



SIDMARA BEDIN

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE BTX**

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

SIDMARA BEDIN

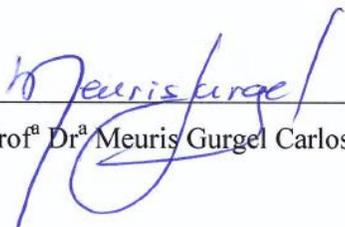
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE BTX**

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

Orientadora: Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Onelia Aparecida Andreo dos Santos

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA SIDMARA BEDIN E
ORIENTADA PELA PROF^a DR^a MEURIS GURGEL CARLOS DA SILVA.


Prof^a Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva

CAMPINAS

2014

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

D36p Bedin, Sidmara, 1988-
Preparação e caracterização de argila organofílica para adsorção de BTX /
Sidmara Bedin. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.

Coorientador: Onelia Aparecida Andreo dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. BTX (Benzeno, Tolueno, Xileno). 3. Argila organofílica. I. Silva, Meuris Gurgel Carlos da, 1955-. II. Santos, Onelia Aparecida Andreo dos. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Preparation and characterization of organoclay for adsorption of BTX

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

BTX (Benzene, Toluene, Xylene)

Organoclay

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Meuris Gurgel Carlos da Silva [Orientador]

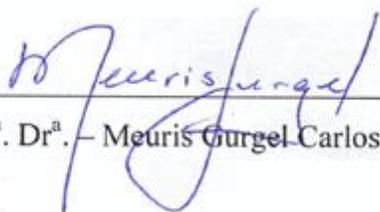
Célio Augusto Gomes de Souza

Lúcia Helena Innocentini Mei

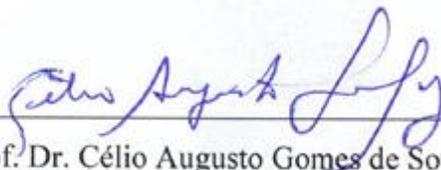
Data de defesa: 14-03-2014

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Sidmara Bedin e aprovada em 14 de março de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^ª Dr.^ª – Meuris Gurgel Carlos da Silva – Orientador



Prof. Dr. Célio Augusto Gomes de Souza (Titular)



Prof.^ª Dr.^ª Lúcia Helena Imocentini Mei (Titular)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por me permite estar aqui.

Aos meus pais, Sidnei e Marly, e ao meu irmão Rafael, pelo amor, suporte, paciência, incentivo aos estudos e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu namorado, André, pelo seu amor, companheirismo, paciência e bons momentos.

A todos os amigos dos laboratórios LEA e LEPA, em especial às amigas Sara, Renata, Lívia, Maria Fernanda, Manuella e Karine, e aos amigos Danilo, Thiago e Wilson Murilo, pela amizade, conhecimento compartilhado, apoio, paciência e companhia.

À minha orientadora prof^a Meuris Gurgel Carlos da Silva pela oportunidade de desenvolvimento desse trabalho, orientação e confiança.

À minha co-orientadora Onelia Aparecida Andreo dos Santos, pela orientação, sugestões e discussões no decorrer do projeto.

À empresa Dolomil pela argila Fluidgel fornecida.

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

Ao CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas e à FAPESP pelo suporte financeiro do projeto.

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

RESUMO

Diariamente, uma grande quantidade de fluxos de água sofre contaminação por compostos orgânicos como, por exemplo, o benzeno, tolueno e xileno (BTX), os quais são compostos tóxicos e nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos. Sendo assim, o estudo de técnicas de remoção e tratamento desses poluentes vem se tornando tema de muitas pesquisas. A adsorção tem se mostrado uma técnica bastante eficiente, pois atende aos limites da legislação, apresenta baixo consumo energético e custo de processo, ainda mais quando se faz uso de um adsorvente alternativo, como é o caso da argila organofílica. Nesse trabalho foi proposto avaliar a argila esmectítica sódica nacional Fluidgel, na forma natural e organofilizada, como materiais adsorventes alternativos na remoção dos compostos orgânicos BTX de soluções aquosas, em ensaios em sistema batelada e em sistema dinâmico. A argila organofílica foi preparada a partir da argila comercial e do sal quaternário de amônia HDTMA e se verificou a capacidade de troca catiônicas dos adsorventes. Foram realizadas técnicas de caracterização com a finalidade de determinar a área superficial do material, estrutura de poros, estrutura cristalina, morfologia de superfície, composição química, perda de massa e água e identificação de grupos funcionais de superfície. Testes preliminares comprovaram o caráter hidrofóbico da argila organofílica e sua afinidade por compostos orgânicos, bem como o caráter hidrofílico da argila comercial. Ensaios cinéticos de pH mostraram que o mesmo não afeta de maneira significativa o processo de adsorção. Os ensaios cinéticos de adsorção realizados em sistema batelada alcançaram o equilíbrio em 3h e apresentaram porcentagens de remoção de poluente superiores a 90%, com concentração inicial de 1,09 mmol/L. Os modelos cinéticos analisados foram o de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o de difusão intrapartícula, sendo que o modelo de pseudossegunda ordem melhor descreveu os dados experimentais. Para as isotermas de equilíbrios, testou-se as temperaturas de 35, 25 e 15 °C, sendo a maior capacidade de remoção com a maior temperatura, indicando que a adsorção nesse caso é de natureza endotérmica. Os modelos de isotermas avaliados foram Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R, porém apenas o modelo de D-R descreveu de maneira satisfatória os dados experimentais. Pela análise dos parâmetros termodinâmicos, verificou-se que o processo de adsorção em estudo é

espontâneo, favorecido a altas temperaturas e que possivelmente ocorre fisissorção. Devido à alta volatilidade dos compostos BTX, foi feita uma adaptação na adsorção em sistema dinâmico através de coluna de leito fixo e se realizou um ensaio cinético em leito de adsorção. A ordem de remoção dos compostos orgânicos, para ambas as argilas, foi xileno > tolueno > benzeno.

Palavras-chaves: adsorção, BTX, argila organofílica.

ABSTRACT

Daily a large amount of water flows suffers contamination by organic compounds as, for example, benzene, toluene and xylene (BTX), which are toxic compounds and harmful to the environment and to humans. Thus, the study of techniques for removal and treatment of these pollutants has become the subject of much research. The adsorption has proven to be a very effective technique because it meets the limits of the law, has low energy consumption and process cost, further when it makes use of an alternative adsorbent, as is the case with organoclay. In this study, it was proposed evaluate the national sodium smectite clay Fluidigel, in the natural and organophilized form, as an alternative adsorbent material to the removal of organic compounds BTX from aqueous solutions in batch and dynamic system essays. The organoclay was prepared from the commercial clay and the quaternary ammonium salt HDTMA and it was verified the cationic exchange capacity of the adsorbents. Were performed characterization techniques in order to determine the surface area of the material, pore structure, crystal structure, surface morphology, chemical composition, mass and water loss and identification of surface functional groups. Preliminary tests confirmed the hydrophobic character of the organoclay and their affinity for organic compounds and the hydrophilic character of the commercial clay. pH kinetic experiments showed that the same does not affect significantly the adsorption process. Kinetic assays of adsorption performed in batch system reached equilibrium in 3 hours and showed pollutant removal percentages greater than 90%, with an initial concentration of 1.09 mmol/L. The kinetic models analyzed were the pseudo first order, pseudo second order and the intraparticle diffusion, being that the pseudo second order model best described the experimental data. For the equilibrium isotherm, was tested at temperatures of 35, 25 and 15 °C, being the largest removal capacity with the greatest temperature, indicating that the adsorption of this case is endothermic in nature. The isotherm models evaluated were Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM and D-R, but only the D-R model described satisfactorily the experimental data. By the analysis

of the thermodynamic parameters, it was found that the adsorption in study is spontaneous and favorable at high temperatures and that possibly occurs physisorption. Due to the high volatility of BTX compounds, it was made an adaptation to dynamic adsorption system through fixed bed column and a kinetic assay was carried out in adsorption bed. The order of removal of organic compounds for both clays was xylene > toluene > benzene.

Keywords: adsorption, BTX, organoclay.

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xiii
LISTA DE FIGURAS	xxiii
LISTA DE TABELAS	xxix
NOMENCLATURA	xxxiii
LISTA DE SIGLAS	xxxix
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	4
2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO	8
2.2.1 Tipos de Adsorção	9
2.2.2 Modelos Cinéticos	10
2.2.2.1 <i>Modelos de Cinética de Adsorção</i>	11
2.2.3 Isotermas de Equilíbrio	12
2.2.3.1 <i>Modelos de Isotermas de Equilíbrio</i>	16
2.2.4 Termodinâmica de Adsorção	20
2.2.5 Adsorvente	21
2.2.5.1 <i>Argila</i>	22
2.2.5.2 <i>Classificação das Argilas</i>	23
2.2.5.3 <i>Propriedades das Argilas</i>	24
2.2.5.4 <i>Capacidade de Troca Catiônica</i>	25
2.2.5.5 <i>Argila Organofílica</i>	26
2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO	28
2.3.1 Sistema de Adsorção em Coluna de leito Fixo	28
2.3.2 Curva de Ruptura	29

3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	33
3.1.1 Materiais.....	33
3.1.2 Equipamentos para Ensaios Experimentais	33
3.2 ATIVIDADE EXPERIMENTAL.....	34
3.2.1 Preparo da Argila Organofílica.....	34
3.2.2 Caracterização das Argilas	35
3.2.2.1 <i>Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....</i>	35
3.2.2.2 <i>Área Superficial.....</i>	36
3.2.2.3 <i>Estrutura de Poros.....</i>	36
3.2.2.4 <i>Estrutura Cristalina.....</i>	37
3.2.2.5 <i>Morfologia de Superfície de Partícula</i>	37
3.2.2.6 <i>Perda de Massa e Água.....</i>	38
3.2.2.7 <i>Determinação da Composição Química.....</i>	38
3.2.2.8 <i>Identificação de Grupos Funcionais</i>	38
3.2.3 Testes de Afinidade.....	39
3.2.3.1 <i>Capacidade de Hidratação e de Expansão em Meio Orgânico</i>	39
3.2.3.2 <i>Ensaio de Sorção.....</i>	40
3.2.3.3 <i>Ensaio Cinético de pH.....</i>	40
3.2.4 Cinética de Remoção dos BTX	40
3.2.5 Isotermas de Adsorção dos BTX	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS	42
4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	42
4.1.2 Área Superficial	42
4.1.3 Estrutura de Poros.....	46
4.1.4 Estrutura Cristalina	48
4.1.5 Morfologia de Superfície.....	51
4.1.6 Perda de Massa e Água	55

4.1.7 Composição Química.....	61
4.1.8 Identificação de Grupos Funcionais	63
4.2 TESTES DE AFINIDADE.....	66
4.2.1 Capacidade de Hidratação e de Expansão em Meio Orgânico	66
4.2.2 Ensaio de Sorção.....	69
4.2.3 Ensaio Cinético de pH	70
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	74
4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	82
4.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	104
4.6 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	106
5 CONCLUSÕES.....	109
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICE A	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Isotermas de adsorção.....	13
Figura 2.2- Classificação de isoterma segundo a IUPAC (1985).....	14
Figura 2.3- Classificação das isotermas de adsorção.	15
Figura 2.4- Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina das argilas esmectíticas.....	24
Figura 2.5- Estrutura da argila esmectita: (a) Natural; expansão por hidratação dos cátions; (b) Organofílica; preparada por mudança dos cátions naturais por cátions orgânicos, que expandem com a adsorção de compostos orgânicos.	27
Figura 2.6- Diagrama esquemático do processo de organofilização de argila com sal quaternário de amônio... ..	28
Figura 2.7- Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo.....	30
Figura 2.8- Curva de ruptura	31
Figura 4.1- Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	45
Figura 4.2- Porosimetria de mercúrio nas amostras de argilas. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	47
Figura 4.3- Difrátogramas das argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	50
Figura 4.4- Microscopia eletrônica de varredura aumento 100 e 500 vezes para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno ...	54
Figura 4.5- Análise termogravimétrica para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	57
Figura 4.6- Curvas de DSC para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	60
Figura 4.7- Análise EDX para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	63
Figura 4.8- Espectro de FT-IR para as argilas organofílicas e comercial (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno	65

Figura 4.9- Capacidade de hidratação das argilas (a) comercial e (b) organofílica	67
Figura 4.10- Expansão em meio orgânico das argilas comercial (C) e organofílica (O). (a) Tolueno, (b) Xileno, (c) Benzeno	68
Figura 4.11- Capacidade de expansão em meio orgânico para as argilas comercial e organofílica.....	69
Figura 4.12 – Ensaio preliminar de adsorção em meio orgânico para as argilas comercial e organofílica	70
Figura 4.13 - Efeito do pH para as argilas (a) organofílica e (b) comercial com benzeno	71
Figura 4.14 - Efeito do pH para as argilas (a) organofílica e (b) comercial com tolueno	72
Figura 4.15 - Efeito do pH para as argilas (a) organofílica e (b) comercial com xileno	73
Figura 4.16 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com benzeno	76
Figura 4.17 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com benzeno	76
Figura 4.18 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com tolueno	77
Figura 4.19 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com tolueno	78
Figura 4.20 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com xileno	79
Figura 4.21 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com xileno	79
Figura 4.22 - Isotermas de adsorção para a argila organofílica com benzeno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	84

Figura 4.23 - Isotermas de adsorção para a argila comercial com benzeno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	87
Figura 4.24 - Isotermas de adsorção para a argila organofílica com tolueno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	90
Figura 4.25 - Isotermas de adsorção para a argila comercial com tolueno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	93
Figura 4.26 - Isotermas de adsorção para a argila organofílica com xileno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	96
Figura 4.27 - Isotermas de adsorção para a argila comercial com xileno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.....	99
Figura 4.28 - Ajuste linear de $\ln(K_e)$ versus $1/T$ para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila organofílica.....	105
Figura 4.29 - Ajuste linear de $\ln(K_e)$ versus $1/T$ para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila comercial	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Propriedades físico-químicas dos compostos BTX.....	5
Tabela 2.2- Tecnologias de remediação de águas subterrâneas	7
Tabela 2.3- Fatores da adsorção física e adsorção química.....	10
Tabela 3.1- Classificação do grau de expansão	39
Tabela 4.1- Área superficial específica e parâmetros de poros das argilas	43
Tabela 4.2- Distância interplanar basal das argilas calculadas pela Lei de Bragg	48
Tabela 4.3- Porcentagem de composto BTX removida.....	74
Tabela 4.4- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de benzeno	80
Tabela 4.5- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno	80
Tabela 4.6- Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno	81
Tabela 4.7- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com benzeno.....	85
Tabela 4.8- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com benzeno	88
Tabela 4.9- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com tolueno	91
Tabela 4.10- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com tolueno	94
Tabela 4.11- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com xileno	97
Tabela 4.12- Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com xileno	100
Tabela 4.13- Ordem de remoção de BTX pelas argilas organofílica e comercial em mmol.g ⁻¹	103

Tabela 4.14- Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BTX em argila organofílica	104
Tabela 4.15- Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BTX em argila comercial	104
Tabela 4.16- Parâmetros para o cálculo de adsorbato removido em leito	107
Tabela 4.17- Quantidade de adsorbato removida e tempo de saturação do leito	107

NOMENCLATURA

- C = constante referente à espessura da camada limite (mmol.g^{-1})
- $C|_{z=L}$ = concentração do soluto em solução na saída da coluna (mmol.L^{-1})
- C_0 = concentração de alimentação na coluna (mmol.L^{-1})
- C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol.L^{-1})
- C_{eq} = concentração de equilíbrio na solução (mg.L^{-1})
- C_i = maior concentração inicial de adsorbato (mmol.L^{-1})
- C_{NA}^+ = concentração de Na^+ medida por adsorção atômica (mg/L)
- C_s = concentração do adsorbato no equilíbrio no adsorvente (mmol.g^{-1})
- d = distância interplanar basal (nm)
- dp = diâmetro médio de poros (Å)
- E = potencial de Polanyi
- f = fator de conversão do sólido para equivalentes
- H_t = comprimento total do leito (cm)
- H_u = altura útil do leito (cm)
- k = constante ($\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$)
- K = constante de equilíbrio de adsorção (L.mmol^{-1})
- K = constante de Langmuir (L.mmol^{-1})
- K_{1*} = constante de interação entre o adsorbato e o adsorvente na região 1 (L.mmol^{-1})
- K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem (min^{-1})
- k_1 = constante de interação entre o soluto e o tipo de sítio (L.mmol^{-1})
- K_{2*} = constante de interação entre o adsorbato e o adsorvente na região 2 (L.mmol^{-1})
- K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
- k_2 = constante de interação entre o soluto e o tipo de sítio (L.mmol^{-1})
- K_{dif} = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)
- K_e = constante de equilíbrio termodinâmico
- K_F = constante de equilíbrio da capacidade de adsorção (L.mmol^{-1})
- K_S = constante de equilíbrio de Sips (L.mmol^{-1})
- m = massa da amostra seca (g)

m_a = massa de argila seca (g)
 meq = miliequivalente
 m_{leito} = massa do leite (g)
 n = constante da intensidade de adsorção
 N = um número inteiro e positivo, geralmente 1
 n_{pt} = número de pontos utilizados
 ns = constante da intensidade de adsorção de Sips
 Q = vazão de operação do sistema ($mL \cdot min^{-1}$)
 q_{1m} = capacidade máxima de adsorção do sítio 1 ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_{1m} = quantidade adsorvida na região 1 ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_{2m} = capacidade máxima de adsorção do sítio 2 ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_{eq} = concentração de equilíbrio na fase sólida ($mg \cdot g^{-1}$)
 q_i^{cal} = quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo para cada ponto i da curva ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_i^e = quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente para cada ponto i da curva ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_m = quantidade total adsorvida ($mmol \cdot g^{-1}$)
 $q_{máx}$ = capacidade máxima de adsorção ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_s = capacidade máxima de adsorção para Sips ($mmol \cdot g^{-1}$)
 q_t = quantidade adsorvida na fase sólida em um tempo t ($mmol \cdot g^{-1}$)
 R = constante dos gases ideais ($kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
 R^2 = coeficiente de determinação
 R_L = fator de separação ou parâmetro de equilíbrio
 S_g = área superficial específica (m^2/g)
 T = temperatura (K)
 t = tempo de contato (min)
 t_{ex} = tempo de exaustão do leite (min)
 t_t = tempo equivalente à quantidade total removida na coluna quando todo o leite estiver em equilíbrio com a alimentação (min)

t_u = tempo equivalente à quantidade útil removida na coluna (min)

$V_{\text{NH}_4^+}$ = volume de acetato de amônio (mg/L)

V_p = volume total de poros (cm^3/g)

X_m = capacidade de adsorção ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)

α = coeficiente angular da reta

β = coeficiente linear da reta

ΔG = energia de Gibbs (J)

ΔH = entalpia de adsorção (J/mol)

ΔS = entropia de adsorção (J/K)

ε = variação da energia livre de adsorção (kJ/mol)

θ = ângulo de difração (graus)

λ = comprimento de onda dos raios X (nm)

τ = parâmetro tempo adimensional

LISTA DE SIGLAS

- BDDT = S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller
- BET = Brunauer, Emmet e Teller
- BTEX = Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
- BTX = Benzeno, Tolueno e Xileno
- CONAMA = Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CTC = Capacidade de troca catiônica
- D-R = Modelo de Dubinin-Radushkevich
- DRX = Difração de raios X
- DSC = Calorimetria diferencial de varredura
- DSL = Modelo de Langmuir com Dois Sítios (*Dual-Site Langmuir Model*)
- DTG = Derivada da curva termogravimétrica
- EDX = Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
- FEQ = Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP
- FTIR = Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
- HDTMA = Brometo de hexadeciltrimetilamônio
- HPLC = Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (*High-Performance Liquid Chromatography*)
- IUPAC = *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- LEA = Laboratório de Engenharia Ambiental
- LRAC = Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
- MEV = Microscopia eletrônica de varredura
- MSAM = Modelo de múltiplos espaços (*Multispace Adsorption Model*)
- TG = Análise termogravimétrica
- ZTM = Zona de transferência de massa

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de resíduos contaminados com compostos orgânicos é gerada todos os dias em diversos processos industriais, destacadamente em atividades de indústrias petroquímicas, as quais produzem vários tipos de efluentes líquidos. Dos vários compostos que podem estar presentes nesses efluentes, estão os hidrocarbonetos de cadeia mais leve, dentre eles estão benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Esses são compostos orgânicos tóxicos, inflamáveis e nocivos à saúde e ao ambiente.

Devido à grande contaminação de recursos naturais por esses poluentes, principalmente os hídricos, a legislação tem se tornado cada vez mais rigorosa, com o intuito de conscientizar a população para a necessidade da preservação do ambiente e fazer com que as empresas busquem novas tecnologias para a eliminação desses compostos.

Inúmeras são as técnicas e processos para remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos, dentre elas estão barreiras hidráulicas, extração multifásica, oxidação química, biorremediação, dessorção térmica, entre outros. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém, nem sempre podem ser aplicados, devido ao alto custo ou dificuldade em atingir os parâmetros definidos pela legislação ambiental. Dessa forma, surge espaço para novas alternativas técnicas, como a adsorção, a qual é capaz de remover até mesmo traços de produtos orgânicos, pode utilizar adsorvente de baixo custo e abundante e apresenta a possibilidade de regeneração do adsorvente, reduzindo assim o custo do processo e geração de resíduo de tratamento.

Um adsorvente que vem sendo alvo de pesquisas científicas é a argila, a qual apresenta inúmeras aplicações industriais, tais como fertilizantes, catalisadores, agentes descorantes e clarificadores de óleos e gorduras, dentre outros. As argilas são hidrofóbicas na sua forma natural e com isso, ineficientes para o processo de adsorção de compostos orgânicos presentes em solução. Porém, quando submetidas a tratamentos químicos com sais quaternários de amônio, sua natureza passa a ter caráter hidrofóbico e/ou organofílico. Assim, a adsorção de compostos orgânicos por argila organofílica se torna uma técnica bastante eficiente, pois apresenta boa

viabilidade técnico-econômica devido ao seu potencial de adsorção do adsorvente e também a sua grande disponibilidade, convertendo-se em adsorventes de baixo custo.

Sendo assim, esse projeto de mestrado tem como proposta estudar e avaliar o processo de organofilização da argila esmectítica sódica Fluidgel comercial e o potencial de adsorção de benzeno, tolueno e xileno de efluentes líquidos por ambas argilas comercial e organofílica.

1.2 OBJETIVOS

Com o intuito de se utilizar um adsorvente natural e abundante no Brasil para o processo de remoção de compostos orgânicos, essa pesquisa tem por objetivo principal o preparo e caracterização de argila organofílica a partir da argila esmectítica sódica nacional, com auxílio do sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetilamônio, para a avaliação do potencial de aplicação dessa na remoção de compostos orgânicos, mais especificamente o BTX, em águas contaminadas, e comparação com a argila não tratada.

O desenvolvimento desse trabalho englobou as seguintes etapas:

- Preparação de argila organofílica a partir de argila natural, comercialmente denominada de argila Fluidgel, proveniente do estado da Paraíba, utilizando o sal quaternário de amônio brometo de hexadeciltrimetilamônio;
- Caracterização das argilas comercial e organofílica, por análise de área superficial através de adsorção-dessorção de N₂, porosimetria de mercúrio, medição do espaçamento basal por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva e identificação de grupos funcionais;
- Avaliação da afinidade por água pelas argilas comercial e organofílica determinada pela capacidade de hidratação;
- Avaliação da capacidade de expansão e adsorção das argilas comercial e organofílica nos compostos orgânicos (BTX);
- Realização de ensaios de cinética e de equilíbrio de adsorção em sistema estático para avaliação do potencial de remoção de BTX pelos materiais adsorventes;
- Ajuste de modelos cinéticos e de equilíbrio aos dados experimentais;

- Avaliação das melhores condições do sistema e estudo da possibilidade da aplicação em sistema dinâmico na remoção de BTX.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo será apresentada uma revisão da literatura relativa à argila, BTX, técnicas de caracterização, processo de organofilização, compostos orgânicos, sistemas dinâmicos e estáticos e fenômeno de adsorção.

2.1 CONTAMINAÇÃO POR COMPOSTOS ORGÂNICOS

Um dos problemas mais sérios que afetam o ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, muitas vezes oriunda de despejos residenciais e industriais.

O uso crescente de compostos orgânicos, originados do petróleo, tem acarretado em problemas sérios à saúde humana e ao ambiente (CAVALCANTI, ABREU e SOBRINHO, 2009).

As principais origens de contaminação de solos e águas por vazamento e/ou derramamento de combustíveis vem crescendo a cada dia, sendo por acidentes envolvendo o transporte de combustíveis por navios, caminhões ou dutos e principalmente por vazamentos provenientes de tanques de armazenamento subterrâneos, os quais estão sujeitos a processos corrosivos (SPILBORGHS, 1997).

Hidrocarbonetos monoaromáticos são considerados os maiores geradores de contaminação. A gasolina é uma mistura de vários hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX).

As substâncias benzeno, tolueno e xileno (BTX) são compostos orgânicos importantes nas indústrias de processos químicos. Esses materiais geralmente são utilizados como produtos químicos ou como solventes e estão presentes em muitos combustíveis, tais como o petróleo e gasolina.

As propriedades físico-químicas dos BTX são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Propriedades físico-químicas dos compostos BTX

<i>Característica</i>	<i>Benzeno</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Xileno</i>
<i>Fórmula</i>	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂
<i>Polaridade</i>	Não-polar	Não-polar	Não-polar
<i>Peso molecular (g/mol)</i>	78,12	92,15	106,18
<i>Densidade (g/cm³)</i>	0,876	0,867	0,868
<i>Solubilidade em água a 20 °C (mg/L)</i>	1780	535	146
<i>Pressão de vapor a 25 °C (mmHg)</i>	95	28	8
<i>Limite para odor (ppm)</i>	1,5-4,7	8,0	0,08-3,7
<i>Constante da Lei de Henry</i>	0,22	0,24	0,02-3,20

Fonte: DAY, REINKE e THOMSON (2001).

Os BTX são hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos voláteis e inflamáveis capazes de provocar efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente, podendo ser cancerígenos e/ou mutagênicos. Dessa forma, sua presença no fluxo de água, mesmo em baixas concentrações é de preocupação ambiental grave e sua remoção das águas é fundamental para garantir a segurança do abastecimento de água (MALTONI, CONTI e BELPOGGI, 1985).

Nos últimos anos, os compostos BTX adquiriram grande relevância como um dos principais poluentes do ambiente exterior e interior (LEE *et al.*, 2002). Com isso, a contaminação de solos e águas subterrâneas por combustíveis derivados de petróleo vem sendo foco de estudos de pesquisadores devido a sua periculosidade (NOURMORADI, NIKAEEN e HAJIAN, 2012; AMARAL *et al.*, 2010; TAVARES, 2007; WIBOWO *et al.*, 2007; HANNA *et al.*, 2005; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004; KOH & BORIS, 2001)

A contaminação de solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis tem sido destaque nas últimas décadas, principalmente em função da frequência com a qual episódios de contaminação são verificados e da gravidade de seu efeito no meio (BRITO *et al.*, 2005). Os postos de combustíveis são fontes potenciais de contaminação de solos e do lençol freático, devido a derivados de petróleo neles manipulados e estocados (BERTAGNOLLI, 2010). No

Brasil, a gasolina é aditivada com aproximadamente 24% de etanol, fato que aumenta consideravelmente a probabilidade de contaminação de águas por BTX em função do seu efeito co-solvente quando presente na água (BRITO *et al.*, 2005).

Preocupações com vazamentos de combustíveis e suas consequências vem sendo fortemente evidenciada desde o início da década de 1980. Uma das principais fontes de contaminação são os pequenos e contínuos vazamentos de combustível em postos de distribuição favorecidos pelo envelhecimento dos tanques de armazenamento e estocagem. Durante as atividades de abastecimento e descarga de combustíveis, troca de óleo e lavagem dos veículos ocorre perda de material que carregado pela chuva pode atingir rios, lençóis freáticos e galerias pluviais, somado ainda, como mencionado, ao envelhecimento de tanques de estocagem, com o surgimento de rachaduras e corrosão (CORSEUIL, SANTOS e FERNANDES, 1997).

Em função desses fatores, a legislação tem se tornado cada vez mais rigorosa e restrita. Recentemente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a resolução N° 430 de 13 de Maio de 2011, referente às concentrações de compostos orgânicos presentes nos efluentes industriais para lançamentos em corpos receptores, sendo os limites para os BTX de 1,2 mg/L para o benzeno e tolueno e 1,6 mg/L para o xileno. Além disso, a portaria N° 2.914 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 em água para que a mesma seja considerada potável sejam de 5, 170 e 300 µg/L, respectivamente.

Muitos tipos de tecnologias convencionais e avançadas vêm sendo utilizadas no tratamento e remediação de áreas contaminadas. Tecnologias de remediação de águas subterrâneas mais utilizadas no mundo, tanto únicas como conjugadas, de acordo com o grau de contaminação estão descritas na Tabela 2.2 (DONAIRE, 2007).

Tabela 2.2 - Tecnologias de remediação de águas subterrâneas

<i>Tecnologia</i>	<i>Descrição</i>
<i>Air stripping</i>	Remoção por aeração; transferência de contaminantes orgânicos da fase líquida para a fase gasosa, onde o gás é coletado e tratado.
<i>Air sparging</i>	Injeção de ar sob pressão abaixo do nível d'água para aumentar a remoção de contaminantes voláteis da zona saturada.
<i>Extração de vapor do solo (EVS)</i>	Exemplos: poços de extração, poços de injeção, bombas de vácuo, compressores de ar, medidores de vazão, amostradores, separadores ar/água e lacres impermeáveis.
<i>Pump and treat (P&T)</i>	Retirada da água contaminada do aquífero através de poços de extração e posterior tratamento.
<i>Biorremediação</i>	Explora a capacidade de alguns microorganismos de degradar contaminantes químicos e compostos tóxicos ou transformá-los em subprodutos menos prejudiciais ao meio.
<i>Oxidação química</i>	Tratamento <i>in situ</i> ; introdução de um ou mais oxidantes nos poços de monitoramento, sendo mantidos em recirculação até que o poluente tenha sido completamente tratado.
<i>In situ flushing</i>	Injeção de soluções de lavagem (surfactantes ou solventes misturados com água) para aumentar a solubilidade do contaminante e deslocá-los em direção aos pontos de remoção.
<i>Tratamento térmico in situ</i>	Mobilização dos contaminantes químicos tóxicos através de calor para conseqüente evaporação e captura dos mesmos nos poços de coleta.

Fonte: (DONAIRE, 2007)

O crescente interesse por tecnologias alternativas, visando menores custos, eficiência e adequação à legislação ambiental, vem abrindo espaço para outras técnicas e/ou processos que atendam essas necessidades, como é o caso da adsorção, que vem sendo uma das melhores alternativas de tratamento, pois além das vantagens já citadas, possibilita regenerar o adsorvente.

Aivalioti *et al.* (2012) utilizaram diatomitas naturais e modificadas para a remoção de benzeno, tolueno, etil-benzeno e m-, p-, o-xileno, metil éter butílico terciário e éter metil-amílico terciário a partir de soluções aquosas concluindo que as amostras de diatomita foram eficazes na remoção dos poluentes a partir de soluções aquosas, sendo as amostras tratadas com HCl as mais eficazes. Vidal *et al.* (2012) utilizaram zeólitas sintéticas modificadas com o surfactante hexadeciltrimetil amônio para o tratamento e descontaminação de áreas contaminadas por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, obtendo eficiência das zeólitas modificadas para a remoção de BTEX. Nourmoradi, Nikaeen e Hajian (2012) investigaram a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno a partir de soluções aquosas, por montmorilonita modificadas com polietilenoglicol, confirmando potencial de adsorção dos materiais avaliados. Moura *et al.* (2011) investigaram a capacidade de adsorção de benzeno, tolueno, p- e o-xileno por organo-sílica mesoporosa periódica, obtendo resultados satisfatórios na aplicação desse adsorvente para a remoção de BTX a partir de solução aquosa. Souza (2013) avaliou o potencial de adsorção dos compostos orgânicos BTX através dos adsorventes lama vermelha bruta e calcinada, obtendo resultados satisfatórios.

A argila organofílica, como adsorvente, tem se tornado alvo de estudo de muitos pesquisadores (NOURMORADI, NIKAEEN E HAJIAN, 2012; AMARAL *et al.*, 2010; BERTAGNOLLI, 2010; HANNA *et al.*, 2005). Algumas das vantagens da argila organofílica são baixo custo de processo e de materiais, devido à facilidade e flexibilidade operacional e abundância desse adsorvente no Brasil. Dessa forma, as argilas organofílicas podem ser utilizadas usualmente como adsorvente alternativo ao uso do carvão ativo, como material impermeabilizante, também formando barreiras reativas permeáveis, dentre outras formas (BERTAGNOLLI, 2010).

2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO

Adsorção é o processo de transferência de um ou mais componentes (adsorbatos) de uma fase fluida (adsortivo) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993; RUTHVEN, 1984).

No processo de adsorção, as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a interface fluido-adsorvente devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície

do adsorvente. A adsorção é um fenômeno de superfície na qual só os sólidos porosos que contenham grandes porções de superfície interna são os que têm possibilidade de serem úteis como adsorventes. A adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em sítios específicos dentro da partícula (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema, ou seja, o processo é espontâneo, sendo a variação da energia de Gibbs (ΔG) menor do que zero. Há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorbato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão pode facilitar a remoção do adsorbato adsorvido no adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

Vários são os fatores relativos ao processo e ao adsorvente que interferem diretamente no processo de adsorção, como a temperatura do sistema, pH da solução, múltiplos solutos presentes na solução, propriedades físicas e químicas do adsorvente e do soluto, solubilidade, polaridade, velocidade de agitação, entre outros (RUTHVEN, 1984).

2.2.1 Tipos de Adsorção

Quando se trata de adsorção é importante a distinção entre adsorção física e química. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente e então estabelecem o equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante, envolvendo forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas (RUTHVEN, 1984; FOUST *et al.*, 1982). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é inalterada (FERNANDES, 2005).

Enquanto na adsorção química (quimissorção) formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, envolvendo o rearranjo dos elétrons das moléculas do fluido que

interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

Alguns outros fatores gerais, conforme Ruthven (1984), que distinguem adsorção física da adsorção química estão descritos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Fatores da adsorção física e adsorção química

<i>Adsorção física</i>	<i>Adsorção química</i>
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
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativo somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma faixa ampla de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada; pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, pode ocorrer polarização do adsorbato	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

Fonte: RUTHVEN (1984).

2.2.2 Modelos Cinéticos

A cinética de adsorção corresponde à velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende de características físico-químicas tais como:

- Adsorbato: natureza do adsorbato, peso molecular, solubilidade;
- Adsorvente: natureza, estrutura de poros;
- Solução: pH, temperatura, concentração.

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como o contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente; adsorção nos sítios da superfície externa; difusão das moléculas do adsorbato nos poros. Segundo Soares (1998), frequentemente a etapa determinante é de difusão das moléculas nos poros, principalmente em

adsorventes microporosos e adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

2.2.2.1 Modelos de Cinética de Adsorção

Muitos são os modelos cinéticos utilizados para descrever a adsorção de um adsorbato sobre um adsorvente, porém, os principais aplicados são os de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula.

a) Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Quando a etapa determinante da taxa de adsorção precede a difusão superficial, a cinética em sua grande maioria segue o modelo cinético de pseudoprimeira ordem.

O modelo de pseudoprimeira ordem foi desenvolvido por Lagergren em 1898 e é uma das equações mais utilizadas para a adsorção de um soluto de uma solução aquosa (LAGERGREN, 1898).

A expressão do Modelo de Pseudoprimeira ordem é dada pela Equação 1.

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 \cdot t}) \quad (1)$$

Sendo: q_t = quantidade adsorvida na fase sólida em um tempo t ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$);

K_1 = constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

t = tempo de contato (min).

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem não fornece representação efetiva dos dados em períodos extensos de adsorção, geralmente, aplica-se ao estágio inicial do processo.

b) Modelo de Pseudossegunda Ordem

A cinética de adsorção também pode ser dada por uma reação de pseudossegunda ordem (HO & McKAY, 1998). Esse modelo pode ser representado pela Equação 2.

$$q_t = q_e \cdot \frac{q_e \cdot K_2 \cdot t}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \quad (2)$$

Sendo: K_2 = constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

O modelo de pseudossegunda ordem prediz o comportamento cinético em toda a extensão do processo e considera a reação do adsorbato no sítio ativo do adsorvente através da quimissorção como sendo a etapa determinante da taxa de adsorção.

c) *Difusão Intrapartícula*

Sabe-se que as superfícies sólidas são raramente homogêneas, dessa forma, além das reações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, efeitos de fenômenos de transporte na parte interna do adsorbato também devem ser considerados. Em caso de fisissorção, geralmente se considera reação instantânea e a cinética é controlada pela difusão superficial e/ou difusão interna.

O modelo cinético que apresenta a difusão interna como etapa determinante é o modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber & Morris (1963), representado pela Equação 3.

$$q_t = K_{dif} \cdot t^{0,5} + C \quad (3)$$

Sendo: K_{dif} = coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$);

C = constante referente à espessura da camada limite ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

2.2.3 Isotermas de Equilíbrio

Define-se como isoterma as curvas de capacidade de adsorção em função da pressão ou capacidade de adsorção em função da concentração estando o processo de adsorção a temperatura constante (DABROWSKI, 2001). A partir das isotermas é possível avaliar o comportamento do processo de adsorção.

Várias formas de isotermas são descritas na literatura, as quais variam com o adsorvente, tipo de adsorção, forças predominantes, características físico-químicas do adsorbato e com as propriedades do sistema (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993). Tipos de isotermas de adsorção frequentemente encontrados são apresentados na Figura 2.1.

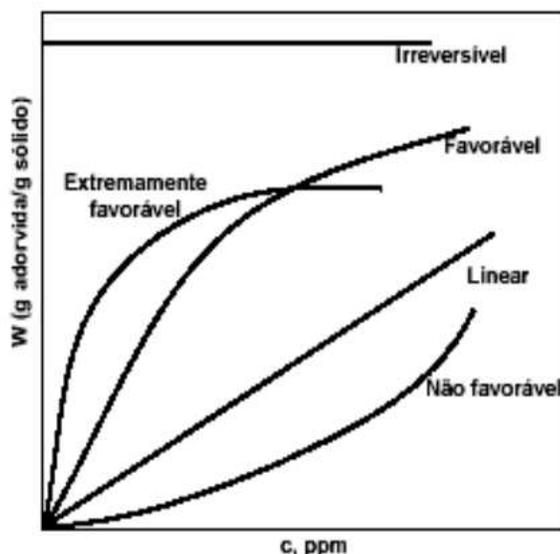


Figura 2.1 - Isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriott (1993).

A isoterma linear não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente e indica que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração em equilíbrio. As isotermas favorável e extremamente favorável indicam que a quantidade de adsorbato adsorvida é alta mesmo para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida. Já na isoterma desfavorável, mesmo havendo uma alta concentração de equilíbrio na fase fluida a adsorção não é favorável. A isoterma irreversível mostra que a quantidade de adsorbato adsorvida é independente da concentração de equilíbrio do adsorbato na fase fluida (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993).

Outra classificação é dada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, (1985) (União Internacional de Química Pura e Aplicada), conforme a Figura 2.2. Os primeiros cinco tipos de isotermas apresentados na Figura 2.2 foram originalmente propostos por S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming e E. Teller (classificação BDDT, 1938).

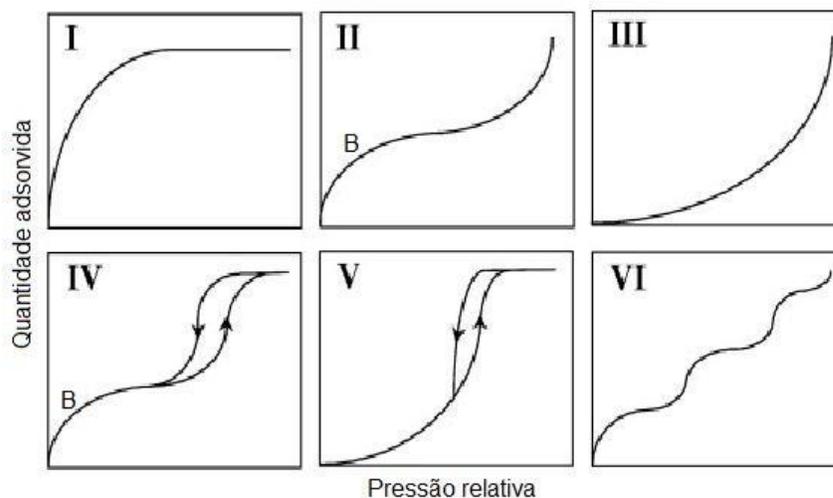


Figura 2.2 - Classificação de isoterma segundo a IUPAC (1985). Fonte: adaptado de ROUQUEROL, ROUQUEROL e SING (1999).

A isoterma do tipo I é típica para sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena e também quando a adsorção é monocamada. Como o processo de adsorção coincide com o processo de dessorção, esta isoterma é considerada reversível. A quantidade adsorvida por unidade de massa de sólido se aproxima de um valor limitante quando $p/p_0 \rightarrow 1$. A isoterma do tipo II é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos. Através da extrapolação na ordenada do valor do ponto B obtém-se a capacidade da monocamada. A espessura da camada adsorvida aumenta progressivamente com o aumento da pressão relativa até $p/p_0 \rightarrow 1$. Nesse ponto começa a formação da multicamada. Isoterma do tipo III indica fracas interações entre adsorbato-adsorvente e originam-se sob condições nas quais as moléculas de gás têm maior afinidade umas pelas outras mais do que pela superfície do adsorvente, nessa isoterma, para toda faixa de p/p_0 não existe o ponto B. Isoterma do tipo IV é obtida com adsorventes mesoporosos. Quando o ponto B está bem definido é possível obter a capacidade da monocamada e quanto menor sua inclinação mais homogênea é a distribuição de tamanho de poros. Existe um *loop* de histerese, que traz como resultado o preenchimento completo dos mesoporos em pressão relativa menor que 1 ($p/p_0 < 1$). Isoterma do tipo V é incomum, e está relacionada às isotermas do tipo III em que a interação adsorvente-adsorbato é fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre, levando o valor limite de adsorção para

altos valores de p/p_0 . A isoterma do tipo VI representa a adsorção gradual da multicamada e está associada à adsorção sobre superfícies uniformes não porosas. A altura de cada degrau representa a formação de uma monocamada completa e para casos mais simples, permanece constante para duas ou três camadas adsorvidas (BERTAGNOLLI, 2010; AMGARTEN, 2006).

Uma terceira classificação, dada por Giles *et al.*, (1960), é mostrada na Figura 2.3.

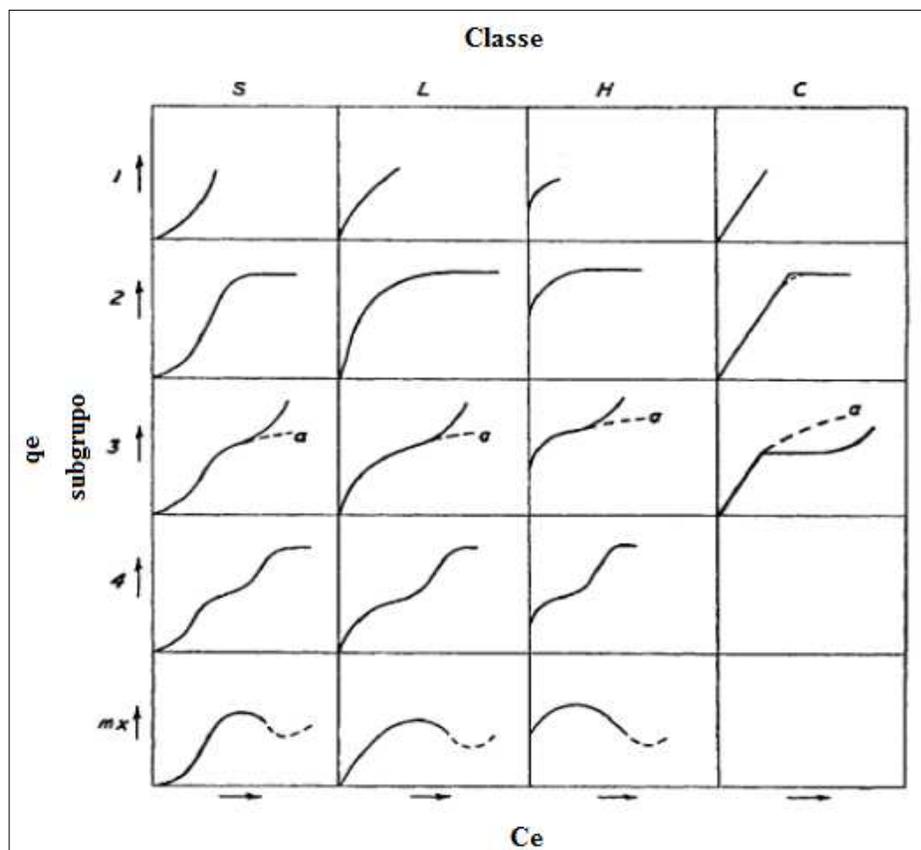


Figura 2.3 - Classificação das isotermas de adsorção. Fonte: adaptado de Giles *et al.* (1960).

A classificação das isotermas segundo Giles *et al.* (1960) se dá em quatro classes, sigmoidal (S), Langmuir (L), afinidade elevada (H) e partição constante (C) e também cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx). As classes e subgrupos estão descritos a seguir:

- Classe S: são caracterizadas por uma curvatura inicial que aumenta com a concentração do soluto em solução, o que sugere que a afinidade relativa entre o adsorvente e o soluto a baixas concentrações é menor que a afinidade entre adsorvente e solvente.

- Classe L: possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade de sítios ativos;
- Classe H: aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta o equilíbrio é alcançado rapidamente;
- Classe C: possuem um início linear, indicando que o número de sítios ativos é constante. O tipo C ocorre em sistema em que o soluto é adsorvido mais rapidamente que o solvente;
- Subgrupo 1: representam sistemas em que a monocamada de adsorbato ainda não foi completada.
- Subgrupo 2: indica a saturação da superfície em que o adsorbato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas adsorvidas;
- Subgrupos 3 e 4: há a indicação da formação de múltiplas camadas do adsorbato;
- Subgrupo mx: apresenta um máximo em concentrações altas, é 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.

2.2.3.1 Modelos de Isotermas de Equilíbrio

Muitos são os modelos matemáticos que permitem descrever as isotermas de adsorção. A relação mais comum entre a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (q_e) e concentração (C) considera a deposição de uma monocamada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente. Ocasionalmente, multicamadas podem ser formadas. A complexidade desses modelos deve-se basicamente ao número de parâmetros independentes que eles contêm (FERNANDES, 2005; WEBER, 1992).

Vários são os modelos de isotermas de adsorção encontrados na literatura. No entanto, os modelos mais utilizados são basicamente o Modelo de Langmuir, Modelo de Freundlich, Modelo de Sips, Modelo de DSL (*Dual-Site Langmuir Model*), Modelo de MSAM (*Multispace Adsorption Model*) e Modelo de D-R (Dubinin-Radushkevich):

a) *Modelo de Langmuir*

O Modelo de isoterma de Langmuir (1918) é simples, porém não considera a heterogeneidade do material, que é muito importante em sistemas reais. Esse modelo é válido

para adsorção monocamada em uma superfície com um número finito de sítios idênticos que são distribuídos homogeneamente sobre a superfície do adsorvente, não havendo interação entre as moléculas adsorvidas nem “saltos” das moléculas de um sítio para outro.

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (4)$$

Sendo: q_e = quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

$q_{m\acute{a}x}$ = capacidade máxima de adsorção (mmol.g⁻¹);

K = constante de equilíbrio de adsorção (L.mmol⁻¹);

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol.L⁻¹).

O fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L), demonstrado na Equação 5, é um parâmetro adimensional de Langmuir que permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo. Para $R_L > 1$, a isoterma é dita não favorável, para $R_L = 1$, a isoterma é linear, para $0 < R_L < 1$, a isoterma é dita favorável e para $R_L = 0$, irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_i} \quad (5)$$

Sendo: K = constante de Langmuir (L.mmol⁻¹);

C_i = maior concentração inicial de adsorbato (mmol.L⁻¹).

b) *Modelo de Freundlich*

O modelo de Freundlich (1926) é empírico, fundamentado na adsorção em uma superfície heterogênea, sugerindo que os sítios de ligação não são equivalentes e/ou independentes. O modelo de Freundlich, descrito pela Equação 6 supõe que, no adsorvente há uma grande quantidade de sítios disponíveis e que existem muitos tipos de sítios que atuam simultaneamente, cada um com uma energia livre de adsorção diferente.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Sendo: K_F = constante de equilíbrio da capacidade de adsorção (L.mmol⁻¹);

C_e = concentração na fase líquida no equilíbrio (mmol.L⁻¹);

n = constante da intensidade de adsorção.

c) *Modelo de Sips*

O modelo de Sips (1948) é uma junção dos modelos de Langmuir e Freundlich, bastante aplicado em sistemas de adsorção em superfícies heterogêneas. Para baixas concentrações do adsorbato, o modelo se reduz à isoterma de Freundlich, enquanto que para altas concentrações, o modelo dita uma capacidade de adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. O modelo de Sips é descrito pela Equação 7.

$$q_e = \frac{q_s \cdot K_s \cdot C_e^{1/ns}}{1 + K_s \cdot C_e^{1/ns}} \quad (7)$$

Sendo: K_s = constante de equilíbrio de Sips ($L \cdot mmol^{-1}$);

q_s = capacidade máxima de adsorção para Sips ($mmol \cdot g^{-1}$);

ns = constante da intensidade de adsorção de Sips.

d) *Modelo de Langmuir com Dois Sítios (DSL)*

O modelo de Langmuir com dois sítios (*Dual-Site Langmuir Model*), proposto por Mathias *et al.* (1996), é uma variação do modelo de Langmuir, o qual assume que a adsorção local é dada por Langmuir e a distribuição de energia é constituída em dois sítios distintos e independentes de adsorção e de forma discreta. O modelo de DSL é descrito pela Equação 8.

$$q_e = q_{1m} \cdot \frac{k_1 \cdot C_e}{1 + k_1 \cdot C_e} + q_{2m} \cdot \frac{k_2 \cdot C_e}{1 + k_2 \cdot C_e} \quad (8)$$

Sendo: q_{1m} = capacidade máxima de adsorção do sítio 1 ($mmol \cdot g^{-1}$);

q_{2m} = capacidade máxima de adsorção do sítio 2 ($mmol \cdot g^{-1}$);

k_1 = constante de interação entre o soluto e o tipo de sítio ($L \cdot mmol^{-1}$);

k_2 = constante de interação entre o soluto e o tipo de sítio ($L \cdot mmol^{-1}$).

e) *Modelo de Múltiplos Espaços (MSAM)*

O modelo de múltiplos espaços (*Multispace Adsorption Model*) proposto por Gusev *et al.* (1996) e bastante aplicado a sólidos porosos não cristalinos, sugere que a forma de interação entre o adsorvente e o adsorbato se modifica conforme as regiões do sólido, as quais vão desde a superfície (1) até o centro (2) do mesmo. A adsorção em cada uma dessas regiões é considerada independente e pode ser descrita por Langmuir. A quantidade total adsorvida é a soma das

quantidades adsorvidas em cada uma dessas regiões (1 e 2). O modelo de MSAM é descrito pela Equação 9.

$$q_e = q_m \cdot \frac{K_{1*} \cdot C_e}{1 + K_{1*} \cdot C_e} \left(\frac{q_{m1}}{q_m} + \left(1 - \frac{q_{1m}}{q_m} \right) \cdot \frac{K_{2*} \cdot C_e}{1 + K_{2*} \cdot C_e} \right) \quad (9)$$

Sendo: q_m = quantidade total adsorvida (mmol.g^{-1});

q_{m1} = quantidade adsorvida na região 1 (mmol.g^{-1});

K_{1*} = constante de interação entre o adsorbato e o adsorvente na região 1 (L.mmol^{-1});

K_{2*} = constante de interação entre o adsorbato e o adsorvente na região 2 (L.mmol^{-1}).

f) *Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)*

A Equação de Dubinin-Radushkevich (D-R) é amplamente utilizada para expressar as isotermas de adsorção em microporos e é geralmente aplicada para sistemas de adsorção que envolvem apenas forças de Van der Waals e para a análise de isotermas com alto grau de retangularidade.

O modelo é representado pelas Equações 10 e 11.

$$\ln(C_s) = \ln(X_m) - k \cdot E^2 \quad (10)$$

$$E = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (11)$$

Sendo: E = potencial de Polanyi;

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

C_s = concentração do adsorbato no equilíbrio no adsorvente (mmol.g^{-1});

X_m = capacidade de adsorção (mmol.g^{-1});

k = constante ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$);

R = constante dos gases ideais ($8,314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T = temperatura (K).

A variação da energia livre de adsorção ε é função da constante k, conforme mostrado na Equação 12.

$$\varepsilon = (2k)^{-0,5} \quad (12)$$

A magnitude de ε pode ser usada para estimar o tipo de adsorção. Valores menores que 8 kJ/mol indicam adsorção física, entre 8 – 16 kJ/mol indica a troca iônica (RIEMANN & WALTON, 1970).

2.2.4 Termodinâmica de Adsorção

Parâmetros termodinâmicos como a variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS) e variação da energia de Gibbs (ΔG) são de fundamental importância, principalmente para determinar a viabilidade termodinâmica do sistema.

Uma das condições termodinâmicas se refere à caracterização do processo de adsorção (ou de dessorção) fazendo com que o sistema passe de um estado inicial para um estado de equilíbrio final. O estudo termodinâmico pode ser compreendido pela mudança de energia de Gibbs durante a adsorção (CALVET, 1989). A variação de energia de Gibbs do processo de adsorção, dada pela Equação 13, está relacionada com a constante de equilíbrio da equação clássica de Van't Hoff (RAJORIYA *et al.*, 2007)

$$\Delta G = -R.T.ln(K_e) \quad (13)$$

Sendo: K_e = constante de equilíbrio termodinâmico;

T = temperatura (K);

R = constantes dos gases ideais ($8,314.10^{-3}$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹).

A constante de equilíbrio termodinâmica pode ser definida pela Equação 14:

$$K_e = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \quad (14)$$

Sendo: q_{eq} = concentração de equilíbrio na fase sólida (mg.g⁻¹);

C_{eq} = concentração de equilíbrio na solução (mg.L⁻¹).

O valor de K_e é obtido através do gráfico de q_{eq}/C_{eq} ou $ln(q_{eq}/C_{eq})$ em função de q_{eq} . A partir da equação da reta obtida deve-se extrapolar o valor de q_{eq} para zero, o que resultará no valor da constante de equilíbrio (Equação 14) a ser utilizada nos cálculos da termodinâmica de adsorção.

Tendo-se a constante K_e é possível calcular a variação de entropia (ΔS) e a variação de entalpia (ΔH), através das Equações 15 e 16, respectivamente.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (15)$$

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (16)$$

Por regressão linear de $\ln(K_e)$ em função de $1/T$, obtém-se a equação da reta, e a partir dos coeficientes angular e linear são obtidos os valores para ΔS e ΔH , conforme as Equações 17 e 18, respectivamente.

$$\Delta H = -\alpha \cdot R \quad (17)$$

$$\Delta S = \beta \cdot R \quad (18)$$

Sendo: α = coeficiente angular da reta;

β = coeficiente linear da reta.

O que caracteriza um processo de adsorção espontâneo são valores negativos para ΔG acompanhados de valores positivos para ΔS . Valores positivos para ΔS sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. Quanto ao ΔH , 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.

2.2.5 Adsorvente

Segundo Foust *et al.* (1982), o adsorvente é um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais usuais são sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversos tipos de argilas.

Algumas características essenciais que o adsorvente deve possuir são alta capacidade de adsorção, grande área superficial, estrutura bastante porosa, alta seletividade e afinidade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, boa resistência mecânica, vida útil longa e estabilidade sob condições operacionais.

Os adsorventes podem ser classificados em relação à sua estrutura porosa e polaridade. Segundo Dubinin (1960), a classificação segundo o tamanho de poros é dada como:

- Microporos: $dp < 20 \text{ \AA}$;
- Mesoporos: $20 \text{ \AA} < dp < 200 \text{ \AA}$;
- Macroporos: $dp > 200 \text{ \AA}$.

Em microporos se considera que todas as moléculas estão na fase adsorvida, pois a molécula não evade do campo de força da superfície sólida, mesmo quando contida no centro do poro. Em meso e macroporos, as moléculas no centro do poro não sofrem os efeitos do campo de força da superfície, assim, é razoável admitir a existência de duas fases no interior do poro, a fase adsorvida na superfície e a fase fluida livre na região central do poro. Geralmente, quando comparado com o volume de poros, os macroporos apresentam reduzida área superficial, dessa forma não contribuem significativamente na capacidade de adsorção. Sua principal função é facilitar o transporte das substâncias para o interior dos adsorventes até o sítio adsorptivo propriamente dito (SCHIRMER, 2007).

2.2.5.1 Argila

A argila, adsorvente foco desse trabalho, é um material natural, terroso, de fina granulação e baixa cristalinidade. São silicatos de alumínio no estado cristalino pertencentes ao grupo dos filossilicatos de partículas de diâmetro menor que 0,002 mm, composto por óxido de alumínio (Al_2O_3), sílica (SiO_2), água e ainda por ferro e magnésio (SAMPALHO, 2006; SANTOS, 1975).

As argilas são constituídas basicamente por partículas extremamente pequenas, inferiores a 2 μm , de minerais denominados argilominerais (SANTOS, 1975). São substâncias que adquirem certa plasticidade quando molhadas e rigidez depois de aquecidas adequadamente (ABREU, 1973). Além dos argilominerais, as argilas podem conter materiais e minerais tais como sais solúveis, partículas de quartzo, pirina, mica, calcina, dolomita, matéria orgânica, materiais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1975).

Nas últimas décadas despertou-se o interesse em utilizar argilas para a remoção de poluentes orgânicos da água, devido a sua elevada capacidade de permuta catiônica (CEC) e área superficial.

2.2.5.2 Classificação das Argilas

A complexidade e diversidade das argilas leva à dificuldade na classificação das mesmas, devido às suas variadas condições geológicas de formação. Com isso, teve origem uma nomenclatura geográfica, referente ao local de extração ou país de procedência.

Classificação e nomenclatura de uma argila são definições distintas dos argilominerais. Os argilominerais cristalinos são subdivididos em silicatos cristalinos com reticulados em camadas ou lamelar e silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar fibrosa podem ser divididos em (SANTOS, 1975):

- Camada 1:1 ou difórmico;
- Camada 2:1 ou trifórmico;
- Camada 2:2 ou tetrafórmico;

Sendo a nomenclatura 1:1 e 2:2 referente ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária do reticulado cristalino do argilomineral.

A maioria dos argilominerais apresentam estrutura lamelar e subdivisões oriundas de propriedades estruturais como a distância interplanar basal (de 7 Å a 14 Å, dependendo do mineral); grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária (argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos); distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral; tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo (SANTOS, 1975).

Os argilominerais lamelares são classificados através dos grupos caulinita ou candita; montmorilonita, montmorilonóide ou esmectita; vermiculita, micas hidratadas ou hidrômicas; cloritas, argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas e minerais de camada 2:1 (SANTOS, 1975).

Em relação à estrutura, os argilominerais do grupo esmectita, que é o material desse estudo, são argilominerais trifórmicos 2:1, ou seja, são constituídos por duas folhas de silicato tetraédrico, com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por oxigênios comuns entre as folhas para formar uma camada, conforme Figura 2.4.

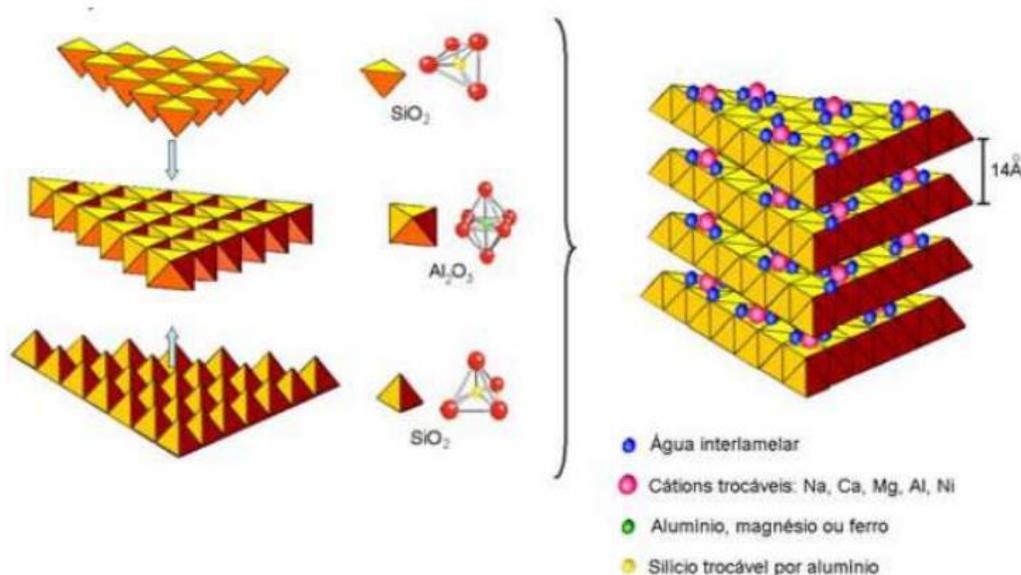


Figura 2.4 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argilas esmectíticas. Fonte: MARTINS *et al.* (2007).

Substituições isomórficas do alumínio por silício na folha de tetraedros ou do alumínio por ferro ou magnésio na folha de octaedros, tornam as camadas desequilibradas eletricamente com deficiência de cargas positivas na cela unitária. A superfície da argila negativamente carregada tem sua carga neutralizada pela presença de cátions no espaço interlamelar que não estão fixos irreversivelmente, podendo ser trocados por outros cátions (SANTOS, 1975).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$, sendo que n refere-se ao número de moléculas de água interlamelar, porém os argilominerais sempre diferem dessa composição, devido a substituições isomórficas no retículo cristalino e nos cátions trocáveis. As partículas de esmectita são geralmente de pequeno diâmetro e extremamente finas (SANTOS, 1975).

2.2.5.3 Propriedades das Argilas

As propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas principais aplicações. Conforme Abreu (1973), as principais propriedades são:

- Tamanho das partículas: as argilas são constituídas por pequenas partículas fracamente agregadas, que dispersas em água permitem a separação das partículas maiores, que sedimentam, das menores, que se mantêm em suspensão coloidal.
- Plasticidade: permite a moldagem e conservação das formas da argila quando molhada. A plasticidade aumenta com a espessura da argila e presença de matéria húmica.
- Contração: perda de água de umedecimento e aproximação das partículas na argila úmida pela secagem e perda de água de constituição pelo aquecimento.
- Refratariedade: está relacionada com o ponto de fusão das argilas. Argilas com alto ponto de fusão são chamadas refratárias. A presença de feldspato e mica baixam a refratariedade das argilas.
- Tixotropia: fenômeno no qual argilas coloidais, em determinada concentração, dispersas em água adquirem o estado gel, solidificam-se quando em repouso, e sobre nova agitação, voltam ao estado gel.

2.2.5.4 Capacidade de Troca Catiônica

Denomina-se capacidade de troca catiônica (CTC) a quantidade de cátions que um mineral argiloso ou argila pode adsorver ou trocar. Esses cátions estão fixados entre as camadas, na superfície e dentro dos canais da estrutura cristalina do material e são trocados por outros íons através de reações químicas em solução aquosa, sem gerar modificações de sua estrutura cristalina.

Essa capacidade resulta do desequilíbrio de suas cargas elétricas, oriundas das substituições isomórficas e podem influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas (BERTELLA *et al.*, 2010).

A deficiência de cargas positivas é compensada por cátions hidratados alojados entre as camadas estruturais. Em contato com água, os cátions se hidratam e o espaçamento basal aumenta. Assim, os cátions interlaminares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A capacidade de troca catiônica (CTC) exprime-se normalmente em meq/100 g e varia com o tipo de argila. As argilas montmorilonitas, por exemplo, apresentam CTC entre 80 e 200 meq/100 g. Os cátions trocáveis mais comuns são Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e H^+ , em algumas esmectitas aparecem em pequenas quantidades o K^+ e o Li^+ .

As argilas esmectíticas do Estado da Paraíba (foco desse trabalho) geralmente apresentam valores de CTC entre 50 e 90 meq/100 g de argila, devido à alta quantidade de impurezas contidas ou baixo nível de substituições isomórficas que possuem (GRIM, 1968). Segundo Santos (1975), argilas montmorilonitas e bentonitas de todo o país apresentaram valores de capacidade de troca actiônica variando de 22 a 151 meq/100 g de argila.

2.2.5.5 Argila Organofílica

Geralmente, as argilas são incompatíveis com meios hidrofóbicos devido à sua natureza hidrofílica. Visando aumentar a compatibilidade entre a argila e o meio orgânico, realiza-se sua organofilização, na qual as argilas são tratadas com determinados compostos orgânicos 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 ou se pretende introduzir as partículas de argilas para se ter interações micrométricas ou nanométricas, melhorando um conjunto de propriedades do compósito formulado (SILVA & FERREIRA, 2008).

Denominam-se argilas organofílicas as argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre suas camadas estruturais ou que estão adsorvidas nas superfícies. Pela inserção de moléculas orgânicas na estrutura das argilas ocorre a expansão entre os planos d_{001} da mesma, alterando sua natureza hidrofílica para hidrofóbica e/ou organofílica.

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, as quais apresentam granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95% (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008). A grande utilização das argilas do grupo esmectita no preparo das argilas organofílicas é devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa. Porém, inúmeras outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas, como por exemplo, hectorita, fluorohectorita, sepiolita, micas sintéticas, entre outras (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008). A Figura 2.5 mostra as estruturas da argila esmectita natural e organofílica bem como suas relações com água e compostos orgânicos, respectivamente.

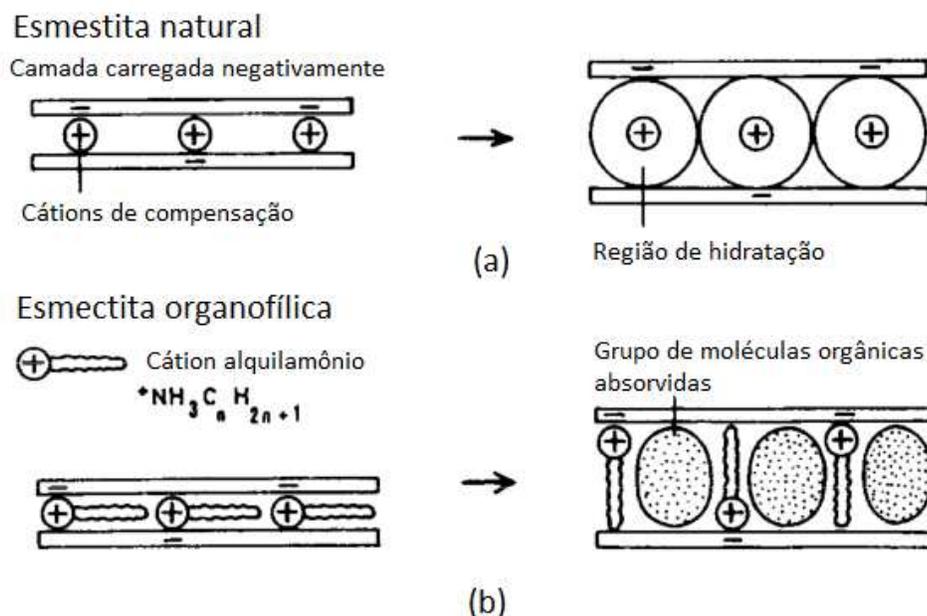


Figura 2.5 - Estrutura da argila esmectita: (a) Natural; expansão por hidratação dos cátions; (b) Organofílica; preparada por mudança dos cátions naturais por cátions orgânicos, que expandem com a adsorção de compostos orgânicos. Fonte: adaptado de Konta (1995).

As propriedades naturais da superfície das argilas podem ser modificadas por troca de íons. Em soluções aquosas, os cátions trocáveis das camadas da argila, geralmente o Na^+ por ser monovalente, podem ser trocados facilmente por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio ou outros tipos de sais. A capacidade de troca catiônica (CTC) da argila limita os intercalantes ligados à superfície das galerias da argila (PAIVA, MORALES e DÍAZ, 2008).

O procedimento de troca de íons consiste basicamente em adicionar um sal quaternário de amônio primário, secundário, terciário ou quaternário, com 12 ou mais átomos de carbono, tendo um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula (BOYDE, MORTLAND e CHIOU, 1988), a uma dispersão aquosa de argila sódica altamente delaminada. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupam os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas 2:1 dos argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica. Um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions está ilustrado na Figura 2.6, conforme Martins *et al.* (2007).

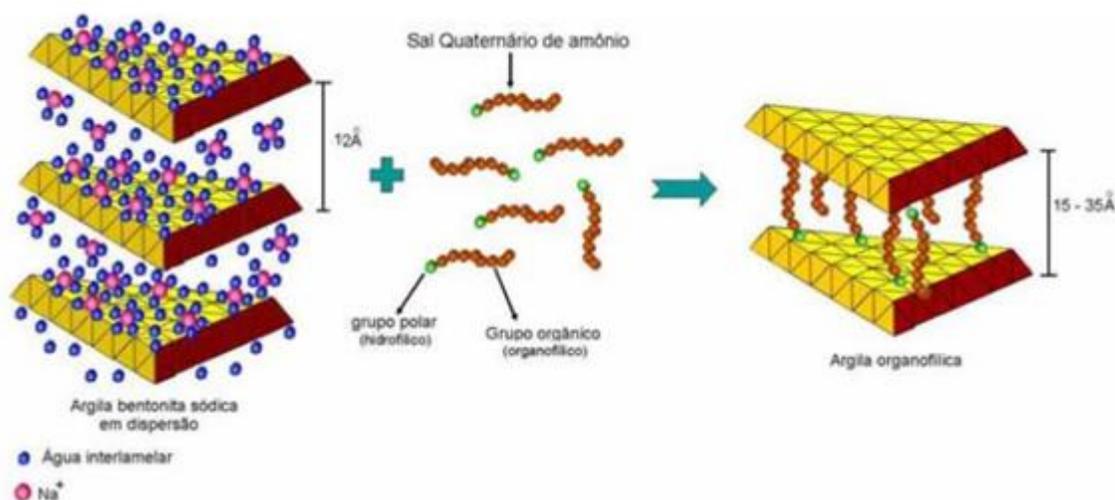


Figura 2.6 - Diagrama esquemático do processo de organofilização de argila com sal quaternário de amônio (Martins *et al.*, 2007).

A eficácia da intercalação do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila pode ser verificada por difração de raios X, observando-se o aumento da distância interplanar basal d_{001} , que passa de valores entre 1,2 e 1,6 nm para valores entre 2,0 e 4,0 nm. (CAVALCANTI, ABREU e SOBRINHO, 2009).

Inúmeras são as aplicações das argilas organofílicas, algumas delas são usadas como materiais auxiliares na fabricação de lubrificantes, produtos medicinais, tintas, fluidos de perfuração de poços de petróleo base óleo, indústrias de fundição de metais, lubrificantes, adesivos, cosméticos, amaciantes, condicionadores de cabelo, germicidas, etc (KOH & BORIS, 2001).

2.3 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

2.3.1 Sistema de Adsorção em Coluna de Leito Fixo

A operação de colunas de adsorção em leito fixo é um processo de natureza dinâmica (VASQUES, 2008). Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de adsorção em leito fixo (FERNANDES, 2005). No processo de adsorção em sistema de leito fixo, o adsorbato a ser tratado passa através de um leito empacotado a uma vazão constante.

Com o intuito de se obter as melhores condições operacionais de modo a garantir a máxima eficiência do processo de separação, se determinam parâmetros tais como a velocidade de escoamento do líquido pela coluna, zona de transferência de massa, capacidade de adsorção e o tempo de residência (GEANKOPLIS, 1993; TREYBAL, 1980). Esse método de adsorção é bastante atrativo, pois o adsorbato presente na solução é adsorvido rapidamente, no primeiro contato com as partículas do adsorvente sólido.

A adsorção em leito fixo é, em geral, governada por fatores de equilíbrio e fatores cinéticos ou de transporte, que acabam dificultando a modelagem do processo, tais como dispersão axial/radial, transferência de massa na camada externa das partículas, transferência de massa intraparticular e a transferência de calor (GEANKOPLIS, 1993; McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993).

Não se recomenda operar uma coluna de adsorção até seu esgotamento, geralmente a operação é interrompida quando a concentração de saída atinge um valor idealizado (PERUZZO, 2003). Um fator muito importante ligado ao projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo é prever quando a coluna alcançará o ponto de saturação para as várias concentrações da solução. A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura.

Nos últimos tempos, a adsorção em coluna de leito fixo tem sido vastamente aplicada em áreas de separação e purificação (YUN & CHOI, 1999), incluindo a remoção de poluentes orgânicos em água (COONEY, 1999). Para a adsorção de compostos orgânicos voláteis em soluções em concentrações relativamente baixas de contaminantes, os adsorventes que mais vêm sendo investigados em leito fixo são o carvão ativado, sílicas, zeólitas e argilas organofílicas, em soluções.

2.3.2 Curva de Ruptura

A determinação da curva de ruptura de processo de adsorção em leito fixo auxilia no projeto de colunas pela avaliação da zona de transferência de massa e das curvas de equilíbrio. A curva de ruptura representa o movimento gradual da zona de transferência de massa no leito. Os fatores que afetam essa zona estão ligados aos mecanismos envolvidos no processo adsorção, pertencentes a três grandes grupos, termodinâmicos, fluidodinâmicos e cinéticos.

A Figura 2.7 apresenta uma típica curva de ruptura em coluna de leito fixo. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo o processo de adsorção, essa região é denominada zona de transferência de massa (ZTM). Segundo Geankoplis (1993), quanto menor for a ZTM, menor será a resistência difusional, favorecendo a adsorção e aproximando o sistema da idealidade. Na Figura 2.7 (a) se observa a maior ocorrência de transferência de massa, dada quando o fluido entra em contato com o adsorvente ainda livres de soluto. Posteriormente, conforme mostrado na Figura 2.7 (b), a ZTM se desloca para a região superior do leito, saturando praticamente metade do mesmo. Na Figura 2.7 (c) se observa um aumento na concentração do soluto na saída da coluna, o sistema atinge o ponto de ruptura (PR) e se inicia a ruptura. Na Figura 2.7 (d) se observa o ponto de exaustão (PE), momento em que a ZTM atinge o topo do leito, ocorrendo um brusco aumento da concentração de soluto na saída do leito e então mais lentamente até se igualar ao valor da concentração inicial da solução.

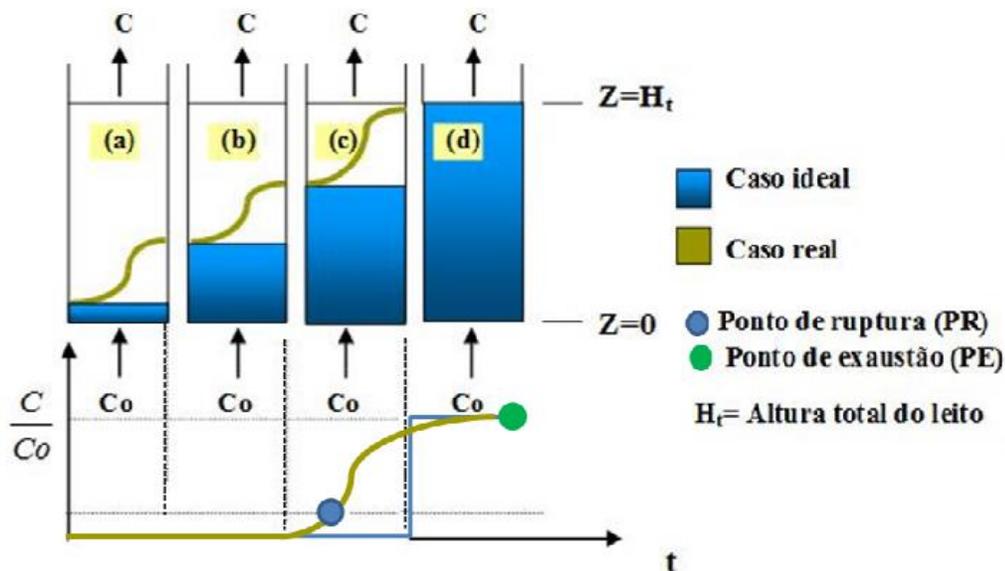


Figura 2.7 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo. Fonte: BARROS *et al.* (2001).

Segundo Geankoplis (1993), para se calcular o comprimento da ZTM é necessário obter o parâmetro tempo adimensional τ , dado pela Equação 19.

$$\tau = \frac{t_u}{t_t} \quad (19)$$

Sendo: t_u = tempo equivalente à quantidade útil removida na coluna (min);

t_t = tempo equivalente à quantidade total removida na coluna quando todo o leito estiver em equilíbrio com a alimentação.

Para se obter os tempos da Equação 19, determinou-se o ponto de ruptura na Figura 2.8. Esse ponto possui como coordenadas a concentração no ponto de ruptura (C_{pr}) e o tempo (t_b) quando a concentração da saída da coluna é equivalente a 5% da concentração inicial de alimentação.

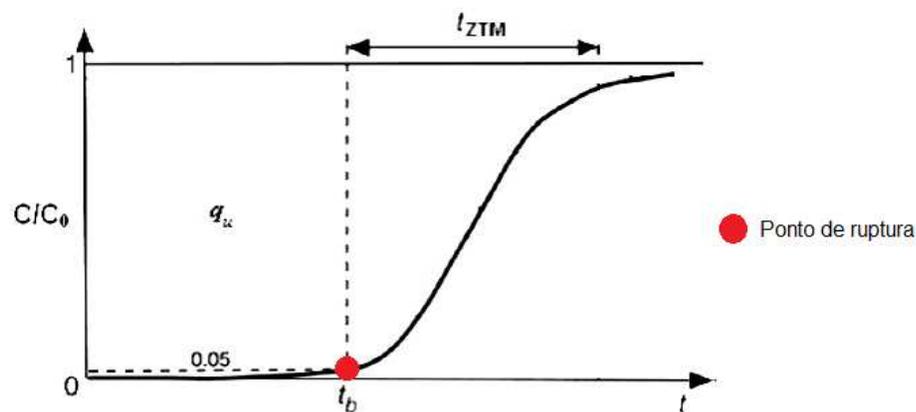


Figura 2.8 – Curva de ruptura. Fonte: adaptado de Almeida Neto (2011).

Realizando-se um balanço de massa na coluna, é possível encontrar os tempos t_u e t_t , conforme mostrado nas Equações 20 e 21.

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) .dt \quad (20)$$

$$t_t = \int_0^{t_{ex}} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) .dt \quad (21)$$

Sendo: $C|_{z=L}$ = concentração do soluto em solução na saída da coluna (mmol.L^{-1});

C_0 = concentração de alimentação na coluna (mmol.L^{-1});

t_{ex} = tempo de exaustão do leito (min).

A altura útil do leito (H_u) é dada pela Equação 22.

$$H_u = \tau.H_t \quad (22)$$

Sendo: H_t = comprimento total do leito (cm).

Sabe-se que

$$H_t = H_u + ZTM \quad (23)$$

Substituindo-se a Equação 22 na Equação 23 e isolando-se o parâmetro ZTM, obtém-se a Equação da zona de transferência de massa, conforme mostrado na Equação 24.

$$ZTM = (1 - \tau).H_t \quad (24)$$

Pela realização de um balanço de massa na coluna juntamente com as curvas de ruptura obtidas com a saturação do leito, é possível encontrar a equação da quantidade de soluto retida no leito (q_t), conforme mostrado na Equação 25.

$$q_t = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \cdot \int_0^t \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (25)$$

Sendo: Q = vazão de operação do sistema ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$);

m_a = massa de argila seca (g).

Dessa forma, a quantidade de soluto retida no leito (q_u) até o ponto de ruptura é dada pela Equação 26.

$$q_u = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \cdot \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C|_{z=L}}{C_0} \right) dt \quad (26)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo refere-se ao desenvolvimento da parte experimental, no qual encontram-se descritas a metodologia empregada no preparo das argilas organofílicas, sua caracterização e os métodos utilizados para avaliar seu potencial na remoção de compostos orgânicos.

3.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados durante a realização dos experimentos foram:

- Argila esmectítica sódica nacional denominada Fluidgel, Boa Vista - PB, fornecidas pela Dolomil Ltda, Brasil;
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio $\geq 98\%$, ($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$), Sigma-Aldrich, Brasil;
- Metanol 99,9%, (CH_3OH), J. T. Baker, Brasil;
- Acetonitrila 99,9%, (CH_3CN), J.T. Baker, Brasil;
- Tolueno 99,9%, (C_7H_8), Sigma-Aldrich, Brasil;
- Xileno 99%, (C_8H_{10}), Sigma-Aldrich, Brasil;
- Benzeno, 99,9%, (C_6H_6), Sigma-Aldrich, Brasil;
- Água Milli-Q, Millipore, Brasil;
- Água destilada e deionizada;
- Filtros Milex hydrophilic, 0,22 μm , Millipore, Brasil;
- *Parafilm*, Laboratory Film, Brasil.

3.1.2 Equipamentos para Ensaio Experimentais

Os equipamentos utilizados para caracterização e determinação das propriedades do adsorvente e para os ensaios de adsorção foram:

- Cromatógrafo líquido de alta eficiência, HPLC, modelo LC-10AD, Shimadzu, Brasil;
- Absorção atômica, modelo Analyst, Perkin Elmer, Brasil;
- Porosímetro de mercúrio, modelo 9400, Micromeritics, Brasil;

- Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Analyst, Perkin Elmer, Brasil;
- Difrátograma de raio X, modelo XDR 7000, Shimadzu, Brasil;
- Microscópio eletrônico de varredura com EDX acoplado, modelo LEO 440i, LEO, Brasil;
- Sistema de análise térmica (TG e DSC), modelo TGA-50, Shimadzu, Brasil;
- Espectrômetro de infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR), Thermo Scientific, Brasil;
- BET, modelo Nova 1200, QUANTA CHROME, Brasil;
- Banho ultrassônico, modelo F560D, Fisher Scientific, Brasil;
- Agitador mecânico, Fisatom 712, Brasil;
- Bomba de vácuo, Edwards, Brasil;
- pHmetro, Oakton, Brasil;
- Banho agitado, Major Science, Brasil;
- Balança analítica, OHAUS®, Brasil;
- Peneiras de granulometria #28 e #32 mesh, tipo TYLER, Granutest, Brasil;
- Agitador com controle de temperatura (*Shaker*), modelo SI - 600R, Lab Companio, Brasil.

3.2 ATIVIDADE EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparo da Argila Organofílica

A argila organofílica foi preparada a partir da argila esmectítica sódica comercial Fluidigel no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP e a metodologia seguida foi adaptada de Bertagnolli (2010). Inicialmente foi realizada a troca catiônica do sódio, presente na argila comercial, com o sal quaternário de amônio, no caso o brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Posteriormente, foi juntada 100 g de argila comercial e 1 L de água deionizada, os quais foram mantidos em agitação magnética constante por aproximadamente 30 min. Foi então adicionado 62,59 g de HDTMA, mantendo-se a mistura em agitação magnética por mais um período de 4 horas. A solução resultante foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada até a completa remoção dos

materiais orgânicos residuais e do sal não reagido. Os aglomerados foram secos em estufa a 55 ± 5 °C por 48 horas, triturados em almofariz, separados granulometricamente em um conjunto de peneiras de #28 e #32 mesh para obtenção de partículas com diâmetro de partícula de 0,55 mm e submetidos à caracterização.

3.2.2 Caracterização das Argilas

3.2.2.1 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca de cátions de um material representa a quantidade total de cátions retidos à superfície desse material em condição permutável, sendo alguns exemplos os cátions Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , H^+ e Al_3^+ . A Equação 27 é utilizada para a determinação da CTC no processo de organofilização.

$$CTC = \frac{C_{Na^+} \cdot V_{NH_4^+}}{10 \cdot m \cdot f} \quad (27)$$

Sendo: CTC = capacidade de troca catiônica (meq/100 g de argila);

C_{Na^+} = concentração de Na^+ medida por adsorção atômica (mg/L);

$V_{NH_4^+}$ = volume de acetato de amônio (3 mg/L);

m = massa da amostra seca (g);

f = fator de conversão do sólido para equivalentes (23 g de sódio por equivalente).

A metodologia seguida para a capacidade de troca catiônica foi semelhante à utilizada por Galindo (2010). Inicialmente, juntou-se 2,5 g de argila comercial Fluidgel com 100 mL de acetato de amônio a 3 mg/L. A solução foi mantida sob agitação magnética constante por um período de 15 h. Posteriormente, a solução foi centrifugada com o intuito de coletar o sobrenadante e medir a concentração dos íons sódio. Foram realizados dois ensaios em duplicata.

Para se obter a CTC real da argila Fluidgel, esse material foi colocado em contato somente com água deionizada a fim de se conhecer a quantidade de sódio liberado naturalmente devido à hidratação, sem que houvesse troca com outro elemento. Após esse procedimento, realizou-se a determinação da CTC. Foram efetuados dois ensaios em triplicata.

O equipamento utilizado para obtenção da concentração de sódio em solução durante o processo foi um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer, modelo Analyst.

3.2.2.2 Área Superficial

A medida da área superficial de um adsorvente é essencial por permitir estudar as transformações estruturais ocorridas nas etapas de tratamento do material (ALVARÉZ *et al.*, 1999).

Para realização das análises, as amostras foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico sob vácuo a 40 °C, por 8 horas para eliminar a água adsorvida durante o seu manuseio e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos. O equipamento utilizado foi do modelo Nova 1200 da QUANTA CHROME, equipado com software de análise de dados, que permite efetuar medidas de adsorção-dessorção de N₂. A partir dessas medidas, foi possível obter a área superficial específica dos materiais adsorventes (S_g), bem como o volume total de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p).

A área superficial específica das argilas foi calculada através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e os parâmetros de poros determinados com base nos cálculos BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

3.2.2.3 Estrutura de Poros

Para se obter informações sobre a estrutura porosa, no caso a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade do material adsorvente, foi empregada a porosimetria de mercúrio.

A intrusão de mercúrio nos espaços porosos do material adsorvente requer aplicação de uma pressão na proporção inversa ao tamanho da abertura dos poros e então, para cada valor de pressão aplicado, pode ser determinado o volume de mercúrio intrudido. As informações sobre o tamanho e distribuição dos poros são obtidas pela curva do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão.

Nesse trabalho foi utilizado o porosímetro de mercúrio da marca Micromeritics, modelo 9400. Nas fases de baixas e altas pressões, foram adotadas pressão de evacuação de 50000 µmHg, tempo de evacuação de 60 min e tempo de equilíbrio de 30 segundos.

3.2.2.4 Estrutura Cristalina

Pela técnica de análises de difração de raios X (DRX) foi possível avaliar e medir os espaçamentos basais provenientes do argilomineral que constituem a argila esmectíticas sódica Fluidgel comercial e organofílica, uma vez que cada plano de um cristal pode se comportar como uma superfície refletora para os raios X. A difração de raios X é uma técnica não destrutiva, rápida e versátil tendo apenas a restrição de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (GOMES, 1988).

As distâncias basais foram calculadas utilizando-se a Lei de Bragg, conforme descrito na Equação 28:

$$d = \frac{N \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen}(\theta)} \quad (28)$$

Sendo: d = distância interplanar (nm);

N = um número inteiro e positivo, geralmente 1;

λ = comprimento de onda dos raios X (nm);

θ = ângulo de difração (graus).

Para ambas as argilas a obtenção do espaçamento basal se deu em função de mudanças da intensidade em relação ao ângulo 2 theta (2θ), sendo a distância d determinada no primeiro pico, com intensidade menor que 10° .

O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XDR 7000 com radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), o qual monitorou os ângulos de difração 2θ , sobre uma amostra na forma de pó.

3.2.2.5 Morfologia de Superfície de Partículas

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma análise que fornece informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida através de imagens das amostras ampliadas.

As microscopias desse trabalho foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i, com aumento de 100 e 500 X para cada amostra. A preparação da amostra foi feita pelo recobrimento com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas no porta-amostra por uma fita adesiva de carbono.

3.2.2.6 Perda de Massa e Água

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual se avalia a estabilidade térmica, pureza e quantidade de água presente nos materiais adsorventes em função da variação de temperatura em uma atmosfera controlada. Os resultados obtidos são apresentados por curvas (TG) e suas derivadas (DTG).

No decorrer da análise, a massa da amostra durante seu aquecimento controlado é determinada por uma micro balança de precisão, a qual registra e quantifica qualquer perda ou ganho de massa, para posteriormente obter a taxa de composição da substância.

O equipamento utilizado para a determinação de perda de massa e água é da marca Shimadzu, modelo TGA-50. As amostras de argilas foram submetidas a um aumento programado de temperatura, desde a temperatura ambiente até 1000 °C, enquanto nitrogênio passava sobre as mesmas a uma vazão de 50 mL/min, com uma razão de aquecimento de 10° C/min.

A calorimetria diferencial de varredura permite conhecer qualitativamente as transformações que as argilas sofrem durante o aquecimento. A análise DSC mede a diferença de energia calorífica fornecida à amostra e a um material de referência enquanto ambas são submetidas a um mesmo programa de aquecimento ou arrefecimento controlado.

Para as análises de calorimetria diferencial de varredura foi utilizado um detector Shimadzu DSC-50, com vazão de 50 mL/min, desde a temperatura ambiente até 1400 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

3.2.2.7 Determinação da Composição Química

A análise química qualitativa da argila foi realizada utilizando-se a espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDX). O equipamento utilizado foi microscópio eletrônico de varredura da marca LEO, modelo LEO 440i, com aumento de 100 e 500 X para cada amostra. Esse equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) da marca Oxford, modelo 7060 que permite a avaliação qualitativa da composição química.

3.2.2.8 Identificação de Grupos Funcionais

Para a obtenção de informações sobre grupos funcionais presentes na superfície das argilas, fez-se uso da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

(FTIR). Nessa técnica se mede a fração de energia transmitida em relação à incidência para determinado comprimento de onda.

Os espectros foram obtidos em Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), da marca Thermo Scientific, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com as amostras prensadas na forma de pastilhas de KBr.

3.2.3 Testes de Afinidade

Inicialmente foram realizados alguns testes preliminares para confirmar a afinidade das argilas esmectíticas sódicas Fluidgel comercial e organofílica com relação aos compostos BTX.

Para evidenciar os comportamentos hidrofílico/organofóbico para a argila comercial e hidrofóbico/organofílico para a argila organofílica é importante se avaliar a capacidade de hidratação e expansão desses materiais. O método de Foster (1953) adaptado por Díaz (1994) propõe os critérios utilizados para a classificação da expansibilidade dos adsorventes e estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação do grau de expansão

<i>Expansão</i>	<i>Faixa</i>
Não-expansão	≤ 2 mL/g
Baixa	3 a 5 mL/g
Média	6 a 8 mL/g
Alta	> 8 mL/g

Fonte: Díaz, 1994.

3.2.3.1 Capacidade de Hidratação e de Expansão em Meio Orgânico

Para a determinação da capacidade de hidratação das argilas, amostras de 0,5 g de argila (comercial ou organofílica) foram colocadas em provetas de 10 mL e tiveram seu conteúdo completado com água deionizada. Cada amostra foi agitada e deixada em repouso por alguns minutos a fim de verificar seu comportamento em presença de água.

Para a avaliação da capacidade de expansão das argilas esmectíticas sódicas Fluidgel comercial e organofílica em meio orgânico, colocou-se 1 g de argila (comercial ou organofílica)

em diferentes provetas, adicionando-se em seguida 50 mL de benzeno, tolueno e xileno, separadamente. Foi efetuada leve agitação e após 24 h em repouso foi realizada a leitura dos volumes expandidos em cada proveta. Após, o conteúdo das provetas foi agitado por aproximadamente cinco minutos e as mesmas mantidas em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume de cada uma. Esse teste foi adaptado de Foster (1953), devido ao caráter tóxico dos BTX.

3.2.3.2 Ensaio de Sorção

Para os ensaios preliminares de adsorção, 1,0 g de argila comercial ou organofílica, separadamente, foi colocada em uma pequena cesta metálica de massa conhecida e, posteriormente, em contato com o derivado do petróleo por 15 minutos, suspensa por 15 segundos para retirar excesso do derivado e novamente pesada, para então se obter a diferença entre a massa inicial e final das amostras.

Os testes foram realizados em triplicata conforme sugerem as normas ASTM 716-82 e ASTM F726-99 e os resultados foram obtidos pela média das medidas realizadas.

3.2.3.3 Ensaio Cinético de pH

A fim de se avaliar a influência do pH nos ensaios cinéticos de adsorção, variou-se o pH das soluções em 2, 6, 8 e 12 para ambas as argila.

Os ensaios foram realizados em erlenmeyers fechados com capacidade de 250 mL, contendo 250 mL de solução de benzeno, tolueno ou xileno, com concentração inicial de 1,09 mmol/L, juntamente com 2,5 g de argila comercial ou organofílica na granulometria 0,55 mm e pH inicial de aproximadamente 10. Para o controle do pH, fez-se uso da base NaOH e do ácido HCl, ambos na concentração de 2 mol/L.

3.2.4 Cinética de Remoção dos BTX

Em erlenmeyer fechado de 250 mL foram realizadas as cinéticas de remoção para a argila comercial e organofílica com granulométrica de 0,55 mm, 250 mL de benzeno, tolueno e xileno, em condição de monocomposto, na concentração inicial de 1,09 mmol/L, 2,5 g de argila e pH inicial natural de aproximadamente 10. Com base no trabalho de Souza (2013), alíquotas de

solução foram coletadas em tempos pré-estabelecidos que variaram de 30 segundos a 300 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas em filtro millex e analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com coluna C18, fase móvel de 28% de acetonitrila, 35% de metanol e 37% de água mili-Q, comprimento de onda de 206 nm, para determinar a concentração final da solução.

3.2.5 Isotermas de Adsorção dos BTX

Para a obtenção das isotermas de adsorção, soluções aquosas de 100 mL de benzeno, tolueno e xileno, em condição de monocomposto, com concentrações variando de 0,064 a 3,841 mmol/L para o benzeno, 0,054 a 3,256 mmol/L para o tolueno e concentrações de 0,047 a 1,700 mmol/L para o xileno, foram misturadas com 1 g de argila, colocadas em enlenmeyers vedados e submetidas à agitação constante de 300 rpm, por um período de 4 horas. As temperaturas de análise foram 15, 25 e 35 °C. Posteriormente, alíquotas de solução foram coletadas, filtradas em filtro millex e analisadas em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas atividades experimentais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A partir do ensaio descrito no item 3.2.2.1 se obteve a concentração de íons Na^+ trocados com íons NH_4^+ do sal quaternário brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) e com isso foi determinada a capacidade de troca catiônica da argila esmectítica sódica comercial Fluidgel, pela Equação 27.

O valor encontrado de CTC foi de 171 meq/100 g de argila. Esse é compatível com o obtido por Galindo (2010), cujo procedimento experimental foi o adotado nesse trabalho.

4.1.2 Área Superficial

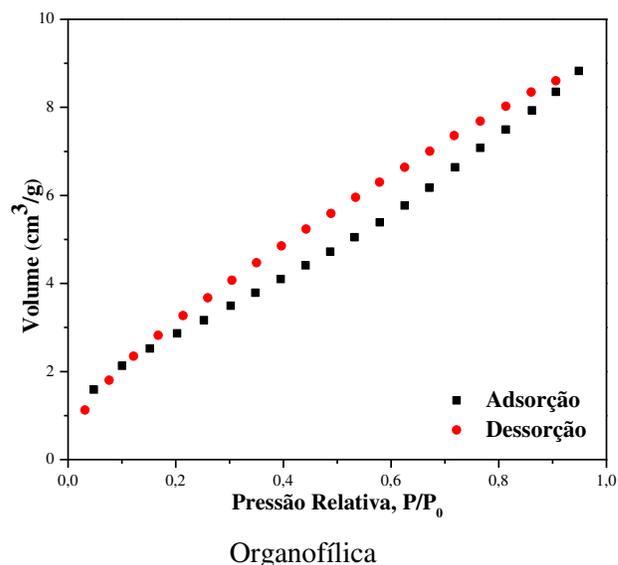
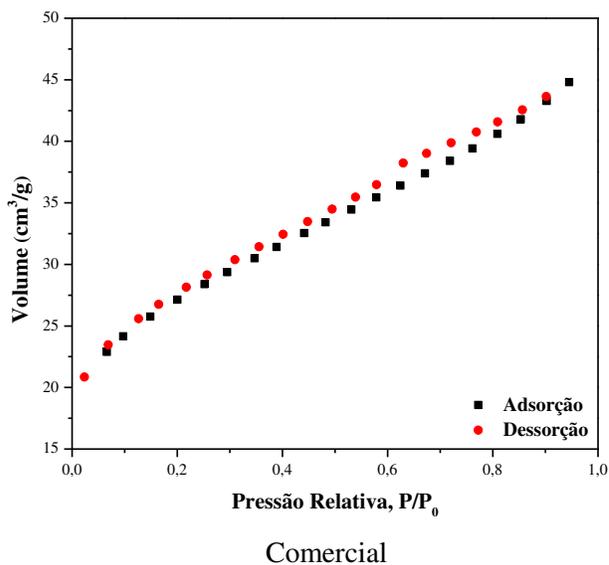
Os valores da área superficial específica dos materiais adsorventes (S_g), o volume total de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (d_p), da argila comercial e após o processo de organofilização, encontram-se na Tabela 4.1. As isotermas de adsorção-dessorção das amostras das argilas estão mostradas na Figura 4.1.

Observa-se uma redução do volume total e do diâmetro médio de poros da argila esmectíticas sódica Fluidgel após o processo de organofilização, evidenciado por uma brusca redução da área superficial. Esta diminuição pode ser atribuída à intercalação dos cátions orgânicos do sal quaternário nas microestruturas da argila organofílica, os quais atuam como pilares e provocam uma expansão interlamelar da argila, de forma que os cátions do sal podem bloquear esse espaço inibindo a passagem das moléculas de N_2 e ocupar sítios ativos da argila que poderiam estar disponíveis para o N_2 (WANG *et al.*, 2004; LEE *et al.*, 1989). Resultados semelhantes para a área superficial foram observados por Galindo, Almeida Neto e Vieira (2012), ao caracterizar argila bentonita sódica tipo fluidgel, modificada química e termicamente e por Bertagnolli (2010) ao analisar as argilas Verde-Lodo e Bofe na forma natural e após processo de

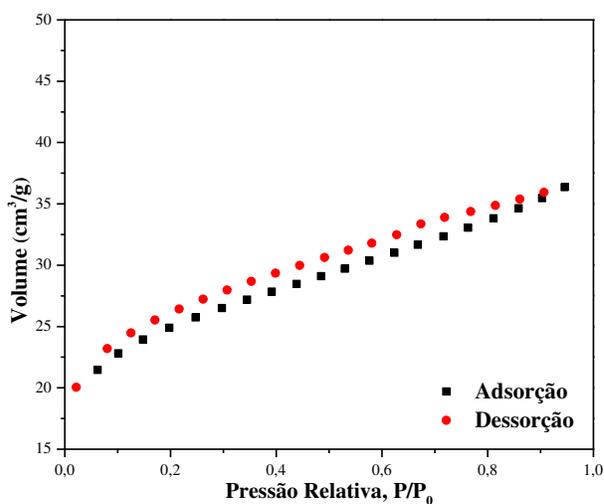
organofilização. Após o processo de adsorção, observou-se uma redução da área superficial dos adsorventes e dos volumes de poros livres, possivelmente atribuídos às moléculas de BTX adsorvidas. Em relação aos diâmetros de partículas, os mesmos se mantiveram praticamente constantes.

Tabela 4.1 – Área superficial específica e parâmetros de poros das argilas

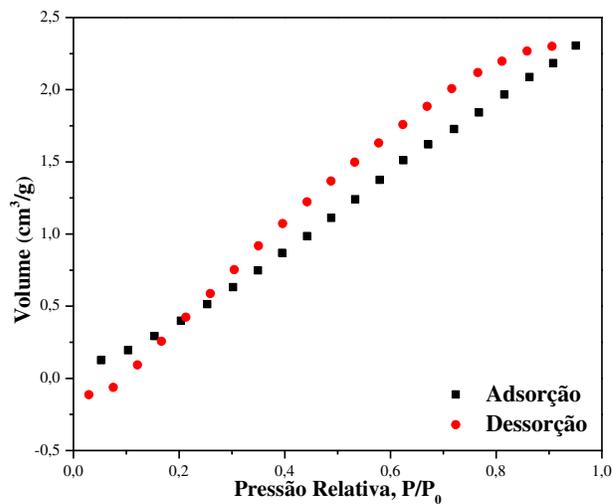
Argila	Condição Adsorativa	S_g (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	dp (Å)
Comercial	Natural	90,00	0,029	17,00
Organofílica		11,00	0,010	15,00
Comercial	Benzeno	80,00	0,018	15,00
Organofílica		4,40	0,004	16,00
Comercial	Tolueno	75,00	0,025	16,00
Organofílica		6,60	-	17,00
Comercial	Xileno	87,00	0,026	15,00
Organofílica		0,60	0,004	17,00



(a) Natural

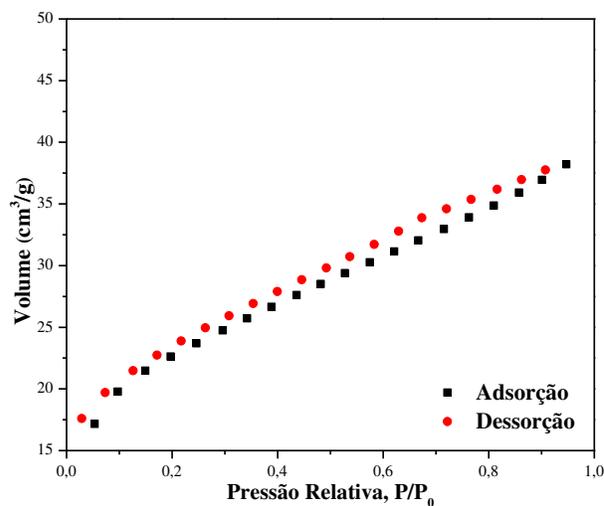


Comercial

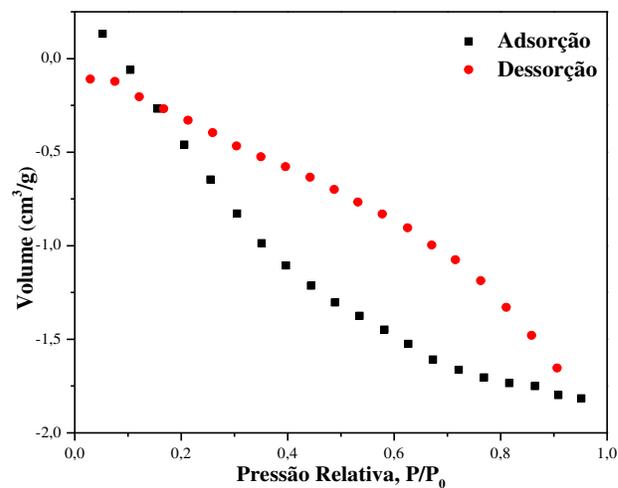


Organofílica

(b) Benzeno



Comercial



Organofílica

(c) Tolueno

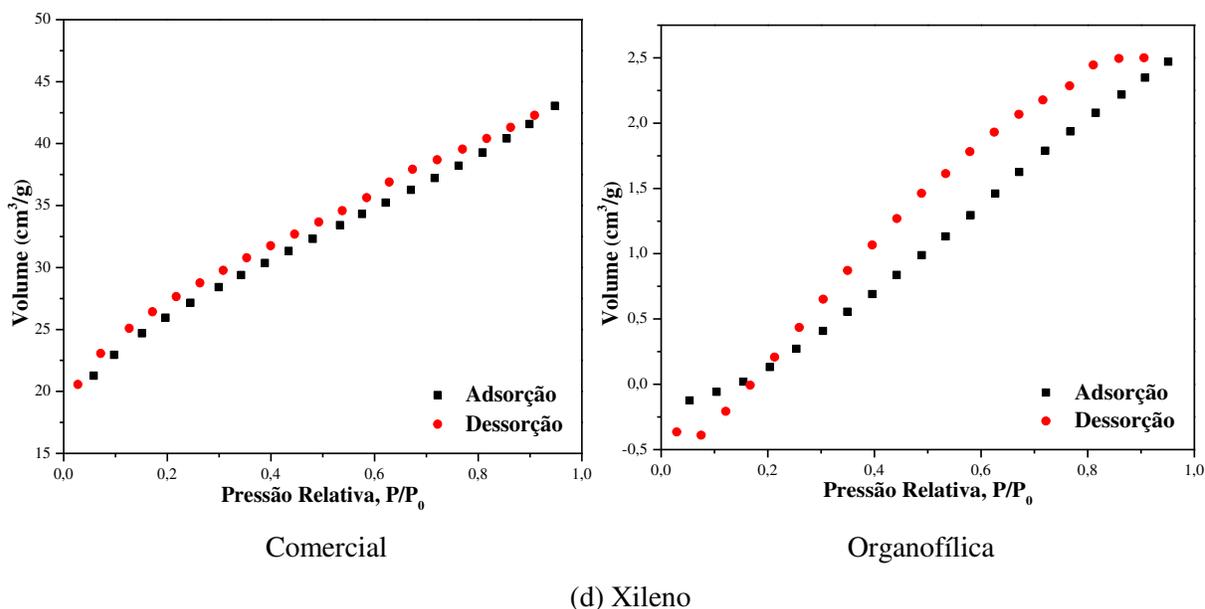
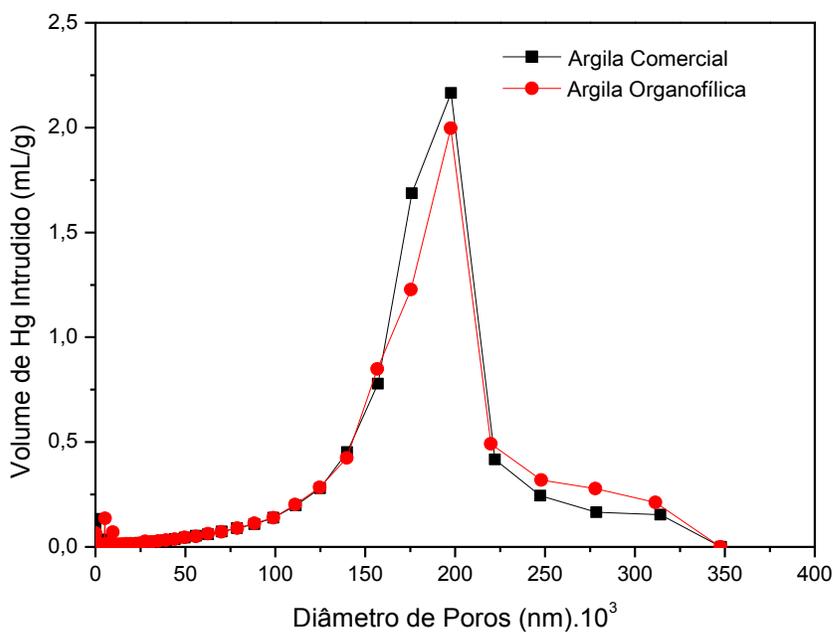


Figura 4.1 - Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 das argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

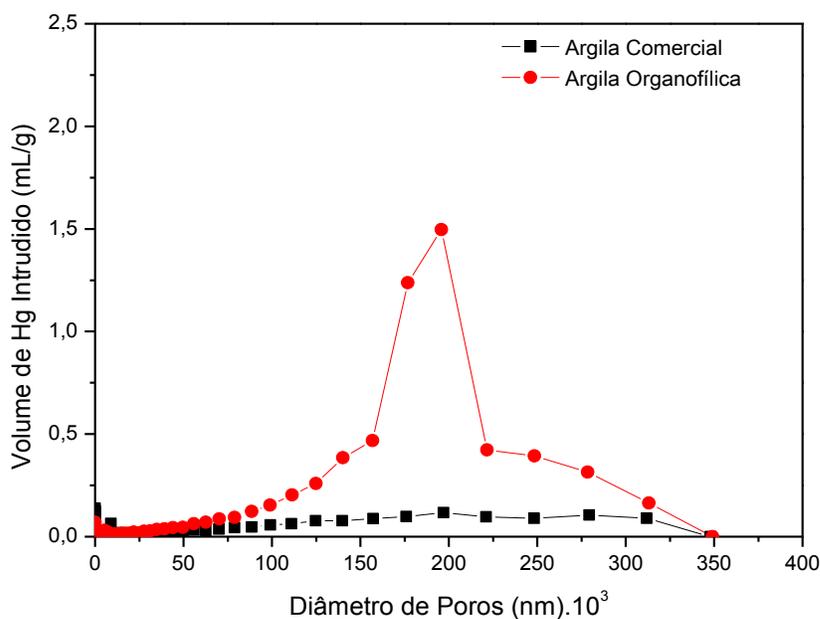
Segundo a classificação de isothermas da IUPAC (1985), as isothermas da Figura 4.1 da argila comercial são do tipo V, que indica uma interação adsorvente-adsorbato fraca, mas o preenchimento dos poros também ocorre. Após o processo de adsorção de BTX, observou-se que as isothermas da argila comercial contaminadas apresentaram uma adsorção de nitrogênio menor, possivelmente atribuída a um bloqueio nos sítios ativos de adsorção, ocasionado pelos contaminantes. Para as isothermas da Figura 4.1 da argila organofílica, com exceção da argila contaminada com tolueno, a classificação também é do tipo V. Porém, a quantidade de nitrogênio adsorvida é ainda menor quando comparada com a argila comercial. Esse fato pode ser atribuído à ocupação de sítios que estariam disponíveis para a adsorção pelos cátions quaternários de amônio, oriundos do sal HDTMA. Para as amostras contaminadas com BTX, outra possível explicação seria uma maior afinidade da argila organofílica com os contaminantes em relação à argila comercial. Para a argila organofílica contaminada com tolueno, não foi possível justificar o comportamento.

4.1.3 Estrutura de Poros

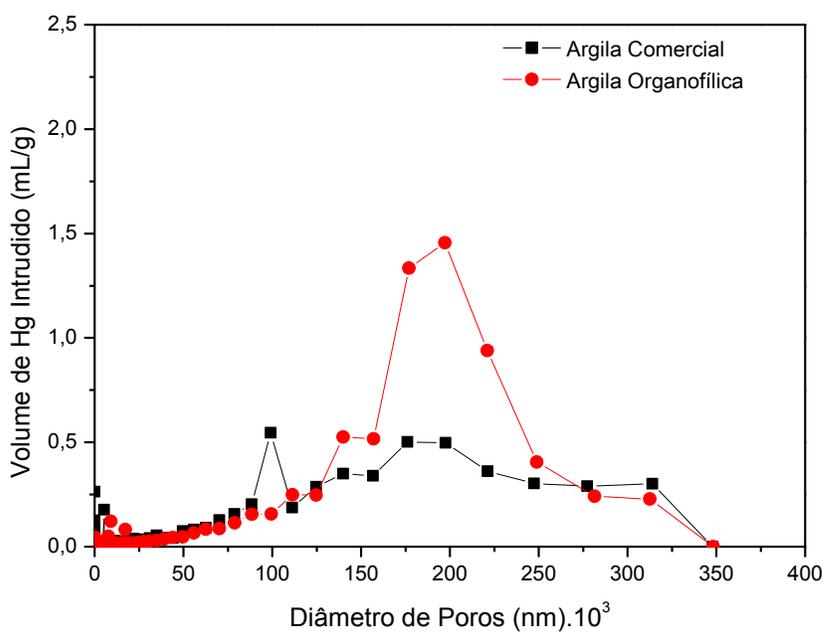
A análise de porosimetria de mercúrio para as argilas comercial e organofílica naturais e dopadas com benzeno, tolueno e xileno, na forma de partícula (0,55 mm), estão apresentadas nas Figuras 4.2 (a), (b), (c) e (d).



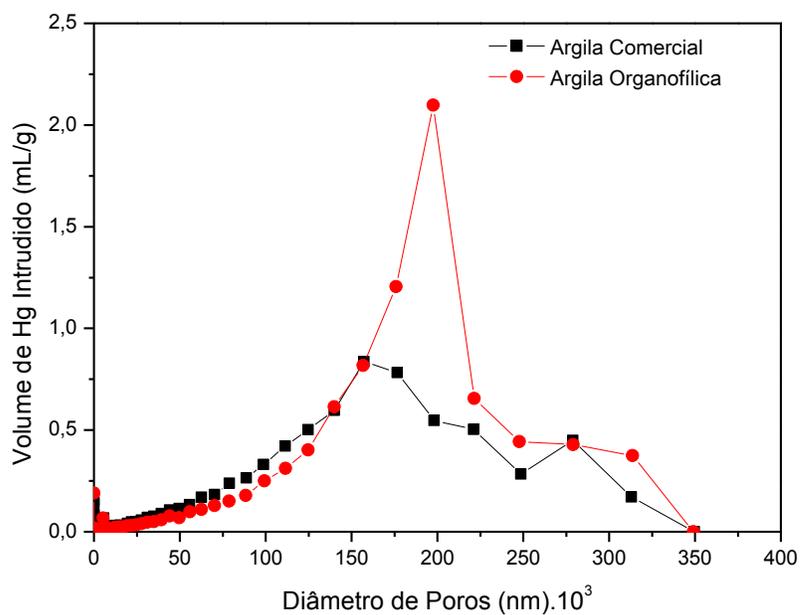
(a) Natural



(b) Benzeno



(c) Tolueno



(d) Xileno

Figura 4.2 - Porosimetria de mercúrio nas amostras de argilas. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

Pela Figura 4.2 (a), observa-se que tanto a argila comercial como a organofílica apresentam uma região de macroporos concentrada entre 125000 e 225000 nm. Enquanto na

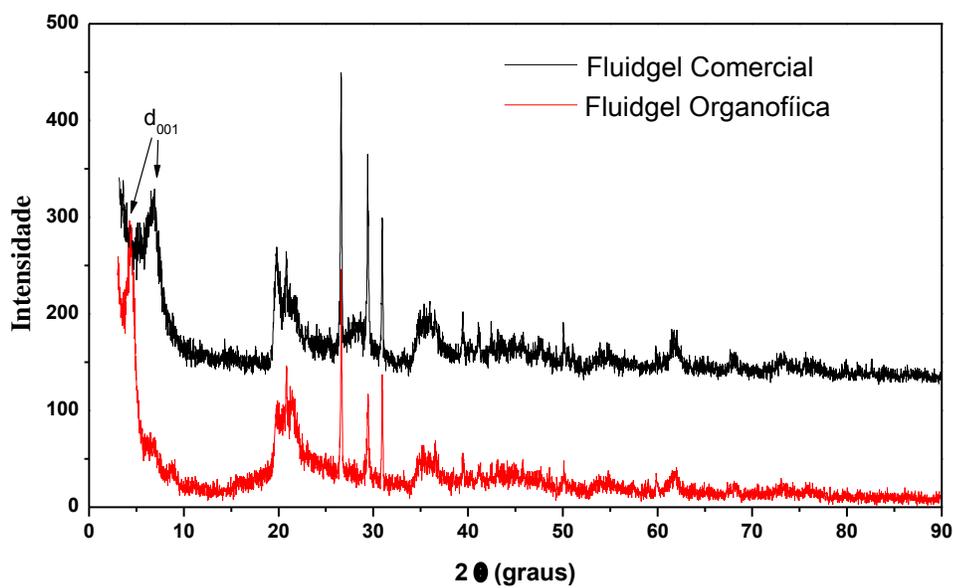
Figura 4.2 (b), correspondente às argilas com benzeno adsorvido, a distribuição de poros da argila comercial se dá de forma mais homogênea, enquanto que para a argila organofílica aparece uma região de macroporos entre 125000 e 225000 nm. Nas Figuras 4.2 (c) e (d), tanto a argila organofílica como a argila comercial, para tolueno e xileno, respectivamente, apresentam região de macroporos entre 125000 e 225000 nm, sendo a intensidade dos picos para a argila comercial ligeiramente inferiores.

4.1.4 Estrutura Cristalina

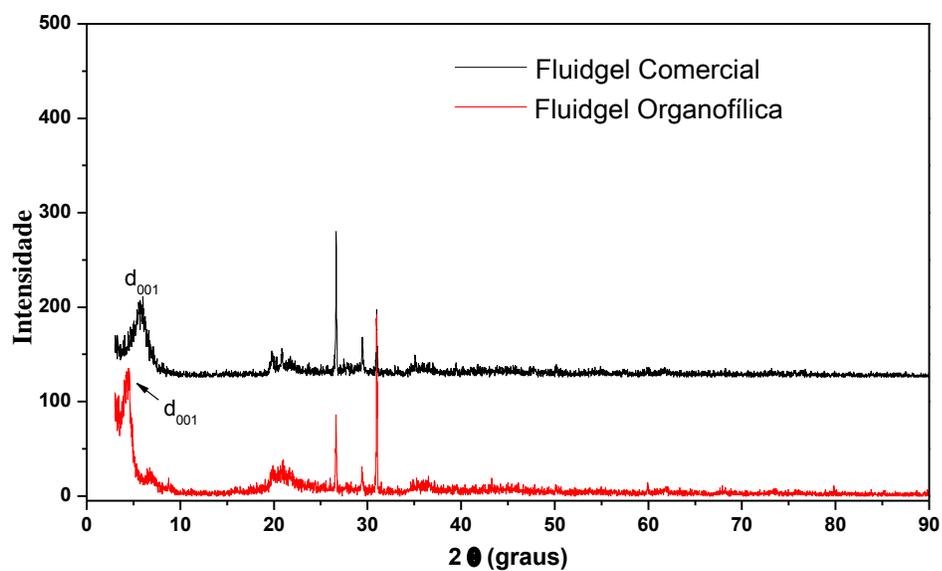
Os resultados obtidos pela análise de DRX para ambas as argilas estão apresentados na Tabela 4.2 e Figura 4.3.

Tabela 4.2: Distância interplanar basal das argilas calculadas pela Lei de Bragg.

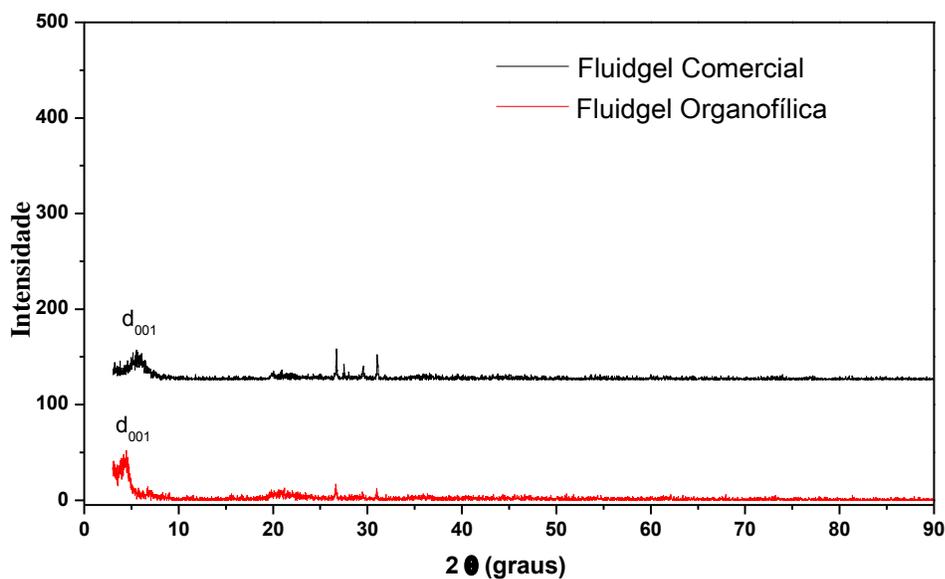
<i>Argila Fluidgel</i>	<i>Condição adsortiva</i>	<i>Ângulo correspondente (2θ)</i>	<i>Distância interplanar basal (Å)</i>
Comercial	Natural	6,92	12,76
Organofílica		4,29	20,58
Comercial	Benzeno	6,00	14,71
Organofílica		4,28	20,62
Comercial	Tolueno	6,40	13,79
Organofílica		4,46	19,79
Comercial	Xileno	6,12	14,42
Organofílica		4,42	19,97



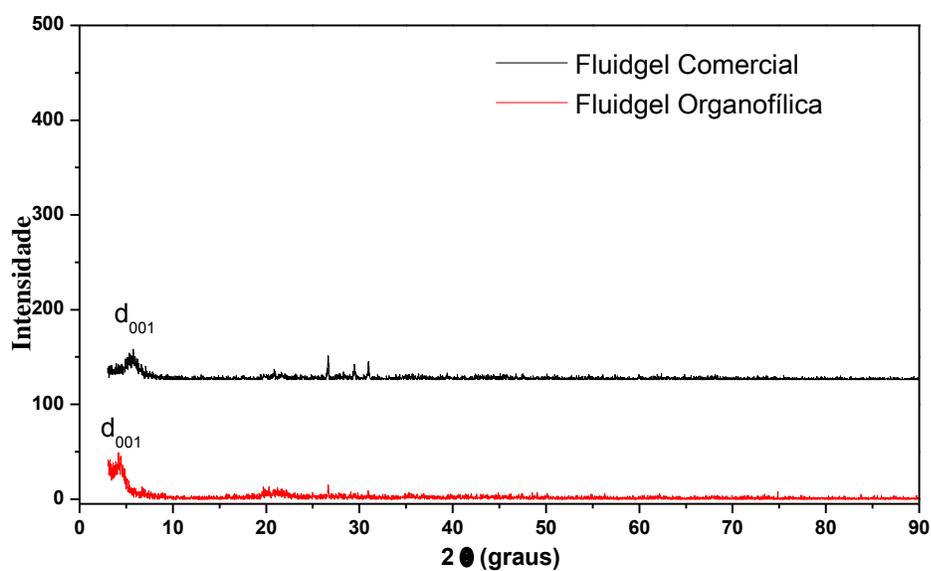
(a) Natural



(b) Benzeno



(c) Tolueno



(d) Xileno

Figura 4.3: Difratoogramas das argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

Avaliando-se os dados da Tabela 4.2 se verifica que as argilas analisadas não se caracterizam por uma estrutura altamente cristalina, uma vez que os picos detectados pela difração não estão bem definidos e o pico referente ao plano (001) tem formato alargado, o qual é típico de argilominerais (BERTAGNOLLI, 2010).

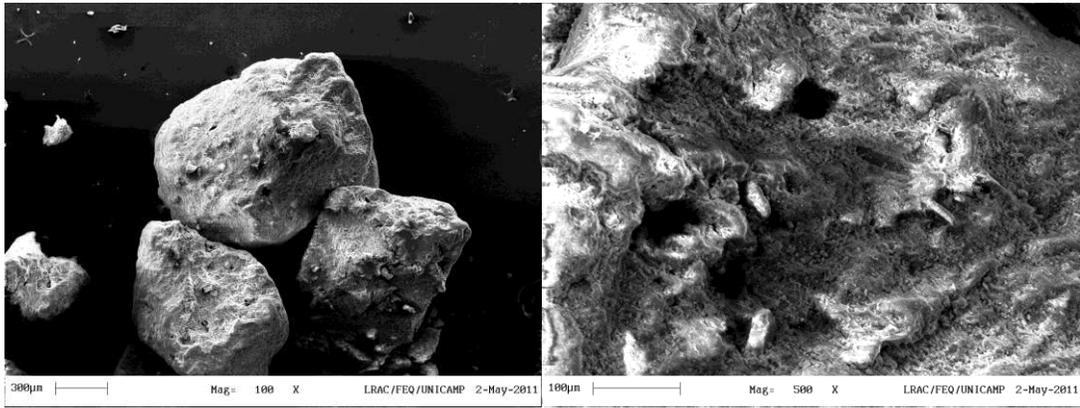
A ocorrência de um pico antes de $2\theta = 10^\circ$ para as Figuras 4.3 (a), (b), (c) e (d) é representativa da distância basal d_{001} nas argilas esmectítas, esse pico tende a ser intenso, o que permite sua detecção mesmo em pequenas quantidades (MOORE & REYNOLDS, 1997). Os picos a $2\theta = 20^\circ$ e $2\theta = 27^\circ$ estão relacionados com a esmectita e o mineral não esmectítico quartzo, respectivamente.

A antecipação do ângulo 2θ e o aumento na distância basal na argila organofílica em relação à argila comercial, ao natural e dopada, é atribuído ao HDTMA, o qual modifica a estrutura da argila, evidenciando a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares, separando as lamelas do argilomineral e aumentando o espaçamento entre as camadas da argila. Esse aumento da distância interplanar basal está condizente com dados da literatura para moléculas de sal quaternário de amônio presentes entre as lamelas do argilomineral (JORDAN, HOOK e FINLAYSON, 1950). Bertagnolli (2010) obteve resultados semelhantes nas análises das argilas Verde-Lodo e Bofe naturais e após processo de organofilização. Cabral *et al.* (2009) também obteve resultados semelhantes com a argila Verde-Lodo natural e organofilizada. Hanna *et al.* (2005) obteve da mesma forma resultados com as argilas bentonítica sódica da região de Wynominge (USA) e a esmectítica sódica da região de Franca - SP.

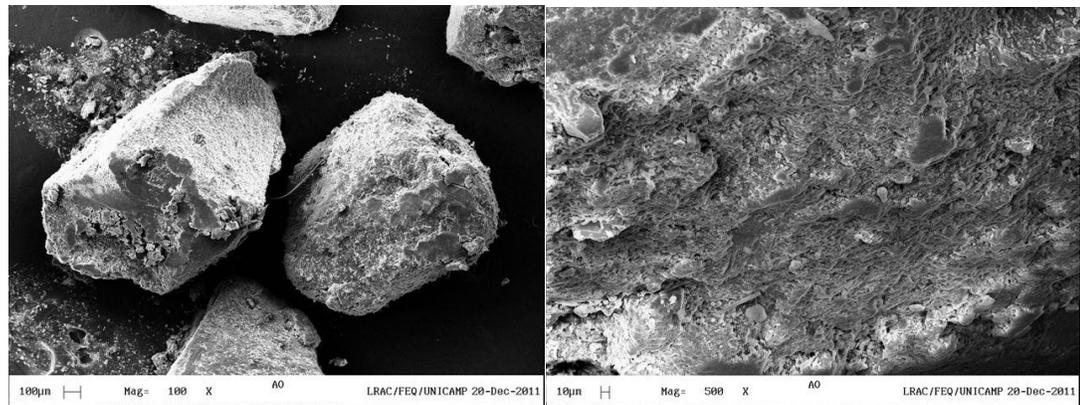
Observando-se as Figuras 4.3 (b), (c) e (d), se verifica que após o processo de adsorção houve uma desorganização na estrutura das argilas, fazendo com que a intensidade dos picos diminuísse.

4.1.5 Morfologia de Superfície

Na Figura 4.4 estão mostradas as microscopias eletrônicas de varredura de superfície e suas ampliações, relativas as argilas comercial e organofilizada, antes e após a remoção do monocomposto de benzeno, tolueno e xileno. Essas análises se constituem em procedimento de avaliação qualitativa.

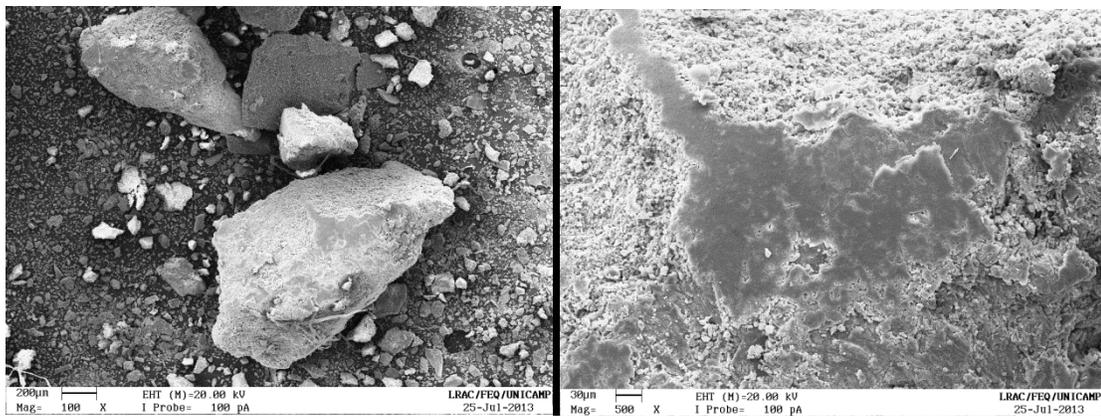


Comercial – aumento de 100 e 500 vezes.

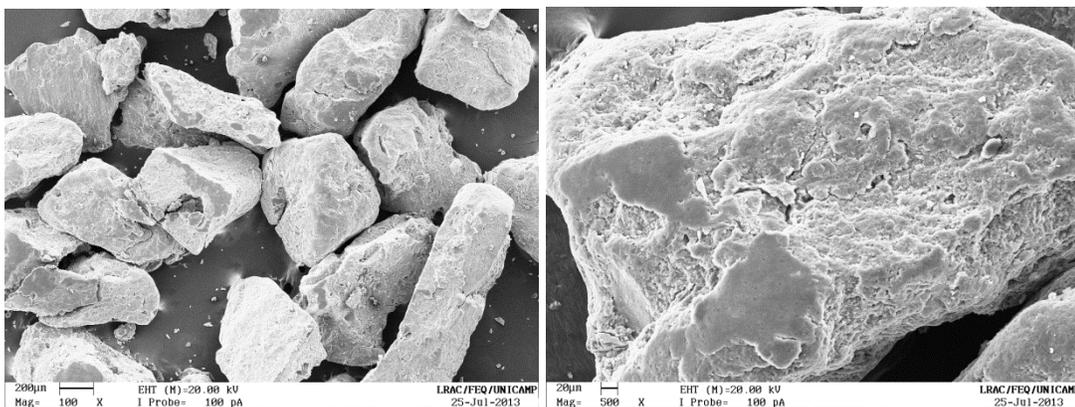


Organofluka – aumento de 100 e 500 vezes.

(a) Natural

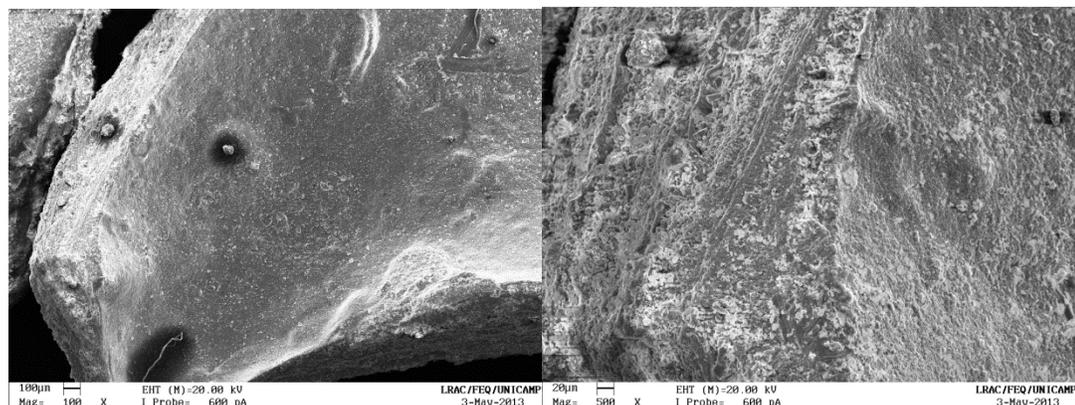


Comercial – aumento de 100 e 500 vezes.

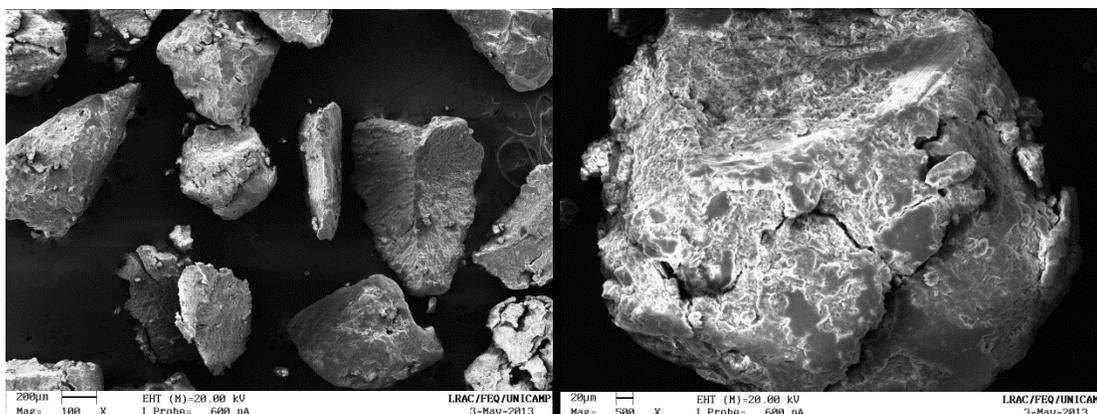


Organofílica – aumento de 100 e 500 vezes.

(b) Benzeno

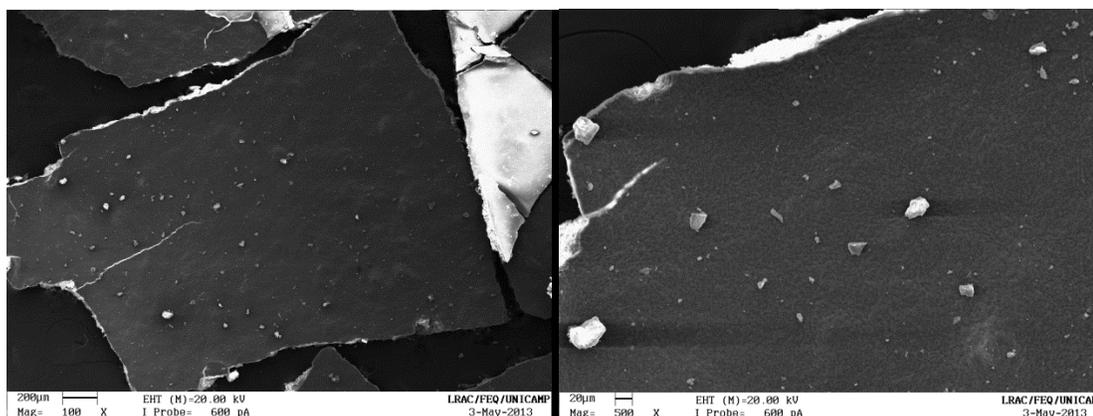


Comercial – aumento de 100 e 500 vezes.

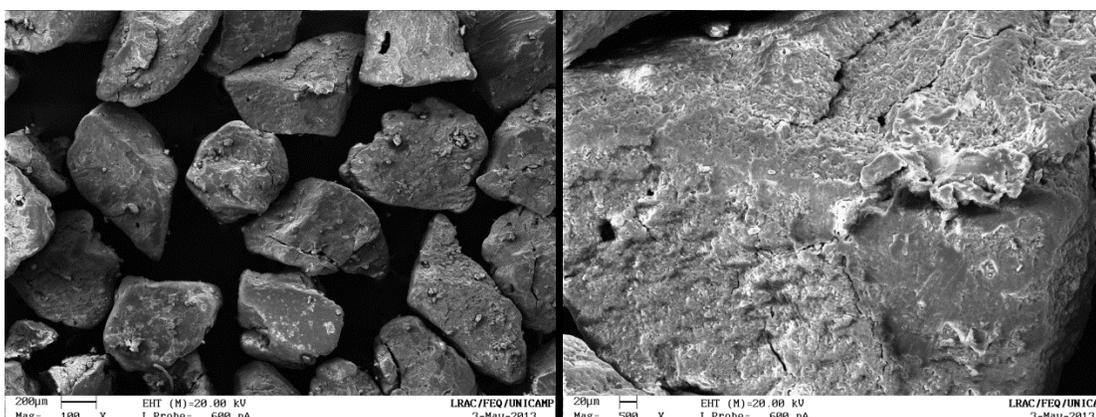


Organofílica – aumento de 100 e 500 vezes.

(c) Tolueno



Comercial – aumento de 100 e 500 vezes.



Organofílica – aumento de 100 e 500 vezes.

(d) Xileno

Figura 4.4: Microscopia eletrônica de varredura aumento 100 e 500 vezes para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

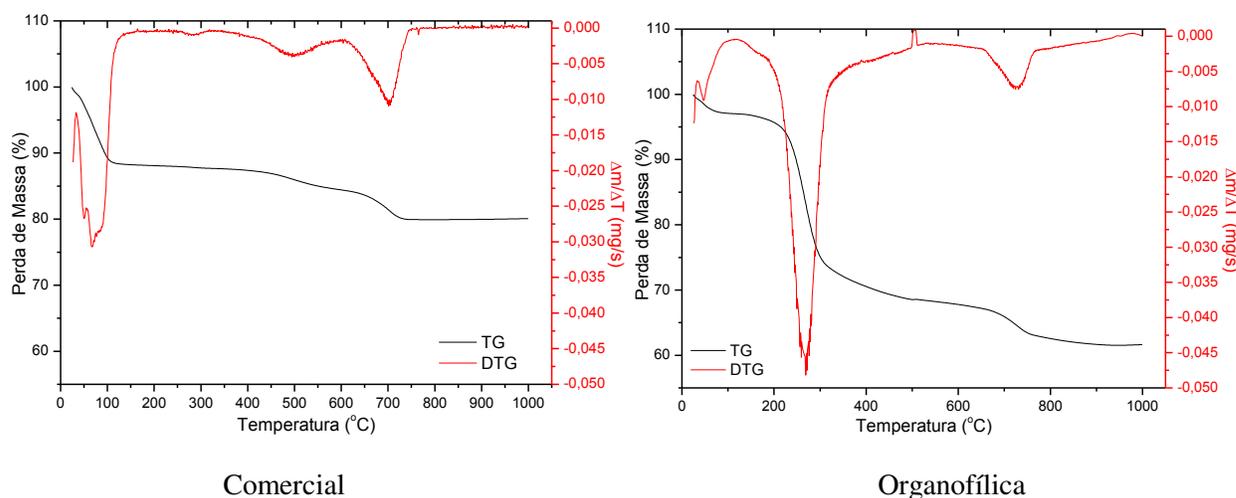
Pelas Figuras 4.4 se verifica que as partículas apresentam irregularidades na superfície, boa separação, não possuem formato definido e apresentam ondulações que indicam o empilhamento das camadas, condição que está de acordo com o relatado por Santos (1975). A não uniformidade das partículas pode ser atribuída ao processo de cominuição das mesmas. Através das micrografias eletrônicas de varredura, não foi possível detectar a presença de poros nas argilas ao natural e nem com os compostos BTX. Comparando-se a argila comercial com a organofílica, observa-se que não há diferença significativa entre as amostras. Resultados semelhantes foram observados por Martín *et al.* (2011), ao estudarem caracterização da mesma argila. Após o processo de organofilização, verifica-se um leve inchamento das partículas

ocasionado pelo tamanho da molécula de HDTMA contida no sal, o qual delamina as camadas do argilomineral (BERTAGNOLLI, 2010).

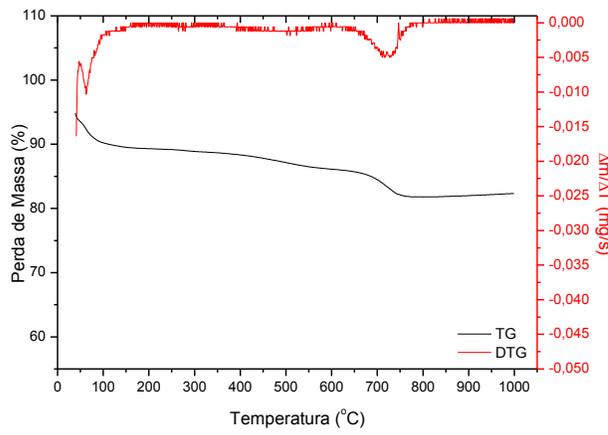
Quando submetidas ao processo de adsorção se observa uma mudança no formato das partículas da argila comercial, a mesma perde sua forma granular e passa a ter formato de pequenas lâminas, devido à sua afinidade com a água.

4.1.6 Perda de Massa e Água

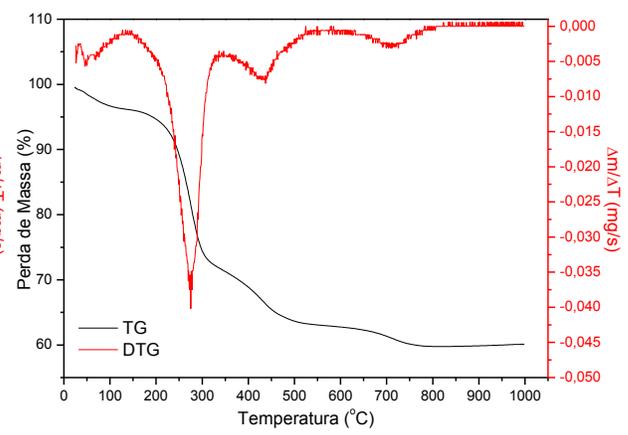
Pela análise termogravimétrica, cujos resultados estão apresentados na Figura 4.5, pode-se avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado, bem como as etapas de desidratação e decomposição da argila.



(a) Natural

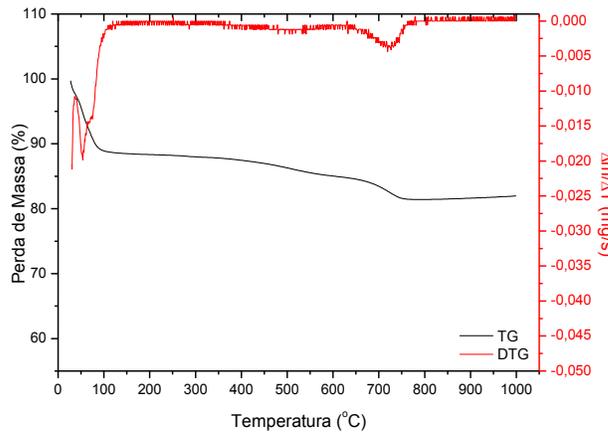


Comercial

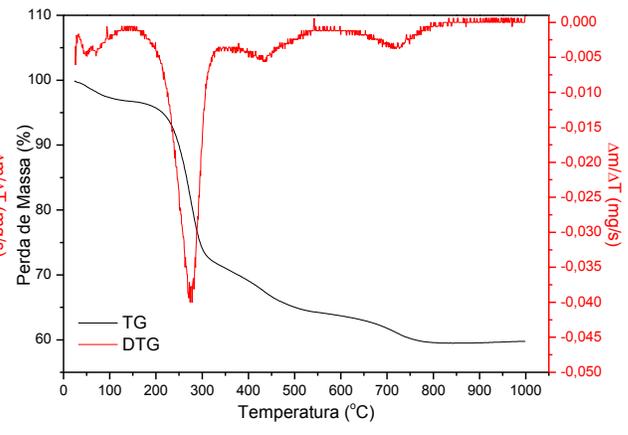


Organofílica

(b) Benzeno



Comercial



Organofílica

(c) Tolueno

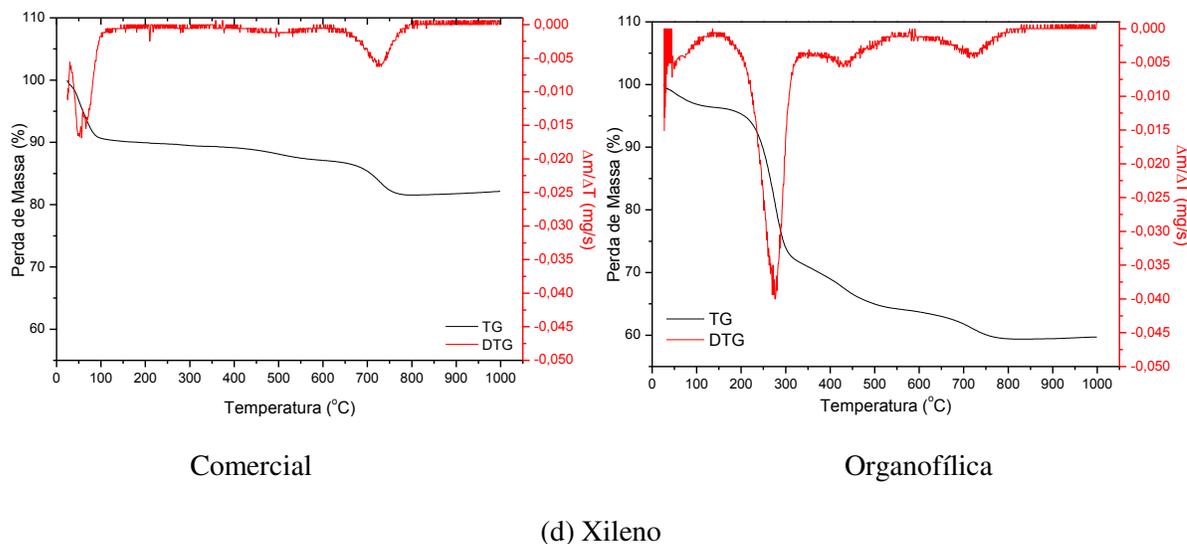


Figura 4.5: Análise termogravimétrica para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

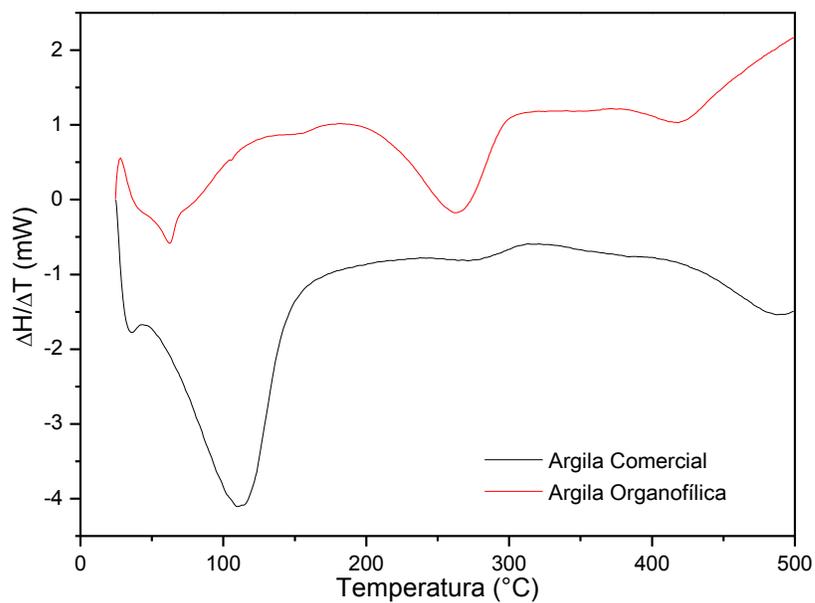
Avaliando-se a argila comercial na Figura 4.5 (a), observa-se a primeira região de perda de massa entre 25 °C e 150 °C, com máximo de temperatura em 68 °C e perda de massa de 5%, referente à perda de água de hidratação ao redor dos cátions trocáveis, cuja presença depende do número de cátions hidratados (Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) no espaço interlamelar (YARIV, 2004). A segunda região de perda de massa se deu entre 400 e 600 °C, com máximo de temperatura em 500 °C e perda de 14% de massa, perda essa possivelmente atribuída à desidroxilação do argilomineral. A terceira região de perda de massa se deu entre 400 e 800 °C, com máximo de temperatura em 700 °C e perda de massa de 18,5%, sendo essa perda possivelmente atribuída à desidroxilação do argilomineral. A faixa de perda das hidroxilas estruturais para as argilas naturais está de acordo com o encontrado por Santos (1975). A perda total de massa da argila comercial foi de aproximadamente 37,5%. Bertagnolli (2010) obteve resultado de perda de massa próximo de 38,4% de uma argila comercial.

Para a argila organofílica, na Figura 4.5 (a) a primeira região de perda de massa é similar ao da argila comercial, contudo, observa-se que esse pico é significativamente menor comparado com o pico na mesma região na argila comercial, com perda de massa de 0,1%, devido à alteração das ligações entre a estrutura da argila mais hidrofóbica e a água, provocada pela

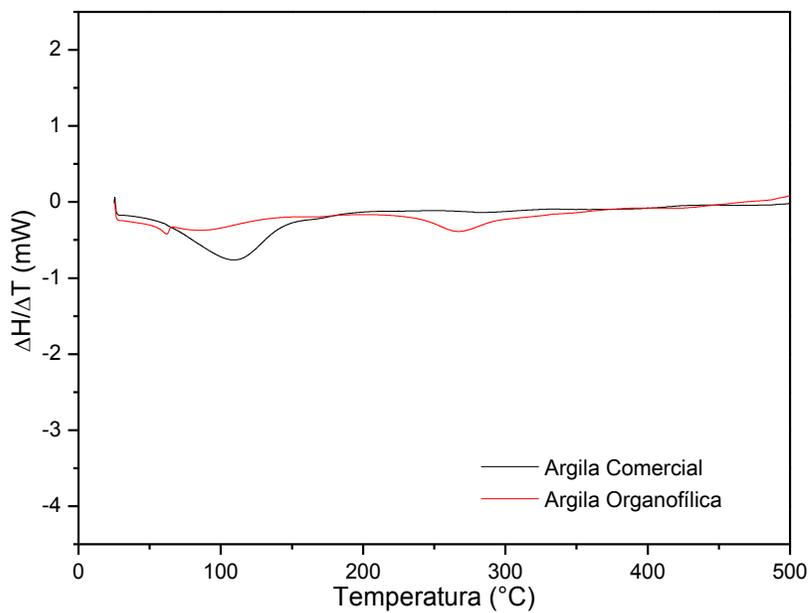
matéria orgânica adsorvida, conseqüentemente, o pico de desidratação ocorreu a temperaturas mais baixas e com menor intensidade (YARIV, 2004). A segunda região de perda se verificou entre 150 e 550 °C, com máximo de temperatura em 270 °C e perda de massa de 17,5%, atribuído principalmente à combustão da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio e desidroxilação parcial. A terceira região de perda de massa se deu entre 550 e 800 °C, com máximo de temperatura em 726 °C e perda de massa de 36%, possivelmente atribuída à desidroxilação da estrutura do argilomineral. O valor da perda total de massa foi de 55,6% para a argila organofílica.

Conforme mostrado nas Figuras 4.5 (b), (c) e (d), após o processo de adsorção as argilas apresentam comportamento semelhante, dispondo das mesmas regiões de perda de massa, porém com porcentagens de perda de massa reduzidas, fato que pode ser atribuído à substituição da água e das moléculas do sal quaternário de amônia contidos nas argilas pelos compostos orgânicos BTX adsorvidos.

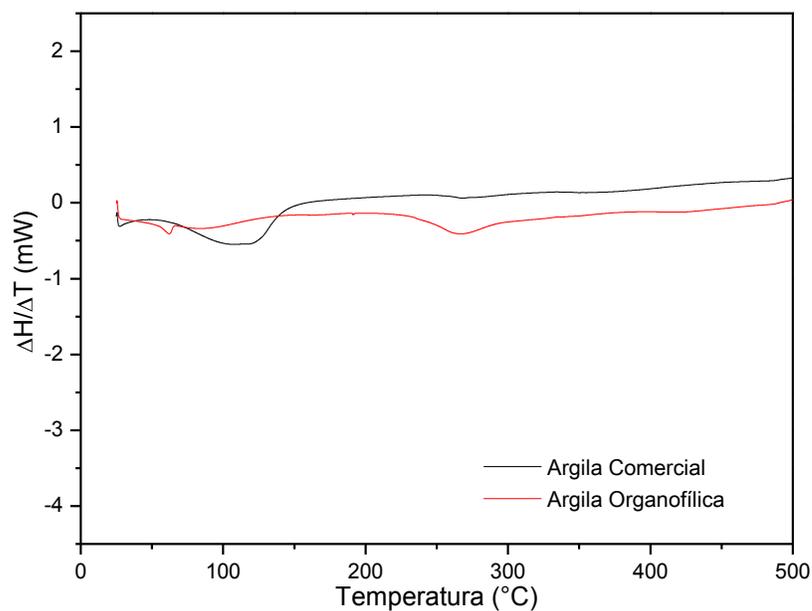
Os resultados das análises de DSC estão apresentados na Figura 4.6. Analisando-se as Figuras 4.6 (a), (b), (c) e (d), observam-se duas regiões de variações de entalpia. A primeira região, que vai da temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, a qual representa o pico endotérmico de perda de água interlamelar e perda de umidade. A segunda região, com temperaturas acima de 200 °C e mínimo em torno de 260 °C, representa a decomposição dos compostos orgânicos oriundo do sal quaternário de amônio HDTMA em atmosfera inerte, presente apenas na argila organofílica. Resultados semelhantes foram obtidos por Bertagnolli (2010) e Martín *et al.* (2011).



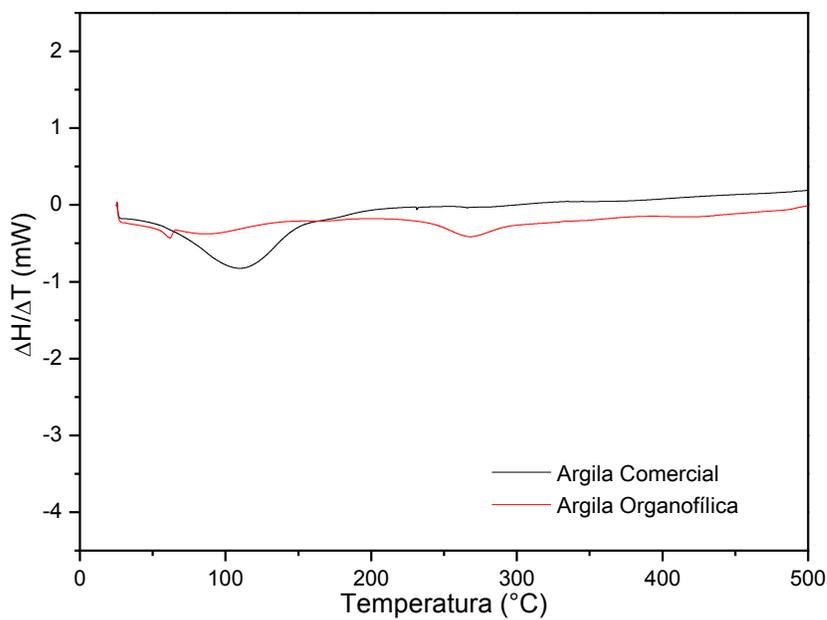
(a) Natural



(b) Benzeno



(c) Tolueno



(d) Xileno

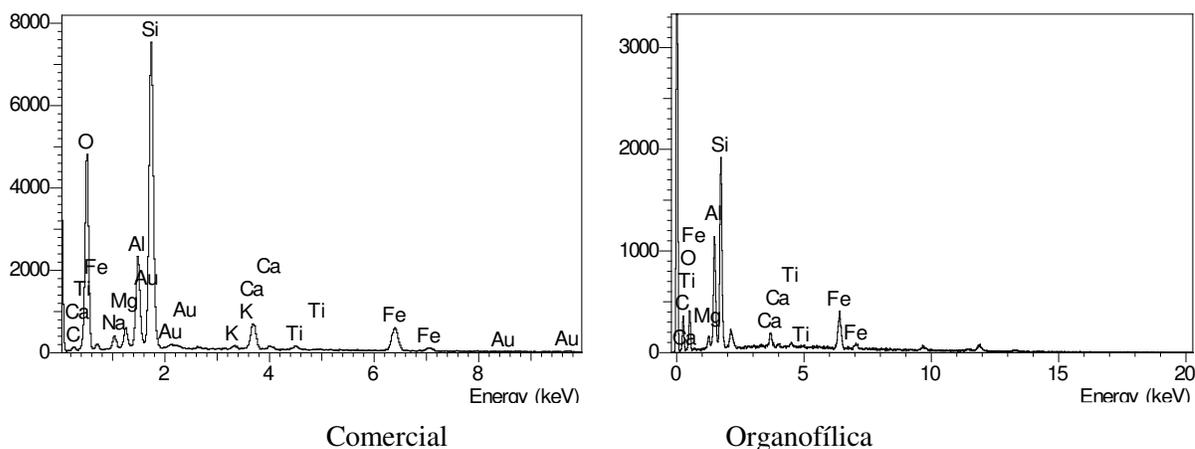
4.6 - Curvas de DSC para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

Comparando-se os resultados das argilas naturais da Figura 4.6 (a) com as dos materiais monocompostos adsorvidos das Figuras 4.6 (b), (c) e (d), verificam-se comportamentos

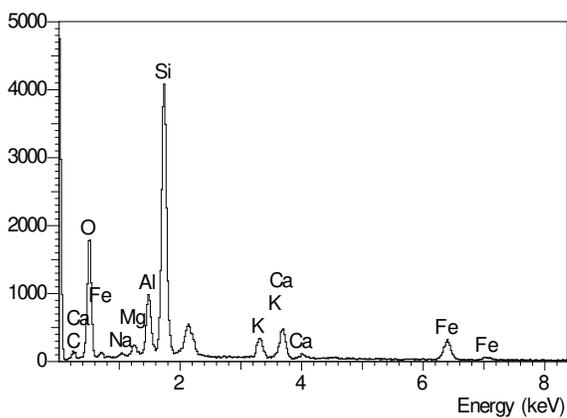
semelhantes de variação de entalpia, porém, observa-se uma diminuição da intensidade dessa variação, fato possivelmente atribuído à remoção de água e moléculas do sal quaternário de amônia contidos nas camadas das argilas e posterior adsorção dos compostos orgânicos BTX. Pode-se inferir ainda que os resultados da análise estão de acordo com os obtidos com as análises termogravimétricas.

4.1.7 Composição Química

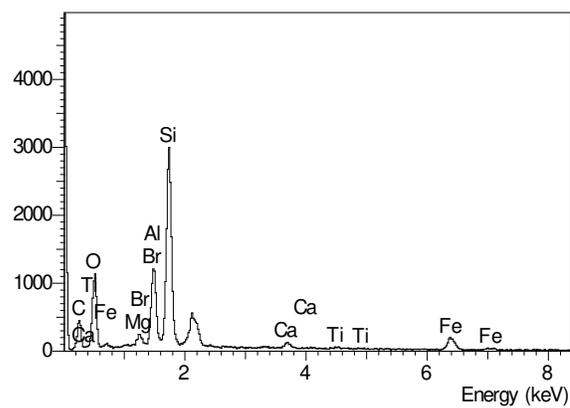
Os resultados das análises químicas qualitativas determinadas por EDX estão apresentada na Figura 4.7. Verifica-se a presença significativa de Si, Al e O, os quais são elementos de base das argilas do grupo das esmectíticas, oriundos da estrutura do filossilicato. Observa-se também a presença de Mg, Fe e possíveis elementos de substituição isomórfico Ca, K e Ti. Após o processo de organofilização se observa a ausência de Na, pois a maioria desses cátions foram trocados pelos cátions alquil amônio e posteriormente eliminados durante a filtração e lavagem da argila.



(a) Natural

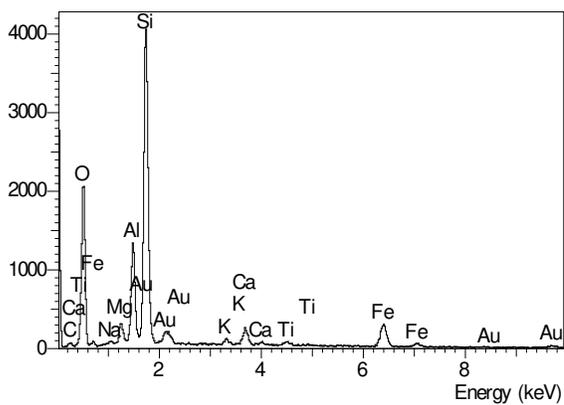


Comercial

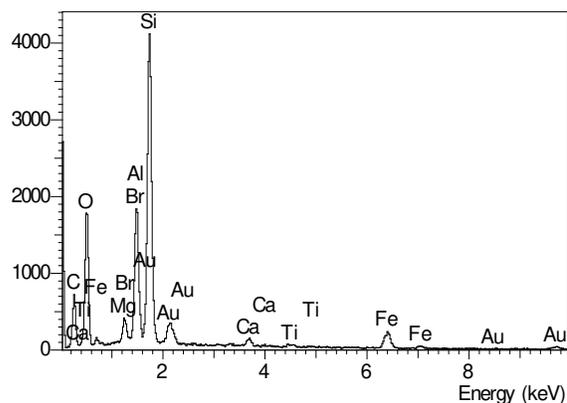


Organofílica

(b) Benzeno

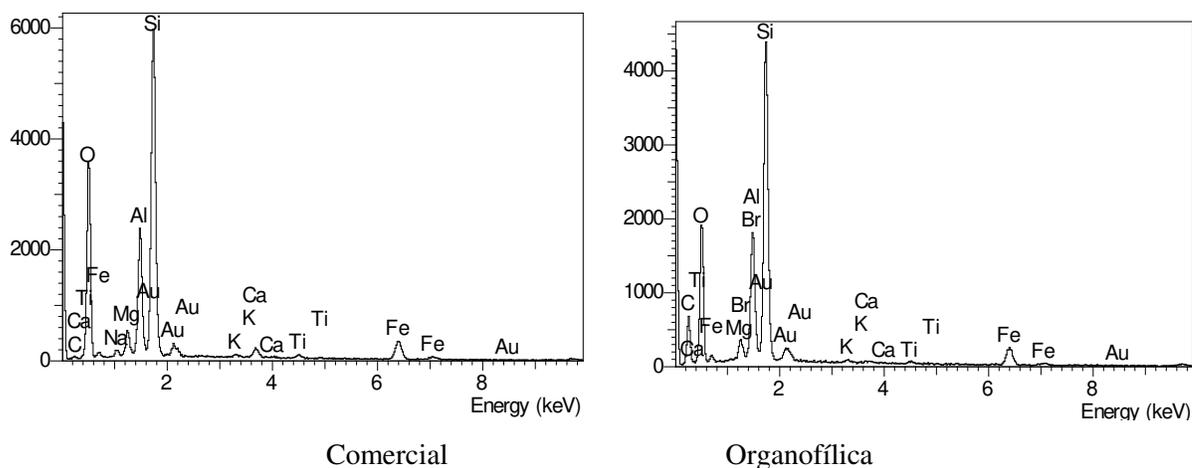


Comercial



Organofílica

(c) Tolueno



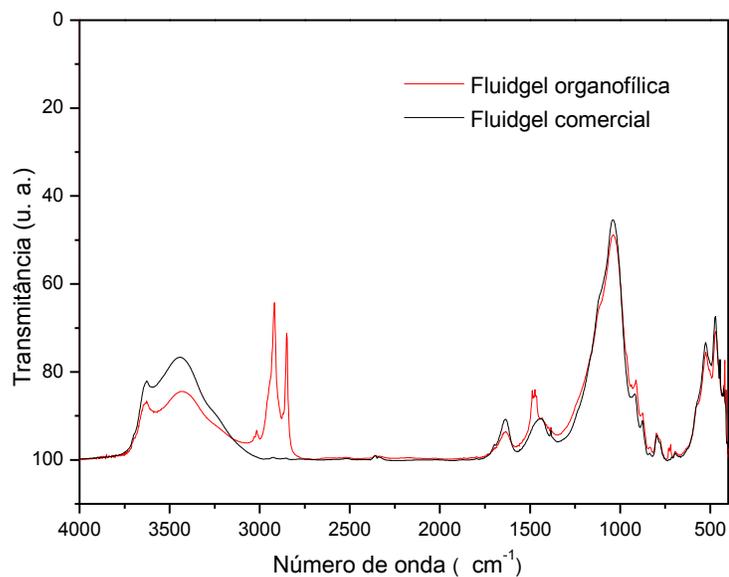
(d) Xileno

Figura 4.7: Análise EDX para as argilas comercial e organofílica. (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

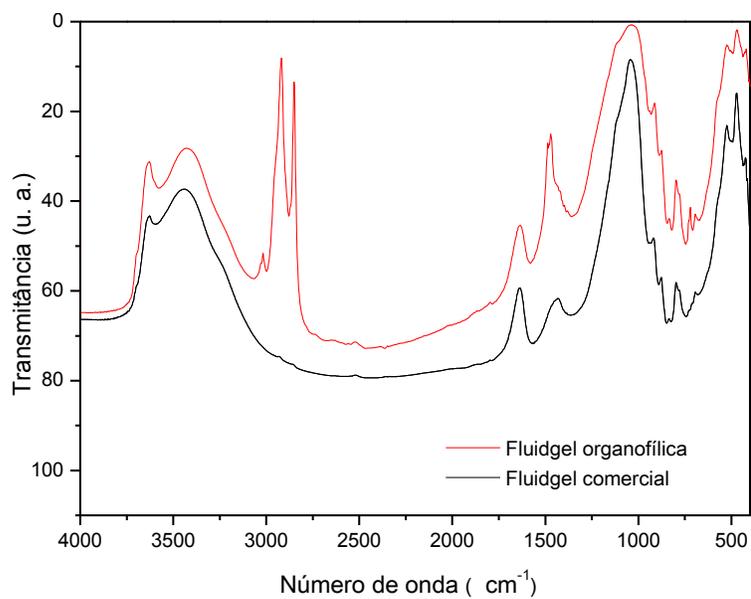
A presença do ouro Au é proveniente da preparação da amostra para análise nesse tipo de equipamento. Resultados similares foram obtidos por Martín (2012), Almeida Neto (2011) e Bertagnolli (2010) ao estudarem argilas desse mesmo grupo.

4.1.8 Identificação de Grupos Funcionais

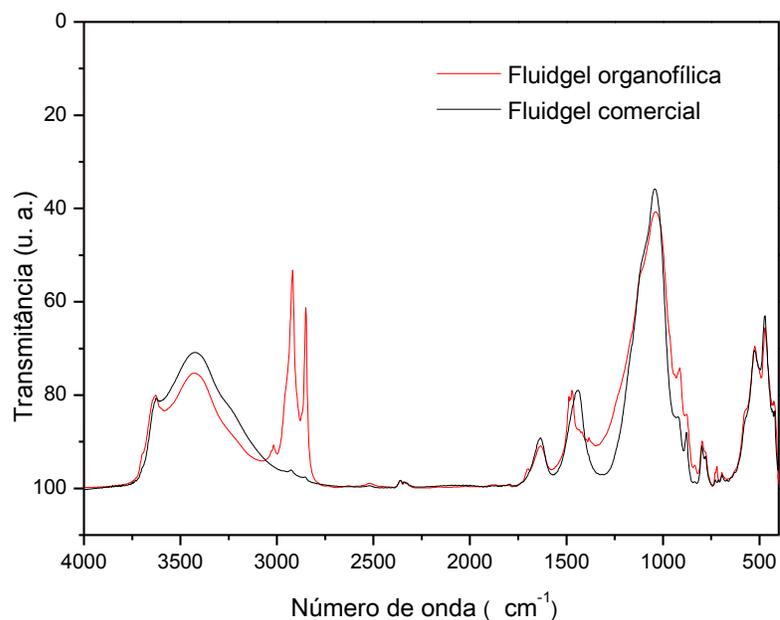
Pelas espectrometrias de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) mostradas na Figura 4.8, é possível se identificar os grupos funcionais presentes na superfície através de seus picos característicos, para as argilas antes e após o processo adsorativo monocomposto.



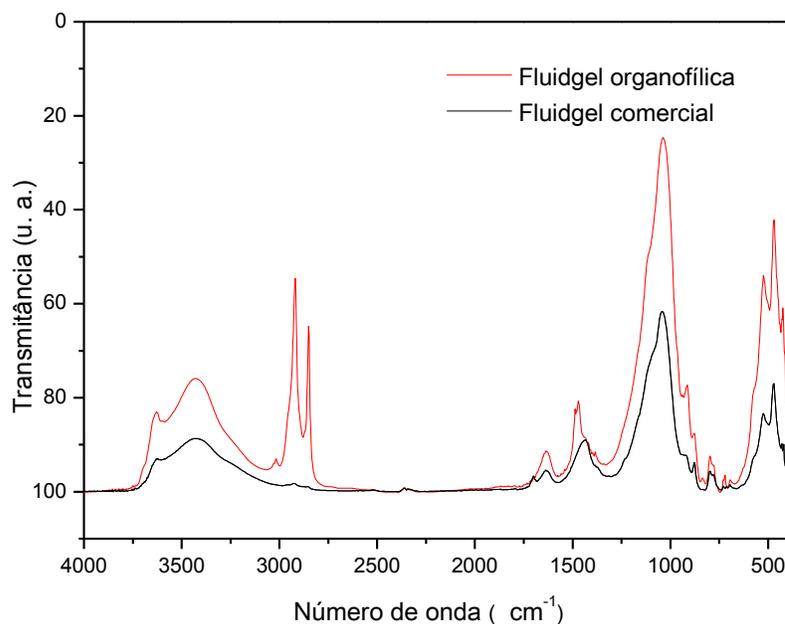
(a) Natural



(b) Benzeno



(c) Tolueno



(d) Xileno

Figura 4.8 – Espectro de FT-IR para as argilas organofílicas e comercial (a) Natural, (b) Benzeno, (c) Tolueno e (d) Xileno.

Nas Figuras 4.8 (a), (b), (c) e (d), observam-se picos característicos do grupo das esmectitas para ambas as argilas. Analisando-se a Figura 4.8 (a), verifica-se um comportamento

semelhante da argila organofílica com a argila comercial, com exceção do par de bandas nas faixas 2922 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} da argila organofílica, referentes às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do grupo CH_2 , os quais são indicativos do grupo alquila, oriundo do sal orgânico quaternário intercalado, utilizado no processo de organofilização (CARVALHO, BERTAGNOLLI *et al.*, 2011; ARAÚJO *et al.*, 2006; VIANNA, 2005). A banda na faixa de 1473 cm^{-1} é referente à deformação angular do grupo CH_2 (ARAÚJO *et al.*, 2006; VAIA, TEUKOLSKY e GIANNELIS, 1994) e a banda em 1635 está associada à deformação angular H-O-H (BERTAGNOLLI, 2010). O pico em 1044 cm^{-1} está relacionado com o estiramento dos grupos Si-O (ARAÚJO *et al.*, 2006). Os picos característicos das camadas octaédricas estão presentes em ambas as argilas, estando eles nas faixas de 530 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 908 cm^{-1} , mostrando que as estruturas foram mantidas após o processo de organofilização (MENDIOROZ *et al.*, 1987). O pico em 470 cm^{-1} é referente à deformação angular Si-O-Si (BERTAGNOLLI, 2010). Os picos em 3626 cm^{-1} e 3446 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento assimétrico do grupo O-H da camada octaédrica das argilas e ao estiramento simétrico O-H, respectivamente (FARIAS, 2011; PEREIRA, 2008). O comportamento das argilas contaminadas com BTX segue o mesmo padrão das argilas naturais, apresentando as mesmas bandas de picos para ambas as argilas como, por exemplo, os picos característicos em 530 cm^{-1} , 800 cm^{-1} e 908 cm^{-1} , e os picos em 2922 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} da argila organofílica, porém apresentam um aumento da intensidade na maioria dos picos.

4.2 TESTES DE AFINIDADE

4.2.1 Capacidade de Hidratação e de Expansão em Meio Orgânico

A Figura 4.9 é referente à capacidade de inchamento das argilas comercial e organofílica em meio aquoso. Pela análise da Figura 4.9 (a) se observa a expansão da argila comercial, em decorrência da adsorção de moléculas de água pelos cátions trocáveis presentes entre as camadas da argila (SANTOS, 1992). Devido a essa expansibilidade, pode-se realizar o processo de organofilização, pois a entrada de água nas galerias do argilomineral torna favorável a troca de cátions (BERTAGNOLLI, 2010). Na Figura 4.9 (b) se observa o comportamento de separação dinâmica da solução devido ao caráter hidrofóbico que a argila adquiriu durante sua modificação.

Durantes os ensaios foi possível observar também a decantação mais rápida da argila organofílica em comparação com a argila comercial.

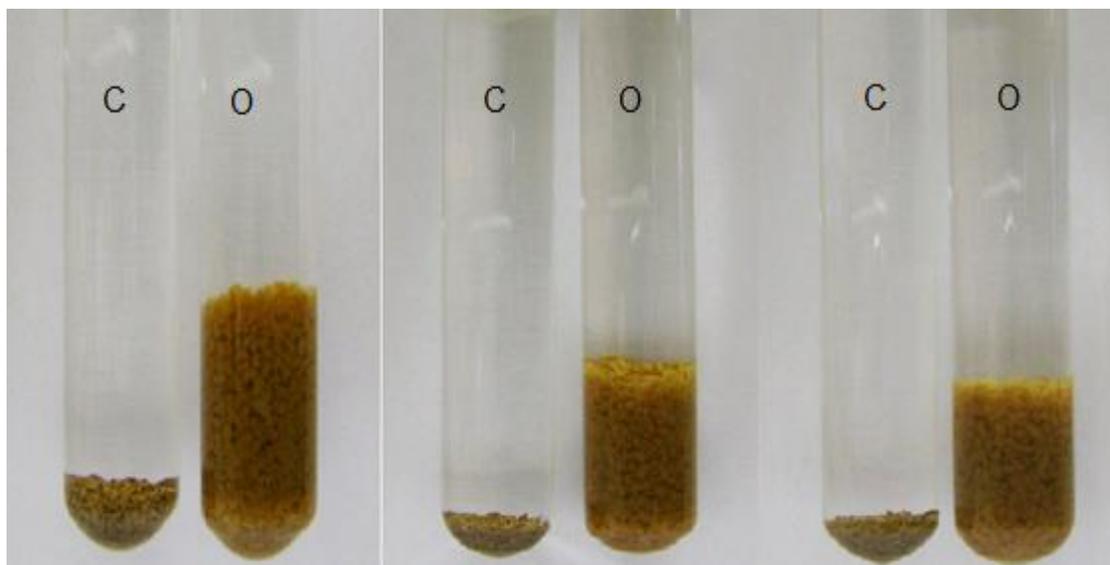


(a)

(b)

Figura 4.9 – Capacidade de hidratação das argilas (a) comercial e (b) organofílica.

Em relação à capacidade de expansão em meio orgânico para ambas as argilas, observou-se que só houve expansão durante as primeiras 24 horas. A Figura 4.10 mostra esse comportamento.



(a) Tolueno;

(b) Xileno;

(c) Benzeno.

Figura 4.10 – Expansão em meio orgânico das argilas comercial (C) e organofílica (O). (a) Tolueno, (b) Xileno, (c) Benzeno.

Para uma melhor avaliação dos dados, foi elaborado um gráfico da Figura 4.11, no qual se verifica comportamento similar para ambas as argilas; a maior capacidade de expansão se deu para o tolueno, seguido do xileno e posteriormente o benzeno. Comparando-se as argilas comercial e organofílica, obteve-se os resultados esperados, pois a argila organofílica apresentou uma maior afinidade com os derivados de petróleo em relação à argila comercial.

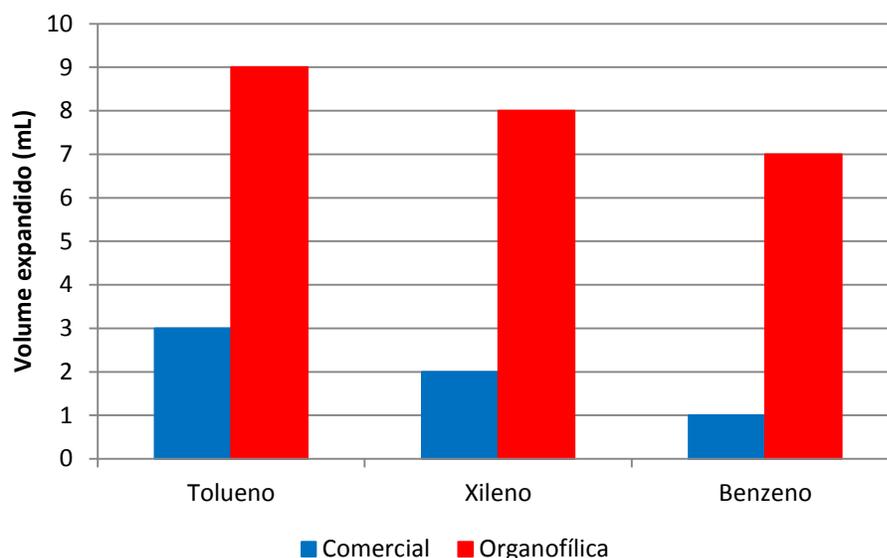


Figura 4.11 – Capacidade de expansão em meio orgânico para as argilas comercial e organofílica.

Com base na classificação de Díaz (1994) (Tabela 3.1), a argila organofílica apresentou alta expansão para o tolueno, com valor de 9 mL/g. Para o xileno e benzeno, a expansão foi média, com valores de 8 e 7 mL/g, respectivamente. A argila comercial apresentou baixa expansão para o tolueno, 3 mL/g, e não-expansão para xileno e benzeno, 2 e 1 mL/g, respectivamente.

Conforme Gomes (1988) a interação é dependente da estrutura e propriedade do poluente, além da natureza dos minerais argilosos e dos cátions de troca.

4.2.2 Ensaio de Sorção

Os valores obtidos dos ensaios preliminares de adsorção estão mostrados na Figura 4.12. Semelhante aos resultados obtidos no teste de expansão, na comparação entre as duas argilas, a argila organofílica demonstrou maior potencial de adsorção.

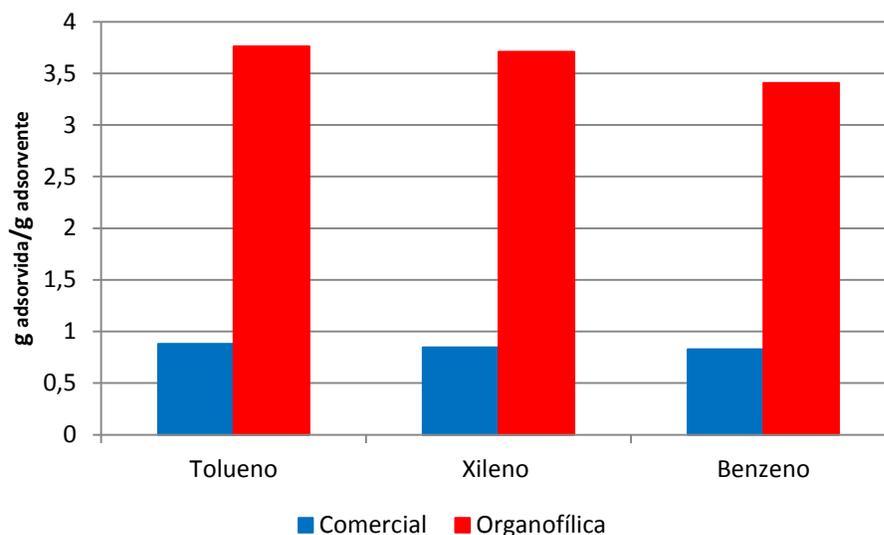


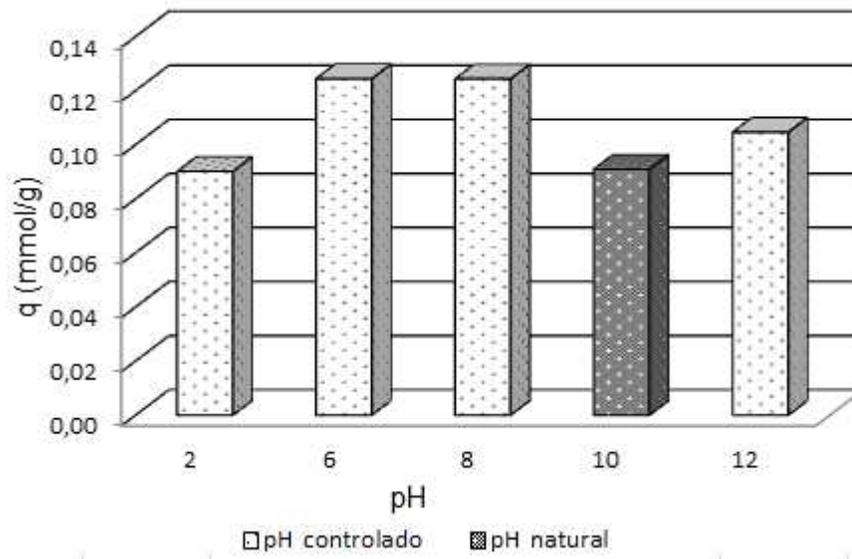
Figura 4.12 – Ensaio preliminar de adsorção em meio orgânico para as argilas comercial e organofílica.

Para a argila organofílica, o tolueno foi o composto que apresentou maior capacidade de adsorção, sendo seu valor $3,76 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, seguido pelo xileno, $3,71 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, e posteriormente o benzeno, $3,41 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Em relação à argila comercial, a capacidade de adsorção do tolueno foi $0,88 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, para o xileno foi $0,84 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$ e para o benzeno $0,83 \text{ g}_{\text{adsorvida}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$.

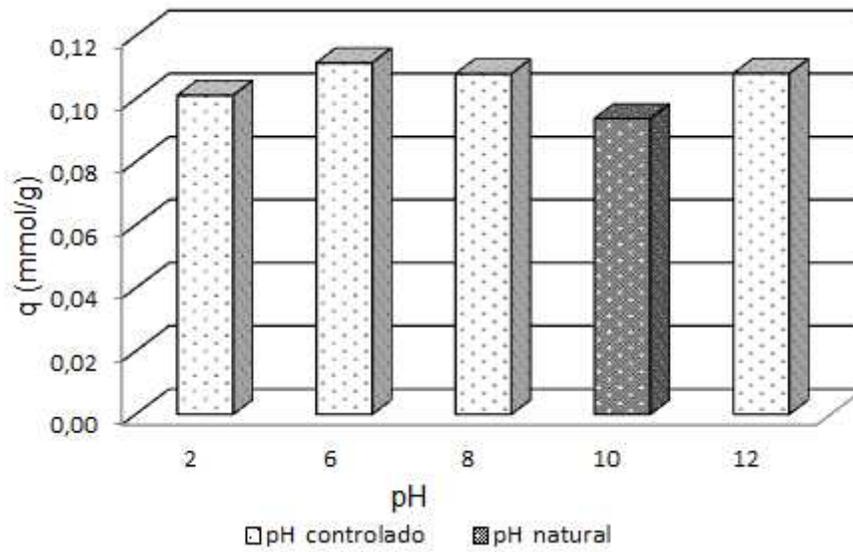
Após os testes de afinidade, verificou-se que a argila organofílica apresentou potencial de aplicação no processo de adsorção, podendo ser apontada para possível utilização em uma variedade de aplicações a serem melhores investigadas como tecnologias e alternativas voltadas para minimização de problemas ambientais.

4.2.3 Ensaio Cinético de pH

A capacidade de adsorção dos compostos BTX por argilas organofílica e comercial com pH controlado em 2, 6, 8 e 12 está mostrada nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, para as condições de monocompostos de benzeno, tolueno e xileno. Nos ensaios o pH igual a 10 foi utilizado como pH de controle.

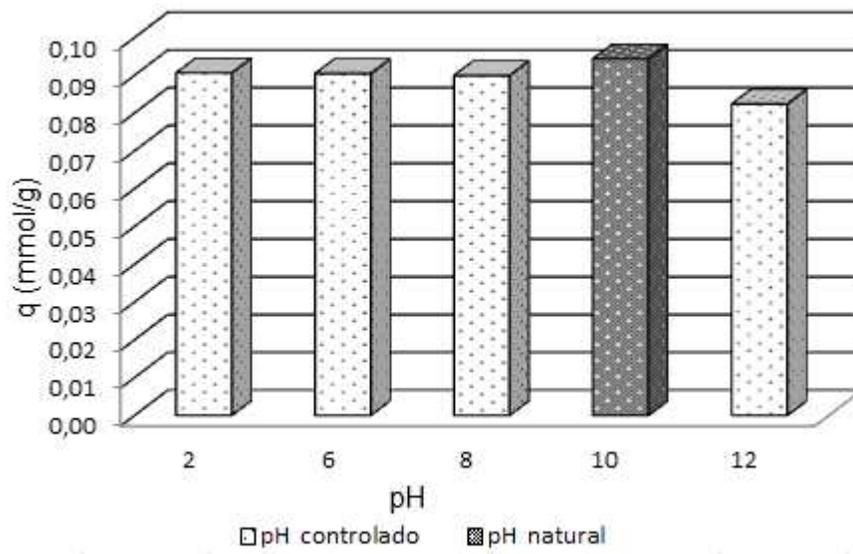


(a) Argila organofílica com benzeno

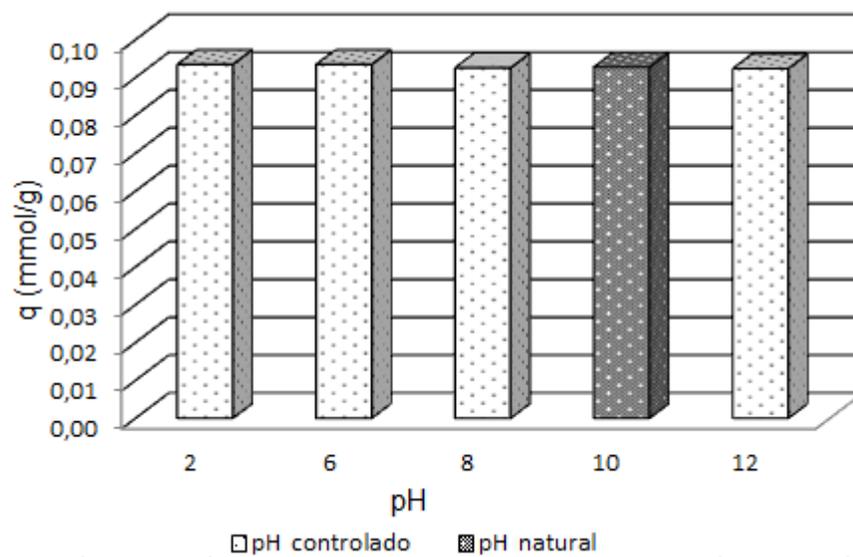


(b) Argila comercial com benzeno

Figura 4.13 – Capacidade de adsorção de benzeno das argilas (a) organofílica e (b) comercial em função do pH.

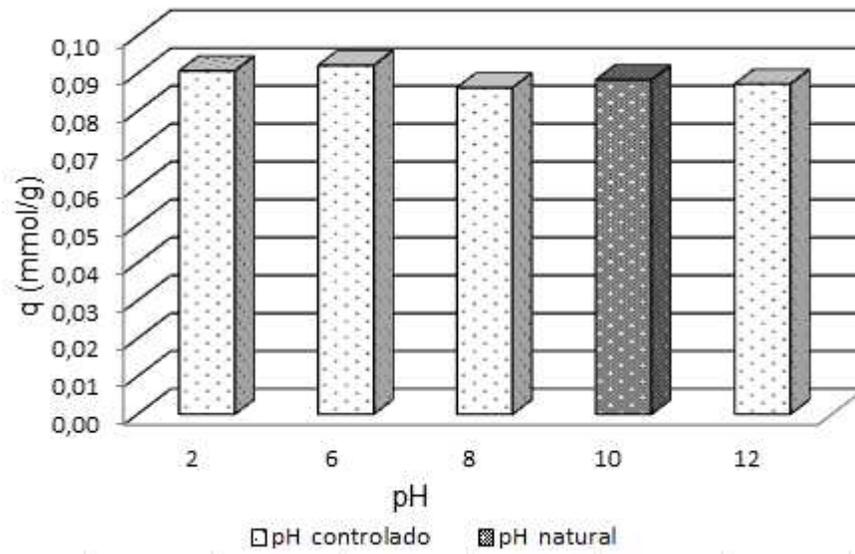


(a) Argila organofílica com tolueno

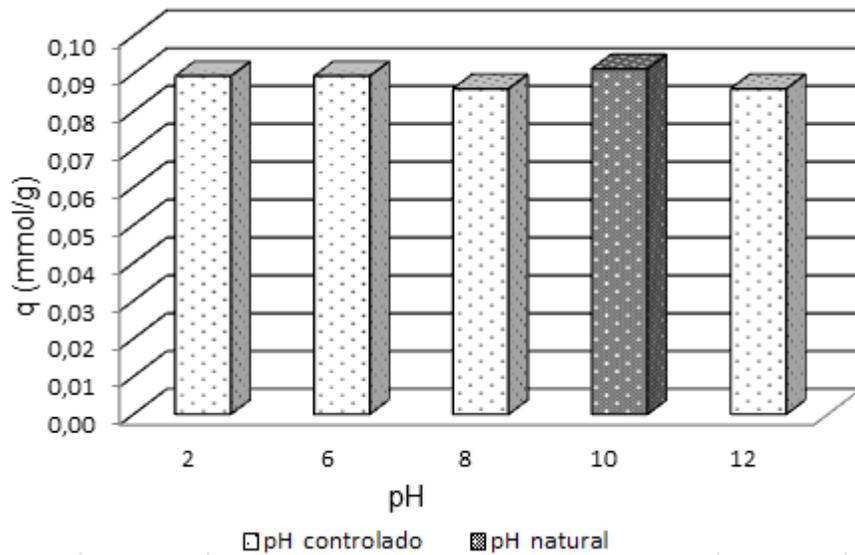


(b) Argila comercial com tolueno

Figura 4.14 - Capacidade de adsorção de tolueno das argilas (a) organofílica e (b) comercial em função do pH.



(a) Argila organofílica com xileno



(b) Argila comercial com xileno

Figura 4.15 - Capacidade de adsorção de xileno das argilas (a) organofílica e (b) comercial em função do pH.

Analisando-se as Figuras 4.13 a 4.15 se verifica uma pequena diferença da quantidade adsorvida de BTX na faixa de pH variando de 2 a 12, sendo essa mais significativa para os ensaios com benzeno. Foi observado também que os sistemas que receberam adição de ácido ou

base alteraram a estrutura da argila, fazendo com que a mesma se desintegrasse e formasse uma lama, tornando impossível sua aplicação em leitos de adsorção. Brandão *et al.*, 2010 afirma que apesar da importância do pH da solução na adsorção de íons, essa variável não é tão significativa na adsorção de hidrocarbonetos.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Foram realizados ensaios de remoção durante 5 h para os compostos benzeno, tolueno e xileno, com concentração inicial equivalente de 1,09 mmol/L. Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A-1, A-2 e A-3 do apêndice A. Na Tabela 4.3 estão apresentadas as porcentagens de remoção de cada um dos compostos BTX para ambas as argilas.

Tabela 4.3 – Porcentagem de composto BTX removida

<i>Composto</i>	<i>Porcentagem removida (%)</i>	
	<i>Argila organofílica</i>	<i>Argila comercial</i>
<i>Benzeno</i>	90,17	92,96
<i>Tolueno</i>	91,63	93,16
<i>Xileno</i>	92,47	94,04

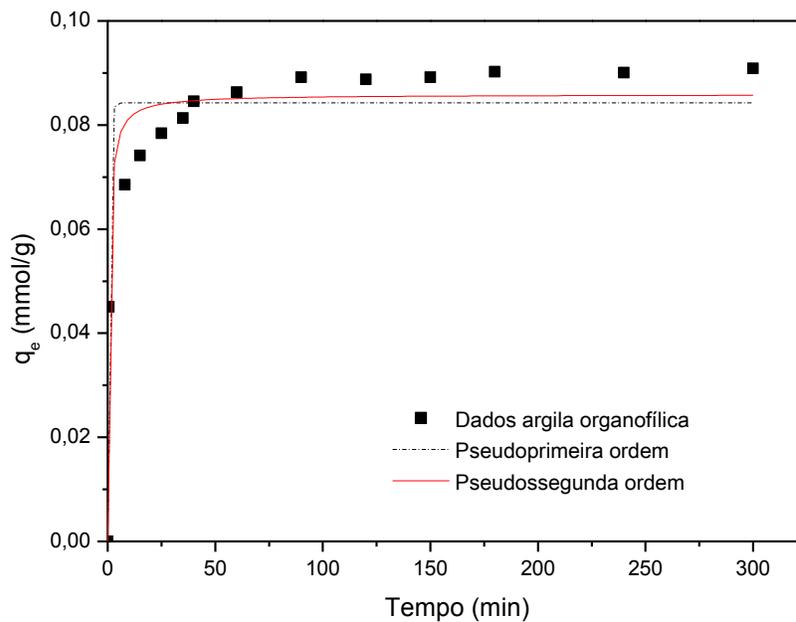
Pela Tabela 4.3 se verifica que a maior porcentagem de remoção ocorreu para o xileno, seguida do tolueno e posteriormente o benzeno. Resultados semelhantes foram obtidos por Souza (2013), na remoção de BTX através de lama vermelha; Luz (2009) na remoção de BTX em carvão ativado; Aivalioti *et al.* (2012) removendo BTEX e éter metil-amílico terciário em diatomita natural e modificada. Segundo Daifullah & Girgis (2003), a ordem decrescente de adsorção dos compostos BTEX é xileno, etilbenzeno, tolueno e benzeno. Essa ordem se deve à solubilidade e ao peso molecular dos compostos, pois quanto menor a solubilidade em água e quanto maior o peso molecular, maior a capacidade de adsorção.

Comparando-se as argilas, observa-se que a capacidade de adsorção da argila organofílica é levemente inferior que a capacidade da argila comercial, fato possivelmente atribuído à diminuição do volume de poros e dos sítios de adsorção após o processo de organofilização. Porém, a argila comercial em contato com a água sofre expansão devido à adsorção de moléculas

de água, adquirindo consistência de lama, dessa forma, a mesma não pode ser utilizada em leitos de adsorção (BEDIN *et al.* 2013), tornando o processo de organofilização uma etapa fundamental na utilização de argilas como adsorventes.

Quando comparada com outros materiais adsorventes, a argila organofílica se mostra promissora, pois apresentou porcentagens de remoção de BTX superiores a 90% nos três casos estudados. Almeida *et al.* (2012) utilizou semente de *Moringa oleifera*, obtendo valores de remoção de 80 para o benzeno, 89% para o tolueno e 91% para o xileno, com concentrações iniciais de 1 mg/L.

As cinéticas de remoção dos compostos benzeno, tolueno e xileno com as argilas organofílica e comercial, bem como o ajuste aos dados experimentais dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem estão demonstrados nas Figuras 4.16, 4.18 e 4.20 e o ajuste do modelo de difusão intrapartícula, mostrado nas Figuras 4.17, 4.19 e 4.21.



(a) Organofílica

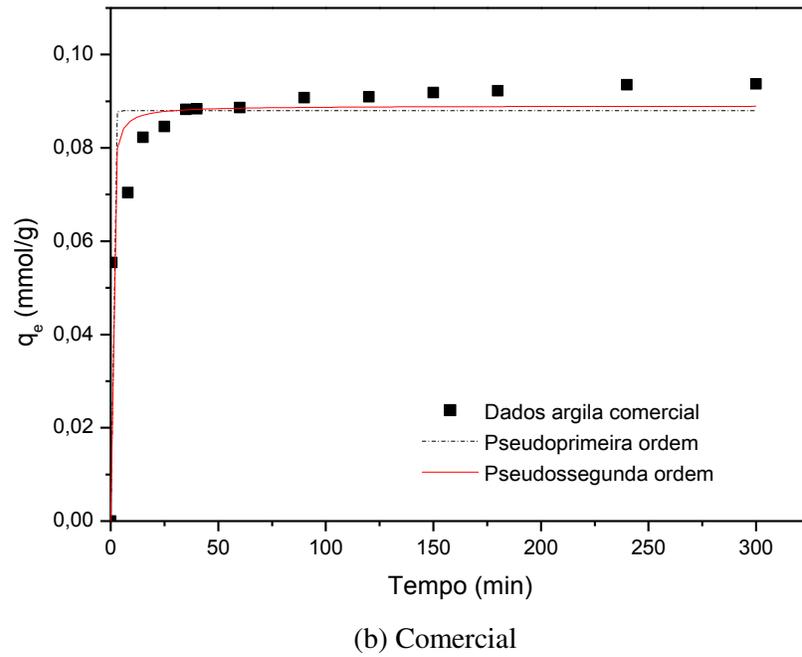


Figura 4.16 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com benzeno

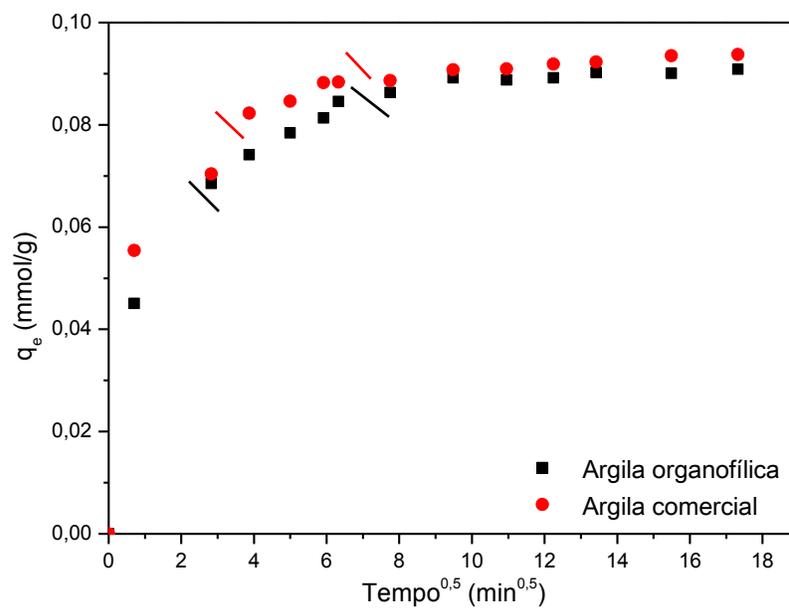


Figura 4.17 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com benzeno

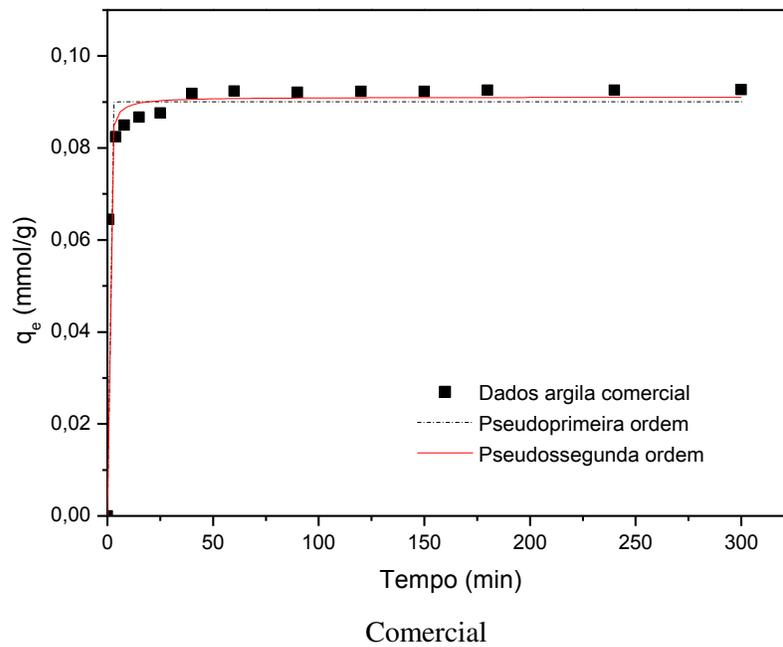
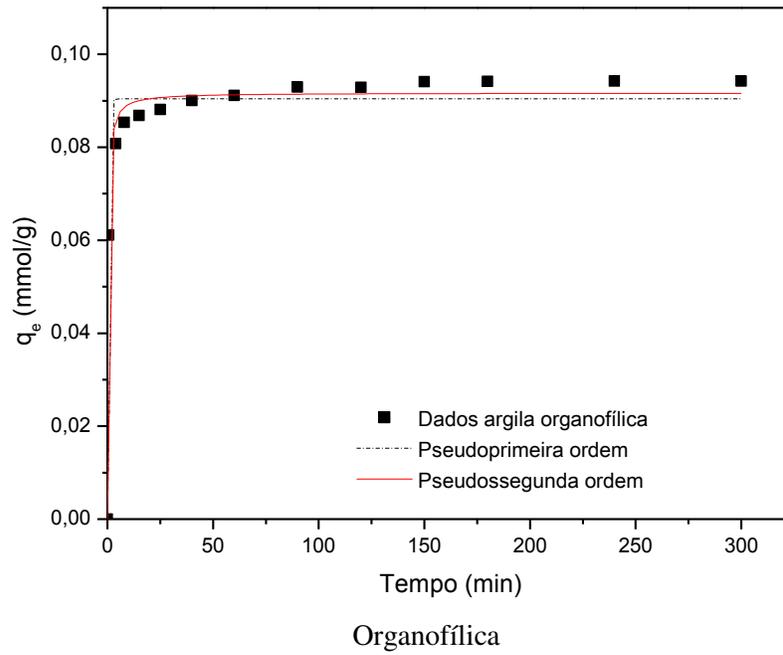


Figura 4.18 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com tolueno

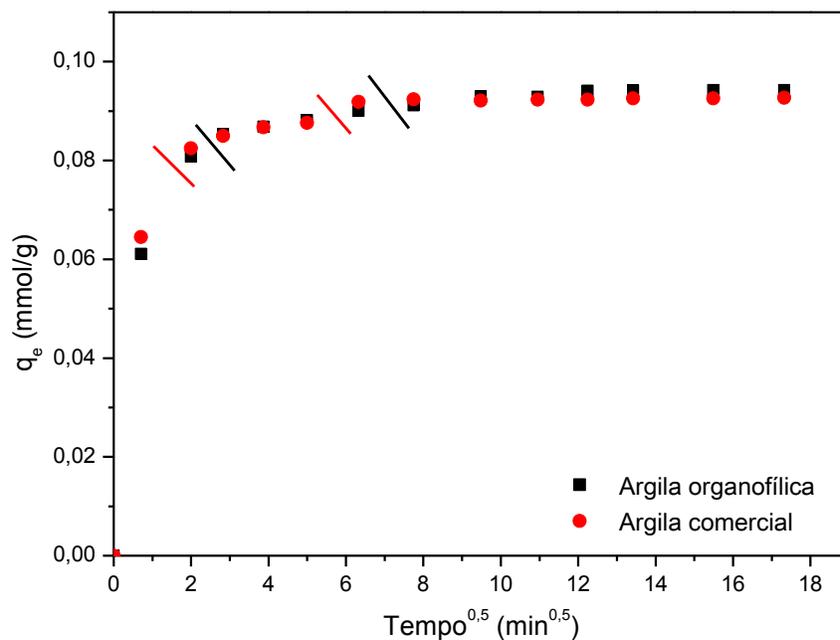
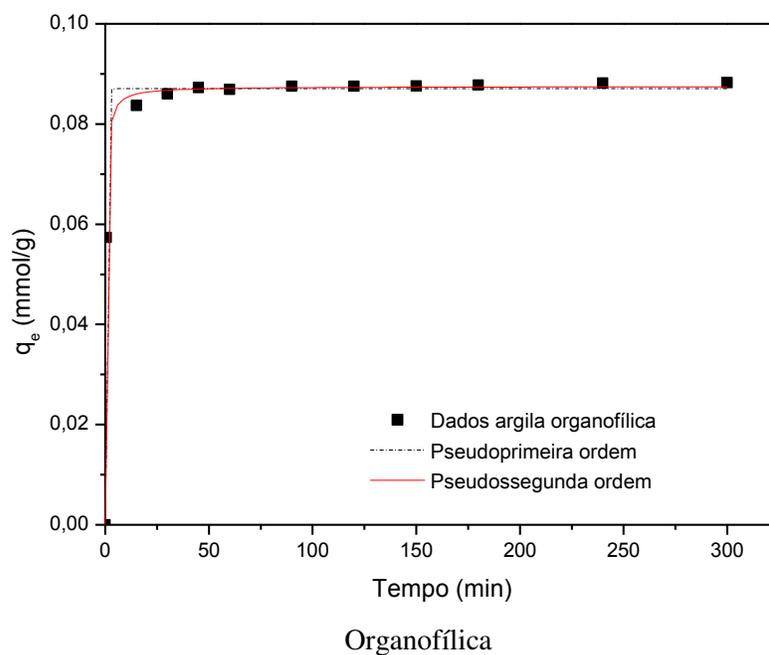


Figura 4.19 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com tolueno



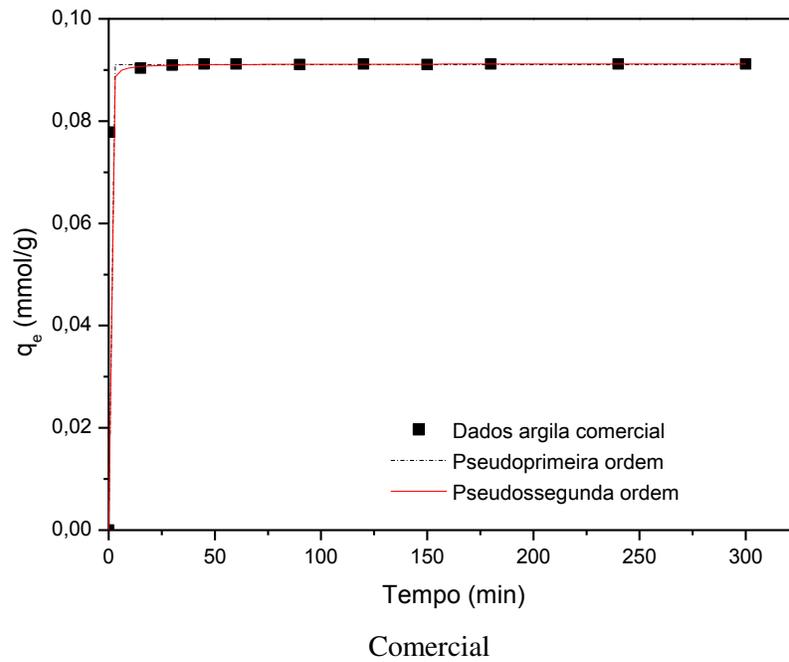


Figura 4.20 - Ajuste da cinética de remoção pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para as argilas organofílica e comercial com xileno

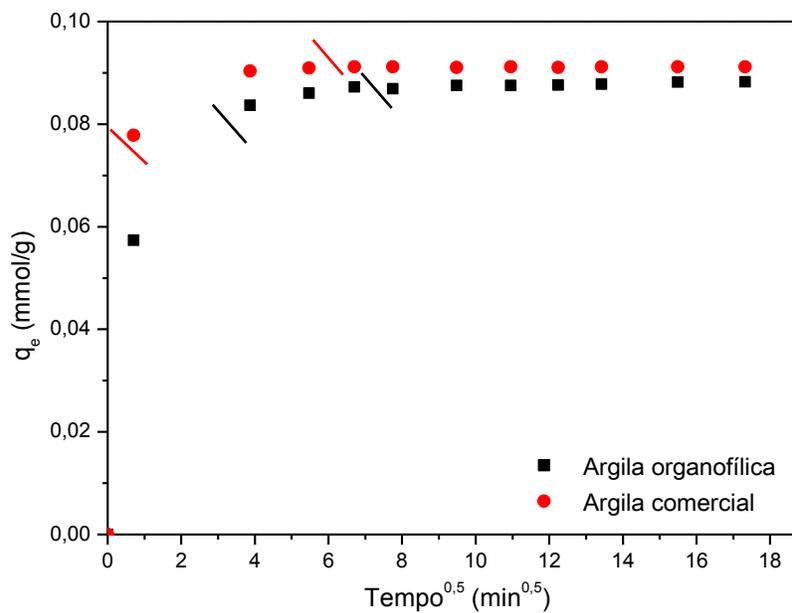


Figura 4.21 - Cinética de difusão intrapartícula para as argilas organofílica e comercial com xileno

Os valores das constantes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e coeficientes de determinação, para a adsorção de benzeno, tolueno e xileno, estão apresentados nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6.

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

<i>Argila</i>	<i>Pseudoprimeira ordem</i>			<i>Pseudossegunda ordem</i>		
	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_2 ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$)	R^2
Organofílica	0,084	1,530	0,923	0,086	20,999	0,949
Comercial	0,088	1,989	0,938	0,089	32,338	0,956
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
	K_{dif} ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$)		C ($mmol.g^{-1}$)		R^2	
Organofílica	0,004		0,057		0,935	
Comercial	0,003		0,072		0,953	

Tabela 4.5 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de tolueno.

<i>Argila</i>	<i>Pseudoprimeira ordem</i>			<i>Pseudossegunda ordem</i>		
	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e ($mmol.g^{-1}$)	K_2 ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$)	R^2
Organofílica	0,090	2,250	0,973	0,092	39,354	0,988
Comercial	0,090	2,518	0,980	0,091	49,125	0,991
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
	K_{dif} ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$)		C ($mmol.g^{-1}$)		R^2	
Organofílica	0,001		0,082		0,987	
Comercial	0,001		0,082		0,984	

Tabela 4.6 - Parâmetros e coeficientes de determinação para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção de xileno.

Argila	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)	R^2
Organofílica	0,087	2,149	0,998	0,088	43,072	0,999
Comercial	0,091	3,862	0,999	0,091	127,662	0,999
<i>Difusão Intrapartícula</i>						
	K_{dif} (mmol.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	C (mmol.g ⁻¹)	R^2			
Organofílica	0,001	0,079	0,976			
Comercial	0,003	0,077	0,829			

Analisando-se as Figuras 4.16, 4.18 e 4.20, observa-se que o equilíbrio foi atingido rapidamente, próximo de 180 minutos para ambas as argilas com os compostos BTX. Souza (2013), ao adsorver BTX em lama vermelha também obteve um rápido equilíbrio, sendo esse de 120 minutos.

O modelo de pseudossegunda ordem foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Resultados semelhantes foram obtidos por Asenjo *et al.* (2011), na adsorção de benzeno e tolueno em carvão ativado derivado de alcatrão de hulha. Aivalioti *et al.* (2012) também obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais para o modelo de pseudossegunda ordem na adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno e éter metil-âmlico terciário em diatomita natural e modificada. Outros trabalhos, como o de Luz (2009) ao utilizar carvão ativado para remover BTX, o de Nourmoradi, Nikaeen e Khiadani (2012), na adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno em montmorilonita modificada, de Souza, Didi e Silva (2011) que removeram benzeno em lama vermelha e o de Yu, Ma e Wu (2011), adsorvendo tolueno, etilbenzeno e m-xileno por nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes teores de oxigênio de soluções aquosas também obtiveram melhor ajuste aos dados com o modelo de pseudossegunda ordem.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a remoção é controlada por três estágios, o estágio linear (I), que se inicia com uma rápida difusão na superfície externa da partícula; estágio linear (II), que se inicia com uma adsorção gradual, sendo a difusão intrapartícula a etapa determinante; e o estágio final (III), momento em que se inicia o equilíbrio e diminui a difusão intrapartícula devido à diminuição concentração do soluto na solução. Os três estágios mencionados são encontrados nas Figuras 4.17, 4.19 e 4.21. Para ambos os sistemas, o primeiro estágio é finalizado em menos de 16 minutos. O segundo estágio apresenta uma linearidade dos dados, indicando que a difusão intrapartícula pode ser uma etapa limitante do processo. Nesse estágio foram calculados os valores da constante K_{dif} . Em seguida ocorre o terceiro estágio, o qual é uma etapa lenta devido ao baixo gradiente de concentração.

4.4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

As isotermas de adsorção de benzeno, tolueno e xileno foram realizadas nas temperaturas de 35, 25 e 15 °C. Os modelos de isotermas avaliados foram os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R. Calculou-se ainda o desvio médio relativo (DMR), conforme a Equação 29.

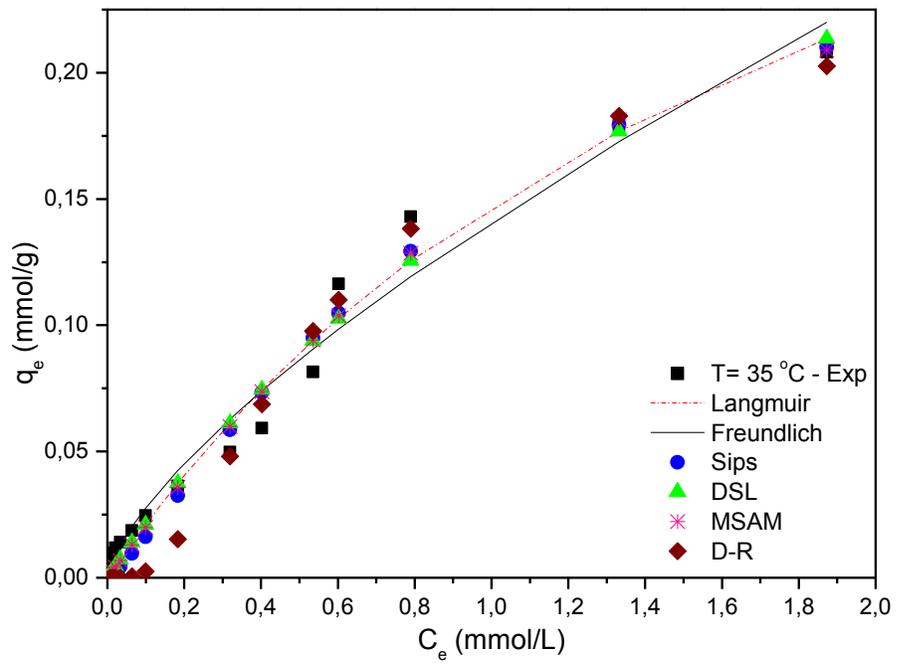
$$DMR = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|q_i^{cal} - q_i^e|}{q_i^e}}{n_{pt}} \cdot 100\% \quad (29)$$

Sendo: n_{pt} = número de pontos utilizados;

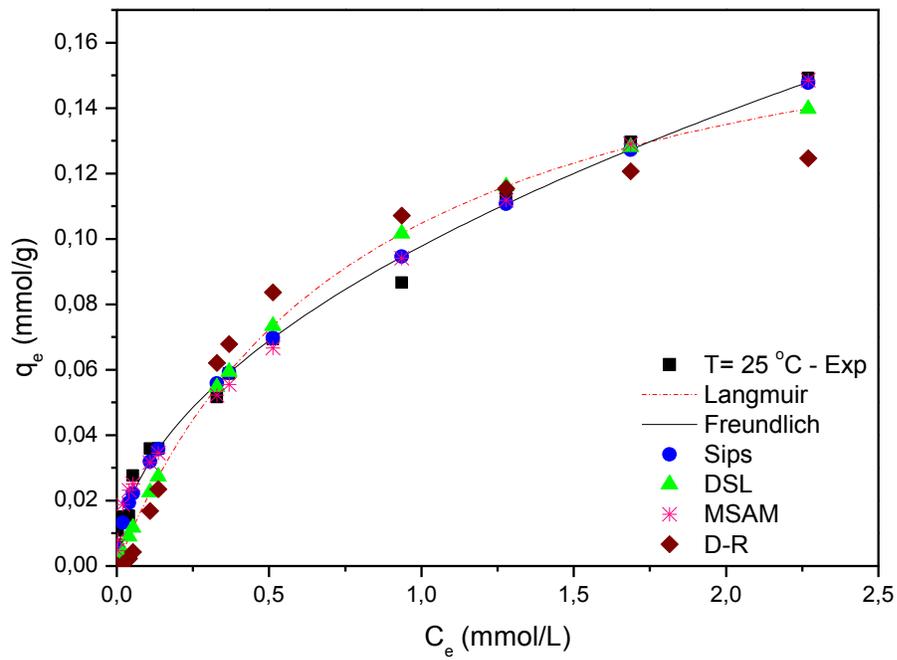
q_i^{cal} = quantidade adsorvida no equilíbrio calculada pelo modelo para cada ponto i da curva (mmol.g^{-1});

q_i^e = quantidade adsorvida no equilíbrio medida experimentalmente para cada ponto i da curva (mmol.g^{-1}).

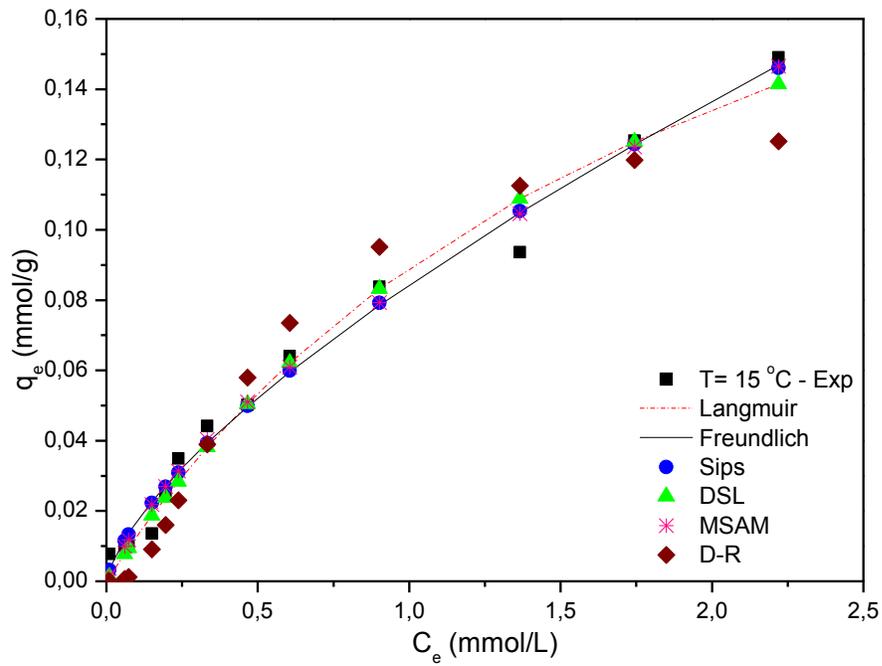
As isotermas de equilíbrio para as argilas organofílica e comercial com benzeno, tolueno e xileno, nas temperaturas de estudo, juntamente com os ajustes dos modelos de isotermas estão mostrados nas Figuras de 4.22 a 4.27. Os parâmetros dos modelos de isotermas foram ajustados aos dados experimentais através do Software STATISTICA 7. Os parâmetros e os coeficientes de determinação estão apresentados nas Tabelas de 4.7 a 4.12.



(a) 35°C



(b) 25°C

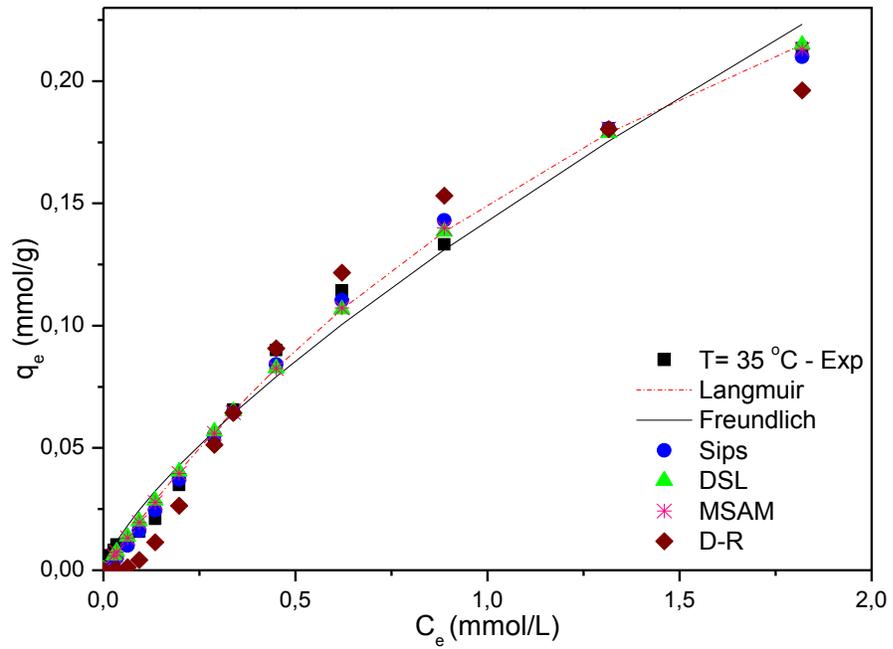


(c) 15°C

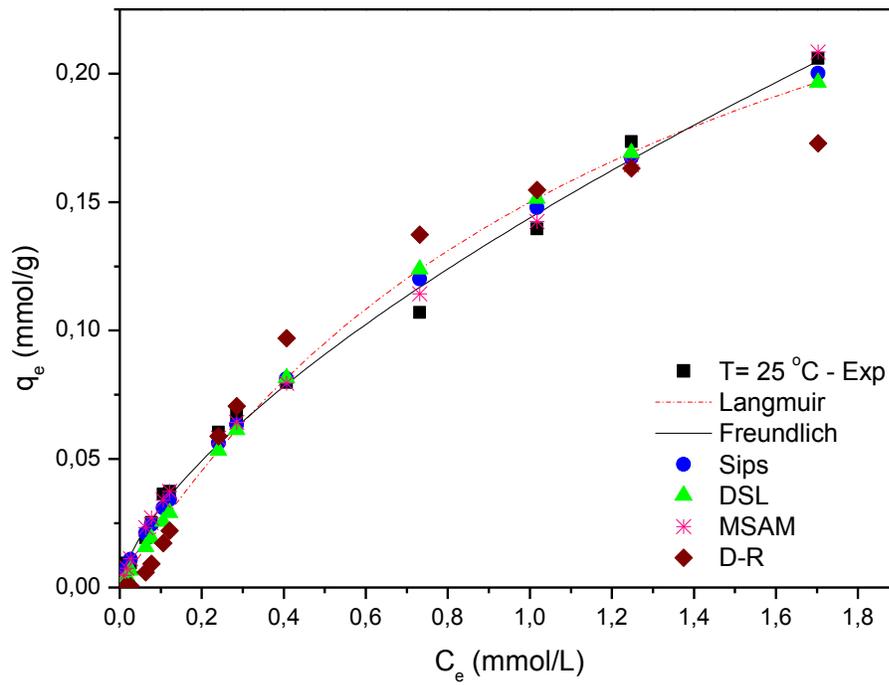
Figura 4.22 - Isotermas de adsorção para a argila organofílica com benzeno a (a) $T = 35^\circ\text{C}$, (b) $T = 25^\circ\text{C}$ e (c) $T = 15^\circ\text{C}$, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.7 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com benzeno.

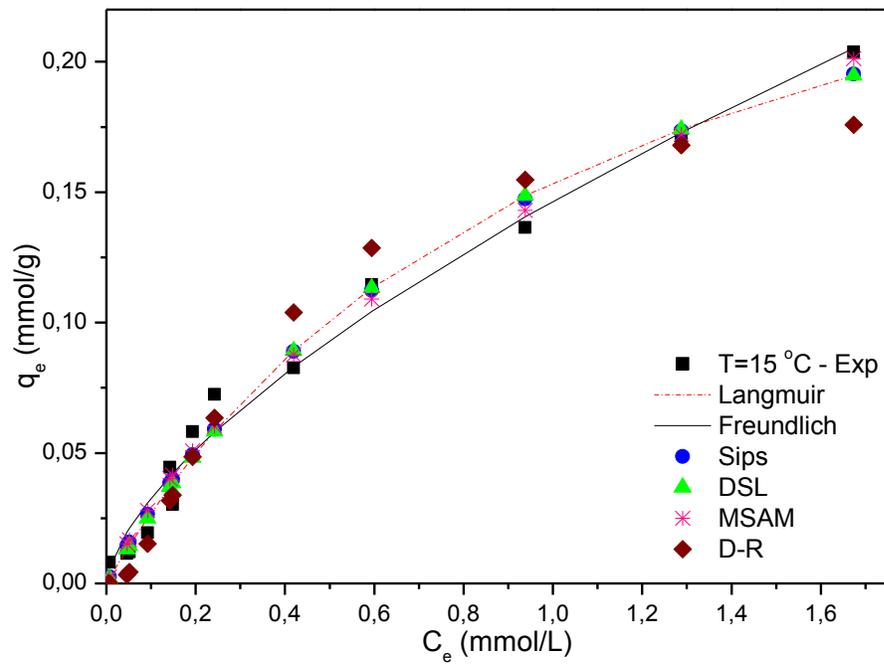
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		$T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$q_e\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,208	0,149	0,148
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,436	0,190	0,271
	$K\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,512	1,232	0,492
	R^2	0,979	0,955	0,984
	R_L	0,266	0,178	0,287
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	27,629	32,783	17,959
Freundlich	$K_F\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,141	0,098	0,084
	$n\text{ (adimensional)}$	1,413	1,979	1,440
	R^2	0,973	0,992	0,988
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	16,550	13,406	23,798
Sips	$q_s\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,313	10,755	1,629
	$K_s\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,943	0,009	0,055
	$ns\text{ (adimensional)}$	0,810	1,964	1,373
	R^2	0,979	0,993	0,988
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	35,333	13,634	21,592
DSL	$q_{1m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,218	0,095	0,135
	$k_1\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,512	1,232	0,492
	$q_{2m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,218	0,095	0,135
	$k_2\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,512	1,232	0,492
	R^2	0,979	0,959	0,984
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	27,629	32,782	17,959
MSAM	$q_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	-350,423	0,288	59,746
	$K_{1*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	185,96	2,324
	$q_{m1}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	139,666	0,022	0,078
	$K_{2*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,797	0,400	0,001
	R^2	0,982	0,993	0,989
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	28,389	12,596	16,130
D-R	$X_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,234	0,131	0,137
	$k\text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	0,120	0,062	0,114
	$\varepsilon\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	2,041	2,840	2,094
	R^2	0,963	0,888	0,938
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	49,866	47,178	41,557



(a) 35°C



(b) 25°C

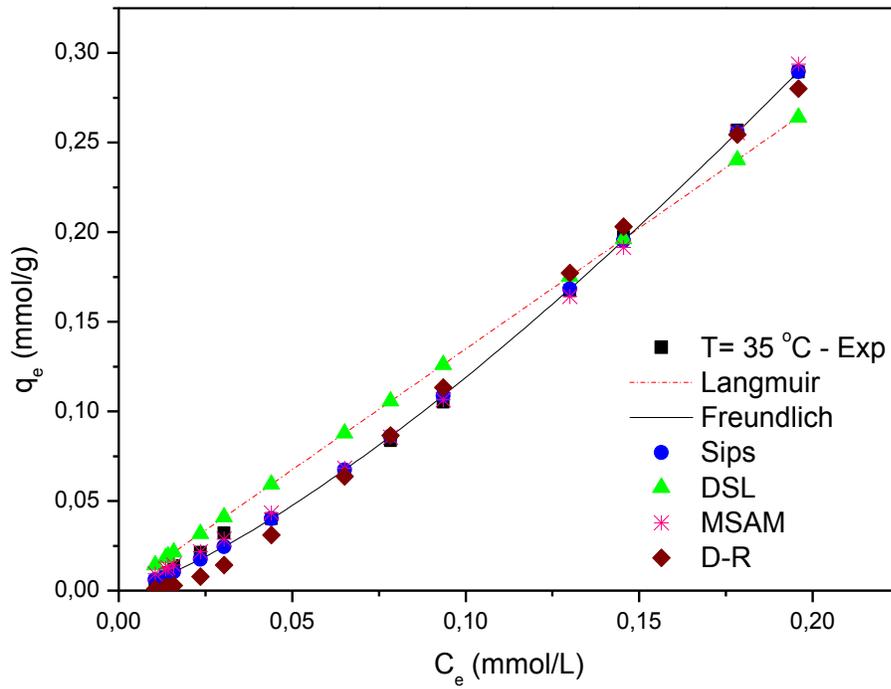


(c) 15°C

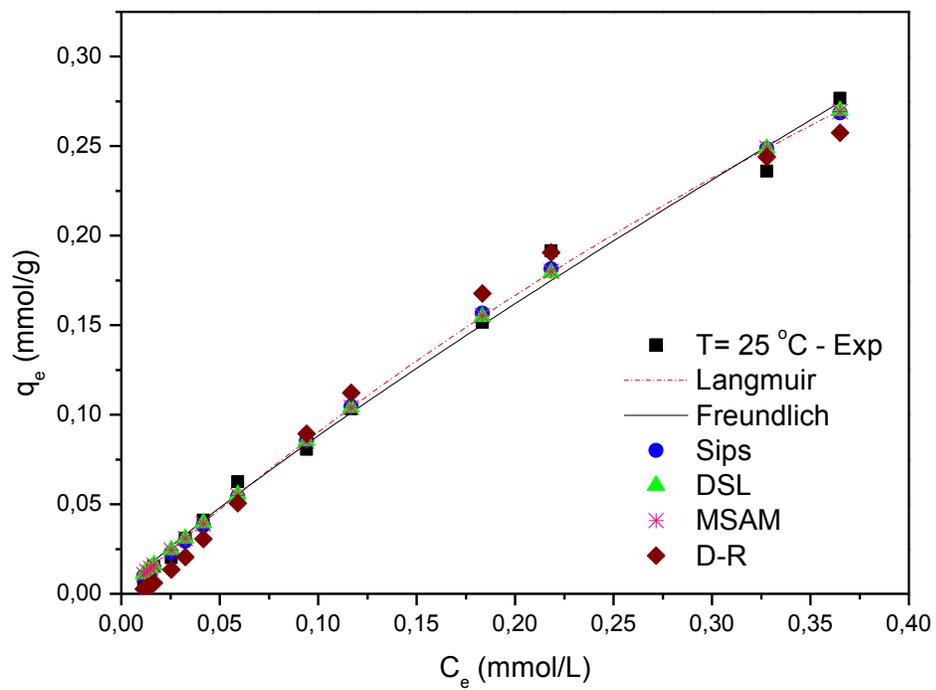
Figura 4.23 - Isothermas de adsorção para a argila comercial com benzeno a (a) $T= 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.8 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com benzeno.

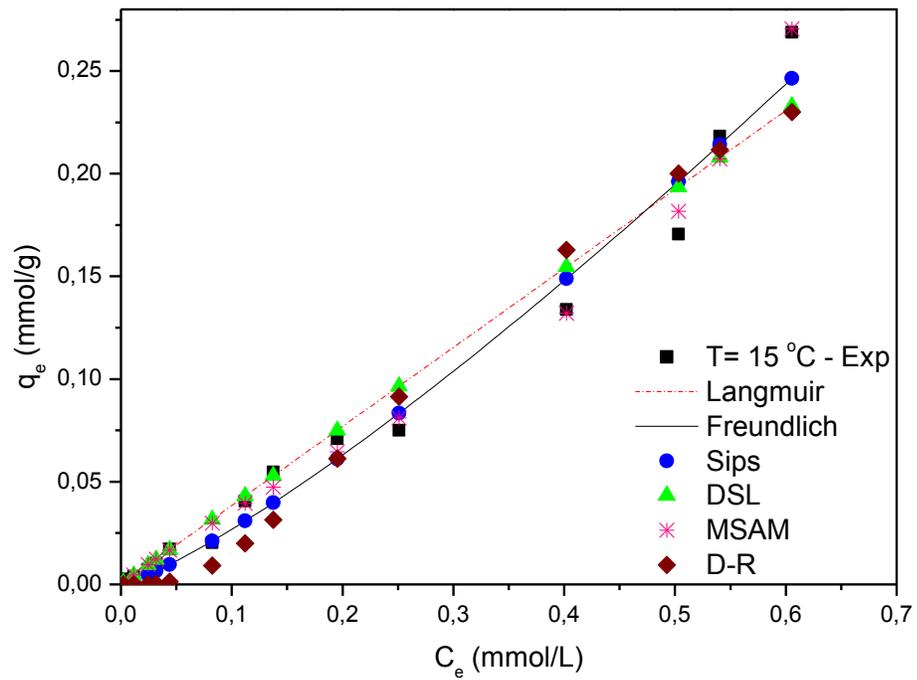
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		$T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$
Langmuir	$q_e\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,213	0,206	0,204
	$q_{m\acute{a}x}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,453	0,353	0,322
	$K\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,496	0,739	0,912
	R^2	0,994	0,982	0,986
	R_L	0,273	0,264	0,178
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	19,869	20,100	17,766
Freundlich	$K_F\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,143	0,144	0,146
	$n\text{ (adimensional)}$	1,347	1,504	1,531
	R^2	0,987	0,953	0,984
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	25,667	4,386	41,505
Sips	$q_s\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,316	0,723	0,356
	$K_s\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,957	0,253	0,752
	$n_s\text{ (adimensional)}$	0,823	1,293	1,068
	R^2	0,995	0,993	0,987
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	18,898	7,900	21,585
DSL	$q_{1m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,226	0,176	0,161
	$k_1\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,496	0,739	0,912
	$q_{2m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,226	0,176	0,161
	$k_2\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,496	0,739	0,912
	R^2	0,995	0,984	0,986
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	19,869	20,100	17,766
MSAM	$q_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	-1,045	-2,987	78,147
	$K_{1*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,066	6,455	2,376
	$q_{m1}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	3,282	0,074	0,150
	$K_{2*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,232	-0,028	0,001
	R^2	0,995	0,996	0,989
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	19,218	7,897	21,963
D-R	$X_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,222	0,190	0,193
	$k\text{ (mol}^2\text{.kJ}^2\text{)}$	0,100	0,071	0,072
	$\varepsilon\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	2,236	2,654	2,635
	R^2	0,978	0,928	0,958
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	40,454	43,494	35,148



(a) 35°C



(b) 25°C

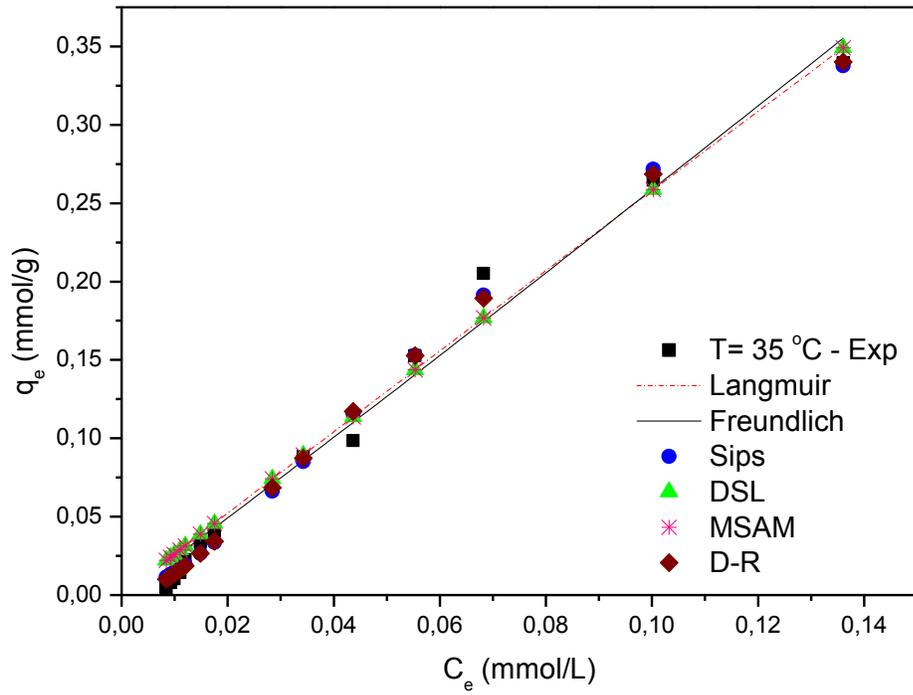


(c) 15°C

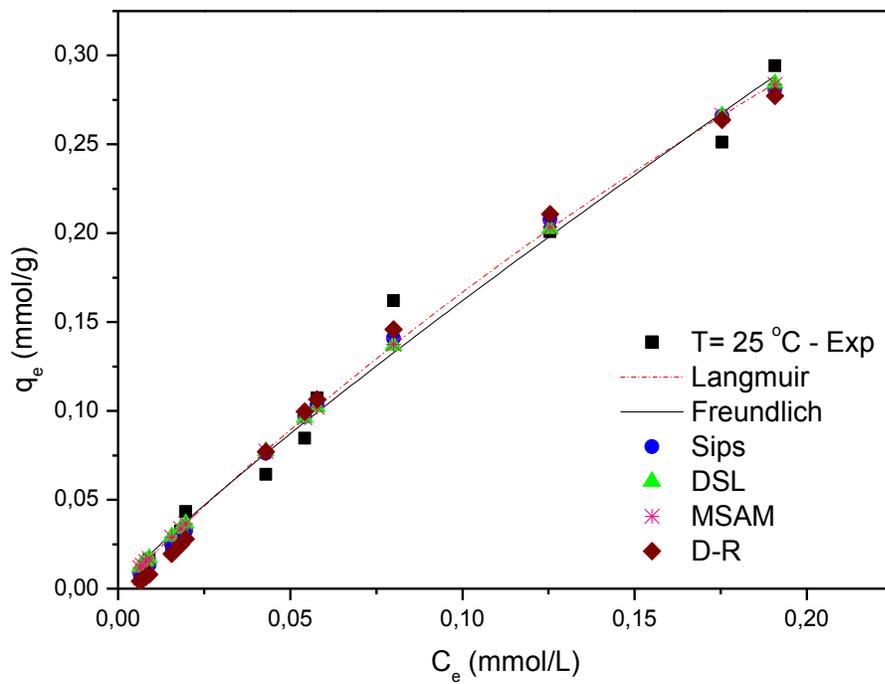
Figura 4.24 - Isothermas de adsorção para a argila organofílica com tolueno a (a) $T= 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.9 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com tolueno.

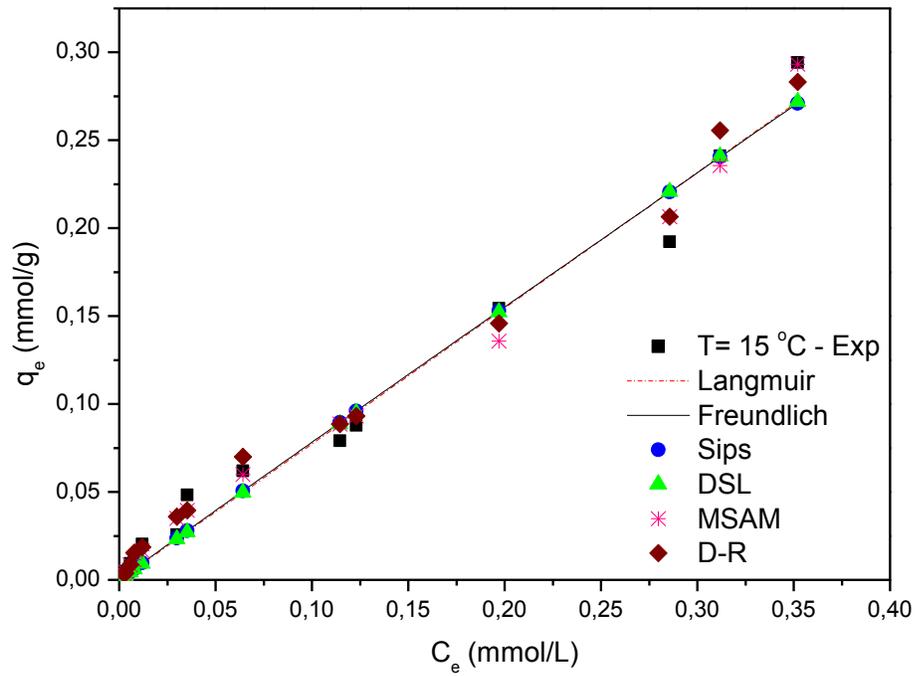
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		$T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$q_e\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,289	0,277	0,269
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	850,232	1,080	517,277
	$K\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,002	0,912	0,001
	R^2	0,971	0,994	0,967
	R_L	0,994	0,259	0,997
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	58,242	21,780	19,652
Freundlich	$K_F\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	2,507	0,664	0,457
	$n\text{ (adimensional)}$	1,055	1,141	1,012
	R^2	0,999	0,992	0,978
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	49,278	30,115	26,835
Sips	$q_s\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	433,786	0,765	696,33
	$K_s\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,006	1,600	0,001
	$n_s\text{ (adimensional)}$	0,755	0,929	0,812
	R^2	0,999	0,995	0,980
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	10,439	17,562	26,842
DSL	$q_{1m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	1057,232	0,540	741,806
	$k_1\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,913	0,001
	$q_{2m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	1057,232	0,540	741,805
	$k_2\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,913	0,01
	R^2	0,973	0,995	0,969
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	54,553	21,780	19,653
MSAM	$q_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	-3428,150	-22,586	0,073
	$K_{1*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,357	2,304
	$q_{m1}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	893,154	16,886	0,176
	$K_{2*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	-0,659	0,290	-1,218
	R^2	0,999	0,995	0,995
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	18,304	21,208	16,309
D-R	$X_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,814	0,396	0,394
	$k\text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	0,050	0,040	0,099
	$\varepsilon\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	3,162	3,534	2,247
	R^2	0,991	0,987	0,947
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	34,230	25,839	51,880



(a) 35°C



(b) 25°C

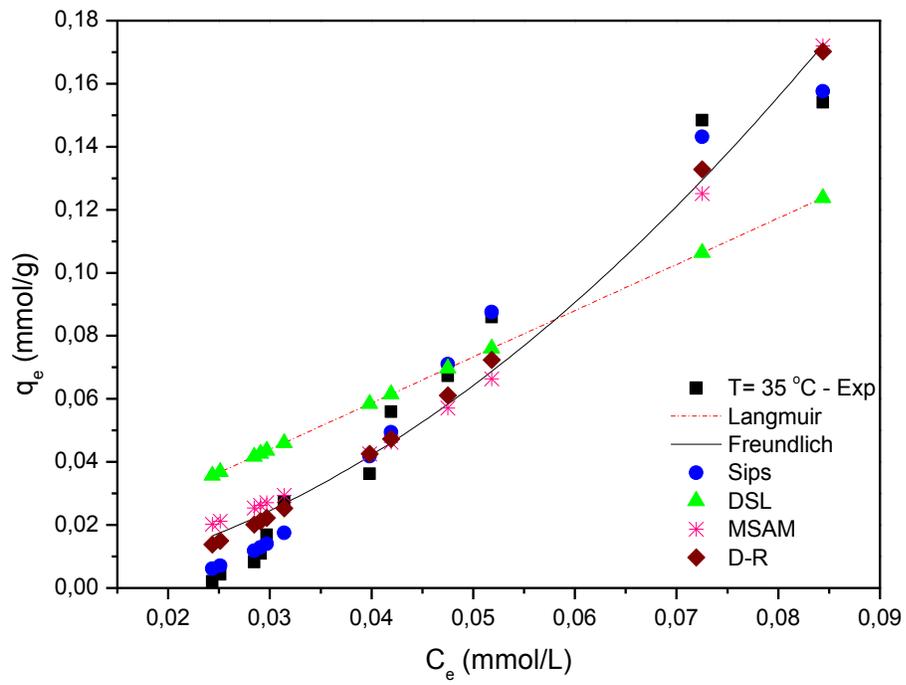


(c) 15°C

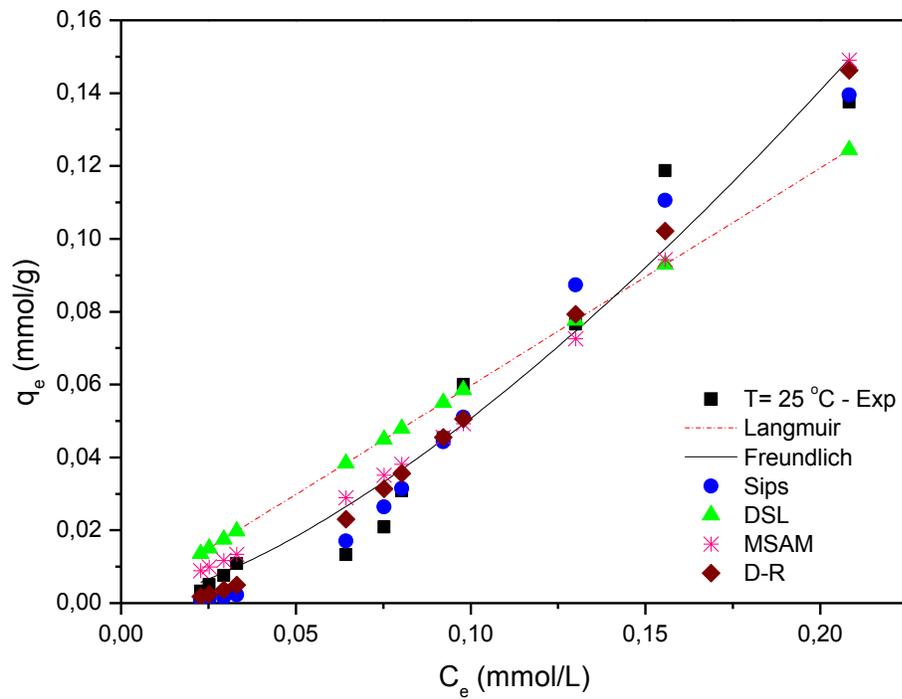
Figura 4.25 - Isothermas de adsorção para a argila comercial com tolueno a (a) T= 35 °C, (b) T= 25 °C e (c) T= 15 °C, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com tolueno.

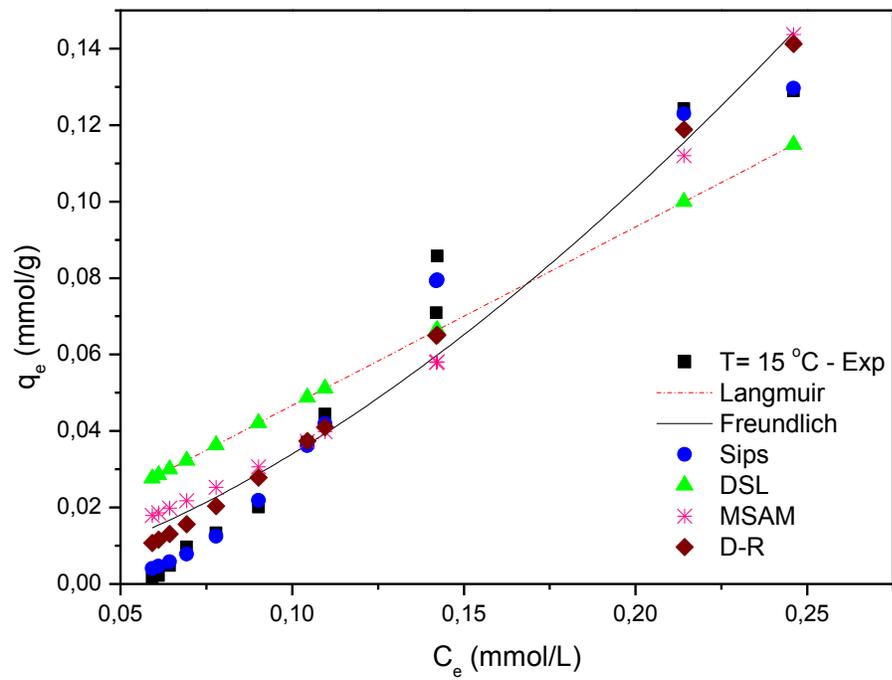
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		$T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$q_e\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,339	0,294	0,294
	$q_{m\acute{a}x}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	16,889	1,270	157,725
Langmuir	$K\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,155	1,512	0,005
	R^2	0,982	0,987	0,979
	R_L	0,646	0,174	0,984
	DMR (%)	70,547	25,589	25,292
	$K_F\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	2,771	1,270	0,760
Freundlich	$n\text{ (adimensional)}$	1,171	1,118	1,013
	R^2	0,982	0,984	0,979
	DMR (%)	61,462	31,871	24,063
	$q_s\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,568	0,628	1031,781
Sips	$K_s\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	31,350	5,792	0,001
	$n_s\text{ (adimensional)}$	0,651	0,843	1,013
	R^2	0,995	0,989	0,981
	DMR (%)	27,110	16,137	24,072
	$q_{1m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	8,443	0,635	181,537
DSL	$k_1\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,155	1,512	0,002
	$q_{2m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	8,443	0,635	181,537
	$k_2\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,155	1,512	0,002
	R^2	0,983	0,988	0,981
	DMR (%)	70,547	25,589	25,282
	$q_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	-8,455	-670,167	-0,056
MSAM	$K_{1*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,083	0,505	16,673
	$q_{m1}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	41,783	405,707	0,096
	$K_{2*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,080	0,466	-1,756
	R^2	0,983	0,988	0,992
	DMR (%)	70,600	25,123	12,824
	$X_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,805	0,520	0,336
D-R	$k\text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	0,029	0,030	0,028
	$\varepsilon\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	4,152	4,082	4,226
	R^2	0,994	0,987	0,985
	DMR (%)	22,464	20,105	21,491



(a) 35°C



(b) 25°C

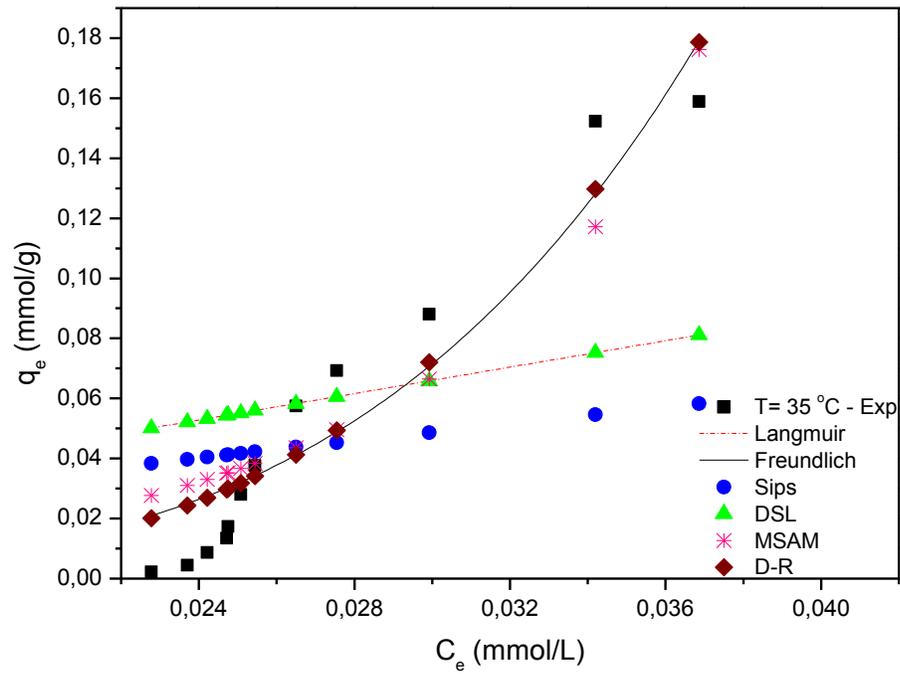


(c) 15°C

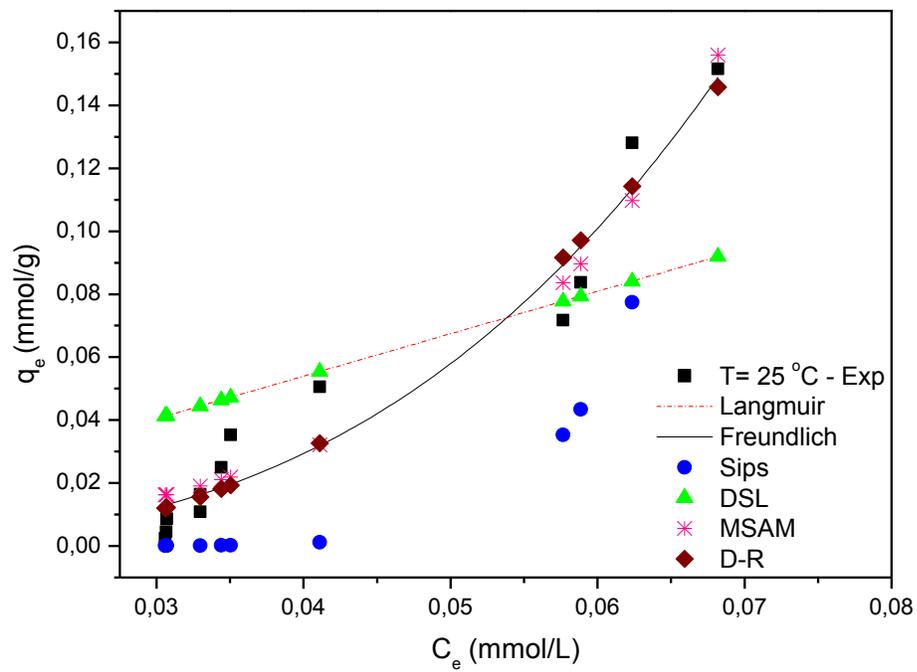
Figura 4.26 - Isothermas de adsorção para a argila organofílica com xileno a (a) $T= 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e (c) $T= 15\text{ }^{\circ}\text{C}$, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.11 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila organofílica com xileno.

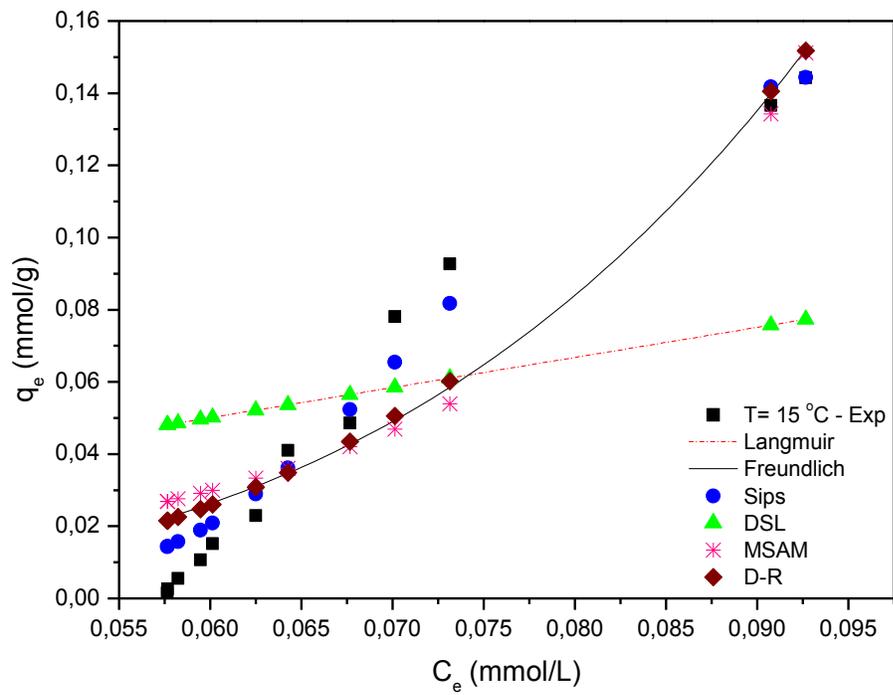
Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		T=35 °C	T= 25 °C	T= 15 °C
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,154	0,138	0,129
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$ (mmol.g ⁻¹)	1420,868	669,875	835,874
	K (L.mmol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
	R^2	0,697	0,864	0,774
	R_L	0,998	0,998	0,998
	DMR (%)	285,390	95,589	353,489
Freundlich	K_F (L.mmol ⁻¹)	18,195	1,506	1,374
	n (adimensional)	0,531	0,679	0,622
	R^2	0,931	0,947	0,914
	DMR (%)	118,273	29,451	174,367
Sips	q_s (mmol.g ⁻¹)	0,176	0,168	0,138
	K_s (L.mmol ⁻¹)	415818,200	764,933	6242,399
	ns (adimensional)	0,228	0,311	0,231
	R^2	0,991	0,980	0,994
	DMR (%)	34,299	34,800	32,367
DSL	q_{1m} (mmol.g ⁻¹)	6443,718	2053,983	1972,972
	k_1 (L.mmol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
	q_{2m} (mmol.g ⁻¹)	6443,718	2053,983	1972,972
	k_2 (L.mmol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
	R^2	0,724	0,877	0,795
	DMR (%)	285,390	95,589	353,500
MSAM	q_m (mmol.g ⁻¹)	-20606,900	-2583,670	-2907,900
	K_{1^*} (L.mmol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
	q_{m1} (mmol.g ⁻¹)	54470155	1167,902	1277,608
	K_{2^*} (L.mmol ⁻¹)	-4,446	-1,134	-1,230
	R^2	0,913	0,937	0,896
	DMR (%)	148,170	50,736	217,290
D-R	X_m (mmol.g ⁻¹)	1,525	0,482	0,466
	k (mol ² .kJ ⁻²)	0,051	0,063	0,079
	ϵ (kJ.mol ⁻¹)	3,131	2,817	2,516
	R^2	0,957	0,968	0,956
	DMR (%)	97,111	31,855	123,292



(a) 35°C



(b) 25°C



(c) 15°C

Figura 4.27 - Isothermas de adsorção para a argila comercial com xileno a (a) $T = 35^\circ\text{C}$, (b) $T = 25^\circ\text{C}$ e (c) $T = 15^\circ\text{C}$, com regressão não linear para os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, DSL, MSAM e D-R.

Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos de isotermas para a argila comercial com xileno.

Modelo	Parâmetros	Temperatura		
		$T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=15\text{ }^{\circ}\text{C}$
	$q_e\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	0,159	0,152	0,144
Langmuir	$q_{m\acute{a}x}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	827,950	1010,742	807,674
	$K\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,003	0,001	0,001
	R^2	0,229	0,520	0,264
	R_L	0,995	0,998	0,998
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	263,470	260,49	740,543
Freundlich	$K_F\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	443102,851	529,569	2264,510
	$n\text{ (adimensional)}$	0,224	0,328	0,248
	R^2	0,881	0,939	0,860
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	108,040	105,37	235,226
Sips	$q_s\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	1,108	294967,300	0,157
	$K_s\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	1,104	294863,300	2,5E11
	$ns\text{ (adimensional)}$	1,104	0,100	0,100
	R^2	0,183	0,577	0,969
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	283,510	79,371	140,460
DSL	$q_{1m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	4839,352	6070,007	2763,804
	$k_1\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,001	0,001
	$q_{2m}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	4839,352	6070,007	2763,804
	$k_2\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,001	0,001
	R^2	0,300	0,564	0,331
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	376,79	288,810	545,170
MSAM	$q_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	-54381,600	-11222,700	-6819,450
	$K_{1*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	0,001	0,001	0,001
	$q_{m1}\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	6402,399	1616,111	2812,471
	$K_{2*}\text{ (L.mmol}^{-1}\text{)}$	-21,953	-10,385	-8,755
	R^2	0,838	0,944	0,829
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	201,570	94,359	287,140
D-R	$X_m\text{ (mmol.g}^{-1}\text{)}$	261,918	7,470	22,580
	$k\text{ (mol}^2\text{.kJ}^{-2}\text{)}$	0,100	0,085	0,143
	$\varepsilon\text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	2,236	2,425	1,870
	R^2	0,900	0,942	0,994
	$DMR\text{ (}\%\text{)}$	147,46	67,683	225,72

Observando-se os dados experimentais em relação às temperaturas mostrados nas Tabelas de 4.7 a 4.12, verificou-se que o aumento da temperatura do sistema fez com que a quantidade adsorvida aumentasse, sugerindo que a adsorção é de natureza endotérmica. Schneider (2008) obteve resultados semelhantes ao adsorver o composto orgânico fenol em carvão ativado. Nourmoradi, Nikaeen e Hajian (2012) também obtiveram resultados semelhantes ao adsorver BTEX de soluções aquosas, através de montmorilonita modificadas com polietilenoglicol.

Quanto ao modelo de Langmuir, foram obtidos altos coeficientes de determinação e proximidade dos parâmetros experimentais com os teóricos para a adsorção dos compostos benzeno e tolueno. Porém, os valores dos desvios médios relativos se mantiveram pequenos apenas para baixas quantidades adsorvidas, sendo elas inferiores a 0,06 mmol/g, ou seja, até o momento em que começa a formação da monocamada, sugerindo que o modelo descreve bem apenas uma faixa dos dados experimentais. Esse resultado já era esperado, pois o modelo de Langmuir tem como hipótese que a adsorção se limita a uma monocamada e não apresenta boa aplicação em adsorventes com grande distribuição de tamanho de poros (BRANDÃO, 2006). Resultados semelhantes foram encontrados por Souza (2013) ao adsorver BTX em lama vermelha e Brandão (2006) ao adsorver gasolina e n-heptano em bagaço de cana-de-açúcar.

Analisando-se o fator de separação R_L mostrado nas Tabelas de 4.7 a 4.12, observa-se que esses valores, para o benzeno e o tolueno, ficaram na faixa $0 < R_L < 1$, ou seja, as isotermas são do tipo favorável, indicando uma alta quantidade de adsorbato adsorvida. Já para o xileno, observaram-se valores de R_L muito próximos de 1 (superiores a 0,99), o que indica que as curvas das isotermas estão muito próximas da linearidade e de serem desfavoráveis, mostrando que mesmo havendo uma alta concentração de equilíbrio na fase fluida, a adsorção não é favorável.

Nas Tabelas de 4.7 a 4.12, se observa que, na maioria das condições, o modelo de isoterma de Freundlich apresenta desempenho levemente superior no ajuste dos dados em relação ao modelo de Langmuir. Esse fato pode ser atribuído à hipótese do modelo, que supõe que o adsorvente apresenta heterogeneidade, com diversos tipos de sítios que possuem diferentes energias adsorptivas (BRANDÃO, 2006). Analisando-se o fator n , observou-se remoção favorável para o benzeno e o tolueno, os quais apresentaram valores de n superiores a 1 e remoção desfavorável para o xileno, que apresentou valores inferiores a 1.

Um melhor ajuste aos dados experimentais foi observado no modelo de isoterma de Sips, que apresentou baixos valores de desvio médio relativo, porém, na maioria das condições, os valores de quantidade adsorvida teórica ficaram muito discrepantes dos valores de quantidade adsorvida experimentalmente. Sendo assim, a união dos modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich para melhor representar os tipos de sítios não foi uma medida eficiente.

Quando comparado com o modelo de Langmuir, o modelo de DSL, que de forma simplificada corresponde ao modelo de Langmuir com dois sítios, considerando que o adsorvente possui dois tipos diferentes e independentes de sítios, apresenta um ajuste superior ao modelo de Langmuir original. Porém, o modelo DSL não apresenta bom ajuste para todos os dados coletados. Um problema é que esse não consegue descrever a formação das múltiplas camadas, podendo-se inferir que as camadas mais afastadas da superfície do adsorvente não seguem o modelo de Langmuir (BRANDÃO, 2006).

O modelo de MSAM também não se ajustou de maneira satisfatória aos dados experimentais. Sendo assim, esse foi utilizado apenas para avaliar a afinidade dos sítios de adsorção para interações físico-químicas. Observando-se os dados obtidos, verifica-se que, em praticamente todas as condições, K_{1*} é sempre maior que K_{2*} , indicando uma maior afinidade na primeira região. Esse comportamento era esperado, pois o modelo considera que o adsorvente possui duas regiões com capacidades de adsorção distintas, sendo a segunda região longe da superfície e dependente da primeira região (BRANDÃO, 2006).

O modelo que demonstrou melhor ajuste aos dados experimentais foi o D-R, apesar de, em algumas condições, apresentar valores de DMR elevados. Esse modelo foi o que gerou valores de capacidade máxima de adsorção mais próximas aos valores obtidos experimentalmente. O modelo de D-R tem maior aplicação em sólidos, e vem demonstrando bons resultados para a adsorção com argila, como observado por Alves (2013), ao adsorver o corante verde malaquita em argilas caulinitas e bentonitas. A dificuldade no ajuste dos modelos de isotermas também foi observado por Brandão *et al.* (2010), ao remover hidrocarbonetos de petróleo em bagaço de cana. O trabalho avaliou os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R, porém não obteve bom ajuste aos dados experimentais com nenhum desses modelos. Em relação à variação da energia livre de adsorção ϵ , verificou-se que a adsorção é do tipo física.

A fim de se avaliar a ordem do potencial de remoção entre o benzeno, tolueno e xileno pelas argilas organofílica e comercial, fixou-se uma concentração inicial C_0 para os três compostos, equivalente a 1,62 mmol/L e então se fez a comparação direta entre os valores. Na Tabela 4.13 estão apresentadas as capacidades máximas de adsorção dos compostos para uma concentração equivalente em mmol/L.

Tabela 4.13 – Ordem de remoção de BTX pelas argilas organofílica e comercial em mmol.g⁻¹

Temperatura (°C)	Argila organofílica			Argila comercial		
	B	T	X	B	T	X
35	0,104	0,150	0,154	0,106	0,153	0,159
25	0,082	0,137	0,138	0,098	0,150	0,152
15	0,079	0,117	0,129	0,093	0,136	0,144

Pela Tabela 4.13, verifica-se que a ordem de remoção dos compostos orgânicos é xileno > tolueno > benzeno. Esse resultado está compatível com a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, pois, como citado anteriormente, a adsorção de compostos BTEX é favorecida com a diminuição da solubilidade e o aumento do peso molecular. Aivalioti *et al.* (2012), ao estudar a remoção de benzeno, tolueno, etil-benzeno e m-, p-, o-xileno, metil éter butílico terciário e éter metil-amílico terciário de soluções aquosas com diatomitas naturais e modificadas, removeu 0,0009 mmol/g de xileno, 0,00030 mmol/g de tolueno e 0,00025 mmol/g de benzeno, estando as soluções com concentrações iniciais de 0,047 a 0,064 mmol/L. Yu, Ma e Wu (2011), ao adsorver tolueno, etilbenzeno e m-xileno com nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes teores de oxigênio de soluções aquosas, com concentrações das isothermas na faixa de 0,163 – 1,085 mmol/L para o tolueno e 0,094 – 0,754 mmol/L para o etilbenzeno e o m-xileno, obteve ordem de remoção m-xileno > etilbenzeno > tolueno para os nanotubos de carbono com 2,0% e 4,7% de oxigênio

4.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos ΔH , ΔS e ΔG , plotou-se os gráficos de $\ln(K_e)$ versus $1/T$, sendo K_e a constante de equilíbrio termodinâmico e T a temperatura absoluta. Os parâmetros termodinâmicos da adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila organofílica e comercial estão apresentados nas Tabelas 4.14 e 4.15, respectivamente. Nas Figuras 4.28 e 4.29 se encontram os ajustes lineares de $\ln(K_e)$ versus $1/T$ na adsorção desses compostos em argila organofílica e comercial, respectivamente.

Tabela 4.14 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BTX em argila organofílica.

Parâmetros	ΔH	ΔS	ΔG			R^2
	(kJ/mol)	(kJ/mol.K)	(kJ/mol)			
Temperatura (°C)			15	25	35	
<i>Benzeno</i>	51,390	0,224	-12,582	-16,027	-16,993	0,853
<i>Tolueno</i>	92,360	0,371	-14,096	-19,393	-21,448	0,917
<i>Xileno</i>	25,035	0,159	-16,915	-17,587	-19,836	0,771

Tabela 4.15 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de BTX em argila comercial.

Parâmetros	ΔH	ΔS	ΔG			R^2
	(kJ/mol)	(kJ/mol.K)	(kJ/mol)			
Temperatura (°C)			15	25	35	
<i>Benzeno</i>	11,418	0,101	-12,834	-13,913	-14,480	0,861
<i>Tolueno</i>	28,356	0,002	-20,168	-21,976	-23,532	0,994
<i>Xileno</i>	86,366	0,382	-22,882	-29,263	-30,404	0,786

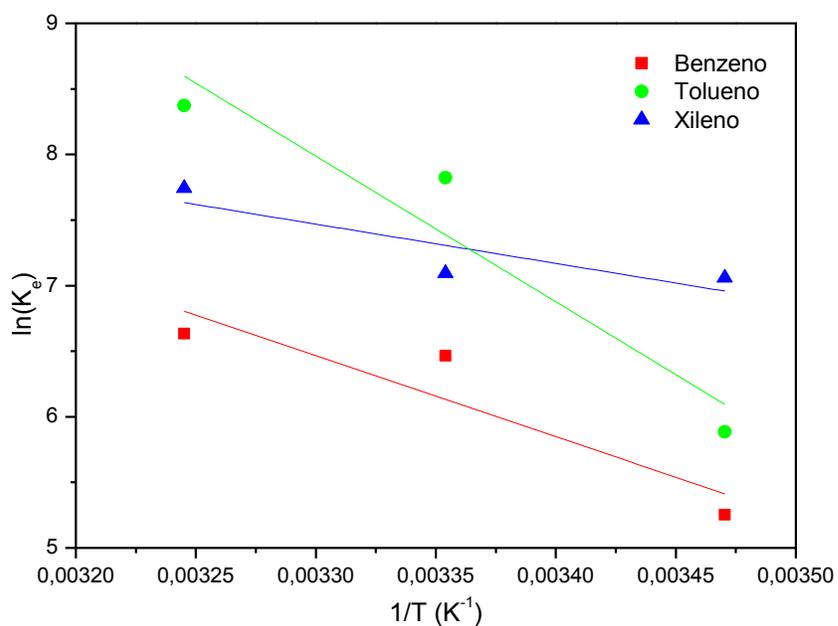


Figura 4.28 - Ajuste linear de $\ln(K_e)$ versus $1/T$ para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila organofílica.

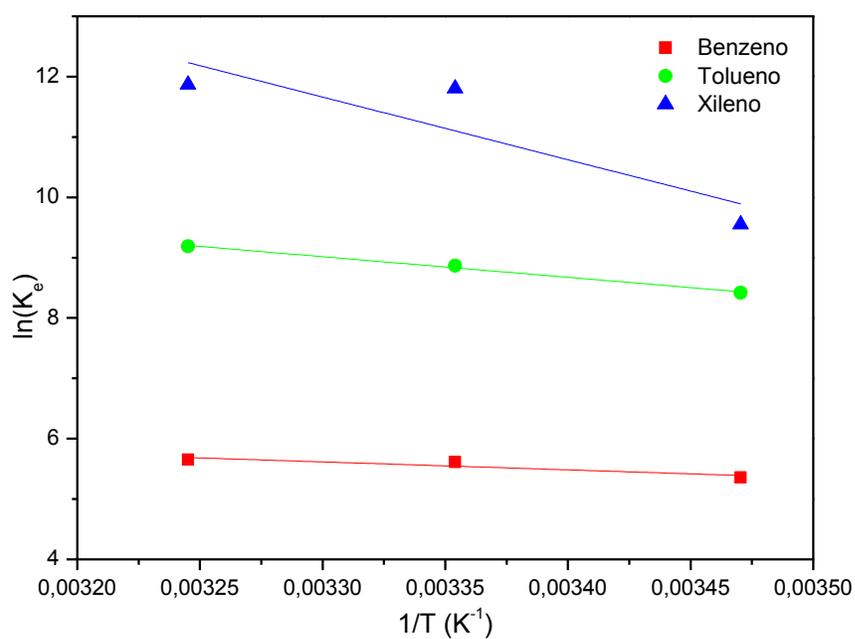


Figura 4.29 - Ajuste linear de $\ln(K_e)$ versus $1/T$ para adsorção de benzeno, tolueno e xileno em argila comercial.

Analisando-se os resultados encontrados, verifica-se que para as três temperaturas estudadas, os valores de ΔG são negativos, indicando processo de adsorção espontâneo. Verifica-se ainda que a variação da energia de Gibbs aumenta, em módulo, com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção é favorecida a altas temperaturas. Segundo Jaycock & Parifft (1981), a faixa da energia de Gibbs correspondente à fisissorção é de -20 a 0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e a faixa correspondente à quimissorção é de -400 a -80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo assim, verificou-se o processo de fisissorção. Os valores de ΔH encontrados são positivos, indicando a natureza endotérmica do processo de adsorção. Os dados de ΔS também são positivos, indicando um aumento do grau de liberdade do BTX adsorvido. Resultados semelhantes foram obtidos por Nourmoradi, Nikaeen e Hajian (2012), ao estudarem a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno presentes em soluções aquosas, por montmorilonita modificadas com polietilenoglicol e por Souza (2013), ao remover BTX através de lama vermelha. No entanto vale ressaltar que os coeficientes de determinação foram relativamente baixos, diminuindo a confiabilidade dos valores numéricos encontrados.

4.6 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Os ensaios de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados a temperatura ambiente e apenas para a argila organofílica, pois a argila comercial quando em contato com a água, perde sua forma granular, devido ao seu caráter hidrofílico. Os dados experimentais se encontram nas Tabelas A-4, A-5 e A-6 do apêndice A. Durante os ensaios verificou-se que, em função da alta volatilidade dos compostos orgânicos em estudo (BTX), a concentração inicial da solução variava ao longo do tempo. Devido a esse fato, a Equação 21 foi adaptada para uma cinética em leito e passou a ter duas etapas: a parte I, considerando um C_0 variável e a parte II, que representa a quantidade adsorvida em leito. A nova Equação é representada pela Equação 30.

Inicialmente, fixaram-se as concentrações iniciais de BTX em $C_0 = 1,43 \text{ mmol/L}$ e em seguida se obtiveram os parâmetros faltantes necessários para o cálculo da quantidade de adsorbato adsorvida em leito (q_{leito}). Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 4.16.

$$q_{leito} = \frac{Q}{m} \cdot \left(\int_0^t C_o \cdot dt - \int_0^t C(t) \cdot dt \right) \quad (30)$$

I II

Tabela 4.16 – Parâmetros para o cálculo de adsorbato removido em leito.

Composto	Área da integral (mg.min.L ⁻¹)		m _{leito} (g)	Vazão (mL.min ⁻¹)
	I	II		
B	1002,399	527,174	2,941	2
T	890,414	257,846	2,894	2
X	1227,304	343,925	2,797	2

Com os dados da Tabela 4.16 foram determinadas as quantidades de benzeno, tolueno e xileno removidas por grama de argila organofílica. Esses valores e os seus respectivos tempos de saturação estão apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Quantidade de adsorbato removida e tempo de saturação do leito.

Composto	q _{leito} (mg _{adsorbato} /g _{adsorvente})	Tempo de saturação (h)
B	0,323	19
T	0,437	22
X	0,632	24

Analisando-se a Tabela 4.17, observa-se que a maior capacidade de adsorção em leito se dá para o xileno, seguida pelo tolueno e o benzeno, sendo essa ordem de remoção semelhante à dos ensaios realizados em batelada. Maneti *et al.* (2007) obtiveram resultados semelhantes ao adsorver BTEX presente em gasolina através de uma barreira reativa permeável de solo, areia, pedrisco e carvão ativado, removendo 93,8% de xilenos, 89,7% de etilbenzeno, 79,6% de tolueno e 56,2% de benzeno, de um volume de gasolina de 4,265 L durante 96 horas. Luz (2009) obteve

tempos de saturação diferentes ao adsorver benzeno, tolueno e o-xileno em carvão ativado, sendo o tempo de saturação do benzeno de 38 h, o-xileno 23 h e tolueno 18 h. Possivelmente, a mudança na ordem dos resultados obtidos se deve aos diferentes adsorventes utilizados, que apresentam distintas propriedades físico-químicas.

5 CONCLUSÕES

Como conclusão do desenvolvimento dessa pesquisa, tem-se:

O processo de organofilização a partir da argila comercial Fluidgel promoveu uma redução do volume total e do diâmetro médio de poros da argila organofílica e redução da área superficial da mesma; aumento da distância interplanar basal; surgimento de uma nova região de perda de massa nas análises térmicas; ausência de Na verificada na análise química qualitativa; surgimento de um par de bandas referentes às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do grupo CH_2 na espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier.

Nos ensaios de hidratação, expansão e sorção, se observou o caráter hidrofóbico da argila organofílica e o caráter hidrofílico da argila comercial, indicando que a argila organofílica é um adsorvente eficiente na remoção dos BTX.

Os ensaios cinéticos de adsorção em sistema estático, para ambas as argilas, atingiram o equilíbrio em 3 h. O modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Nos ensaios cinéticos de adsorção em sistema dinâmico com argila organofílica, o tempo de saturação para as colunas de leito fixo foram de 19 h para o benzeno, 22 h para o tolueno e 24 h para o xileno. A adsorção em sistema dinâmico foi realizada apenas para a argila organofílica devido ao caráter hidrofílico da argila comercial.

Para as isotermas de equilíbrio, o aumento da temperatura acarretou um aumento na capacidade de adsorção, sugerindo natureza endotérmica do sistema. O modelo de isoterma que melhor descreveu os dados experimentais foi o de Dubinin-Radushkevich (D-R).

Quanto aos parâmetros termodinâmicos, os valores negativos de ΔG sugerem que o processo de adsorção é espontâneo e o aumento, em módulo, da energia de Gibbs acarretado pelo aumento da temperatura, sugere adsorção favorável em altas temperaturas. A faixa dos valores de ΔG mostram processo de fisissorção. Os valores positivos de ΔH indicando natureza endotérmica do processo de adsorção. Os valores positivos de ΔS sugerem um aumento do grau de liberdade do composto orgânico adsorvido.

Para os três sistemas avaliados, adsorção em sistema estático, sistema dinâmico e isotermas de adsorção, para ambas as argilas, a ordem de remoção dos compostos orgânicos foi xileno > tolueno > benzeno.

Com os resultados obtidos, pode-se considerar que a argila organofílica se mostra um adsorvente com potencial de aplicação para remoção dos compostos orgânicos de fluxos de água, tanto em sistema estático quanto em sistema dinâmico.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do presente trabalho, sugere-se:

- Análise da capacidade de adsorção em sistemas bicompostos e tricompostos;
- Pesquisa de técnicas para diminuir a volatilização dos compostos orgânicos em sistema dinâmico de colunas de leito fixo;
- Avaliar outros adsorventes alternativos;
- Avaliar o ciclo adsorção/dessorção visando a análise de viabilidade econômica do processo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. Recursos Minerais do Brasil. **Ed. Edgard Blücher Ltda.** 2ª edição, v. 1 1973.

AIVALIOTI, M. *et al.* Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite. **Journal of Hazardous Materials.** v. 207-208, p. 117-27, 2012.

ALMEIDA, I. L. S. *et al.* Removal of BTEX from Aqueous Solution Using Moringa Oleifera Seed Cake. **Environmental Technology.** p. 37-41. 2012.

ALVARÉZ, J. *et al.* A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. **Applied Catalysis A: General.** v. 180, p. 399-409, 1999.

ALVES, F. C. Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorvente para Remoção do Corante Verde Malaquita. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2013.

AMARAL, R. L. *et al.* Estudo do equilíbrio de adsorção da mistura de benzeno e tolueno em argila organofílica. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** Universidade Federal de Pernambuco - PB, 2010.

AMGARTEN, D. R. Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso. **Dissertação** (Mestrado em Química), Universidade Estadual De Campinas, Campinas - SP, 2006.

ARAÚJO, E. M. *et al.* Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno e Nylon6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.

ASENJO, N. G. *et al.* High Performance Activated Carbon for Benzene/Toluene Adsorption from Industrial Wastewater. **Journal of Hazardous Materials.** v. 192, p. 1525–1532, 2011.

BARROS, M. A. S. D. *et al.* Problemas Ambientales côn Soluciones Catalíticas. CYTED – Ciência y Tecnologia para El Desarrollo, **1º Edición.** Madrid, España, p. 185, 2001.

BEDIN, S. *et al.* Adsorption of Toluene in Batch System in Natural Clay and Organoclay. **Chemical Engineering Transactions.** v. 32, p. 1-6, 2013.

BERTAGNOLLI, C. Preparo e caracterização de argilas organofílicas para remoção de derivados do petróleo. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2010.

BERTAGNOLLI, C. *et al.* Evaluation of Brazilian Organoclay Synthesized in the Laboratory and Commercial. **Chemical Engineering Transaction**. v. 24, p. 1537-1542, 2011.

BERTELLA, F. *et al.* Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita. **Perspectiva**. v. 34, n. 127, p. 105-111, 2010.

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

BRANDÃO, P. C. Avaliação do Uso do Bagaço de Cana Como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados do Petróleo, de Efluentes. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2006.

BRANDÃO, P. C. *et al.* Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 175, p. 1106–1112, 2010.

BRITO, F. V. *et al.* Estudo da Contaminação de Águas Subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. **III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**. Salvador - BA, 2005.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society**. v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CABRAL, S. B. *et al.* Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3. 4, p. 21-28, 2009.

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

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

COONEY, D, O. Adsorption Design for Wasterwater Treatment. **Lewis Publishers**. London, England, UK, 1999.

CORSEUIL, H. X.; SANTOS, R. F.; FERNANDES, M. Contaminação de aquíferos por derramamentos de gasolina e álcool. O problema é grave? **19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Foz do Iguaçu - PR, 1997.

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 A: Physicochemical and Engineering Aspect**. v. 214, p. 181-193, 2003.

DAY, M. J., REINKE, R. F., THOMSON, J. A. M. Fate and Transport of fuel components below slightly leaking underground storage tanks. **Environmental Forensics**. v. 2, p. 21-18, 2001.

DÍAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 1994.

DONAIRE, P. P. R. Tratamento de água subterrânea contaminada com btex utilizando fotocatalise heterogênea. **Tese** (Doutorado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2007.

DUBININ, M. M. *Russian Journal of Physical Chemistry*. v. 34, p. 959, 1960.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2005.

FOUST, A. S. *et al.* Princípios das Operações Unitárias. **Ed. Guanabara Dois**. Rio de Janeiro, 1982.

FREUNDLICH, H. *Colloid and Capillary Chemistry*. **Methuen**. 3ª ed., London, 1926.

GALINDO L. S. G. Remoção de íons de chumbo e cádmio em diferentes sistemas de adsorção/troca iônica em argila bentonítica tipo Fluidgel. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2010.

GALINDO, L. S. G.; ALMEIDA NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A. Caracterização das Partículas da Argila Bentonita Sódica Tipo Fluidgel Modificada Química e Termicamente na

Remoção de Chumbo. **XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, Vassouras – RJ, 2012.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and unit operations. New York, **PTR Prentice Hall**. 4ª ed. p. 1026, 1993.

GILES, C. H. *et al.* Studies in adsorption: part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**. v. 111, p. 3973-3993, 1960.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. **Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian**. p. 457, 1988.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. **New York: McGraw-Hill Book Company**. 2ª. ed, p. 565, 1968.

GUSEV, V. *et al.* Theory for Multicomponent Adsorption Equilibrium: Multispace Adsorption Model. **AIChE Journal**. n. 42, p. 2773, 1996.

HANNA, R. A. *et al.* O uso das argilas esmectíticas da região de franca, sp como adsorventes de compostos petroquímicos. **Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)**. v. 15, n. 2, p. 59-66, 2005.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 76B, p.183-191, 1998.

IUPAC - INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Physical Chemistry Division. Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis. Reporting physisorption data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**. v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JAYCOCK, M. J.; PARIFTT, G. D. Chemistry of Interfaces, **Ellis Horwood Ltd.**, Onichester, 1981.

JORDAN, J. W.; HOOK, B. J.; FINLAYSON, C. M. Organic Bentonites. II. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**. v. 54, p. 1196-1208, 1950.

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

KONTA, J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**. v. 10, p. 275-335, 1995.

LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**. v. 24 n. 4, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LEE, S. C. *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. **Chemosphere**. v. 48, p. 375-382, 2002.

LEE, J. F. *et al.* Shape-selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**. v. 85, n. 9, p. 2953-2962, 1989.

LUZ, A, D. Aplicação de Processos Adsorptivos na Remoção de Compostos BTX Presentes em Efluentes Petroquímicos. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2009.

MALTONI, C. CONTI, B., BELPOGGI, F. Experimental studies on benzene carcinogenicity at the Bologne Institute of Oncology. **American Journal of Industrial Medicine**. v.7, n. 5-6, p. 415-446, 1985.

MANETI, D. R. *et al.* Aplicação de Barreira Reativa Permeável na Redução da Contaminação por Vazamentos em Tanques De Combustíveis. **Revista Tecnológica**. v. 16, p. 45-51, 2007.

MARTÍN, D. C. R. *et al.* Caracterização da Argila Fluidgel Organofílica para Aplicação como Adsorvente de Hidrocarbonetos Aromáticos. **XXXV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP)**. Vassouas – RJ, 2011.

MARTÍN, D. C. R. Adsorção de o-xileno em argila fluidgel organofílica em fase gasosa. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2012.

MARTINS, A. B. *et al.* Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático. **4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO)**. Campinas – SP, 2007.

MATHIAS, P. M. *et al.* Correlation of Multicomponent Gas Adsorption by the Dual-Site Langmuir Model. Application to Nitrogen/Oxygen Adsorption on 5A-Zeolite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. n. 35, p. 2477, 1996.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. **McGraw-Hill**. 5^a. ed, New York, p.1130, 1993.

MENDIOROZ, S. *et al.* Langmuir. v. 3, p. 676-681, 1987.

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

MOURA, C. P. *et al.* Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 363, p. 626-634, 2011.

ALMEIDA NETO, A. F. de. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual De Campinas, Campinas - SP, 2011.

NOORMORADI, H.; NIKAEEN, M.; HAJIAN, M. K. Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**. v. 191, p. 341-348, 2012.

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

PEREIRA, K. R. D. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. **Tese** (Doutorado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2008.

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2003.

RAJORIYA, R. K. *et al.* Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**. v. 21, n. 3, p. 219-226, 2007.

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

ROUQUEROL, F; ROUQUEROL, J; SING, K. Adsorption by powders & porous solids: principles. **Methodology and Application**. Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. **Ed. John Wiley & Sons**. New York, 1984.

SAMPAIO, E. Mineralogia do solo. **Relatório**. Universidade de Évora, Portugal, 2006.

SANTOS, P.S. Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras. **Ed. Edgard Blücher**. v. 2, 1975.

SANTOS, P. S. Ciência e tecnologia de argilas. **São Paulo: Edgard Blücher Ltda**. 2^a. ed., p. 408, v. 2, 1992.

SCHNEIDER, E. L. Adsorção de Compostos Fenólicos sobre Carvão Ativado. **Dissertação** (Mestrado). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo – PR, 2008.

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

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmeclitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 3, p. 1-11, 2008.

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

SOARES, J.L. Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. **Dissertação** (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 1998.

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

SOUZA, R. S.; DIDI, H. S.; SILVA, M. C. G. Removal of benzene from Aqueous Solution Using Raw red Mud. **Chemical Engineering Transactions**. v. 24, p. 1225-1230, 2011.

SPILBORGHS, M. C. F. Biorremediação de aquífero contaminado com hidrocarboneto. **Dissertação** (Mestrado em Geociência) Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 1997.

TAVARES, J. K. Remoção de compostos btx de soluções aquosas por adsorção. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2007.

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

TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations. **McGraw-Hill**. 3^a ed., 1980.

VASQUES, A. R. Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2008.

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

VIANNA, M. M. G. R. Desenvolvimento de argilas organofílicas visando a remediação de áreas contaminadas por componentes da gasolina. **Tese**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2005.

VIDAL, C. B. *et al.* BTEX removal from aqueous solutions by HDTMA-modified Y zeolite. **Journal of Environmental Management**. v. 112, p. 178-85, 2012.

WANG, C. C. *et al.* Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 280, p. 27-35, 2004.

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

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; **Journal of Sanitary Engineering Division**. n. 89, v. 31, 1963.

WIBOWO, N. *et al.* Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: influence of surface chemistry on adsorption. **Journal of Hazardous Materials**. v. 146, n. 1-2, p. 237-42, 2007.

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.

YU, F.; MA, J.; WU, Y. Adsorption of Toluene, Ethylbenzene and m-Xylene on Multi-Walled Carbon Nanotubes with Different Oxygen Contents from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, p. 1370-1379, 2011.

YUN, J. H.; CHOI, D. K. Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. **AIChE Journal**. v. 45, p. 751-760, 1999.

Legislação CONAMA. Disponível em:

<http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf>, acessado em 20/09/2012.

APÊNDICE A

Tabela A1 – Dados das cinéticas para ambas as argilas com benzeno.

<i>Organofílica</i>		<i>Comercial</i>	
<i>Tempo</i> (<i>min</i>)	<i>q_e</i> (<i>mmol.g⁻¹</i>)	<i>Tempo</i> (<i>min</i>)	<i>q_e</i> (<i>mmol.g⁻¹</i>)
0	0,0000	0	0,0000
0,5	0,0451	0,5	0,0554
8	0,0685	8	0,0704
15	0,0741	15	0,0822
25	0,0784	25	0,0846
35	0,0813	35	0,0882
40	0,0845	40	0,0883
60	0,0863	60	0,0886
90	0,0892	90	0,0907
120	0,0888	120	0,0910
150	0,0892	150	0,0919
180	0,0902	180	0,0923
240	0,0900	240	0,0935
300	0,0909	300	0,0937

Tabela A2 – Dados das cinéticas para ambas as argilas com tolueno.

<i>Organofílica</i>		<i>Comercial</i>	
<i>Tempo</i> (<i>min</i>)	<i>q_e</i> (<i>mmol.g⁻¹</i>)	<i>Tempo</i> (<i>min</i>)	<i>q_e</i> (<i>mmol.g⁻¹</i>)
0	0,0000	0	0,0000
0,5	0,0611	0,5	0,0645
4	0,0808	4	0,0824
8	0,0854	8	0,0850
15	0,0868	15	0,0867
25	0,0881	25	0,0876
40	0,0901	40	0,0918
60	0,0912	60	0,0924
90	0,0929	90	0,0921
120	0,0929	120	0,0923
150	0,0941	150	0,0923
180	0,0941	180	0,0926
240	0,0942	240	0,0925
300	0,0943	300	0,0927

Tabela A3 – Dados das cinéticas para ambas as argilas com xileno.

<i>Organofílica</i>		<i>Comercial</i>	
<i>Tempo</i> <i>(min)</i>	<i>q_e</i> <i>(mmol.g⁻¹)</i>	<i>Tempo</i> <i>(min)</i>	<i>q_e</i> <i>(mmol.g⁻¹)</i>
0	0,0000	0	0,0000
0,5	0,0573	0,5	0,0778
15	0,0837	15	0,0903
30	0,0860	30	0,0909
45	0,0872	45	0,0912
60	0,0869	60	0,0912
90	0,0876	90	0,0911
120	0,0875	120	0,0912
150	0,0876	150	0,0911
180	0,0877	180	0,0912
240	0,0882	240	0,0912
300	0,0883	300	0,0912

Tabela A4 – Dados do ensaio cinético em leito para a argila organofílica com benzeno.

<i>Adsorção em leito</i>		<i>Solução estoque</i>	
<i>Tempo</i>	<i>C</i>	<i>Tempo</i>	<i>C</i>
<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>	<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>
0	0,0000	0	1,4361
6	0,0000	60	1,3140
12	0,0000	120	1,1971
18	0,0000	180	1,1103
24	0,0000	240	1,0239
30	0,0301	300	0,9768
40	0,0510	360	0,9646
50	0,0597	420	0,8761
60	0,0806	480	0,8459
80	0,1423	540	0,8145
100	0,1898	600	0,7971
120	0,2148	660	0,7815
150	0,2405	720	0,7717
180	0,2529	780	0,7534
210	0,3144	840	0,7260
240	0,3416	900	0,7000
300	0,3856	960	0,6896
360	0,4487	1020	0,6667
420	0,4955	1080	0,6536
480	0,5165	1140	0,6518
540	0,5299		
600	0,5383		
660	0,5471		
720	0,5584		
780	0,5603		

Continuação

840	0,5664
900	0,5717
960	0,5853
1020	0,6195
1080	0,6345
1140	0,6512

Tabela A5 – Dados do ensaio cinético em leito para a argila organofílica com tolueno.

<i>Adsorção em leito</i>		<i>Solução estoque</i>	
<i>Tempo</i>	<i>C</i>	<i>Tempo</i>	<i>C</i>
<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>	<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>
0	0,0000	0	1,4325
8	0,0000	60	1,1616
16	0,0000	120	1,0908
24	0,0000	180	1,0174
32	0,0120	240	0,9473
40	0,0146	300	0,8511
50	0,0157	360	0,8220
60	0,0252	420	0,7795
80	0,0385	480	0,7545
100	0,0479	540	0,7006
120	0,0619	600	0,6733
150	0,0749	660	0,6104
180	0,0799	720	0,5693
210	0,0956	780	0,5485
240	0,1028	840	0,5312
300	0,1235	900	0,4811
360	0,1484	960	0,4612
420	0,1545	1020	0,4342
480	0,1749	1080	0,4201
540	0,1895	1140	0,3874
600	0,2036	1200	0,3654
660	0,2167	1260	0,3574
720	0,2270	1320	0,3394
780	0,2325		
840	0,2379		

Continuação

900	0,2471
960	0,2554
1020	0,2624
1080	0,2694
1140	0,2817
1200	0,2998
1260	0,3339
1320	0,3396

Tabela A6 – Dados do ensaio cinético em leito para a argila organofílica com xileno.

<i>Adsorção em leito</i>		<i>Solução estoque</i>	
<i>Tempo</i>	<i>C</i>	<i>Tempo</i>	<i>C</i>
<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>	<i>(min)</i>	<i>(mmol.L⁻¹)</i>
0	0,0000	0	1,4298
15	0,0000	60	1,2794
30	0,0000	120	1,1713
45	0,0645	180	1,1216
60	0,0823	240	1,0482
90	0,0897	300	0,9925
120	0,0920	360	0,9379
150	0,0936	420	0,9167
180	0,1061	480	0,9038
210	0,1218	540	0,8899
240	0,1321	600	0,8583
300	0,1433	660	0,8385
360	0,1599	720	0,8322
420	0,1667	780	0,8155
480	0,1703	840	0,7956
540	0,1821	900	0,7758
600	0,1907	960	0,7552
660	0,1949	1020	0,7456
720	0,1919	1080	0,7172
780	0,2167	1140	0,7088
840	0,2491	1200	0,6658
900	0,2795	1260	0,6431
960	0,3069	1320	0,5745
1020	0,3170	1380	0,5339
1080	0,3330	1440	0,4375

Continuação

1140	0,3564
1200	0,3888
1260	0,4105
1320	0,4187
1380	0,4404
1440	0,4354
