser representadas por vários modelos matemáticos disponíveis na literatura. Para descrever a taxa global de adsorção é necessário entender o processo de transferência de massa, e também o comportamento de equilíbrio dos

sistemas envolvidos. Este tópico aborda a adsorção de equilíbrio em fase líquida para descrever o comportamento do sistema mono, bi e tricompostos estudado neste trabalho.

2.3.4.1.1 Isoterma de Adsorção para Sistemas Monocompostos

A relação mais comum entre quantidade adsorvida na fase sólida e concentração na fase líquida, ambas no equilíbrio, considera a deposição de uma monocamada de moléculas de soluto na superfície do sólido. Porém, ocasionalmente, multicamadas podem ser formadas. A complexidade destes modelos deve-se essencialmente ao número de parâmetros independentes que eles contêm (FERNANDES, 2005; WEBER, 1992).

Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich (1932) é um modelo empírico e traduz a variação das energias de adsorção com a quantidade adsorvida. Esta equação é descrita por:

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \tag{2.11}$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1} de adsorvente), C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol.L^{-1}) e K_F (L.mmol$^{-1)}$ e n (adimensional) são as constantes da equação de Freundlich.

A capacidade de adsorção do sistema adsorvente/adsorbato pode ser indicada pela grandeza do expoente n. Quando n está na faixa de 1 a 10, tem-se adsorção favorável (HELBY, 1952).

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) prevê uma representação simples do mecanismo do processo de adsorção e considera as seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;

- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não há interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é expresso matematicamente pela Equação 2.12.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1+bC_e} \tag{2.12}$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol.g^{-1} de adsorvente), q_m a quantidade máxima adsorvida na monocamada (mmol.g^{-1} de adsorvente), K_L e b são as constantes de equilíbrio, sendo que K_L é função da afinidade entre adsorvente e adsorbato (L.mmol^{-1}) e C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol.L^{-1}).

A constante de Langmuir K_L pode ser determinada pela Equação 2.13.

$$K_L = q_m . b \tag{2.13}$$

A fim de avaliar o tipo dessa isoterma, Hall et al. (1966) propuseram a seguinte equação:

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \tag{2.14}$$

Sendo R_L o fator de separação (adimensional) e C_0 a maior concentração inicial na fase líquida (mmol.L^{-1}).

O valor de R_L é relacionado com o tipo de isoterma. Quando $R_L = 0$ tem-se uma isoterma do tipo irreversível, para $0 < R_L < 1$ uma isoterma do tipo favorável, quando $R_L = 1$ tem-se uma isoterma do tipo linear e para $R_L > 1$ tem-se o tipo de isoterma desfavorável (HALL et al., 1996).

Modelo de Dubinin-Radushkevitch

A equação de Dubinin-Radushkevitch foi originalmente proposta como uma adaptação empírica da Teoria do Potencial de Adsorção de Polanyi, e é uma equação fundamentalmente usada para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores em sorventes microporosos. Porém, ela também tem sido usada para descrever adsorção em meios argilosos,

como no trabalho de Nishikawa et al. (2012) que investigaram a adsorção de zinco em vermiculita e usaram o modelo de D-R para ajustar os dados de equlíbrio.

$$\ln C_S = \ln X_m - k.\in^2 \tag{2.15}$$

$$\in = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \tag{2.16}$$

Sendo $\in$ o pontecial de Polanyi, C_e a concentração do adsortivo no equilíbrio da solução (mmol.L^{-1}), C_S a concentração do adsorbato no equilíbrio no adsorvente (mmol.g^{-1}), X_m a capacidade de adsorção (mmol.g^{-1}), R a constante dos gases (8,314.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}) e T a temperatura (K).

O valor da constante k, é usado para calcular a variação da energia livre de adsorção (mol^2.kJ^{-2}), a partir da seguinte equação:

$$E = (2k)^{-0,5} \tag{2.17}$$

A magnitude de E pode ser usada para estimar o tipo de adsorção. A adsorção é do tipo física quando E é menor que 8 kJ.mol^{-1}, valores entre 8-16 kJ.mol^{-1} a adsorção é por troca iônica e valores de E maior que 16 kJ.mol^{-1} para adsorção do tipo química (RIEMANN e WALTON, 1970).

Modelo de Sips

Proposto por Sips (1948) é também conhecido como modelo de Langmuir-Freundlich por unir a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich para melhor representar os resultados de adsorção especialmente de sólidos heterogêneos. Para baixas concentrações o comportamento é similar ao modelo de Freundlich. O modelo de Sips é expresso pela equação 2.18.

$$q_e = \frac{q_s b_s C_e^{\frac{1}{n_s}}}{1+b_s C_e^{\frac{1}{n_s}}} \tag{2.18}$$

Sendo os parâmetros n_s (adimensional) e b_s (L.mmol^{-1}), correspondem aos parâmetros n e K_F do modelo de Freundlich e o parâmetro q_s (mmol.g^{-1}) corresponde ao parâmetro q_{max} do modelo de Langmuir.

Modelo de Langmuir com dois sítios (DSL)

Sircar (1991) propôs um modelo baseado naquele proposto por Ross e Oliver (1964), usando a isoterma de Langmuir para calcular o equilíbrio local de uma área. O modelo denominado "Dual-Site Langmuir model" (DSL), apresentado por Mathias et al. (1996), seguiu a mesma base proposta por Sircar (1991), sendo uma variação da isoterma de Langmuir, e assumindo que a adsorção pode ocorrer em dois tipos de sítios diferentes, com distribuição de energia no sólido discreta, e considerando que a adsorção nos sítios tipo 1 e 2 são independentes, podendo ser descritos pela Equação 2.19.

$$q_e = q_{1m} \frac{K_1 C_e}{1+K_1 C_e} + q_{2m} \frac{K_2 C_e}{1+K_2 C_e} \tag{2.19}$$

Sendo q_{1m} e q_{2m} as capacidades máximas de adsorção dos sítios 1 e 2, respectivamente (mmol.g^{-1}) e K_1 e K_2 são as constantes que expressam a interação entre o soluto e o tipo do sítio (L.mmol^{-1}). Desse modo, o modelo tem quatro parâmetros a se determinar.

Modelo de múltiplos espaços (MSAM)

Esse modelo denominado “multiple space adsorption model” (MSAM) foi proposto por Gusev et al. (1996) para sólidos porosos não cristalinos, considerando que as interações do adsorvente com o adsorbato são diferentes e dependem da região em que se encontram: próximas ao centro ou a superfície do sólido. A adsorção na região próxima à superfície (I) é considerada independente da região II (afastada da superfície), e descrita pela isoterma de Langmuir. A região após a formação da monocamada é considerada um novo adsorvente onde as moléculas da região

II se adsorvem, então essa região pode ser também representada pela isoterma de Langmuir, mas é escalonada pela fração de cobertura de I. A equação do modelo é representada pela Equação 2.20.

$$q_e = q_{total}\frac{K_{1*}C_e}{1+K_{1*}C_e}\left(\frac{q_{m1}}{q_{total}} + \left(1 - \frac{q_{m1}}{q_{total}}\right)\frac{K_{2*}C_e}{1+K_{2*}C_e}\right) \quad (2.20)$$

Sendo K_{1*} e K_{2*}, as constantes que expressam a interação entre adsorbato e adsorvente nas regiões I e II e q_{m1} e q_{total} as quantidades adsorvidas na região I e total (mmol.g^{-1}), respectivamente.

Modelo de Toth

Originalmente derivado do estudo de equilíbrio gás-sólido, o modelo de isoterma de Toth (TOTH, 1971) possui três parâmetros. Como o modelo da isoterma de Langmuir, este pode ser estendido para o caso de equilíbrio sólido-líquido. Esta isoterma é utilizada para avaliar dados de equilíbrio experimentais que são obtidos em adsorventes não homogêneos e é representado pela Equação 2.21.

$$q_e = q_{TO}\frac{b^T C_e}{(1+(b^T C_e)^D)^{\frac{1}{D}}} \quad (2.21)$$

Nesta equação, q_{TO} e b^T tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir, e estão nas unidades mmol.g^{-1} e L.mmol^{-1}, respectivamente. D é o parâmetro de heterogeneidade, adimensional ($0 < D < 1$). Quando $D = 1$, a isoterma de Toth torna-se idêntica a isoterma de Langmuir. Os parâmetros b^T e D permitem o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (GRITTI et al., 2003; GUIOCHON et al., 1994).

2.3.4.1.2. Isoterma de Adsorção para Misturas

As contaminações causadas por derivados de petróleo em sistemas reais são formadas por misturas de vários compostos. Sendo assim, é importante estudar a adsorção de misturas de hidrocarbonetos. Entretanto, ressalta-se que os dados de equilíbrio com um adsorbato são

essenciais para avaliar as correlações e predições do equilíbrio multicomponente (KOUYOUMDJIEV, 1992). Os modelos escolhidos, neste trabalho, para correlacionar os dados experimentais foram, os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir para adsorção multicompostos é baseado nas mesmas hipóteses do modelo original, com monocomposto, levando em conta a resistência devido ao outro adsorbato presente na solução. A Equação 2.22 apresenta este modelo.

$$q_{e,i} = \frac{q_{max} b_{L,i} C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^{i} b_{L,i} C_{e,i}} \tag{2.22}$$

Sendo j e i são os números de componentes e q_{max} é a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa do adsorvente para mistura (mmol.g^{-1}).

Modelo de Freundlich

Proposto por Fritz e Schlünder (1981), as Equações 2.23 e 2.24 preveem uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas binários.

$$q_{e,1} = \frac{a_1 C_{e,1}^{b_1+b_{11}}}{C_{e,1}^{b_{11}}+a_{12} C_{e,2}^{b_{12}}} \tag{2.23}$$

$$q_{e,2} = \frac{a_2 C_{e,2}^{b_2+b_{22}}}{C_{e,2}^{b_{22}}+a_{21} C_{e,2}^{b_{21}}} \tag{2.24}$$

Sendo a_1, a_2, b_1 e b_2 as constantes da isoterma de Freundlich determinadas do sistema com monocomposto ($a = K_F$ e $b = \frac{1}{n}$) e os outros parâmetros são obtidos empregando os dados binários de equilíbrio usando o método dos mínimos quadrados.

2.3.5 Termodinâmica de adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta

afinidade pelo adsorvato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química. A determinação de tais parâmetros pela caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a um estado final de equilíbrio é realizada a partir da variação da energia livre de Gibbs durante a adsorção (CALVET, 1989). Segundo Calvet (1989), a constante de equilíbrio pode ser definida como:

$$K_E = \frac{q_e}{C_e} \tag{2.25}$$

Sendo q_e a concentração de equilíbrio na fase sólida (mmol.g^{-1}) e C_e a concentração de equilíbrio na solução (mmol.L^{-1}).

Porém a relação $\frac{q_e}{C_e}$ não é uma constante, desta maneira para determinação de K_E é necessário plotar um gráfico de C_e versus q_e, o valor do coeficiente angular resultará na constante de equilíbrio (K_E) em L.g^{-1}. A fim de tornar este parâmetro adimensional para ser usado na determinação dos demais parâmetros termodinâmicos, multiplica-se o valor do coefiente angular pela densidade real do material adsorvente. O valor da densidade real da argila neste estudo é de 1651,6 em g.L^{-1}, determinada pela picnometria de gás hélio (análise descrita no item 2.4.1).

Com o valor de K_E calculado, calcula-se ΔH_{ads}, ΔS_{ads} e ΔG_{ads}, descritas como entalpia de adsorção (KJ.mol^{-1}), entropia de adsorção (KJ.mol^{-1}.K^{-1}) e energia de Gibbs de adsorção (KJ.mol^{-1}), respectivamente.

Para o cálculo de ΔG_{ads}, usa-se a Equação 2.26:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_E \tag{2.26}$$

Sendo T a temperatura (K), R a constante dos gases (8,314.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}) e K_E função da temperatura.

Para cada temperatura em que é realizado o processo de adsorção há uma constante de equilíbrio e, consequentemente, um valor para ΔG_{ads}.

Para o cálculo de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} utiliza-se a Equação 2.28, que é obtida através da combinação das Equações 2.26 e 2.27.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T.\Delta S_{ads} \quad (2.27)$$

$$\ln(K_E) = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{R}.\frac{1}{T} \quad (2.28)$$

Efetuando a regressão linear através dos dados de $\ln(K_E)$ em função de $\frac{1}{T}$, obtém-se uma equação de reta, e a partir dos coeficientes angular e linear são obtidos os valores para ΔS_{ads}e ΔH_{ads}, conforme mostram as Equações 2.29 e 2.30.

$$\Delta H_{ads} = -A.R \quad (2.29)$$

$$\Delta S_{ads} = B.R \quad (2.30)$$

Sendo A o coeficiente angular e B o coeficiente linear.

Valores negativos para ΔG_{ads} acompanhados de valores positivos para ΔS_{ads} indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorvato. Além disso, valores positivos para ΔS_{ads} sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Em relação a ΔH_{ads}, valores negativos confirmam a natureza exotérmica do processo, enquanto valores positivos indicam que o processo é endotérmico. Em um processo exotérmico a adsorção do componente em estudo diminui com a temperatura, enquanto que em um processo endotérmico ocorre o contrário (RAJORIYA et al., 2007; SRIVASTOVA et al., 2006 e VARSHNEY et al., 1995).

Para a adsorção de uma única espécie sobre um adsorvente em uma solução aquosa de volume unitário, outra forma de estimar a variação da energia de Gibbs para o processo de adsorção pode ser usado (WU et al., 2009). Este modelo tem como vantagem ser válido para toda faixa de concentração inicial usada e não apenas para faixa referente à lei de Henry, como acontece para o modelo anterior. O modelo de Wu et al. (2009) é descrito pela Equação 2.31.

$$\frac{\Delta G_{ads}}{RT} = \left[A_0.\ln\left(1-\frac{x}{y}\right) + (W_0.\beta).ln\left(1-\frac{x}{\beta}\right)\right]/mm \quad (2.31)$$

Em que:

$$W_0 = \frac{m_{arg}}{V_{sol}} \quad (2.32)$$

$$y = \frac{A_0}{W_0} \quad (2.33)$$

$$z = \frac{A_e}{W_0} \quad (2.34)$$

$$x = y - z \quad (2.35)$$

Sendo A_0 a concentração inicial na solução (mg.L^{-1}), A_e a concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1}), W_0 a concentração do adsorvente na solução (g.L^{-1}), x a densidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1}), β representa a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), T a temperatura (K), R a constante universal dos gases ideais (8,314.10^{-3} kJ.mol^{-1}.K^{-1}), m_{arg} a massa da argila contida em cada ensaio de equilíbrio, V_{sol} o volume da solução de cada ensaio de equilíbrio e mm é a massa molar do composto adsorvido, neste estudo 78,11 g.mol^{-1} para o benzeno, 92,14 g.mol^{-1} para o tolueno e 106,16 g.mol^{-1} para o xileno. A grande importância da Equação 2.31 é que a sua aplicação na prática envolve apenas a medição de x para y dado e β, independente dos pressupostos do modelo de adsorção (WU et al., 2009).

2.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE NA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

As técnicas empregadas para a caracterização da argila fornecem informações importantes que tem como objetivo conhecer a viabilidade de suas propriedades na remoção dos compostos orgânicos (BTX). As técnicas apresentadas a seguir foram as usadas para caracterização da argila usada em estudo.

2.4.1 Picnometria de gás hélio

A picnometria de gases é uma técnica usada para a determinação do volume real do sólido de qualquer tipo de material, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Para a aplicação desta técnica é necessária a utilização de um gás com propriedades específicas, como alta pureza, um gás seco e inerte. Entre os gases que tem sido usado pode se destacar o gás argônio, neônio, nitrogênio seco, ar seco ou hélio. Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra (poros tão pequenos quanto 0,1 nm), devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor. E ainda, se comporta como um gás ideal (NEIKOV et al., 2009).

O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos: a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula de expansão. Antes de iniciar a análise propriamente dita, a amostra, colocada na respectiva câmara, é sujeita a um processo de desgaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e umidade que eventualmente possa conter. Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara que contém a amostra até uma pressão P_1 (cerca de 17 psia). Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P_2. Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da seguinte equação (SMITH, 1996):

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \tag{2.36}$$

Isolando V_s, tem-se:

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\left(\frac{P_1}{P_2} - 1\right)} \tag{2.37}$$

Sendo V_a o volume da câmara da amostra (cm^3), V_e o volume da câmara de expansão (cm^3) e V_s o volume do sólido (cm^3). A massa volumétrica é automaticamente calculada pelo

equipamento, através da relação entre a massa do sólido (dado de entrada) e o volume obtido da Equação 2.37.

2.4.2 Fissisorção de N_2

A fissisorção de nitrogênio é a técnica mais utilizada para os estudos das características dos poros e áreas superficiais de materiais sólidos particulados. Basicamente, esta técnica determina a quantidade de moléculas do gás adsorvido sobre a superfície da monocamada do material sólido, estimando-se a área superficial total desta quantidade, de acordo com o método de BET (BRUNAUER et al., 1938). Através da isoterma obtida avalia-se a contribuição dos poros para a área superficial (GREGG e SING, 1982). A quantidade de gás necessária para formar uma monocamada sobre a superfície do sólido pode ser determinada a partir da medida do volume de gás adsorvido quando a pressão é aumentada de pequenos incrementos à temperatura constante.

O gás N_2 utilizado nesta análise é não polar, ou seja, não penetra nas intercamadas do material (YUKSELEN e KAYA, 2006). Portanto, o valor obtido da área superficial de BET refere-se apenas à superfície denominada externa, isto é, àquela que compreende o preenchimento da monocamada de N_2.

Os volumes de micro (V_{mi}) e mesoporos (V_{mes}) na argila são determinados baseados nos cálculos de BJH (BARRET et al., 1951) e Gomez et al. (2006), através do volume adsorvido (V_{ads}) em $\frac{p}{p_0} = 0{,}10\ e\ 0{,}95$, conforme apresenta as Equações 2.38 e 2.39.

$$V_{mi} = V_{ads}\left(\frac{p}{p_0} = 0.1\right) \tag{2.38}$$

$$V_{mes} = V_{ads}\left(\frac{p}{p_0} = 0.95\right) - V_{ads}\left(\frac{p}{p_0} = 0.1\right) \tag{2.39}$$

2.4.3 Porosimetria de Mercúrio

A porosimetria de mercúrio é uma técnica usada para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, mais especificamente, a distribuição de tamanhos de poros, a área de

superfície, a densidade e a porosidade (WEBB e ORR,1997). Esta técnica pode ser usada para avaliar poros entre os tamanhos de 0,003 μm e 360 μm. O mercúrio não molha a maioria dos materiais e não penetra nos poros por ação capilar, por isso para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido (θ) é maior que 90ºC. Com isso é necessário forçar a sua intrusão através de uma pressão P para entrada do Hg nos espaços porosos. Expressando matematicamente, em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial, γ (que tende a manter o mercúrio fora do poro):

$$D_p = -\frac{4\gamma cos\theta}{P} \tag{2.40}$$

Sendo D_p o diâmetro dos poros (μm), γ a tensão superficial do mercúrio líquido (dyna.cm^{-1}), θ o ângulo de contato e P a pressão aplicada (psia). Com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente mais pequenos, ou seja, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercúrio intrudido. Da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) pode extrair-se informações sobre o material em estudo, designadamente sobre o tamanho e distribuição dos poros. Esta é uma técnica complementar a fisissorção de N_2 (BET).

Para o cálculo da porosidade da partícula do adsorvente (ε_p) utiliza-se os resultados de densidade aparente e real, como mostra a Equação 2.41.

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \tag{2.41}$$

Sendo ρ_{ap} a densidade aparente do adsorvente (g.cm^{-3}), obtida por porosimetria de mercúrio, e ρ_{real} a densidade real do adsorvente (g.cm^{-3}), obtida por picnometria de gás hélio.

2.4.4 Difração de Raio X

A avaliação e medida dos espaçamentos basais provenientes do argilomineral que constitui a bentonita são possíveis devido a cada plano de cristal se comportar com uma superfície refletora para raios X, ou seja, dependendo do tipo, concentração e orientação do

radical orgânico proveniente do sal quaternário de amônio intercalado na estrutura da argila, o valor do espaçamento basal varia, sendo esta técnica uma forma de analisar a argila quimicamente modificada.

O espaçamento basal é obtido em função de mudanças da intensidade em relação ao ângulo 2θ, sendo a distância (d) determinada no primeiro pico, com intensidade menor que 10°, para a argila estudada. As distâncias basais são calculadas pela Equação 2.42 referente à lei de Bragg:

$$d = \frac{\omega\delta}{2sen\varphi} \tag{2.42}$$

Sendo ω o número inteiro positivo (geralmente igual a 1), δ o comprimento de onda do raio X (nm), d a distância entre as camadas ou planos de átomos (nm) e θ o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (ângulo de difração).

2.4.5 Análises térmicas

As análises térmicas permitem estabelecer a função entre propriedades físicas e químicas de uma substância ou mistura em relação à temperatura ou tempo, quando submetida a temperaturas controladas. A análise termogravimétrica (TGA/DTG) avalia a massa de uma amostra em atmosfera controlada como função da temperatura ou tempo. Desta maneira, permite determinar a pureza e quantidade de água, fornecendo ainda informações sobre a estabilidade térmica, velocidades de reação e composição da amostra. Em alguns casos pode ocorrer um ganho de massa, devido à absorção de gases e vapores. Já a diminuição de massa pode ocorrer devido à dessorção de gases e vapores, vaporização de líquidos, sublimação de sólidos, desidratação e decomposições químicas da amostra (CHEN e McKEEVER, 1997). A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite acompanhar as transformações que a argila sofre durante o aquecimento, através das diferenças na entalpia ou energia interna em função das propriedades das substâncias dependendo da temperatura tais como a capacidade de calor.

2.4.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre a estrutura interlamelar e dos cátions alquilamônio entre as camadas da argila, identificando variações de frequência nos estiramentos e deformações angulares dos grupos CH_2 dos sais orgânicos intercalados após o processo de organofilização como função da densidade de empacotamento e comprimento da cadeia.

O espectrômetro é composto por três componentes básicos o interferômetro de Michelson, a fonte e o detector e emprega a operação matemática conhecida como transformada de Fourier para calcular espectros obtidos a partir de um interferograma (ARAÚJO et al., 1999).

2.4.7 Morfologia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios X

A morfologia das partículas da argila organofílica é observada por imagens microscópicas de alta resolução e ampliadas, com aumentos de até 300.000 vezes. As amostras recebem um recobrimento e as micrografias são obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). O princípio de funcionamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Este equipamento esta acoplado a um sistema de Energia Dispersiva de raios X (EDS). Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5\ \mu m$), permitindo uma análise quase que pontual (REED, 1996).

O uso em conjunto do EDS com o MEV é de grande importância, pois enquanto o MEV proporciona nítidas imagens (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a

transcodificação da energia emitida pelas partículas, ao invés da radiação emitida pela luz, ao qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

2.4.8 Medida do pH_{ZPC}

O pH da suspensão que correspondente ao ponto de carga zero é conhecido como pH_{ZPC}. Sendo assim, quando o pH da solução é conhecido torna-se possível saber o tipo de troca que predomina na partícula. O pH_{ZPC} é determinado utilizando a metodologia de titulações potenciométricas.

Para avaliar a característica da superfície das partículas segundo a comparação do valor do pH_{ZPC} determinado e o valor do pH da solução, usa-se a seguinte relação (IBANEZ et al., 2007):

- Quando o $pH < pH_{ZPC}$ a superfície irá conter excesso de prótons e as partículas terão uma capacidade de troca aniônica ou capacidade de adsorção de ânions;
- Quando o $pH = pH_{ZPC}$ a superfície tem carga neutra;
- Quando o $pH > pH_{ZPC}$ a partícula irá conter excesso de grupos negativos de hidroxilas dissociados e as partículas terão capacidade de troca catiônica (CTC).

A metodologia utilizada de titulações potenciométricas para determinação do pH_{ZPC} neste estudo foi apresentada por Kummert e Stumm (1980), Sigg e Stumm (1981) e Davranche et al. (2003). Esta técnica mede sistematicamente a variação da concentração de certa espécie iônica com auxílio de um eletrodo indicador adequado. O eletrodo indicador e o eletrodo de referência são imersos na solução formando uma célula galvânica. A densidade de carga superficial, S, em Coulomb.cm^{-2}, foi calculada pela Equação 2.43.

$$S = \frac{C_a - C_b + [OH^-] - [H^+]}{A_{sup}} . F \qquad (2.43)$$

Sendo C_a e C_b as concentrações (mol.dm^{-3}) de ácido e base corrigidas, respectivamente, A_{sup} a área superficial em suspensão (cm^2.dm^{-3}), F a constante de Faraday (96.485,3399 Coulomb.mol^{-1}). O valor de pH_{ZPC} do sólido é o pH onde as duas curvas de carga elétrica versus pH, com concentração molar diferentes, se encontram e cruzam o eixo x (densidade de carga =0).

2.5 PLANEJAMENTO DE MISTURA

De modo diferente dos planejamentos convencionais em misturas, os fatores dos planejamentos são os componentes da mistura a ser estudada. Seus efeitos nas respectivas respostas dependem das proporções em que eles são inseridos e não dos seus valores absolutos. A soma das proporções dos diversos componentes de uma mistura deve resultar invariavelmente em 100%.

Assim, em uma mistura qualquer de k componentes é possível escrever a Equação 2.44.

$$\sum_{j=1}^{k} x_i = 100\% = 1 \qquad (2.44)$$

Em que x_i é a proporção ou porcentagem do i-ésimo componente. Essa restrição retira um grau de liberdade das proporções, impedindo que o modelo convencional de planejamento experimental venha a ser usado em um planejamento de mistura (CORNELL, 1990).

As misturas, portanto, se distribuem em um espaço próprio restrito, chamado simplex, conforme ilustra a Figura 2.7, onde uma mistura pode ser um elemento puro ou interações binárias ou ternárias entre os mesmos.

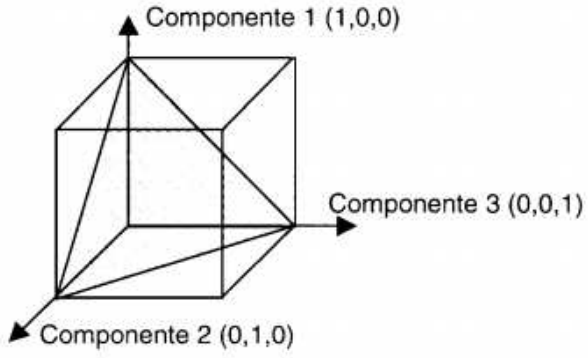

Figura 2.7 - Espaço simplex para três componentes.

Fonte: Alexandre et al. (2001).

Uma mistura com k componentes cujos experimentos devem representar um modelo de grau m no espaço simplex com experimentos igualmente espaçados, possui um planejamento da rede denominado rede simplex $\{k, m\}$. Neste planejamento os pontos tomados teriam espaçamentos definidos pela proporcionalidade expressa na Equação 2.45.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \frac{3}{m}, \ldots, 1 \tag{2.45}$$

O número de experimentos a ser explorado em um planejamento de mistura, portanto vai depender, não só do número de fatores a ser analisado, com também do modelo no qual se deseja fazer o ajuste dos resultados. Matematicamente é possível deduzir o número de experimentos necessário para uma modelagem de mistura a partir da relação $\frac{(k+1-m)!}{m!(k-1)!}$. O número de pontos em uma rede simplex $\{k,\ m\}$ para $3 \leq k \leq 10$, $1 \leq m \leq 4$ onde o número de níveis para cada componente é $m + 1$ é mostrado na Tabela 2.6 (CORNELL, 1990).

Tabela 2.6 - Número de experimentos em uma rede simplex $\{k, m\}$.

Grau do modelo (m)	**Número de componentes (k)**							
	3	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
1	3	4	5	6	7	8	9	10
2	6	10	15	21	28	36	45	55
3	10	20	35	56	84	120	165	220
4	15	35	70	126	210	330	495	715

Para este trabalho foi escolhido o planejamento simplex de rede centróide com três pontos interiores adicionais igualmente espaçados. Este planejamento foi escolhido a fim de se fazer uma modelagem capaz de identificar mais adequadamente os efeitos de interação com o mínimo de experimentos possíveis. Os pontos interiores foram adicionados para obter um maior número de experimentos dentro da área de interação ternária, podendo assim identificar efeitos de

interação de uma forma mais significativa. A Figura 2.8 apresenta o esquema de um planejamento de rede simplex centróide com pontos axiais.

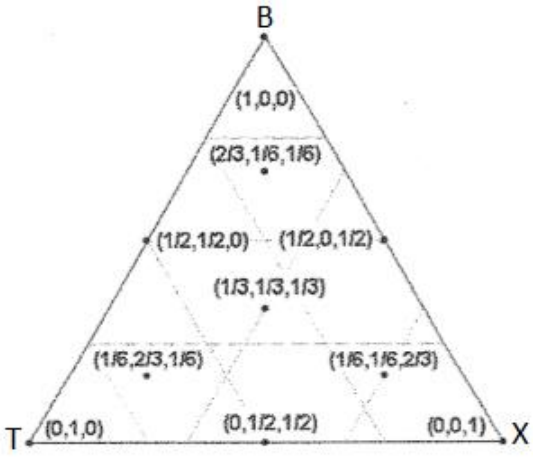

Figura 2.8 - Planejamento de rede simplex centróide com pontos axiais.

Fonte: Adaptado de Sebok (2007).

O modelo a ser adotado para ajuste polinominal de um planejamento de mistura deve atender à restrição da Equação 2.45 e portanto, pode ser expresso pela Equação 2.46.

$$\eta = \Psi_0 + \sum_{i=1}^{q} \Psi_i x_i + \sum \sum_{i<j}^{q} \Psi_{ij} x_i x_j + \sum_{i}^{q} \sum_{\leq j}^{q} \sum_{\leq k}^{q} \Psi_{ijk} x_i x_j x_k + \cdots + \Phi \tag{2.46}$$

Sendo η as respostas obtidas experimentalmente, Ψ os parâmetros do modelo polinominal a ser ajustado que representam os efeitos de cada componente na mistura, x as respectivas frações de mistura e Φ o erro de ajuste intrínseco à modelagem (CORNELL, 1990).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Materiais

- Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C, cedida gentilmente pela empresa SpectroChem, Joinville-SC, Brasil;

- Álcool Etilico 95%, (C_2H_5OH), Vetec, Brasil;

- Acetronitrila 99,9%, (CH_3CN), J.T. Baker, Brasil;

- Álcool Metílico 99,8%, (CH_30H) J.T. Baker, Brasil;

- Tolueno 99,9%, (C_7H_8), Sigma Aldrich, Brasil;

- Xileno 99,9%, (C_8H_{10}), Sigma Aldrich, Brasil;

- Benzeno, 99,9%, (C_6H_6), Sigma Aldrich, Brasil;

- Água Mili-Q, Millipore, Brasil;

- Água destilada e deionizada;

- Filtros de membrana Milex hydrophilic, 0,22 µm, Millipore, Brasil.

3.1.2 Equipamentos

- Cromatógrafo líquido de alta eficiência, HPLC, modelo LC-10AD, Shimadzu, Brasil;

- Banho ultrassônico, modelo F560D, Fisher Scientific, Brasil;

- pHmetro, OAKTON;

- Banho agitado, Major Science, Brasil;

- Balança Analítica, OHAUS®, Brasil;

- Peneiras de granulometria #24 e #28 mesh, tipo TYLER, Granutest, Brasil;

- Agitador com controle de temperatura ("Shaker"), modelo SI-600R, Lab Companion, Brasil;

- Moedor caseiro.

3.2 METODOLOGIA

As atividades que foram desenvolvidas são apresentadas no esquema da Figura 3.1, e estão detalhadas nos itens a seguir.

Todas as determinações de concentrações foram realizadas no equipamento HPLC, com coluna c18, fase móvel composta de 28% de acetonitrila, 35% de metanol e 37% de água mili-Q com vazão de 1.0 $mL.min^{-1}$. O comprimento de onda utilizado para todas as análises foi de 206 nm. Em relação aos ensaios de equilíbrio de adsorção, cinéticas de remoção e estudo do efeito do pH foi mantida a proporção de 0,01 ($\frac{m_{argila}}{V_{sç}}$) para mistura de solução e adsorvente. Todos esses parâmetros foram usados seguindo como base o trabalho de Souza (2013) que utilizou lama vermelha como adsorvente mineral de BTX no mesmo equipamento utilizado neste estudo.

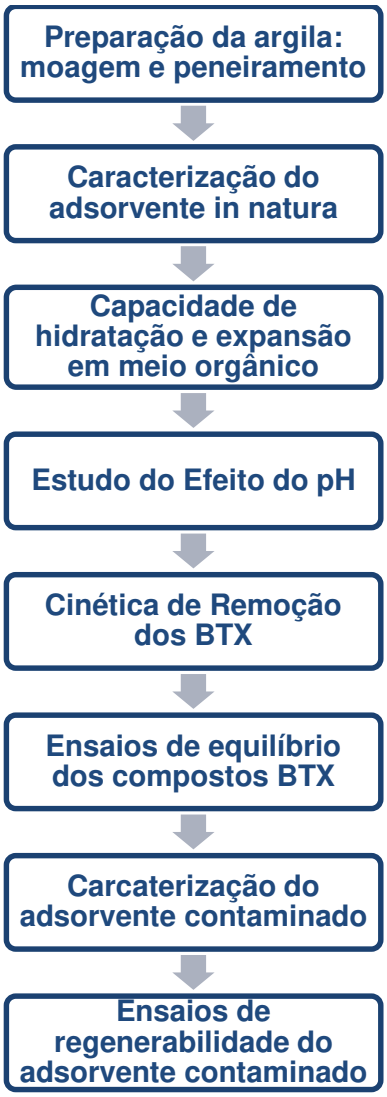

Figura 3.1 - Fluxograma das atividades experimentais.

3.2.1 Preparação da argila

Para obter a argila na granulometria desejada para os experimentos, primeiramente foi realizada uma moagem grosseira utilizando um moedor caseiro e, em seguida, foi realizado a análise granulométrica por peneira. As peneiras utilizadas foram do tipo Tyler de 24 e 28 mesh com agitação constante por 20 minutos para obter a granulometria média de 0,655 mm. Essa granulometria foi usada para todos os experimentos realizados e foi estabelecida de forma que futuramente a argila também possa ser testada no processo de adsorção em leito.

3.2.2 Caracterização do adsorvente

A argila comercial e as argilas contaminadas após o processo de adsorção de cada sistema monocomposto foram submetidas à caracterização a fim de identificar os grupos estruturais presentes, propriedades físicas e químicas e avaliar a possível mudança química e estrutural.

Para caracterização da argila comercial as análises realizadas foram difração de raios X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise de área superficial e distribuição de tamanho de poros (BET), porosimetria de Hg, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS), medida do ponto de carga zero (pH_{ZPC}), picnometria de gás hélio e teste de hidratação e expansão em meio orgânico. Para as argilas contaminadas, as análises realizadas a fim de comparação foram DRX, DSC, TG, FTIR, MEV/EDS e porosimetria de Hg. A análise de BET não foi realizada devido a esta exigir uma pré etapa de secagem da argila em estufa, o que acarretaria a volatilização dos contaminantes, e portanto, não serviria para comparação com a a argila comercial.

As análises de DRX, TG, DSC, FTIR e MEV/EDS foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ/UNICAMP. As condições e os equipamentos utilizados nesta caracterização estão sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Técnicas utilizadas na caracterização com seus respectivos equipamentos e parâmetros de funcionamento.

Técnica	**Equipamento (Marca/Modelo)**	**Parâmetros**
Picnometria a gás hélio	Accupyc 1330, Micromeritics.	Razão de equilíbrio 0,0010 $psig.min^{-1}$; T=27,4℃.
Fissiosorção de N_2 (BET)	Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics.	Metódo de BET, temperatura do nitrogênio liquido em ebulição.
Porosimetria de Hg	AutoPore IV Mercury Porosimeter Micromeritics	Pressão de evacuação de 50 μmHg, tempo de 5 min e tempo de equilíbrio de 10 seg.

Difração de raios X (DRX)	Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD.	Radiação $K\alpha$ do Cobre com comprimento de onda de 1,54 Angstron, tensão de 40 kV, corrente de 40 pA, tamanho de passo de 0,02 graus, velocidade 0,02 graus.seg^{-1}.
Análise Termogravimetrica (TG)	Mettler-Toledo, Modelo TGA/DSC1	Vazão de 50 mL.min^{-1}, desde a temperatura ambiente até 1000 ºC, utilizando razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio.
Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	Mettler-Toledo Modelo DSC1	Vazão de 50 mL.min^{-1}, desde a temperatura ambiente até 500 ºC e razão de aquecimento de 10 ºC.min^{-1}, em atmosfera de nitrogênio.
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700	Comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com as amostras prensadas na forma de pastilhas de KBr.
Microscopia eletônica de varredura e Energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo do MEV LEO 440 e modelo do EDS 6070	Tensão de aceleração igual a 20 kV, corrente do feixe igual a 200 pA para obtenção das micrografias, 20 kV e 600 pA para obtenção dos espectros de raio X e recobrimento metálico de ouro.

3.2.2.1 Medida do pHzpc

A titulação iniciou com a medida da f.e.m da célula contendo 10 g de argila em 100 mL de 1 mol.L^{-1} de acetato de amônio com o eletrólito. As amostras foram agitadas durante toda a titulação. Para atingir o pH de equilíbrio foi necessário esperar por 12 h. Após este tempo, foram adicionados incrementos da solução titulante. Assim, uma suspensão foi titulada com 1 mol.L^{-1} de ácido acético e outra com hidróxido de amônio 2 mol.L^{-1}. O mesmo procedimento foi repetido para outro sistema contendo 10 g de argila em 100 mL de 2 mol.L^{-1} de acetato de amônio com o eletrólito. O equipamento utilizado neste experimento foi um eletrodo de vidro como eletrodo indicador e um pH-metro da marca OAKTON. Pela Equação 2.43 foi obtida a carga superficial do sólido e a densidade de carga superficial.

3.2.2.2 Capacidade de hidratação e expansão em meio orgânico

Uma amostra de 0,5 g da argila organofílica comercial Spectrogel, tipo C, foi colocada em uma proveta de 10 mL e teve seu conteúdo completado com água desionizada. A amostra foi agitada e deixada em repouso por alguns minutos a fim de verificar seu comportamento na presença de água.

O procedimento para determinação da expansão da argila organofílica com as moléculas orgânicas do benzeno, tolueno e xileno individualmente consistiu na adição de 0,2 g de argila em 6 mL de benzeno, tolueno e xileno em provetas graduadas separadas, deixada em repouso por 24 h e, em seguida, foram medidos os volumes expandidos em cada proveta. Posteriormente, os conteúdos das provetas foram agitados por cinco minutos, mantidas em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume de cada uma. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações para diminuir os volumes de reagentes (BTX) usados, devido ao caráter tóxico.

3.2.3 Estudo do efeito do pH

Para poder avaliar a influência do pH na adsorção dos BTX foram realizadas cinéticas monocomposto com diferentes valores de pH. Foram testados 5 valores de pH: 2, 6, 8, 10 e 12.

Sendo o pH igual a 10 o natural do sistema argila e solução. Os testes foram feitos adicionando 500 mL de solução em 5 g de argila organofílica por 5 h. Para cada sistema monocomposto a concentração foi de aproximadamente 0,9 mmol.L^{-1} Durante esse processo o pH foi monitorado e controlado no valor desejado. Para os experimentos com pH de 2 e 6 foi usado o reagente HCl para controlar o pH do mesmo e para os experimentos de pH 8 e 12 foi usado o reagente NaOH. Foram escolhidos ácido e base fortes para que a quantidade de volume adicionado para controle do pH não fosse significativa na alteração do processo de adsorção. Foram medidas a concentração inicial e final de cada experimento e calculado a quantidade removida.

3.2.4 Cinética de remoção dos BTX

O estudo de adsorção foi realizado em sistema estático fechado agitando-se 250 mL de solução orgânica e 2,5 g de argila a 200 rpm, à temperatura ambiente (23±1 ºC) e pH natural (de aproximadamente 10). Alíquotas de 1 mL foram retiradas da solução, a partir de 0,5 min até o equilíbrios, tomando-se cuidado para que o volume retirado não ultrapassasse 8% do volume total, para que não houvesse influência da concentração da solução pela redução do volume. Os primeiros três tempos foram 0,5, 10 e 20 min, estabelecidos levando em conta o tempo mínimo de injeção da próxima amostra para leitura no HPLC, os demais seguiram com base no trabalho de Souza e Silva (2010). As alíquotas foram filtradas atráves das membranas de 0,22 micrômetros da marca Millipore e o filtrado submetido à análise da substância orgânica em HPLC. Esta filtração é necessária para que não ocorra entupimento da coluna usada no equipamento HPLC.

Para os ensaios monocomposto foram realizadas três cinéticas para cada composto com concentrações iniciais de 0,6, 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}. Essas concentrações foram estabelecidas a partir da solubilidade máxima do composto menos solúvel (xileno), utilizando assim a concentração máxima, uma intermediária e uma baixa. Para os ensaios multicompostoss foi fixado uma concentração total de 0,9 mmol.L^{-1}, que foi escolhida por estar dentro da faixa da curva de calibração para todos os compostos em todos os ensaios, então variou-se a fração de cada composto na solução. Estes ensaios multicompostoss foram realizados variando as frações dos compostonentes na mistura e estão apresentados na Tabela 3.2. Essas frações escolhidas

foram determinadas a partir do planejamento de mistura da rede simplex citada no item 2.4. do capítulo anterior.

Tabela 3.2 – Frações de cada componente na mistura dos diferentes ensaios de cinética bicompostos e tricompostos.

Concentração Total (mmol.L^{-1})	Frações na mistura					
	Ensaios Bicompostos			**Ensaios Tricompostos**		
	Benzeno	Tolueno	Xileno	Benzeno	Tolueno	Xileno
0,9	½	½	0	2/3	1/6	1/6
	0	½	½	1/6	2/3	1/6
	½	0	½	1/6	1/6	2/3
	-	-	-	1/3	1/3	1/3

A concentração do composto orgânico (q) em cada instante de tempo foi calculada pela Equação 3.1, enquanto a percentagem de remoção (% R) foi calculada pela Equação 3.2.

$$q(t) = \frac{V}{m_{arg}}\left(C_0 - C(t)\right) \tag{3.1}$$

Sendo q é a concentração do composto orgânico adsorvido (mmol.g^{-1}), C_0 e $C(t)$ são as concentrações inicial e no instante t, em minutos, do composto orgânico (mmol.L^{-1}), respectivamente. V é o volume da solução (L) e m é a massa de argila organofílica (g).

$$\%\, R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right).100 \tag{3.2}$$

Sendo C_e a concentração do composto orgânico no tempo de equilíbrio (mmol. L^{-1}) e C_0 a concentração inicial da solução (mmol.L^{-1}).

Os dados experimentais obtidos foram usados para a posterior modelagem. Os modelos utilizados foram pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd e foi realizado o cálculo da difusividade efetiva média. O objetivo dessa modelagem é avaliar o mecanismo de adsorção existente e encontrar um modelo que descreva o processo para futura aplicação em leito fixo.

3.2.5 Ensaios de equilíbrio dos compostos BTX

Soluções com BTX e argila foram submetidos a testes em banho finito variando as concentrações iniciais dos compostos orgânicos a diferentes temperaturas, para obtenção dos dados das isotermas de equilíbrio.

Os ensaios foram realizados adicionando 100 mL da solução aquosa contendo o composto orgânico com 1,0 g do adsorvente. Para os ensaios monocompostos as concentrações iniciais variaram de 0,03 a 3,8 mmol.L^{-1} para benzeno, de 0,03 a 4,7 mmol.L^{-1} para tolueno, e 0,03 a 1,6 mmol.L^{-1} para o xileno. As concentrações iniciais das soluções orgânicas foram escolhidas baseadas na solubilidade dos compostos orgânicos puros em água. A solução aquosa foi submetida à agitação constante de 200 rpm durante 3 horas, tempo suficiente para o equilíbrio, nas temperaturas de T = 15 °C, 25 °C e 35 °C, as quais correspondem a faixa de temperatura das águas subterrâneas conforme a literatura (AIVALIOTI et al., 2012). Ao final da adsorção, a solução foi filtrada e a concentração da solução residual foi determinada por cromatografia líquida.

Para os sistemas binários as concentrações e composições empregadas no estudo do equilíbrio estão apresentadas na Tabela 3.3. A concentração total escolhida foi de 0,9 mmol.L^{-1}, seguindo a explicação citada no item 3.2.4. As misturas foram preparadas variando a composição do adsorbato em combinações percentuais de cada composto, na temperatura de T = 25 °C, que foi escolhida entre aquelas três temperaturas usadas no estudo de equilíbrio monocomposto por ser a mais próxima a temperatura ambiente. Para o sistema tricompostos também foi usada a concentração total de 0,9 mmol.L^{-1} com diferentes combinações percentuais de cada composto que estão apresentadas na Tabela 3.3. As variações das frações dos ensaios cinéticos indicados na Tabela 3.2 são diferentes das frações da Tabela 3.3, isto ocorreu de modo a facilitar a preparação das soluções devido à diferença das soluções padrões disponíveis em cada ensaio, que foram realizadas em datas diferentes. Porém, este fato não tem efeito sobre os dados, já que os dados de equilíbrio e cinética são avaliados separadamente, sendo apenas os dados cinéticos usados na análise estatística.

Os dados experimentais obtidos foram usados para a modelagem das isotermas de adsorção. Os modelos de Freundlich, Langmuir, Dubinin- Radushkevitch, Sips, DSL, MSAM e Toth representados pelas equações 2.11, 2.12, 2.15, 2.18, 2.19, 2.20 e 2.21, respectivamente, foram ajustados aos resultados experimentais para sistemas com monocomposto. Enquanto o modelo de Langmuir, representado pela Equação 2.22, foi ajustado aos dados de equilíbrio bicompostos, e o modelo de Freundlich representado pelas equações 2.23 e 2.24 também foi usado para ajustar os dados de equilíbrio bicompostos. O objetivo dessas modelagens é encontrar o modelo que melhor descreve o processo e propor um projeto de adsorção em leito fixo com base no modelo de melhor ajuste aos dados de equilíbrio.

Tabela 3.3 – Frações utilizadas nos ensaios de equilíbrio para a adsorção bicompostos e tricompostos de BTX.

Concentração Total ($mmol.L^{-1}$)	Frações na mistura								
	B-T		**B-X**		**T-X**		**B-T-X**		
	Benzeno	Tolueno	Benzeno	Xileno	Tolueno	Xileno	Benzeno	Tolueno	Xileno
0,9	0	1	0	1	0	1	1/3	1/3	1/3
	¼	¾	¼	¾	¼	¾	1/5	1/5	3/5
	½	½	½	½	½	½	1/5	3/5	1/5
	¾	¼	¾	¼	¾	¼	3/5	1/5	1/5
	1	0	1	0	1	0		-	

3.2.6 Ensaios de regenerabilidade do adsorvente contaminado

Para o estudo da regenerabilidade do adsorvente contaminado foi aplicada a técnica de regeneração por deslocamento químico com eluente. Os eluentes testados foram acetonitrila, metanol e etanol. A escolha da acetonitrila e do metanol foi devido ao fato destes estarem presentes na fase móvel do HPLC e, portanto, são compostos que possuem propriedades para dessorver os contaminantes. Porém, estes dois eluentes citados são tóxicos ao meio ambiente e a

saúde humana. Deste modo, para que também fosse testado o uso de um eluente não tóxico, fez-se uso do etanol.

A Tabela 3.4 apresenta a variação da composição da solução de eluentes que foram testadas. As composições foram escolhidas a fim de verificar se o reagente puro ou diluído tinha maior eficiência. Além disso, foi testada a mesma composição da fase móvel do HPLC.

Tabela 3.4 - Composição das diferentes soluções de eluentes testadas.

Experimento	***% na Solução***			
	Metanol	**Etanol**	**Acetonitrila**	**Água Milli-Q**
1	100	0	0	0
2	0	0	100	0
3	0	100	0	0
4	50	0	0	50
5	0	0	50	50
6	0	50	0	50
7	35	0	28	37

Os ensaios foram realizados em banho finito, assim como os ensaios de equilíbrio de adsorção, em duplicatas. Foram misturados em erlenmeyers 100 mL de solução de eluentes com 1 g de argila contaminada proveniente dos ensaios tricompostos. Foram deixados em agitação constante de 200 rpm durante 3 horas. Ao final, a solução foi filtrada e a concentração da solução residual foi determinada por cromatografia líquida. As amostras de argila usadas nesses ensaios foram provenientes dos ensaios de equilíbrio monocomposto e devido as diferentes concentrações inicias testadas, as concentrações de cada composto no adsorvente é desconhecida.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES DE AFINIDADE ARGILA-BTX

Os testes a seguir foram realizados a fim de identificar a afinidade entre o adsorvente, a água e os compostos BTX.

4.1.1 Expansão em água

A argila organofílica comercial Spectrogel não apresentou expansão em presença de água como mostra a Figura 4.1. Isto já era esperado devido ao seu caráter hidrofóbico.

Figura 4.1 - Expansão em água na argila organofílica comercial Spectrogel tipo C.

4.1.2 Expansão em meio orgânico

A argila organofílica comercial Spectrogel apresentou capacidade média de expansão para os compostos benzeno e xileno, e capacidade alta de expansão para o composto tolueno, segundo a classificação de Díaz (1994), mostrado na Tabela 4.1. As expansões foram de 6,7 $mL.g^{-1}$, 8,7 $mL.g^{-1}$ e 7,7 $mL.g^{-1}$, para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, e podem ser observadas na

Figura 4.2. Esses resultados indicam uma afinidade entre a argila em estudo e os compostos BTX.

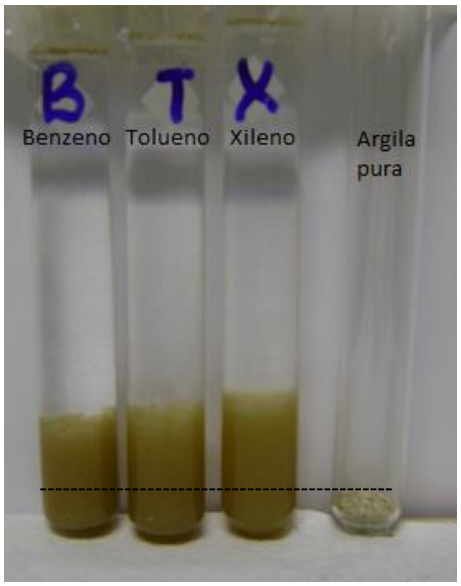

Figura 4.2 - Expansão em meio orgânico.

Tabela 4.1 - Grau de Expansão.

Expansão	**Faixa**
Não-expansão	Igual ou inferior a 2 $mL.g^{-1}$
Baixo	3 a 5 $mL.g^{-1}$
Médio	6 a 8 $mL.g^{-1}$
Alto	Acima de 8 $mL.g^{-1}$

Fonte: Díaz (1994).

4.2 EFEITO DO pH

A adsorção de hidrocarbonetos pode ser influenciada pelo valor do pH da solução. A Figura 4.3 apresenta a capacidade de adsorção de cada composto (BTX) para diferentes valores de pH da solução, sendo pH igual a 10, o pH natural. O benzeno foi o que apresentou a maior variação na capacidade de adsorção, aproximadamente 20%, para o tolueno a variação foi de 4%

e para o xileno de 16%. Entretanto, as variações para cada composto não foram consideradas expressivas, dentro da faixa de valores estudada. Desta maneira, conclui-se que a adsorção dos BTX ocorre independente da carga da superfície da argila (positiva, negativa ou neutra), determinada pelo pH_{ZPC}. Isto era esperado, já que os compostos BTX são moléculas apolares. Outros autores que também verificaram que o pH não é uma variável que afeta consideravelmente a adsorção de hidrocarbonetos foram Brandão et al. (2010). Além disso, a adição de reagentes (ácido ou base) para controlar o pH provoca modificações na estrutura da argila, de modo que esta tranforma-se em lama, e, portanto, não seria eficaz para aplicação em sistema dinâmico (leito poroso).

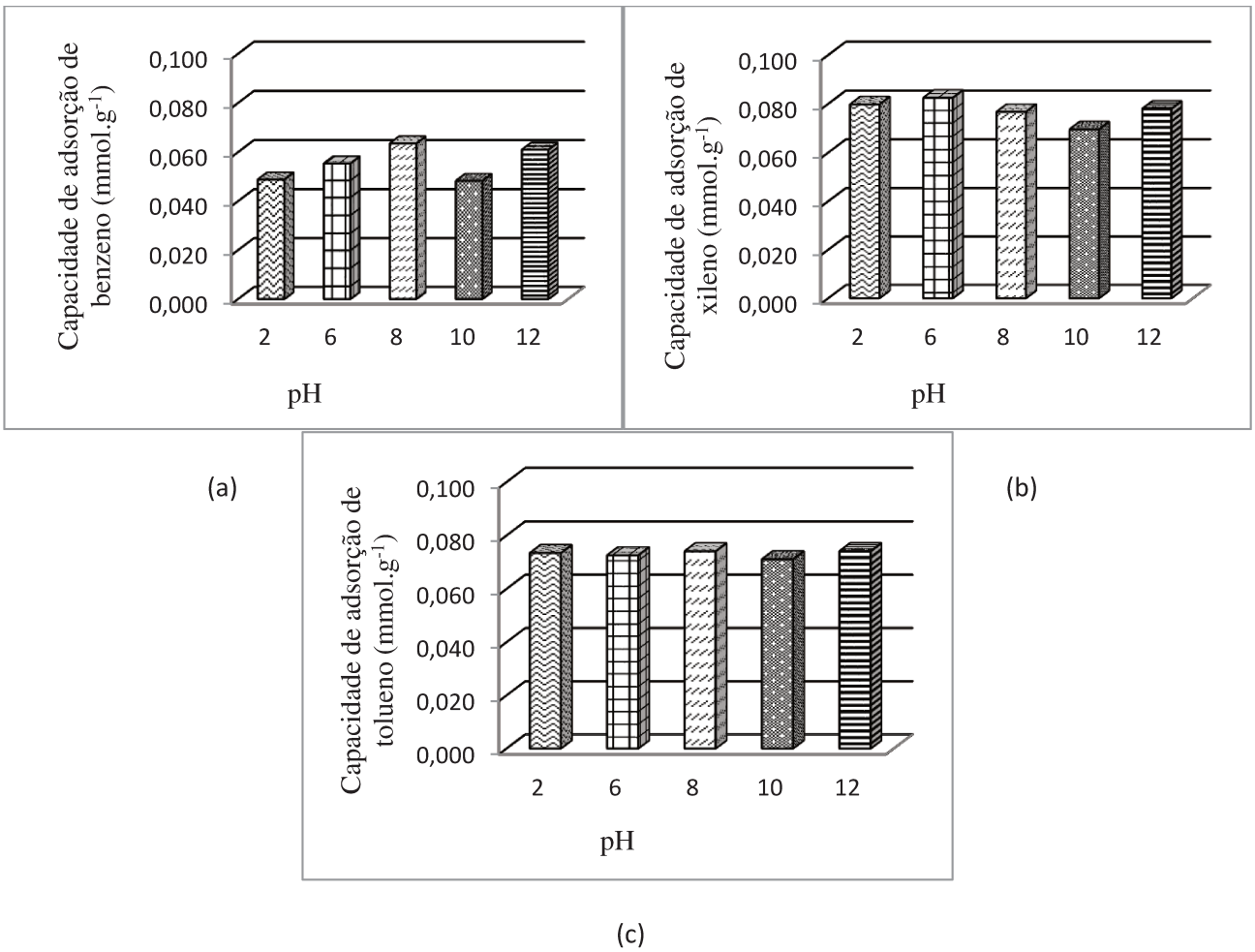

Figura 4.3 – Efeito do pH para adsorção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

4.3.1. Cinética de adsorção monocomposto

Foram realizados experimentos para avaliação das curvas de cinética de remoção de benzeno, tolueno e xileno nas concentrações de 0,6, 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}, com pH natural (próximo a 10) e temperatura ambiente (próximo a 25 ^{o}C). A Figura 4.4 apresenta o percentual de remoção dos compostos orgânicos para cada concentração inicial testada. Esta percentagem de remoção foi calculada pela Equação 3.2.

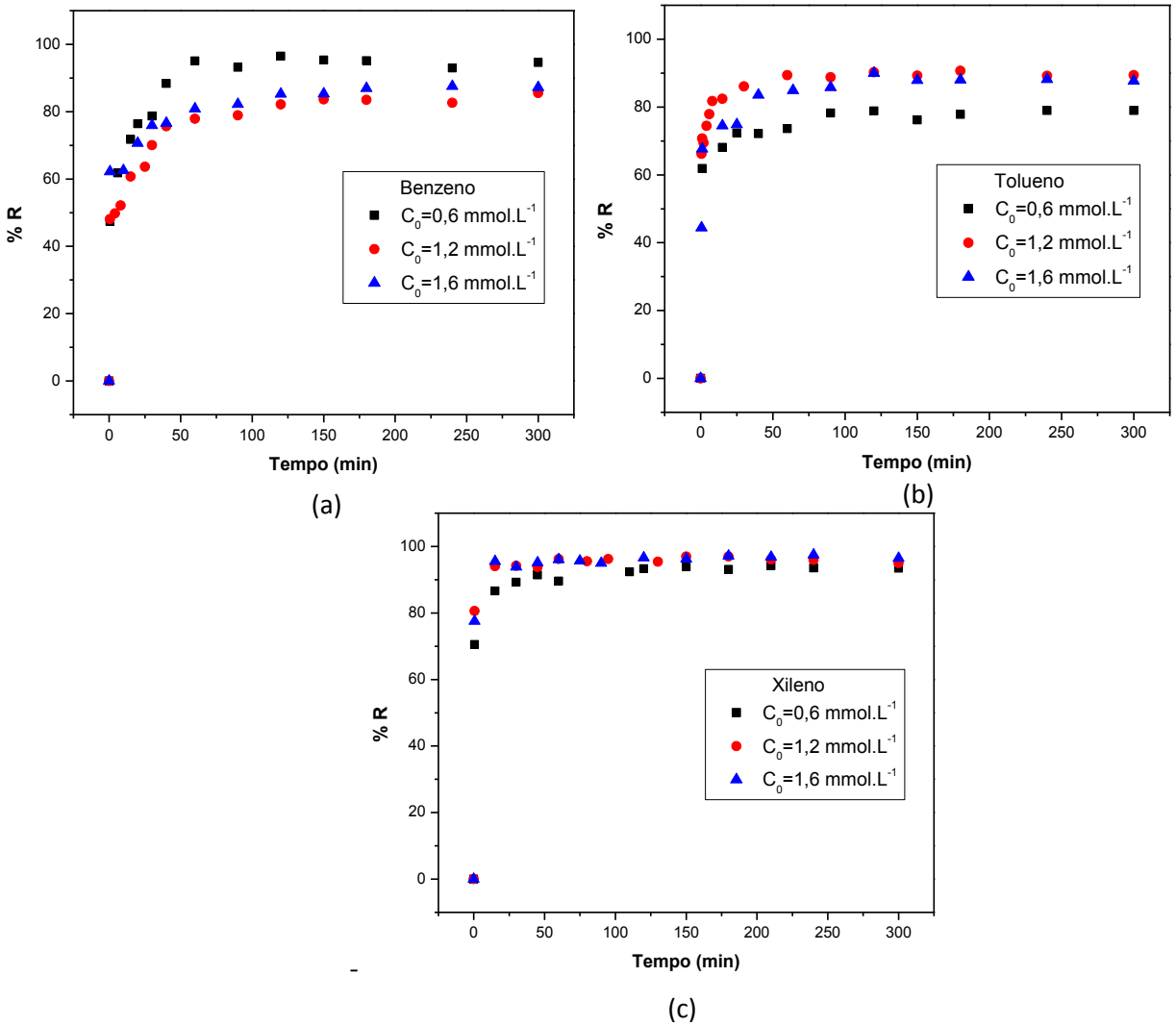

Figura 4.4 – Cinéticas de remoção de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno.

Verifica-se que a remoção dos compostos ocorre no tempo de aproximadamente 120 min, 100 min e 50 min para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Esta remoção pode ser considerada rápida quando comparada com outros adsorventes como, o carvão ativado, estudado por Souza et al. (2012), que pode levar até aproximadamente 800 min para atingir o equilíbrio, ou a zeólita testada por Vidal et al. (2012) que leva 360 min para atingir o equilíbrio para os três compostos (BTX). De acordo com Cooney (1999), as cinéticas de adsorção são inicialmente rápidas, porque o processo de adsorção ocorre predominantemente na superfície externa, seguido de um passo de adsorção lento no interior da superfície do adsorvente. Portanto, a adsorção deverá ocorrer mais rapidamente em adsorventes com menores graus de microporosidade. Desta maneira, verifica-se que o adsorvente em questão apresenta menor número de microporos em comparação com o carvão ativado e a zeólita.

A porcentagem máxima de remoção ($\% R$) foi de aproximadamente 95%, 89% e 96% para o benzeno, tolueno e xileno, nesta ordem. Geralmente a adsorção de BTX ocorre na seguinte ordem: $xileno > tolueno > benzeno$ (PRABHU et al., 2013; NOURMORADI et al., 2012; SOUZA et al., 2012; MOURA et al., 2011; DAIFULLAH e GIRGIS, 2003). A adsorção favorável desta ordem dos compostos é explicada com a diminuição da solubilidade e aumento da massa molecular. O adsorvente em estudo se mostra promissor quando comparado com outros adsorventes, como por exemplo, quando comparada com a organosílica modificada testada por Moura et al. (2011) para adsorção de BTX. A eficiência de remoção foi de apenas 60% para o tolueno e xileno e de 40% para o benzeno para uma concentração inicial de 10 $mg.L^{-1}$ para cada composto, equivalente a 0,1280, 0,1085 e 0,0942 $mmol.L^{-1}$ para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Analisando separadamente as curvas de remoção para cada concentração inicial, verifica-se que para o benzeno a porcentagem máxima removida foi na concentração inicial de 0,6 $mmol.L^{-1}$. Para o tolueno, em ambas as concentrações iniciais de 1,2 e 1,6 $mmol.L^{-1}$, foi obtido a porcentagem máxima de remoção. Para o xileno, a porcentagem máxima de remoção foi aproximadamente a mesma para as três concentrações iniciais testadas.

As Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam os parâmetros e coeficiente de determinação para os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Estes ajustes foram realizados com o auxílio do programa OriginPro® 8.0. As Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam os ajustes dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem das cinéticas de remoção para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Tabela 4.2 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de benzeno**.**

C_0	**Pseudoprimeira ordem**			**Pseudossegunda ordem**			
($mmol.L^{-1}$)	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_2 ($g.mmol^{-1}min^{-1}$)	h ($mmol.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2
0,6	0,0407	1,7099	0,9737	0,0410	99,3390	0,1670	0,9781
1,2	0,1113	2,5707	0,9083	0,1144	38,4668	0,5034	0,9586
1,6	0,1324	1,5659	0,9643	0,1338	19,7003	0,3527	0,9645

Tabela 4.3 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno**.**

C_0	**Pseudoprimeira ordem**			**Pseudossegunda ordem**			
($mmol.L^{-1}$)	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_2 ($g.mmol^{-1}min^{-1}$)	h ($mmol.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2
0,6	0,0521	0,2090	0,7545	0,0519	27,2563	0,0734	0,8799
1,2	0,0886	0,2320	0,6398	0,0874	18,1762	0,1388	0,7884
1,6	0,1241	3,0014	0,8949	0,1248	47,8213	0,7448	0,909

Tabela 4.4 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno**.**

C_0 (mmol.L^{-1})	**Pseudoprimeira ordem**			**Pseudossegunda ordem**			
	q_e (mmol.g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mmol.g^{-1})	K_2 (g.mmol^{-1}min^{-1})	h (mmol.g^{-1}.min^{-1})	R^2
0,6	0,0516	2,9194	0,9920	0,0518	123,6255	0,3317	0,9936
1,2	0,1083	3,7089	0,9984	0,1085	97,7143	1,1503	0,9987
1,6	0,1492	3,2982	0,9985	0,1495	55,4328	1,2389	0,9988

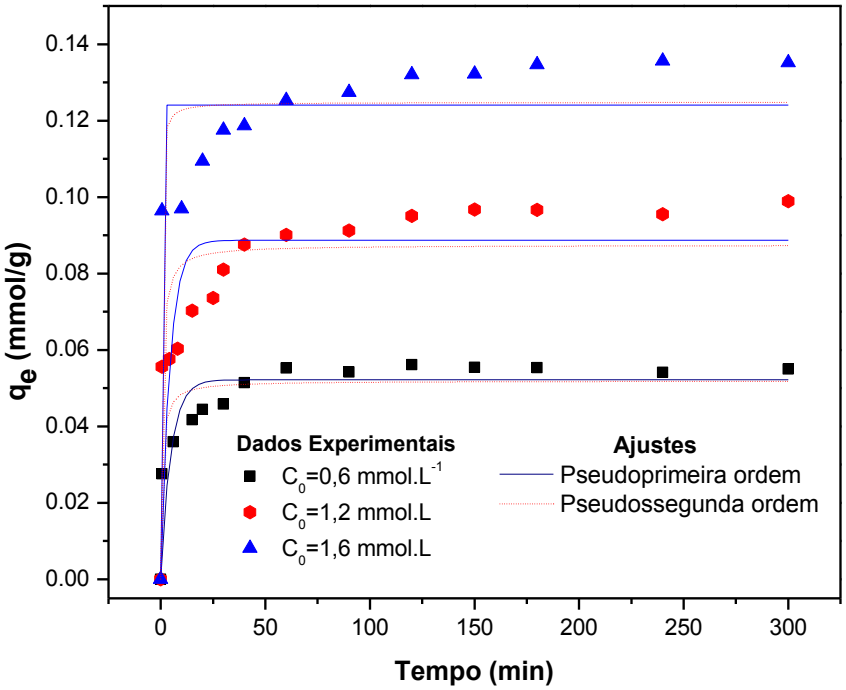

Figura 4.5 – Ajustes das cinéticas de remoção de benzeno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

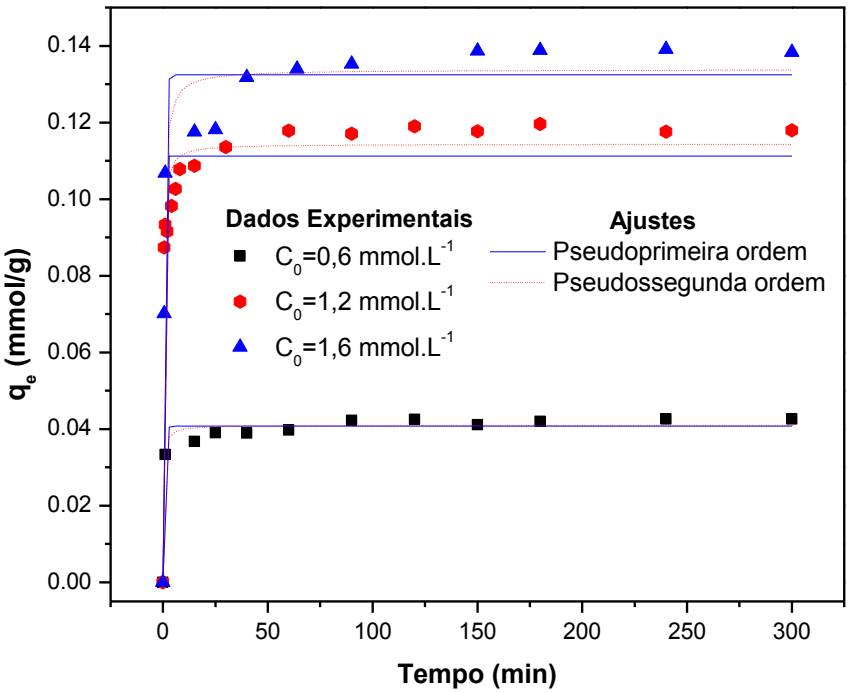

Figura 4.6 – Ajustes das cinéticas de remoção de tolueno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

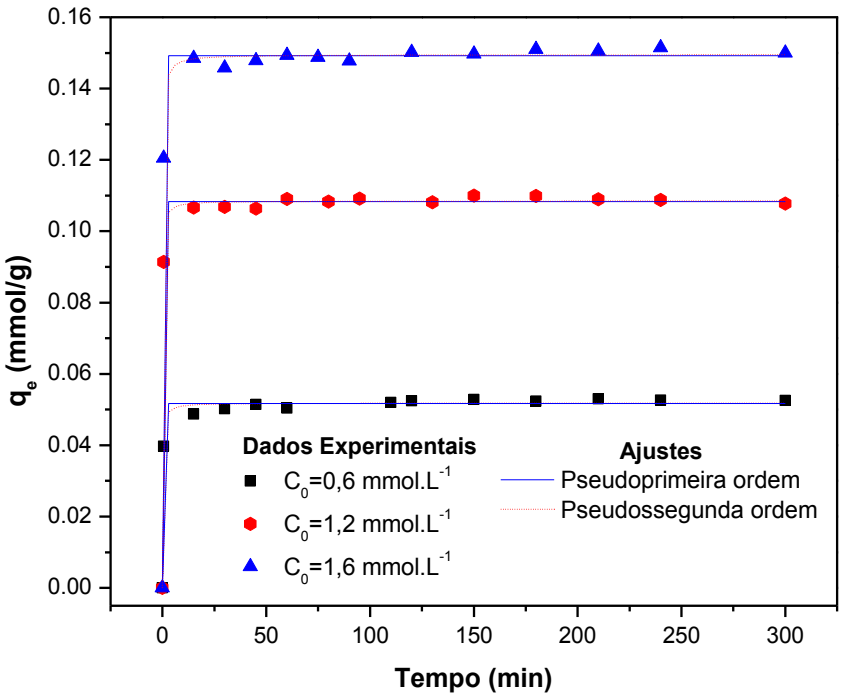

Figura 4.7 – Ajustes das cinéticas de remoção de xileno pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem.

Verifica-se que os modelos utilizados se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, exceto para o modelo pseudoprimeira ordem referente à adsorção do tolueno. A fim de definir um dos modelos como o que melhor se ajusta, pode-se dizer que por uma pequena diferença o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor representou a cinética para todos os compostos, ou seja, além dos coeficientes de correlação (R^2) serem mais próximos a 1, os valores de concentração de equilíbrio na fase sólida (q_e) estimados por este modelo são mais próximos dos resultados experimentais. Outros autores obtiveram resultados semelhantes como, Moura et al. (2011) que estudaram a adsorção de BTX monocomposto em organosilica mesoporosa periódica modificada e também obtiveram boas correlações para ambos os modelos citados anteriormente e Nourmoradi et al. (2012) que investigaram a adsorção de BTX em montmorillonita modificada com um surfactante não iônico e ajustaram os dados cinéticos pelo modelo de pseudossegunda ordem e obtiveram R^2 próximo a 1 e $q_e cal$ próximo ao $q_e exp$.

Analisando outros parâmetros do modelo de pseudossegunda ordem verifica-se que ao valor da constante da velocidade de adsorção inicial (h), para a mesma concentração inicial acontece na seguinte ordem: $B < T < X$, exceto para a concentração mais alta (1,6 mmol.L^{-1}), que sofre uma alteração entre o tolueno e benzeno. Desta maneira também é possível observar que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção (h), já que, como citado anteriormente, a velocidade de adsorção ocorre na seguinte ordem: $X < T < B$, 50, 100 e 120 min, respectivamente.

Para os ensaios realizados em diferentes concentrações para o benzeno (Tabela 4.2), tolueno (Tabela 4.3) e o xileno (Tabela 4.4), observa-se que a constante k_2 diminui à medida que a concentração dos ensaios adsortivos aumenta, indicando que o parâmetro concentração influência no comportamento desta constante. Luz et al. (2012) que estudaram a adsorção de BTX em carvão ativado também encontrou resultados semelhantes.

4.3.1.1 Difusão Intrapartícula e Modelo de Boyd

As curvas das cinéticas de difusão intrapartícula, ajustadas aos dados experimentais, mostraram que a adsorção acontece em três estágios: (I) estágio linear que se inicia com uma

difusão rápida na superfície externa da partícula; (II) estágio linear com uma adsorção gradual inicialmente, no qual a difusão intrapartícula é a etapa determinante e (III) estágio final no qual começa o equilíbrio e quando a difusão intrapartícula diminui devido ao aumento da concentração do soluto na solução. A Figura 4.8 apresenta os ajustes das cinéticas de difusão intrapartícula para as diferentes concentrações iniciais de benzeno, tolueno e xileno.

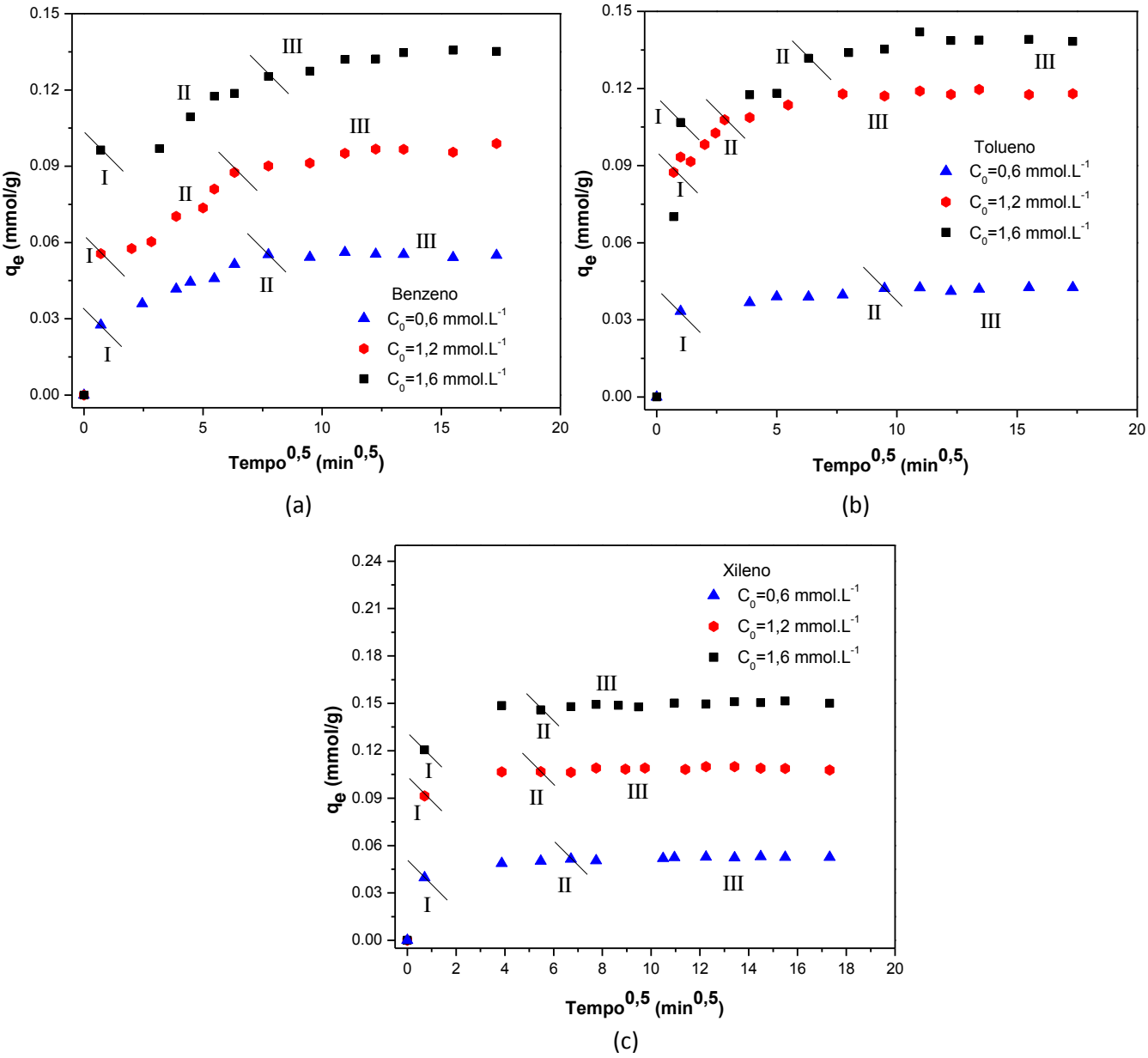

Figura 4.8 - Ajustes das cinéticas de difusão intrapartícula na temperatura de adsorção de 25°C e concentração inicial de 0,6 mmol.L^{-1} para o: (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno.

A partir da análise da Figura 4.8, verifica-se que o primeiro estágio se completa em menos de 2 min de contato adsorbato/adsorvente. A etapa posterior é a difusão do adsorbato através dos poros do material (difusão intrapartícula) que mostra uma relação linear que pode indicar que a difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo. O cálculo de K_{dif} é feito na faixa linear, portanto, neste estágio. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração.

As Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula e do modelo de Boyd obtidas para os compostos BTX em pH natural (próximo a 10) e temperatura ambiente (próximo a 25 ºC) para diferentes concentrações iniciais. A Figura 4.9 apresenta os ajustes dos dados de t vs B_t para o benzeno, tolueno e xileno, usados para o cálculo do coeficiente de difusividade efetiva do modelo de Boyd.

Os valores do K_{dif} não seguiram uma mesma ordem crescente entre os compostos BTX para as três concentrações iniciais. Para C_0= 0,6 mmol.L^{-1} o maior K_{dif} foi o do benzeno, para C_0= 1,2 mmol.L^{-1} foi para o tolueno e para C_0= 1,6 mmol.L^{-1} quase não houve diferença. Apesar desta ordem, todos os K_{dif} foram próximos e baixos, sendo que para o xileno o modelo não se ajustou muito bem aos dados para C_0= 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}. Os valores da constante C aumentam conforme aumenta a concentração inicial, desta maneira, quanto maior a concentração inicial maior o efeito da camada limite.

Tabela 4.5 - Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de benzeno em argila organofílica.

C_0 (mmol.L^{-1})	**Difusão Intrapartícula**			**Boyd**	
	K_{dif} (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$)	C (mmol.g^{-1})	R^2	D_i (10^8. cm^2.s^{-1})	R^2
0,6	0,0039	0,0259	0,9871	8,3497	0,9329
1,2	0,0056	0,0482	0,9543	4,5099	0,9729
1,6	0,0039	0,0921	0,9224	3,9303	0,9441

Tabela 4.6 - Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de tolueno em argila organofílica.

C_0 (mmol.L^{-1})	Difusão Intrapartícula			Boyd	
	K_{dif} (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$)	C (mmol.g^{-1})	R^2	D_i (10^8. cm^2.s^{-1})	R^2
0,6	0,0010	0,0329	0,9466	6,9370	0,9164
1,2	0,0071	0,0841	0,9090	9,6357	0,9633
1,6	0,0036	0,1038	0,9459	5,1801	0,9673

Tabela 4.7 - Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção de xileno em argila organofílica.

C_0 (mmol.L^{-1})	Difusão Intrapartícula			Boyd	
	K_{dif} (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$)	C (mmol.g^{-1})	R^2	D_i (10^8. cm^2.s^{-1})	R^2
0,6	0,0020	0,0392	0,9360	4,7997	0,8719
1,2	0,0035	0,0900	0,8964	6,0495	0,6599
1,6	0,0039	0,1235	0,7457	11,3664	0,9903

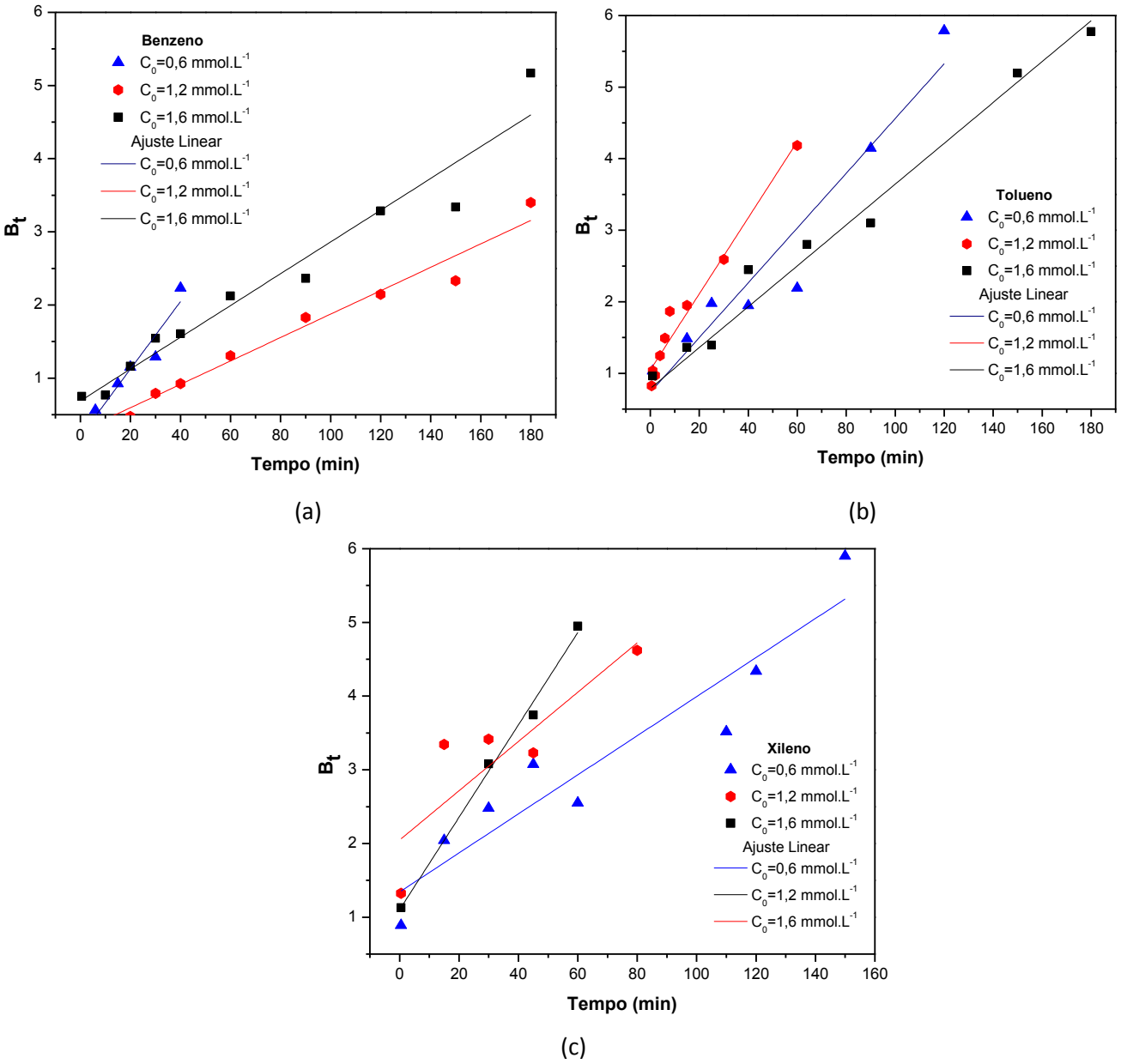

Figura 4.9 – Ajustes dos dados de t vs B_t para: (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno.

Os coeficientes de difusividade efetiva do modelo de Boyd (D_i) também são apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Os modelos apresentaram bons ajustes, exceto para o xileno na concentração inicial de 1,2 mmol.L^{-1}. Desta maneira, fazendo uma comparação entre os valores dos coeficientes nas concentrações de 0,6 e 1,6 mmol.L^{-1}, nota-se que para o benzeno e o tolueno há uma maior resistência em função do aumento da concentração inicial. Já para o xileno, ocorre o contrário. Uma possível explicação para isso é que o benzeno e tolueno têm configurações

moleculares semelhantes e que pode ser adsorvido nos mesoporos do material argiloso, que apresenta uma maior resistência à transferência de massa quando a concentração é aumentada.

É possível notar uma relação entre a constante de velocidade inicial do modelo de pseudossegunda ordem e a constante de difusividade efetiva do modelo de Boyd entre os compostos BTX. O valor da constante de velocidade inicial na concentração inicial de 1,6 $mmol.L^{-1}$ foi de 0,3527, 0,7448 e 1,2389 $mmol.g^{-1}.min^{-1}$ para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. A constante de difusividade efetiva na mesma concentração inicial foi de 3,9303, 5,1801 e 11,3664 $cm^2.s^{-1}.10^8$, para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Sendo assim, verifica-se que houve a mesma ordem crescente ($X > T > B$) para as duas constantes, ou seja, quanto maior o valor da constante de difusividade efetiva, mais rápido foi a velocidade inicial de adsorção. Além disso, essas constantes também estão relacionadas ao meno-r tempo para o equilíbrio da adsorção de xileno (próximo a 50 min).

Os valores dos coeficientes de difusividade efetiva estão de acordo com outro valores encontrados na literatura para estudos semelhantes, como os de Souza et al. (2012), que avaliaram a adsorção de BTX em carvão ativado e obtiveram os coeficientes de difusividade efetiva na ordem de 10^{-7} e Luz et al. (2012) que adsorveram íons metálicos em argila e obtiveram os valores na ordem de 10^{-8}. Nenhum dos ajustes passou pela origem, desta maneira, a cinética de difusão desenvolvida por Boyd (1947) demonstra que o processo de adsorção é controlado principalmente pela difusão externa (SARKAR et al., 2003).

4.3.2. Cinética de adsorção bicompostos

Quando mais de um contaminante está presente na adsorção é necessário uma análise mais aprofundada, uma vez que se um segundo componente for adsorvido ele também poderá afetar a taxa de difusão intrapartícula (RUTHVEN, 1984). Na Figura 4.10 são apresentadas as cinéticas de adsorção bicompostos de concentração total de 0,9 $mmol.L^{-1}$, fração de mistura de ½ para cada componente na temperatura ambiente (próximo a 25 ºC).

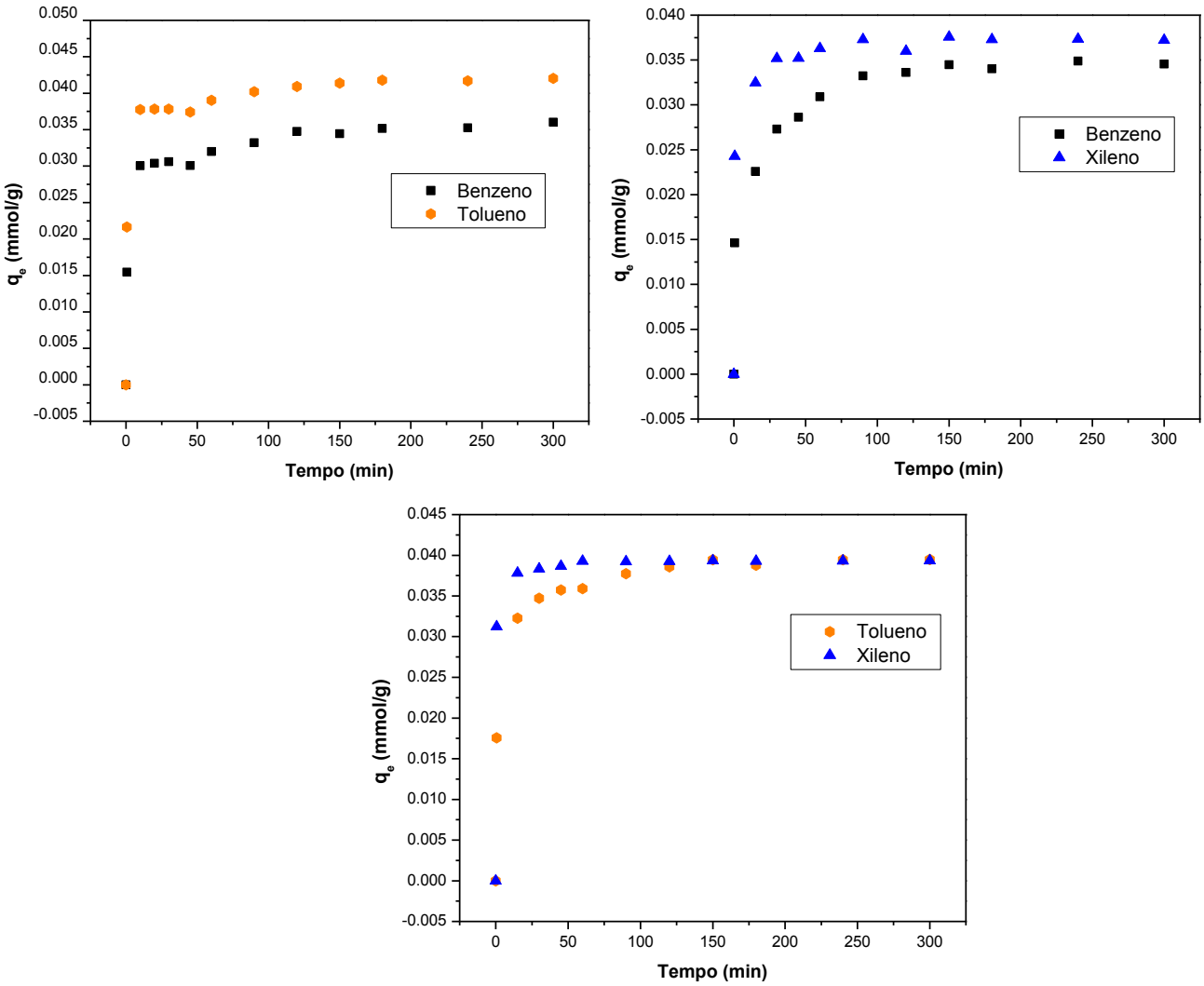

Figura 4.10 – Cinéticas de adsorção bicompostos.

Analisando a Figura 4.10, nota-se que na adsorção benzeno-tolueno, a adsorção de benzeno é inibida pela presença de tolueno. Na adsorção benzeno-xileno, novamente o benzeno é inibido, agora pela presença do xileno. Essa adsorção favorável de um dos compostos é possivelmente explicada com a diminuição da solubilidade em água. Esta mesma competição de sítios foi verificada no trabalho de Souza et al. (2012) para adsorção de BTX em carvão ativado e no estudo de Amaral et al. (2010). Em todas as cinéticas de adsorção bicompostos, a concentração do contaminante decai rapidamente e depois lentamente atinge o equilíbrio. O tempo necessário de contato entre adsorvato/adsorvente para atingir o equilíbrio foi de

aproximadamente 100 min para as cinéticas de benzeno-tolueno e benzeno-xileno, e 150 min para a cinética tolueno-xileno.

A Figura 4.11 apresenta os ajustes cinéticos pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para adsorção bicompostos benzeno-tolueno, benzeno-xileno e tolueno-xileno. A Tabela 4.8 apresenta as constantes do modelo de pseudoprimeira ordem e a Tabela 4.9 apresenta as constantes do modelo de pseudossegunda ordem para as cinéticas bicompostos.

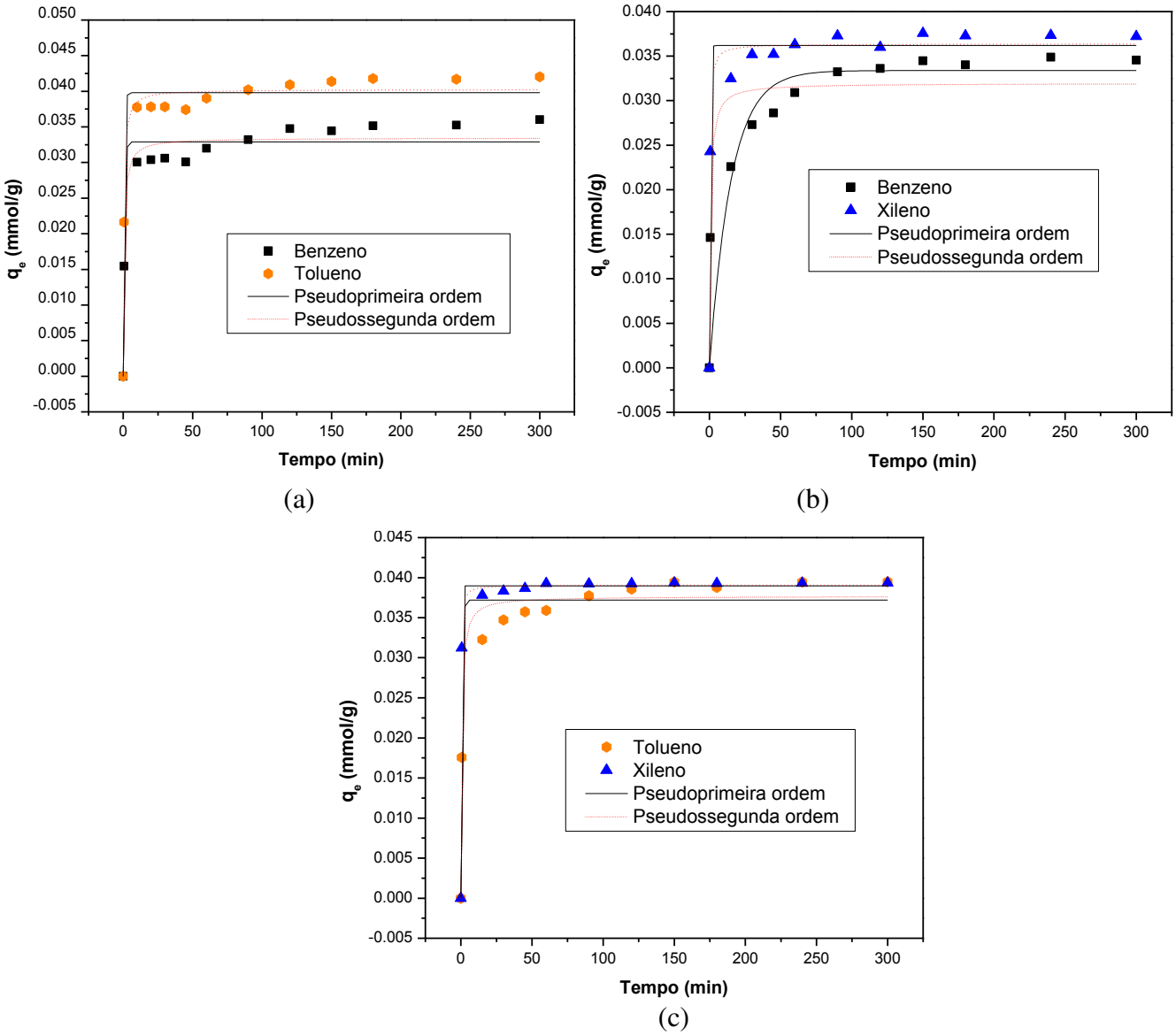

Figura 4.11 - Ajustes das cinéticas de remoção bicompostos pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem de: (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.

Tabela 4.8 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem para adsorção bicompostos.

Concentração Total ($mmol.L^{-1}$)	Composto	Fração na mistura	**Pseudoprimeira ordem**		
			q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2
0,9	Benzeno	½	0,0329	1,2668	0,9501
	Tolueno	½	0,0398	1,5686	0,9775
0,9	Benzeno	½	0,0334	0,0662	0,8149
	Xileno	½	0,0362	2,2249	0,9805
0,9	Tolueno	½	0,0372	1,2783	0,9614
	Xileno	½	0,0390	7,8747	0,9986

Tabela 4.9 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudossegunda ordem para adsorção bicompostos.

Concentração Total ($mmol.L^{-1}$)	Cinética	Fração na mistura	**Pseudossegunda ordem**			
			q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_2 ($g.mmol.min^{-1}$)	h ($mmol.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2
0,9	Benzeno	½	0,0334	46,3922	0,0517	0,9666
	Tolueno	½	0,0403	55,2903	0,0898	0,9845
0,9	Benzeno	½	0,0319	41,8840	0,0426	0,8899
	Xileno	½	0,0364	106,8846	0,1416	0,9845
0,9	Tolueno	½	0,0377	42,5597	0,0605	0,9728
	Xileno	½	0,0391	201,3990	0,3079	0,9986

Os dois modelos tiveram um bom ajuste aos dados experimentais, porém o modelo de pseudossegunda ordem foi levemente melhor. Analisando a constante da velocidade de adsorção inicial (h) do modelo de pseudossegunda ordem, observa-se que esta taxa esta de acordo com o componente que tem preferência na adsorção do sítio ativo do adsorvente (verificado anteriormente), ou seja, na adsorção benzeno-tolueno, o tolueno tem o valor da constante h maior que a do benzeno, na adsorção benzeno-xileno, o xileno tem o valor de h maior que do benzeno e

para adsorção toluene-xileno, o xileno tem o valor de h maior que do tolueno. A constante K_2 também segue esta ordem.

4.3.2.1 Difusão Intrapartícula e Modelo de Boyd

A Tabela 4.10 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula e do modelo de Boyd obtidos a partir dos ajustes realizados. A Figura 4.12 apresenta os ajustes dos dados de t vs B_t para os ensaios de adsorção bicompostos usados para o cálculo do coeficiente de difusividade efetiva do modelo de Boyd e a Figura 4.13 apresenta os ajustes das cinéticas bicompostos para o modelo de difusão intrapartícula. Esses ajustes foram realizados com o auxílio do programa OriginPro® 8.0.

Tabela 4.10 - Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção bicompostos em argila organofílica.

Cinética	Difusão Intrapartícula			Boyd	
	K_{dif} ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$)	C ($mmol.g^{-1}$)	R^2	D_i (10^8. $cm^2.s^{-1}$)	R^2
Benzeno	0,0005	0,0282	0,9631	2,4995	0,9273
Tolueno	0,0004	0,0361	0,8891	3,5500	0,9404
Benzeno	0,0014	0,0191	0,9189	4,4737	0,9828
Xileno	0,0008	0,0299	0,9101	7,3173	0,9543
Tolueno	0,0008	0,0298	0,9703	6,3030	0,8319
Xileno	0,0002	0,0377	0,9030	6,2306	0,8072

Verifica-se que todos os coeficientes de difusividade efetiva do modelo de Boyd estão na ordem de 10^{-8}, permanecendo assim, a mesma ordem de grandeza do valor encontrado no sistema monocomposto. Souza et al. (2012) também encontraram valores dos coeficientes bicompostoss na mesma ordem de grandeza dos valores monocompostos. Analisando esse parâmetro em cada ensaio de cinética bicomposto, verifica-se que nas cinéticas de benzeno-tolueno e benzeno-xileno os valores das constantes de difusividade efetiva são maiores para os compostos que mostraram ter preferência na adsorção, no caso, tolueno e xileno, respectivamente. Para a cinética tolueno-

xileno, os valores deste parâmetro ficaram muito próximos. Assim como nos ensaios monocomposto, verifica-se que o composto com maior constante de difusividade efetiva é também o que possui maior capacidade de adsorção. Na cinética de tolueno-xileno, ambos os compostos apresentaram valores da constante de Boyd muito próximos e, também apresentaram capacidades máximas de adsorção próximas.

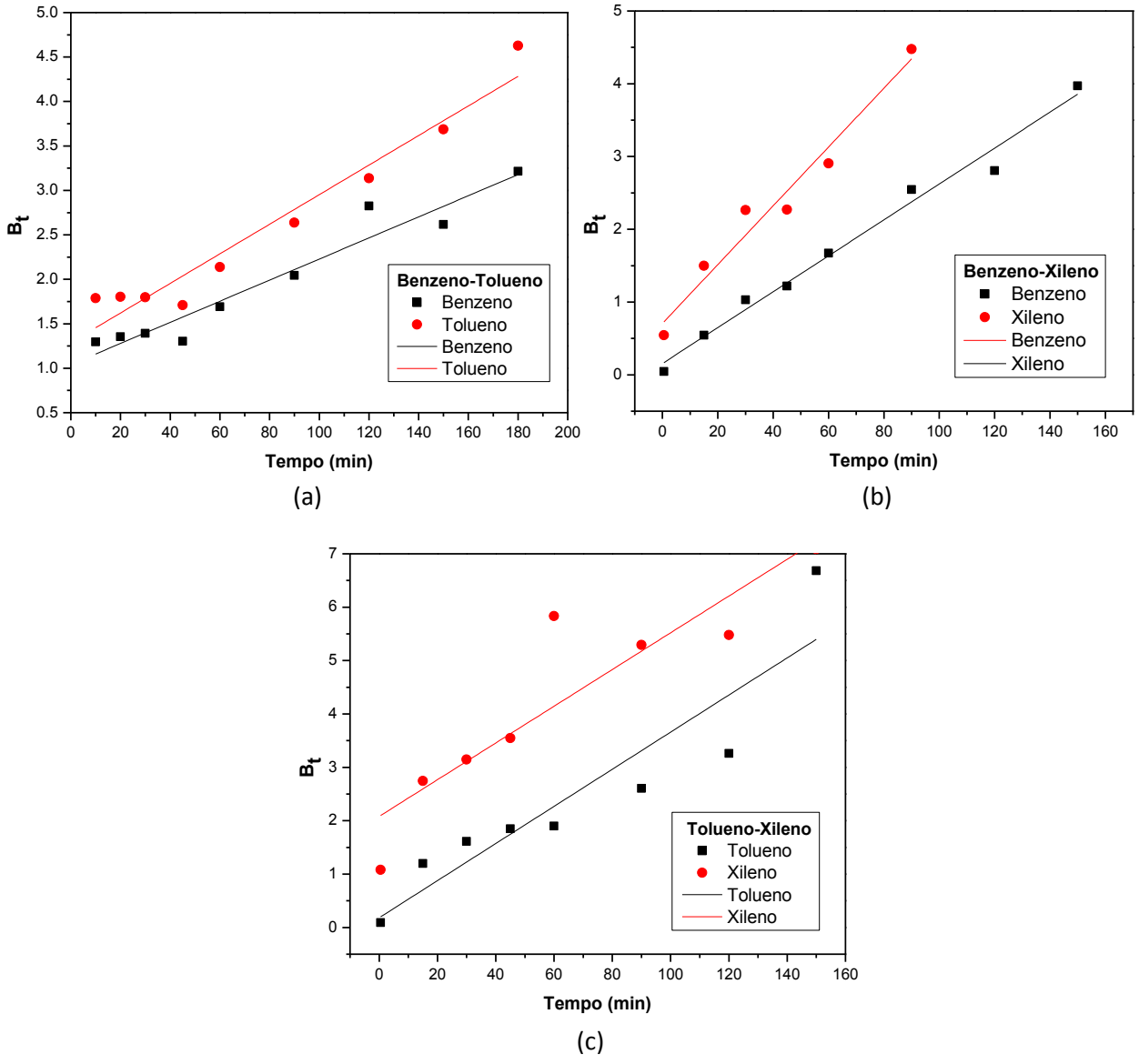

Figura 4.12 – Ajustes linear dos dados de t vs B_t para a adsorção bicompostos de (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.

Os ajustes de t versus B_t apresentam um comportamento linear, mas os pontos não passam pela origem, indicando uma grande influência do transporte externo no processo adsortivo (BOYD et al., 1947).

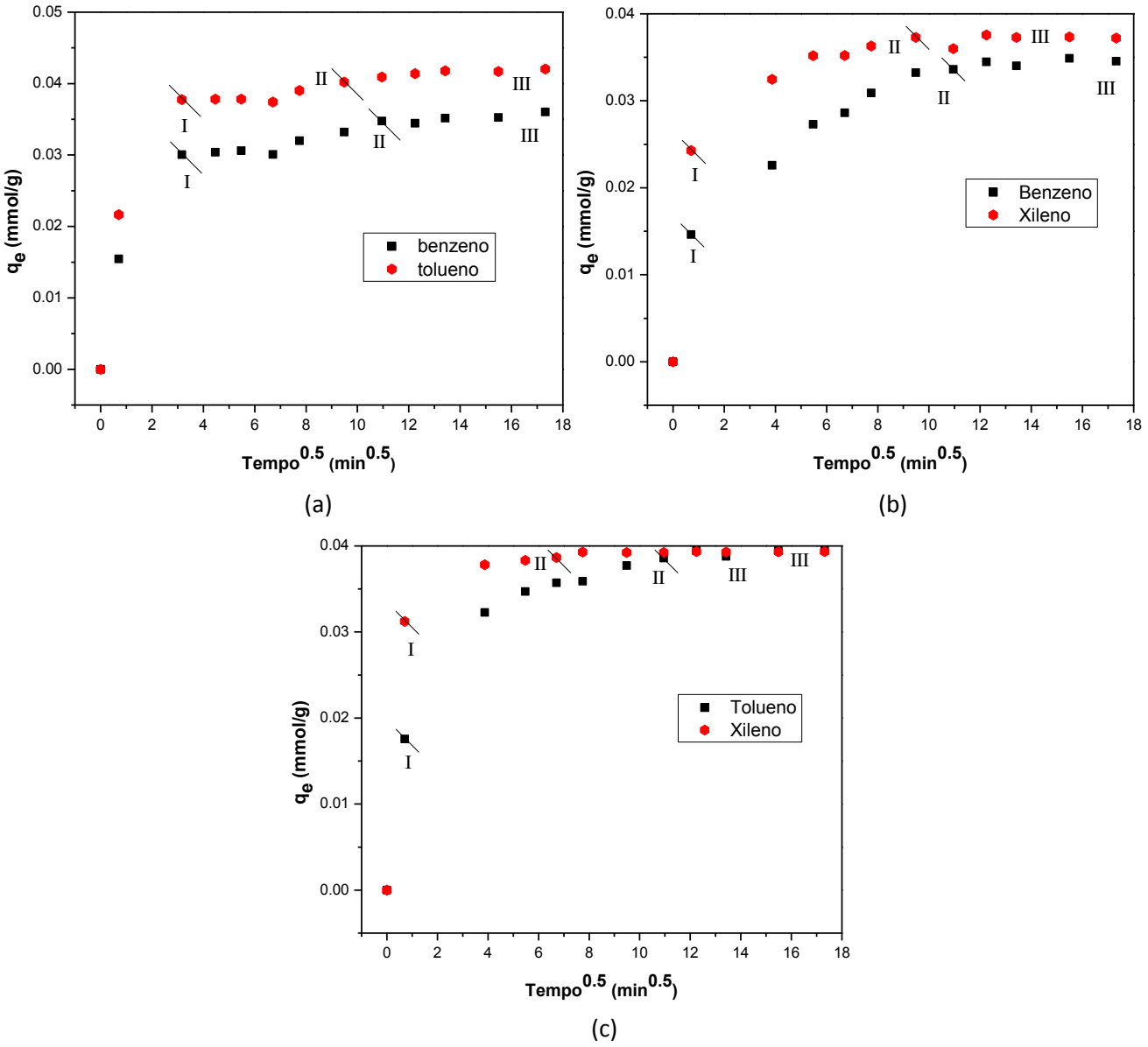

Figura 4.13 - Ajustes das cinéticas bicompostos de difusão intrapartícula na temperatura de 25ºC para (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.

Nos gráficos de difusão intrapartícula, na Figura 4.13, observa-se que as três regiões apresentadas no estudo monocomposto ainda permanecem nos ensaios bicompostoss. Os valores das constantes de difusão intrapartícula para as cinéticas bicompostoss foram menores que os das cinéticas monocompostos. Os coeficientes de correlação (R^2) para as cinéticas bicompostoss foram próximos a 1.

4.3.3 Cinética de adsorção tricompostos

A Figura 4.14 apresenta as cinéticas de adsorção tricompostos para diferentes frações de mistura. Para cinética de adsorção com percentual inicial igual para os três compostos BTX, verifica-se que o xileno é o composto preferencial na adsorção. A adsorção do xileno na presença de tolueno e benzeno ocorre independente da presença dos mesmos, enquanto os compostos tolueno e benzeno competem pelos sítios ativos disponíveis. Para as cinéticas com variações no percentual de mistura, nota-se que o composto em maior concentração inicial é o preferencial na adsorção, porém para os dois compostos restantes em mesma concentração inicial, a adsorção segue a mesma ordem de competição já apresentada: $X > T > B$.

A Figura 4.15 apresenta os ajustes cinéticos pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para os ensaios de adsorção tricompostos de BTX. A concentração total inicial de todas as cinéticas foram de 0,9 mmol.L^{-1}, com variação da fração de cada componente na mistura, conforme a Tabela 3.2, na temperatura de 25 ºC. Os parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem estão apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12, respectivamente, para os diferentes ensaios de adsorção tricompostos.

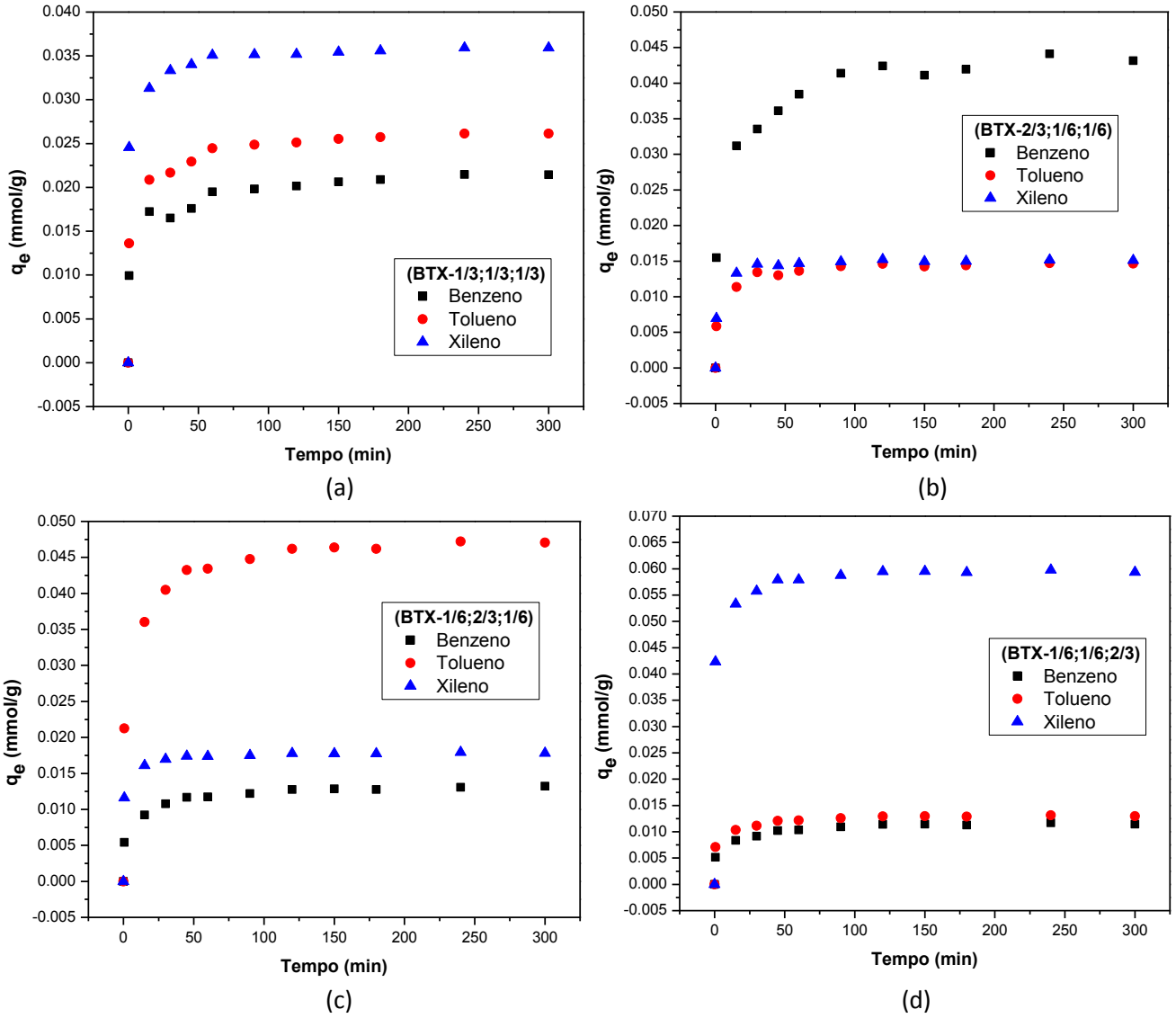

Figura 4.14 – Cinéticas de adsorção tricompostos para frações de mistura de (a) BTX-1/3;1/3;1/3, (b) BTX-2/3;1/6;1/6, (c) BTX-1/6;2/3;1/6 e (d) BTX-1/6;1/6;2/3.

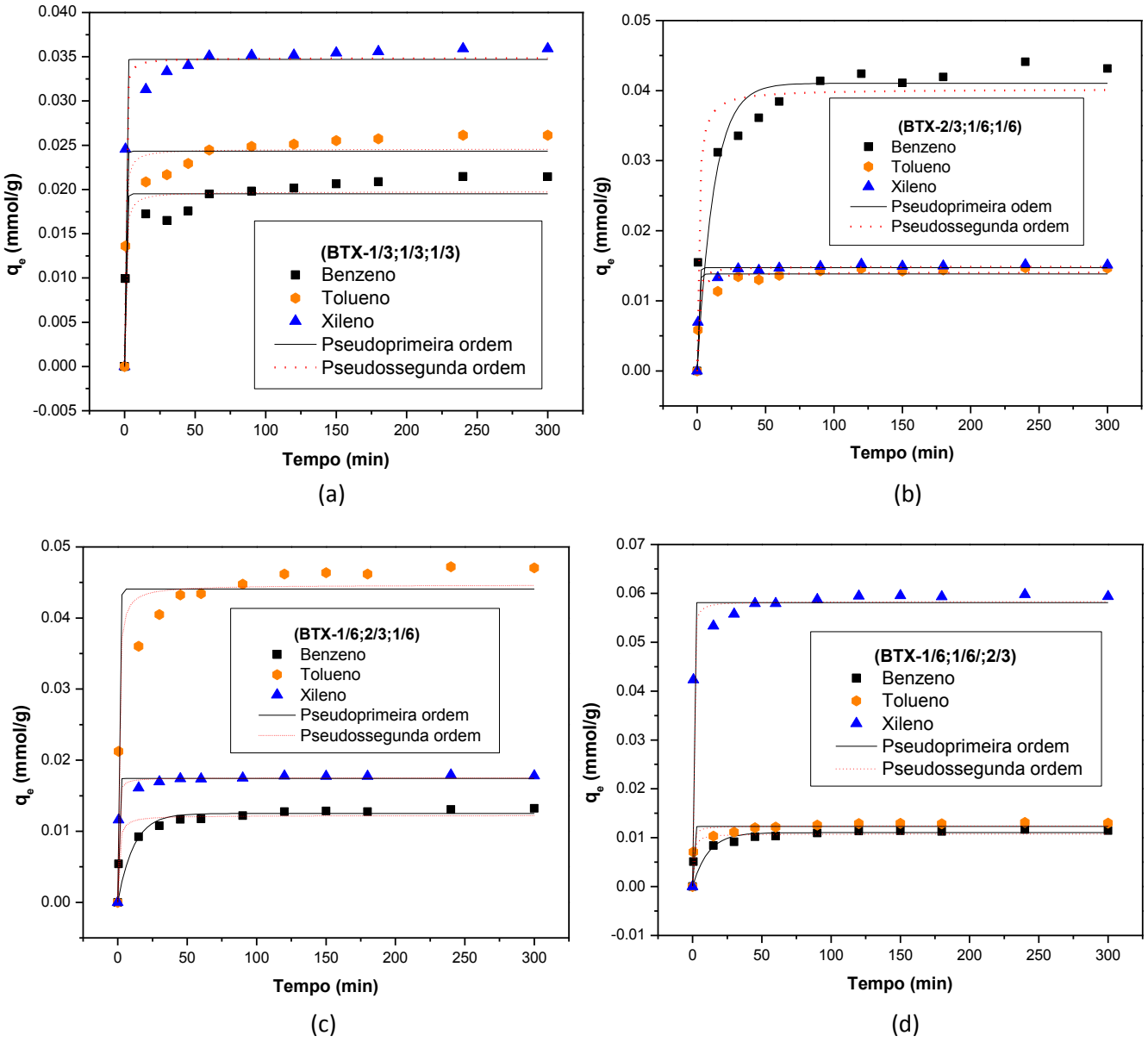

Figura 4.15 – Ajustes das cinéticas tricompostos para diferentes frações de mistura.

Tabela 4.11 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudoprimeira ordem para os diferentes ensaios de adsorção tricompostos.

Concentração Total	**Cinética**	**Fração na mistura**	**Pseudoprimeira ordem**		
			q_e (mmol.g^{-1})	K_1 (min^{-1})	R^2
0,9	Benzeno	1/3	0,0195	1,4211	0,9258
	Tolueno	1/3	0,0240	1,6390	0,9447
	Xileno	1/3	0,0346	2,4614	0,9822
0,9	Benzeno	2/3	0,0410	0,0827	0,8601
	Tolueno	1/6	0,0138	1,0998	0,9525
	Xileno	1/6	0,0147	1,2767	0,9864
0,9	Benzeno	1/6	0,0125	0,0879	0,8313
	Tolueno	2/3	0,0441	1,3136	0,9441
	Xileno	1/6	0,0174	2,1922	0,9900
0,9	Benzeno	1/6	0,0110	0,0901	0,7958
	Tolueno	1/6	0,0123	1,7115	0,9486
	Xileno	2/3	0,0581	2,6083	0,9867

Tabela 4.12 - Parâmetros e coeficientes de determinação para o modelo de pseudossegunda ordem para os diferentes ensaios de adsorção tricompostos.

Concentração Total	**Cinética**	**Fração na mistura**	**Pseudossegunda ordem**			
			q_e (mmol.g^{-1})	K_2 (g.mmol^{-1}.min^{-1})	h (mmol.g^{-1}.min^{-1})	R^2
0,9	Benzeno	1/3	0,0197	93,1240	0,0361	0,9380
	Tolueno	1/3	0,0245	94,0735	0,0565	0,9548
	Xileno	1/3	0,0348	132,9799	0,1610	0,9855
0,9	Benzeno	2/3	0,0402	23,4080	0,0379	0,9287
	Tolueno	1/6	0,0140	89,4786	0,0175	0,9679
	Xileno	1/6	0,0149	112,6040	0,0250	0,9928

0,9	Benzeno	1/6	0,0122	108,7131	0,0162	0,9315
	Tolueno	2/3	0,0446	36,3273	0,0723	0,9583
	Xileno	1/6	0,0175	219,1714	0,0671	0,9929
0,9	Benzeno	1/6	0,0108	143,9537	0,0168	0,9261
	Tolueno	1/6	0,0124	198,8387	0,0306	0,9582
	Xileno	2/3	0,0583	88,4305	0,3006	0,9893

Os dois modelos se ajustaram bem aos dados, sendo que por uma pequena diferença, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou. Analisando a constante de velocidade de adsorção inicial (h), verifica-se que ele está de acordo com a competição de sítios citada anteriormente. Para a cinética de mesma concentração inicial para os três compostos, o xileno é o que apresenta maior valor dessa velocidade e é também o que tem maios capacidade de adsorção. Nas demais cinéticas, o composto com maior concentração que é o mais adsorvido, é também o que apresenta maior constante de velocidade inicial de adsorção. Sendo que para a cinética com maior concentração inicial de xileno essa constante é significativamente alta.

4.3.3.1 Difusão Intrapartícula e Modelo de Boyd

A Figura 4.16 apresenta os ajustes das cinéticas tricompostos para o modelo de difusão intrapartícula e a Figura 4.17 mostra os ajustes de t *versus* B_t para determinação dos coeficientes de difusão efetiva do modelo de Boyd. Os parâmetros e as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula e do modelo de Boyd obtidos a partir dos ajustes realizados. encontram-se na Tabela 4.13.

O modelo de difusão intrapartícula se ajustou bem aos dados e a constante deste modelo seguiu uma ordem referente a competitividade dos sítios. Na cinética de mesma concentração inicial para os três compostos, o xileno é o que apresentou um maior coeficiente de difusividade efetiva. Nas demais cinéticas, o composto em maior concentração inicial é o que apresentou o valor maior desse coeficiente. Analisando os coeficientes de difusão intrapartícula nas cinéticas monocomposto, notou-se que não houve uma relação entre a constante desse modelo com o composto mais adsorvido, ou seja, o xileno não foi o que apresentou maior coeficiente de difusão

intrapartícula. Porém, avaliando o comportamento desse processo na adsorção simultânea dos três compostos, verificou-se que houve uma relação direta da constante de difusão intrapartícula com o composto com maior quantidade adsorvida. Concluindo, assim, que as interações entre os compostos BTX nas misturas são complexas, ou seja, levam em conta vários fatores de natureza física e química do material e do soluto (KOUYOUMDJIEV, 1992).

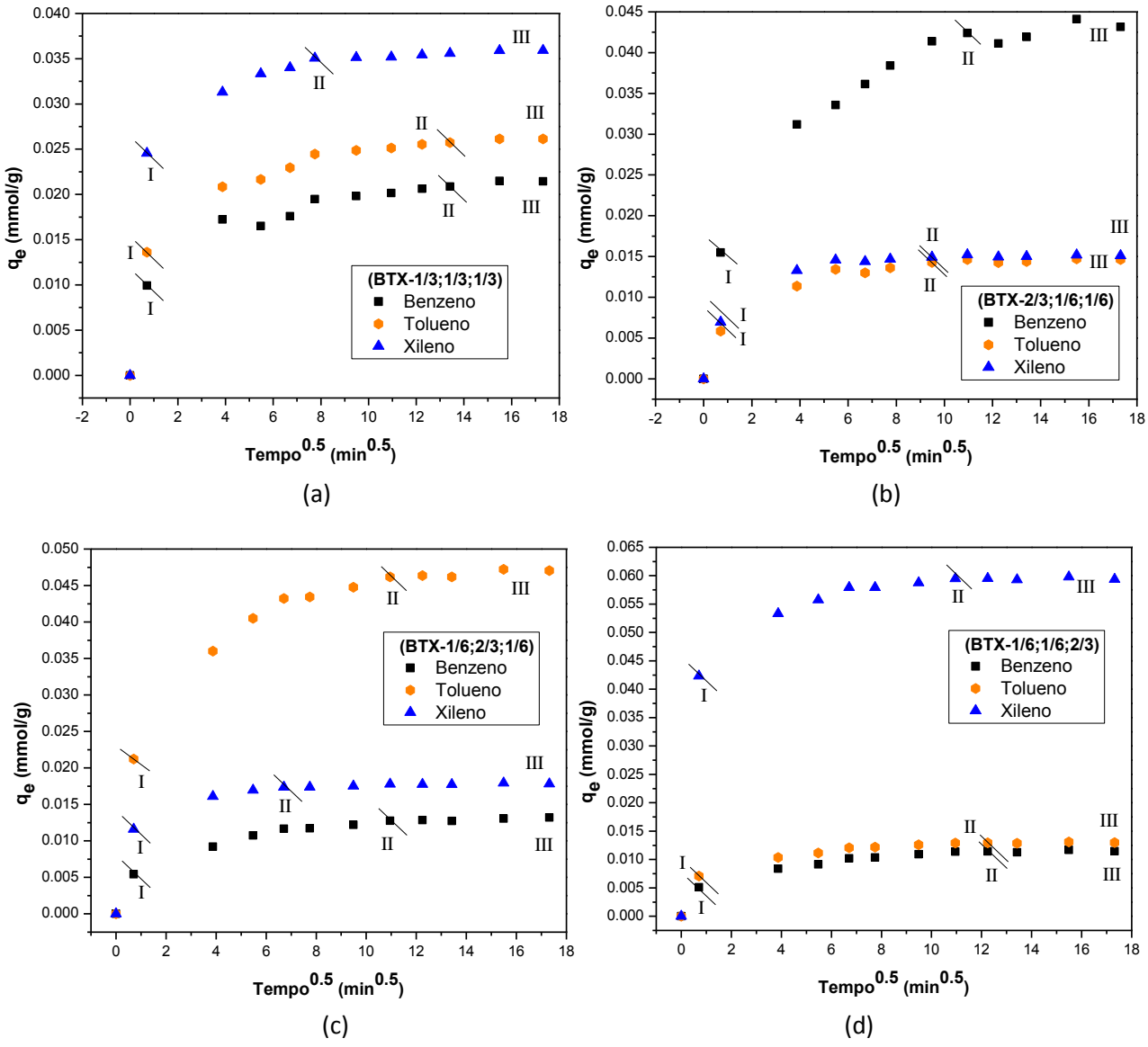

Figura 4.16 - Ajustes das cinéticas tricompostos de difusão intrapartícula na temperatura de 25ºC para as diferentes frações de mistura.

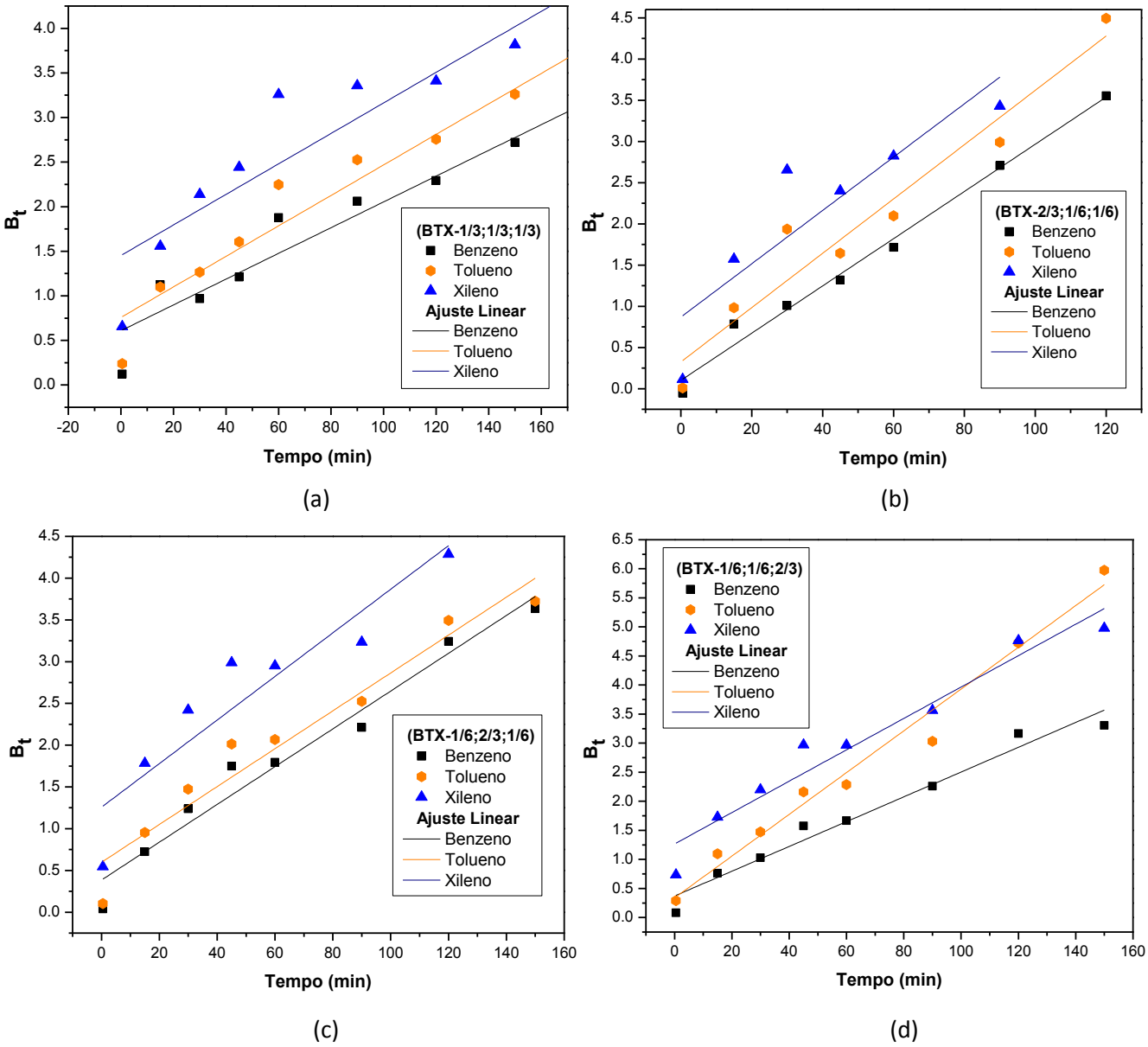

Figura 4.17 - Ajustes linear dos dados de t vs B_t para a adsorção tricompostos nas diferentes frações de mistura.

Tabela 4.13 - Constantes de difusão intrapartícula e difusividade efetiva de Boyd para adsorção tricompostos em argila organofílica.

Concentração Total	Cinética	Frações na mistura	Difusão Intrapartícula			Boyd	
			K_{dif} ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$)	C ($mmol.g^{-1}$)	R^2	D_i (10^8. $cm^2.s^{-1}$)	R^2
0,9	Benzeno	1/3	0,0004	0,0152	0,8838	2,6082	0,9224
	Tolueno	1/3	0,0004	0,0214	0,9386	3,1000	0,9376
	Xileno	1/3	0,0009	0,0278	0,9769	3,1000	0,8494
0,9	Benzeno	2/3	0,0017	0,0248	0,9827	5,1982	0,9873
	Tolueno	1/6	0,0004	0,0104	0,8347	5,9800	0,9407
	Xileno	1/6	0,0002	0,0128	0,8008	5,8500	0,7909
0,9	Benzeno	1/6	0,0004	0,0084	0,8776	4,0900	0,9639
	Tolueno	2/3	0,0013	0,0327	0,8827	4,1100	0,9443
	Xileno	1/6	0,0005	0,0144	0,9857	4,7300	0,8620
0,9	Benzeno	1/6	0,0004	0,0073	0,9290	3,8600	0,9687
	Tolueno	1/6	0,0003	0,0096	0,8971	6,5000	0,9802
	Xileno	2/3	0,0008	0,0512	0,8729	4,8900	0,9484

A difusividade efetiva do modelo de Boyd se manteve na ordem de 10^{-8}, assim como nas cinéticas monocomposto e bicompostos, seguindo novamente o mesmo encontrado por Souza et al. (2012). Diferentemente das cinéticas monocomposto e bicompostos, as cinéticas tricompostos não apresentaram constantes de difusividade efetiva ligadas a capacidade máxima de adsorção. Em todas as cinéticas os valores foram muito próximos, assim, não foi possível identificar uma relação entre esses dois parâmetros.

Esse modelo também se ajustou bem aos dados e o ajuste de t *versus* B_t e se mostrou linear, mas não passou pela origem, indicando a grande influência do transporte externo no processo adsortivo.

4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para um estudo do equilíbrio de adsorção foram realizados ensaios para sistemas monocomposto e multicompostos. Todos os ajustes foram efetuados com o auxílio do programa STATISTICA® 10.0 e os gráficos foram plotados com o programa OriginPro® 8.0. Os modelos usados para os ajustes foram escolhidos de acordo com a literatura.

4.4.1 Equilíbrio monocomposto

A Figura 4.18 apreseta as isotermas de equilíbrio de benzeno, tolueno e xileno e a Tabela 4.14 mostra a classificação das isotermas segundo Giles et al. (1974).

Tabela 4.14 - Classificação dos resultados experimentais das isotermas de adsorção segundo Giles et al. (1974).

Isoterma	**Classificação Giles et al. (1974)**		
	Temperatura (ºC)		
	15	25	35
Benzeno	C1	C1	C1
Tolueno	S1	C1	C1
Xileno	C1	C1	S1

A isoterma de tolueno a 15 ºC e a isoterma de xileno a 35 ºC foram classificados como do tipo S. Segundo a classificação para isotermas de adsorção de Giles et al. (1974), isotermas do tipo S indicam que essa curva ocorre quando a energia de ativação para a dessorção do soluto é dependente da concentração, e/ou é reduzida por grandes contribuições negativas do solvente ou de um segundo soluto. No caso de moléculas aromáticas, indica a associação dos núcleos aromáticos face-a-face e perpendiculares à superfície. Citado por Giles et al. (1974), Read e Manser (1972) testaram a adsorção de hidrocarbonetos aromáticos, utilizando como adsorvente alumina calcinada, e os formatos das isotermas correspondem também ao tipo S. As demais isotermas foram classificadas como do tipo C. Giles et al. (1974) citam que vários casos desta isoterma ocorrem na adsorção em sólidos orgânicos microporosos, em especial em argilas. O

subgrupo 1 encontrado em todas as isotermas é o resultado da utilização de soluções concentradas insuficiente para completar a monocamada (GILES et al., 1974).

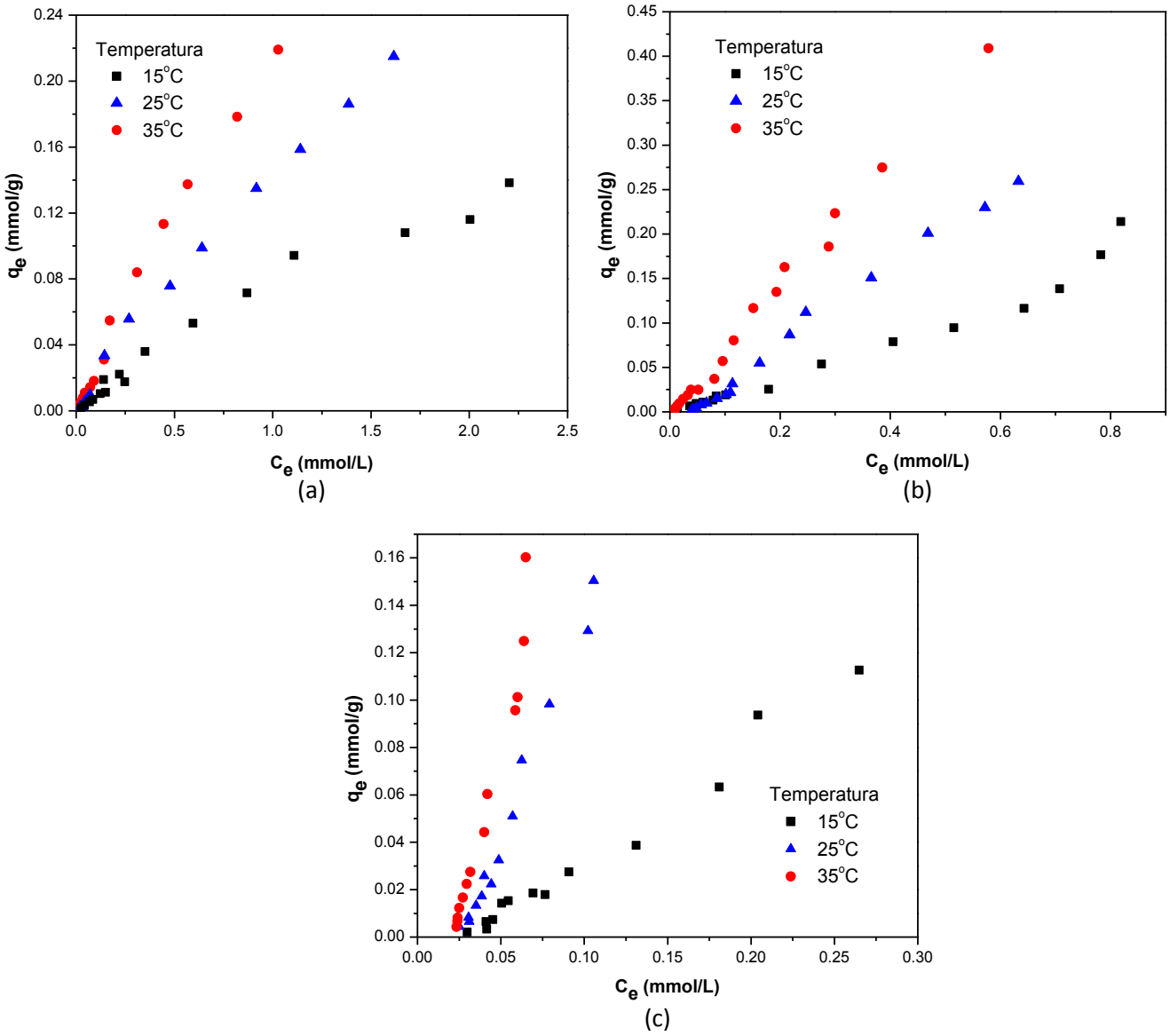

Figura 4.18 – Isotermas de equilíbrio de (a) benzeno, (b) tolueno e (c) xileno.

As Figuras 4.19, 4.20 e 4.21 exibem os ajustes das isotermas de equilíbrio monocomposto para os BTX nas temperaturas de 15 ºC, 25 ºC e 35 ºC e as Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 expõem os parâmetros obtidos para cada modelo ajustado para o benzeno, o tolueno e o xileno, respectivamente. Os valores nas tabelas indicados como "0*" indicam que o valor real obtido foi

negativo e os valores indicados como "-" indicam que os dados experimentais não convergiram ao modelo. A regressão não linear dos dados experimentais das isotermas de adsorção pelos modelos avaliados neste trabalho foi realizada empregando como critério de minimização de erros o método dos mínimos quadrados ponderados, conforme mostrado na Equação 4.1.

$$F_{obj} = \sum_i \frac{\left(q_{eq}^{e} - q_{eq}^{cal}\right)^2}{q_{eq}^{e}} \tag{4.1}$$

sendo que, q_{eq}^{e} é a quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente (mmol.g-1) e q_{eq}^{cal} é a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo (mmol.g^{-1}).

Para todos os modelos, foram calculados os desvios médios relativos (DMR) em porcentagem, representados pela Equação 4.2.

$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{\left|q_i^{cal} - q_i^{e}\right|}{q_i^{e}}}{n} . 100 \tag{4.2}$$

Em que n é o número de pontos utilizados, q_i^{cal} é a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo, para cada ponto i da curva (mmol.g^{-1}) e q_i^{e} é a quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente (mmol.g^{-1}), para cada ponto i da curva.

Ao avaliar a capacidade máxima de adsorção, deve ser lembrado que a concentração inicial máxima testada foi de 4,7, 3,8 e 1,6 mmol.L^{-1} para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. Desta maneira, se for analisado apenas o q_e máximo experimental, o xileno aparentará ter a menor capacidade de adsorção. Porém, para corrigir essa diferença de concentração inicial, foi analisada a capacidade máxima de adsorção na mesma concentração inicial para os três compostos. Assim, para C_0 máximo de 1,6 mmol.L^{-1} a capacidade máxima de adsorção seguiu a ordem: $X > T > B$.

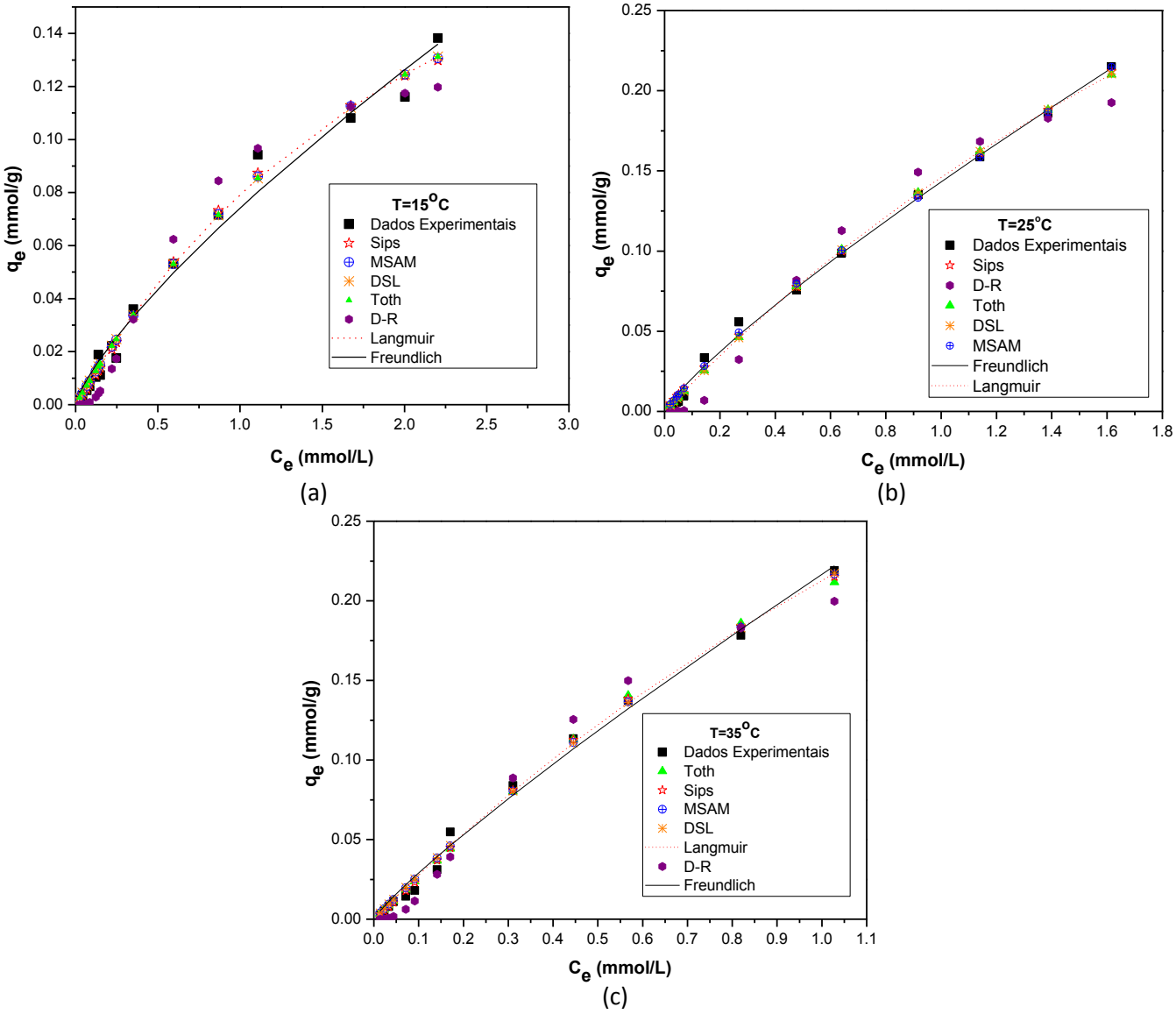

Figura 4.19 – Ajustes das Isotermas de equilíbrio de benzeno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC.

Tabela 4.15 - Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de benzeno.

Modelo	**Parâmetro**	**Temperatura**		
		T=15 ºC	**T=25 ºC**	**T=35 ºC**
	$q_e\ (mmol.g^{-1})$	**0,1383**	**0,2150**	**0,2190**
Toth	$q_{TO}\ (mmol.g^{-1})$	0,1234	0,2580	220,1349
	$b_T\ (L.mmol^{-1})$	2,2340	2,8180	0,0012
	D *(adimensional)*	1,7298	0,9440	3,1580
	R^2	0,9949	0,9982	0,9974
	DMR (%)	**18,6469**	**27,6386**	**13,8981**
Sips	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0,2202	1,5171	0,5127
	$K_s\ (L.mmol^{-1})$	0,5847	0,1054	0,7004
	n_s *(adimensional)*	0,8790	1,1072	0,8880
	R^2	0,9953	0,9984	0,9982
	DMR (%)	**10,2167**	**38,9464**	**8,4553**
MSAM	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0*	0,0718	0*
	$K_{1*}(L.mmol^{-1})$	0,3762	0,8734	0,0293
	$q_{m1}\ (mmol.g^{-1})$	0,7072	0,2467	9,6748
	$K_{2*}(L.mmol^{-1})$	0,1498	0*	0,1487
	R^2	0,9950	0,9988	0,9979
	DMR (%)	**14,675**	**35,646**	**17,91**
DSL	$q_{1m}\ (mmol.g^{-1})$	0,1449	0,3692	0,4108
	$K_1\ (L.mmol^{-1})$	0,3762	0,2466	0,3497
	$q_{2m}\ (mmol.g^{-1})$	0,1449	0,3692	0,4108
	$K_2\ (L.mmol^{-1})$	0,3762	0,2466	0,3497
	R^2	0,9949	0,9982	0,9979
	DMR (%)	**18,848**	**27,044**	**18,628**
Langmuir	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0,2898	0,7385	0,8216
	b	0,3762	0,2466	0,3497
	R_L	0,4257	0,5185	0,4705

	K_L(*L. mmol^{-1})*	0,1090	0,1821	0,2873
	R^2	0,9949	0,9982	0,9979
	DMR (%)	**18,8482**	**27,0440**	**18,6284**
Freundlich	K_F *(L. mmol^{-1})*	0,0742	0,1432	0,2167
	n (adimensional)	1,3036	1,1944	1,1464
	R^2	0,9916	0,9983	0,9966
	DMR (%)	**36,0500**	**47,2809**	**29,6005**
D-R	X_m *(mmol.g^{-1})*	0,1336	0,2330	0,2520
	k (mol^2.kJ^{-2})	0,1364	0,1336	0,0767
	E (kJ.mol^{-1})	1,9146	1,9345	2,5532
	R^2	0,9827	0,9821	0,9902
	DMR (%)	**43,2190**	**51,014**	**41,5550**

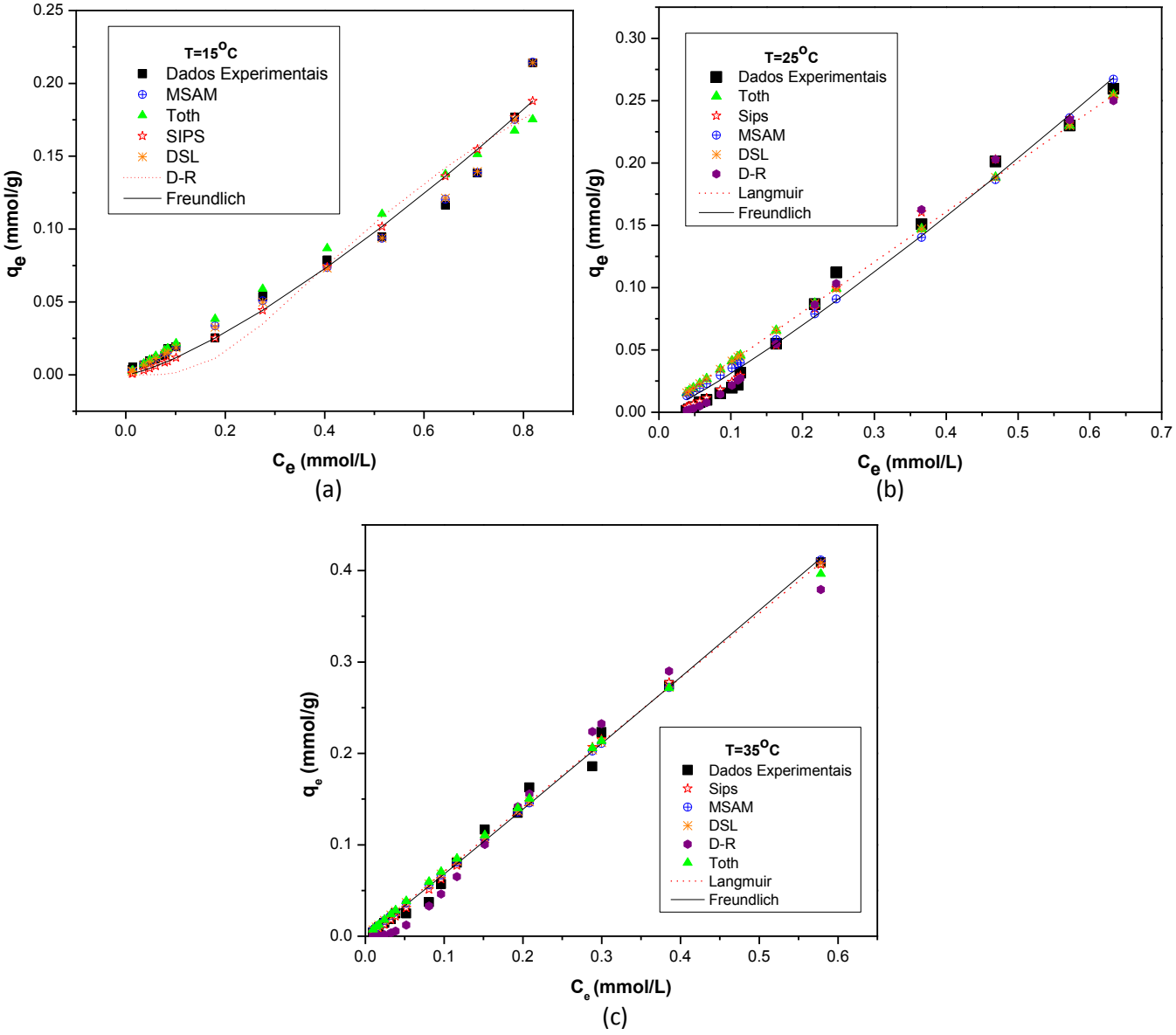

Figura 4.20 – Ajustes das Isotermas de equilíbrio de tolueno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC.

Tabela 4.16 - Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de tolueno.

Modelo	Parâmetro	Temperatura		
		T=15 ºC	**T=25 ºC**	**T=35 ºC**
	$q_e\ (mmol.g^{-1})$	**0,2140**	**0,2594**	**0,4090**
Toth	$q_{TO}\ (mmol.g^{-1})$	9,6907	93,4771	1,7235
	$b_T\ (L.mmol^{-1})$	0,0221	0,0043	4,4019
	D (adimensional)	44,0373	32,4792	0,4778
	R^2	0,9799	0,9865	0,9958
	DMR (%)	**18,2153**	**190,7035**	**32,9585**
Sips	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	357,1415	0,3693	1,7330
	$K_s\ (L.mmol^{-1})$	0,0007	5,0147	0,5835
	n_s *(adimensional)*	0,7547	0,5360	0,8522
	R^2	0,9873	0,9981	0,9972
	DMR (%)	**32,0016**	**35,6850**	**12,8390**
MSAM	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0,6197	0*	0*
	$K_{1*}(L.mmol^{-1})$	0,2967	0,0016	0,0338
	$q_{m1}\ (mmol.g^{-1})$	0,6558	207,6093	20,5415
	$K_{2*}(L.mmol^{-1})$	0*	0*	0*
	R^2	0,9990	0,9893	0,9966
	DMR (%)	**10,25**	**155,37**	**27,324**
DSL	$q_{1m}\ (mmol.g^{-1})$	1,1613	695,1685	298,7355
	$K_1\ (L.mmol^{-1})$	0,1528	0,0003	0,0012
	$q_{2m}\ (mmol.g^{-1})$	0*	695,1676	298,7358
	$K_2\ (L.mmol^{-1})$	0*	0,0003	0,0012
	R^2	0,9990	0,9865	0,9965
	DMR (%)	**10,476**	**190,73**	**28,635**
Langmuir	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	-	995,4538	653,2858
	b		0,0004	0,0010
	R_L		0,9987	0,9969
	$K_L\ (L\ mmol^{-1})$		0,3982	0,6533

	R^2		0,9865	0,9965
	DMR (%)		**190,7383**	**28,6316**
Freundlich	K_F *(L. mmol^{-1})*	0,2448	0,4580	0,7264
	n (adimensional)	0,7548	0,8564	0,9727
	R^2	0,9873	0,9921	0,9967
	DMR (%)	**32,0008**	**116,8522**	**22,7318**
D-R	X_m *(mmol.g^{-1})*	0,3293	0,3962	0,5838
	k (mmol^2.kJ^{-2})	0,1664	0,0836	0,0652
	E (kJ.mol^{-1})	1,7334	2,4491	2,7692
	R^2	0,9703	0,9984	0,9899
	DMR (%)	**59,225**	**13,376**	**44,339**

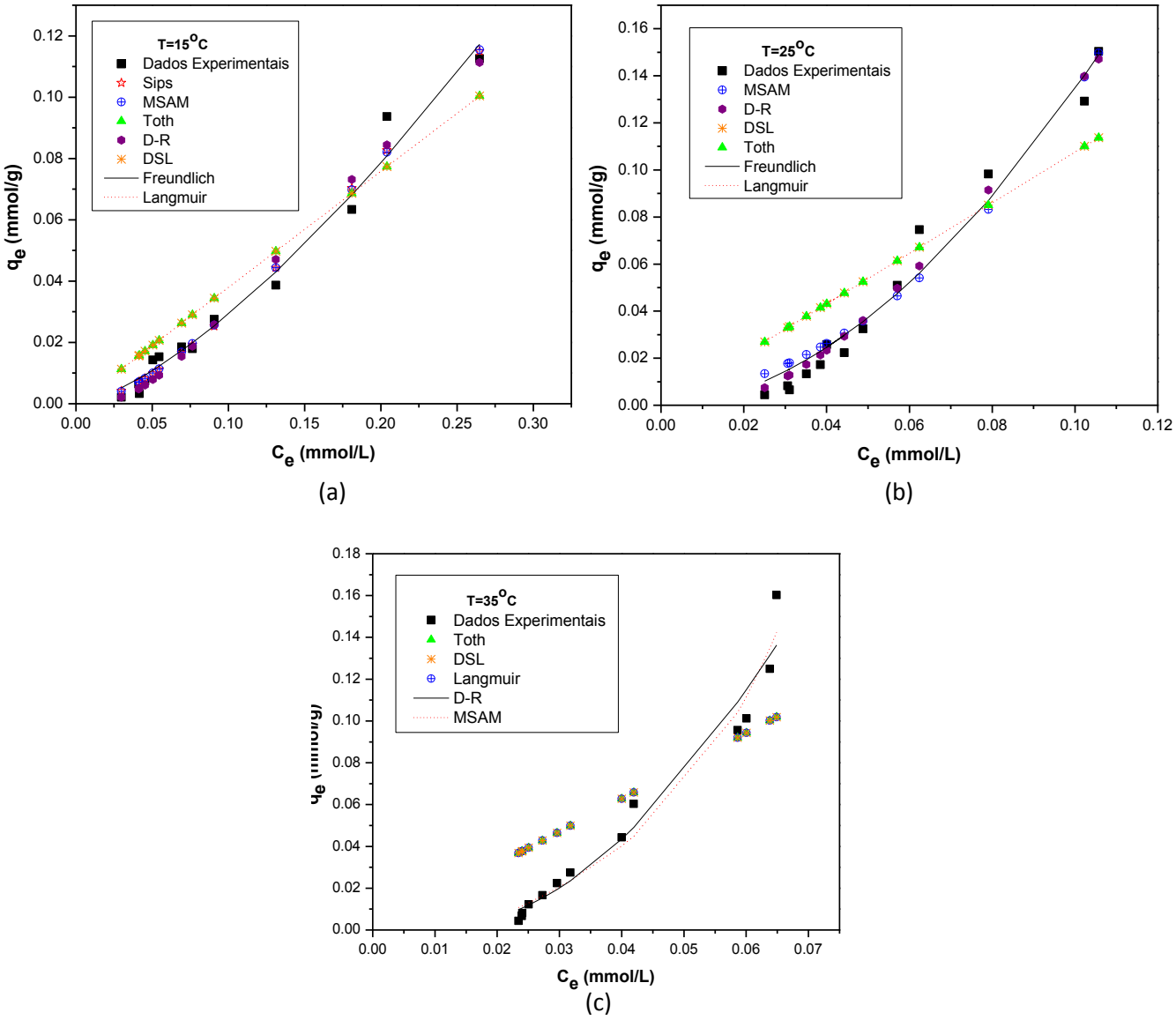

Figura 4.21 – Ajustes das Isotermas de equilíbrio de xileno na temperatura de (a) 15 ºC, (b) 25 ºC e (c) 35 ºC.

Tabela 4.17 - Parâmetros dos modelos de ajuste das isotermas de xileno.

Modelo	Parâmetro	Temperatura		
		T=15 ºC	**T=25 ºC**	**T=35 ºC**
	$q_e\ (mmol.g^{-1})$	**0,1126**	**0,1503**	**0,1602**
Toth	$q_{TO}\ (mmol.g^{-1})$	46,3109	4,2707	2,3501
	$b_T\ (L.mmol^{-1})$	0,0082	0,2519	0,6779
	D (adimensional)	13,5850	19,6517	72,5337
	R^2	0,9578	0,8827	0,8324
	DMR (%)	**102,8315**	**144,2689**	**174,2006**
Sips	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0,4117	-	-
	$K_s\ (L.mmol^{-1})$	3,5282		
	n_s *(adimensional)*	0,6016		
	R^2	0,9910		
	DMR (%)	**27,4681**		
MSAM	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	0*	0*	0*
	$K_{1*}(L.mmol^{-1})$	9,4895	0,00014	109,5594
	$q_{m1}\ (mmol.g^{-1})$	0,0001	2639,5510	0*
	$K_{2*}(L.mmol^{-1})$	0*	0*	0*
	R^2	0,9908	0,9777	0,9851
	DMR (%)	**26,683**	**54,692**	**28,317**
DSL	$q_{1m}\ (mmol.g^{-1})$	1197,4910	707,0776	6293,2660
	$K_1\ (L.mmol^{-1})$	0,0002	0,0007	0,0001
	$q_{2m}\ (mmol.g^{-1})$	1197,490	707,0776	6293,2570
	$K_2\ (L.mmol^{-1})$	0,0002	0,0007	0,0001
	R^2	0,9578	0,8827	0,8324
	DMR (%)	**102,83**	**144,25**	**174,2**
Langmuir	$q_m\ (mmol.g^{-1})$	574,5064	6454,9150	8534,7080
	B	0,0007	0,0002	0,0624
	R_L	0,9990	0,9997	0,9058
	$K_L\ (L.\ mmol^{-1})$	0,4021	1,2910	532,5658

	R^2	0,9578	0,8827	0,9812
	DMR (%)	**102,7911**	**144,2543**	**174,1997**
Freundlich	K_F *(L. mmol^{-1})*	0,7811	9,6432	-
	n (adimensional)	0,7006	0,5389	
	R^2	0,9902	0,9845	
	DMR (%)	**34,7523**	**40,6673**	
D-R	X_m *(mmol.g^{-1})*	0,2899	1,0749	3,3612
	k (mmol^2.kJ^{-2})	0,0683	0,0588	0,0624
	E (kJ.mol^{-1})	2,7057	2,9160	2,8307
	R^2	0,9885	0,9901	0,9812
	DMR (%)	**19,457**	**27,908**	**24,624**

A partir dos parâmetros R_L , fator de separação adimensional de Langmuir, e n, parâmetro adimensional de Freundlich é possível avaliar as características das isotermas. Estes parâmetros foram calculados e estão expostos nas Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17. Os valores dos parâmetros R_L ficaram muito próximos de 1 para as isotermas de tolueno e xileno, exceto para isoterma de tolueno à 15 ºC que não se ajustou ao modelo. Valores menores que 1 indicariam que a adsorção é do tipo favorável, porém esses estão muito próximas da gama de linearidade. As isotermas de benzeno tiveram os valores desse parâmetros abaixo de 0,52, indicando adsorção favorável. Para o parâmetro *n* do modelo de Freundlich, apenas as isotermas de benzeno apresentaram valores maior que 1, indicando adsorção favorável. Desta maneira, nota-se que as isotermas de benzeno foram classificadas como favoráveis de acordo com os parâmetros dos dois modelo.

Para os ajustes das isotermas de benzeno, o modelo de Langmuir não se ajustou aos dados na temperatura de 15 ºC. Para as outras temperaturas, os valores de DMR foram baixos, mas os valores das capacidades máximas de adsorção não ficaram próximas das experimentais. O modelo de Freundlich apresentou valores de DMR altos. O modelo de Sips apresentou valores da capacidade de adsorção muito diferentes do experimental, ou seja, unir o modelo de Freundlich e Langmuir para melhor representar os tipos de sítios não foi eficiente.

O modelo MSAM apresentou desvios médios relativos baixos, porém, os valores de capacidade máxima adsorvida são incompatíveis com àqueles obtidos experimentalmente. Portanto, esse modelo foi utilizado apenas com a finalidade de se comparar o parâmetro K, o qual revela informações sobre a afinidade dos sítios para interações físico-químicas (KLEINÜBING, 2009; MORAIS, 2007). Os valores de K_1* são maiores que K_2*, exceto para temperatura de 35 ^oC. Esta relação indica que a afinidade é maior na primeira região (primeira região: adsorvente mais primeira camada adsorvida). Os valores baixos de DMR permitem supor outra consideração deste modelo, que a segunda região (demais camadas adsorvidas) é dependente da primeira.

O modelo de Toth apresentou baixos índices de desvios relativos médios e apresentou valores próximos da capacidade máxima de adsorção, exceto para temperatura de 35 ^oC. Este modelo geralmente se ajusta para adsorção em adsorventes heterogêneos, estando de acordo com o adsorvente em estudo. O modelo DSL teve uma aproximação alta dos valores reais de cada ponto da curva, isso colabora com a suposição de que há a presença de sítios diferentes e independentes. O modelo D-R foi o que apresentou os valores de capacidade máxima de adsorção mais próximos do experimental, porém não apresentou valores de DMR baixos. Os valores do parâmetro E indicam que a adorção é do tipo física, já que todos estão abaixo de 8 $kJ.mol^{-1}$. Autores como, Nourmoradi et al. (2012), também obtiveram valores do parâmetro E nessa faixa para adsorção de BTX em argila organofílica.

Nas isotermas de tolueno, vários modelos apresentaram valores de DMR baixos e R^2 próximo a 1 nas temperaturas de 15 e 35 ^oC, que foram Toth, Sips, MSAM, DSL, Freundlich e D-R. Porém, apenas os modelos de Freundlich e D-R apresentaram os dados experimentais próximos aos parâmetros calculados dos modelos. Na temperatura de 25 ^oC a maioria dos modelos não se ajustou bem, exceto Sips e D-R. Semelhante as isotermas de benzeno, os valores do parâmetro E indicam que a adorção é do tipo física e os valores de K_1* e K_2* do modelo MSAM, novamente indicando que a afinidade é maior na primeira região.

Nas isotermas de xileno, o modelo de Freundlich não se ajustou aos dados experimentais na temperatura de 35 ^oC, mas para as demais temperaturas os valores de DMR não foram altos comparados aos demais modelos e os coeficientes de correlação ficaram próximos a 1. O modelo

se Sips se ajustou apenas aos dados experimentais na temperatura de 15 ºC. Os demais modelos apresenteram DMR muito altos e/ou capacidade máxima de adsorção calculada pelo modelo muito diferente da experimental. Pelo modelo de MSAM, novamente foi constatado que a afinidade é maior na primeira região. O modelo D-R foi o que apresentou menores valores de DMR e também apresentou valores de R^2 próximos a 1. Os valores dos parâmetros E indicam que a adorção é do tipo física.

Analisando todos os ajustes de isotermas para os três compostos BTX, verifica-se que o modelo D-R foi o único que apresentou bons ajustes para todos os modelos. Este modelo vem sendo usado para modelar dados referente a adsorção em argilas. Por exemplo, Nishikawa et al. (2012) também encontraram bons ajustes para os dados experimentais de adsorção de zinco em vermiculita expandida por este modelo. Além disso, o modelo de D-R foi construído especificamente para adsorção de compostos orgânicos, e, portanto, já era esperado um bom ajuste deste modelo.

4.4.2 Equilíbrio bicompostos

As isotermas de equilíbrio bicompostos foram realizadas na temperatura mais próxima a temperatura ambiente entre aquelas usadas nas isotermas monocomposto. A Figura 4.22 apresenta os ajustes para as isotermas de equilíbrio de benzeno-tolueno, benzeno-xileno e tolueno-xileno. A Tabela 4.18 apresenta os parâmetros para cada ajuste das isotermas bicompostos. Os parâmetros indicados por "0*" significam que o valor real obtido foi negativo e os valores indicados por "-" significam que os dados experimentais não convergiram ao modelo.

O modelo de Langmuir se ajustou bem para a isoterma benzeno-tolueno, onde tanto o coeficiente de correlação foi próximo a 1, como os desvios médios relativos deram baixos e q_m teórico foi próximo ao experimental. Amaral et al. (2010) estudaram a adsorção da mistura benzeno-tolueno em argila organofílica tipo Chocolate e também obtiveram os dados experimentais ajustados pelo modelo de Langmuir. As constantes b_1 e b_2 para o modelo de Langmuir representam a afinidade entre o soluto e o adsorvente, quanto maior o valor de b maior a interação entre o composto e a superfície do adsorvente, sendo assim para isoterma benzeno-

tolueno, o tolueno é o que apresenta maior afinidade com a argila. O alto valor do parâmetro q_m para isoterma benzeno-xileno é devido aos parâmetros b_1 e b_2 tenderem a zero, e consequentemente, indicam isoterma do tipo linear. Assim, o parâmetro q_m tende ao infinito.

O modelo de Freundlich se ajustou a todas as isotermas bicompostos, sendo que apenas para a isoterma tolueno-xileno apresentou desvio médio relativo acima de 30%.

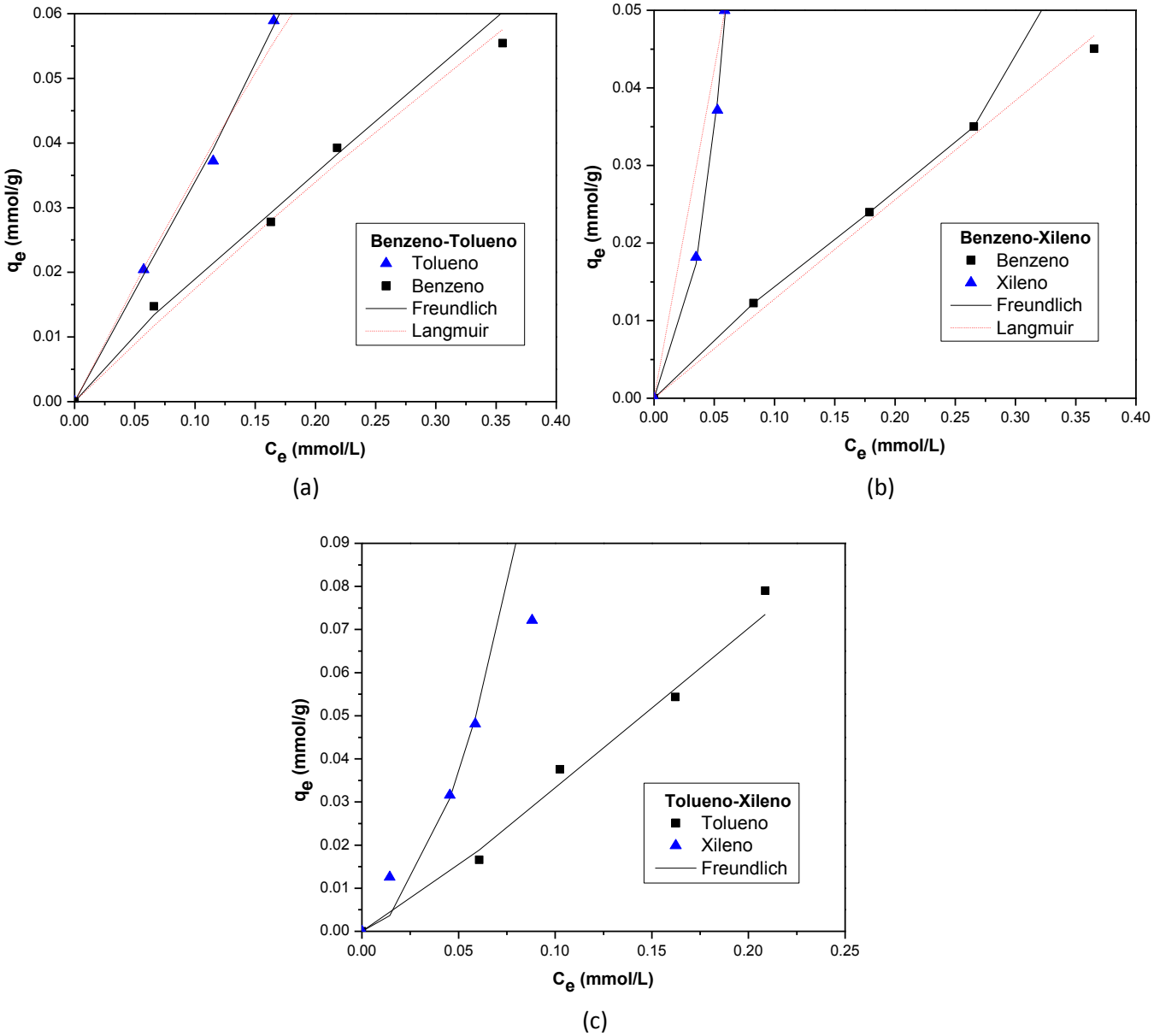

Figura 4.22 – Ajustes das Isotermas de equilíbrio na temperatura de 25 ºC de: (a) benzeno-tolueno, (b) benzeno-xileno e (c) tolueno-xileno.

4.18 – Parâmetros dos modelos de adsorção com bicompostos a 25 ºC.

	Benzeno (1)-Tolueno (2)	**Benzeno (1)-Xileno (2)**	**Tolueno (1)- Xileno (2)**
		Langmuir	
q_m *(mmol.g^{-1})*	0,5349	2727,862	
b_1 *(L.mmol^{-1})*	0,4093	0,00005	
b_2 *(L.mmol^{-1})*	0,8033	0,0003	
R_1^2	0,9947	0,9969	-
$DMR_1(\%)$	7,8493	6,2640	
R_2^2	0,9976	0,9501	
$DMR_2(\%)$	3,8044	24,6275	
		Freundlich	
a_{12}	0,3590	1,0864	0*
b_{11}	0,0002	0,0623	0,00003
b_{12}	0,7262	0,3643	0,7533
R_1^2	0,9924	0,8851	0,9934
$DMR_1(\%)$	6,2852	9,2216	0,3159
a_{21}	0*	0,5333	0,0138
b_{22}	1,4639	0,0001	0,00004
b_{21}	0,0001	1,2410	0,0624
R_2^2	0,9784	0,9989	0,7862
$DMR_2(\%)$	6,5795	3,2165	36,1665

Nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 tem-se a comparação entre as isotermas de adsorção com mono e bicompostoss dos compostos BTX.

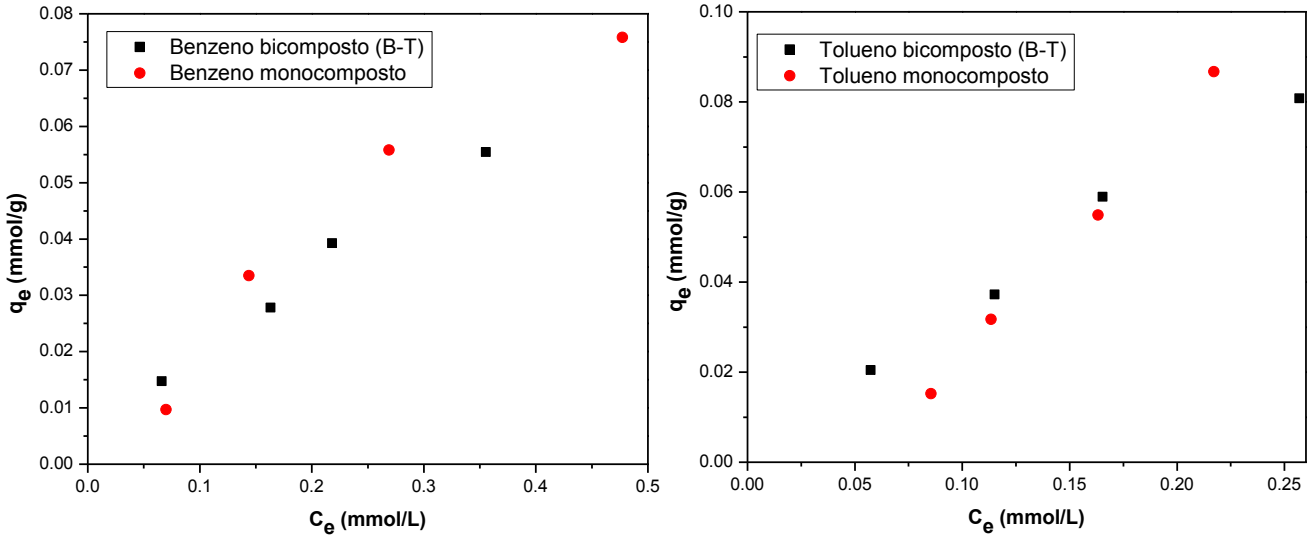

Figura 4.23 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno e tolueno monocomposto e na mistura benzeno-tolueno.

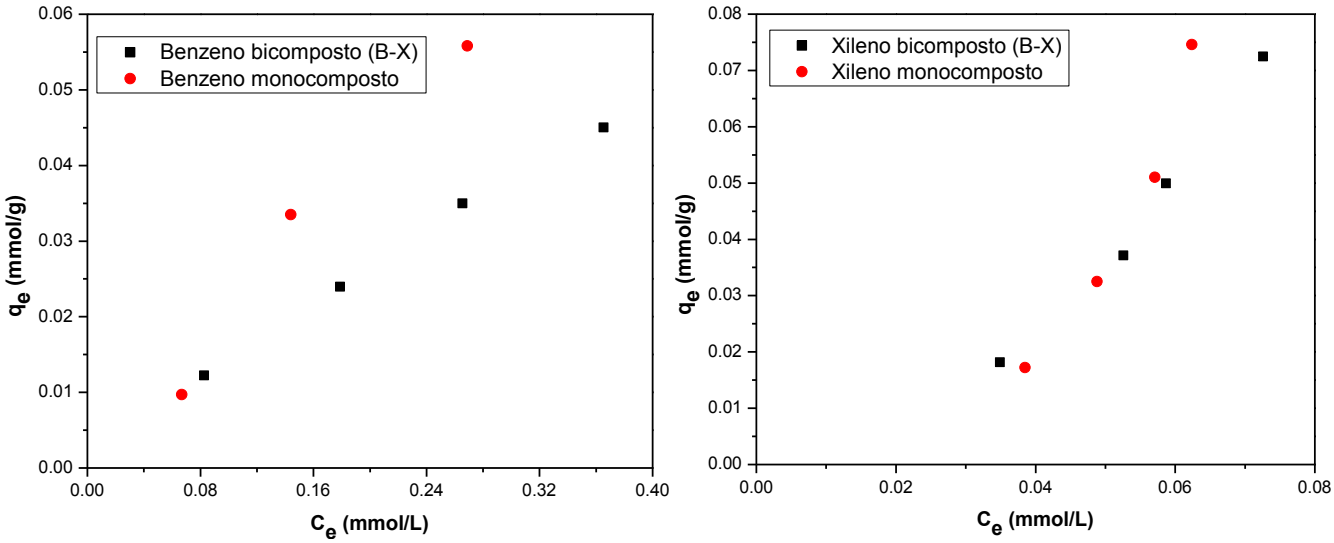

Figura 4.24 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para benzeno monocomposto e na mistura benzeno-xileno e xileno monocomposto e na mistura benzeno-xileno.

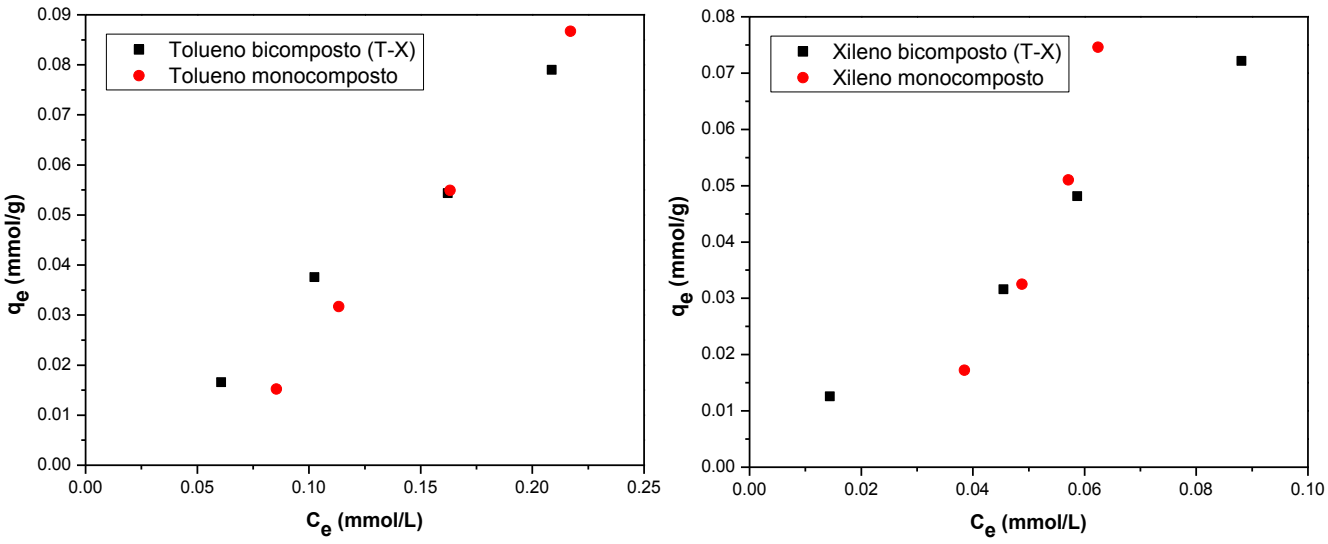

Figura 4.25 – Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e bicompostos para tolueno monocomposto e na mistura tolueno-xileno e xileno monocomposto e na mistura tolueno-xileno.

Avaliando a diferença entre a capacidade de adsorção do mesmo composto em ensaios monocomposto e bicompostos, nota-se que para o benzeno esse parâmetro é um pouco maior nos ensaios monocompostos, ou seja, ocorre uma diminuição na capacidade de adsorção na presença de outro composto devido a competição pelo sítio ativo da argila. O tolueno quase não sofre alterações na presença de outro componente, assim como o xileno na presença de benzeno. Porém, para o xileno na presença de tolueno, também houve uma influência negativa na adsorção, ou seja, o ensaio monocomposto apresentou capacidade de adsorção maior que no ensaio bicompostos. Desta maneira, verifica-se que há competição entre os compostos quando presentes na solução como misturas. Todavia, as diferentes combinações entre os compostos BTX, geram diferentes influências.

4.4.3 Equilíbrio tricompostos

A Figura 4.26 mostra a isoterma de adsorção tricompostos de BTX na temperatura próxima à ambiente, 25 ºC.

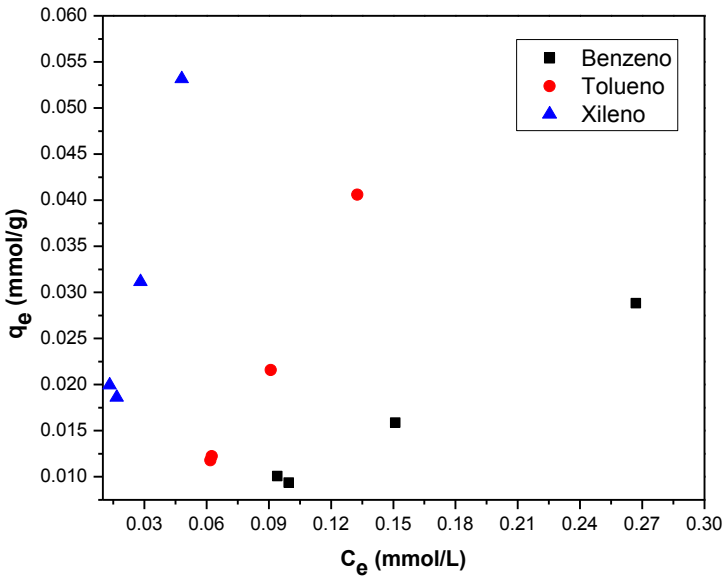

Figura 4.26 – Isoterma de adsorção tricompostos.

A capacidade máxima de adsorção segundo a isoterma tricompostos seguiu a mesma ordem obtida nos ensaios monocomposto, ou seja, xileno, tolueno e benzeno, em ordem crescente da capacidade de adsorção. Portanto, a mistura dos três compostos não gera alteração na ordem de afinidade entre composto/adsorvente. Souza et al. (2012) também encontraram a mesma ordem de afinidade comparando a adsorção monocomposto e tricompostos de BTX em carvão ativado.

Na Figura 4.27 tem-se a comparação entre as isotermas de adsorção com mono e tricompostos dos compostos BTX.

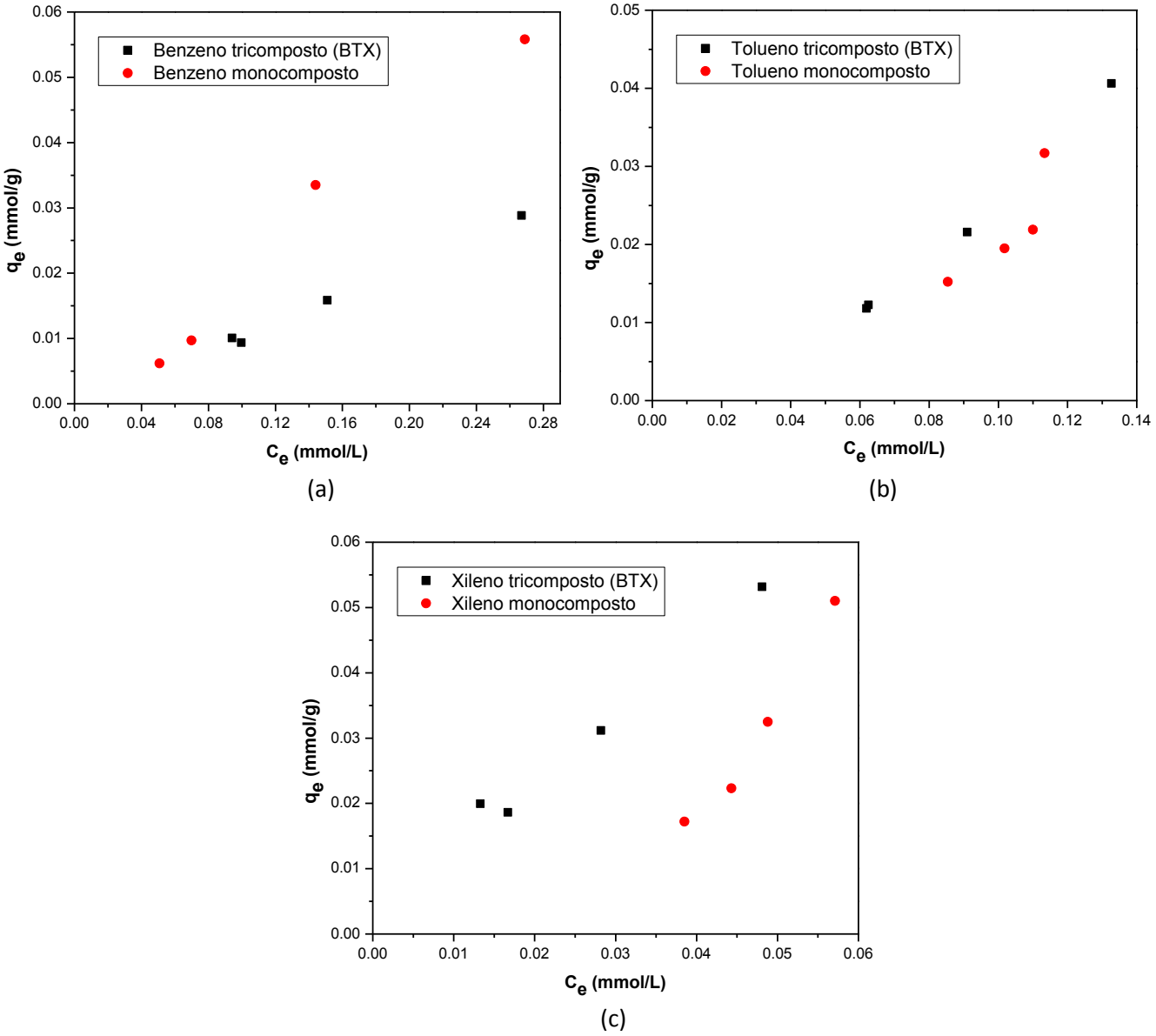

Figura 4.27 –Comparação dos resultados de equilíbrio de adsorção com monocomposto e tricompostos para: (a) benzeno monocomposto e benzeno na mistura BTX, (b) tolueno monocomposto e tolueno na mistura BTX e (c) xileno monocomposto e xileno na mistura BTX.

Na comparação da capacidade de adsorção entre os ensaios monocomposto e tricompostos, observa-se que não houve uma tendência seguida pelos três compostos. Para o benzeno, o ensaio monocomposto apresentou maior capacidade de adsorção, evidenciado uma diminuição na capacidade de adsorção do benzeno na presença de outro contaminante. O mesmo

foi verificado por Souza et al. (2012). Para o tolueno quase não houve diferença e para o xileno, o ensaio tricompostos apresentou maior capacidade de adsorção. Sendo assim, uma possível explicação é que o xileno ocupa sítios ativos de tamanhos diferentes que o benzeno e o tolueno, devido a maior massa molecular. Portanto, não é influenciado negativamente pela presença de outros compostos. Já o benzeno e tolueno, podem estar competindo pela ocupação dos sítios ativos, e assim como constatado nos ensaios monocomposto, o tolueno tem maior afinidade que o benzeno, e portanto, quase não sofre alteração comparando os ensaios monocomposto com bicompostos e tricompostos.

4.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

A Tabela 4.19 exibe os parâmetros termodinâmicos para adsorção monocomposto de benzeno, tolueno e xileno, respectivamente e a Figura 4.28 expõe os ajustes de $\frac{1}{T}$ versus $\ln(K_E)$ para adsorção monocomposto de benzeno, tolueno e xileno, usados na determinação de ΔH_{ads} e ΔS_{ads}. Os coeficientes de correlação (R^2) apresentados nas tabelas, juntamente com os parâmetros termodinâmicos, são referentes ao ajuste de $\frac{1}{T}$ *versus* $\ln(K_E)$.

Tabela 4.19 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila.

Composto	$\Delta \mathbf{H}_{ads}$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta \mathbf{S}_{ads}$ (kJ.mol^{-1}.K^{-1})	$\frac{-\Delta \mathbf{G}_{ads}}{\boldsymbol{RT}}$			$-\Delta \mathbf{G}_{ads}$ (kJ.mol^{-1})			**R²**
			Temperatura (K)			**Temperatura (K)**			
			288	**298**	**308**	**288**	**298**	**308**	
Benzeno	41,2025	0,1836	4,9066	5,4267	6,0241	11,7546	13,4517	15,4335	0,9965
Tolueno	77,0018	0,3098	5,1237	6,1798	7,2103	12,2748	15,3185	18,4726	0,9990
Xileno	100,9652	0,4002	6,3315	6,6997	9,0905	15,1683	16,6074	23,2896	0,8339

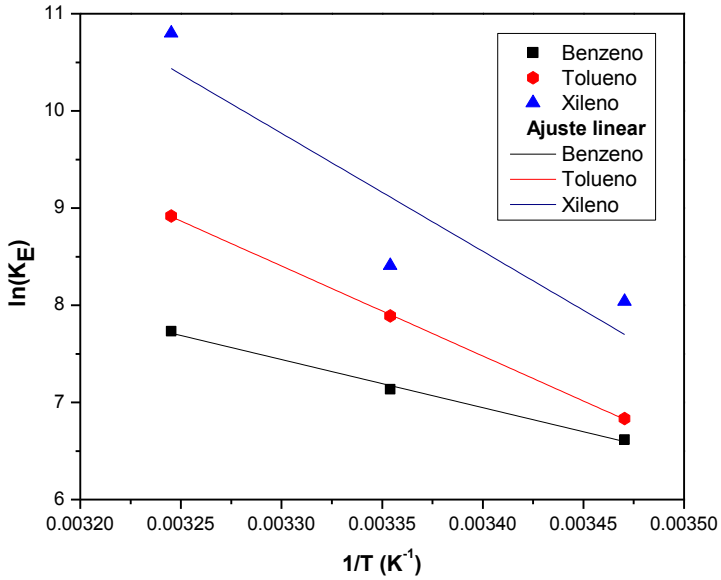

Figura 4.28 – Ajuste de $\frac{1}{T}$ versus $\ln(K_E)$ para adsorção monocomposto de benzeno, tolueno e xileno.

Os valores negativos da variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}) para os três tipos de adsorbato indicam que o processo de adsorção é espontâneo dentro das temperaturas estudadas. Geralmente, a magnitude absoluta da mudança da energia de Gibbs para a fisiossorção é para valores até -20 kJ.mol^{-1} e para quimiossorção é na gama de -400 a -80 kJ.mol^{-1} (YU et al., 2001). Desta forma, este processo pode ser considerado como fisissorção. O valor positivo da variação da entalpia (ΔH_{ads}), também em todos os casos, indica que a adsorção é de natureza endotérmica. Além disso, os valores das variações de entropia (ΔS_{ads}) são positivos, o que significa que o aumento na temperatura resulta em valores inferiores de ΔG_{ads}, favorecendo o processo de adsorção. Outros autores também verificaram resultados semelhantes, como Nishikawa et al. (2012) e Nourmoradi et al. (2012).

Outra maneira de se estimar a variação da energia de Gibbs é através da adsorção de uma única espécie sobre um adsorvente em uma solução aquosa de volume unitário (WU et al. (2009), calculada através da Equação 2.31 e apresentada nas Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22, referente a adsorção de benzeno, tolueno e xileno, respectivamente.

Tabela 4.20 - Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg.g^{-1}), e $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ para adsorção de benzeno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg.L^{-1}), e temperatura T (K).

T(K)		A_0															
		3,32	5,95	9,50	12,1	17,7	20,4	25,6	33,1	34,5	55,5	87,9	124	160	215	247	280
288	x	0,14	0,26	0,42	0,54	0,81	0,87	1,47	1,37	1,72	2,81	4,15	5,59	7,36	8,44	9,06	10,8
	y	0,33	0,59	0,95	1,21	1,77	2,04	2,56	3,31	3,45	5,55	8,79	12,4	16,0	21,5	24,7	28,0
T(K)		A_0															
		3,57	4,46	8,05	8,81	13,0	37,4	64,6	96,5	127	177	213	254	294			
298	x	0,20	0,19	0,46	0,48	0,76	2,61	4,36	5,92	7,72	10,5	12,4	14,5	16,8			
	y	0,36	0,45	0,81	0,88	1,30	3,74	6,46	9,65	12,7	17,7	21,3	25,4	29,4			
T(K)		A_0															
		3,22	5,73	8,74	12,0	16,7	21,3	35,3	56,1	89,8	123	152	203	251			
308	x	0,21	0,39	0,61	0,86	1,12	1,41	2,43	4,28	6,56	8,86	10,7	13,9	17,1			
	y	0,32	0,57	0,87	1,20	1,67	2,13	3,53	5,61	8,98	12,3	15,1	20,3	25,1			
T(K)		$\frac{\Delta G_{ads}}{RT} = \left(A_0.\ln\left(1-\frac{x}{y}\right) + (W_0.\beta).ln\left(1-\frac{x}{\beta}\right)\right)/78{,}11$															
288	$\frac{x}{y}$	0,42	0,45	0,44	0,45	0,46	0,43	0,58	0,42	0,50	0,51	0,47	0,45	0,46	0,39	0,37	0,39
	$\frac{x}{\beta}$	0,01	0,02	0,04	0,05	0,08	0,08	0,14	0,13	0,16	0,26	0,38	0,52	0,68	0,78	0,84	1,00
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,04**	**0,08**	**0,13**	**0,16**	**0,25**	**0,26**	**0,48**	**0,42**	**0,55**	**0,92**	**1,39**	**1,96**	**2,84**	**3,47**	**3,97**	**20,0**
298	$\frac{x}{y}$	0,55	0,43	0,57	0,55	0,58	0,70	0,67	0,61	0,61	0,60	0,58	0,57	0,57			
	$\frac{x}{\beta}$	0,01	0,01	0,03	0,03	0,05	0,16	0,26	0,35	0,46	0,63	0,74	0,87	1,00			
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,06**	**0,06**	**0,15**	**0,15**	**0,24**	**0,94**	**1,57**	**2,11**	**2,85**	**4,17**	**5,25**	**7,07**	**20,0**			
308	$\frac{x}{y}$	0,67	0,69	0,70	0,71	0,67	0,66	0,69	0,76	0,73	0,72	0,71	0,69	0,68			
	$\frac{x}{\beta}$	0,01	0,02	0,04	0,05	0,07	0,08	0,14	0,25	0,38	0,52	0,63	0,81	1,00			
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,07**	**0,14**	**0,21**	**0,30**	**0,38**	**0,49**	**0,86**	**1,66**	**2,57**	**3,60**	**4,55**	**6,69**	**22,2**			

Tabela 4.21 - Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg.g^{-1}), e $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ para adsorção de tolueno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg.L^{-1}), e temperatura T (K).

T(K)		A_0															
		4,32	6,17	9,50	13	16	19	24	27	40	75	110	135	167	193	235	273
288	x	0,32	0,49	0,62	0,86	1,00	1,22	1,64	1,76	2,34	4,95	7,26	8,72	10,7	12,8	16,3	19,7
	y	0,43	0,62	0,95	1,30	1,56	1,94	2,41	2,69	3,99	7,49	11,0	13,5	16,7	19,3	23,5	27,3
T(K)		A_0															
		4,6	6,1	8,1	13	15	22	27	30	40	66	100	126	173	228	265	297
298	x	0,10	0,23	0,37	0,74	0,91	1,40	1,80	2,02	2,92	5,06	7,99	10,3	13,9	18,5	21,2	23,9
	y	0,46	0,61	0,81	1,26	1,52	2,19	2,73	3,03	3,96	6,57	9,99	12,6	17,3	22,8	26,5	29,7
T(K)		A_0															
		3,27	4,73	7,54	10	16	20	26	28	42	61	85	121	142	169	198	233
308	x	0,24	0,38	0,63	0,86	1,33	1,73	2,28	2,30	3,42	5,26	7,40	10,7	12,4	15,0	17,1	20,6
	y	0,33	0,47	0,75	1,02	1,56	2,03	2,64	2,78	4,17	6,14	8,47	12,1	14,2	16,9	19,8	23,3
T(K)		$\frac{\Delta G_{ads}}{RT} = \left(A_0 . \ln\left(1 - \frac{x}{y}\right) + (W_0 . \beta) . ln\left(1 - \frac{x}{\beta}\right) \right) / 92{,}14$															
288	$\frac{x}{y}$	0,73	0,79	0,65	0,66	0,64	0,63	0,68	0,65	0,59	0,66	0,66	0,65	0,64	0,66	0,69	0,72
	$\frac{x}{\beta}$	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,12	0,25	0,37	0,44	0,54	0,65	0,83	1,0
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,10**	**0,16**	**0,18**	**0,25**	**0,28**	**0,35**	**0,48**	**0,51**	**0,65**	**1,50**	**2,27**	**2,77**	**3,55**	**4,50**	**6,76**	**31,7**
298	$\frac{x}{y}$	0,22	0,37	0,45	0,59	0,60	0,64	0,66	0,67	0,74	0,77	0,80	0,82	0,80	0,81	0,80	0,8
	$\frac{x}{\beta}$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,08	0,08	0,12	0,21	0,33	0,43	0,58	0,78	0,89	1,0
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,02**	**0,06**	**0,09**	**0,20**	**0,25**	**0,40**	**0,52**	**0,59**	**0,91**	**1,67**	**2,80**	**3,81**	**5,33**	**8,00**	**10,3**	**31,9**
308	$\frac{x}{y}$	0,72	0,81	0,83	0,85	0,86	0,85	0,87	0,83	0,82	0,86	0,87	0,88	0,87	0,89	0,87	0,88
	$\frac{x}{\beta}$	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,07	0,09	0,09	0,14	0,21	0,29	0,42	0,49	0,59	0,68	0,81
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,07**	**0,13**	**0,21**	**0,30**	**0,48**	**0,61**	**0,83**	**0,79**	**1,18**	**1,93**	**2,85**	**4,37**	**5,06**	**6,46**	**7,41**	**10,0**

Tabela 4.22 - Medidas de densidades de equilíbrio de adsorção, x (mg.g^{-1}), e $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ para adsorção de xileno em argila organofílica para diferentes valores de concentração, A_0 (mg.L^{-1}), e temperatura T (K).

T(K)		A_0												
		5,43	7,94	11,2	12,6	20,6	22,0	27,1	27,1	38,9	55,0	86,5	121	148
288	x	0,23	0,35	0,69	0,78	1,52	1,63	1,97	1,90	2,92	4,11	6,72	9,94	11,9
	y	0,54	0,79	1,12	1,26	2,06	2,20	2,71	2,71	3,89	5,50	8,65	12,1	14,8
T(K)		A_0												
		7,30	10,2	12,0	17,8	22,4	28,4	31,6	39,7	60,2	85,8	113	148	171
298	x	0,46	0,69	0,88	1,41	1,83	2,37	2,74	3,45	5,41	7,92	10,4	13,7	16,0
	y	0,73	1,02	1,20	1,78	2,24	2,84	3,16	3,97	6,02	8,58	11,3	14,8	17,1
T(K)		A_0												
		7,08	9,61	11,2	15,7	20,5	26,9	32,6	51,2	68,5	108	114	139	177
308	x	0,46	0,71	0,86	1,30	1,77	2,38	2,92	4,70	6,41	10,2	10,7	13,3	17,0
	y	0,71	0,96	1,12	1,57	2,05	2,69	3,26	5,12	6,85	10,8	11,4	13,9	17,7
T(K)		$\frac{\Delta G_{ads}}{RT} = \left(A_0.\ln\left(1-\frac{x}{y}\right)+(W_0.\beta).ln\left(1-\frac{x}{\beta}\right)\right)/106{,}16$												
288	$\frac{x}{y}$	0,42	0,44	0,61	0,62	0,74	0,74	0,73	0,70	0,75	0,75	0,78	0,82	0,81
	$\frac{x}{\beta}$	0,02	0,03	0,06	0,07	0,13	0,14	0,16	0,16	0,24	0,34	0,56	0,83	1,00
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,05**	**0,08**	**0,17**	**0,19**	**0,41**	**0,44**	**0,53**	**0,50**	**0,83**	**1,19**	**2,16**	**3,97**	**10,7**
298	$\frac{x}{y}$	0,64	0,68	0,73	0,79	0,82	0,83	0,87	0,87	0,90	0,92	0,93	0,93	0,93
	$\frac{x}{\beta}$	0,03	0,04	0,05	0,09	0,11	0,15	0,17	0,22	0,34	0,50	0,65	0,86	1,00
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,11**	**0,18**	**0,23**	**0,40**	**0,54**	**0,72**	**0,88**	**1,13**	**1,92**	**3,10**	**4,35**	**6,59**	**21,5**
308	$\frac{x}{y}$	0,65	0,74	0,77	0,83	0,86	0,88	0,90	0,92	0,94	0,94	0,94	0,95	0,96
	$\frac{x}{\beta}$	0,03	0,04	0,05	0,08	0,10	0,14	0,17	0,28	0,38	0,60	0,63	0,78	1,00
$\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}$		**0,11**	**0,19**	**0,24**	**0,39**	**0,55**	**0,79**	**1,00**	**1,72**	**2,52**	**4,35**	**4,69**	**6,39**	**17,6**

Os valores das capacidades de adsorção, β, utilizados para os cálculos foram estimados pela Figura 4.18 considerando a capacidade de adsorção máxima para cada temperatura estudada para cada composto. Estes valores foram iguais a 11, 19,72 e 11,96 $mg.g^{-1}$ a 288,15 K, 16,80, 23,90 e 15,96 $mg.g^{-1}$ a 298,15 K e 17,11, 25,33 e 17,02 $mg.g^{-1}$ a 308,15 K, para benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, para as três temperaturas.

Os valores de $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ negativos obtidos para adsorção monocomposto dos BTX em toda gama de concentrações inicias estudadas sobre a argila organofílica confirmam a natureza espontânea em todo o processo de adsorção, que está de acordo com os princípios termodinâmicos. Como uma tendência geral, valores mais elevados de β (capacidade máxima de adsorção) foram obtidos a temperaturas mais elevadas, o que indica que a adsorção pode apresentar um comportamento endotérmico. Sendo assim, os resultados obtidos pelo método de Wu et al. (2009) confirmaram os resultados obtidos anteriormente. Comparando os resultados apresentados na Tabela 4.19 com os resultados obtidos pelo método de WU et al. (2009) para a faixa de concentração válida para Lei de Henry (até A_0=10 $mg.L^{-1}$), nota-se que os valores de $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ pelo método de Wu et al. (2009) são menores, o que pode ocorrer devido a este método determinar $\frac{\Delta G_{ads}}{RT}$ ponto a ponto e não de uma maneira global para a faixa estudada.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

4.6.1 Área superficial e características dos poros

O valor da área superficial e volume de poros da argila organofílica estão apresentandos na Tabela 4.26. A área superficial foi determinada pelo método de BET, pois este foi o que melhor ajustou os dados se comparado com o método que usa as isotermas de Langmuir. A área de superfície, bem como o volume dos micro e mesoporos apresentaram valores pequenos. Isto é atribuído à microestrutura de argila organofílica pois a intercalação do sal quaternário provoca uma expansão interlamelar, de tal modo que os cátions do sal podem bloquear este espaço e impedem a passagem de moléculas de N_2 e o sal irá ocupar os sítios ativos que poderiam estar

disponíveis para N_2 (HE et al., 2006; WANG et al., 2004). Os valores de área superficial encontrados por outros autores para argilas variam muito. Por exemplo, Galindo et al. (2011) encontraram valor de 11,51 $m^2.g^{-1}$ para argila Fluidgel modificada quimicamente, Santos e Silva (2012) obtiveram uma área superfícial de 6 $m^2.g^{-1}$ para uma argila modificada com HDTMA e Bertagnolli (2010) trabalhou com várias argilas, sendo que os valores das áreas superficiais variaram de 0,123 a 65,414 $m^2.g^{-1}$. No entanto, para a argila organofílica estudada por Bertagnolli (2010), o valor da área superficial foi de 1,588 $m^2.g^{-1}$, o qual está bem próximo do valor obtido para a argila investigada neste estudo.

A isoterma de adsorção-dessorção da amostra de argila organofílica apresentada na Figura 4.29 pode ser classificada por Brunauer, Emmet e Teller (1938) como isoterma de adsorção do tipo II, característico de multicamadas, a qual ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (WANG et al., 2004). Este tipo sigmoidal (em forma de S) de isoterma é frequentemente encontrado em sólidos não-porosos ou sólidos com poros maiores do que microporos. Observa-se também na Figura 4.29 que a isoterma de dessorção de N_2 é praticamente coincidente com a adsorção mas, mesmo neste caso, a histerese deve ser levada em consideração e está na faixa de 10% da carga total.

Tabela 4.23 - Área Superficial e volume de poros pelo método de BET.

Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	R^2	V_{mi} ($cm^2.g^{-1}$)	V_{mes} ($cm^2.g^{-1}$)
2,7001	0,8556	0,284	2,298

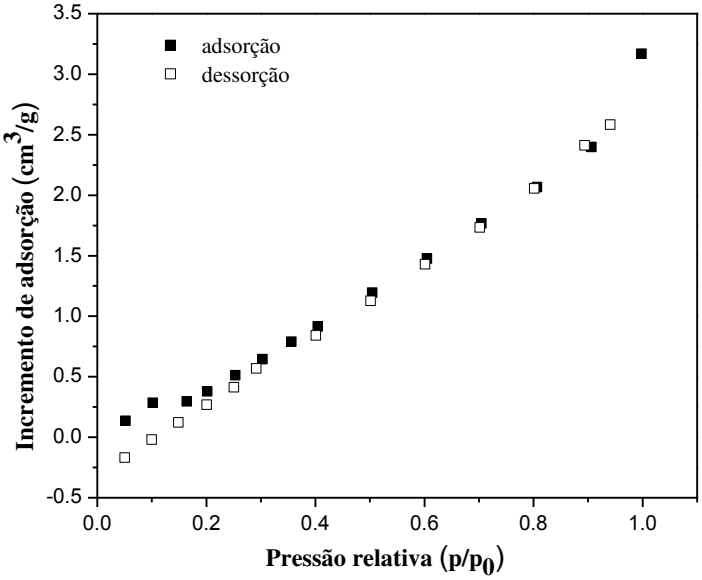

Figura 4.29 - Isotermas de adsorção de N_2 a 77 K.

A Figura 4.30 mostra a distribuição dos poros da argila segundo a adsorção de N_2. Segundo a classificação da IUPAC (1985), há presença de micro e mesoporos, diâmetros menores que 2 nm e diâmetros entre 2 e 50 nm, respectivamente. A justificativa para todos os volumes de poros serem tão baixos é provavelmente devido à dificuldade de intrusão de nitrogênio nos espaços ocupados pelas moléculas do sal, uma vez que a argila é do tipo organofílica.

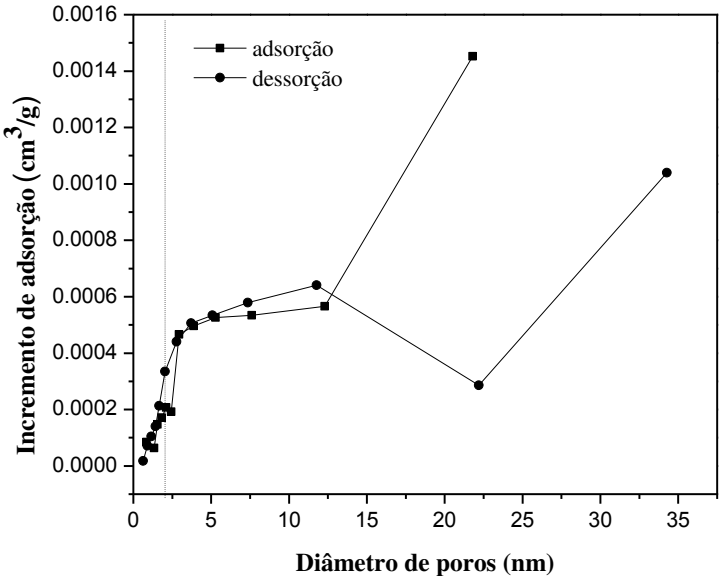

Figura 4.30 - Distribuição do diâmetro de poros para argila orgnofílica comercial.

A Figura 4.31 apresenta a distribuição de poros segundo a análise de porosimetria de Hg para a argila comercial juntamente com as argilas contaminadas com benzeno, tolueno e xileno, que é usada para identificar os macroporos. Observa-se que o maior número de poros da argila organofílica ocorre para um diâmetro próximo de 200.10^3 nm.

Verifica-se que há um perfil de distribuição dos poros bem semelhantes para as argilas. Entre os diâmetros de 150 e 250 $nm.10^3$ nota-se uma diferença no volume de mercúrio intrudido. Porém, este é de uma escala muito pequena, variando apenas em torno de 1,4 $cm^3.g^{-1}$ o incremento de adsorção. Desta maneira, não é possivel concluir que há um maior ou menor número de poros na faixa citada.

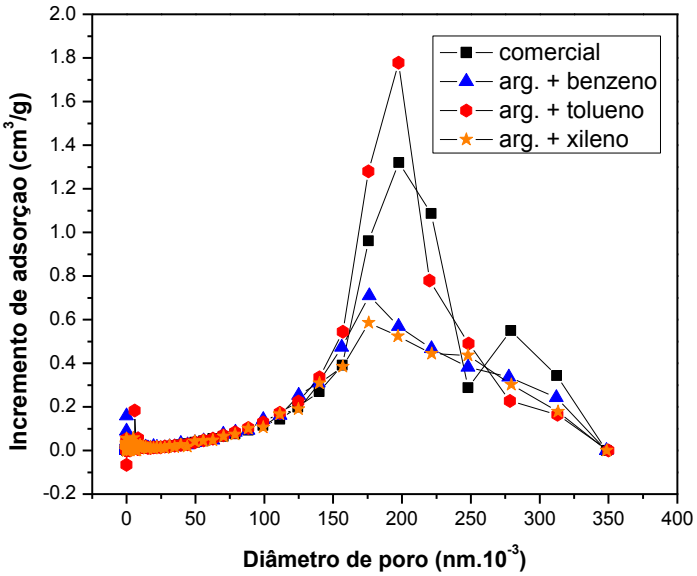

Figura 4.31 - Distribuição do diâmetro de poro para a argila comercial e após adsorção de benzeno, tolueno e xileno, separadamente.

Analisando simultaneamente a distribuição dos poros, tanto pelo método BJH, como por porosimetria de mercúrio, conclui-se que a argila organofílica tem poucos poros, uma vez que o volume penetrado em ambos os casos é muito baixo. Deste modo, a adsorção pode ocorrer devido à troca, onde uma molécula orgânica deixa o material adsorvente para a entrada da molécula que se deseja adsorver.

Os valores de porosidade e densidade aparente e real da partícula são apresentados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Densidade aparente, densidade real e porosidade da partícula.

ρ_{ap} (g.cm^{-3})	ρ_{real} (g.cm^{-3})	ε_p (%)
1,0474	1,6516	36,58

A porosidade pode ser considerada baixa se comparada com outras argilas. Breus et al. (2008) avaliaram um material argiloso do tipo zeólita que apresentou porosidade de partícula de 51%.

4.6.2 Morfologia e composição química

A Figura 4.32 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura para argila comercial com diferentes aumentos. Pode-se observar que as partículas não são homogêneas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos e o perfil dos aglomerados se mostra irregular. Apresentam espaçamentos, ou seja, uma estrutura mais aberta e possuem ondulações que indicam o empilhamento das camadas. Estas análises estão de acordo com as informações de Davis et al. (1950) e Santos (1975). Além disso, a micrografia referente ao aumento de 7000 vezes apresenta os cristais do sal organoclorado presente no adsorvente. A partir das micrografias não foi possível identificar a presença de poros.

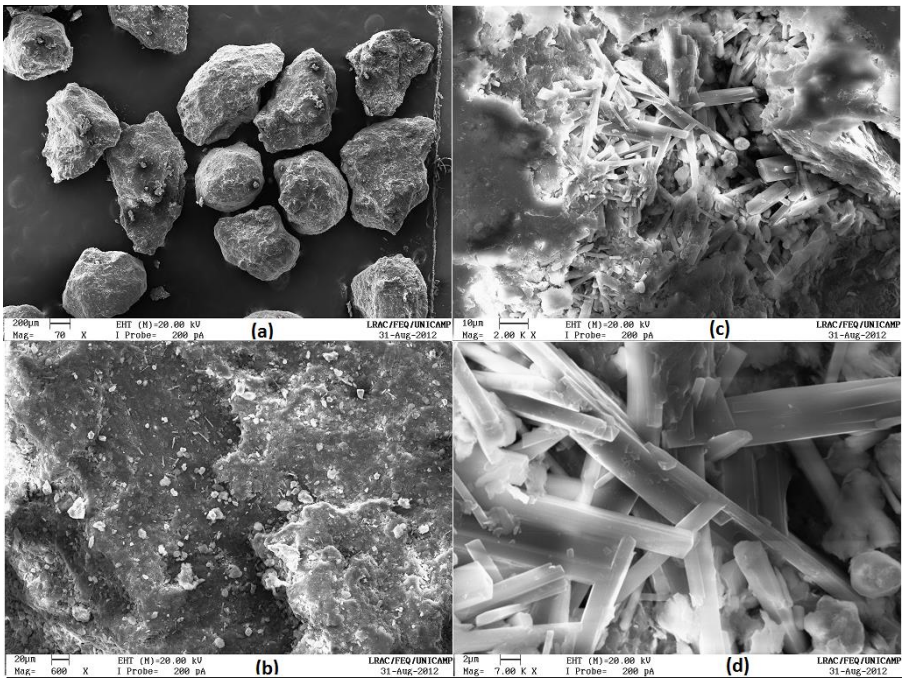

Figura 4.32 - Micrografias eletrônicas de varreduras para argila comercial com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x.

As Figuras 4.33, 4.34 e 4.35 apresentam as micrografias eletrônicas de varreduras para as argilas contaminadas com benzeno, tolueno e xileno, respectivamente. As micrografias não estão com os mesmos aumentos em cada figura, pois devido as amostra serem diferentes foram escolhidos os aumentos que melhor proporcionassem a visualização de detalhes. Comparando estas figuras com a Figura 4.32 nota-se a ausência dos cristais referentes ao sal organoclorado.

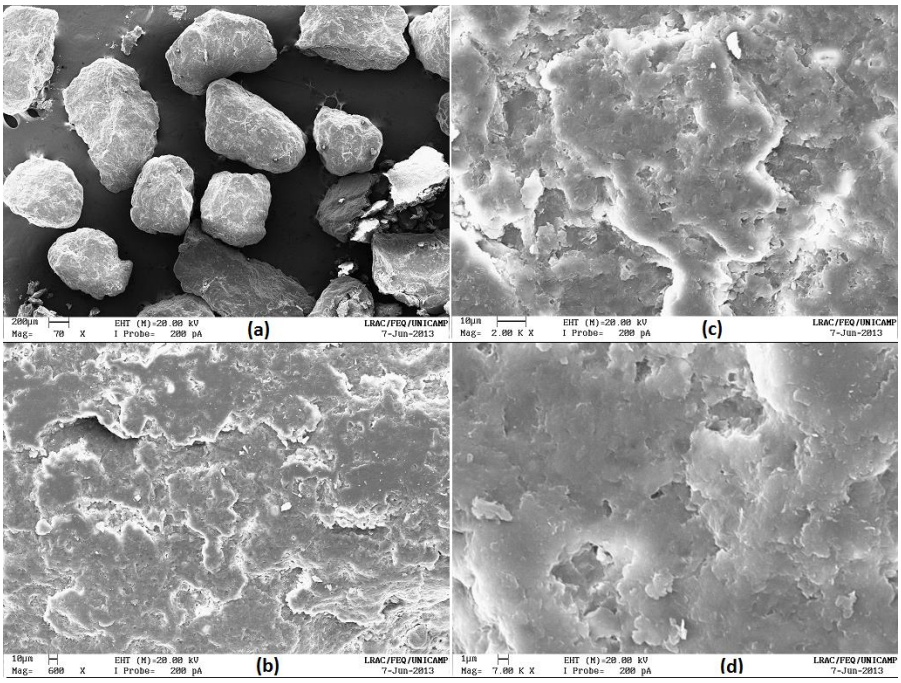

Figura 4.33 - Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com benzeno com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x.

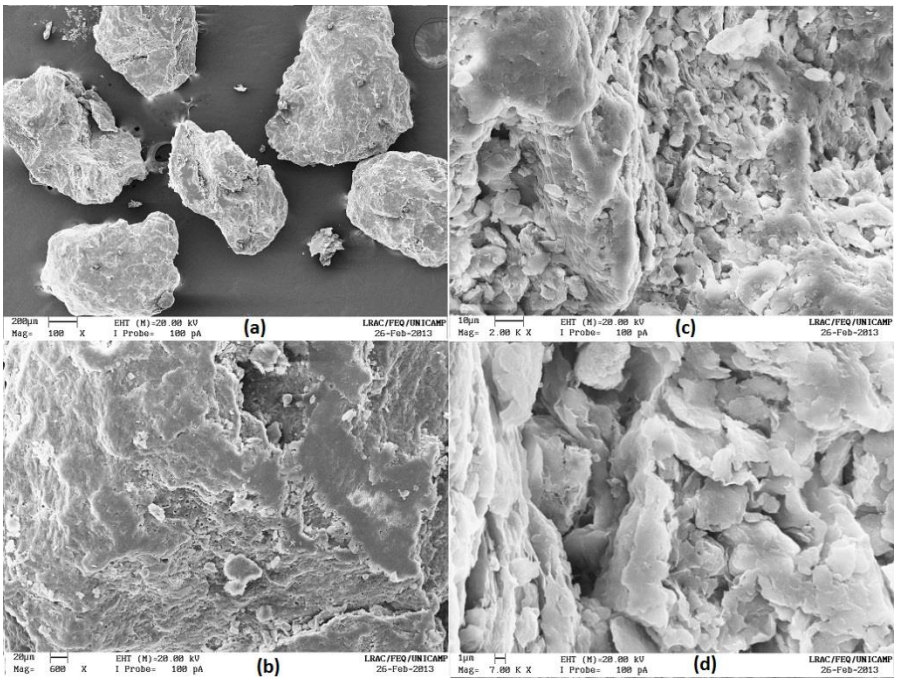

Figura 4.34 - Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com tolueno com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x.

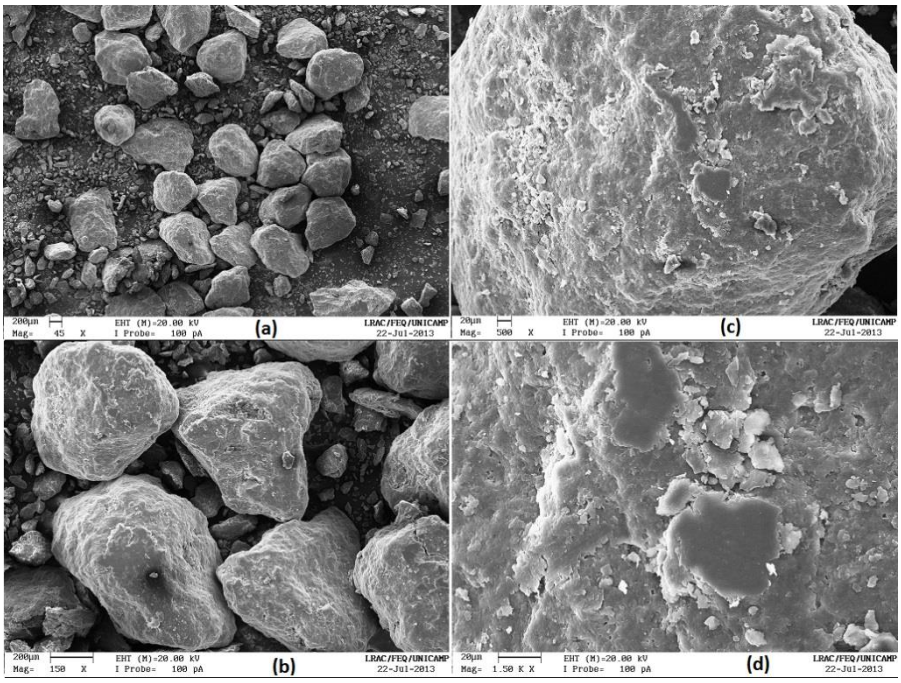

Figura 4.35 - Micrografias eletrônicas de varreduras para argila contaminada com xileno com aumento: (a) 45x; (b) 150x; (c) 500x e (d) 1500x.

A Tabela 4.25 apresenta os percentuais médios de elementos em diferentes amostras da argila comercial e das argilas contaminadas com BTX. Elementos base das argilas do grupo esmectítica, oriundos da estrutura do filossilicato, são encontrados em quantidades significativas, como Si, Al, Mg, Fe, e O. Os elementos Na^{+} e Ca^{2+} estão presentes nos espaços interlamelares da argila e são cátions trocáveis no processo de organofilização. A presença desses elementos, bem como, os cristais identificados na Figura 4.32 indicam que o processo de organofilização foi realizado com baixa quantidade de água. Pequenos traços de Ti são provenientes do óxido de titânio. A presença de Cl e C é devida a decomposição do sal usado na organofilização, o qual não se tem conhecimento por ser uma argila comercial. Composições semelhantes para diferentes tipos de argilas organofílicas foram encontradas pelos autores Martín et al. (2011) e Silva et al. (2007).

A partir da análise semi-quantitativa pontual da composição química pode-se observar que com a adsorção dos BTX houve uma redução dos cátions Na^{+} devido à solvatação causada pela água adsorvida. Já a ausência ou grande redução do cloro indica a retirada do sal para

entrada do composto orgânico adsorvido. Esta análise está de acordo com a análise de MEV que mostrou a ausência dos cristais do sal organoclorado após o processo de adsorção.

Tabela 4.25 - Percentuais médio de elementos nas amostra por EDS.

Argila	**Composição (%)**										
	Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**Ca**	**Ti**	**Fe**	**O**	**Cl**	**C**	**S**
Comercial	2,02	0,90	5,06	13,8	0,16	0,15	1,71	43,08	1,44	31,44	0,21
Arg.+ B	0,28	0,93	5,28	14,16	0,12	0,17	1,57	44,62	0	32,76	0,09
Arg.+ T	0,31	1,04	5,40	14,60	0,16	0,18	1,54	44,82	0,11	31,84	0
Arg.+ X	0,30	0,97	5,37	14,63	0,15	0,16	1,99	43,84	0,10	32,49	0

4.6.3 Compostos presentes e intercalados

A Figura 4.36 apresenta as espectroscopias na região do infravermelho por transformada de Fourier para a argila comercial e para as argilas contaminadas com BTX.

Para argila comercial, as bandas 3630,6 cm^{-1} e 3439,7 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico O-H e ao estiramento simétrico O-H, respectivamente. Já a banda 1648,4 cm^{-1} é correspondente a deformação angular H-O-H (SANTOS e SILVA, 2012; BERTAGNOLLI, 2010; BALA et al., 2000). Observa-se também o surgimento do estiramento vibracional da ligação C-H proveniente dos cátions orgânicos, evidenciados pelas bandas 2916,3 cm^{-1} e 2845,7 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico C-H e ao estiramento simétrico C-H, respectivamente. A banda 1466,7 cm^{-1} é correspondente a deformação angular CH_2 (VAIA et al, 1994). A banda 1034,2 cm^{-1} é referente ao estiramento Si-O e as bandas entre 913,9 e 622,1 cm^{-1} se devem às camadas de octaedros (ZHANG et al., 2003). Por fim, a banda de 510,9 cm^{-1} corresponde à estrutura do filossilicato, associada a estiramentos e deformações angulares do Si-O-Si e Si-O-Al. Estas vibrações ocorrem dentro da estrutura cristalina sem serem afetadas pelos cátions intercalados, estando presentes em todas as argilas (LI et al., 2008).

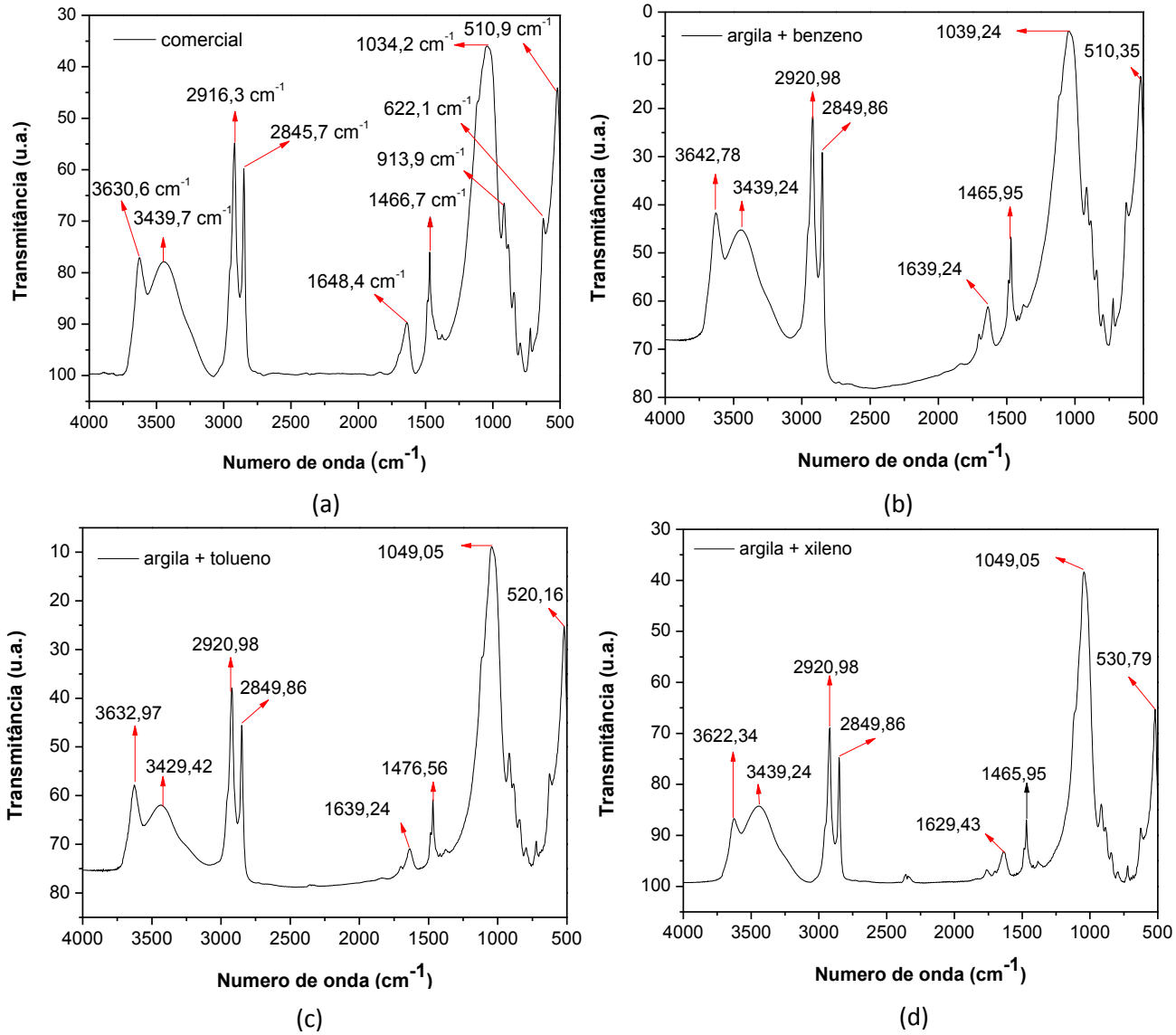

Figura 4.36 - Espectroscopias na região do infravermelho da argila (a) comercial, (b) contaminada com benzeno, (c) contaminada com tolueno e (d) contaminada com xileno.

Verifica-se que todos os picos presentes na argila comercial também estão presentes nas argilas contaminadas com pequenas variações nas intensidades das bandas. Essas alterações muito pequenas nas intensidades das bandas entre a argila comercial e as contaminadas sugere que o complexo BTX/argila possui um ambiente estrutural microscópico que não é muito diferente do da argila antes do processo de remoção. A validação destes resultados exige a aplicação de técnicas avançadas estruturais.

4.6.4 Comportamento térmico

A partir da análise termogravimétrica avalia-se a decomposição do composto orgânico intercalado, as etapas de desidratação e decomposição da argila. A Figura 4.37 ilustra as curvas de TGA e DTG para argila organofílica comercial e para as argilas contaminadas. Analisando as curvas referente a argila comercial, há dois picos endotérmico abaixo de 100 ºC referente à perda de água livre adsorvida na superfície do adsorvente e à perda de água dos cátions interlamelares (SANTOS e SILVA, 2012; MARTÍN et al., 2011; BERTAGNOLLI et al., 2009; PAIVA et al., 2008). Os picos entre 100 e 300 ºC são referentes as reações térmicas da matéria orgânica, característicos da evaporação e decomposição dos compostos orgânicos presentes na argila quando em atmosfera inerte. Mais especificamente, o pico próximo a 100 ºC é devido a decomposição do sal usado na organofilização. O último pico próximo a 600 ºC pode ser atríbuido a desidroxilação da estrutura do argilo mineral. (SANTOS e SILVA, 2012;. MARTÍN, 2011; BERTAGNOLLI, 2010; PAIVA et al., 2008). A perda total de massa foi de 33,85% e está próxima dos valores para as argilas organofílicas estudadas por Santos e Silva (2012) e Bertagnolli (2010).

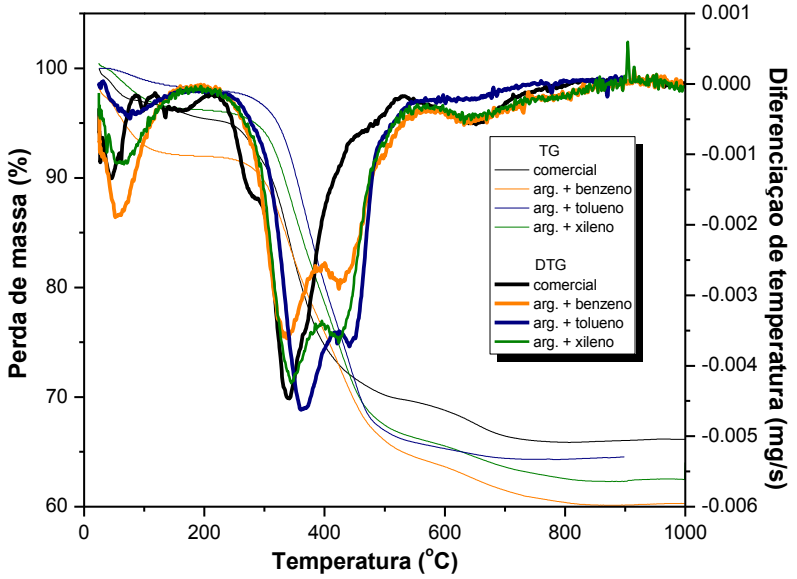

Figura 4.37 – Curvas de TGA e DTG da argila comercial e das argila contaminadas com BTX.

Comparando as curvas da argila comercial com as argilas contaminadas, verifica-se a ausência do último pico inferior a 100 ºC e a ausência do primeiro pico acima de 100 ºC. Este resultado indica que as argilas contaminadas perderam durante o processo de adsorção o sal usado na organofilização. Portanto, não apresentam o pico referente à perda de água dos cátions interlamelares e o pico referente a decomposição do sal. Porém, as argilas contaminadas apresentaram um pico a mais do que a argila comercial, próximo a 400 ºC, que pode ser devido a evaporação dos compostos orgânicos adsorvidos (BTX).

A Figura 4.38 apresenta as curvas obtidas através da análise de DSC para argila comercial e para as argilas contaminadas com BTX. Analisando a curva da argila comercial, observa-se nesta análise um pico endotérmico referente a desidratação (água externa) que está abaixo de 50 ºC (MARTÍN et al., 2011). Ocorrem também dois picos endotérmicos acima de 150 ºC, devido às reações térmicas da matéria orgânica, característicos da evaporação e decomposição dos compostos orgânicos quando em atmosfera inerte. Um outra região seria encontrada caso a análise fosse feita em temperaturas maiores que 500 ºC, sendo esta referente a desidroxilação da argila, também com picos endotérmicos quando em atmosfera inerte (SANTOS e SILVA, 2012; BERTAGNOLLI, 2010).

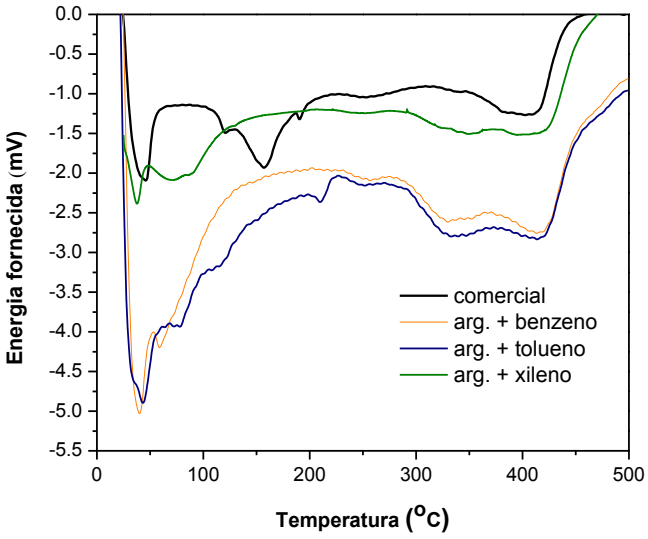

Figura 4.38 - DSC da argila comercial e das argila contaminadas.

Comparando as curvas da argila comercial com as curvas das argilas contaminadas, verifica-se a ausência do primeiro pico acima de 150 ºC, sugerindo assim que este pico é referente ao sal usado na organofilização, e portanto, as amostras contaminadas não possuem mais o sal na sua composição, assim como indicou a análise de TG. Além disso, para as argilas contaminadas ocorreu a presenção de dois picos que não estão presentes na argila comercial, um deles um pouco abaixo de 100 ºC e o outro próximo a 300 ºC. Estes picos podem ser referentes à evaporação dos compostos orgânicos adsorvidos (BTX).

As análises de TG e DSC estão de acordo com o que foi verificado nas análises de MEV e EDS, que também indicaram a saída do sal usado na organofilização após o processo de adsorção.

4.6.5 Espaçamento basal por difração de raios X

Os difratogramas da argila comercial e das argilas contaminadas encontram-se na Figura 4.39.

Analisando o resultado da argila comercial, observa-se que a argila não se caracteriza por uma estrutura altamente cristalina, o que é típico de argilominerais. O pico referente ao plano 001 para argila comercial está localizado em 2θ= 4,51 graus, o que fornece uma distância basal de 21,74 Angstron. Outros autores que estudaram argilas organofílicas obtiveram valores próximos a estes, como Santos e Silva (2012), Bertagnolli (2010) e Amaral et al. (2010), que encontraram uma distância basal de 20,58 Å em 2θ= 4,29 graus, 19,6 Å em 2θ= 4,5 e 20,98 Å, respectivamente. Essa ocorrência de um pico antes de 2θ= 10° é representativa da distância basal d_{001} nas argilas esmectitas (MOORE e REYNOLDS, 1997). O baixo valor de 2θ referente ao plano 001 e, consequentemente, um alto valor da distância basal quando comparado com argilas não organofílicas, está relacionado ao sal que foi inserido no processo de organofilização da argila e que promove a antecipação do ângulo 2θ devido às modificações causadas na estrutura da argila (PAIVA e MORALES, 2012).

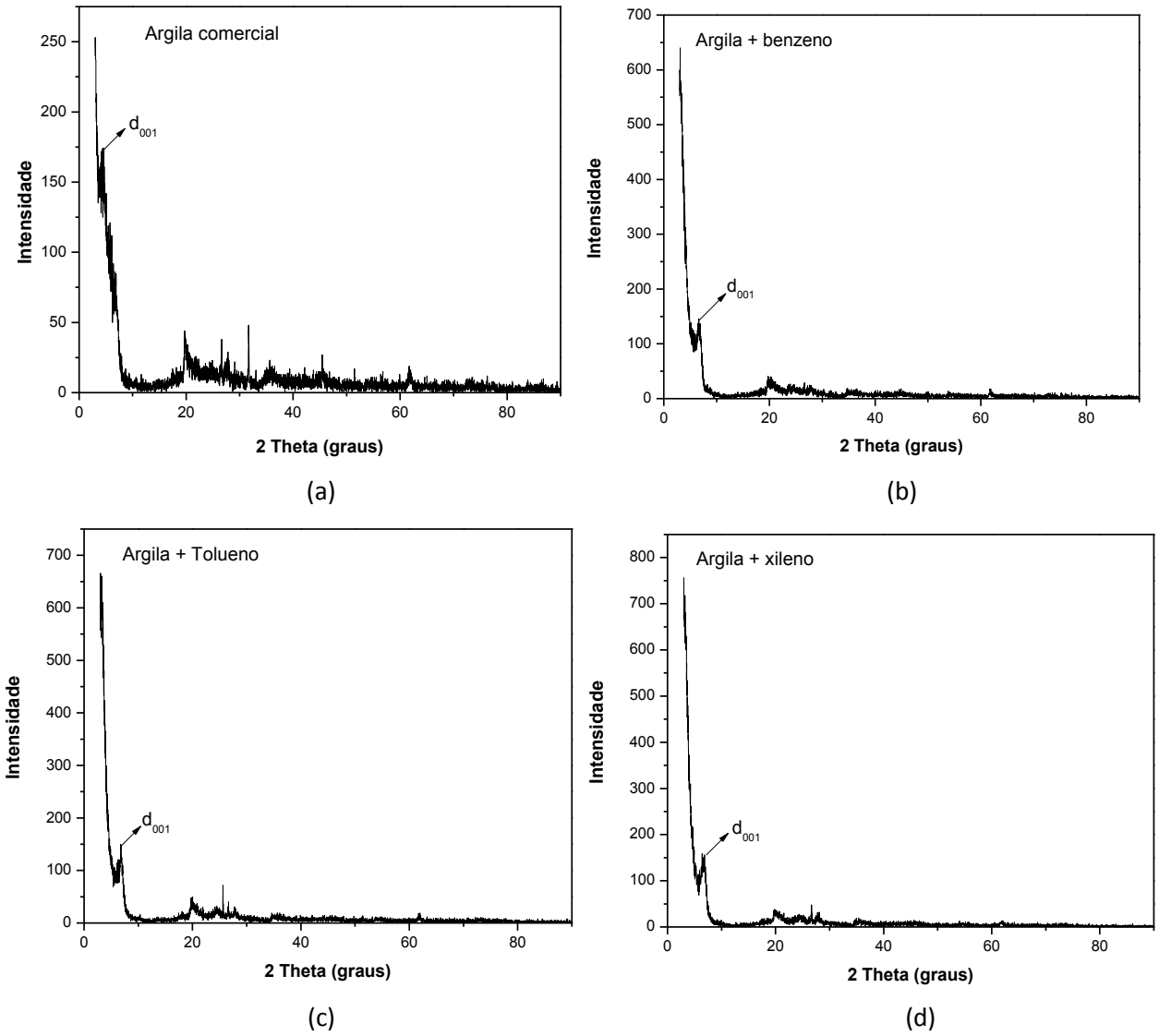

Figura 4.39 - DRX da argila (a) comercial, (b) contaminada com benzeno, (c) contaminada com tolueno e (d) contaminada com xileno.

Comparando os resultados da argila comercial com as argilas contaminadas, verifica-se que que as argilas contaminadas tiveram difratogramas bem semelhantes, sendo a distância basal referente ao plano 001 igual para as três amostras de argilas contaminadas, 14,28 Å em 2θ=6,87. Esta distância basal foi menor que da argila comercial que apresentou d_{001}= 21,74 Å em 2θ= 4,51. A redução do espaçamento basal novamente é um indicativo da saída do sal organoclorado após o processo de adsorção.

4.6.6. Ponto de carga zero

A partir da Figura 4.40 foi determinado o ponto de carga zero da superfície de argila. Este é indicado pelo valor de intersecção das curvas de 1 N e 2 N que primeiro interceptar o eixo x.

Analisando a Figura 4.40 observa-se que o pH_{ZPC} está na gama de 7 a 7,5. Desta maneira, quando o pH da solução com a argila for menor que 7, isto significa que a carga da superfície da argila encontra-se positiva e para valores maior que 7,5, isto significará que a carga da superfície da argila encontra-se negativa. Para valores entre 7 e 7,5 (pH_{ZPC}) a carga da superfície da argila é neutra. No caso da adsorção de compostos orgânicos (BTX) que são apolares, a carga da superfície da argila não alterá o processo de adsorção significativamente, assim como mostrou o estudo do efeito do pH apresentado no item 4.2. Galindo et al. (2011) encontraram para argila do tipo Fluidgel tratada com ácido o valor de 7,2 para o pH_{ZPC}.

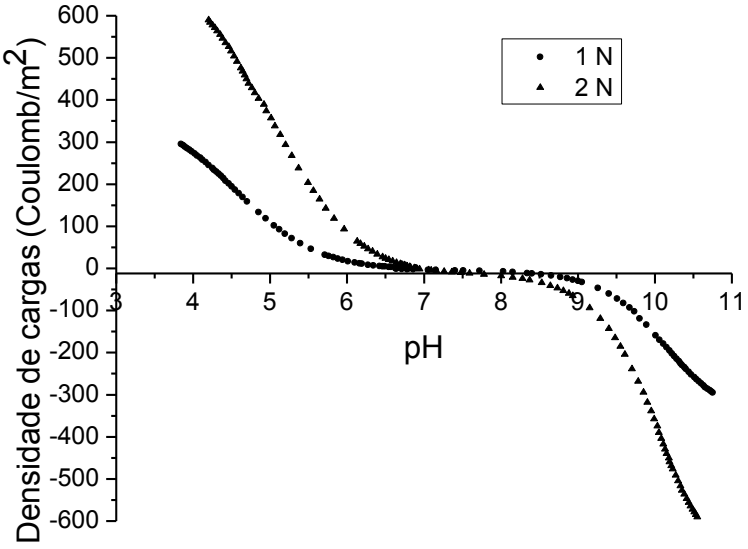

Figura 4.40 – Ponto de carga zero para argila organofílica.

De maneira geral, a caracterização apresentada no item 4.6 possibilitou elucidar melhor o mecanismo de adsorção, atráves do conhecimento dos tipos de poros envolvidos e das estruturas envolvidas no material adsorvente. O pequeno número de poros presente na argila juntamente com os ajustes cinéticos, indicaram que o processo de adsorção é controlada principalmente pela adsorção externa. Além disso, as análises antes e após adsorção puderam indicar a presença dos

compostos adsorvidos, atráves das análises de DRX, TG/DSC, EDS, que mostraram alterações nas análises quando havia a presença do contaminante na amostra.

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A Tabela 4.26 apresenta os dados das capacidades de adsorção para os ensaios usados no planejamento experimental de mistura. O parâmetro resposta usado para avaliação da influência da composição das soluções foi q_e total, determinado pela soma dos q_e individuais de cada ensaio.

Tabela 4.26 – Capacidade total de adsorção para o planejamento de mistura.

Ensaio	**Frações das misturas**			**q_e (mmol.g^{-1})**			**q_e total (mmol.g^{-1})**
	Benzeno	Tolueno	Xileno	Benzeno	Tolueno	Xileno	
1	1	0	0	0,0594	0	0	0,0594
2	0	1	0	0	0,0602	0	0,0602
3	0	0	1	0	0	0,0832	0,0832
4	½	½	0	0,0360	0,0420	0	0,0781
5	½	0	½	0,0346	0	0,0372	0,0718
6	0	½	½	0	0,0395	0,0393	0,0788
7	1/3	1/3	1/3	0,0214	0,0261	0,0359	0,0781
8	2/3	1/6	1/6	0,0431	0,0146	0,0151	0,0729
9	1/6	2/3	1/6	0,0132	0,0471	0,0178	0,0781
10	1/6	1/6	2/3	0,0114	0,0130	0,0594	0,0838

Analisando os q_e individuais na Tabela 4.26, observa-se que para os três compostos estudados as melhores condições de remoção individuais foram aquelas em que existia maior fração do elemento em questão. Essa relação pode ser observada mais claramente quando são comparados os últimos três ensaios (8, 9 e 10), onde um dos três compostos apresenta uma fração maior e os demais estão presentes na mesma fração. Quando se analisa a coluna do q_e individual

nesses três ensaios, nota-se que a maior capacidade de remoção ocorre no ensaio que o composto está em maior quantidade.

A Tabela 4.27 apresenta os coeficientes de correlação para cada modelo ajustado aos dados experimentais, considerando um intervalo de 95% de confiança. Os modelos ajustados foram escolhidos de acordo com a disponibilidade do software Statistica® para planejamento de mistura tricompostos.

Tabela 4.27 – Ajustes dos modelos a q_e total no planejamento de mistura.

Modelo	**R_2**	**R_2 ajustado**
Linear	0,4840	0,3365
Quadrático	0,9786	0,9518
Cúbico Especial	0,9788	0,9364

O R^2 ajustado possui uma vantagem quanto ao R^2 padrão. Enquanto o R^2 padrão fixa o denominador da razão entre a soma dos quadrados da regressão pela soma total dos quadrados, o R^2 ajustado considera o número de fatores usados na regressão. Dessa forma, enquanto o R^2 padrão só aumenta com o aumento da complexidade do modelo, o ajustado consegue detectar falha no ajuste de um modelo mais complexo. Portanto, o R^2 ajustado é o mais indicado para a análise desejada, já que se está comparando modelo de níveis de complexidade diferentes. O modelo quadrático foi o que obteve o melhor R^2 ajustado e portanto, foi o escolhido para análise dos dados.

A Tabela 4.28 apresenta os fatores do modelo quadrático ajustado a $q_e\ total$ que foram usados para determinação da equação que representa este modelo, apresenta pela Equação 4.1.

Tabela 4.28 – Fatores codificados do modelo quadrático ajustado a $q_e\ total$.

Coeficiente	**Valor**	**Erro Padrão (±)**	**p**
$b_{benzeno}$	0,0591	0,0018	0,000005
$b_{tolueno}$	0,0606	0,0018	0,000005

b_{xileno}	0,0837	0,0018	0,000001
$b_{benzeno-tolueno}$	0,0743	0,0084	0,000890
$b_{benzeno-xileno}$	0,0031	0,0084	0,725922
$b_{tolueno-xileno}$	0,0312	0,0084	0,020355

O coeficiente referente à interação benzeno-xileno, $b_{benzeno-xileno}$, não foi usado na determinação da equação do modelo devido ao parâmetro p ter sido maior que 0,05, e portanto, não ser significativo em um intervalo de confiança de 95%.

$$q_e total = 0{,}0591.\, f_{benzeno}\,(\pm 0{,}0018) + 0{,}0606.\, f_{tolueno}(\pm 0{,}0018) +$$

$$0{,}0837.\, f_{xileno}(\pm 0{,}0018) + 0{,}0743.\, f_{benzeno}\cdot f_{tolueno}(\pm 0{,}0084) +$$

$$0{,}0312.\, f_{tolueno}\cdot f_{xileno}(\pm 0{,}0084) + \Phi \qquad (4.1)$$

Sendo f_i a fração do composto i na mistura e Φ o erro de ajuste intrínseco à modelagem.

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam as análises estatísticas dos dados da Tabela 4.26, gráfico de Pareto e curva de nível, respectivamente, considerando um intervalo de confiança de 95%. Este intervalo de confiança foi escolhido baseado em estudos com planelamento fatorial de mistura, como o de Sebok (2007).

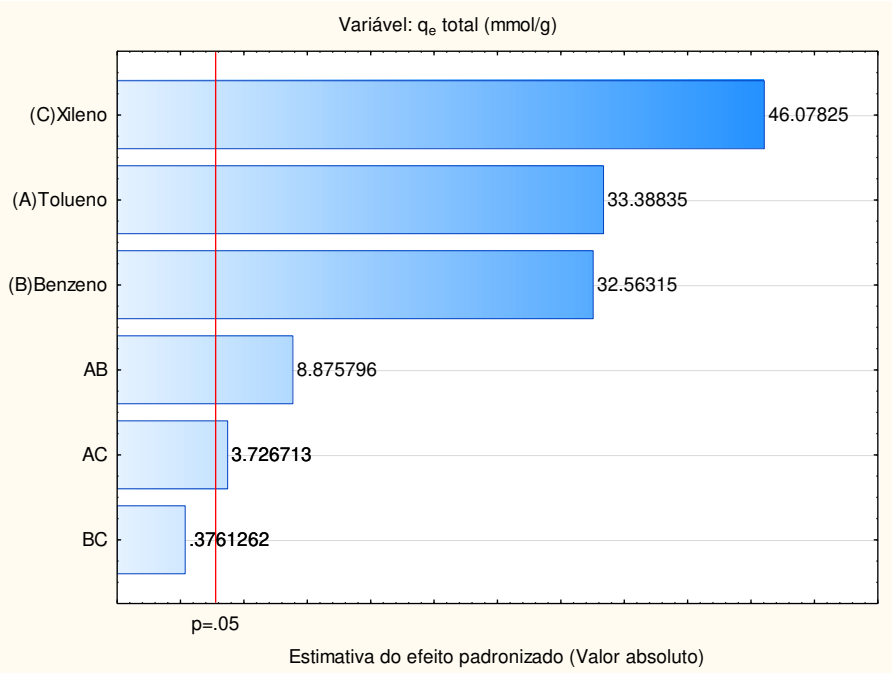

Figura 4.41 – Gráfico de Pareto para q_e total.

Analisando o gráfico de Pareto, observa-se que o maior efeito sobre q_e total foi a fração de xileno, seguida pela de tolueno e por fim a de benzeno, sendo estas duas últimas muito próximas. A fração de interação de tolueno com benzeno e a de tolueno com xileno, também geraram efeitos significativos, evidenciando uma competitividade nos sítios de adsorção entre as moléculas de benzeno e tolueno e de tolueno com xileno. Não foi observado efeito de interação binária entre benzeno e xileno estatisticamente significativa.

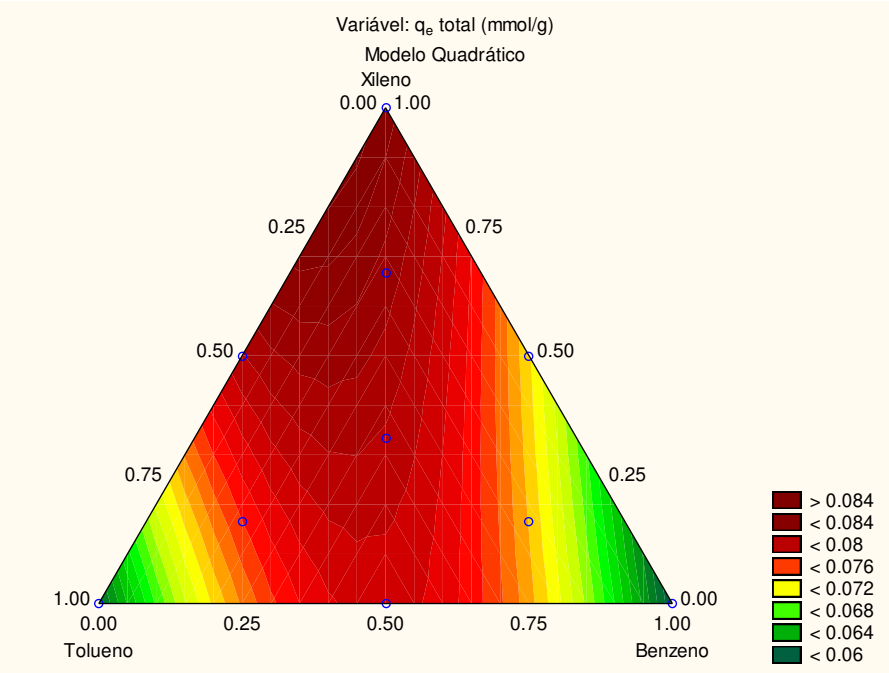

Figura 4.42 – Curva de nível para q_e total.

A Figura 4.42 de curva de nível permite evidenciar a influência de cada elemento na remoção total. A região em vermelho representa a área onde a capacidade de remoção total foi maior, seguida pela cor amarela e por último a verde, para região com menor capacidade de remoção total. Desta forma, observa-se que a região com maior capacidade de remoção é a que apresenta maior fração de xileno. Porém, ainda é encontrado um q_e total alto em regiões com baixa fração de xileno mas com frações de benzeno e tolueno similares. A menor capacidade de remoção (região verde) é na presença de baixa quantidade de xileno e extremos altos para tolueno ou benzeno.

Relacionando a análise dos q_e individuais apresentados na Tabela 4.26 e a análise estatística do q_e total, conclui-se que para a capacidade de remoção individual, está será melhor quanto maior for a presença do composto em questão, ou seja, a maior capacidade de remoção individual independe da presença dos demais compostos. Porém, a capacidade de remoção total depende da fração dos compostos, como foi visto nas análises de Pareto e curva de nível.

4.8 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

A Tabela 4.29 apresenta as concentrações obtidas de cada composto nos ensaios de regeneração para diferentes soluções de eluentes. Não foi possível o cálculo de q_e para cada ensaio, já que a concentração de cada composto presente na argila contaminada é desconhecida (rever item 3.2.6). Sendo assim, este estudo de regeneração é considerado preliminar, mas útil para escolha de possíveis eluentes para um estudo posterior em leito fixo.

Tabela 4.29 – Ensaios de regeneração do adsorvente contaminado nos ensaios tricompostoss.

Experimento	***% na Solução***				***Concentração lida (mmol.L^{-1})***		
	Metanol	**Etanol**	**Acetonitrila**	**Água Milli-Q**	**Benzeno**	**Tolueno**	**Xileno**
1	100	0	0	0	0,0205	0,0319	0,0253
2	0	0	100	0	0*	0,0300	0,0230
3	0	100	0	0	0,0225	0,0326	0,0877
4	50	0	0	50	0,0200	0,0300	0,0160
5	0	0	50	50	0,0232	0,0312	0,0243
6	0	50	0	50	0,0273	0,0321	0,0616
7	35	0	28	37	0,0245	0,0323	0,0272

***** Não houve dessorção do composto segundo a concentração lida pelo equipamento HPLC.

Todos os ensaios com eluentes puros ocasionaram um ataque à estrutura da argila, ou seja, acabaram provocando uma diminuição do diâmetro das partículas e em alguns casos, ocorreu do adsorvente virar pó. Sendo a intenção deste estudo uma futura aplicação em leito, e, portanto, não sendo útil a utilização de eluentes que danifiquem o adsorvente, os ensaios com eluentes puros não foram considerados para comparação na eficiência da remoção.

Apesar de não ser conhecida a concentração adsorvida de cada composto na argila nota-se nos ensaios de duplicatas pouca variação nas concentrações lidas, indicando uma possível homogeneidade nas amostras.

As concentrações de benzeno e tolueno lidas nos ensaios de regeneração apresentaram pouca variação. Desta maneira, como base de comparação foram usadas as quantidades dessorvidas de xileno nos ensaios. Assim, observa-se que a capacidade de dessorção foi maior quando usado o eluente 50% etanol. Se ainda consideradas as pequenas diferenças, a solução composta pelas frações da fase móvel também se mostrou mais eficiente quando comparada com a solução de 50% acetonitrila ou com a solução de 50% metanol. Entretanto, o metanol e acetonitrila são tóxicos a saúde humana e ao meio ambiente, ao contrário do etanol. Desta maneira, o etanol se mostra promissor para uso em estudos mais aprofundados sobre regeneração deste adsorvente. Outros estudos de regeneração de adsorventes obtiveram resultados próximos, como Garofalo (2011) que testou diversos eluentes para regeneração de argila contaminada com óleos vegetais e obteve o etanol como o melhor eluente em questão. Luz (2012) estudou a regeneração de carvão ativado que foi usada na adsorção de BTX em fase líquida, e concluiu que o eluente etanol foi o mais eficiente para dessorção dos BTX.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

A partir de todos os estudos feitos ao longo deste trabalho, pode-se concluir que:

- Os ensaios de cinética de adsorção mostraram que a remoção dos BTX é rápida necessitando de no máximo 120 min de tempo de processo para atingir o equilíbrio;

- A porcentagem máxima de remoção foi de aproximadamente 95%, 89% e 96% para o benzeno, tolueno e xileno, respectivamente, para concentrações iniciais de 0,6 $mmol.L^{-1}$ para o benzeno, 1,2 $mmol.L^{-1}$ para o tolueno e em todas as concentrações testadas para o xileno;

- Nos ajustes dos dados experimentais cinéticos moocomposto, bicompostos e tricompostos, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor se ajustou. A difusão intrapartícula indicou ser uma etapa limitante do processo de adsorção conforme ajuste do modelo de difusão intrapartícula, porém o modelo de Boyd indicou que o processo de adsorção é principalmente controlado pela difusão externa;

- Nas isotermas monocomposto, a isoterma de tolueno a 15 ^oC e a isoterma de xileno a 35 ^oC foram classificados como do tipo S. As demais isotermas foram classificadas como do tipo C. O subgrupo 1 encontrado em todas as isotermas é o resultado da utilização de soluções concentradas insuficiente para completar a monocamada. Os parâmetros R_L do modelo de Langmuir indicam que a adsorção é do tipo favorável;

- A adsorção se mostrou dependente da temperatura, sendo a capacidade máxima de adsorção maior para temperaturas mais elevadas;

- Para o benzeno, o q_e máximo foi de 0,2190 $mmol.g^{-1}$. Os modelos de Toth, Sips, MSAM, DSL e Langmuir foram os que apresentaram valores de DMR mais baixos. Porém, o modelo de D-R foi o que mais se aproximou dos valores reais de cada condição de estudo com R^2 próximo a 1, sendo ainda os valores de DMR próximos aos demais;

- Para o tolueno, o q_e máximo foi de 0,4090 mmol.g^{-1}. O modelo de Sips foi o que apresentou valores de DMR mais baixos. Porém, o modelo de D-R foi o que apresentou os dados dos parâmetros mais próximos ao experimentais e coeficiente de correlação próximo a 1;

- Para o xileno, o q_e máximo foi de 0,1602 mmol.g^{-1}. O modelo de D-R foi o que apresentou menores valores de DMR e os valores mais próximos dos parâmetros aos dados reais. R^2 também foi próximo a 1;

- A ordem de afinidade de adsorção com monocompoto foi de $X > T > B$, pois para uma mesma concentração máxima inicial (C_0=1,6 mmol.L^{-1}) a capacidade máxima de adsorção seguiu essa ordem;

- Para as isotermas bicompostos, o modelo de Freundlich foi o que ajustou todas as isotermas;

- A partir das isotermas tricompostos, verificou-se que a adsorção seguiu a mesma ordem de afinidade obtida nos ensaios monocomposto, ou seja, xileno, tolueno e benzeno, em ordem crescente da capacidade de adsorção. Portanto, a mistura dos três compostos não gera alteração na ordem de afinidade entre composto/adsorvente;

- No estudo termodinâmico, os valores negativos da variação da energia de Gibbs (ΔG_{ads}) pelos dois métodos testados indicam que o processo de adsorção é espontâneo para a adsorção de todos os compostos testados. O valor positivo da variação da entalpia (ΔH_{ads}), também em todos os casos, indica que a adsorção é de natureza endotérmica;

- Na análise estatística do planejamento experimental, o modelo quadrático foi o que obteve o melhor R^2 ajustado. Para os três compostos estudados as melhores condições de remoção individuais foram aquelas em que existia maior fração do elemento em questão. Verificou-se que o maior efeito sobre q_e total foi a fração de xileno, seguida pela de tolueno e por último de benzeno, sendo estas duas últimas muito próximas;

- Os testes de regeneração do adsorvente mostraram que o eluente etanol 50% foi o que se mostrou mais promissor, pois não ataca a estrutura da argila. Além disso, na questão ambiental, por ser um eluente não tóxico;

- A caracterização da argila organofílica indicou que o material possui baixo número de poros e área superficial de 2,7 $m^2.g^{-1}$. Além disso, o adsorvente apresentou superfície bastante heterogênea;

- A partir do cálculo do pH_{ZPC} determinou-se que para valores entre 7 e 7,5 a carga da superfície da argila é neutra. Porém, a partir do estudo do efeito do pH conclui-se que a adsorção dos BTX ocorre independente da carga da superfície;

- A partir da comparação entre a caracterização antes e após o processo de adsorção não foi possível determinar grandes mudanças estruturais, entretanto, algumas análises podem indicar a presença dos compostos adsorvidos, como as análises EDS, TGA e DRX, que apresentaram algumas mudanças.

Deste modo, conclui-se que a argila organofílica Spectrogel tipo C avaliada neste estudo possui características promissoras na aplicação de tratamentos de efluentes contaminados com BTX atráves da adsorção.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para continuidade desta pesquisa ficam recomendados os possíveis temas a serem abordados:

- Avaliação da adsorção de compostos BTX em leito fixo recheado com a argila organofílica em questão;

- Testes do uso da argila organofílica em sistemas de barreira reativa permeável, comparando-a a outros meios adsortivos;

- Apronfundamento dos testes de regeneração do efluente com uso do eluente etanol, atráves de ensaios de adsorção/dessorção e

- Testes de adsorção de efluentes reais de gasolina ou demais produtos derivados de petróleo (diesel, querosene, lubrificante) em argila organofílica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. 2º ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda e EDUSP, v.1, 1973.

AIVALIOTI, M.; POTHOULAKI, D.; PAPOULIAS, P.; GIDARAKOS, E. Removal of BTEX, MTBE and TAME from aqueous solutions by adsorption onto raw and thermally treated lignite. *J. of Hazardous Materials*, v. 207-208, p. 136-46, 2012.

ALEXANDRE, J.; TOLEDO, R.; SABOYA, F.; PEREIRA, M. Utilização de planejamento em rede simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. *Cerâmica*, v. 47, p. 303, 2001.

ALLEN, S.J.; McKAY, G.; KHADER, K.Y.H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environ. Pollut.,* v.56, p. 39-50, 1989.

ALMEIDA, I. L. S.; ANTONIOSI Filho, N. R.; ALVES, M. I. R.; CARVALHO, B. G.; COELHO, N. M. M. Removal of BTEX from aqueous solution using Moringa oleifera seed cake. *Environ. Techonology*, v. 33, n.11, p. 1299-1305, 2012.

ALMEIDA Neto, A. F.; SILVA, A. A.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; RODRIGUES M. G. F. Argilas organofílicas na separação óleo/água. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VI Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, X, Vale do Paraíba, 2006.

ALMEIDA Neto, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Adsorção e dessorção de cobre por argilas bentoníticas calcinadas em sistema dinâmico. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), XXXV, Vassouras-RJ, 2011.

ALVES, A. P. M.; MANIÇOBA, E. G.L.; DANTAS, T. C.M.; BATISTA, L. M.B.; ARAUJO, A. S.; FONSECA, M. G. Obtenção de argilas organofilicas visando aplicações adsortivas. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9° e Simpósio Ibero-Americano sobre

Adsorção (IBA), 1°, Recife-PE, 2012. CD-ROM do 9° Encontro Brasileiro de Adsorção e 1° Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, 2012.

AMARAL, R. L.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; CÂMARA, J. G. A.; SILVA, D. D. C.; ABREU, C.A.M.; SOBRINHO, M. A. M. Estudo do equilibrio de adsorção da mistura de benzeno e tolueno em argila organofilica. In: Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), 8°/ Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), XVII, Foz do Iguaçu-PR, 2010.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Sorption of $Cu^{2+,}$ $Cd^{2+,}$ and Pb^{2+} using modified zeolite from coal fly ash. *Chem. Engineering J.*, v.144, p. 245-258, 2008.

ARAÚJO, S.C.; KAWANO, Y.; WIEBECK, H.; BATISTA, M.S. Identificação de poliamida reciclada utilizando espectroscopia no infravermelho. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 5°, Águas de Lindóia-SP, p. 565–566, 1999.

BALA, P.; SAMANTARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonite-alkylammonium intercalation compounds. Materials Research Bulletin , v. 35, p. 1717-1724, 2000.

BANKHEDDA, J.; JAUBERT, J-N.; BARTH, D; PERRIN, L.; BAILLY, M. Adsorption isotherms of m-xylene on actived carbon: measurements and correlation with different models. *Chem. Thermodynamics*, v. 32, p. 401–411, 2000.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *J. of American Chemistry Society*, v.73, p.373, 1951.

BERTAGNOLLI, C. Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2010.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas do Tipo Bofe para Adsorção de Derivados de Petróleo. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), XXXIV, Campinas-SP, 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. of American Chemistry Society*, v.60, p.309-319, 1938.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. *An. Chem. Soc.,* v. 69, p. 2836-2848, 1947.

BOYDE, S. A., MORTLAND, M. M., CHIOU, C. T., Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethyllammonium-smectite. *Soil Science Society. American*, v. 54, p. 652-657, 1988.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J. of Hazardous Materials*, v.175, p.1106-1112, 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário estatístico de 2013, Seção 3, Tabela 3.17. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=661>. Acesso em: 24 jan. 2014.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução Nº 430 de 13 de Maio de 2011, Capítulo II - Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluente, Seção II - Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes. Art. 16. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 24 jan. 2014.

BRASIL. Ministérios da Saúde. Anexos da Portaria Nº 2914 do Ministério da Saúde de 2011. Anexos VII e X. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm./2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em: 24 jan. 2014.

BRASIL. Ministério do Trabalho, Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. Portaria N.º 14, de 20 de dezembro de 1995, Seção 1, p. 21.865-21.866. Disponível em: <http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812C12AA70012C12C576E3005C/p_19951220_14.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2014.

BREUS, I.; DENISOVA, A.; NEKLJUDOV, S.; BREUS, V. Adsorption of volatile hydrocarbons on natural zeolite-clay material. *Adsorption,* v.14, p.509-523, 2008.

BRITO, F. V.; OLIVEIRA, A. S.; NEVES, H. C.; AZEVEDO, J. A. T.; BHERING, D. L.; REIS, S. M.; MACHADO, M. C. S.; AZEVEDO, G. C.; CARVALHAES, G. K. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3º , Salvador-BA, 2005.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

CARNEIRO, D. G. P.; OLIVEIRA, E. R. M; MENDES, M. F; COELHO, G. L. V. Adsorção e dessorção de tolueno em argilas modificadas com dióxido de carbono supercrítico. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, v. 21, n.2, p. 77-81, 2002.

CARVALHO, T. V. Biomateriais à base de quitosana de camarão e bactérias para remoção de metais traços e petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2011.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspectives*, v. 83, p. 145-177, 1989.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; ABREU, C. A. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. *Quím. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2051-2057, 2009.

CAVALCANTE Jr., C. L. Estudos cinéticos da adsorção seletiva de xilenos sobre zeólitas Y. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1988.

CHEN, R.; McKEEVER, S. W. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. Singapore: World Scientific, 1997.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data**. 2. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1990.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, J. J. P.; Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. *Water Sci. and Technol.,* v.*34*, p.311-318, 1996.

CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M. Efeito do Etanol no Aumento da Solubilidade de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, v.4, n.1 e 2, p.71-75, 1999.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: O problema é grave? Engenharia Sanitária e Ambiental, v.2, n.2, p.50-54, 1997.

COUTINHO, R. C. P.; GOMES, C. C. Técnicas para remediação de aqüíferos contaminados por vazamentos de derivados de petróleo em postos de combustíveis. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, XVII, São Paulo-SP, 2007.

CUEVAS, L. A. S. Adsorção de Corantes em Turfa de Origem Magalhânica. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.93, n.1-3, p.135-224, 2001.

DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B. S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces*, v.214, p.181-193, 2003.

DAVIS, D. W.; ROCHOW, T. G.; ROWE, F. G.; FULLER, M. L.; KERR, P. F.; HAMILTON, P. K. **Electron micrographs of reference clay minerals.** Amer. Petr. Inst., New York: Columbia University, p.316, 1950.

DAVRANCHE, M.; BOLLINGER, J. C.; BRIL, H. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry*, v.18, p.383-394, 2003.

DÍAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese de doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, p.256, 1994.

DONAIRE, P. P. R. Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatálise heterogênea. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

DONAIRE, P.P.R.; MORAES, S.G. SANCHÉZ, B., BUENO, M.I.M.S., DURÁN, N. Degradation of toluene one aromatic hydrocarbon components of BTEX by Photocatalytic Process using TiO_2 imobilized in glass. In: European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. 3rd, Barcelona-España, p.135-136, 2004.

DUARTE, C. L.; GERALDO, L. L.; JUNIOR, O. de A. P.; BORRELY, S. I.; SATOA, I. M.; SAMPA, M. H. O. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, v.71, n.1-2, p.443-447, 2004.

EL-KAMASHA, A.M.; ZAKIA, A.A.; ABED EL GELEELB, M. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. *J. of Hazardous Materials*, v.127, p.211–220, 2005.

FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D.; LARROCHE, C. In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, p.5296-5308, 2008.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005.

FINOTTI, A. R.; TEIXEIRA, C. E.; FEDRIZZI, F.; CALGLIARI, J; NASCIMENTO Filho, I. Avaliação da influência do etanol sobre o grau de volatilização BTEX em solos impactados por derrames de gasolina/etanol. *Eng. Sanit. Ambient*. v.14, n.4. p.443-448. 2009.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochim. Cosmochim.* Acta v.3, n.2-3, p.143-154, 1953.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution, Z. *Phys. Chem*. v.40, p.1361–1368. 1906.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria. *Chemical Engineering Science*, v.36, n.4, p.721-730, 1981.

GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA Neto, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Caracterização das partículas da argila bentonita sódica tipo fluidgel modificada química e termicamente na remoção de chumbo. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), XXXV, Vassouras-RJ, 2011.

GAROFALO, M. N. Regeneração de argilas clarificantes da indústria de refino de óleos vegetais. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2011.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. theoretical. *Colloid and Interface Science*, San Diego-CA, v.47, n.3, p.755-765, 1974.

GOMEZ, J. G.; GARCIA, A. M.; DIEZ, M. A. D.; GARCIA, C. G.; REY, E. S. Preparation and charactherization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl 2. *Applied Surface Science*, v.252, p.5976-5979, 2006.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, surface area, and porosity**. London: Academic Press, p.303, 1982.

GRITTI, F., GOTMAR, G., STANLEY, B. J., GUIOCHON, G. Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. *J. of Chromatography*, v.998, p.185-203, 2003.

GUIOCHON, G.; SHIRAZI, S. G.; KATTI, A. M. Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography. New York: Academic Press, p.700., 1994.

GUPTA, V. K.; SHARMA, S. Removal of zinc from aqueous solutions using bagasse fly ash – a low cost adsorbent. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Roorkee, *Ind. Eng. Chem. Res.,* v. 42, n. 25, p.6619-6624, 2003.

GUSEV, V.; BRIEN, J. A. O.; JENSEN, C. R. C.; SEATON, N. A. Theory for Multicomponent Adsorption Equilibrium : Multispace Adsorption -Model. Aiche Journal, v.42, n.10, p.2773-2783, 1996.

HALL, K.R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *I&EC Fundamentals*, v.5, n.2, 1966.

HE, H.; ZHOU, Q.; MARTENS, W. N.; KLOPROGGE, T. J.; YUAN, P.; XI, Y.; ZHU, J.; FROST, R. L.: Microstructure of HDTMA +- modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays and Clay Minerals*, v.54, p.689-696, 2006.

HELBY, W.A. Adsorption isotherm studies. *Chem. Eng.,* v.59, p.153-158, 1952.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma***.** v.99, p.225-243, 2001.

HO, I. S.; McKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE*, v.76, Part B, p.332-340, 1998.

IBANEZ, J.; ESPARZA, M.H.; SERRANO, C.; INFANTE, A.F.; SINGH, M.M. **Environmental Chemistry Fundamentals**. Springer Science, 2007.

IUPAC RECOMMENDATIONS. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

KARIMI-LOTFABAD, S.; PICKARD, M. A.; GRAY, M. R. Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. *Environ. Sci. Technol*., v.30, p.1145-1151,1996.

KELLER, E. A. **Enviromental Geology**. Ed. 9th, Prentice Hall, 2011.

KHAN, F. I.; HUSAIN, T.; HEJAZI, R. An overview and analysis of site remediation technologies. *Environ. Management*, v.71, p.95-122, 2004.

KLEINÜBING, S. J. Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marirha sargassum filipendula. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2009.

KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon.** Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, 1992.

KUMMERT, R.; STUMM, W. The surface complexation of organic acids on hydrous γ-Al_2O_3. *J. Colloid Interface Sci*. v.75, p.373–384, 1980.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kung-liga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, v.24, p.1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Amer. Chem. Soc.,* v.40, p.1361, 1918.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3ª ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, v.1, 1972.

LI, Z.; JIANG, W.-T.; HONG, H. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochemica* Acta Part A, v.71, p.1525-1534, 2008.

LIU, Y.; NAIDU, R.; MING, H. Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases. Geoderma, v.163, n.1-2, p.1-12, 2011.

LUZ, A. D. Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2012.

LUZ, A. D.; PELEGRIN, D. C.; GUELLI, S. M. A.; SOUZA, U.; SOUZA, A. A. U. Remoção dos compostos btx do efluente petroquímico por adsorção em carvão ativado em coluna de leito fixo. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), XIX, Búzios-RJ, 2012.

MARTÍN, D. C. R.; MOLINA, J.P.C.; VIEIRA, M.G.A. e TOMAZ, E. Caracterização da argila fluidgel organofílica para aplicação como adsorvente de hidrocarbonetos aromáticos. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), XXX, Vassouras-RJ, 2011.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S. F.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. N. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO), 4º , Campinas-SP, 2007.

MATHIAS, P. M.; KUMAR, R.; MOYER JR, J. D.; SCHORK, J. M.; SRINIVASAN, S. R.; AUVIL, S. R.; TALU, O. Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite. *Ind. Eng. Chem. Research*, v.35, p.2477, 1996.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed New York: McGraw-Hill, p.1130, 1993.

MERCK INDEX: *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 10th ed. BUDAVARI, S., O'NEIL, M.J., SMITH, A., HECKELMAN, P.E. - Inc., Rahway, New Jersey, 1989.

MIRANDA, T. C. A.; CARVALHO, M. N.; SOUZA FILHO, M. F.; SALES, D. C. S. e BENACHOUR, M. Adsorção de tolueno por uma argila esmectítica organofílica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), XIX, Búzios-RJ, 2012.

MONTEIRO, R. A. Avaliação do Potencial de Adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas Fibras de Coco. Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2009.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-Ray diffraction and identification and analysis of clay minerals**. 2. ed. New York: Oxford University Press, p.378, 1997.

MORAIS, L. C. de P. Tratamento de Efluentes Têxteis Simulados Usando Técnicas de Adsorção. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto-Portugal, 1996.

MORAIS, W. A. Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2007.

MOURA, C.P; VIDAL, C.B.; BARROS, A.L.; COSTA, L.S.; VANCONCELLOS, L.C.G.; DIAS, F.S.; NASCIMENTO, R.F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o- xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *J. of Colloid and Interface Science*, v.363, p.626–634, 2011.

MOTA, J. D.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de adsorventes (cinza da casca de arroz e da argila Verde-Lodo) visando sua utilização na remoção de poluentes orgânicos. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9º e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA), 1º, Recife-PE, 2012.

NEIKOV, O.D., NABOYCHENKO, S.S., DOWSON, G. **Handbook of non-ferrous metal powders**. Technologies and Applications. First Ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

NISHIKAWA, E.; ALMEIDA Neto, A. F.; VIEIRA, M. G. A. Equilibrium and Thermodynamic Studies of Zinc Adsorption on Expanded Vermiculite. *Adsorption Science & Technology*, v. 30, n 8/9, 2012.

NOURMORADI, H.; NIKAEEN, M.; KHIADANI, M. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng*., v.191, p.341-348, 2012.

OLIVEIRA, LS.; FRANCA, A. S.; ALVES, T. M.; ROCHA, S. D. F. Evaluation of untreated coffee husks as potencial biosorbents for treatment of dye contaminated Waters. *J. of Hazardous materials*, v.155, p.507-512, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v.54, n.330, p.213-226, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R. Organophilic bentonites based on argentinean and brazilian bentonites. Part 1: Influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions. *Chem. Eng.*, v.29. n.3. p.525-536, 2012.

PATRICIO, A. C. L.; MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F. Aplicação de argila organofílica como adsorvente em sistema de remoção de óleo. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9º e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA), 1º, Recife-PE, 2012, a.

PATRICIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Investigação da eficiência da argila organofílica no processo de capacidade de adsorção. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9º e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA), 1º , Recife-PE, 2012, b.

PEDROZO, M. F. M.; BARBOSA, E. M.; CORSEUIL, H. X.; SCHENEIDER, M. R.; LINHARES, M. M. **Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo.** Centro de Recursos Ambientais, Salvador, 2002.

PEREIRA, K. R. O.; HANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; DÍAZ, F. R. V. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. *Materials Research*, v.8, n.1, p.77-80, 2005.

POLETO, B. P.; SOUZA, R. S.; SILVA, M. G. C. Caracterização de lama vermelha e estudo cinético de adsorção de tolueno. In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9º e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA), 1º, Recife – PE, 2012.

PRABHU, A.; AL SHOAIBI, A. e SRINIVASAKANNAN, C. Development of gallium incorporated mesoporous silica catalysts for the selective removal of BTX. *Applied Catalysis A*: General v.466, p.137– 141, 2013.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. New York: Cambridge University Press, p.201, 1996.

ROBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J. C. G.; SEIDL, P. R. Avaliação da utilização da argila calcinada em pavimentação asfáltica. *Série Tecnologia Mineral*, Centro de Tecnologia Mineral, v.88, 2007.

RIEMANN, W.; WALTON, H.F. **Ion Exchange in Analytical Chemistry**. New York: Pergamon Press Oxford, 1970.

ROSS, S.; OLIVER J. P. **On Physicai Adsorption**. Interscience Pub., New York, 1964.

RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, p.433, 1984.

SANTOS, P. S.; Tecnologia de Argilas aplicada às argilas brasileiras. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, v.2, 1975.

SANTOS, O. A. A.; SILVA, M. G. C. Caracterização térmica de argilas organofílicas destinadas à remoção de óleos combustíveis. In: Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico, VI, Atibaia-SP, 2012.

SARICI-OZDEMIR, C. Adsorption and desorption kinetics behavior of methylene blue onto activated carbon. *Physicochem. Probl. Miner. Process*., v.48, p.441−454, 2012.

SARKAR, M.; ACHARYA, P.K.; BATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Colloid and Interface Sci.,* v.266, p.28-32, 2003.

SEBOK, C. F. Avaliação da remoção Mono e multicomponente de Cu, Zn e Ni em argila bentonita nacional. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2007.

SCHIRMER, W. N. Avaliação do Desempenho de Nanotubos de Carbono "Cup-stacked" (CSCNT) na Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) de Correntes Gasosas. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2007.

SCHNEIDER, M. R. Intemperismo de fontes de contaminação em aqüíferos impactados por derramamentos de gasolina e álcool e a influência sobre o risco à saúde humana. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2005.

SIGG, L.; STUMM, W. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface. *Colloids Surf*., v.2, p.101–117, 1981.

SILVA, G. L. Redução de Corante em Efluente de Processo de Tingimento de Lavanderias Industriais por Adsorção em Argila. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3, p.01-11, 2008.

SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V. e RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, v.53, p.417-422, 2007.

SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. *J. of Chem. Physics,* v.16, p.490, 1948.

SIRCAR, S. Role of Adsorbent Heterogeneity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.30, p.1032-1039, 1991.

SMITH, D. Characterization of Lactose by Helium Pycnometer. In Stephens, K. (ed.), The Microreport: News and Ideas for Decision Makers, 2nd Quarter, 7(2) Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1996.

SOUZA, R. S.; SILVA, M. G. C., Avaliação do Potencial de Lama Vermelha na Adsorção de BTEX. In: Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), 8°/ Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), XVII, Foz do Iguaçu-PR, 2010.

SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, A. D.; SILVA, A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res*., v.51, p.6461−6469, 2012.

SOUZA, R. S. Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX). Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

SRIVASTOVA, V. C.; SWAMY, M. M; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A:* Physicochemical and Engineering Aspects, v. 272, n.1-2, p. 89–104, 2006.

SRIVASTOVA, S.K.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, v.23, p.1161–1165, 1989.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Serie Chemical Engineering Monographs, Elsevier Science Publishing Company INC, v.25, 1990.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova,* v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Quim. Nova,* v.32, n. 8, p.2058-2063, 2009.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P; EMMEL, A.; LEAL, E. S. Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes. *Hazardous Materials,* v. 126, p. 86-90, 2005.

TOTH, J. Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *Colloid Interface Sci*., v.163, p.299–302, 1995.

TOTH, J., State Equations of the Soilid-gas Ibterface Layers. Acta Chim. *Acad. Sci. Hung*, v.69, p.311-328, 1971.

VAIA, R. A.; TEUKOLSKY, R. K.; GIANNELIS, E. P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, v.6, n.7, p.1017-1022, 1994.

VARSHNEY, K. G.; GUPTA, A.; SINGHAL, K. C. The adsorption of carbofuran on the surface of antimony (V) arsenosilicate: a thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A:* Physicochemical and Engineering Aspects, v.104, n.1, p.7-10, 1995.

VAZQUEZ, A.; LÓPEZ, M.; KORTABERRIA, G.; MARTÍN, L.; MONDRAGON, I. Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Applied Clay Science*, v.41, n.1-2, p.24-36, 2008.

VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S.C.; BARROS, A. L.; LIMA, A. C. A.; RIBEIRO, J. P.; PIRE, M. J. R.; NASCIMENTO, R. F.: BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. *J. of Environmental Management*, v.112, p.178-185, 2012.

WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P. Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *J. of Colloid and Interface Science*, v.280, p.27-35, 2004.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. USA: Micromeritics Instruments Corp., 1997.

WEBER, W. J. Physico-chemical process for water quality control. **New York: John Wiley & Sons**., 374 p., 1992.

WEBER, J.B.; MILLER, C.T. Organic chemical movement over and through soil. In: Sawhney, B.L., Brown, K. Eds., Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils. *Special Publication Soil Science Society of America (SSSA),* v. 22, p. 305–334, 1989.

WEBER, W.J.; ASCE, J.M.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution in: Proceedings of the American Society of Civil Engineers. *J. Senit Eng. Div*. v.89, p.31–59, 1963.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. K. San. Eng. Div. AM. *Soc. Civ. Eng.,* v. 89, p. 31-60, 1963.

WORLD BANK GROUP. Pollution Prevention and Abatement Handbook - Petroleum Refining. 1998. Disponível em: <www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf>.

WU, X.; ZHAO, F.; CHEN, M.; JI, Z.; MA Q. A Simple Way of Calculating the Change in the Gibbs' Free Energy of Ion Adsorption Reactions. *Adsorption Science & Technology,* v.27, n.1, 2009.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of l iquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Colloid and Interface Science*, v.287, p. 25-34, 2005.

YARIV, S. The role of charcoal on DTA curves of organo-clay complexes: an overview. *Applied Clay Science*, v. 24, n. 3-4, p. 225-236, 2004.

YILDIZ, N.; GONULSEN, R.; KOYUNCU, H.; ÇALIMLI, A. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloid and Surfaces* A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 260, p. 87-94, 2005.

YU, Y.; ZHUANG, Y. Y.; WANG, Z. H. Adsorption of water-soluble dye onto functionalized resin. *Colloid Interf. Sci*., v.242, p.288–293, 2001.

YUKSELEN, Y.; KAYA, A. Comparison of Methods for Determining Specific Surface Area of Soils. *J. of geotechnical and geoenvironmental engineering*, v.132, n.7, p.932-936, 2006.

ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ-ray irradiation technique. *European Polymer J.*, v.39, p.2323-2328, 2003.