



DIANA CAROLINA RUEDA MARTIN

***ADSORÇÃO DE O-XILENO EM ARGILA FLUIDGEL
ORGANOFÍLICA EM FASE GASOSA***

CAMPINAS

2012



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
PROCESSOS EM TECNOLOGIA QUÍMICA**

DIANA CAROLINA RUEDA MARTIN

Adsorção de o-Xileno em Argila Fluidgel Organofílica em Fase Gasosa

Orientador: Prof. Dr. Edson Tomaz

Co-orientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM ENGENHARIA QUÍMICA
NA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
PELA ALUNA DIANA CAROLINA RUEDA MARTIN, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. EDSON TOMAZ.

A blue ink signature of Prof. Dr. Edson Tomaz is written over a horizontal line. Below the signature, the text "Prof. Dr. Edson Tomaz" is printed in a small, black font.

Prof. Dr. Edson Tomaz

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE
UNICAMP

R836a Rueda Martin, Diana Carolina
Adsorção de o-xileno em argila fluidgel organofílica
em fase gasosa / Diana Carolina Rueda Martin. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Edson Tomaz.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Argila. 3. Poluição atmosférica. I.
Tomaz, Edson, 1963-. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Adsorption of o-xylene onto organoclay fluidgel in gas phase

Palavras-chave em Inglês: Adsorption, Clay, Atmospheric pollution

Área de concentração: Processos em Tecnologia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcelino Luiz Gimenes , Waldir Antonio Bizzo

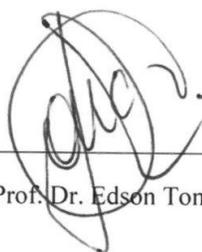
Data da defesa: 10-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
PROCESSOS EM TECNOLOGIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado *Adsorção de o-Xileno em Argila Fluidgel Organofílica em Fase Gasosa*, elaborada por Diana Carolina Rueda Martin, como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química

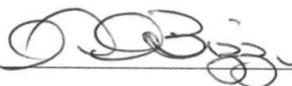
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Edson Tomaz



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes



Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo

Campinas (SP) – Brasil

Julho 2012

Dedicatória

Meu filho, meu amigo, meu companheiro...

Meu maior tesouro!...Meu grande amor...

Tu que tantas alegrias me dás...

Tu que me fazes sorrir nos momentos em que estou triste...

Obrigada por existires!!!

Que tenhas sempre sucesso na estrada que ainda terás de percorrer...

Que possas ser rei sem jamais perder a simplicidade,

Que possas sorrir sem perderes a capacidade de chorar,

Que possas ser Homem, sem perder a criança que há em ti,

E principalmente, meu amor,

Que possas ser Feliz!!!

TE AMO

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, pelo amparo, pela saúde e força que obtive para vencer todos os obstáculos. Obrigada Senhor Deus porque tu preparaste tudo isto para mim!!!

Em especial, aos meus pais (Rodrigo e Betty), minhas irmãs (Nancy e Jenny), tios, primos e além de meus familiares e amigos que sempre acreditaram no meu potencial, agradeço pelo amor, estímulo, paciência, apoio incondicional e por me estimularem sempre nos momentos mais difíceis.

Ao Professor Edson Tomaz, pela orientação no sentido mais amplo da palavra, a amizade, dedicação, pela confiança e pelos ensinamentos transmitidos. Em especial por ter propiciado muitas oportunidades durante o período do mestrado, as quais contribuíram para o meu crescimento profissional e principalmente pessoal.

A Professora Melissa Gurgel, pela co-orientação, amizade, apoio, dedicação, pela confiança e pelos conhecimentos transmitidos durante este período.

À Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas e seus professores, pela oportunidade de realização deste trabalho no curso de pós-graduação. Em especial aos Laboratórios LPDTA, LEA e LEC por disponibilizar a estrutura material e humana que permitiram a realização deste estudo.

Aos amigos do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais LPDTA.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

“...E nunca considerem seu estudo como uma obrigação, mas sim como uma oportunidade invejável de aprender, sobre a influência libertadora da beleza no domínio do espírito, para seu prazer pessoal e para o proveito da comunidade à qual pertencerá o seu trabalho futuro”

Albert Einstein

“Our prime purpose in this life is to help others. And if you can’t help them, at least don’t hurt them.”

Dalai Lama

RESUMO

O crescimento industrial aliado ao uso de derivados do petróleo geram inúmeros compostos orgânicos voláteis (COV) que são continuamente emitidos para a atmosfera, degradando a qualidade do ar e acarretando sérios problemas à saúde humana e ao meio ambiente. Dentre os COVs, os chamados BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno), são os mais importantes em termos de toxicidade e contribuição para a poluição secundária com ozônio troposférico. Os compostos BTEX estão presentes como matérias-primas ou insumos em diversos processos industriais. Dentre as técnicas comumente empregadas para remoção de gases poluentes, destaca-se a adsorção por sua simplicidade e alta eficiência. A escolha do adsorvente é fundamental para a aplicabilidade deste processo em larga escala. Este trabalho utilizou uma argila bentonita sódica comercial nacional denominada “Fluidgel” para a remoção de o-xileno de efluente gasoso a qual foi caracterizada a partir de um estudo físico-mineralógico *in natura*-organofílico, avaliando suas propriedades adsorptivas e qualitativas do processo de organofilização, morfologia e composição química, a fim de aumentar sua afinidade por compostos orgânicos voláteis. A organofilização foi realizada utilizando-se sal quaternário de Brometo de Hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br). O sistema experimental dinâmico de adsorção consiste em um leito poroso, um saturador do composto contaminante, e um analisador de gases HC 51M com detector de ionização de chama (FID). As curvas de ruptura foram obtidas a três temperaturas diferentes, de modo que foi analisado o efeito da temperatura no comportamento da adsorção em argilas bentonitas organofílicas, e com isso a obtenção das isotermas de adsorção do composto, sendo as mesmas ajustadas por modelos de equilíbrio da literatura. Os parâmetros de eficiência do processo como quantidade útil e total removida, comprimento da Zona de Transferência de Massa (ZTM) e porcentagem total de remoção foram determinados. Um estudo termodinâmico revelou que o processo adsorptivo é exotérmico e espontâneo.

Palavras-chaves: Adsorção, argila organofílica, COV, o-xileno, poluição atmosférica.

ABSTRACT

The industrial growth allied to use of petroleum products generate numerous volatile organic compounds (VOC) that are continuously emitted to the atmosphere, degrading air quality and causing serious problems to human health and environment. Among the VOC, the so-called BTEX (benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene), are the most important in terms of toxicity and contribution to secondary with tropospheric ozone pollution. BTEX compounds are present as raw materials or inputs in several industrial processes. One of the most commonly techniques employed for removing gaseous pollutants is adsorption because of its simplicity and high efficiency. The choice of adsorbent is fundamental to the applicability of this process in large scale. This work used a Brazilian commercial sodium bentonite clay called "Fluidgel" for the removal of o-xylene gas effluent which was characterized from a physical and mineralogical organophilic-*in nature* study, evaluating their adsorptive properties and qualitative process organophilization, morphology and chemical composition in order to increase its affinity for volatile organic compounds. The organophilization was performed using a quaternary salt of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br). The dynamic experimental system consisted of a porous bed adsorption, a saturator for the contaminant and a continuous HC analyzer working with flame ionization detector (FID). The breakthrough curves were obtained at three different temperatures, so the effect of temperature on adsorption in bentonites organoclays was investigated. The adsorption isotherms of compound were fitted by equilibrium models (Langmuir and Freundlich). The parameters of efficiency such as useful and total amount removed, length of the mass transfer Zone (ZTM) and total removal percentage were determined. A thermodynamic study revealed that the adsorption process is exothermic and spontaneous.

Keywords: adsorption, organophilic clay, VOC, o-xylene, atmospheric pollution.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Massa Específica das argilas	63
Tabela 2. Densidade aparente da partícula de argila Fluidgel <i>in natura</i> e modificada	64
Tabela 3. Área superficial das amostras avaliadas pelo método de BET	65
Tabela 4. Capacidade de Troca Catiônica da argila Fluidgel	66
Tabela 5. Classificação dos inchamentos com base na escala adotada por Díaz (1994).....	67
Tabela 6. Capacidade de inchamento em água das argilas fluidgel <i>in natura</i> e organofílica	67
Tabela 7. Capacidade de inchamento em xileno das argilas fluidgel <i>in natura</i> e organofílica	69
Tabela 8. Composições em % dos elementos EDX.....	78
Tabela 9. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 5 °C	85
Tabela 10. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 10 °C	85
Tabela 11. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 15 °C	86
Tabela 12. Constantes de adsorção de o-xileno em argila organofílica HDTMA-Br, variando a temperatura de operação segundo o modelo de Langmuir e Freundlich.....	88
Tabela 13. Dados dos valores de entalpia de adsorção.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Conjunto de compostos de dimetil-benzeno	8
Figura 2. Conjunto de compostos de dimetil-benzeno	8
Figura 3. Representação Esquemática do processo de adsorção	9
Figura 4. Representação do leito fixo de materiais porosos	10
Figura 5. Representação esquemática da estrutura da esmectita	14
Figura 6. Hidratação das Esmectitas.....	15
Figura 7. Orientações de íons alquilamônio na estrutura das argilas	17
Figura 8. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis das argilas por estes sais.	18
Figura 9. Comparação entre os esquemas de uma estrutura cristalina (a) com empilhamento tipo 2:1 e (b) da mesma estrutura com a intercalação de um sal quaternário de amônio	19
Figura 10. Técnicas de Tratamento de COV	23
Figura 11. Diferenças de capacidade de troca de cátions em dois tipos de solos.....	30
Figura 12. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	34
Figura 13. Perfis de concentração em um leito fixo: (a) perfis de concentrações em várias posições e em diferentes tempos; (b) perfil de concentração da corrente gasosa na saída do leito	38
Figura 14. Curva Típica de Saturação de adsorventes em leito fixo	39
Figura 15. Esquema do tubo adsorvente (foto com as tampas de condicionamento).....	42
Figura 16. Fórmula Estrutural do HDTMA-Br	44
Figura 17. Esquema da Montagem Experimental do Processo de adsorção em leito fixo...	54
Figura 18. TGA da argila fluidgel in natura	60
Figura 19. TGA da argila fluidgel modificada com HDTMA-Br	61
Figura 20. DSC das argilas Fluidgel in natura e organofílica	62
Figura 21. Distribuição do diâmetro de poros da argila fluidgel in natura e modificada com HDTMA-Br, com diâmetro médio de partículas 0,3 mm.....	64
Figura 22. Resultado do teste de inchamento de Foster	68

Figura 23. Amostras após o inchamento (a) <i>in natura</i> em água, (b) <i>in natura</i> em xileno, (c) fluidgel com HDTMA em água e (d) fluidgel com HDTMA em xileno	70
Figura 24. Difratrogramas da argila Fluidgel <i>in natura</i> e modificada quimicamente com HDTMA	71
Figura 25. Espectros de Infravermelho da argila fluidgel <i>in natura</i> e após tratamento de organofilização com o sal quaternários de amônio HDTMA-Br	73
Figura 26. Micrografias da argila Fluidgel <i>in natura</i> , com aumentos de: (a) 500 X, (b) 1,5 K X e (c) 5 K X	75
Figura 27. Micrografias da argila Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Br, com aumentos de: (a) 500 X, (b) 1,5 K X e (c) 5 K X	76
Figura 28. EDX da fluidgel <i>in natura</i>	77
Figura 29. EDX da fluidgel tratada com HDTMA-Br.....	78
Figura 30. Mudança da cor após a modificação química	79
Figura 31. Curva de ruptura de o-xileno para diferentes vazões de gás de arraste, a temperatura ambiente, e Co-xileno=500 ppm	80
Figura 32. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=100 ppm	81
Figura 33. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=180 ppm	81
Figura 34. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=250 ppm	82
Figura 35. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co= 425 ppm	83
Figura 36. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=500 ppm	83
Figura 37. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co= 725 ppm	84
Figura 38. Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção de o-xileno através de argila organofílica com HDTMA-BR (concentrações de o-xileno de 0,023 até 0,165 mg/L, vazão de alimentação 90 mL/min, a três diferentes temperaturas).....	87
Figura 39. Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção de o-xileno através de argila organofílica com HDTMA-BR (concentrações de o-xileno de 0,023 até 0,165 mg/L, vazão de alimentação 90 mL/min, a três diferentes temperaturas).....	87

Figura 40. Isoterma de Adsorção de o-xileno. T = 5, 10 e 15 oC, Vazão: 90 ml/min, Co 0,023-0,165 mg/L	89
Figura 41. Isotermas de adsorção de o-xileno a varias diferentes temperaturas	91
Figura 42. Gráfico de Ln P vs. 1/T	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Adam – Trimetilamônio adamantano

A – área da curva da ruptura

BET – classificação de isothermas proposta por Brunauer, Emmet e Teller

BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno

C – concentração

C_o – concentração inicial

C – concentração na saída

C_e – concentração do adsorbato em equilíbrio com a fase adsorvida (mg/L)

C_{ad} – concentração adsorvida

C_{Na} – Concentração de Na⁺ medida por adsorção atômica (mg/L)

CTC – Capacidade de Troca Catiônica

CHN – Análise elementar Carbono – Hidrogênio – Nitrogênio

CMC – Carboxi Metil Celulose

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COV – composto orgânico volátil

CTMBA – Brometo de cetiltrimetilamônio

DDA – Dodecilamina

DEPro - Departamento de Engenharia de Processos

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DDPP – Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos

DRX – Difração de Raios X

EDX – Espectroscopia por Dispersão de Energia

FEQ – Faculdade de Engenharia Química

FI – Fator de Inchamento

f – fator de conversão do sólido para equivalentes

g – grama

h – hora

HDTMA-Br – Brometo de Hexadeciltrimetilamônio

HDTMA-Cl – Cloreto de Hexadeciltrimetilamônio

HLB – Hidrofílico-Lipófilo Balance

HOMO – Highest Occuped Molecular Orbital

H_t – Altura total do leito (cm)

LCPP – Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos

LRAC – Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

K_{ad} – Capacidade de adsorção **K_{eq}** – constante de equilíbrio de adsorção ($\text{m}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$)

LFD – Força Motriz Linear

M – massa da amostra seca

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

min – minuto

n – intensidade do processo de adsorção

P – pressão

P_o – pressão parcial do gás

PHC – Heteroestruturas Porosas de Argila

ppm – partes por milhão

ppmv – partes por milhão por volume

Q – velocidade do fluxo volumétrico

q_e – massa do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com a fase gasosa (mg de adsorbato/g de argila organofílica)

q_{max} – constante empírica referente à energia livre de adsorção

q_u – massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente até o ponto de ruptura (mg/g)

q_{sat} – massa do adsorbato em fase gasosa na saída da coluna até a saturação do leito (mg/g)

R – Constante Universal dos Gases Ideais

s – segundo

t – tempo

t_u – tempo útil de remoção do adsorbato na fase gasosa (min)

t_b – tempo até o ponto de ruptura (min)

t_{sat} – tempo de saturação do leito (min)

t_r – tempo de remoção total (min)

T – temperatura do sistema

t_{Bp} – tempo do ponto de ruptura

t_{eq} – tempo estequiométrico

t_E – tempo de exaustão

TGA – Análise Termogravimétrica

TMPA – Trimetilamônio

V_{NH4} – Volume de acetato de amônio 3M (mL)

V_{ef} – volume do efluente

V – volume

ZTM – zona de transferência de massa

ΔH – Variação de Entalpia

Letras gregas

ε – porosidade do leito

ρ – densidade da partícula (g/cm^3)

τ – tempo adimensional

SUMÁRIO

Folha de aprovação.....	iv
Dedicatória.....	vii
AGRADECIMENTOS	ix
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xx
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxiv
Folha de aprovação.....	iv
xxix	
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. MOTIVAÇÃO À PESQUISA	1
1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA	2
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. POLUIÇÃO DO AR	5
2.2. BTEX.....	5
2.2.1. Fontes de BTEX	6
2.2.2. A incidência dos BTEX no ambiente	7
2.2. ADSORÇÃO	9
2.2.6. Adsorção em leito fixo	10
2.2.7. Tipos de Adsorção	12
2.2.8. Aplicações da adsorção	12
2.3. ARGILA.....	12
2.3.6. Definição da Argila.....	12
2.3.7. Argila Bentonita.....	13

2.3.8.	Argila Esmectítica	13
2.3.9.	Bentonitas que incham em presença de água.....	14
2.3.10.	Propriedades das Argilas.....	15
2.3.11.	Estruturas das Argilas	16
2.3.12.	Organofilização de argilas	17
2.3.13.	Sais quaternários de amônio.....	19
2.3.14.	Metodologias para a obtenção de argilas organofílicas	20
2.3.14.1.	Intercalação de cátions orgânicos por reação de troca de cátions	20
2.3.14.2.	Intercalação de compostos orgânicos por interações íon-dípolo	20
2.3.14.3.	Interação entre minerais argilosos e poluentes orgânicos	21
2.3.15.	Aplicações das argilas organofílicas.....	21
2.5	REMOÇÃO DE COMPOSTOS CONTAMINANTES EM ARGILAS MODIFICADAS QUIMICAMENTE.....	22
2.6	TÉCNICAS E ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS. 28	
2.6.1	Estabilidade e degradação térmica.....	28
2.6.1.1	<i>Termogravimetria (TGA)</i>	28
2.6.1.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	29
2.6.2	Propriedades adsortivas	29
2.6.2.1	<i>Porosimetria de Mercúrio.....</i>	29
2.6.2.2	<i>Picnometria a gás hélio</i>	29
2.6.2.3	<i>Fisissorção de N₂ (BET).....</i>	30
2.6.2.4	<i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....</i>	30
2.6.3	Organofilização	31
2.6.3.1	<i>Teste de Inchamento de Foster</i>	31
2.6.3.2	<i>Difração de Raios -X (DRX).....</i>	31
2.6.3.3	<i>Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	31
2.6.4	Morfologia e composição química	32
2.6.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	32
2.6.4.2	<i>Composição química a partir de espectroscopia de raios x por energia dispersiva (EDX)</i>	32

2.4.	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	32
2.5.	Isotermas de Adsorção em Gases	33
2.5.1.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	35
2.5.2.	<i>Isoterma de Freundlich</i>	36
2.6.	Calor Isostérico de Adsorção	36
2.7.	CURVAS DE RUPTURA	37
CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS		42
3.1.	MATERIAIS	42
3.1.1.	<i>Adsorvedor</i>	42
3.1.2.	<i>Bentonita FluidGel</i>	43
3.1.3.	<i>Adsorbato</i>	43
3.1.4.	<i>Sal quaternário de amônio</i>	44
3.1.5.	<i>Monitor Contínuo de Hidrocarbonetos</i>	45
3.2.	PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA FLUIDGEL IN NATURA	46
3.3.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ARGILA BENTONITA IN NATURA E ORGANOFÍLICA	47
3.3.1.	Estabilidade e degradação térmica (TGA e DSC).....	47
3.3.2.	Avaliação da densidade aparente da Partícula (Porosimetria de Hg).....	47
3.3.4.	Determinação da área superficial e características dos poros (BET).....	48
3.3.5.	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica.....	48
3.3.6.	Teste de inchamento de Foster	49
3.3.7.	Cristalinidade e espaçamento basal (DRX).....	49
3.3.9.	Morfologia do sólido (MEV)	50
3.3.10.	Composição química semi-quantitativa por EDX.....	50
3.3.11.	Determinação da porosidade do leito	50
3.4	MONTAGEM EXPERIMENTAL	52
3.5	METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	55
3.5.1.	OBTENÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA	55

3.5.2.	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	56
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES		60
4.1	ESTABILIDADE E DEGRADAÇÃO TÉRMICA	60
4.1.1.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	60
4.1.2.	Análise Térmica Diferencial (DSC).....	62
4.2.	PROPRIEDADES ADSORTIVAS	62
4.2.1.	Densidade real	62
4.2.2.	Densidade aparente	63
4.2.3.	Área específica (BET).....	65
4.2.4.	Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)	66
4.3.	ORGANOFILIZAÇÃO	67
4.3.1.	Inchamento de Foster	67
4.3.1.1.	Capacidade de inchamento em água:	67
4.3.2.	Difratogramas das argilas (DRX).....	71
4.3.3.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	72
4.4.	MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	73
4.4.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
4.4.2.	Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX).....	77
4.5.	ADSORÇÃO DE O-XILENO EM ARGILA ORGANOFÍLICA.....	79
4.5.1.	Obtenção das curvas de ruptura e isotermas de adsorção	79
4.5.2.	Estudo Termodinâmico	90
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		95
Sugestões para trabalhos futuros		97
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....		100
PUBLICAÇÕES E TRABALHOS RELACIONADOS A ESTE TRABALHO.....		115
CAPÍTULO 7: ANEXOS.....		117

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. MOTIVAÇÃO À PESQUISA

O crescimento industrial e, principalmente, o uso de compostos que são originados do petróleo como Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX), tem acarretado problemas diretamente à saúde humana como também ao meio ambiente.

Os BTEX pertencem à categoria dos COVs que podem ser definidos àqueles compostos orgânicos que estão presentes na atmosfera como gases, embora sejam líquidos ou sólidos sob condições ambientais de temperatura e pressão (ALBUQUERQUE, 2007). A emissão destes compostos aromáticos é proveniente de fontes tais como escoamento dos tanques de armazenamento, plantas de conversão de carvão, e amplamente no setor do petróleo.

Algumas tecnologias que são atualmente utilizadas para a eliminação destes compostos envolvem opções tais como a oxidação catalítica ou destruição fotocatalítica. No entanto, estas tecnologias são muito eficientes quando as concentrações dos compostos aromáticos são muito elevadas, além de seus elevados custos. Assim, tem sido investigada a técnica da adsorção como uma tecnologia de tratamento de compostos orgânicos aromáticos quantos estes estão presentes em fase gasosa em baixas concentrações.

Um tipo de adsorvente usado nas técnicas de adsorção são as argilas quimicamente modificadas, as quais apresentam alta viabilidade técnico-econômica graças ao seu potencial de adsorção e também a sua grande disponibilidade, convertendo-se em adsorventes de baixo custo. Por esta razão, a argila bentonita organofílica é bem mais acessível quando comparada ao carvão ativado (RODRIGUES, 2004).

1.2. OBJETIVOS DA PESQUISA

Este trabalho faz parte de uma pesquisa para a obtenção e caracterização de argila fluidgel tratada quimicamente com um sal quaternário de amônio HDTMA-Br, visando seu uso como adsorvente na retenção de material poluente do ar.

O processo de remoção de composto orgânico volátil aromático por adsorção em argila fluidgel organofílica poderá oferecer às indústrias em geral uma nova opção de tratamento de efluentes gasosos antes do seu descarte ao meio ambiente.

Assim, o objetivo geral é avaliar o desempenho de argilas bentonitas Fluidgel organofílicas na adsorção de compostos BTEX, mais especificamente o o-Xileno, mediante a modificação química por meio do sal quaternário de amônio Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA).

Como objetivos específicos temos:

- Escolha do sal quaternário de amônio adequado para o tratamento químico da argila fluidgel *in natura* a partir de ensaios preliminares com alguns tipos de surfactantes catiônicos.
- Síntese de argila organofílica, partindo-se de uma argila esmectítica nacional sem tratamento proveniente do município de Boa-Vista no Estado da Paraíba, denominada Fluidgel.
- Caracterização da argila *in natura* e organofílica por técnicas de Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), porosimetria de mercúrio, picnometria a gás hélio, fisissorção de N₂, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Teste de inchamento de Foster.
- Obtenção das curvas de ruptura a três temperaturas diferentes (5, 10 e 15 °C) para analisar o efeito da temperatura no comportamento da adsorção na argila bentonita Fluidgel organofílica.

- Determinação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção a partir das isotermas de equilíbrio.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLUIÇÃO DO AR

A poluição do ar constitui um dos maiores problemas enfrentados atualmente por muitas indústrias, particularmente por aquelas que utilizam substâncias orgânicas em seus processos, as quais contribuem bastante para emissões de compostos orgânicos voláteis – COVs para a atmosfera, comprometendo, assim, a qualidade do ar e a saúde humana. Tais consequências, nefastas à preservação do meio ambiente e à qualidade de vida do homem, levam à necessidade imperativa de concepção de equipamentos e ao desenvolvimento de processos eficientes para tratamento dessas emissões e controle da poluição atmosférica (MORAES, 2005).

Dentre os COVs, está incluída a maioria dos solventes, desengordurantes e removedores, CFCs (Flúor-Cloro-Carbono), lubrificantes e combustíveis líquidos. Além disso, uma classe bastante relevante de poluentes atmosféricos, encontrados nos COVs, são os BTEX.

Neste contexto, surge a importância de se desenvolver tecnologias voltadas para a remoção de compostos orgânicos voláteis do ar, especialmente àqueles oriundos da indústria química e petroquímica, como os BTEX. Dentre as tecnologias usualmente aplicáveis, destaca-se a adsorção.

2.2. BTEX

Os BTEX podem ser denominados como hidrocarbonetos aromáticos, que são considerados produtos não aquosos menos densos do que a água e são utilizados na fabricação de diversos produtos como detergentes, solventes, gasolina, solventes adesivos em plásticos, combustíveis de aviação com alta octanagem, entre outros. Eles também são empregados como matéria-prima na síntese de vários compostos como, por exemplo, o

estireno e o fenol, além de pesticidas, plásticos, fibras sintéticas e surfactantes. Em função de sua ampla aplicabilidade, eles estão entre os maiores poluidores ambientais (SILVA, 2004).

Geralmente, este tipo de contaminante é encontrado em produtos derivados de petróleo. O etilbenzeno é aditivo de gasolina e querosene de aviação. O benzeno é usado na produção de materiais sintéticos como borracha sintética, plásticos, nylon, inseticidas e tintas. O tolueno é usado como solvente de tintas, coberturas, colas, óleos e resinas. Os xilenos são usados como solventes para plásticos, tintas, borracha, pesticidas e na indústria de couros. O termo BTEX, portanto, reflete que o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno são frequentemente encontrados juntos em áreas contaminadas (SILVA, 2004).

Industrialmente os BTEX tem sido empregados em diversas áreas de aplicação. O benzeno é matéria prima para fabricação de plásticos, resinas, nylon e fibras sintéticas, além de ser utilizado para fabricação de algumas borrachas e lubrificantes. O tolueno é utilizado para fabricação de tintas, solventes comerciais, ceras, laques, adesivos e borrachas, assim como para a fabricação de alguns produtos como ácido benzóico, fenol e nitrotolueno. O etilbenzeno comumente tem aplicação para a síntese de acetato de celulose, estireno e borracha sintética. O xileno, encontrado comercialmente como meta-xileno, vem sendo utilizado na fabricação de tintas, vernizes e borracha, bem como solvente e como matéria-prima para produção de ácido benzóico, anidrido ftálico e ácido tereftálico (SOUSA, 2002).

2.2.1. Fontes de BTEX

Segundo Sousa (2002), os BTEX estão presentes na atmosfera tanto como resultado da atividade antropogênica, quanto de fontes naturais. Dentre as atividades causadas pelo homem que provocam essas emissões de poluentes atmosféricos, podem ser destacadas a exaustão de veículos, o uso de solventes, emissões fugitivas e descargas em processos industriais, refino de petróleo, armazenagem e distribuição de petróleo e gás natural, aterros de resíduos, agricultura, entre outras. Emissões a partir de plantas, árvores, animais,

incêndios naturais em florestas, além de processos anaeróbios em áreas alagadas, são fontes naturais de BTEX.

2.2.2. A incidência dos BTEX no ambiente

A principal fonte de contaminação é o vazamento de gasolina de tanques subterrâneos mal conservados ou mal manejados. Uma vez liberado no ambiente, os BTEX podem volatilizar, dissolver-se, ser adsorvidos nas partículas de solo ou ser biologicamente degradados. A volatilização ocorre pela evaporação dos compostos químicos, permitindo que passem do estado líquido para o gasoso. A volatilização dos BTEX da gasolina comumente ocorre no momento de se abastecer os automóveis nas bombas onde se percebe seu odor característico. Os BTEX podem ainda se dissolver em água, permitindo sua movimentação até o lençol freático (ALBUQUERQUE, 2002).

2.2.3. Efeitos dos BTEX na saúde

Os efeitos na saúde pela exposição aos BTEX podem ocorrer por meio da ingestão (consumo de água contaminada com BTEX), da inalação (exposição ao ar contaminado), e por absorção pela pele. A inalação dos vapores pode causar severas irritações ou queimadura do sistema respiratório, edema pulmonar ou inflamação do pulmão. Sua ingestão pode causar espasmos abdominais e outros sintomas análogos à exposição por inalação. Os vapores causam irritação ocular. O produto em contato com os olhos causa severa irritação, possíveis queimaduras nas córneas e dano ocular (SILVA, 2004).

2.2.4. Características do composto Xileno

O termo xileno refere-se à família do conjunto de compostos chamados de dimetil benzeno, onde a grande diferença entre eles seria a posição em relação dos radicais metil. Os compostos que possuem essa relativa diferença na posição são: orto-xileno, meta-xileno e para-xileno. Todos são muito utilizados como solventes, e são grande precursores de vários tipos de produtos químicos, sendo encontrado com grande facilidade no alcatrão e no

petróleo. Possuem também ponto de fusão, ebulição e densidade ligeiramente diferentes. Na Figura 1 se pode ver o conjunto de compostos chamados de dimetil benzeno.

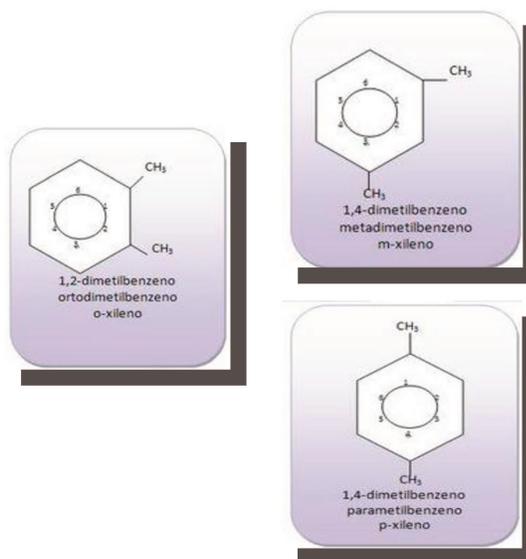


Figura 1. Conjunto de compostos de dimetil-benzeno

(Fonte: <http://www.iped.com.br/sie/uploads/19665.jpg>).

No isômero o-xileno (oX), os substituintes de metilo estão nas posições 1 e 2 no anel aromático. A sua designação segundo a IUPAC é 1,2-dimetilbenzeno. O oX é amplamente usado na produção de ácido ftálico, e pode ser este obtido por oxidação catalítica do oX com oxigênio. O ácido ftálico na sua forma anidra é usado vastamente na indústria para a produção de tinturas, inseticidas, plastificantes e produtos farmacêuticos, tendo também uso na química analítica.

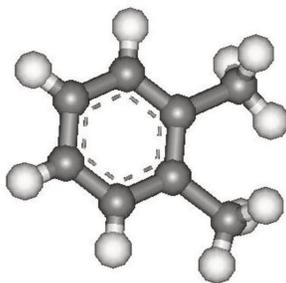


Figura 2. Conjunto de compostos de dimetil-benzeno

Fonte: <http://www.britannica.com/bps>

2.2. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido adsorvente. Dois termos principais são envolvidos nesta técnica os quais são: (1) *adsorvente*, que é o material sólido empregado para a separação de uma ou mais substâncias da fase fluida e, (2) *adsorbato* que são as substâncias a serem adsorvidas (DABROWSKI, 2001; EVERETT, 2001; LEVAN, YUN, 1997).

A adsorção tem sido empregada nos últimos anos para a remoção efetiva de poluentes no estado gasoso e líquido, onde foram obtidos resultados significativos quanto à eficiência (CHUN e SANG-DO, 2009). A grande vantagem que a adsorção possui quando se faz uma relação comparativa com outros processos de separação, reside no fato de que esta apresenta uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético.

Em um processo de adsorção a escolha do material adsorvente é de grande importância. O adsorvente deve possuir características adequadas para esta aplicação tais como alta seletividade, estabilidade térmica, resistência mecânica e elevada capacidade de troca de seus cátions (RUTHVEN, 1984).

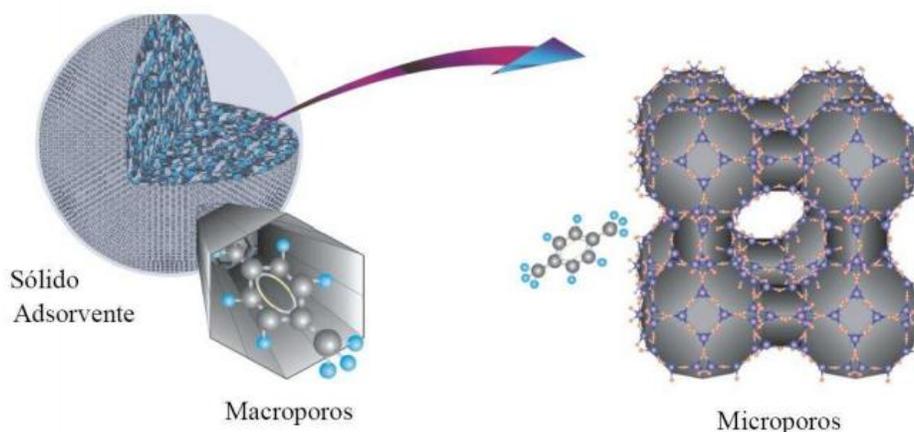


Figura 3. Representação Esquemática do processo de adsorção

(Fonte: www.bibliotecadigital.ipb.pt).

2.2.6. Adsorção em leito fixo

A concepção mais natural de aplicação industrial de um processo de separação por adsorção é o leito fixo, a qual fundamentalmente se baseia em uma coluna (leito) recheada de um sólido adsorvente através da qual se deseja remover um ou mais compostos contaminantes. Exemplos mais comuns de este tipo de processo são comumente chamados processos de purificação, onde uma coluna de leito fixo é utilizada como adsorvente para a remoção de umidade de uma corrente gasosa, ou para a eliminação de compostos contaminantes (CAVALCANTE, 2000).

2.2.6.1. Adsorção de compostos orgânicos em leitos fixos

No caso de compostos orgânicos voláteis, as pesquisas que tem sido desenvolvidas centram sua atenção na avaliação de processos de adsorção em condições dinâmicas em materiais como carvão ativado, sílicas, zeólitas, argilas organofílicas, em concentrações relativamente baixas de compostos contaminantes (CAMARGO, 2011).

O leito fixo pode ser representado por duas fases, a primeira uma fase fluida onde pode ser considerado o transporte do COV através dos espaços vazios no leito, e uma segunda fase estacionária que representa a amostra porosa, (representada por meio da Figura 4), e se pode representar a porosidade ϵ como a fração de volume livre sobre o volume total. Entre estas duas fases ocorre a transferência do composto contaminante da fase fluida para a fase sólida devido à diferença de potencial químico entre as fases.

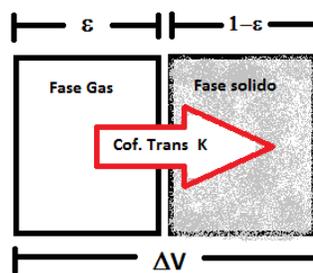


Figura 4. Representação do leito fixo de materiais porosos

(Fonte: Camargo, 2011)

A maioria dos processos na indústria que empregam a adsorção em leito fixo, dependem em grande parte de parâmetros termodinâmicos de escoamento do fluido através do leito, que estão relacionados com o equilíbrio, assim como a cinética (NAGEL, 2007). Estes parâmetros podem ser entre outros: microporosidade do leito, isothermicidade da coluna, concentração inicial do adsorbato na corrente gasosa, a umidade, etc.

Delage (2000), demonstrou que as energias de adsorção são função do volume de poros do material adsorvente; e, em geral, um aumento neste valor, favorece a superposição dos potenciais de adsorção, na superfície do adsorvente, por conseguinte, um aumento na energia de interação (NAGEL, 2007). No decorrer do processo, à medida que o adsorvente vai saturando, as interações entre as moléculas adsorvidas vão sendo cada vez mais fortes, e as interações adsorvente-adsorbato cada vez menores, ocorrendo assim uma diminuição na energia de adsorção.

Nagel (2007) estudou o efeito da temperatura no processo de adsorção, sendo que um aquecimento do leito seria mais significativo para concentrações maiores do adsorbato na corrente gasosa, se comparado às baixas concentrações, já que as perdas de calor podem ser desprezíveis. Fatores que podem influenciar o efeito da variação da temperatura são o comprimento e o diâmetro da coluna, assim como a velocidade de transferência do gás no leito.

Um projeto adequado para um processo de adsorção envolve variáveis como tamanho de partícula do adsorvente, a velocidade do fluido e as dimensões do leito.

Para a operação de processos com tratamento de compostos contaminantes de efluentes industriais, é possível conhecer a velocidade da corrente, já que o trabalho é feito em fontes pontuais e correntes estabelecidas nos processos produtivos, assim como a baixas concentrações dos contaminantes, considerando-se a velocidade intersticial do sistema constante (CAMARGO, 2011).

2.2.7. Tipos de Adsorção

O fenômeno de adsorção envolvendo superfícies sólidas pode ser dividido em duas principais classes como segue (SCHNEIDER, 2008):

1. Adsorção física: ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Nenhuma ligação química é quebrada ou feita e a natureza química do adsorbato mantém-se, portanto, inalterada.

2. Adsorção química (quimissorção): envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

2.2.8. Aplicações da adsorção

As aplicações práticas fundamentais da adsorção e as áreas relacionadas são as seguintes: remoção de umidade de ar úmido para aplicação industrial, tais como em instrumentação, remoção de impurezas de meios líquidos e gasosos, separação de componentes de misturas gasosas tais como oxigênio e nitrogênio do ar, remoção de cor em correntes líquidas, remoção de odor de líquidos e gases, entre outras.

Dentre estas aplicações, a recuperação de solventes por adsorção de correntes de efluentes é muito importante, pois o seu descarte no ambiente configura-se como um grande desperdício econômico, já que recuperados estes podem ser reutilizados no processo industrial (CHATZOPOULOS *et. al.*, 1993; DABROWSKI, 2001; LI *et. al.*, 2002).

2.3. ARGILA

2.3.6. Definição da Argila

Muitas são as definições que se tem para tratar o tema da origem e as características típicas das argilas. Souza Santos (1992) define a argila como uma rocha natural, terrosa de granulação fina (com diâmetro normalmente inferior a 2 μm) e formada quimicamente por

silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, como feldspatos e micas, que se decompõem formando a cobertura superficial do solo. Todas as argilas são constituídas por pequenas partículas cristalinas, chamadas comumente argilominerais, as quais podem conter um único argilomineral ou uma mistura de vários deles, e podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (SOUZA SANTOS, 1989).

2.3.7. Argila Bentonita

Na literatura são muitas as definições acerca da argila bentonita. Este termo foi inicialmente aplicado em 1898 em Fort Benton (Wyoming/EUA), para designar uma argila plástica coloidal, de onde veio a origem do seu nome. Ela tem uma propriedade específica de aumentar várias vezes o seu volume inicial quando aplicado algum tratamento com água ou quando adquire umidade do ambiente (SOUZA SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008).

Depois de alguns anos, a bentonita foi definida como uma argila esmectítica onde podem ser desenvolvidas propriedades que lhes permitam ter usos tecnológicos, sem importar se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas (SOUZA SANTOS, 1992; SILVA e FERREIRA, 2008). Geralmente, o tipo mais comum desta argila encontrada na indústria é a constituída essencialmente por montmorilonita, a qual é uma classe de argilomineral do grupo das esmectitas.

2.3.8. Argila Esmectítica

As argilas esmectíticas são constituídas por argilominerais trifórmicos, di ou trioctaédricos do grupo da esmectita. Uma propriedade da esmectita é sua grande capacidade de trocar os cátions fixados na superfície sem sofrer modificação na sua estrutura cristalina.

Estudos revelam que as esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes. A única esmectita comercial

brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista, PB (ZANDONADI, 1982; SOUZA SANTOS, 1992). A Figura 5 apresenta a representação esquemática da argila esmectítica.

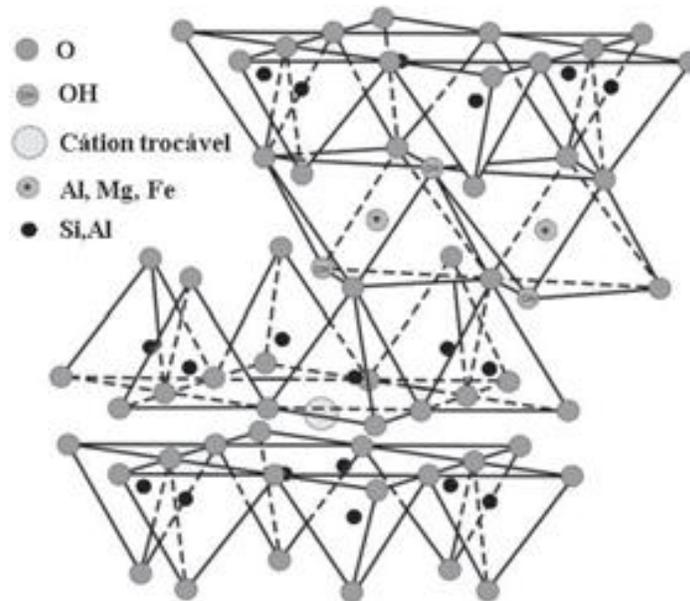


Figura 5. Representação esquemática da estrutura da esmectita

Fonte: VIEIRA COELHO *et. al.* (2007)

2.3.9. Bentonitas que incham em presença de água

Existem bentonitas que tem a peculiaridade de que não incham em presença de água, pelo fato de não conter sódio como cátion interlamelar preponderante responsável pelo inchamento, e as mais comuns são as cálcicas ou policatiônicas (SOUZA SANTOS, 1992; PEREIRA, 2008).

Mas, existe uma classe de bentonita, que quando é exposta à atmosfera, adsorve água na quantidade igual a uma camada monomolecular em torno de cada partícula, e é considerada que pode inchar em presença de água. Esta propriedade é muito relevante, já que a partir disto se promove a delaminação das partículas, e assim possam servir para usos tecnológicos exclusivos típicos (SILVA e FERREIRA, 2008; VALENZUELA DÍAZ, 1999). A Figura 6 ilustra o processo de hidratação das esmectitas, com consequente aumento das distâncias interlamelares.

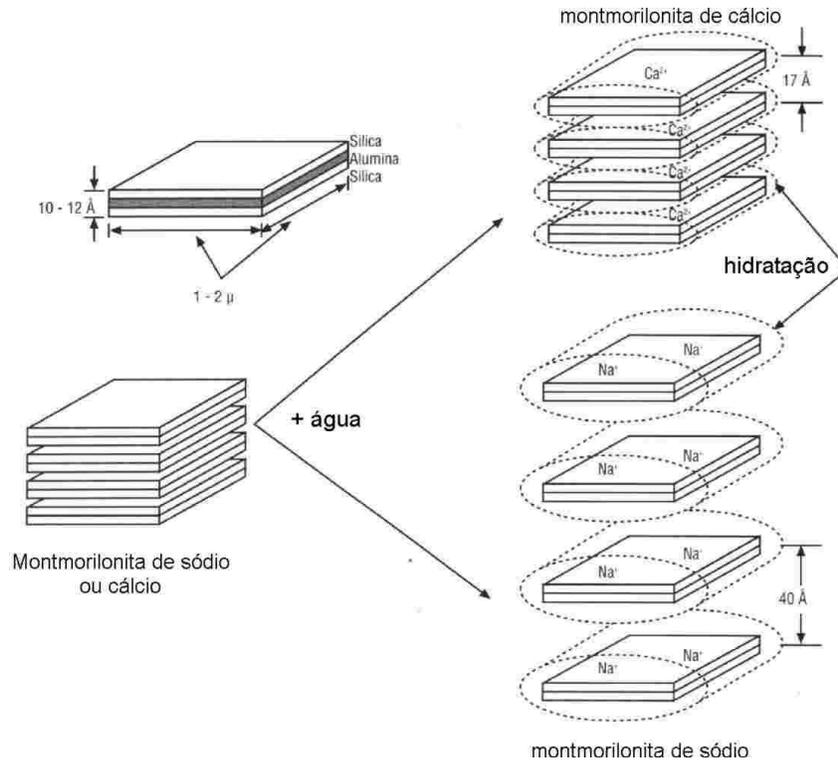


Figura 6. Hidratação das Esmectitas

(Fonte: LUMUS E AZAR, 1986).

2.3.10. Propriedades das Argilas

Conhecer as propriedades das argilas é muito importante pois permitem definir as suas aplicações na indústria. Em 1973, Abreu descreveu as principais propriedades das argilas, a saber:

- Tamanho das partículas: as argilas estão constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).
- Área superficial: a forma cristalográfica em camadas e o pequeno diâmetro proporcionam, em geral, uma grande área superficial com relação à massa de argila.
- Plasticidade: possibilidade de deformação das argilas, quando molhadas, conservando as estruturas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas da argila e com a presença de matéria húmica.

- Retração: contração pela secagem devido à perda de água e, conseqüentemente, aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas, sendo maior naquelas que apresentam partículas mais finas.

- Refratariedade: propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caulínica.

- Tixotropia: as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de gel.

Na aplicação das argilas para fins adsorventes, é preciso avaliar outras propriedades físicas, como: porosidade, distribuição de tamanho e tipo de poros, massa específica e estrutura morfológica, além de sua composição química que foram estudadas no desenvolvimento desta pesquisa.

2.3.11. Estruturas das Argilas

A distribuição das camadas na argila depende, entre outras coisas, da orientação de cátions alquilamônio e da sua densidade de empacotamento, além do comprimento da cadeia alquílica (LAGALY, 1986), da geometria da superfície e da capacidade de troca catiônica.

Em função dos cátions alquilamônio, quatro arranjos típicos podem ser encontrados na estrutura da argila organofílica, conforme ilustrado na Figura 7 (FERREIRA, 2009):

- **Monocamada**: nesta estrutura os cátions alquilamônio são orientados como monocamadas estendidas paralelas à superfície das camadas de argila, e tem uma característica em torno a seu espaçamento basal, o qual tem um valor de 1,35 nm.

- **Bicamada**: aqui a estrutura é similar à monocamada, porém com uma camada dupla de cátions alquilamônio paralela à superfície das camadas, e espaçamento basal em torno de 1,75 nm.

- **Estrutura tipo parafina:** no tipo parafina os cátions alquilamônio ficam inclinados entre as camadas de argila, e são caracterizados por espaçamentos basais acima de 2,2 nm. O aumento no espaçamento basal aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do cátion.
- **Camada pseudo-tricamada:** neste arranjo, algumas terminações de cadeia são ajustadas em cima de outras cadeias, de forma que o espaçamento é determinado pela espessura de três cadeias alquílicas, aproximadamente 2,17 nm.

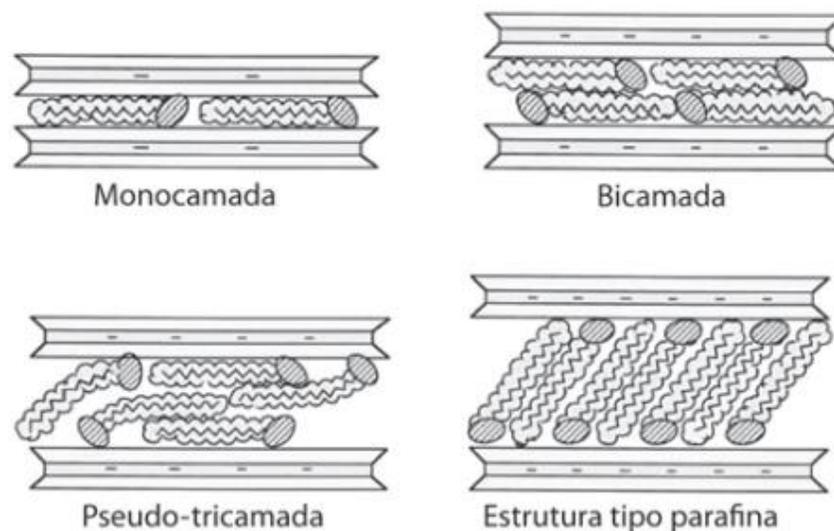


Figura 7. Orientações de íons alquilamônio na estrutura das argilas

(Fonte: FERREIRA, 2009).

2.3.12. Organofilização de argilas

Recentemente tem sido realizados estudos sobre o comportamento da argila natural, ajustando a suas propriedades físico-químicas, aumentando suas funcionalidades para obtenção de um produto para uso em diversos tipos de aplicação industriais e tecnológicas.

Souza Santos (1989) descreve a argila bentonita em estado organofílico como uma bentonita que tem a capacidade de trocar seus próprios cátions com outros que estejam presentes em soluções aquosas de tensoativos quaternários de amônio. A essa argila dá-se o nome de organobentonita ou bentonita organofílica. O esquema da introdução do sal

orgânico (quaternário de amônio) e da substituição dos cátions trocáveis das argilas por este sal está ilustrado na Figura 8.

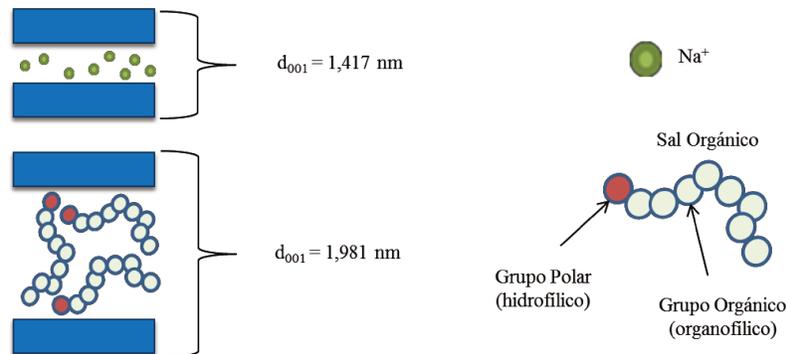


Figura 8. Esquema da introdução do sal orgânico e da substituição dos cátions trocáveis das argilas por estes sais.

(Fonte: Adaptada de ALMEIDA, 2011)

A argila organofílica obtida forma uma torta úmida, a qual é separada por filtração, seca em estufa e posteriormente peneirada para sua classificação. No entanto, do ponto de vista econômico, esta operação não é viável em escala industrial devido ao alto custo no processo de secagem, assim como do processo de lavagem para remover o excesso do surfactante catiônico usado para a transformação química, que pudesse reagir no processo de adsorção. O desenvolvimento tecnológico nesta etapa de processo deve contribuir para a diminuição dos custos de produção desse importante tipo de material (ALMEIDA, 2011).

No entanto, existe uma intercalação de compostos orgânicos para a preparação de argilas organofílicas mediante interações íon-dípolo que consiste basicamente na fixação das moléculas orgânicas com os grupos polares nos cátions trocáveis onde é possível a interação das espécies negativas com as positivas dos cátions. Esta modificação química com interações íon-dípolo entre a argila e surfactante catiônico geralmente é realizada sem o uso de água ou qualquer tipo de solvente (MERINSKA et. al. 2002 *apud* PAIVA, 2009).

Estudos feitos usando este tipo de metodologia, concluíram que a interação de pequenas moléculas polares com os cátions trocáveis da argila por íon-dípolo é controlada principalmente pelo grupo polar, mas o comprimento da cadeia também pode ser determinante. (BELL E GOSS, 2004 *apud* PAIVA, 2009)

2.3.13. Sais quaternários de amônio

Os sais quaternários de amônio estão distribuídos por meio de dois ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa e são ligados diretamente ao átomo de nitrogênio (MARTINS, 2007; PAIVA, 2009; MORALES, 2008). Estes compostos orgânicos representam o estado final na alquilação do nitrogênio de aminas.

Segundo Barbosa (2006) os tipos de sais comumente usados para o processo de organofilização de argilas bentonitas, são, entre outros: haleto de diestearildimetilamônio (Praepagem), haleto de dialquil dimetil amônio, haleto de alquilbenzildimetilamônio (Dodigem), haleto de alquildimetilhidroxietilamônio (Praepagem), haleto de alquiltrimetilamônio, haleto de cetiltrimetilamônio (Genamin CTAC-50), cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl) e brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) entre outros. Após a intercalação do sal quaternário de amônio, a argila aumenta sua distância interplanar basal, como mostra a Figura 9.

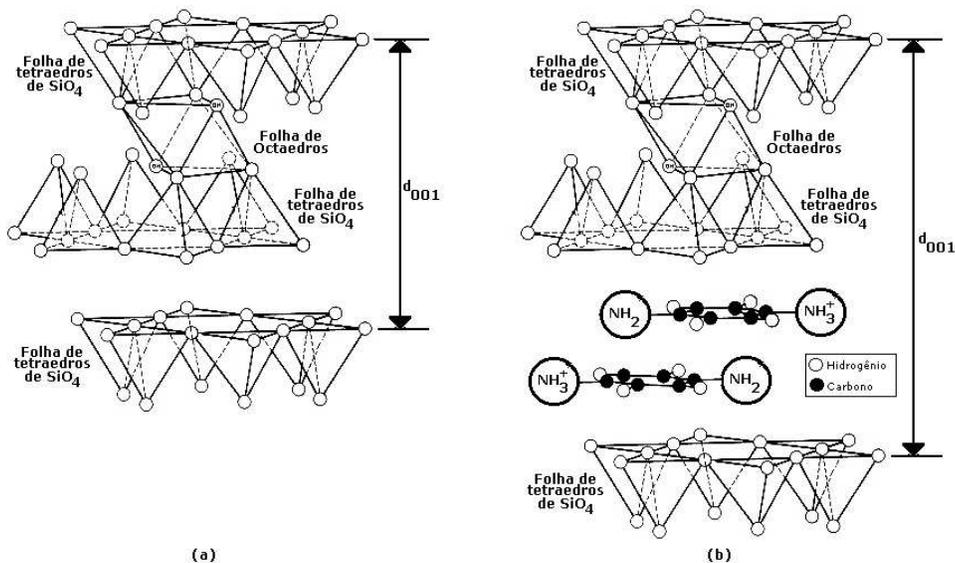


Figura 9. Comparação entre os esquemas de uma estrutura cristalina (a) com empilhamento tipo 2:1 e (b) da mesma estrutura com a intercalação de um sal quaternário de amônio

Fonte: Adaptado de HANNA *et. al.* (2005).

2.3.14. Metodologias para a obtenção de argilas organofílicas

2.3.14.1. Intercalação de cátions orgânicos por reação de troca de cátions

Nesta metodologia trata-se basicamente da substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias do argilomineral por cátions orgânicos geralmente provenientes de surfactantes catiônicos (como os sais quaternários de amônio) ou sais de alquilfosfônio. Os cátions mais facilmente removíveis presentes nas galerias das argilas são os cátions sódio, por serem monovalentes e com isso são mais facilmente trocáveis.

O procedimento prático consiste basicamente em dispersar a argila em água, adicionar o sal orgânico e manter sob agitação por um determinado período, lavar para retirar o excesso de sal orgânico que não reagiu ou subprodutos de reação, filtrar, secar, desagregar e peneirar o material obtido. As condições de processamento encontradas na literatura, concentração do agente de modificação, tempo de agitação e temperaturas são bastante variadas (PAIVA, 2009).

2.3.14.2. Intercalação de compostos orgânicos por interações íon-dípolo

Esta metodologia está baseada na iteração de moléculas orgânicas com grupos polares aos cátions trocáveis, onde as espécies negativas podem interatuar com as cargas positivas dos cátions. Nesta interação, geralmente é realizada sem a utilização de água ou outro tipo de solvente na etapa de lavagem (OGAWA *et. al.* 1990, MERINSKA *et al.* 2002).

O procedimento para este tipo de intercalação consiste em misturar em almofariz a bentonita seca previamente peneirada, com o surfactante catiônico por aproximadamente três minutos, tempo para o qual foi mostrado que pode-se obter uma massa homogênea. A quantidade do sal usado é igual ao valor obtido na capacidade de troca catiônica. Em seguida é adicionada água destilada a 60°C, em quantidade equivalente à massa da argila. Após a água ser adicionada, a massa é homogeneizada, seca a 60°C, desaglomerada e passada em peneira para controle da granulometria (PAIVA, 2009).

2.3.14.3. *Interação entre minerais argilosos e poluentes orgânicos*

Segundo CONAMA 03/90, poluente é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características que degradam a qualidade do ar, sendo nocivo para a saúde, danoso à flora e fauna, associados aos poluentes atmosféricos tais como dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, monóxido de carbono, ozônio, compostos orgânicos voláteis, entre outros.

Nos últimos anos, os estudos de argilas e poluentes atmosféricos tem sido relacionados com a ligação química de superfície deste tipo de materiais, aptos para tratamento de remoção de compostos contaminantes.

Os poluentes orgânicos são naturalmente adsorvidos pelos minerais de solos e sedimentos. As argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de materiais, e podem ser subdivididos em função de suas propriedades estruturais e a partir destas, fornecer o desempenho deste material para diversas aplicações (ORTIZ, *et. al.*, 2003). Assim, o caráter hidrofílico das argilas pode ser modificado para hidrofóbico-organofílico se os cátions trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos.

2.3.15. Aplicações das argilas organofílicas

As argilas que são quimicamente modificadas são usadas atualmente em diversas áreas tecnológicas, desde a formulação de tintas e graxas até a fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos, destacando-se comercialmente as seguintes aplicações (TEIXEIRA-NETO *et.al.*, 2009):

- Fluido de perfuração base óleo: o desempenho das argilas neste campo de aplicação ocorre quando durante a perfuração elas tem funções na sustentação mecânica das paredes do poço, na lubrificação e resfriamento da broca, e principalmente, no transporte dos detritos perfurados até a superfície.

- Nanocompósitos polímero-argila: a interação das argilas com os polímeros modifica as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira nas matrizes poliméricas para seus usos na parte tecnológica.
- Agroquímicos: neste campo de aplicação, as argilas têm sido importantes para a formulação de produtos que descrevem a obtenção de composições agroquímicas inseticidas, pesticidas, bactericidas e fungicidas.
- Detergentes: as argilas são usadas aqui, em nível industrial como carreadoras de tensoativos para produtos detergentes de lavanderia.
- Fármacos: alguns produtos farmacêuticos no mercado incluem as argilas como excipientes em suas formulações. É importante aludir, que o uso depende de uns requisitos importantes para ser aplicada, por exemplo, a granulometria, o grau de pureza mineral, a quantidade de água adsorvida, composição química e contaminação microbiológica (LÓPEZ-GALINDO, 2007).
- Cosméticos: as argilas são usadas para ajustar as propriedades reológicas e a estabilização de emulsões e suspensões.
- Catalisadores: é amplo o campo das aplicações industriais de catalisadores baseados em argilas. No entanto, as mais promissoras são na área de química orgânica e química fina. Os catalisadores apresentam características importantes, como a facilidade de reutilização e a recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão, etc.

2.5 REMOÇÃO DE COMPOSTOS CONTAMINANTES

A poluição ambiental causada por emissões gasosas de COV de diferentes tipos de atividades industriais tem sido um problema preocupante, de complexa solução e cada vez mais frequente, com o agravante da falta de padrões adequados para orientar às autoridades ambientais das empresas emissoras destes contaminantes atmosféricos.

Os compostos orgânicos voláteis são emitidos por indústrias químicas e petroquímicas, de lubrificantes e combustíveis em geral, assim como o manuseio da maioria dos solventes, em muitas ocasiões sem nenhum tipo de controle apropriado.

A seleção do sistema de controle necessário para o tratamento desses poluentes ambientais depende do contaminante a ser removido, da eficiência de remoção requerida, das características do contaminante, da vazão do efluente e das características próprias de cada tipo de indústria (CAMARGO, 2011).

Existem na atualidade distintos processos para o tratamento de COV. Essas técnicas podem ser resumidas na Figura 10 a seguir:



Figura 10. Técnicas de Tratamento de COV

Entre estas tecnologias descritas para o controle de emissões de COV, os avanços em processos adsorptivos são os mais promissores. Estas pesquisas tecnológicas levam em conta o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com características específicas para as necessidades particulares de cada processo (CAMARGO, 2001).

Desde o século XX o processamento das argilas para fins industriais em tratamentos para remoção de compostos contaminantes e seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredam o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais, e também ao seu baixo custo (TEIXEIRA-NETO *et. al.*, 2009). As argilas podem ser classificadas como meios adsorventes com estruturas finamente porosas

cujo volume de espaços vazios pode chegar até 50% do volume total de partículas (LOPES, 2006). Vários estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo principal de se obter e caracterizar argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petroquímica.

Uma propriedade relevante a ser considerada durante um processo de adsorção em argilas em leito fixo é o fenômeno de inchamento que ocorre quando as partículas da argila entram em contato com uma corrente líquida.

Segundo o estudo feito por Teixeira-Neto *et. al.* (2009) as argilas são recursos naturais que tem propriedades físico-químicas que podem ser ajustadas para o uso na fabricação de produtos com propriedades específicas do material. Quando a argila é modificada quimicamente, suas lamelas individuais podem trocar seus cátions e assim obter materiais hidrofílicos ou hidrofóbicos, com suas respectivas características estruturares. Sendo o Brasil um detentor das maiores reservas mundiais de argila, é necessário fomentar a criação de parcerias para o desenvolvimento de novas técnicas de obtenção de produtos formulados com este tipo de material, objetivando agregação de valor para as argilas organofílicas.

Coelho e colaboradores (2007) destacaram as propriedades das argilas quimicamente modificadas para diversas aplicações industriais nos últimos 30 anos. Os autores concluem que as tendências atuais de aplicação são o emprego de microcristais (nano-argila) com áreas superficiais maiores e de maior pureza, com o objetivo de ampliar as aplicações industriais e resistir à competição com outros tipos de materiais.

Silva e co-autores (2006) avaliaram o comportamento da argila fluidgel tratada com HDTMA para avaliar o processo de purificação de efluentes oleosos. Os materiais obtidos foram avaliados quanto à capacidade de adsorção de óleo. Para efeito comparativo, foram realizados ensaios utilizando-se carvão ativo como material adsorvente. Verificou-se que a argila fluidgel tratada com HDTMA-Cl evidenciou um comportamento similar quando comparado ao valor da concentração de óleo no permeado obtido para carvão ativado, apresentando, portanto, um desempenho satisfatório de adsorção de óleo. Este processo se mostrou eficiente na separação óleo-água para as condições investigadas.

Cavalcanti *et. al.* (2009) realizaram um estudo com o objetivo de preparar um material adsorvente partindo de cinco diferentes tipos de argilas localizadas na região nordeste do Brasil com a capacidade de promover a separação do composto fenol encontrado em larga escala nos efluentes aquosos de indústrias petroquímicas. O sal utilizado para a organofilização foi HDTMA-Cl. A eficiência adsortiva para uma relação de massa 1 g de argila organofílica, volume de solução fenólica igual a 100 mL e concentrações iniciais entre 20 e 110 mg/L foi de aproximadamente 70%.

Paiva *et.al.* (2008) realizaram uma revisão de estado da arte sobre as propriedades, síntese, aplicações e modificações químicas das argilas organofílicas. Nesta revisão são resumidos 69 trabalhos relevantes da literatura, indicando uma forte tendência atual no uso das bentonitas para a preparação de argilas organofílicas. Aproximadamente 80% dos estudos descrevem o processo de troca catiônica, geralmente em solução aquosa e utilizando para esta modificação química principalmente sais quaternários de amônio, entre alguns outros. Cerca de 55% dos artigos mencionados modificam a argila para tratamento de nanocompósitos de polímero A segunda aplicação é como material adsorvente. Outras aplicações são nas áreas de formação de gel, catálise, remediação do solo e eletrodo.

Sharmarsarkar *et. al.* (2000) usaram argilas organofílicas a partir de montmorilonita e três cátions orgânicos (TMPA – Adam – HDTMA) para a sorção de BTEX (Benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-m-p-xileno) em soluções aquosas. Os dados foram ajustados a dois modelos, resultando melhores correlações com Freundlich que com o Modelo de Langmuir. Os surfactantes catiônicos com menor peso molecular resultaram em maior retenção de hidrocarbonetos. As isotermas para TMPA e Adam seguiram um padrão convexo, comportamento contrário ao que ocorre com o HDTMA para o qual o formato da curva é côncavo, provavelmente por um efeito de co-sorção resultante de um aumento no teor de material orgânica. A sequência da constante de afinidade de ligação para argilas organofílicas modificadas com HDTMA no processo de adsorção foi etilbenzeno> m-xileno> p-xileno> o-xileno> tolueno> benzeno. Os alquilbenzenos de cadeia longa mostraram ter maior afinidade devido a sua alta hidrofobicidade.

Em 2005 foi realizado um estudo com esmectitas sódicas policatiônicas da região de Franca –SP, modificadas com Genamin CTAC 50 – (HDTMA-Cl) visando análise do

inchamento/adsorção em compostos orgânicos de efluentes líquidos como gasolina, álcool combustível, querosene e óleo diesel (Hanna *et. al.*, 2005). Concluiu-se que os métodos de troca para transformação das argilas policatiônicas de Franca de esmectitas sódicas em esmectitas organofílicas foram eficientes. No entanto, não foram pesquisados novos sais quaternários e procedimentos de troca para aperfeiçoamento das adsorções.

Vianna *et. al.* (2004) investigaram as propriedades adsorptivas de diferentes tipos de argilas organofílicas a partir de bentonita brasileira para adsorção de hidrocarbonetos em águas contaminadas. Foi utilizado como surfactante catiônico HDTMA-Cl em diferentes teores e como sorbato de referência o tolueno. Para avaliar como as condições podem afetar as propriedades de adsorção foi feita uma caracterização da argila organofílica por análise CHN, difração de raios-X, termogravimetria e análise diferencial. Verificou-se que as propriedades de sorção deste tipo de argilas bentonitas brasileiras modificadas quimicamente apresentam grande potencial de uso em uma ampla variedade de aplicações e tecnologias ambientais, como, por exemplo, tratamento de águas subterrâneas contaminadas por subprodutos petroquímicos, usual em muitos postos de gasolina brasileiros e rede de distribuição de combustíveis.

Para remoção de COV em fase gasosa, a pesquisa feita por Nagel (2007) avaliou a adsorção de tolueno e fenol em nanotubos de carbono. A modelagem das curvas foi realizada utilizando-se o modelo da força motriz linear. Os resultados demonstraram que as contribuições devido à transferência de massa no filme externo e à difusão superficial foram muito pequenas, prevalecendo a difusão intrapartícula.

Nicolau (2008) realizou um dos primeiros estudos acerca do uso de MOFs (Metal-Organic Frameworks) na separação por adsorção em fase gasosa dos isômeros do xileno. Os resultados obtidos indicaram que o MOF em estudo apresentavam duas categorias de sítios ativos de adsorção e que a forma como as moléculas se empacotam na estrutura microporosa do sólido pode ser determinante na separação. Também foi observado que a temperatura possui um papel muito importante na adsorção das moléculas e na seletividade. O aumento da temperatura provocou uma saturação mais rápida do adsorvente, o qual significou que uma quantidade menor fora adsorvida, enquanto que o aumento da pressão parcial também favorece a seletividade devido a forma como as moléculas se empacotam

na estrutura microporosa do MOF. Foi verificado também que a capacidade de adsorção deste MOF é bastante superior à evidenciada nos zeólitos.

Em 2011 Camargo Trillos desenvolveu um modelo matemático de base fenomenológica que permitiu descrever o comportamento de sistemas de adsorção para COV em fase gasosa em concentrações baixas e moderadas com base em equações diferenciais parciais para a energia e transferência de massa considerando modelos baseados na força motriz linear (LFD) e modelo de resistência de barreira. O modelo desenvolvido foi validado com dados experimentais de curva de ruptura em aerogéis de carvão a partir de resorcinol-formaldeído caracterizados com adsorção de gases e imersão calorimétrica para a obtenção das características estruturares de microporosidade.

No campo de argilas usadas como adsorventes em fase gasosa, Hernández (2003) estudou a adsorção de COV como benzeno, tolueno, p-xileno, tetracloreto de carbono, clorobenzeno, cloroformo, n-hexano, n-heptano, n-octano e n-nonano sobre uma argila conhecida como NaBeCaLita do Estado de Puebla no México. O calor isostérico de adsorção foi obtido por meio da equação de Clausius-Clapeyron e os dados de adsorção a diferentes temperaturas foram descritos satisfatoriamente mediante o modelo de Langmuir. Os calores isostéricos de adsorção dos compostos estudados aumentaram conforme aumentava o grau de cobertura do adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Foi observada maior capacidade de adsorção para o p-xileno do que para n-octano, n-heptano e n-hexano, o que está relacionado com o número de segmentos das cadeias de carbono.

Tricloroetano e m-xileno em fase gasosa foram removidos mediante montmorilonita modificada com diferentes teores do sal HDTMA (RYU *et. al.*, 2009 e 2010). Os três tipos de argilas e a argila *in natura* foram utilizadas como adsorventes para ensaios em leito fixo de adsorção realizados a três temperaturas (24, 34 e 44 °C), sendo analisadas as isotermas de adsorção modeladas segundo as equações de Langmuir e BET. A isoterma da argila *in natura* mostrou que a capacidade adsorptiva depende da concentração inicial do vapor em intervalos de baixa concentração. Para as argilas organofílicas observou-se uma redução da capacidade de adsorção em faixas de baixas concentrações, e pode-se exibir um incremento linear a concentrações elevadas do gás. Foi encontrada uma dependência da adsorção com a concentração inicial do gás tricloroetano e com os teores do HDTMA utilizado no processo

de organofilização. O efeito da temperatura mostrou que o seu aumento no processo diminui a capacidade de adsorção do adsorvente. A dessorção foi feita com nitrogênio puro como gás de arraste. Os valores da constante k foram da ordem de 10^{-4} min^{-1} para todos os tipos de argila testados.

Heteroestruturas porosas de argilas (PCH - Porous Clay Heterostructures) também são capazes de adsorver compostos orgânicos voláteis. O estudo feito por Qu (2009) demonstrou que bentonita tratada quimicamente com brometo de cetiltrimetilamônio (CTMAB) e dodecilamina (DDA) pode remover acetona, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m-xileno e p-xileno. O estudo de adsorção verificou uma afinidade de adsorção para o composto alifático (acetona) maior do que para os compostos aromáticos, o que pode ser atribuído aos efeitos HOMO (highest occupied molecular orbital) da energia dos COV. As isotermas de adsorção foram obtidas em temperatura ambiente. Baseados nos resultados a partir do modelo implementado pode-se concluir que os parâmetros mais importantes que influenciaram a adsorção de COV em PCH foram a área transversal, a polarizabilidade, a entalpia de vaporização e o volume crítico.

Jarraya *et. al.* (2010) avaliaram a capacidade adsortiva de um material poroso (argila) do sul da Tunísia modificado quimicamente pela intercalação de brometo de didecildimetilamônio para compostos orgânicos voláteis. As isotermas de adsorção demonstraram que a intercalação deste sal melhorou a capacidade de adsorção para o tolueno, ciclo-hexano e clorobenzeno atingindo valores de 2; 2,5 e 3,5 mg/g respectivamente. O estudo demonstrou também que os valores para a capacidade de adsorção desta argila organofílica são semelhantes aos dados obtidos com zeólitas.

2.6 TÉCNICAS E ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS

2.6.1 Estabilidade e degradação térmica

2.6.1.1 Termogravimetria (TGA)

Esta análise é realizada para se avaliar a variação de massa de uma amostra mantendo uma atmosfera controlada, em função da temperatura ou do tempo. Ela permite conhecer a pureza e quantidade de água, complementando informações sobre a estabilidade

térmica, velocidades de reação e composição da amostra. O tamanho da amostra varia segundo o equipamento da análise. A avaliação deste teste permite determinar a temperatura de perda dos óxidos de cátions trocáveis e assim obter uma temperatura de calcinação ótima.

2.6.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Esta técnica mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, quando ambos estão submetidos a uma variação controlada de temperatura. Esta, por sua vez, permite conhecer qualitativamente as transformações que as argilas começam a sofrer durante o aquecimento.

2.6.2 Propriedades adsortivas

2.6.2.1 Porosimetria de Mercúrio

Uma avaliação da densidade aparente pode ser feita por meio desta técnica, a qual permite caracterizar o sistema poroso dos materiais, como a razão do volume de poros da partícula sobre o volume total da partícula. O ensaio porosimétrico consiste na injeção de mercúrio a pressão, registrando o volume de mercúrio adsorvido. Para cada intervalo de pressão que seja considerado, o volume de mercúrio adsorvido será o volume de poros da amostra que tem um determinado intervalo de tamanho de acesso. Além de obter a curva da distribuição do volume de poros da amostra em função do tamanho de acesso aos mesmos, também permite obter outros parâmetros do sistema poroso: porosidade acessível ao Hg, porosidade capturada, eficácia da drenagem, superfície específica, dentre outros (MORALES, 2008).

2.6.2.2 Picnometria a gás hélio

O picnômetro de gás hélio pode determinar o volume real de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de um gás em uma câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Este equipamento é basicamente constituído por duas câmaras de volumes

conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão) (MOURA et. al., 2002).

2.6.2.3 Fisissorção de N_2 (BET)

O método BET (Branauer-Emmett-Teller) é baseado no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 , formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. Por conseguinte, a técnica avalia a área superficial, entendendo-se como a área de superfície intersticial de espaços vazios (ou seja, os poros), tanto por unidade de massa, como unidade de volume do material poroso.

2.6.2.4 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Esta técnica de caracterização de adsorventes argilosos corresponde à medida da capacidade que determinados aluminossilicatos tem de adsorver e trocar íons. Normalmente, os cátions são trocados e seu poder de troca está relacionado à carga e ao tamanho dos íons em solução (AGUIAR e NOVAES, 2002). A CTC resulta de substituições isomórficas nas folhas de octaedros e de tetraedros ou ainda de ligações químicas quebradas nas arestas das partículas, sendo uma propriedade fundamental dos argilominerais, especialmente quando usados como adsorventes onde é importante conhecer a troca de íons durante sua modificação. Solos com teores de argila e matéria orgânica distintos apresentam diferentes capacidades de troca catiônica, como ilustrado na Figura 11.

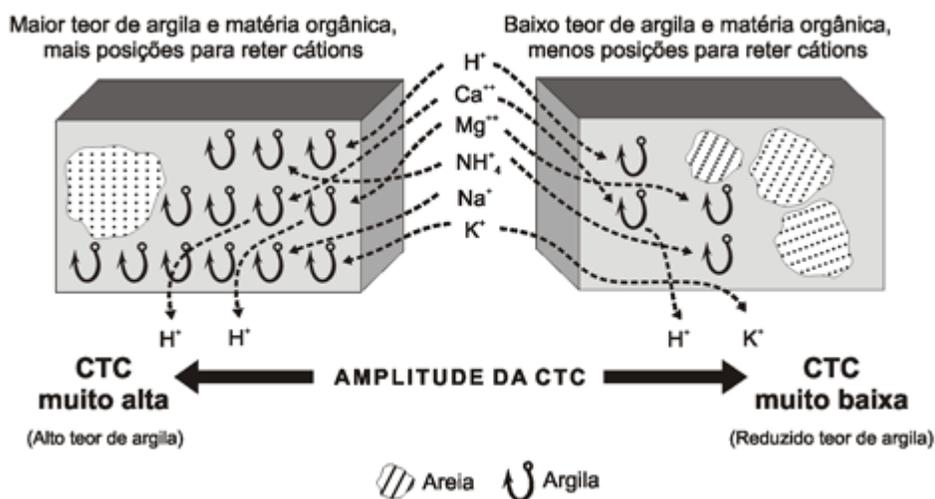


Figura 11. Diferenças de capacidade de troca de cátions em dois tipos de solos

(Fonte: www.pedologiafacil.com.br)

2.6.3 Organofilização

2.6.3.1 Teste de Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster faz uma avaliação qualitativa da capacidade de inchamento da argila (SOUZA SANTOS, 1989). A metodologia baseia-se em peneirar 1 g de argila em peneira ABNT nº 200 e adicioná-la lentamente em 100 mL de água destilada em quantidades muito pequenas em intervalos de 5 min. até que toda a argila tenha sido adicionada. Depois de 24 horas de repouso, é possível observar o volume de inchamento da massa de argila, em mL/g.

2.6.3.2 Difração de Raios -X (DRX)

A avaliação e medida dos espaçamentos basais provenientes do argilomineral que está constituindo a bentonita provêm do fato de verificar que cada plano de um cristal pode se comportar como uma superfície refletora para os raios X. No entanto, também é importante conhecer o tipo, concentração e orientação do radical orgânico, proveniente do tensoativo usado e intercalado na argila. Quando uma molécula orgânica é intercalada entre as galerias de um argilomineral, a medida do espaçamento basal geralmente aumenta PAIVA (2009).

Para o cálculo da distância interplanar foi utilizada a fórmula da Lei de Bragg, segundo a equação 1:

$$N.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde:

N: número inteiro positivo (geralmente é 1)

λ : comprimento de onda do raio X

d: distância entre as camadas ou planos de átomos

θ : ângulo entre o raio incidente e o ângulo de difração

2.6.3.3 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica de análise fornece a estrutura interlamelar e a fase de alquilamônio que está sendo adquirida pelas galerias das bentonitas. Frost e colaboradores (2008) utilizaram esta técnica para obter características da mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico de uma bentonita modificada quimicamente com sais quaternários de amônio, a diferentes concentrações.

2.6.4 Morfologia e composição química

2.6.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica é amplamente usada no estudo da topografia superficial de materiais sólidos. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a reprodução de imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes).

2.6.4.2 Composição química a partir de espectroscopia de raios x por energia dispersiva (EDX)

A análise da composição química por espectroscopia de raios X permite identificar e quantificar a composição global de um sólido. O EDX é um equipamento com um dispositivo de estado semiconductor, que detecta os raios X e converte sua energia em cargas elétricas, sendo captadas tanto cargas positivas quanto negativas. Essas cargas fornecem um sinal, que depois de processado permite a identificação do elemento correspondente.

2.4. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção visando à remoção de um determinado adsorbato é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático. Os dados de equilíbrio são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção, ou seja, informações da quantidade do adsorbato adsorvido no equilíbrio em função da concentração do adsorbato no equilíbrio na fase gasosa. A forma das isotermas

também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente.

Há na literatura diversos modelos que descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção (COONEY, 1999; LEVAN, CARTA e YON, 1997). Os ensaios de equilíbrio são realizados para se conhecer o comportamento do par adsorvente/adsorbato em estudo, definir a capacidade de adsorção e a forma da isoterma de equilíbrio.

Um método para obter uma isoterma de adsorção consiste em alcançar o equilíbrio do par adsorbato-adsorvente a concentrações diferentes do adsorbato, com uma quantidade fixa de um adsorvente. Esta medição é feita a temperatura constante e as concentrações finais do adsorbato são representadas graficamente em função das concentrações do adsorbato na fase adsorvida (ARAUJO, 2007)

2.5. Isotermas de Adsorção em Gases

A quantidade adsorvida de um composto em fase gasosa (x) por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio, depende da Pressão (P), da Temperatura (T), assim como também da natureza do sólido adsorvente e da espécie que está sendo removida (CARDOSO, 2006).

A quantidade adsorvida pode ser representada como:

$$x = f(P, T, \text{adsorvente}, \text{adsorbato})$$

Para um sistema dado adsorvente-adsorbato, a temperatura constante, se pode escrever então que:

$$x = f(P)_{T, \text{adsorvente adsorbato}}$$

A representação anterior é basicamente uma isoterma de adsorção, e é aplicada para conhecer o comportamento da adsorção de um componente puro na fase gasosa. As isotermas de adsorção podem ser classificadas por vários tipos. BRUNAUER e colaboradores (1938) propuseram a divisão das isotermas em cinco categorias, as quais foram baseadas no comportamento experimental observado. O tipo de classificação é comumente chamado como de BET (BRUNAUER, EMMET e TELLER).

A Figura 12 apresenta os tipos de isotermas, em gráficos de volume adsorvido (V_{ads}) em função da pressão normalizada (Razão entre a pressão e a pressão de vapor do adsorbato (P/P_0)).

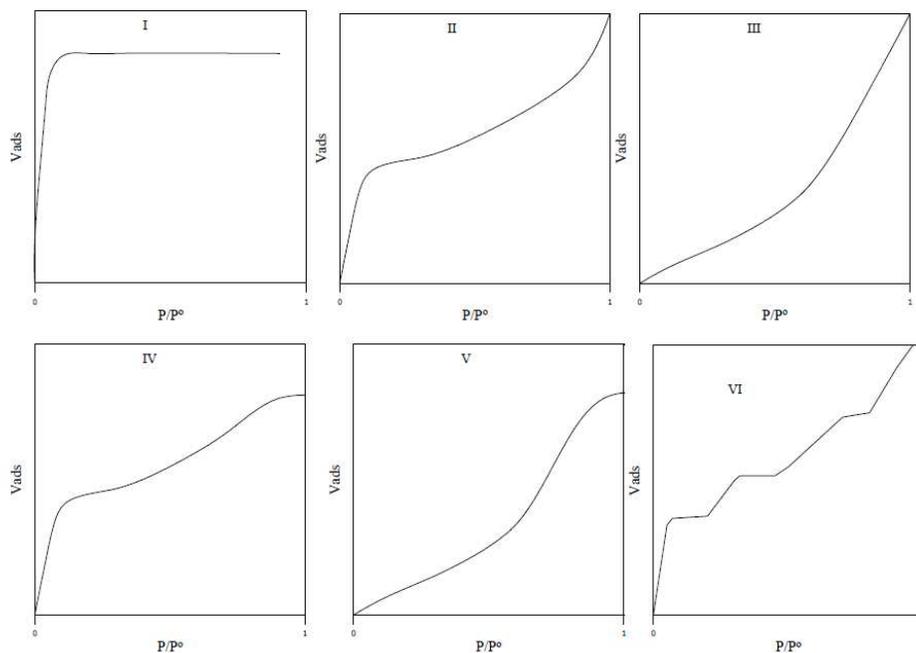


Figura 12. Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC

Fonte: CARDOSO (2006).

A Curva I é caracterizada como a adsorção que ocorre a pressões relativamente baixas e é o tipo do comportamento para sólidos micro porosos. A Curva II é característica de sólidos macro porosos ou não porosos. A Curva III representa a interação adsorvente-adsorbato quando esta é baixa. O tipo de Curva IV é característica de sólidos meso porosos, a qual apresenta um acréscimo da quantidade adsorvida a pressões relativamente intermediárias e ocorre mediante um mecanismo de preenchimento das multicamadas. A Curva V é um tipo raro de adsorção. Não existe interação significativa entre o adsorbato e o adsorvente, em comparação com as interações adsorbato-adsorbato. O comportamento observado no tipo de curva VI é ainda mais raro e só ocorre para sistemas nos quais as interações sólido-adsorbato são relativamente fortes, assim como condições especiais de temperatura.

2.5.1. *Isoterma de Langmuir*

O modelo proposto por Langmuir (1918) é o mais simples das isotermas de adsorção. Segundo Moore (1976), a teoria assume que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinações químicas. É derivada a partir das seguintes hipóteses: as superfícies são energeticamente homogêneas; a adsorção ocorre em uma única camada e todos os sítios ativos tem igual afinidade pelo adsorbato, portanto, a adsorção de um sítio não vai afetar a adsorção do sítio adjacente a este, a adsorção que ocorre apenas nos sítios ativos. A isoterma de Langmuir é comumente apresentada na equação 2:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

q_e = massa do adsorbato adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com a fase gasosa (mg de adsorbato/g de argila organofílica);

C_e = concentração do adsorbato na fase fluida em equilíbrio com a fase adsorvida (mg/L);

q_{\max} = constante empírica referente à energia livre de adsorção.

2.5.2. *Isoterma de Freundlich*

A expressão proposta por Freundlich, para avaliar as condições de equilíbrio é representada pela Equação 3:

$$q_e = K_{ad} \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (3)}$$

Onde

q_e = quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente (mg/g ou mol/g);

C_e = concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L ou mol/L);

K_{ad} = capacidade de adsorção;

n = intensidade do processo de adsorção.

Duas observações sobre esta equação da isoterma de Freundlich devem ser mencionadas. Neste modelo não há exigência quanto à superfície aproximar-se de um valor constante correspondente a uma monocamada completa. Adicionalmente, a forma da equação mostra que q pode continuar a aumentar sem limite com o aumento de C_e , o que implica que esta equação pode não apresentar ajustes satisfatórios para altos valores de C_e . Finalmente, pode-se afirmar que esta equação normalmente correlaciona bem os dados experimentais para adsorventes heterogêneos em uma ampla faixa de concentração (COONEY, 1999; BRUSCH, 2005).

2.6. **Calor Isostérico de Adsorção**

O calor isostérico de adsorção é a razão entre a mudança infinitesimal da entalpia no adsorbato e a alteração infinitesimal na quantidade adsorvida (NICOLAU, 2008). O calor liberado é uma informação importante nos estudos cinéticos, já que quando é liberado calor na adsorção, a energia liberada é parcialmente adsorvida pelo material adsorvente e parcialmente dissipada para o meio. A quantidade que está sendo adsorvida pelo material aumenta a temperatura da partícula e este aumento acarreta na diminuição da taxa de adsorção, a qual é controlada pela taxa de arrefecimento da partícula no processo de

adsorção (NICOLAU, 2008). O conhecimento do calor isostérico de adsorção é, portanto, essencial no estudo da cinética de adsorção.

O calor isostérico de adsorção envolvido neste processo, está diretamente relacionado ao tipo de ligação do adsorbato com a superfície, assim como a heterogeneidade superficial, o tamanho relativo das moléculas adsorvidas (ROMANIELO, 1991); e é calculado pela equação termodinâmica de van't Hoff:

$$\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad \text{Equação (4)}$$

2.7. CURVAS DE RUPTURA

A adsorção em leito fixo é um processo em estado não estacionário. A representação gráfica desse modo de operação é uma curva de ruptura, a qual indica a concentração de adsorbato no efluente da coluna em função do tempo de processo (BRUSCH, 2005).

Na indústria geralmente surge a necessidade de se recuperar diferentes tipos de compostos presentes em um fluido, seja ele líquido ou gasoso, o que pode ser obtido a partir da passagem do fluido contendo o adsorbato através de uma coluna de leito adsortivo. Os perfis de concentração do adsorbato ao longo de um leito fixo são ilustrados na Figura 13.

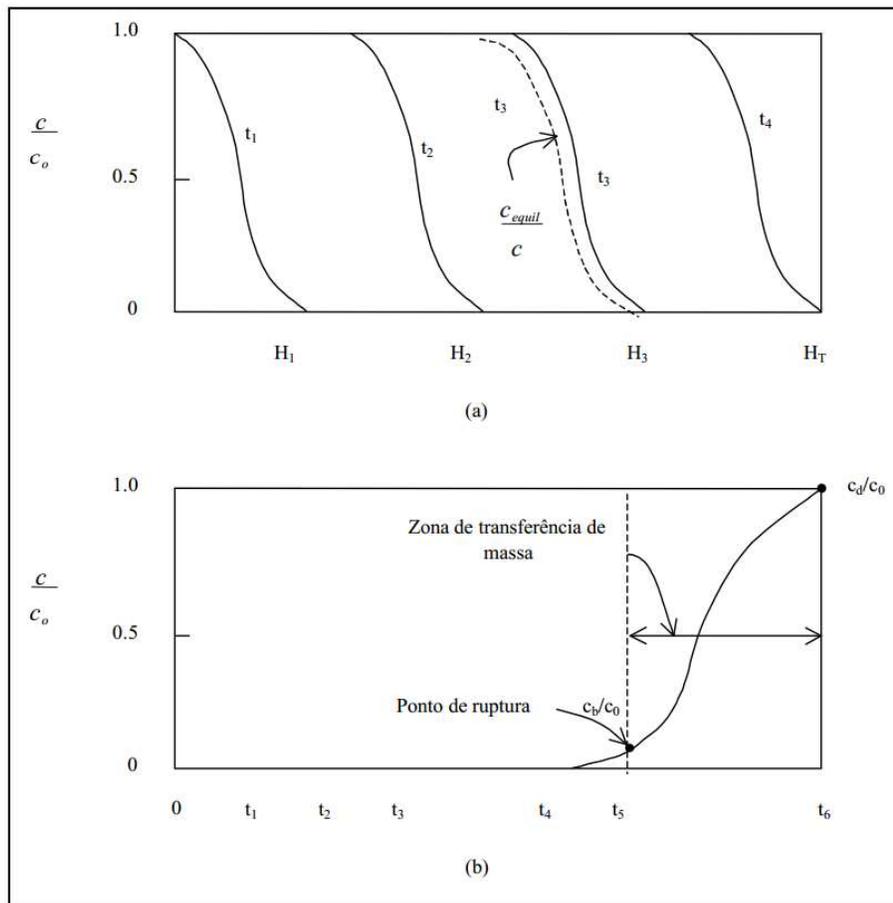


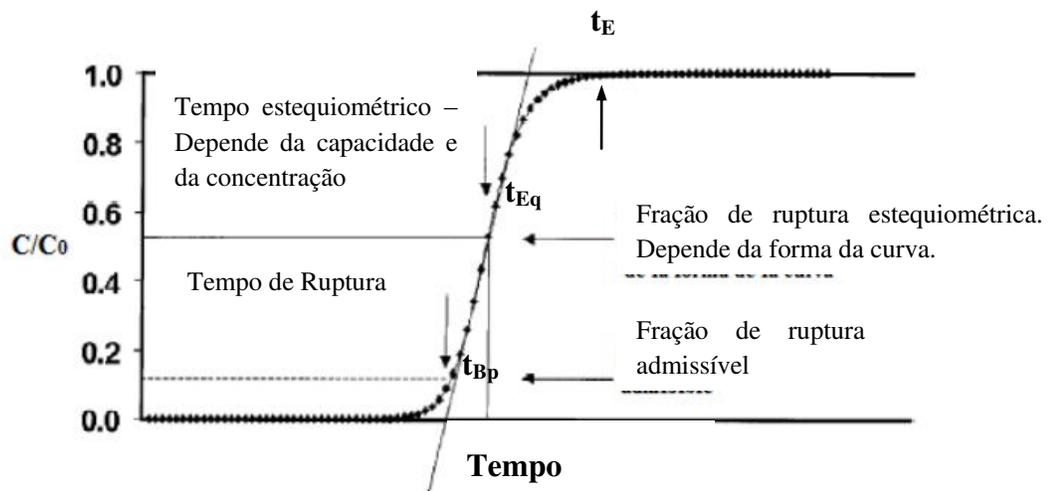
Figura 13. Perfis de concentração em um leito fixo: (a) perfis de concentrações em várias posições e em diferentes tempos; (b) perfil de concentração da corrente gasosa na saída do leito

Fonte: Adaptada de (BRUSCH, 2005)

No início, a camada de adsorvente situada na parte inferior da coluna adsorve a solução rápida e efetivamente, reduzindo, assim, a concentração do soluto na saída da coluna. Nessa situação, a camada superior do leito está praticamente livre de adsorbato e por isso pode-se determinar uma zona de adsorção (Zona de Transferência de Massa - ZTM), onde a concentração vai mudando com muita rapidez. Continuando com o fluxo da corrente gasosa, esta zona de adsorção move-se descendentemente pela coluna, a uma taxa ordinariamente muito mais lenta que a velocidade linear através do leito. Conforme continua a adição da solução na coluna, praticamente metade do leito estaria completamente saturado com este adsorbato, porém a concentração no efluente seria aproximadamente zero. Quando esta zona de transferência de massa (ZTM) estiver

alcançando a parte superior do leito e a concentração do soluto no efluente for aumentando gradualmente, o sistema inicia a ruptura. Então, neste ponto, a concentração do soluto no efluente aumenta rapidamente até a concentração do soluto igualar-se substancialmente ao valor da concentração na solução inicial (C_0). A partir deste momento, pouca adsorção ocorre, sendo que, para propósitos práticos, o leito está em equilíbrio com a solução de alimentação. O processo inverso ocorre quando a solução é alimentada no topo da coluna. Um exemplo de curva típica de ruptura encontra-se na Figura 13.

A curva de ruptura é a relação entre a concentração de saída e a concentração de entrada do composto em estudo em um leito fixo de material poroso adsorvente o qual é alimentado continuamente com uma vazão e concentração constante, representado na Figura 14, onde o tempo estequiométrico t_{Eq} relaciona a concentração de entrada, determinada pela vazão da corrente gasosa, a concentração e a capacidade do leito adsorvente em equilíbrio com o adsorbato na fase gasosa (CAMARGO, 2011). A tangente é uma referência do grau efetivo da adsorção no leito e o tempo de ruptura que representa a vida útil do material adsorvente para as condições avaliadas.



Tangente depende da velocidade de adsorção

Figura 14. Curva Típica de Saturação de adsorventes em leito fixo

Fonte: Adaptado de (CAMARGO, 2011).

O ponto de ruptura ou “breakpoint” t_{BP} é definido como o instante em que o adsorbato é detectado à saída da coluna ($C_c \approx 5\% C_o$) e o tempo de exaustão t_E ocorre quando a concentração C_d corresponde a 95 % da concentração inicial. Na situação ideal, ou seja, na ausência de resistências à transferência de massa, a resposta da coluna seria um degrau posicionado em $t = t_{Eq}$ (tempo estequiométrico) (RUTHVEN, 1984).

Muitos são os parâmetros que contribuem para a forma da curva de ruptura como a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração de soluto na alimentação e a altura do leito de adsorvente (YAGINUMA, 2007).

Para uma operação correta do sistema, é importante avaliar a faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento, para que os valores estejam de acordo com as condições de adsorção que se requerem.

CAPÍTULO 3. MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada a metodologia usada para a realização do trabalho, que inclui a caracterização do adsorvente, a descrição do processo de organofilização, a preparação do adsorvente, as curvas de ruptura, isothermas de adsorção e estudo termodinâmico.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Adsorvedor

Neste estudo, foram usados cartuchos (tubos) que são comumente usados para trabalho de amostras em laboratórios de compostos do ar. Estes cartuchos (de aço inoxidável) são específicos para o uso em equipamentos de dessorção térmica automática (DTA) acoplados a cromatógrafos. Um esquema do tubo adsorvedor empregado está ilustrado na Figura 15.

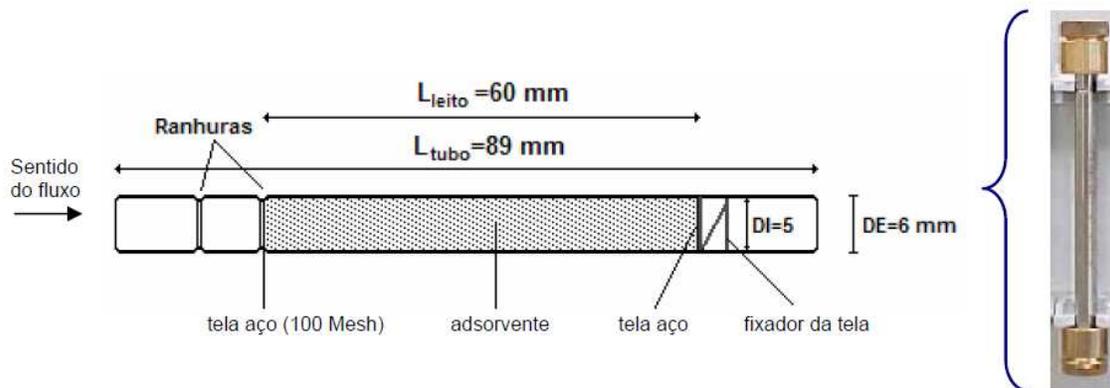


Figura 15. Esquema do tubo adsorvente (foto com as tampas de condicionamento)

(Fonte: NAGEL, 2007).

Foram pesadas as mesmas quantidades de argila em todos os ensaios (650 mg). Os tubos foram preenchidos com a argila na posição vertical e sob vibração, a fim de se aumentar a capacidade de carga do tubo e minimizar a fração de espaços vazios no leito.

3.1.2. *Bentonita FluidGel*

Utilizou-se de uma argila esmectítica sódica comercial nacional proveniente do município Boa Vista, Estado da Paraíba, fornecida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda como base para a síntese do material adsorvente.

3.1.3. *Adsorbato*

O xileno é um solvente orgânico, hidrocarboneto aromático, conhecido comercialmente por “xilol”, é constituído por uma mistura de isômeros orto, meta, paraxileno e etilbenzeno, apresentando um ponto de ebulição de 140 °C. É obtido da destilação fracionada do alcatrão da hulha e por processos petroquímicos. É um líquido inflamável, incolor, odor característico. Suas especificações são:

XILENO (XILOL)

Unidade: 1L

Marca: Merck

Código: 1086851000

Fornecedor: Furlab Ltda.

Fórmula Química	$C_6H_4(CH_3)_2$
Quantidade	1 l = 0,86 kg
Densidade (d 20 °C / 4 °C)	0,860 – 0,866

3.1.4. Sal quaternário de amônio

Para a preparação da argila bentonita organofílica foi utilizado um sal quaternário de amônio, o HDTMA-Br (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio), com a seguinte fórmula molecular (Figura 16):

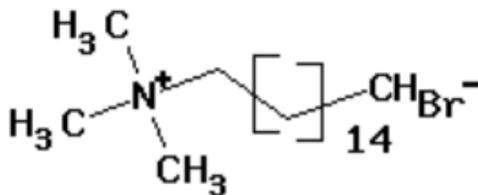


Figura 16. Fórmula Estrutural do HDTMA-Br

Fonte: http://structuresearch.merck-chemicals.com/getImage/MDA_CHEM_814119

O sal HDTMA-Br foi escolhido devido a sua grande afinidade para retenção de compostos orgânicos. Alguns trabalhos anteriores (YILDIZ, et. al., 2006, FURAKAWA, 2009, SHANKAR, 1999) tem se baseado na ação deste tipo de tensoativo para a adsorção de compostos gasosos orgânicos aromáticos, como os BTEX.

As especificações do produto são:

HEXADECYTRIMETHYL-AMMONIUM BROMIDE

Unidade: 1 kg

Marca: Sigma-Aldrich

Código: H5882

Fornecedor: Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

Fórmula Química: C₁₉H₄₂BrN

Nível de Qualidade

PREMIUM

Descrição

Catiônica

Aparência

Pó

Cor	Branca
CMC (Carboxi Metil Celulose)	0,92 mM (20-25 °C)
Solubilidade em H ₂ O	Solúvel 50 mg/mL
HLB (Hidrofílico-Lipófilo Balance)	10

3.1.5. Monitor Contínuo de Hidrocarbonetos

Os valores da concentração do o-xileno na entrada e na saída do leito fixo de argila HDTMA-Br foram obtidos por meio de um analisador de hidrocarbonetos totais (Enviroment S.A., HC51, No. 159) com detector de ionização de chama (FID), o qual fornece os valores da concentração de hidrocarbonetos totais presente na corrente gasosa. O equipamento provê as medições em partes por milhão (ppm), a qual é uma unidade usualmente usada para reportar as concentrações de poluentes gasosos, embora que também é bastante empregada a unidade de mg/g.



Figura 17. Diagrama do Analisador de Hidrocarbonetos

O monitor opera na faixa de 1 a 1000 ppmC com tempo de resposta de cerca de 10 s. A calibração estática foi feita com gás padrão composto de propano 300 ppm (Cilindro 891045, White Martins Praxair Inc. Gases Especiais, certificado n° 16749391) e sua realização e validação a cada nova etapa de testes é essencial para que se possa garantir a precisão e autenticidade dos dados coletados.

Algumas características deste equipamento são:

- ✓ Alta sensibilidade, estável, detector FID linear;
- ✓ Controle de emissões respeito as fontes industriais que emitem compostos orgânicos voláteis;
- ✓ Monitoramento contínuo das emissões (CEM) por extração de diluição;
- ✓ Temperatura pneumática controlada;
- ✓ Tempo de resposta automática;
- ✓ Curva de calibração em tempo real;
- ✓ Faixa de medição variáveis;
- ✓ Limite inferior detectável: 0,05 ppm;
- ✓ França: Certificado NF pelo LNE.

3.2. PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO DA ARGILA BENTONITA FLUIDGEL *IN NATURA*

A metodologia aplicada na organofilização da argila bentonita para a intercalação dos cátions dos sais quaternários de amônio entre as camadas estruturais do argilomineral foi a intercalação em dispersão aquosa a 4% (PAIVA, 2009).

Para a organofilização da bentonita utilizou-se 2,5 L de água deionizada. Em seguida, 100 g de argila e 205,112 g do sal quaternário de amônio foram adicionados à água que permaneceu, então, por 12 horas sob agitação mecânica com aproximadamente 50 rpm. Terminada a agitação, a solução foi filtrada em funil de Buchner e lavada com água deionizada. Nos ensaios realizados, se fizeram provas com amostras sem lavagem, obtendo resultados melhores comparados com amostras que passavam por uma etapa de lavagem, concluindo assim que esta etapa não era determinante no processo. Vale a pena mencionar que nesta etapa do processo de organofilização não foi necessário lavar a torta úmida, o qual é essencial para a diminuição dos custos de produção deste importante insumo industrial. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a 60 ± 5 °C, por 48 horas e depois, triturados.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ARGILA BENTONITA *IN NATURA* E ORGANOFÍLICA

A caracterização das argilas bentonitas *in natura* e organofílica foi realizada a partir das seguintes técnicas e análises:

3.3.1. Estabilidade e degradação térmica (TGA e DSC)

A análise de termogravimetria (TGA) foi realizada em equipamento da marca Micromeritics do laboratório LCPP (Laboratório de Análise e Caracterização de Produtos e Processos) do DEPro/FEQ/UNICAMP. As curvas DSC foram obtidas por um equipamento de análise térmica DSC -50 (Shimadzu). As condições de realização das amostras de argila foram: vazão 50 mL/min de N₂, desde a temperatura ambiente até 1000 °C e razão de aquecimento 10 °C/min.

3.3.2. Avaliação da densidade aparente da Partícula (Porosimetria de Hg)

A porosidade da partícula foi obtida através de um porosímetro de Hg (Autopore II, marca Micromeritics, modelo 9400) no LEA do DDPP/FEQ/UNICAMP. As condições de operação para altas e baixas pressões foram: pressão de evacuação: 50.000 µm Hg, tempo de evacuação de 60 min e tempo de equilíbrio de 30 segundos.

A porosidade da partícula foi calculada a partir da equação 5:

$$\varepsilon_{partícula} = \left(1 - \frac{\rho_{partícula}}{\rho_{sólido}} \right) \quad \text{Equação (5)}$$

3.3.3. Determinação do volume do sólido

A densidade real foi obtida mediante a medição em um picnômetro de gás He (Accupyc 1330, marca Micromeritics) do DEPro/FEQ/UNICAMP. A temperatura usada foi de 31 °C e a taxa de equilíbrio 0,0050 psig/min.

3.3.4. Determinação da área superficial e características dos poros (BET)

Estas análises foram realizadas por fisissorção de N₂ (método BET) em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics. A área superficial das argilas no diâmetro médio de partículas 0,3 mm foi obtida na temperatura do nitrogênio líquido em ebulição e calculada pela equação de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.3.5. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica da bentonita fluidgel é de fundamental importância na preparação de argilas organofílicas porque determina a quantidade de íons alquilamônio que podem ser intercalados entre as camadas da mesma, expandido-a (LEITE *et. al.*, 2008).

A capacidade de troca catiônica da argila foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100). Em função da composição original desta argila (sodificada), não foi necessária a adição inicial de carbonato de sódio às amostras.

Inicialmente, pesou-se 2,5 gramas de argila fluidgel sódica a qual foi transferida a um erlenmeyer que continha 100 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida, o erlenmeyer foi colocado em agitador magnético por 15 horas sob agitação constante. Após este período, a solução foi centrifugada e o sobrenadante coletado, a fim de se medir a concentração do íon sódio na solução.

As análises foram realizadas duas vezes em triplicata com a argila Fluidgel *in natura*. Determinou-se a CTC da argila, mediante a Equação 6:

$$CTC = \frac{C_{Na^+} \times V_{NH_4}}{10 \times m \times f} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

CTC = Capacidade de Troca de Cátions (meq/100 g de argila);

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

V_{NH_4} = Volume de acetato de amônio 3M (mL);

m = massa da amostra seca (g);

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

3.3.6. *Teste de inchamento de Foster*

A avaliação do inchamento da argila em água foi realizada utilizando o teste de inchamento de Foster, segundo os critérios da metodologia descritos por FOSTER (1953) *apud* VALENZUELA DÍAZ (1994). Para complementar a avaliação do caráter hidrofílico/organofóbico, os testes também foram realizados em xileno. O teste consistiu em colocar 1,0 g de argila passada em peneira ABNT no. 200 (74 μm) em 100 mL de água destilada em uma proveta, sem agitação, o volume da argila expandida foi medido em mL após 24 horas de repouso à temperatura ambiente.

3.3.7. *Cristalinidade e espaçamento basal (DRX)*

As análises foram realizadas em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD 7000, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP). O aparelho utilizado foi da marca Philips, modelo X'PERT com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40mA, comprimento de onda 1,542 Å, tamanho do passo de 0,02 2θ e tempo por passo de 1,0 s.

3.3.8. *Determinação dos grupos funcionais (FTIR)*

Os espectros foram obtidos por um espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) Marca: Thermo Scientific Modelo: Nicolet 6700 (Madison/USA) do LRAC/FEQ/UNICAMP.

As medidas foram feitas no modo transmitância em comprimentos de onda na faixa de 4000-400 cm^{-1} e uma resolução de 4 cm^{-1} , utilizando-se o método da refletância difusa.

3.3.9. Morfologia do sólido (MEV)

As micrografias para análise da morfologia das argilas foram obtidas através de microscópio eletrônico de varredura (marca LEO, Electron Microscopy/Oxford (Inglaterra) modelo LEO 440i) acoplado a um EDX. Faixa de trabalho: Aumento: 30 a 300.000x, Resolução: 10 nm, tamanho de amostras: até 2,5 x 2,5 x 0,7 cm, distância de trabalho (foco): de 3 a 50 mm, energia do feixe de elétrons (tensão de aceleração): 300 V a 30 KV, corrente do feixe de elétrons: 1 pA a 1 mA.

3.3.10. Composição química semi-quantitativa por EDX

As amostras foram previamente passadas em peneiras ABNT No. 200 e recobertas com liga de ouro-paládio, no equipamento LEO, modelo LEO 440i , modelo EDX: 6070, instalado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Para o recobrimento metálico foi usado um equipamento: Sputter Coater POLARON, modelo: SC7620, marca: VG Microtech (Inglaterra). A espessura da camada de ouro usada foi de 92 Å.

3.3.11. Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito fixo, foi calculada a partir da equação 7:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{espaços vazios no leito}}}{V_{\text{total do leito}}} \quad \text{Equação (7)}$$

sendo que o volume de espaços vazios no leito pode ser obtido pela equação 8:

$$V_{\text{espaços vazios no leito}} = V_{\text{total do leito}} - V_{\text{partícula}} \quad \text{Equação (8)}$$

e

$$V_{partícula} = \frac{m}{\rho} = \frac{\text{masa da partícula (g)}}{\text{densidade aparente (g / cm}^3\text{)}} \quad \text{Equação (9)}$$

O cálculo do volume total foi obtido multiplicando-se a área da seção transversal do leito pela altura atingida pela argila organofílica no leito.

3.4 MONTAGEM EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado para a adsorção de o-xileno em argila organofílica está apresentado na Figura 18. Para cada ensaio realizado, a corrente de entrada foi formada por ar ambiente pressurizado por um compressor passando por um leito de carvão ativado e outro de sílica gel eliminando impurezas e umidade em excesso. A esta corrente foi adicionado o composto contaminante vaporizado por borbulhamento ou difusão em um balão de vidro o qual permaneceu imerso em um banho termostático a temperatura constante.

Para os ensaios de adsorção, usou-se um leito fixo de aço inoxidável de 89 mm de comprimento e 5 mm de diâmetro interno. O leito foi preenchido com 650 mg de argila fluidgel organofílica com HDTMA-Br.

O ar empregado foi obtido pela compressão do ar atmosférico seco em leito de sílica gel e isento de voláteis garantido por um leito de carvão ativado (ar zero). A corrente de ar contaminada foi misturada com uma corrente de ar zero em proporções conhecidas e controladas através de válvulas reguladoras de pressão e das vazões por rotâmetros de alta precisão. Uma corrente de purga controlada do excesso foi empregada para melhorar a estabilidade do sistema e para permitir o controle da vazão no leito sem alterar as vazões das correntes totais.

O sistema experimental incluiu rotâmetros para medição das vazões e válvulas reguladoras de pressão para a obtenção de experimentos muito mais estáveis e assim dados com menores erros de operação. O gás de entrada no leito entrou em contato com a corrente gasosa proveniente de ar atmosférico tratado com carvão e sílica acrescido do composto o-xileno obtido por borbulhamento ou difusão da fase líquida.

O leito de adsorção instalado no sistema pode ser submetido a três regimes de operação diferentes: (a) pode receber a mistura sintética de o-xileno na concentração conhecida para adsorção; (b) pode receber ar isento de xileno para dessorção ou pré-condicionamento do leito e (c) pode não receber fluxo algum devido ao acionamento do by-

pass. No modo *by-pass* o sistema permite a análise das concentrações de entrada do leito. Estas alterações foram promovidas por três válvulas solenoides de três vias interligadas por meio de chaves elétricas para acionamento simultâneo de forma a prevenir perturbações no sistema e alterações na composição dos gases.

A análise do gás foi realizada por meio de um monitor de hidrocarbonetos totais marca Environment modelo HC 51M, com detector de ionização de chama.

As vazões dos rotômetros foram calibradas com um medidor volumétrico primário DRYCAL modelo DCL-ML. O leito fixo foi imerso em banho termostático com temperatura controlada, com uma tubulação na forma de serpentina para se atingir a temperatura de adsorção desejada.

O equipamento HC 51M forneceu os valores de concentração de hidrocarbonetos totais presentes no efluente de saída do leito de adsorção, porém para obter o valor de concentração de o-xileno na entrada do leito, dividiu-se o valor medido pelo número de carbonos do composto. O equipamento forneceu as medidas em partes por milhão (ppmv), unidade que é comumente usada para o estudo de concentrações de poluentes gasosos. Outra unidade usualmente empregada para reportar concentrações de poluentes gasosos é o mg por litro (mg/L), e, para obter os valores de concentração de o-xileno no leito, o resultado em ppm foi multiplicado pela massa molar M (g/mol) do composto e dividido pelo volume molar da mistura V (l/mol), conforme equação 10:

$$C_{(mg/l)} = 1000 \cdot \frac{M}{V} \cdot C_{ppm} \quad \text{Equação (10)}$$

Onde:

$$M = 106,17 \text{ g/mol}$$

$$V = 24,3857 \text{ l/mol}$$

Os estudos foram conduzidos nas temperaturas de 5, 10 e 15 °C, vazões de 90 mL/min e concentrações de o-xileno na faixa de 100 a 725 ppm. A definição da vazão de operação foi realizada a partir de um estudo preliminar fluidodinâmico.

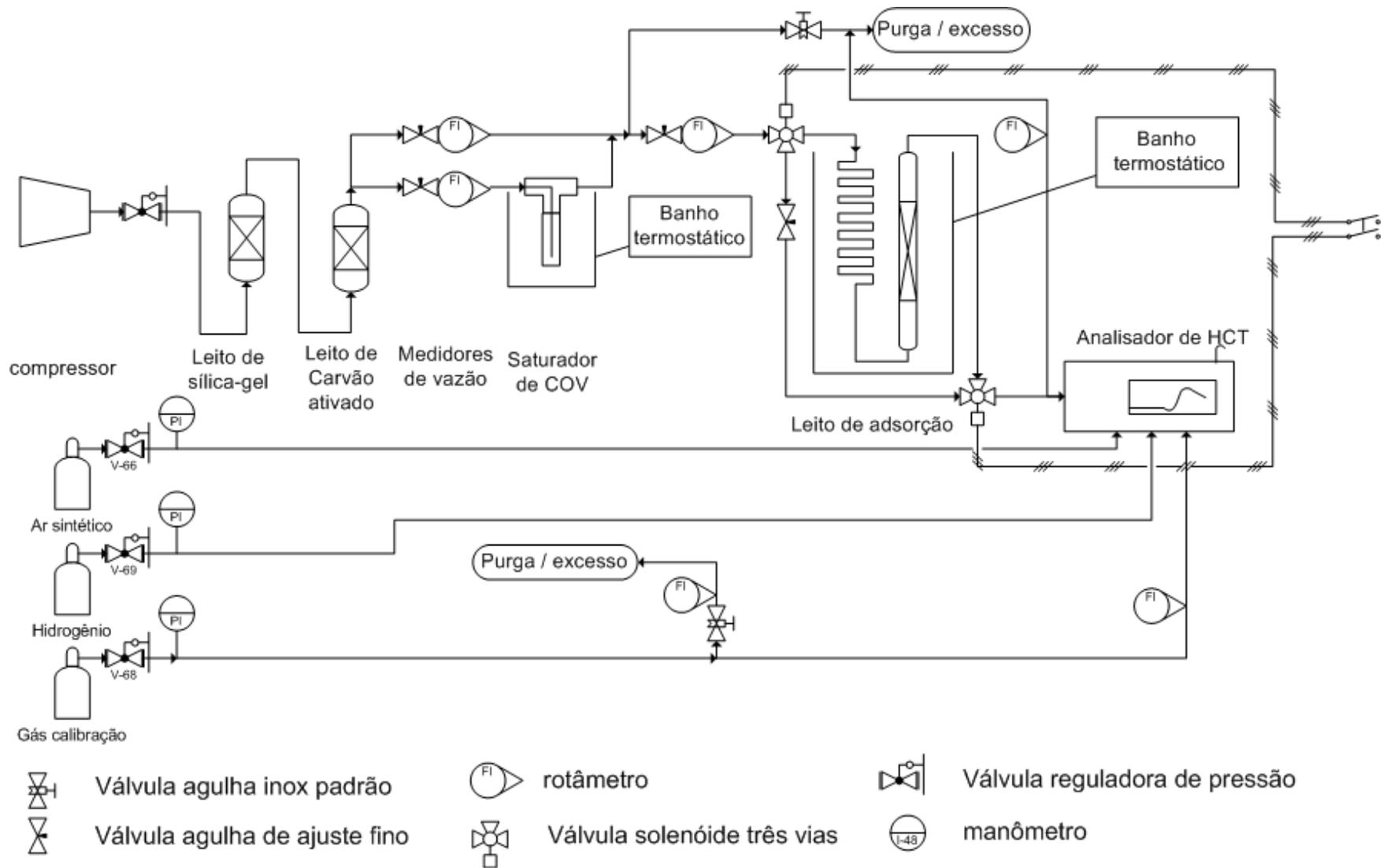


Figura 18: Esquema da Montagem Experimental do Processo de adsorção em leito fixo.

3.5 METODOLOGIA PARA OBTENÇÃO DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, que foram construídas a partir de curvas de ruptura do leito a diferentes concentrações. Cada ponto da isoterma corresponde ao ponto de equilíbrio (saturação) da curva de ruptura, onde a quantidade de material adsorvido no equilíbrio (q_e) corresponde à quantidade total adsorvida no leito (q_i) e a concentração de equilíbrio em solução (C_e) corresponde à própria concentração inicial da solução que está sendo alimentada ao leito.

3.5.1. OBTENÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA

A capacidade de adsorção da argila bentonita organofílica durante a operação da coluna em leito poroso, pode ser estimada fazendo-se uso das curvas de ruptura. O ponto de ruptura foi definido como o ponto no qual a concentração do efluente represente cerca de 5% da concentração inicial da solução, e o ponto de saturação ocorre quando a concentração do afluente atinge 95% da concentração inicial da solução (LA GRECA, et al., 1994).

A curva de ruptura é usualmente expressa em termos de concentração de poluente adsorvido em função do tempo de processo (C_{ad} vs. tempo) (Equação 11).

$$C_{ad} = C_o - C \quad \text{Equação (11)}$$

Onde:

C_o = Concentração inicial do composto;

C = Concentração do poluente na saída.

Outra forma de expressar a curva de ruptura é através da concentração normalizada definida como a relação da concentração do efluente do poluente no efluente pela concentração inicial do poluente (C/C_o) como uma função do volume do efluente (V_{ef}) alimentado. O volume do efluente (V_{ef}) foi calculado a partir da Equação 12:

$$V_{ef} = Q \cdot t_{total} \quad \text{Equação (12)}$$

Onde:

t_{total} = tempo total de fluxo

Q = vazão volumétrica

A área da curva de ruptura (A) foi obtida pela integração da área da curva de concentração adsorvida (C_{ad}) vs. tempo. A quantidade total de soluto (q_{total}) na coluna para uma determinada alimentação e velocidade de fluxo foi calculada a partir da Equação 13:

$$q_{total} = \frac{Q \cdot A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} \cdot dt = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) \cdot dt \quad \text{Equação (13)}$$

Um projeto satisfatório de um processo em coluna de adsorção de leito fixo precisa da curva de ruptura e da capacidade de adsorção para o efluente sob determinadas condições operacionais.

3.5.2. ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Experimentos em coluna de leito fixo foram realizados de modo a avaliar o desempenho do adsorvente (argila organofílica) na purificação de um efluente gasoso contaminado com uma dada concentração de o-xileno. O leito de argila fluidgel organofílica com HDTMA-Br operou com uma vazão de entrada da difusão ar/hidrocarbonetos na coluna igual a 90 mL/min.

Para determinar as melhores condições de operação dos ensaios de adsorção, avaliou-se o comprimento da ZTM (Zona de Transferência de massa), que é determinado, segundo Geankoplis (1993), por meio da Equação 14.

$$ZTM = (1 - \tau) H_t \quad \text{Equação (14)}$$

em que H_t refere-se à altura total do leito (cm) e τ é o tempo adimensional, como mostrado na Equação 15.

$$\tau = \frac{t_u}{t_{sat}}$$

Equação (15)

sendo t_u e t_{sat} definidos, respectivamente, nas Equações 16 e 17:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_{entrada}}\right) dt$$

Equação (16)

$$t_{sat} = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_{entrada}}\right) dt$$

Equação (17)

Onde

t_u = tempo útil de remoção do adsorbato na fase gasosa (min);

t_b = tempo até o ponto de ruptura (min);

t_{sat} = tempo de saturação do leito (min);

t_r = tempo de remoção total (min);

C = Concentração do adsorbato em fase gasosa na saída da coluna (mg/L);

$C_{entrada}$ = Concentração do adsorbato em fase gasosa na entrada da coluna (mg/L).

Para o cálculo da massa de adsorbato adsorvida foi necessário realizar um balanço material na coluna, em que a massa de adsorbato adsorvida na argila é equivalente à diferença entre a massa de adsorbato total que entra no leito e a massa de adsorbato que sai do leito durante o tempo do experimento, expresso nas equações (18) e (19):

$$q_u = \frac{C_{entrada} \cdot Q}{1000 \cdot m_{sa}} \cdot \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_{entrada}}\right) dt$$

Equação (18)

$$q_{sat} = \frac{C_{entrada} \cdot Q}{1000 \cdot m_{sa}} \cdot \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_{entrada}}\right) dt$$

Equação (19)

Onde:

q_u = massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente até o ponto de ruptura (mg/g);

Q = Vazão volumétrica dos gases (mL/min);

m_{sa} = massa seca de adsorvente (g);

q_{sat} = massa do adsorbato em fase gasosa na saída da coluna até a saturação do leito (mg/g).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações da argila bentonita Fluidgel *in natura* e organofílica (com o tratamento com o sal quaternário de amônio HDTMA-Br – Brometo de hexadeciltrimetilamônio), assim como também o estudo de adsorção de o-xileno em argila organofílica.

4.1 ESTABILIDADE E DEGRADAÇÃO TÉRMICA

4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A partir desta análise pode-se avaliar a quantidade e a decomposição do composto orgânico intercalado, bem como também as etapas de desidratação e decomposição da argila. De acordo com a Figura 19, a análise térmica para a argila fluidgel *in natura* exhibe um pico endotérmico entre 30 °C e 150 °C referente à perda de água livre, e outro pico endotérmico entre 400 °C e 500 °C que corresponde à desidroxilação do argilomineral.

O pico subsequente na faixa de 600 °C, corresponde finalmente à etapa final da decomposição provavelmente à destruição da estrutura da montmorilonita.

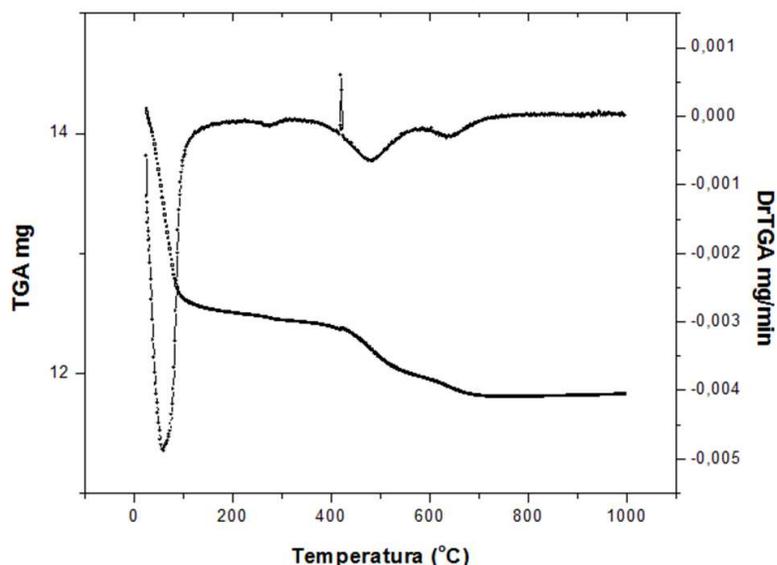


Figura 19. TGA da argila fluidgel *in natura*

Na curva de análise térmica obtida para a argila fluidgel tratada com o sal HDTMA-Br apresentada na Figura 20 pode-se mostrar que a dessorção de água ocorre à temperatura ambiente. A desidratação na faixa de temperatura entre 100 °C e 150 °C é atribuída à perda de água dos cátions trocáveis. A decomposição do surfactante ocorre na faixa de 200 e 300 °C e a desidroxilação da argila, na faixa de temperatura entre 700 e 800 °C.

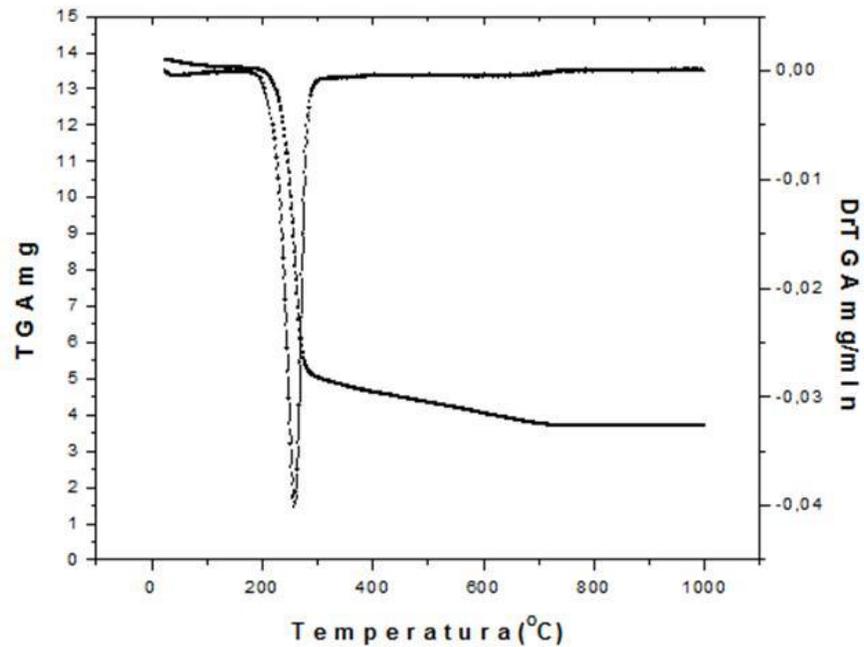


Figura 20. TGA da argila fluidgel modificada com HDTMA-Br

Nas argilas organofílicas modificadas com os cátions do sal quaternário de amônio HDTMA-Br pode-se ver também observar se na Figura 20 uma grande perda de massa na faixa de temperatura de 200-700 °C proveniente da decomposição do sal de amônio, atribuído possivelmente a que a argila não foi lavada, e assim muito material ficou impregnado.

A partir destes resultados, verifica-se que a perda de massa evidencia uma redução do caráter hidrofílico da argila através da intercalação do sal quaternário de amônio.

4.1.2. Análise Térmica Diferencial (DSC)

A técnica de DSC permite acompanhar as transformações que as argilas sofrem durante a queima e também a estabilidade térmica de argilas na forma organofílica, além dos compostos orgânicos intercalados (PAIVA *et. al.*, 2008).

As análises foram realizadas na faixa de temperatura de 25 °C a 750 °C. As curvas de DSC mostradas na Figura 21 exibem para a argila fluidigel *in natura* dois picos endotérmicos na faixa de 30 °C e 130 °C, decorrentes da desidratação da argila. No caso da argila organofílica, um pico endotérmico na faixa de 100 °C a 120 °C, além de outro pico na faixa de 200 °C e 300 °C, indicam que os compostos orgânicos possuem maior estabilidade térmica após a intercalação.

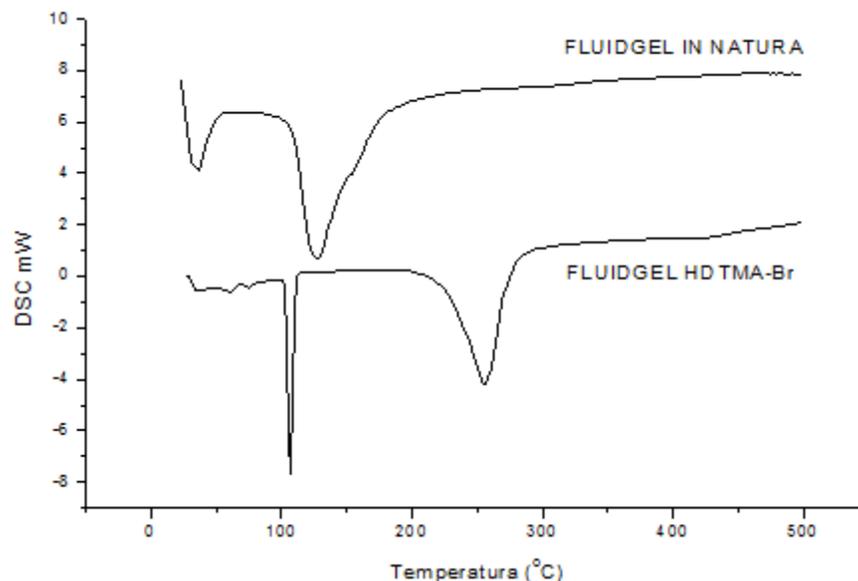


Figura 21. DSC das argilas Fluidigel *in natura* e organofílica

4.2. PROPRIEDADES ADSORTIVAS

4.2.1. Densidade real

Os valores obtidos de densidade real das argilas fluidigel *in natura* e tratada quimicamente com HDTMA-Br são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2. Massa Específica das argilas

Argila	Densidade real (g/cm³)
Fluidgel “ <i>in natura</i> ”	2,4905 ± 0,0114
Fluidgel HDTMA-Br	1,3834 ± 0,0010

A partir dos resultados, a argila modificada sofreu uma redução no valor da densidade real em comparação com a argila *in natura*. Uma característica deste tipo de comportamento, reside no fato da transformação da argila tornando-a mais porosa, justificando, assim, esta redução no valor desta propriedade.

4.2.2. Densidade aparente

Os valores de densidade aparente e porosidade da partícula para cada amostra de argila foram obtidos pela técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio. A massa de amostras utilizadas nas análises foi de 1,5 g para argila *in natura* e de 0,53 g para a argila modificada com HDTMA-Br.

A partir da Figura 22, verifica-se que a distribuição do diâmetro de poros das argilas fluidgel *in natura* e com HDTMA-Br encontra-se dentro da faixa de macroporos segundo a classificação da IUPAC (1994), que estabelece a faixa dos macroporos acima de 50 nm. Assim, pode-se ver o pico de 7500 nm e de 100.000 nm para as argilas fluidgel *in natura* e HDTMA-Br, respetivamente.

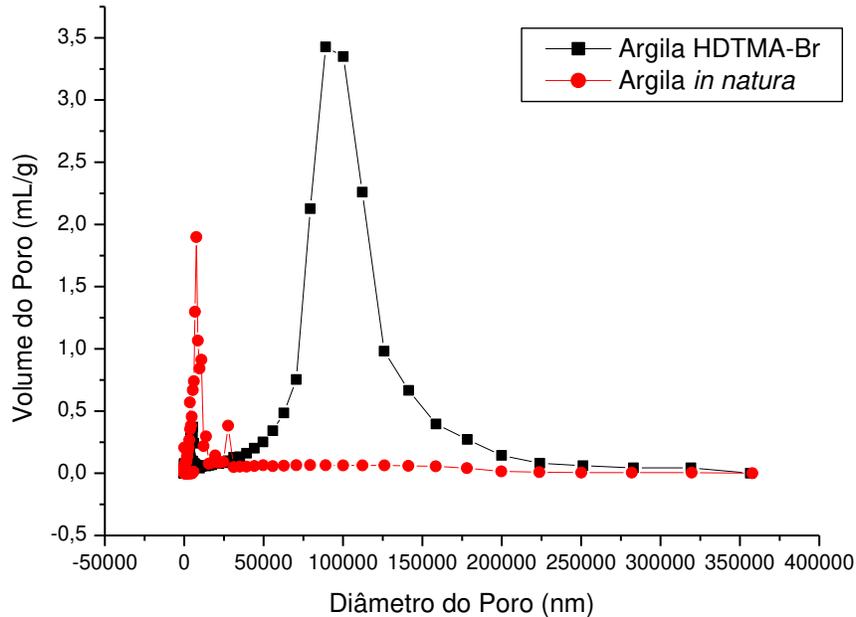


Figura 22. Distribuição do diâmetro de poros da argila fluidgel *in natura* e modificada com HDTMA-Br, com diâmetro médio de partículas 0,3 mm

Os valores de densidade aparente do sólido e porosidade da partícula para as duas argilas *in natura* e modificada são apresentados na seguinte Tabela 3:

Tabela 3. Densidade aparente da partícula de argila Fluidgel *in natura* e modificada

Amostra	Porosimetria por intrusão de Hg
	Densidade aparente da partícula (g/cm ³)
Fluidgel <i>in natura</i>	2,3157
Fluidgel modificada com HDTMA-Br	1,3093

Observa-se que a distribuição de tamanho de poros está deslocada para valores mais altos na argila fluidgel modificada com HDTMA-Br em relação à fluidgel *in natura*. A

presença de porosidade no sólido pode gerar um fenômeno conhecido como condensação capilar, o qual pode-se referir à tendência de um vapor se condensar nos poros, em pressões de vapor menores que a pressão de saturação. A condensação capilar pode originar ciclos de histerese, onde, a pressão de adsorção é diferente da de dessorção (FERRAILOLO, 2005).

4.2.3. Área específica (BET)

Segundo Paiva *et. al.* (2008) a medida da área específica de argilas é importante porque permite avaliar transformações estruturais ocorridas em processos de modificação de argila, porém é pouco relatada na literatura sobre argilas organofílicas.

Com o método BET foram avaliadas as áreas específicas de fluidgel natural e fluidgel organofílica modificada com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio na proporção 1:1 da capacidade de troca de cátions da argila. As áreas específicas obtidas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Área superficial das amostras avaliadas pelo método de BET

Argila	Área superficial (m²/g)
Fluidgel <i>in natura</i>	10,96
Fluidgel modificada com HDTMA-Br	3,17

Segundo alguns estudos baseados com argilas organofílicas (YILMAZ *et. al.*, 2004), existe uma tendência de redução da área específica das argilas após a organofilização, muito embora não tenham sido encontradas explicações detalhadas sobre estas variações.

Wittee Lopes *et. al.* (2011) estudaram a síntese e caracterização de argilas organofílicas variando os teores de surfactante catiônico HDTMA-Br. Neste caso, foram apresentados valores de área específica, apreciando a diminuição deste valor, com o aumento da quantidade de surfactante adsorvido na argila. O estudo conclui que o surfactante impede a adsorção de moléculas de N₂, diminuindo a área específica respeito

aos valores apresentados na literatura, podendo-se provar então a inserção no espaço interlamelar.

4.2.4. Determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

O teor do cátion trocável expresso em miliequivalentes do cátion por 100 g. de argila é chamado Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Uma elevada CTC favorece com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes (SOUZA SANTOS, 1992).

A CTC das argilas do tipo montmorilonita e hectoritas estão entre 40 meq/100 g de argila e 150 meq/100 g de argila.

A partir das concentrações de sódio obtidas em solução de acetato de amônio, assim como a dispersão da argila somente em água deionizada, foi determinada a CTC dos dois ensaios efetuados em triplicata. Os resultados foram calculados pela Equação 5. Na Tabela 5 são apresentados os valores encontrados da CTC da argila fluidgel natural.

Tabela 5. Capacidade de Troca Catiônica da argila Fluidgel

CTC (meq/100 g de argila)	Água deionizada	Acetato de amônio	Valor Real
	68,174	631,67	563,496

O tratamento de argilas esmectíticas com elevada capacidade de troca catiônica confirma o fato de aumentar a quantidade do sal quaternário de amônio usado no processo de organofilização o qual pode significar em um aumento da capacidade adsortiva devido à fixação de íons amônio quaternário nas regiões intercamadas e na superfície externa dos argilominerais.

4.3. ORGANOFILIZAÇÃO

4.3.1. Inchamento de Foster

4.3.1.1. Capacidade de inchamento em água:

A capacidade de inchamento em água das bentonitas na forma sódica é uma importante característica que permite avaliar se as camadas da argila podem ser delaminadas quando colocadas em contato com água para promover a inserção de moléculas orgânicas, especialmente pela técnica de troca de cátions. A avaliação da capacidade de inchamento em água foi feita comparando-se as massas das argilas secas e a massa das argilas após o inchamento em água, e foi usada a escala feita por Diaz (1994), para classificar não inchamento, inchamento baixo, médio e alto, descrita na tabela 6:

Tabela 6. Classificação dos inchamentos com base na escala adotada por Diaz (1994)

Classificação	Faixa de Volume	Simbologia
Não inchamento	= ou < a 4 mL/g	I0
Inchamento baixo	5 a 8 mL/g	I↓
Inchamento médio	9 a 15 mL/g	IM
Inchamento alto I	> 15 mL/g	I↑

A Tabela 7 mostra os resultados de inchamento e os valores do fator de inchamento (FI) para as argilas fluidel *in natura* e organofílica (com HDTMA).

Tabela 7. Capacidade de inchamento em água das argilas fluidgel *in natura* e organofílica

Argila	V_s (mL/g)*	Classificação do inchamento (mL/g)	FI
<i>In natura</i>	1,05	8,95 (IM)	8,5
Organofílica	1,2	0,20 (I0)	0,17

*V_s = volume de 1g da argila seca (medido em proveta de 10 mL com escala 0,1 mL), FI = fator de inchamento

A Figura 23 mostra o resultado do teste de inchamento após 24 horas de repouso sem agitação, indicando que apenas a argila fluidgel *in natura* apresentou inchamento expressivo. Este resultado caracteriza o caráter hidrofílico da argila fluidgel *in natura*, em sua forma sódica.

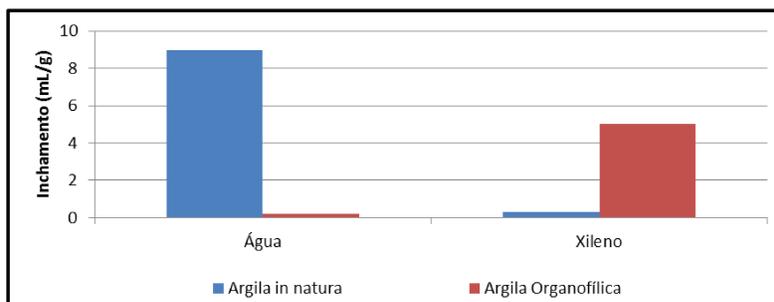


Figura 23. Resultado do teste de inchamento de Foster

De maneira geral, o inchamento de argilas quando colocadas em contato com a água ocorre porque as superfícies externa e interna das camadas de argilomineral podem ser hidratadas. As argilas sódicas possuem os cátions sódio trocáveis hidratados formando uma camada de água “rígida ou orientada”. Os cátions sódio têm de 11 a 12 moléculas de água fracamente ligadas.

Quando colocadas em água, as argilas sódicas adsorvem várias camadas de moléculas de água entre as galerias do argilomineral devido à ocorrência de ligações por pontes de hidrogênio, e isso conseqüentemente faz com que ocorra o inchamento entre essas camadas. O inchamento ocorre exclusivamente nos planos (001) do argilomineral promovendo delaminação (separação) entre as camadas, ou seja, separação de aglomerados, porém a integridade cristalográfica é mantida durante o processo de expansão (SANTOS, 1989; DÍAZ, ABREU e SANTOS, 1992; MOORE e REYNOLDS, 1997; WERSIN *et. al.*, 2004).

5.3.1.2. Capacidade de inchamento em xileno:

No teste de inchamento da argila *in natura* em xileno foi observado que o inchamento ocorrido foi desprezível e que a argila sedimentou rapidamente após ser adicionada ao solvente. O volume final da amostra foi de aproximadamente 1,35 mL, ou seja,

praticamente o mesmo volume da massa seca inicial. Tal fato confirmou, então, o caráter organofóbico da argila *in natura*. O teste realizado com a argila organofílica em xileno, por sua vez, apresentou inchamento de 5 mL/g após 24 horas sem agitação, confirmando, assim, o caráter organofílico da argila fluidgel modificada. A Tabela 8 apresenta os resultados supracitados.

Tabela 8. Capacidade de inchamento em xileno das argilas fluidgel *in natura* e organofílica

Vs (mL/g)	Classificação do inchamento (mL/g)	FI
1,05	0,3 (I0)	0,3
1,2	5,0 (I↓)	4,2

A visualização das argilas na Figura 24 após o inchamento mostra que as fases argila e solvente ficaram bem separadas, uma vez que o solvente permaneceu límpido. O teste realizado tem apenas um caráter qualitativo e serviu como base da certificação do caráter organofílico/hidrofóbico da argila modificada e do caráter hidrofílico/organofóbico da argila fluidgel sódica *in natura*.

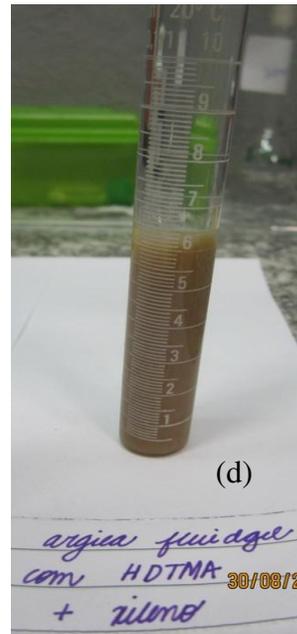
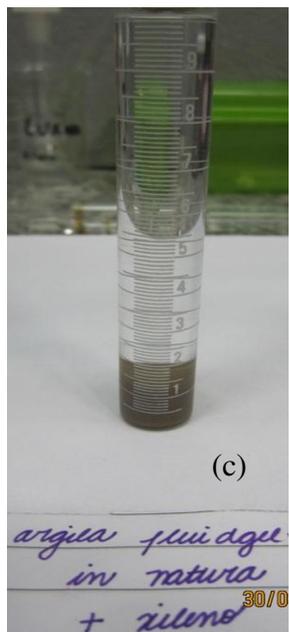
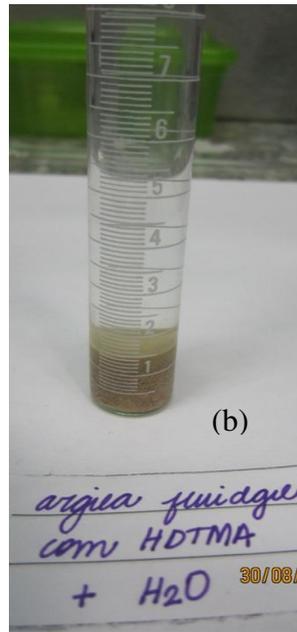
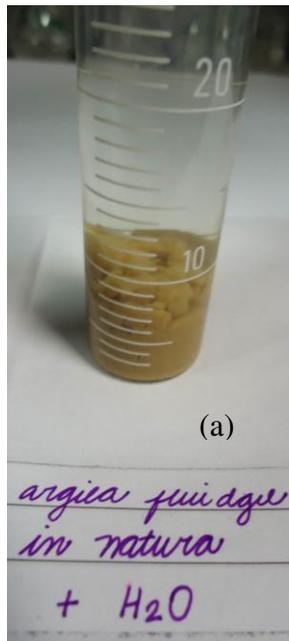


Figura 24. Amostras após o inchamento (a) *in natura* em água, (b) *in natura* em xileno, (c) fluidgel com HDTMA em água e (d) fluidgel com HDTMA em xileno

4.3.2. Difractogramas das argilas (DRX)

A caracterização das amostras por esta técnica visa verificar a existência de minerais associados e de argilominerais. Durante a troca do cátion sódio pelo cátion do sal quaternário HDTM-Br (Brometo de Hexadeciltrimetilamônio) ocorre a expansão da camada da argila montmorilonita. Assim, a difração de raios X permite medir esta expansão (XI *et. al.*, 2004). Observa-se, a partir da Figura 25, os difratogramas da argila fluidgel *in natura* e argila fluidgel organofilizada com HDTMA. A partir dos resultados obtidos da Lei de Bragg (Equação 1) a argila *in natura* apresenta uma distância interplanar basal (d_{001}) de 1,417 nm, e ao ser modificada com a incorporação do HDTMA-Br, o valor desta distância basal aumenta para 1,981 nm. A argila *in natura* então, pode ter uma estrutura de monocamada, e a argila modificada, apresenta um arranjo tipo parafina. Os resultados indicam uma intercalação dos íons do sal quaternário de amônio dentro das camadas de silicato com uma conseqüente expansão do espaçamento basal d_{001} , de acordo com a literatura (ZANETTI *et. al.*, 2004).

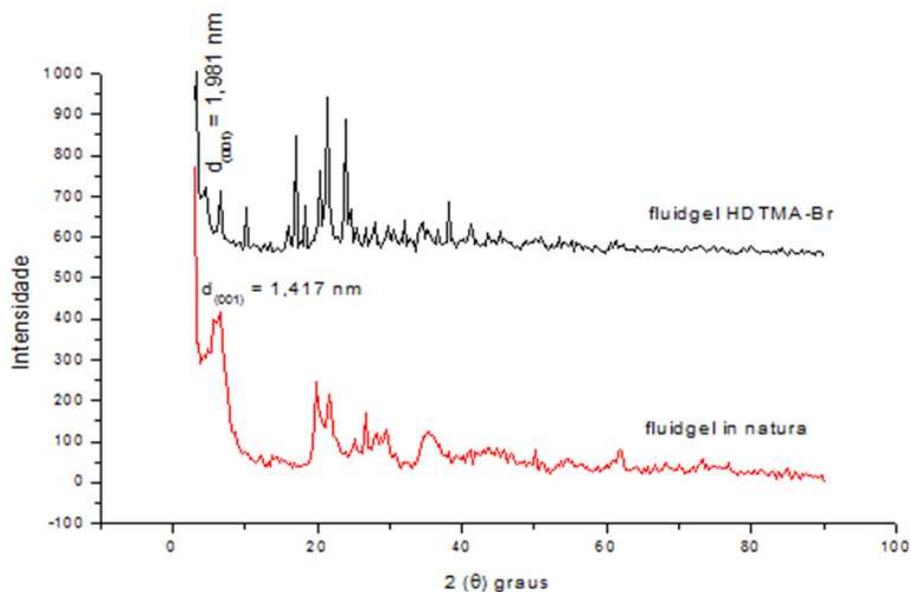


Figura 25. Difractogramas da argila Fluidgel *in natura* e modificada quimicamente com HDTMA

O aparecimento de vários espaçamentos basais durante a intercalação de HDTMA-Br pode estar associado à não uniformidade da distribuição dos íons de sódio entre as camadas do argilomineral esmectítico e à troca seletiva do sódio pelo cátion do sal (LEE *et. al.*, 2002).

4.3.3. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 26 compara os espectros da argila tratada quimicamente com HDTMA-Br e com o da argila fluidgel *in natura*. Verifica-se que os picos característicos das camadas octaédricas são frequentes nas faixas 926 cm^{-1} , 782 cm^{-1} , e 541 cm^{-1} e estão presentes tanto na argila transformada e não tratada. Observam-se novas bandas na faixa de aproximadamente 3600 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo NH; bandas na faixa de 3018 cm^{-1} correspondentes a vibrações de estiramento assimétricos do grupo CH₃; o par de bandas na faixa de 2846 e 2917 cm^{-1} representa, respectivamente, as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo CH₂ e a banda na faixa de 1483 cm^{-1} indica vibração de flexão do grupo CH₂ (ARAÚJO *et. al.*, 2006).

Observando o espectro de infravermelho para a argila sem tratamento, verifica-se um pico em 3637 cm^{-1} referente à vibração dos grupos CH₃ da argila fluidgel. O pico presente a 3442 cm^{-1} corresponde às vibrações de H₂O e o pico complexo a 1048 cm^{-1} está relacionado com as vibrações de grupos Si-O.

A presença das bandas de absorção devido aos grupos NH, CH₃ e CH₂ nos espectros de infravermelho das argilas fluidgel tratadas, evidencia a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

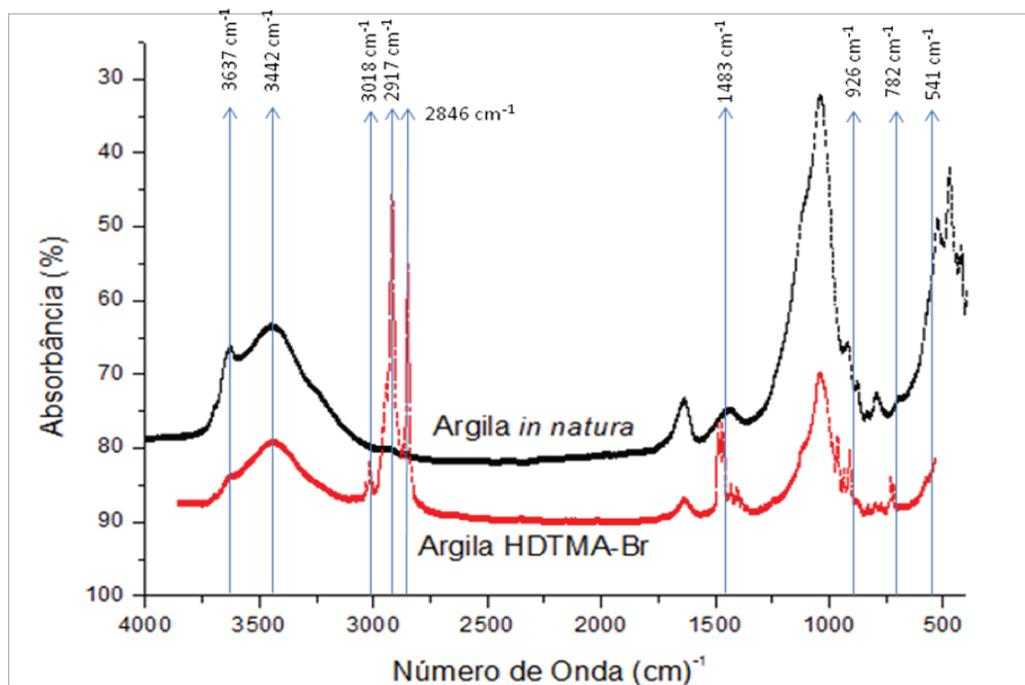


Figura 26. Espectros de Infravermelho da argila fluidgel *in natura* e após tratamento de organofilização com o sal quaternários de amônio HDTMA-Br

4.4. MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA

4.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizadas análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de argila bentonita fluidgel com e sem tratamento com o sal quaternário de amônio HDTMA-Br. A morfologia das argilas pode ser vista através das Figuras 27 e 28.

De acordo com Almeida (2005), uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço (NEAMAN *et. al.* (2003)):

- ✓ A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura de 1,0 nm e de diâmetro entre 1 e 2 μm .
- ✓ A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares.

- ✓ A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em “cachos” (*clusters*).

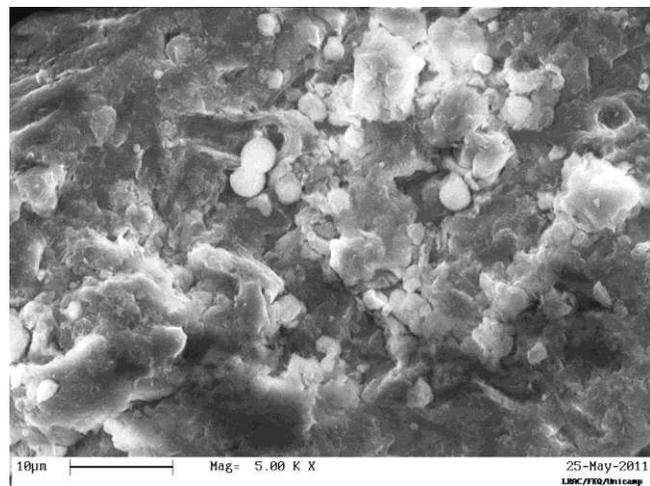
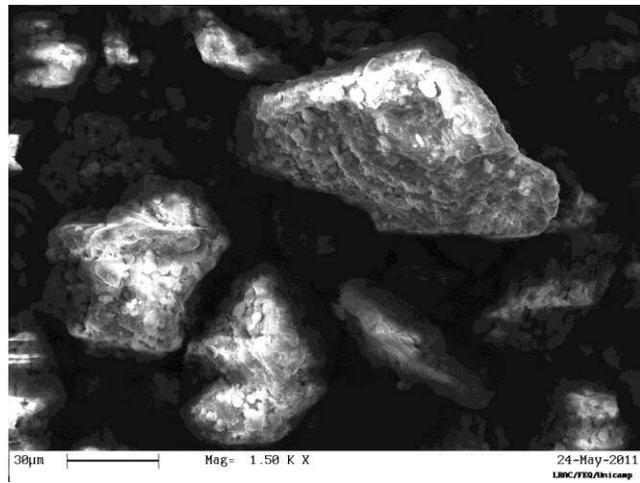
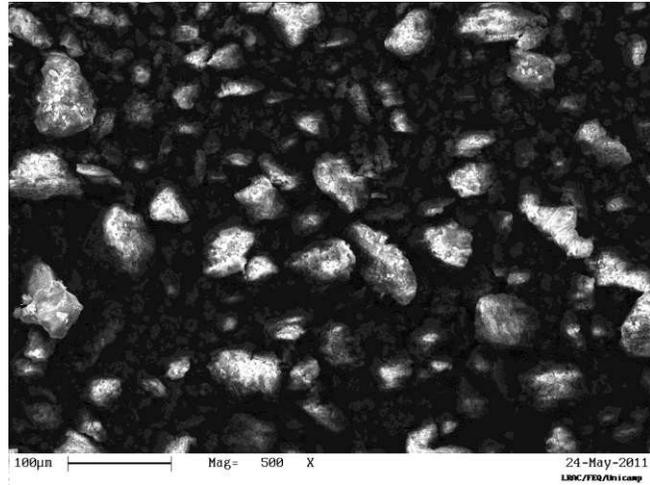


Figura 27. Micrografias da argila Fluidgel *in natura*, com aumentos de: (a) 500 X, (b) 1,5 K X e (c) 5 K X

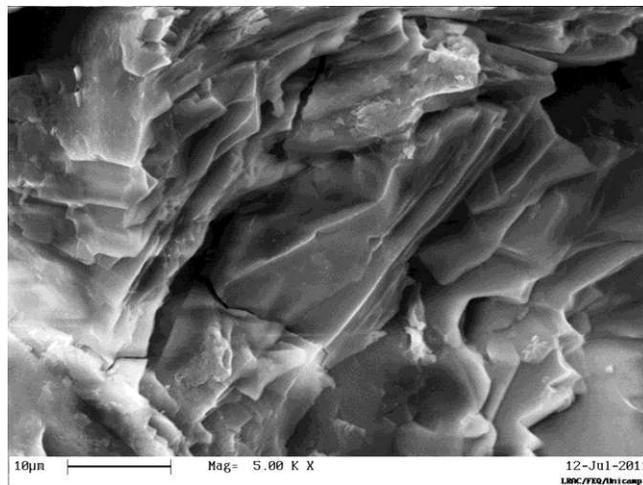
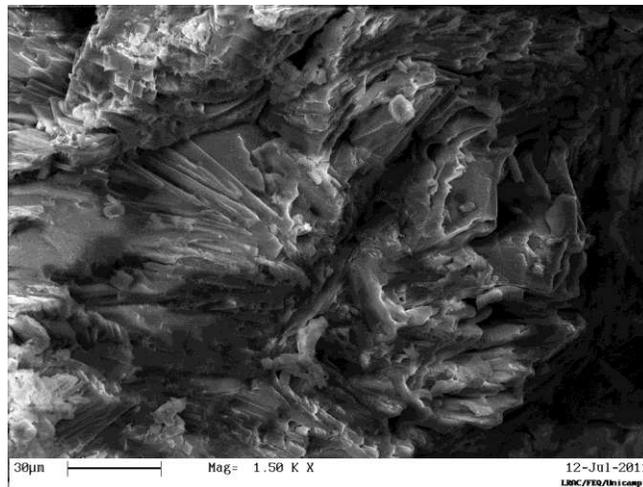
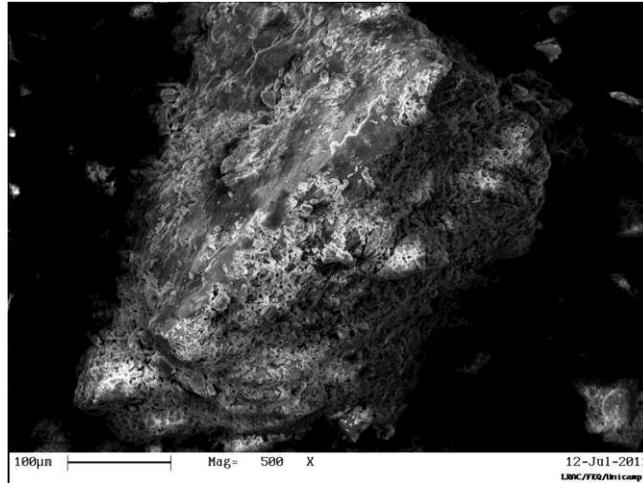


Figura 28. Micrografias da argila Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Br, com aumentos de: (a) 500 X, (b) 1,5 K X e (c) 5 K X

Verifica-se que a superfície externa da argila fluidgel *in natura* apresenta textura mais porosa (Figuras 27b e 27c) que a superfície interna da amostra (Figura 27a). De forma geral, a partir das observações das micrografias da argila fluidgel *in natura* e da tratada quimicamente pode-se verificar que há uma distribuição irregular de partículas, com grãos de diversos tamanhos. Ambas as argilas apresentaram morfologia similares.

No entanto, comparando a morfologia das duas argilas, a argila organofílica apresentou um aglomerado com superfície mais ou menos lisa, onde não se distingue claramente a morfologia lamelar dos tactóides que a compõe. Também pode-se apreciar seus blocos individuais (lamelas).

4.4.2. Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX)

Os espectros obtidos na análise semi-quantitativa da composição da argila fluidgel *in natura* e a modificada quimicamente como HDTMA-Br são apresentados na Figura 29 e na Figura 30.

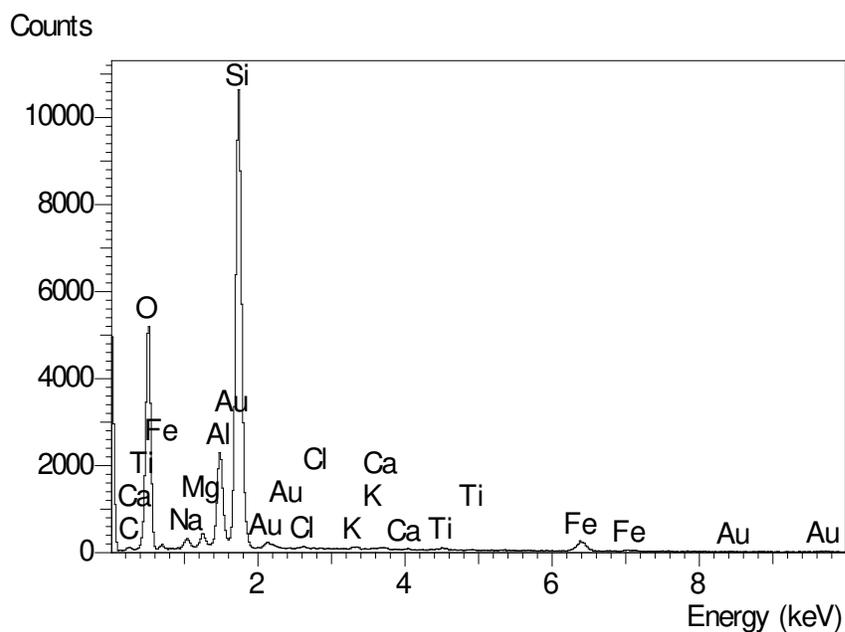


Figura 29. EDX da fluidgel *in natura*

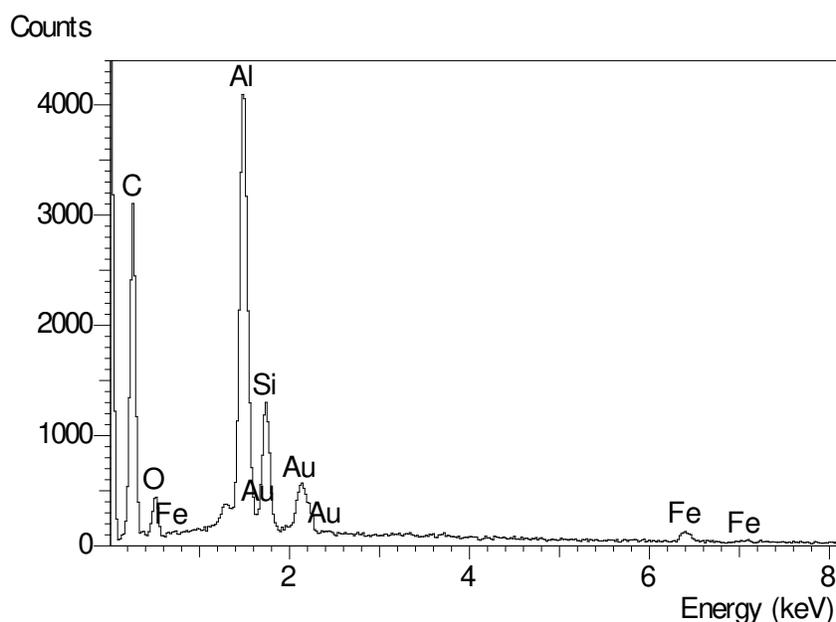


Figura 30. EDX da fluidgel tratada com HDTMA-Br

A composição molecular dos compostos na argila fluidgel *in natura* e organofílica encontra-se na Tabela 9. Os valores apresentados representam uma média de 3 leituras, sendo estes avaliados de forma semi-quantitativa.

Tabela 9. Composições em % dos elementos EDX

Fluidgel	ELEMENTO									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
<i>in natura</i>	17,4	53,19	0,5	0,36	9,8	13,76	3,38	0,09	0,22	1,28
HDTMA	67,14	13,94	-----	-----	13,13	4,25	-----	-----	-----	1,55

Embora tendo sido identificado o elemento carbono na argila *in natura*, o mesmo é oriundo de alguma impureza orgânica presente na amostra.

O silício e o alumínio estão presentes nas duas argilas pela estrutura do filossilicato, assim como também o oxigênio.

O teor de sódio da argila *in natura* (0,50%) se deve em parte à ativação com bicarbonato de sódio a qual foi submetida a bentonita. Esta argila apresenta também uma quantidade considerável de potássio, indicando que a bentonita composta de argilomineral esmectítico contém potássio como cátion interlamelar. Além disso, verifica-se o

desaparecimento dos cátions trocáveis Na, Mg, K, Ca e Ti após a organofilização com HDTMA em função da sua substituição por cátions de amônio. A mudança de cor após a organofilização pode ser apreciada na Figura 31.

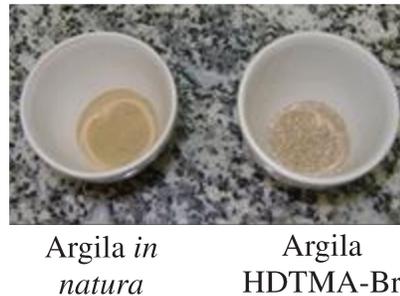


Figura 31. Mudança da cor após a modificação química

4.5. ADSORÇÃO DE O-XILENO EM ARGILA ORGANOFÍLICA

4.5.1. Obtenção das curvas de ruptura e isothermas de adsorção

Para a obtenção das curvas de ruptura experimentais, plotaram-se os valores da razão entre a concentração do o-xileno na saída do leito ($C(t)$) e concentração na entrada do leito (C_0) em função do tempo.

O efeito da vazão dos gases na adsorção de o-xileno em argila organofílica HDTMA-Br foi avaliado a partir de um estudo fluidodinâmico, obtendo-se curvas de ruptura a diferentes valores de vazão de operação a temperatura de 298 K.

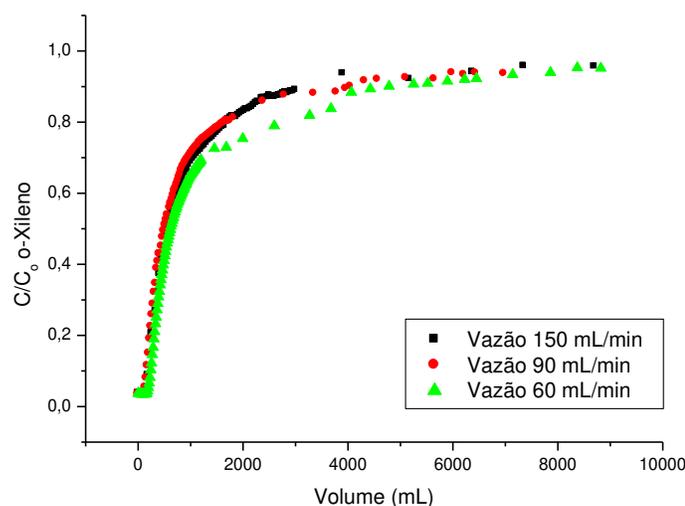


Figura 32. Curva de ruptura de o-xileno para diferentes vazões de gás de arraste, a temperatura ambiente, e C_0 -xileno=500 ppm

A partir da análise das curvas da Figura 32, foi observado que a adsorção a diferentes vazões de operação, não exibe nenhuma diferença com respeito ao volume de gases alimentados no leito. Isto permite concluir, que, na faixa de vazão estudada, não existe influência dessa variável sobre o processo adsortivo de o-xileno em argila fluidigel organofílica, e que o alcance do ponto de ruptura é igual para os três casos. Pelo anterior, fixou-se a vazão de trabalho em 90 mL/min, sendo uma vazão intermediária.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das suas isotermas. Os gráficos obtidos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, mostrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração das partículas adsorvidas em três valores de temperatura.

No intuito de se verificar o comportamento do leito com diferentes condições de concentração inicial de adsorbato na corrente de gás e a diferentes temperaturas de adsorção, foram obtidas as curvas de ruptura apresentadas nas Figuras 33 a 38.

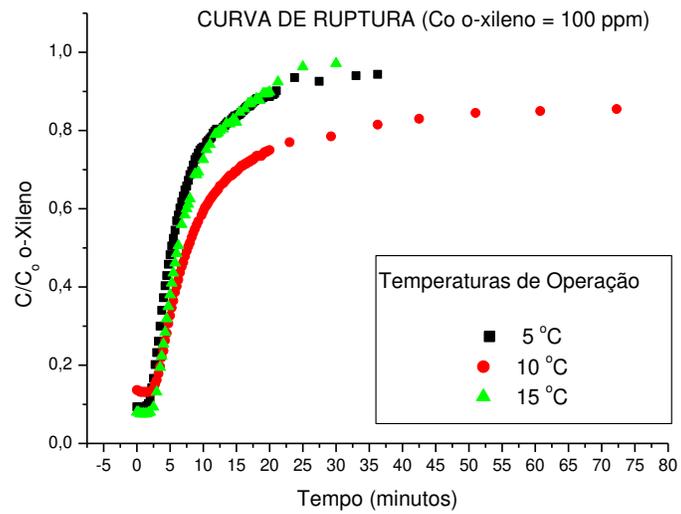


Figura 33. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=100 ppm

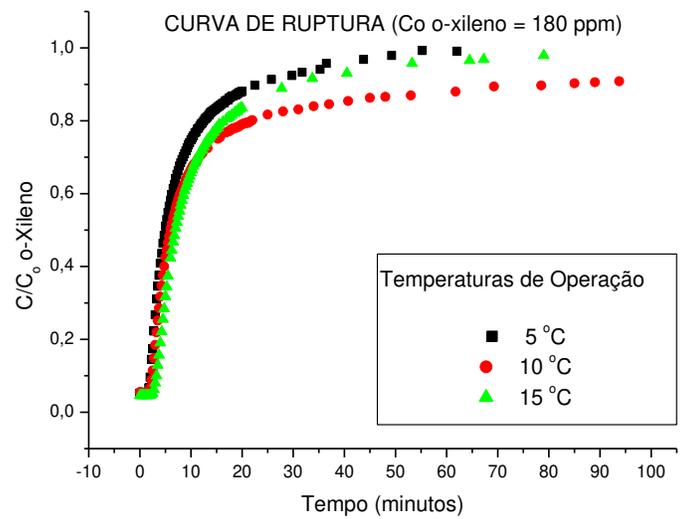


Figura 34. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=180 ppm

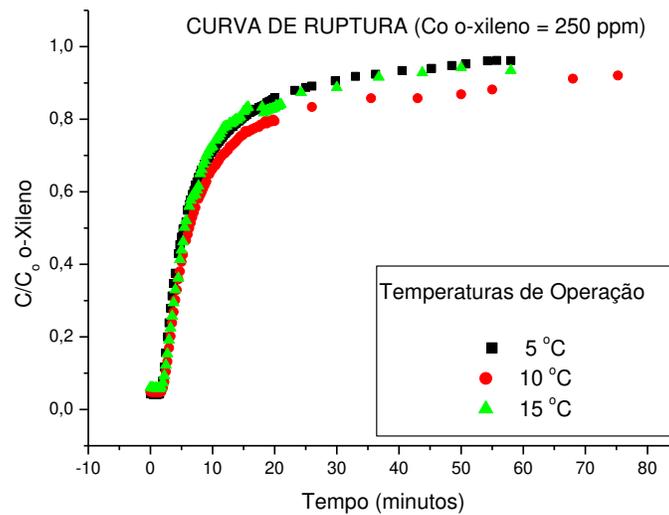


Figura 35. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=250 ppm

A partir das curvas de ruptura, é possível concluir, que o efeito da temperatura na adsorção depende das concentrações iniciais do sistema, já que se observa uma mudança no formato da curva para as concentrações de o-xileno na faixa de 100 e 250 ppm (Figuras 33 a 35). Então, pode-se verificar que a capacidade adsorvida é constante em 5 °C e 15 °C, contrario ao formato da curva de 10 °C (principalmente para baixas concentrações) o que significa que uma variação de energia desfavorece a adsorção na superfície da argila.

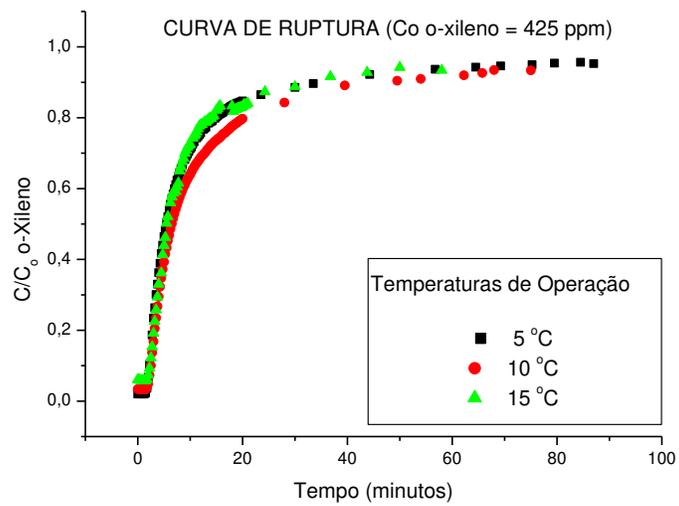


Figura 36. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co= 425 ppm

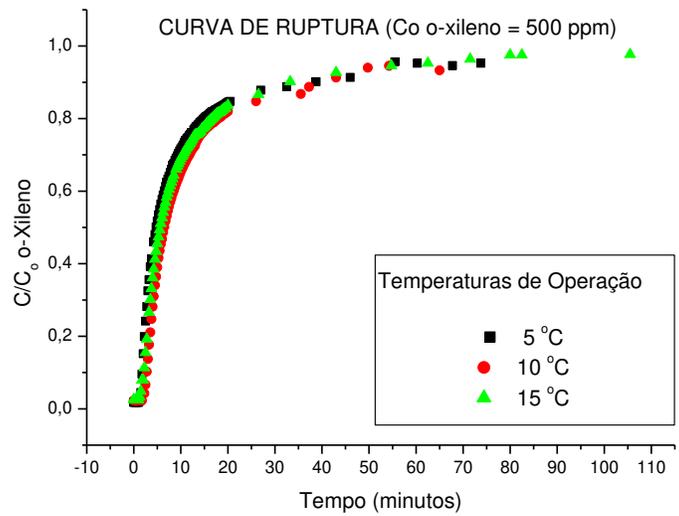


Figura 37. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, Co=525 ppm

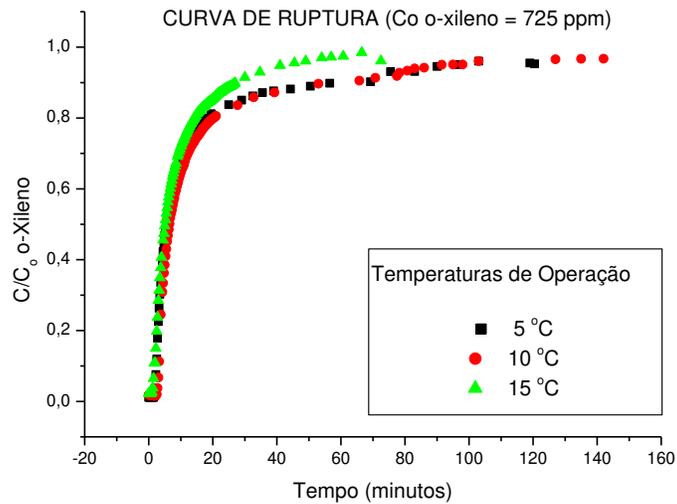


Figura 38. Curva de ruptura a diferentes temperaturas de operação, vazão de alimentação 90 mL/min, $C_0 = 725$ ppm

Verifica-se, a partir das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, que o tempo útil, nas condições de temperatura de 5 e 10 °C, ocorre em 1,973 e 2,939 minutos, respectivamente. Este tempo corresponde ao tempo máximo que a coluna pode operar continuamente sem a interrupção para a troca ou regeneração do sólido adsorvente.

Além disso, para concentrações maiores, as curvas foram similares quando se teve uma mudança na temperatura de operação.

As Tabelas 10 a 12 apresentam os parâmetros de eficiência de adsorção calculados a partir das áreas útil e total das curvas de ruptura obtidas a diferentes valores de concentração inicial de o-xileno e nas três temperaturas de operação.

Tabela 10. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 5 °C

C_o o-xileno (ppm)	C_o (mg/l)	Tempo útil (<i>t_u</i>) (min)	Tempo de saturação (<i>t_{sat}</i>) (min)	Tempo adimensional (δ) (min)	ZTM (cm)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{rup} (<i>q_u</i>) (g/g)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{sat} (<i>q_{sat}</i>) (mg/g)
100	0,03	1,37	8,45	0,16	5,03	0,00	0,03
180	0,04	1,42	8,69	0,16	5,02	0,01	0,05
250	0,06	1,44	10,50	0,14	5,18	0,01	0,08
425	0,09	1,71	13,21	0,13	5,22	0,02	0,18
525	0,12	1,47	12,18	0,12	5,28	0,02	0,19
725	0,17	1,97	17,37	0,11	5,32	0,05	0,40

Tabela 11. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 10 °C

C_o o-xileno (ppm)	C_o (mg/l)	Tempo útil (<i>t_u</i>) (min)	Tempo de saturação (<i>t_{sat}</i>) (min)	Tempo adimensional (δ) (min)	ZTM (cm)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{rup} (<i>q_u</i>) (g/g)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{sat} (<i>q_{sat}</i>) (mg/g)
100	0,03	1,75	19,00	0,09	5,45	0,01	0,06
180	0,04	1,66	18,48	0,09	5,46	0,01	0,10
250	0,06	1,91	16,12	0,12	5,29	0,02	0,12
425	0,09	2,17	15,23	0,14	5,15	0,03	0,20
525	0,12	2,43	13,59	0,18	4,93	0,04	0,22
725	0,17	2,94	17,42	0,17	4,99	0,07	0,40

Tabela 12. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes concentrações de o-xileno, T= 15 °C

C_o o-xileno (ppm)	C_o (mg/l)	Tempo útil (<i>t_u</i>) (min)	Tempo de saturação (<i>t_{sat}</i>) (min)	Tempo adimensional (δ) (min)	ZTM (cm)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{rup} (<i>q_u</i>) (g/g)	Quantidade de adsorbato adsorvida até o P_{sat} (<i>q_{sat}</i>) (mg/g)
100	0,03	2,08	8,30	0,25	4,50	0,01	0,03
180	0,04	2,38	12,06	0,20	4,81	0,01	0,07
250	0,06	1,65	11,44	0,14	5,14	0,01	0,09
425	0,09	1,45	14,15	0,10	5,39	0,02	0,18
525	0,12	1,70	12,07	0,14	5,16	0,03	0,20
725	0,17	1,46	9,86	0,15	5,11	0,03	0,23

Com o objetivo de se investigar a variação da capacidade de adsorção da argila organofílica em função da temperatura, uma comparação quantitativa das isotermas (Figura 39 e 40) foi realizada correlacionando os dados experimentais de equilíbrio às equações de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros de ajuste dos modelos de equilíbrio obtidos encontram-se na Tabela 13.

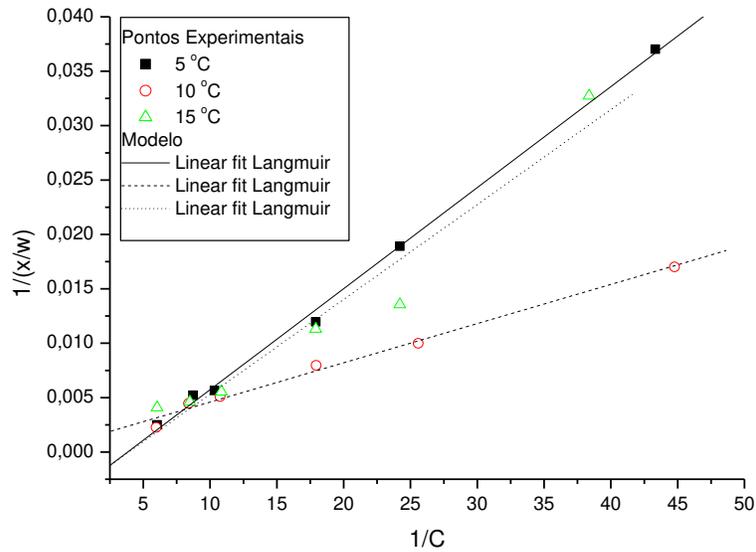


Figura 39. Linearização do modelo de Langmuir para a adsorção de o-xileno através de argila organofílica com HDTMA-BR (concentrações de o-xileno de 0,023 até 0,165 mg/L, vazão de alimentação 90 mL/min, a três diferentes temperaturas)

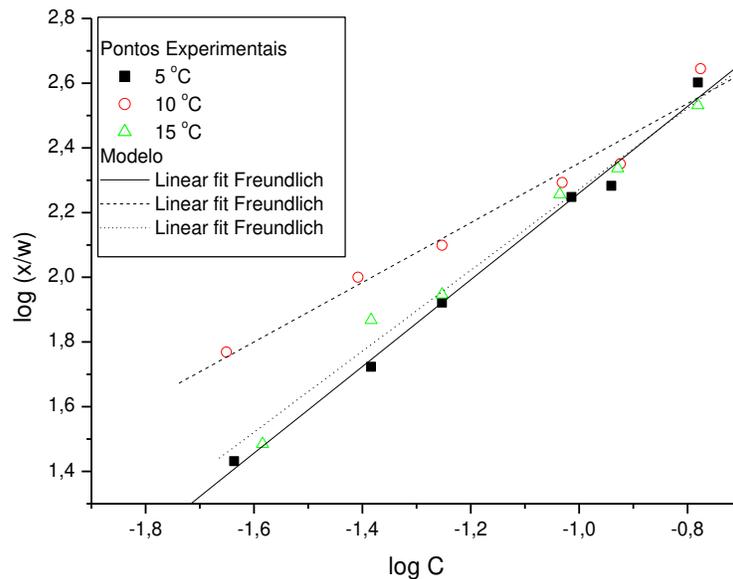


Figura 40. Linearização do modelo de Freundlich para a adsorção de o-xileno através de argila organofílica com HDTMA-BR (concentrações de o-xileno de 0,023 até 0,165 mg/L, vazão de alimentação 90 mL/min, a três diferentes temperaturas)

Tabela 13. Constantes de adsorção de o-xileno em argila organofílica HDTMA-Br, variando a temperatura de operação segundo o modelo de Langmuir e Freundlich

Temperatura (°C)	Modelo Langmuir			Modelo Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_{ad} (L/mg)	n	R^2
5	(-280,9) ⁽¹⁾	0,0036	0,999	3,819	0,278	0,996
10	1013,502	0,001	0,995	2,513	0,305	0,984
15	-(292,398) ⁽¹⁾	0,0034	0,974	3,496	0,284	0,993

(1) Valor negativo sem sentido físico

Assim como o estudo realizado por Sharmasarkar (1998), os valores obtidos para o valor da constante de afinidade de adsorção de Freundlich foram menores a 1, sendo que, para valores de $n_f > 1$, é um indicativo que a adsorção ocorre com a formação de multicamada na superfície adsorvente.

No entanto, os valores das constantes de Freundlich na adsorção de o-xileno em argila organofílica com HDTMA-Br representa um indicador da intensidade da adsorção que depende da substância adsorvida e do meio adsorvente, assim como da concentração do adsorbato necessária para produzir uma determinada cobertura o grau de adsorção, a concentração do adsorbato em que ocorre a saturação da superfície, e a orientação das moléculas adsorvidas sobre a superfície e os efeitos da adsorção nas propriedades do adsorvente (SALGADO, 2003). Neste caso, o adsorvente atua como um solvente para o composto contaminante, para o qual o aumento da sorção reduz os coeficientes de atividade na adsorção e por conseguinte, leva ao comportamento previsto pelo modelo de Freundlich.

Os valores observados na Tabela 13 revelam que os dados obtidos experimentalmente na adsorção de o-xileno ajustam-se melhor ao modelo de Freundlich do que ao modelo de Langmuir, segundo os coeficientes de correlação (R^2) apresentados para as três temperaturas de estudo.

A magnitude dos parâmetros obtidos pelas isotermas ajuda a determinar a capacidade de adsorção deste tipo de adsorvente, mesmo que a análise de comparação do desempenho a diferentes temperaturas seja difícil, em função de diferentes condições experimentais.

Um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Freundlich indica que a adsorção de o-xileno, possivelmente, é feita numa superfície heterogênea de argila organofílica. Sabe-se que para que as moléculas do adsorbato possam se movimentar na superfície do adsorvente, elas devem necessariamente superar as barreiras potenciais (FERRAILOLO, 2005).

A forma das isotermas de adsorção pode variar em função da afinidade pela superfície mineral. As curvas que são convexas em toda a sua extensão designam-se como favoráveis para a adsorção, enquanto que as isotermas que são côncavas em toda sua extensão são desfavoráveis.

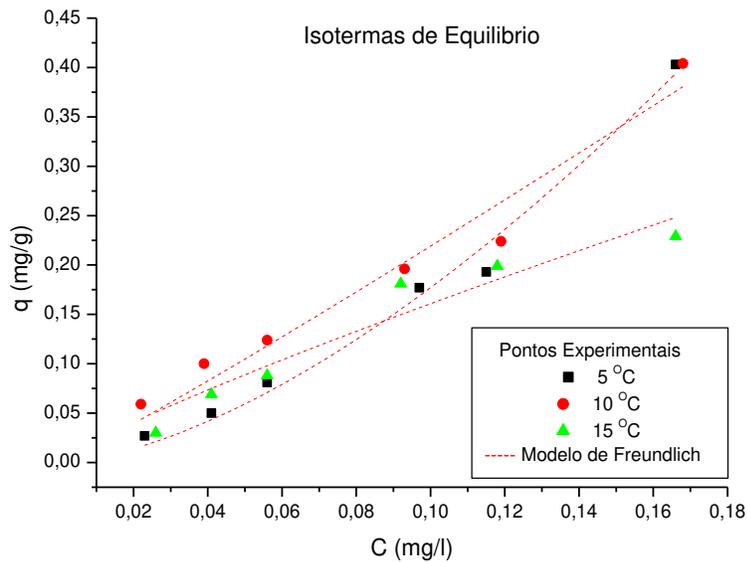


Figura 41. Isoterma de Adsorção de o-xileno. T = 5, 10 e 15 oC, Vazão: 90 ml/min, Co 0,023-0,165 mg/L

De acordo com as isotermas obtidas na Figura 41, a quantidade máxima adsorvida foi de 0,403, 0,404 e 0,227 mg adsorbato/g de adsorvente para as temperaturas de 5 °C, 10 °C e 15 °C, respectivamente. Foi possível verificar que a quantidade adsorvida nas duas primeiras temperaturas foi similar, indicando que a temperatura tem pouca influência sobre o processo nestas condições, reduzindo-se quando se aumenta a temperatura até 15 °C. O aumento da temperatura influencia negativamente a capacidade de adsorção dos adsorventes devido a um aumento na tendência das moléculas de adsorbato se desorverem

da interface para a fase gasosa (SHARMASARKAR, 1999). No caso deste tipo de argila organofílica, uma zona de adsorção foi formada na interface da superfície da argila e da fase gasosa que foi induzida pela presença de moléculas do surfactante. A diminuição na adsorção de o-xileno a um estreito intervalo de concentração é atribuída aos cátions na superfície da argila, que não estão preenchidos pelas moléculas do surfactante (RYU, 2010).

A curvatura côncava das isotermas de menor temperatura pode ter sido causada por um aumento da taxa de adsorção devido ao processo de co-sorção (JAYNES e VANCE, 1996). Este efeito resulta de um aumento efetivo no teor de algum indicio de impureza da argila organofílica, que favorece então a adsorção, e assim permite uma compactação maior nas moléculas do adsorbato.

4.5.2. Estudo Termodinâmico

As quantidades adsorvidas no equilíbrio correspondem à capacidade de adsorção que é um cálculo obtido a partir da construção das curvas de ruptura e a diferentes temperaturas e concentrações de entrada na faixa de 100 até 725 ppm de o-xileno. As isotermas podem ser representadas na forma $N = f(P)$, onde N é a quantidade adsorvida por gramas de adsorbente no equilíbrio e P é a pressão parcial do o-xileno nas condições de entrada de cada tipo de ensaio. As isotermas são modeladas a partir da equação de Freundlich utilizando métodos de regressão não-linear (CHAFIK, 2012).

As isotermas de adsorção são usadas para calcular o calor isósterico de adsorção por extrapolação a diferentes temperaturas e de acordo com a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 20):

$$Q_{st} = -R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right) \quad \text{Equação (20)}$$

onde R é a constante universal dos gases, P e T correspondem à pressão parcial e à temperatura no equilíbrio, respectivamente.

A Figura 42 apresenta as isotermas de adsorção de o-xileno a diferentes temperaturas em função da quantidade adsorvida.

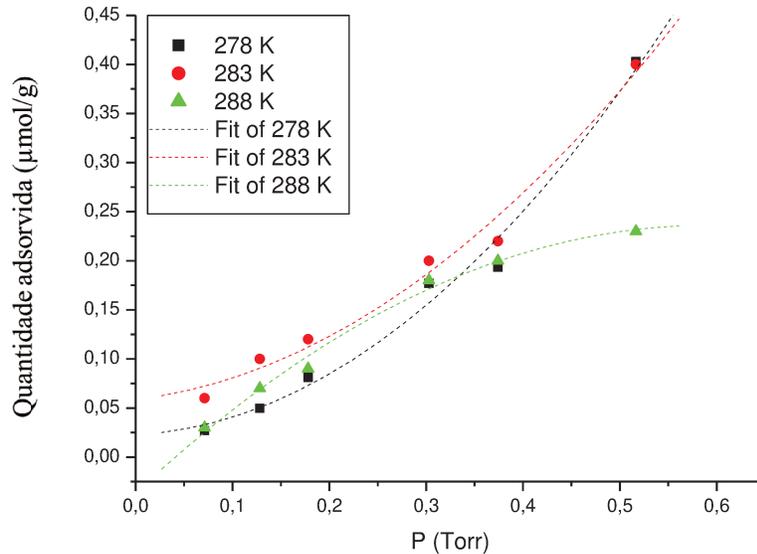


Figura 42. Isotermas de adsorção de o-xileno a varias diferentes temperaturas

Para valores de uma determinada camada, ou seja, para quantidades conhecidas e constantes do adsorbato, o gráfico de $\ln(P/P_v)$ por $(1/T)$ é linear (CECARELLI, 2008). O coeficiente angular dessa reta multiplicado pela constante dos gases ideais corresponde ao calor isostérico de adsorção, de acordo com a equação 20.

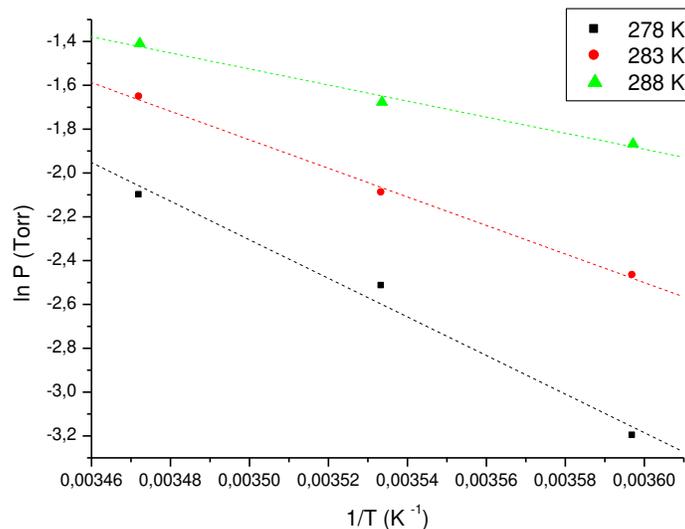


Figura 43. Gráfico de Ln P vs. 1/T

O valor do calor isostérico pode variar drasticamente com a não uniformidade energética da superfície do material adsorvente (neste caso a argila fluidgel organofílica) que possui regiões mais ou menos energéticas e, assim como com a distância entre a camada adsorvida e a superfície do sólido (CECARELLI, 2008).

Tabela 14. Dados dos valores de entalpia de adsorção

Temperatura (°C)	Valor da Constante de Equilíbrio	Coefficiente angular do gráfico	Varição de Entalpia*
5	1,61	8803,5	-237,01
10	1,1	6516,4	-174,25
15	0,85	3663	-93,91

*Valor da constante R ($62,36 \frac{L.torr}{K.mol}$)

As quantidades de entalpia durante o processo de adsorção em leito fixo das moléculas ao redor do material adsorvente devem necessariamente não exceder o valor do calor de vaporização que para o caso do o-xileno é de 347 kJ/kg.

Os resultados mostram uma diminuição da constante do equilíbrio com o aumento da temperatura. Assim, sendo o processo de adsorção exotérmico, o aumento da temperatura resulta no decréscimo da constante de equilíbrio. Os modelos das constantes físicas dependem fundamentalmente da temperatura, e por isso, um aumento na temperatura provoca a diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na superfície do material adsorvente (SANTANA *et. al.*, 2007).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi realizada a organofilização da argila Fluidgel com HDTMA-Br, a sua caracterização bem como da argila *in natura*, e uma avaliação detalhada do comportamento da adsorção em leito fixo de o-xileno em fase gasosa para argila fluidgel organofilizada mediante a elaboração de curvas de ruptura a três temperaturas diferentes (5, 10 e 15 °C). O estudo de equilíbrio termodinâmico foi realizado por meio de modelos da literatura (Freundlich e Langmuir) com os dados experimentais obtidos.

A experiência adquirida serviu como base para a montagem experimental, na qual foram consideradas as variáveis do processo, o controle das vazões e os dados em tempo real da adsorção, para os quais é requerido um rigoroso monitoramento da concentração de entrada e saída do leito fixo no processo de adsorção.

Baseado nos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que:

- ✓ A partir dos resultados obtidos pela análise de termogravimetria, verificou-se que a perda de massa evidencia uma redução do caráter hidrofílico da argila através da intercalação do sal quaternário de amônio.
- ✓ A argila modificada com HDTMA-Br sofreu uma redução no valor da densidade real em comparação com a argila *in natura*, isso residiu no fato que a argila transformada torna-se mais porosa e gera uma redução no valor desta propriedade.
- ✓ Na análise porosimetria de mercúrio observou-se que a distribuição de tamanho de poros está deslocada para valores mais altos na argila fluidgel modificada com HDTMA-Br em relação à fluidgel *in natura*, assim como também se verificou que as duas argilas encontram-se na faixa de macroporos segundo a classificação da IUPAC.

- ✓ Com relação às áreas específicas das duas argilas *in natura* e HDTMA-Br, verificou-se uma tendência de redução no valor da área específica da argila organofílica, provavelmente porque o surfactante impediu a adsorção de moléculas de N₂ pelo método BET.
- ✓ A determinação da CTC da argila a partir dos resultados de absorção atômica em acetato de amônio e a dispersão da argila em água deionizada apresentou um valor bastante elevado, o qual confirma o aumento da quantidade de surfactante usado a partir da fixação de íons amônio nas camadas do adsorvente, implicando em um aumento na capacidade adsortiva.
- ✓ O teste de inchamento mostrou um caráter qualitativo e serviu como base da certificação do caráter organofílico/hidrofóbico da argila modificada e do caráter hidrofílico/organofóbico da argila fluidgel sódica *in natura*.
- ✓ A análise de difração de raios x indicou uma intercalação dos íons do sal quaternário de amônio dentro das camadas de silicato devido ao aumento da distância interplanar basal com respeito à argila *in natura*.
- ✓ As bandas de absorção devido aos grupos NH, CH₃ e CH₂ nos espectros de infravermelho das argilas fluidgel tratadas evidenciou a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.
- ✓ As morfologias das duas argilas observadas pela análise de MEV apresentaram textura porosa para a argila *in natura* e lisa para a argila modificada.
- ✓ Na análise da composição química verificou-se o desaparecimento dos cátions trocáveis da argila *in natura* após o tratamento químico com HDTMA-Br, indicando a substituição dos cátions por cátions amônio.
- ✓ Os gráficos das curvas de ruptura permitiram analisar o efeito da temperatura na adsorção que depende das concentrações iniciais do sistema, já que se observa uma mudança no formato da curva para as concentrações de o-xileno na faixa de 100 e 250 ppm, o qual apresenta um decréscimo na capacidade adsortiva com o aumento da temperatura.

- ✓ As isotermas de adsorção de o-xileno em argila Fuidgel HDTMA-Br se ajustaram ao modelo de Freundlich com valores da constante de afinidade de adsorção foram menores a 1. Este modelo se aplica a processos de adsorção com a formação de multicamada na superfície adsorvente.
- ✓ Apesar da satisfatória correlação linear obtida com os dados experimentais com relação ao modelo de Langmuir na sua forma linearizada de ter apresentado um R^2 elevado ($> 0,974$), conclui-se que este modelo não representa adequadamente o processo de adsorção em estudo pois apresentou como resultado valor negativo para o parâmetro q_{max} , sem sentido físico. Por conseguinte, o sistema não seguiu as proposições nas quais o modelo Langmuir é baseado, além que a heterogeneidade na superfície ou nos poros da argila influenciou a adsorção.
- ✓ As análises dos resultados experimentais mostraram que a adsorção de o-xileno em argila fluidgel organofílica com HDTMA-Br em fase gasosa é um processo espontâneo e exotérmico, uma vez que o calor isostérico estimado foi negativo.

Sugestões para trabalhos futuros

Dando continuidade ao estudo do processo de adsorção de compostos orgânicos voláteis em argila organofílica, tem-se as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

- ✓ Avaliar o potencial de remoção de outras argilas bentonitas, variando-se também o sal quaternário de amônio e as quantidades de surfactante usado no processo da organofilização;
- ✓ Estudar a adsorção de outros compostos orgânicos voláteis, avaliando-se também o efeito da afinidade do adsorvente por compostos aromáticos ou alifáticos;
- ✓ Realizar um estudo da afinidade química entre a superfície adsorvente e a natureza química dos adsorbatos empregados. A partir dos dados obtidos, verificar o desempenho para adsorbatos com diferentes propriedades químicas;

- ✓ Desenvolvimento de um modelo de transferência de massa entre fases, orientados a obter uma correta representação da descontinuidade da superfície do sólido adsorvente;
- ✓ Projeto de equipamento em escala industrial para o controle de emissões de compostos orgânicos voláteis COV e a refrigeração por adsorção em materiais porosos.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973. 324 p., v. 1

ALBUQUERQUE, ÉDLER LINS. Compostos Orgânicos Voláteis na Atmosfera Urbana da Região Metropolitana de São Paulo. Campinas: Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 547 p. Tese (Doutorado).

ALBUQUERQUE, EDLER LINS. Projeto Otimizado de Uma Unidade de Air Stripping Para Remover VOC'S Clorados de Águas Residuárias. Campinas: Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 260 p. Dissertação (Mestrado).

ALMEIDA, SILVA ADRIANA. Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água. Centro de Ciências e Tecnologia. Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB (2005). p. 135. Tese (Mestrado)

ALMEIDA, SILVA A. Contribuição ao estudo das bentonitas do Município de Boa Vista, Estado de Paraíba. Escola Politécnica. Pos-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2011. 282 p. Tese (Doutorado).

ARAUJO, JOSELMA DE AMORIM. Caracterização de uma coluna de sílica gel para desumidificação de ar. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal da Paraíba. Centro de Tecnologia. João Pessoa – Paraíba (2007). p. 87. Tese (Mestrado).

ARAÚJO, EDCLEIDE M.; D. DE OLIVEIRA AMANDA; ARAÚJO HOMARA L.D.; ARAÚJO KASSELYNE D.; BARBOSA RENATA. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon. Parte 1: Comportamento Mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol. 16. p. 38-45. (2006) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, 2005. p. 137. Tese (Mestrado)

BARBOSA R., E. M. ARAÚJO, A. D. DE OLIVEIRA, T. J. A. DE MELO. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional, *Cerâmica* (2006), p 264-268.

BEALL, G. W.; GOSS, M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite. *Applied Clay Science*, v. 27, p. 179-186, 2004.

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

BRUSCH, GRAZIELA Adsorção de Tolueno de Solução Aquosa em Leito de Carvão Ativado em Planta Piloto. Porto Alegre: Área de concentração Fenômenos de Transporte e Operações Unitárias, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 148 p. Dissertação (Mestrado).

CAMARGO TRILLOS, DIEGO ALEJANDRO. Modelamiento de adsorción y desorción de compuestos orgánicos volátiles COV's sobre materiales microporosos para el

tratamiento y recuperación de efluentes provenientes de procesos industriales. Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía. Universidad Nacional de Colombia, Medellín – Colômbia, 2011. 99 p. Tese (Mestrado).

CARDOSO, BRANDÃO POLIANA. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Faculdade de Engenharia Química. Área de Concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG (2006). p. 145. Tese (Mestrado)

CAVALCANTI J. V. F. LIMA, C. A. MORAES DE ABREU E M. A. DA MOTTA SOBRINHO. Preparação e Utilização de uma Argila Esmeclítica Organofílica como adsorvente de Fenol. *Quim. Nova* (2009) Vol. 32, No. 8, p. 2051-2057.

CAVALCANTE JR. Industrial Adsorption Separation Process: Fundamentals, modeling and applications. *Latin American Applied Research*, v. 30, 2000, p. 357-364.

CECARELLI, BRUNO. Estudo da adsorção de água e metano sobre nanotubos de carbono através da dinâmica molecular. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Área de Física de Plasmas. São José dos Campos – SP. (2008). p. 92. Tese (Mestrado).

CHAFIK, TARIK; DARIR A. ACHAK O; CARVALHO A. P.; PIRES J. Determination of the heat effects involved during toluene vapor adsorption and desorption from microporous activated carbon. *Comptes Rendus Chimie. Elsevier*. Vol. 15, 2012. p. 474-481

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. IRVINE; R.L. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. New York: AlChE Journal, v.39, n. 12, p. 2027-2041, 1993.

CHUN-YONG, R., SANG-DO, Y. Adsorption and desorption of m-xylene vapor on organically modified montmorillonite. Korean J. Chem. Eng., v. 27, n. 2, p. 602-608, september 2009.

CONAMA, Resoluções do CONAMA 1984-2008, 2ª. Edição, Brasília, 2008.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Boca Raton: Lewis, 1999.

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

DELAGE, F.; PRÉ, P; LE CLOIREC, P. Effects of moisture on warming of activated carbon bed during VOC adsorption. Journal of Environmental Engineering, v.125, n.12, 2000, p.1160-1167.

DÍAZ, F. R. V. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. São Paulo: Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994. 256 p. Tese de Doutorado.

EVERETT, H. IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II, Part I, Dezembro, 2001.

FERRAILOLO, ALESSANDRA DE FREITAS. Estudo de Adsorção de ácidos carboxílicos em diferentes materiais adsorventes. Departamento de Engenharia Química. Área de Concentração Engenharia Ambiental, Seropédica – RJ (2005). p. 113. Tese (Mestrado).

FERREIRA, HEBER SIVINI. Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos. Campina Grande: Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, 2009. 129 p. Tese (Doutorado).

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay Minerals II – Relation Between ionic substitution and swelling in montmorillonite. Amer. Mineral, p. 38-994, 1953.

FROST, L. R.; ZHOU, Q.; HE, H.; XI, Y. An infrared study of adsorption of paranitrophenol on mono-, di- and tri-alkyl surfactant intercalated organoclays. Spectrochimica Acta Part A, v. 69, p. 239-244, 2008.

FURAKAWA, W., MARTINS R., SANDRO F., ERRERA, M. Water Remediation by Adsorption of Phenol onto Hydrophobic Modified Clay. Water Air Soil Pollut, p. 107-113, 2009.

GEANKOPLIS, C. J. Transport Process and Unit Operations. 3. ed., New Jersey: PTR Prentice Hall, 1993.

HANNA R. A., P. SOUZA SANTOS, A. C. VIEIRA COELHO E A. L. VIEIRA. O uso das argilas esmectíticas da região de Franca, SP como adsorventes de compostos petroquímicos. *Ciência & Engenharia (Science & Engineering Journal)* (2005), p. 59-66.

HERNÁNDEZ, M. A.; VELASCO J. A.; ROJAS F.; CAMPOS R. E.; LARA VÍCTOR H./ TORRES JORGE A./ SALGADO MARTHA A. Adsorção de Compuestos Orgánicos Volateís en Arcillas del estado de Puebla, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, año/vol. 19, número 004. Universidad Nacional Autónoma de México (2003), México, Distrito Federal. p. 191-196.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Physical Chemistry Division. Commission on colloid and surface chemistry. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, v.66, n.8, p.1739-1758, 1994.

JAYNES, W. F. AND VANCE, G. F.: 1996, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1742

LA GRECA, M., BUCKINGHAM, D., EVANS, J.C. Hazardous Waste Management. Singapoure: McGraw-Hill Inc., 1994.

LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionic* 22, p. 43-51, 1986.

LEE, D. H., CODY, R. D., KIM, D. J., & CHOI, S. Effect of soil texture on surfactant-based remediation of hydrophobic organic-contaminated soil. *Environment International*, v. 27. p. 681–688. (2002).

LEITE, I.F.; RAPOSO C.M.O.; S.M.L. SILVA. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica* 54. (2008). p. 303-308.

LEVAN, M.D., CARTA, G., YON, C.M. Adsorption and Ion Exchange. Perry's Chemical Engineer's Handbook. US: McGraw-Hill, 7^a ed., Perry, R.H.; Green, D. W.; Maloney, J. O., 1997.

LI, L. QUINLIVAN, P.A., KNAPPE, D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Elmsford: Carbon, v. 40, n. 12, p. 2085-2100, 2002.

LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; CERESO, P.; Appl. Clay Sci., p. 36-51, 2007.

LOPES, TONI JEFFERSON. Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2006). 125 p. Tese (Doutorado).

LUMMUS, J.L. E AZAR, J.J. Drilling fluids optimization A practical field approach, PennWell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, 1986

MARTINS, A. B., FERREIRA H. S., FERREIRA H. C. Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos Não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático. In 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

MERINSKA, D.; MALAC, Z.; POSPISIL, M.; WEISS, Z.; CHIMIELOVA, M.; CAPKOVA, P. ; SIMONIK, J. Polymer/clay nanocomposites on MMT/ODTA intercalates. Composite Interfaces, v. 9, n. 6, p. 529-540, 2002.

MOORE, W.M. Interfaces. In: Físico-Química. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, v. 2, p.433-471, 1976.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. Jr.. X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals, 2. Ed. New York, Oxford University Press. (1997)

MORAES, MARILEIDE. Concepção e estudo de um biofiltro para tratamento de compostos orgânicos voláteis – COVs. Natal: Centro de Tecnologia, Universidad Federal do Rio Grande do Norte, 2005. 128 p. Tese (Doutorado).

MORALES, A. R. ; PAIVA, L. B. . Argilas Organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação técnicas de caracterização. Cerâmica, v. 54, p. 213-226, 2008.

MOURA, M. J., FIQUEIREDO, M. M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*. Silvia Lusitania, v. 2, p. 207-216, 2002.

NAGEL, SCHIRMER WALDIR. Avaliação do desempenho de nanotubos de Carbono “cup-stacked” (CSCNT) na remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) de correntes gasosas. Centro Tecnológico. Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 2007. 91 p. Tese (Doutorado)

NEAMAN, A., PELLETIER, M., VILLIERAS, F. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Applied Clay Science*, v.22, p.153-168, 2003.

NICOLAU, MARCO PAULO MARQUES. Separação dos Isómeros de Xileno em Metal-Organic Frameworks – MOFs. Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão (2008). p. 83. Tese (Mestrado)

OGAWA, M.; HANDA, T.; KURODA, K.; KATO, C. Formation of organoammoniummontmorillonites by solid-solid reactions. *Chemistry Letters*, 1990, p. 71-74.

ORTIZ, N.; SUSCA C.; K.M.R. DE OLIVEIRA; J.C. BRESSIANI. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. *Cerâmica* 49 (2003). p. 216-222

PAIVA, LUCILENE BETEGA DE. Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos. Campinas: Área de Concentração Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, 2009. 262 p. Tese (Doutorado).

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v.42, p. 8-24, 2008.

PEREIRA, KEBLERSON RICARDO DE OLIVEIRA. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. São Paulo: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2008. p. 139, 2008.

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

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

ROMANIELO, L. R. Adsorção de gases multicomponentes. Rio de Janeiro: Coordenação dos programas de pós-graduação em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (1991). p. 230. Tese (Mestrado)

RUTHVEN, J.D.; HENLEY, E. J. *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons, Inc. New York, US, 1984

RYU, CH.-Y., YEO S-D. Vapor phase adsorption of trichloethane using organically modified montmorillonite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, n. 16, p. 441-447, 2009.

RYU, CHUN-YONG, SANG-DO YEO. Adsorption and desorption of m-xylene vapor on organically modified montmorillonite. *Korean J. Chem. Eng.*, 27 (2), 602-608 (2010).

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1989. v.1-3.

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

SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R.; Eclética Química 2003, Vol. 28, p. 77.

SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Área de Concentração em Desenvolvimento de Processos. Universidade Estadual do Oeste de Paraná. Toledo – PR, 2008. 79 p. Tese (Mestrado)

SHARMASARKAR S., WILLIAM F. JAYNES, GEORGE F. VANCE. BTEX Sorption by Montmorillonite Organo-Clays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water, Air, and Soil Pollution. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands* (2000), p. 257–273.

SILVA, A. R. V. e FERREIRA, H. C., Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2 (2008) p. 26-35.

SILVA, CONSUELO CRISTINA GOMES. Otimização de uma Unidade de Air Stripping para remover BTEX de águas residuárias. Campinas: Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 251 p. Dissertação (Mestrado).

SILVA, A. A; PEREIRA, K.R DE O; RODRIGUES, M. G.F; WIEBECK, H, VALENZUELA-DIAZ, F. R. Uso De Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2006), Foz do Iguaçu-PR, Brasil.

SOUSA, KELLY ROBERTA DE PALMA. Estudo sobre compostos orgânicos voláteis presentes no ar do município de Paulínia. Campinas: Área de Concentração

Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 193 p. Dissertação (Mestrado).

SOUZA SANTOS P. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, v. 1, Ed. 2, 1989.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, v. 3, 1992.

VIANNA MARILDA M. G. R.; MARCELO L.; KLEBERSON R. O. P.; JO DWECK; F. R. VALENZUELA DÍAZ; P. MAURÍCIO B. Comparação entre sorventes comerciais e argilas organofílicas na sorção de poluentes orgânicos. Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. (2004), p 162-168.

TEIXEIRA-NETO, ÉRICO; TEIXEIRA-NETO ÂNGELA. Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado. Santo André: Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, p. 809-817, 2009.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., A Importância das argilas industriais brasileiras, Química Industrial, n. 42, p. 33-37, 1992.

VIEIRA COELHO, A. C. e SOUZA SANTOS de P. Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão, Química Nova. Vol. 30 (2007), No. 5, p. 1282-1294.

WEBB, P.A., ORR, C., 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation. USA. 301 p.

WERSIN, P.; CURTI, E.; APPELO, C. A. J. “Modelling bentonite-water interactions at a high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects”. *Applied Clay Science*, Vol. 26, p. 249-257. (2004)

WITTEE LOPES C. E PENHA FÁBIO G. Síntese e Caracterização de Argilas Organofílicas contendo diferentes Teores do Surfactante Catiônico Brometo De Hexadeciltrimetilamônio. *Quim. Nova*, Vol. 34, (2011), No. 7, p. 1152-1156

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays-an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 116-120, 2004.

YAGINUMA, SANDRA REGINA. Extração e Purificação Parcial de Inulina a partir de Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por Adsorção em resinas de Troca Catiônica. Florianópolis: Centro Tecnológico em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. Dissertação (Mestrado).

YILDIZ, A. GÜR, AND H. CEYLAN. Adsorption of Aniline, Phenol, And Chlorophenols on Pure and Modified Bentonite. *RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, VOL 80, p. 172-176, 2006.

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

YUN, J.H., CHOI, D.K. Adsorption isotherms of benzene and methylbenzene vapors on activated carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data*, Washington, US, v. 42, n. 5, p. 894-896, 1997.

ZANDONADI, A. R. Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras. São Paulo, Instituto da Química, Universidade de São Paulo, 1982. Tese (Doutorado).

ZANETTI, M. & COSTA, L. *Polymer*, 45, p. 4367. (2004).

PUBLICAÇÕES E TRABALHOS RELACIONADOS A ESTE TRABALHO

Nesta seção são apresentados os trabalhos resultantes desta tese.

Artigos completos publicados em congressos

D.C.R. MARTIN; J.P.C. MOLINA; M.G.A. VIEIRA, E. TOMAZ. Caracterização da Argila Fluidgel Organofílica para aplicação como adsorvente de hidrocarbonetos aromáticos. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, XXXV, 2011, Vassouras – RJ.

D.C.R. MARTIN; E. TOMAZ; M.G.A. VIEIRA. Remoção de o-xileno por adsorção em argila bentonita organofílica. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, XXXIII, 2012, Salvador – BA.

CAPÍTULO 7: ANEXOS

Cálculo para a concentração inicial do o-xileno no equipamento HC51

Para o valor da concentração de entrada do composto contaminante ao leito de adsorção, é necessário fazer um cálculo respeito à vazão de diluição para uma razão de operação no HC51. A vazão de diluição na entrada do equipamento deve ser tal que a mistura resultante tenha uma vazão mínima de 1200 ml/min necessária para o desempenho do HC51. Então a partir da equação X:

$$C_{monitor} = \frac{(C_{entrada \text{ no leito}}) \cdot Vazão \text{ Rotâmetro}_{leito}}{Vazão \text{ diluição}_{HC}}$$

Onde:

$C_{monitor}$: Concentração lida diretamente do equipamento

$C_{entrada \text{ no leito}}$: Concentração fixada para o cálculo da concentração de entrada de o-xileno, onde

$$(C_{entrada \text{ de o-xileno no leito}}) = \frac{(C_{entrada \text{ no leito}})}{8}$$

Vazão Rotâmetro_{leito}: Valor fixo de operação (90 ml/min)

Vazão diluição_{HC}: Valor fixo a partir das condições do rotâmetro (1167 ml/min)

ANEXO A

VALORES EXPERIMENTAIS PARA A CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA NO ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO NA TEMPERATURA DE 5 °C NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE o-XILENO DE 100 A 750 PPM.

Tabela A.1. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 100 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	62	800	90	100

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	o-xileno		
			Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
0,25	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
0,5	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
0,75	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
1	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
1,25	5,8	0,00133	0,00216	0,09355	0,90645
1,5	6	0,00138	0,00223	0,09677	0,90323
1,75	6,3	0,00145	0,00235	0,10161	0,89839
2	7,3	0,00168	0,00272	0,11774	0,88226
2,25	8,8	0,00202	0,00328	0,14194	0,85806
2,5	10,3	0,00237	0,00383	0,16613	0,83387
2,75	12,5	0,00287	0,00465	0,20161	0,79839
3	14,4	0,00331	0,00536	0,23226	0,76774
3,25	16,2	0,00372	0,00603	0,26129	0,73871
3,5	18,6	0,00427	0,00692	0,30000	0,70000
3,75	21,1	0,00485	0,00786	0,34032	0,65968
4	23,1	0,00531	0,00860	0,37258	0,62742
4,25	25	0,00574	0,00931	0,40323	0,59677
4,5	26,6	0,00611	0,00990	0,42903	0,57097
4,75	28,4	0,00652	0,01057	0,45806	0,54194
5	29,9	0,00687	0,01113	0,48226	0,51774
5,25	31,3	0,00719	0,01165	0,50484	0,49516
5,5	32,5	0,00746	0,01210	0,52419	0,47581
5,75	33,8	0,00776	0,01258	0,54516	0,45484
6	35,3	0,00811	0,01314	0,56935	0,43065

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
6,25	36,2	0,00831	0,01348	0,58387	0,41613
6,5	37,3	0,00857	0,01389	0,60161	0,39839
6,75	38,3	0,00880	0,01426	0,61774	0,38226
7	39,2	0,00900	0,01459	0,63226	0,36774
7,25	40,2	0,00923	0,01497	0,64839	0,35161
7,5	40,8	0,00937	0,01519	0,65806	0,34194
7,75	41,7	0,00958	0,01552	0,67258	0,32742
8	42,6	0,00978	0,01586	0,68710	0,31290
8,25	43,2	0,00992	0,01608	0,69677	0,30323
8,5	44,1	0,01013	0,01642	0,71129	0,28871
8,75	45	0,01034	0,01675	0,72581	0,27419
9	45,4	0,01043	0,01690	0,73226	0,26774
9,25	46	0,01057	0,01712	0,74194	0,25806
9,5	46,5	0,01068	0,01731	0,75000	0,25000
9,75	46,8	0,01075	0,01742	0,75484	0,24516
10	47	0,01080	0,01750	0,75806	0,24194
10,5	47,7	0,01096	0,01776	0,76935	0,23065
10,75	48	0,01102	0,01787	0,77419	0,22581
11	48,3	0,01109	0,01798	0,77903	0,22097
11,25	48,6	0,01116	0,01809	0,78387	0,21613
11,5	49,2	0,01130	0,01832	0,79355	0,20645
11,75	49,5	0,01137	0,01843	0,79839	0,20161
12	49,8	0,01144	0,01854	0,80323	0,19677
12,25	49,8	0,01144	0,01854	0,80323	0,19677
12,5	49,8	0,01144	0,01854	0,80323	0,19677
13	50,1	0,01151	0,01865	0,80806	0,19194
13,25	50,4	0,01158	0,01876	0,81290	0,18710
13,5	50,7	0,01165	0,01887	0,81774	0,18226
13,75	51	0,01171	0,01899	0,82258	0,17742
14	51	0,01171	0,01899	0,82258	0,17742
14,25	51,3	0,01178	0,01910	0,82742	0,17258
14,5	51,6	0,01185	0,01921	0,83226	0,16774
14,75	51,9	0,01192	0,01932	0,83710	0,16290

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15	51,9	0,01192	0,01932	0,83710	0,16290
15,25	52,1	0,01197	0,01940	0,84032	0,15968
15,5	52,2	0,01199	0,01943	0,84194	0,15806
15,75	52,5	0,01206	0,01954	0,84677	0,15323
16	52,8	0,01213	0,01966	0,85161	0,14839
16,25	53	0,01217	0,01973	0,85484	0,14516
16,5	53,3	0,01224	0,01984	0,85968	0,14032
16,75	53,5	0,01229	0,01992	0,86290	0,13710
17	53,5	0,01229	0,01992	0,86290	0,13710
17,25	53,8	0,01236	0,02003	0,86774	0,13226
17,5	54,1	0,01243	0,02014	0,87258	0,12742
17,75	54,3	0,01247	0,02021	0,87581	0,12419
18	54,6	0,01254	0,02033	0,88065	0,11935
18,25	54,7	0,01256	0,02036	0,88226	0,11774
18,5	54,7	0,01256	0,02036	0,88226	0,11774
18,75	54,7	0,01256	0,02036	0,88226	0,11774
19	54,8	0,01259	0,02040	0,88387	0,11613
19,25	55	0,01263	0,02048	0,88710	0,11290
19,5	55	0,01263	0,02048	0,88710	0,11290
19,75	55	0,01263	0,02048	0,88710	0,11290
20	55	0,01263	0,02048	0,88710	0,11290
20,25	55,3	0,01270	0,02059	0,89194	0,10806
20,5	55,3	0,01270	0,02059	0,89194	0,10806
20,75	55,5	0,01275	0,02066	0,89516	0,10484
21	55,9	0,01284	0,02081	0,90161	0,09839
23,75	58	0,01332	0,02159	0,93548	0,06452
27,45	57,4	0,01318	0,02137	0,92581	0,07419
33	58,3	0,01339	0,02170	0,94032	0,05968
36,25	58,5	0,01344	0,02178	0,94355	0,05645

Tabela A.2. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 180 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	111	1440	90	180

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	o-xileno			
		Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
0,25	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
0,5	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
0,75	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
1	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
1,25	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
1,5	5,9	0,00136	0,0022	0,05315	0,94685
1,75	7,4	0,0017	0,00275	0,06667	0,93333
2	10,7	0,00246	0,00398	0,0964	0,9036
2,25	16,1	0,0037	0,00599	0,14505	0,85496
2,5	19,3	0,00443	0,00719	0,17387	0,82613
2,75	24,7	0,00567	0,0092	0,22252	0,77748
3	29,7	0,00682	0,01106	0,26757	0,73243
3,25	34,5	0,00792	0,01284	0,31081	0,68919
3,5	38,4	0,00882	0,0143	0,34595	0,65405
3,75	41,7	0,00958	0,01552	0,37568	0,62432
4	45,4	0,01043	0,0169	0,40901	0,59099
4,25	48,4	0,01112	0,01802	0,43604	0,56396
4,5	51,5	0,01183	0,01917	0,46396	0,53604
4,75	53,9	0,01238	0,02007	0,48559	0,51441
5	56,7	0,01302	0,02111	0,51081	0,48919
5,25	58,7	0,01348	0,02185	0,52883	0,47117
5,5	60,9	0,01399	0,02267	0,54865	0,45135
5,75	62,8	0,01442	0,02338	0,56577	0,43423
6	64,6	0,01484	0,02405	0,58198	0,41802

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
6,25	66,3	0,01523	0,02468	0,5973	0,4027
6,5	68,2	0,01566	0,02539	0,61441	0,38559
6,75	69,4	0,01594	0,02584	0,62523	0,37477
7	71,1	0,01633	0,02647	0,64054	0,35946
7,25	72,5	0,01665	0,02699	0,65315	0,34685
7,5	73,6	0,0169	0,0274	0,66306	0,33694
7,75	75	0,01723	0,02792	0,67568	0,32432
8	76	0,01746	0,02829	0,68468	0,31532
8,25	77	0,01769	0,02867	0,69369	0,30631
8,5	77,9	0,01789	0,029	0,7018	0,2982
8,75	78,8	0,0181	0,02934	0,70991	0,29009
9	79,7	0,01831	0,02967	0,71802	0,28198
9,25	80,6	0,01851	0,03001	0,72613	0,27387
9,5	81,4	0,0187	0,0303	0,73333	0,26667
9,75	82,1	0,01886	0,03056	0,73964	0,26036
10	83	0,01906	0,0309	0,74775	0,25225
10,25	83,6	0,0192	0,03112	0,75315	0,24685
10,5	84,2	0,01934	0,03135	0,75856	0,24144
10,75	85,1	0,01955	0,03168	0,76667	0,23333
11	85,4	0,01962	0,03179	0,76937	0,23063
11,25	86,3	0,01982	0,03213	0,77748	0,22252
11,5	86,6	0,01989	0,03224	0,78018	0,21982
11,75	87,3	0,02005	0,0325	0,78649	0,21351
12	87,8	0,02017	0,03269	0,79099	0,20901
12,25	88,2	0,02026	0,03284	0,79459	0,20541
12,5	88,8	0,0204	0,03306	0,8	0,2
12,75	89,4	0,02053	0,03328	0,80541	0,19459
13	89,7	0,0206	0,03339	0,80811	0,19189
13,25	90,1	0,02069	0,03354	0,81171	0,18829
13,5	90,7	0,02083	0,03377	0,81712	0,18288
13,75	91,1	0,02092	0,03391	0,82072	0,17928
14	91,5	0,02102	0,03406	0,82432	0,17568
14,25	91,8	0,02109	0,03418	0,82703	0,17297

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
14,5	92,1	0,02115	0,03429	0,82973	0,17027
14,75	92,3	0,0212	0,03436	0,83153	0,16847
15	92,7	0,02129	0,03451	0,83514	0,16486
15,25	93	0,02136	0,03462	0,83784	0,16216
15,5	93,3	0,02143	0,03473	0,84054	0,15946
15,75	93,6	0,0215	0,03485	0,84324	0,15676
16	93,9	0,02157	0,03496	0,84595	0,15405
16,25	94,2	0,02164	0,03507	0,84865	0,15135
16,5	94,2	0,02164	0,03507	0,84865	0,15135
16,75	94,8	0,02177	0,03529	0,85405	0,14595
17	95,1	0,02184	0,0354	0,85676	0,14324
17,25	95,2	0,02187	0,03544	0,85766	0,14234
17,5	95,7	0,02198	0,03563	0,86216	0,13784
17,75	96	0,02205	0,03574	0,86486	0,13514
18	96,3	0,02212	0,03585	0,86757	0,13243
18,25	96,4	0,02214	0,03589	0,86847	0,13153
18,75	96,6	0,02219	0,03596	0,87027	0,12973
19	96,9	0,02226	0,03607	0,87297	0,12703
19,25	97,2	0,02233	0,03619	0,87568	0,12432
19,5	97,5	0,02239	0,0363	0,87838	0,12162
19,75	97,5	0,02239	0,0363	0,87838	0,12162
20	97,8	0,02246	0,03641	0,88108	0,11892
22,5	99,6	0,02288	0,03708	0,8973	0,1027
25,75	101,4	0,02329	0,03775	0,91351	0,08649
29,75	102,6	0,02357	0,0382	0,92432	0,07568
31,75	103,6	0,0238	0,03857	0,93333	0,06667
35,25	104,5	0,024	0,0389	0,94144	0,05856
36,5	106,3	0,02442	0,03957	0,95766	0,04234
43,75	107,5	0,02469	0,04002	0,96847	0,03153
49,25	108,7	0,02497	0,04047	0,97928	0,02072
55,25	110,2	0,02531	0,04103	0,99279	0,00721
62	110	0,02527	0,04095	0,99099	0,00901

Tabela A.3. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 250 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	150	2000	90	250

*Valor aproximado

Tempo (min)	o-xileno				
	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	6,4	0,00147	0,00238	0,04267	0,95733
0,25	6,4	0,00147	0,00238	0,04267	0,95733
0,5	6,1	0,00140	0,00227	0,04067	0,95933
0,75	6,1	0,00140	0,00227	0,04067	0,95933
1	6,1	0,00140	0,00227	0,04067	0,95933
1,25	6,2	0,00142	0,00231	0,04133	0,95867
1,5	6,5	0,00149	0,00242	0,04333	0,95667
1,75	8,2	0,00188	0,00305	0,05467	0,94533
2	11,8	0,00271	0,00439	0,07867	0,92133
2,25	17,5	0,00402	0,00651	0,11667	0,88333
2,5	23,3	0,00535	0,00867	0,15533	0,84467
2,75	30	0,00689	0,01117	0,20000	0,80000
3	35,8	0,00822	0,01333	0,23867	0,76133
3,25	41,8	0,00960	0,01556	0,27867	0,72133
3,5	46,9	0,01077	0,01746	0,31267	0,68733
3,75	52,1	0,01197	0,01940	0,34733	0,65267
4	56,3	0,01293	0,02096	0,37533	0,62467
4,5	64,4	0,01479	0,02397	0,42933	0,57067
4,75	68,1	0,01564	0,02535	0,45400	0,54600
5	71,3	0,01638	0,02654	0,47533	0,52467
5,25	74,5	0,01711	0,02773	0,49667	0,50333
5,75	77,5	0,01780	0,02885	0,51667	0,48333
6	82,3	0,01890	0,03064	0,54867	0,45133
6,25	84,7	0,01945	0,03153	0,56467	0,43533
6,5	86,6	0,01989	0,03224	0,57733	0,42267

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
6,75	88,9	0,02042	0,03310	0,59267	0,40733
7	90,5	0,02079	0,03369	0,60333	0,39667
7,25	92,6	0,02127	0,03447	0,61733	0,38267
7,5	94,1	0,02161	0,03503	0,62733	0,37267
7,75	96	0,02205	0,03574	0,64000	0,36000
8	97,4	0,02237	0,03626	0,64933	0,35067
8,25	98,9	0,02272	0,03682	0,65933	0,34067
8,5	100,1	0,02299	0,03727	0,66733	0,33267
8,75	101,4	0,02329	0,03775	0,67600	0,32400
9	102,6	0,02357	0,03820	0,68400	0,31600
9,25	103,8	0,02384	0,03864	0,69200	0,30800
9,5	104,7	0,02405	0,03898	0,69800	0,30200
9,75	106,2	0,02439	0,03954	0,70800	0,29200
10	107,1	0,02460	0,03987	0,71400	0,28600
10,25	108	0,02481	0,04021	0,72000	0,28000
10,5	108,9	0,02501	0,04054	0,72600	0,27400
10,75	110	0,02527	0,04095	0,73333	0,26667
11	110,7	0,02543	0,04121	0,73800	0,26200
11,25	111,7	0,02566	0,04158	0,74467	0,25533
11,5	112,3	0,02579	0,04181	0,74867	0,25133
11,75	113,2	0,02600	0,04214	0,75467	0,24533
12	114	0,02618	0,04244	0,76000	0,24000
12,25	114,7	0,02634	0,04270	0,76467	0,23533
12,5	115,3	0,02648	0,04292	0,76867	0,23133
12,75	115,9	0,02662	0,04315	0,77267	0,22733
13	116,8	0,02683	0,04348	0,77867	0,22133
13,25	117,1	0,02690	0,04359	0,78067	0,21933
13,5	118	0,02710	0,04393	0,78667	0,21333
13,75	118,3	0,02717	0,04404	0,78867	0,21133
14	118,9	0,02731	0,04426	0,79267	0,20733
14,25	119,2	0,02738	0,04438	0,79467	0,20533
14,5	119,8	0,02752	0,04460	0,79867	0,20133
14,75	120,4	0,02765	0,04482	0,80267	0,19733

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
15	121	0,02779	0,04505	0,80667	0,19333
15,25	121,4	0,02788	0,04520	0,80933	0,19067
15,5	121,9	0,02800	0,04538	0,81267	0,18733
16	122,8	0,02821	0,04572	0,81867	0,18133
16,25	123,2	0,02830	0,04587	0,82133	0,17867
16,5	123,5	0,02837	0,04598	0,82333	0,17667
16,75	123,8	0,02844	0,04609	0,82533	0,17467
17	124,1	0,02850	0,04620	0,82733	0,17267
17,5	124,7	0,02864	0,04642	0,83133	0,16867
17,75	125	0,02871	0,04654	0,83333	0,16667
18	125,3	0,02878	0,04665	0,83533	0,16467
18,25	125,6	0,02885	0,04676	0,83733	0,16267
18,5	125,9	0,02892	0,04687	0,83933	0,16067
18,75	126,8	0,02912	0,04721	0,84533	0,15467
19	127,1	0,02919	0,04732	0,84733	0,15267
19,25	127,4	0,02926	0,04743	0,84933	0,15067
19,5	127,7	0,02933	0,04754	0,85133	0,14867
19,75	128	0,02940	0,04765	0,85333	0,14667
20	128,9	0,02961	0,04799	0,85933	0,14067
23,25	131,9	0,03030	0,04910	0,87933	0,12067
25	133,1	0,03057	0,04955	0,88733	0,11267
26	133,7	0,03071	0,04977	0,89133	0,10867
29,75	135,8	0,03119	0,05056	0,90533	0,09467
33	137,7	0,03163	0,05126	0,91800	0,08200
36,25	138,6	0,03183	0,05160	0,92400	0,07600
40,5	140,1	0,03218	0,05216	0,93400	0,06600
45,25	141	0,03239	0,05249	0,94000	0,06000
48,5	142,2	0,03266	0,05294	0,94800	0,05200
50,75	142,8	0,03280	0,05316	0,95200	0,04800
54,25	144,1	0,03310	0,05365	0,96067	0,03933
55,75	144,3	0,03314	0,05372	0,96200	0,03800
58	144,2	0,03312	0,05368	0,96133	0,03867

Tabela A.4. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 425 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _{o monitor} (ppm)*	C _{ent leito}	Vazão rota leito (ml/min)	C _{o o-Xileno} (ppm)
1167	260	3400	90	425

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
0,25	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
0,5	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
0,75	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
1	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
1,25	5,2	0,00119	0,00194	0,02000	0,98000
1,5	6	0,00138	0,00223	0,02308	0,97692
1,75	9,4	0,00216	0,00350	0,03615	0,96385
2	17,5	0,00402	0,00651	0,06731	0,93269
2,25	26,9	0,00618	0,01001	0,10346	0,89654
2,75	48,6	0,01116	0,01809	0,18692	0,81308
3	60,9	0,01399	0,02267	0,23423	0,76577
3,25	68,6	0,01576	0,02554	0,26385	0,73615
3,5	78,2	0,01796	0,02911	0,30077	0,69923
3,75	85,8	0,01971	0,03194	0,33000	0,67000
4	94,3	0,02166	0,03511	0,36269	0,63731
4,25	101,1	0,02322	0,03764	0,38885	0,61115
4,5	108,4	0,02490	0,04036	0,41692	0,58308
4,75	114,4	0,02628	0,04259	0,44000	0,56000
5	120,7	0,02772	0,04493	0,46423	0,53577
5,25	125,9	0,02892	0,04687	0,48423	0,51577
5,5	131,3	0,03016	0,04888	0,50500	0,49500
5,75	135,4	0,03110	0,05041	0,52077	0,47923
6	140,6	0,03229	0,05234	0,54077	0,45923
6,25	144,6	0,03321	0,05383	0,55615	0,44385

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
6,5	148,8	0,03418	0,05540	0,57231	0,42769
6,75	152,2	0,03496	0,05666	0,58538	0,41462
7	156	0,03583	0,05808	0,60000	0,40000
7,25	159	0,03652	0,05919	0,61154	0,38846
7,5	162,3	0,03728	0,06042	0,62423	0,37577
7,75	164,9	0,03788	0,06139	0,63423	0,36577
8	167,8	0,03854	0,06247	0,64538	0,35462
8,25	170,4	0,03914	0,06344	0,65538	0,34462
8,5	173	0,03974	0,06440	0,66538	0,33462
9	177,5	0,04077	0,06608	0,68269	0,31731
9,25	179,6	0,04125	0,06686	0,69077	0,30923
9,5	181,4	0,04166	0,06753	0,69769	0,30231
9,75	183,2	0,04208	0,06820	0,70462	0,29538
10	185,1	0,04251	0,06891	0,71192	0,28808
10,25	186,5	0,04284	0,06943	0,71731	0,28269
10,5	188,6	0,04332	0,07021	0,72538	0,27462
10,75	190,4	0,04373	0,07088	0,73231	0,26769
11,25	193,2	0,04438	0,07192	0,74308	0,25692
11,5	194,3	0,04463	0,07233	0,74731	0,25269
11,75	195,5	0,04490	0,07278	0,75192	0,24808
12	196,9	0,04523	0,07330	0,75731	0,24269
12,5	199,5	0,04582	0,07427	0,76731	0,23269
12,75	200,3	0,04601	0,07457	0,77038	0,22962
13	201	0,04617	0,07483	0,77308	0,22692
13,5	204	0,04686	0,07595	0,78462	0,21538
13,75	204,7	0,04702	0,07621	0,78731	0,21269
14	205,3	0,04715	0,07643	0,78962	0,21038
14,25	205,9	0,04729	0,07665	0,79192	0,20808
14,75	207,6	0,04768	0,07729	0,79846	0,20154
15	208,7	0,04794	0,07770	0,80269	0,19731
15,25	209,5	0,04812	0,07799	0,80577	0,19423
15,5	210,4	0,04833	0,07833	0,80923	0,19077
15,75	211	0,04846	0,07855	0,81154	0,18846

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
16	211,5	0,04858	0,07874	0,81346	0,18654
16,25	212,1	0,04872	0,07896	0,81577	0,18423
16,5	213,1	0,04895	0,07933	0,81962	0,18038
16,75	213,7	0,04908	0,07956	0,82192	0,17808
17	214,3	0,04922	0,07978	0,82423	0,17577
17,25	214,6	0,04929	0,07989	0,82538	0,17462
17,5	215,4	0,04947	0,08019	0,82846	0,17154
17,75	216,1	0,04964	0,08045	0,83115	0,16885
18	216,7	0,04977	0,08067	0,83346	0,16654
18,25	217,3	0,04991	0,08090	0,83577	0,16423
18,5	217,6	0,04998	0,08101	0,83692	0,16308
18,75	218,2	0,05012	0,08123	0,83923	0,16077
19	218,8	0,05026	0,08146	0,84154	0,15846
19,25	218,8	0,05026	0,08146	0,84154	0,15846
19,5	219,4	0,05039	0,08168	0,84385	0,15615
19,75	219,7	0,05046	0,08179	0,84500	0,15500
20	220,3	0,05060	0,08201	0,84731	0,15269
23,5	224,9	0,05166	0,08373	0,86500	0,13500
30	230,3	0,05290	0,08574	0,88577	0,11423
33,5	233,1	0,05354	0,08678	0,89654	0,10346
44,25	239,8	0,05508	0,08927	0,92231	0,07769
56,75	243,6	0,05595	0,09069	0,93692	0,06308
64,5	245,1	0,05630	0,09125	0,94269	0,05731
69,25	246	0,05650	0,09158	0,94615	0,05385
75,25	246,9	0,05671	0,09192	0,94962	0,05038
79,5	248,1	0,05698	0,09236	0,95423	0,04577
84,5	248,7	0,05712	0,09259	0,95654	0,04346
87	247,7	0,05689	0,09221	0,95269	0,04731

Tabela A.5. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 500 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	308	4000	90	500

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	o-xileno			
		Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,4	0,00124	0,00201	0,01753	0,98247
0,25	5,4	0,00124	0,00201	0,01753	0,98247
0,5	5,4	0,00124	0,00201	0,01753	0,98247
0,75	5,4	0,00124	0,00201	0,01753	0,98247
1	5,4	0,00124	0,00201	0,01753	0,98247
1,25	6,5	0,00149	0,00242	0,02110	0,97890
1,5	13,8	0,00317	0,00514	0,04481	0,95519
1,75	29,4	0,00675	0,01095	0,09545	0,90455
2	46,8	0,01075	0,01742	0,15195	0,84805
2,25	61,4	0,01410	0,02286	0,19935	0,80065
2,5	74,5	0,01711	0,02773	0,24188	0,75812
2,75	86,8	0,01994	0,03231	0,28182	0,71818
3	100,2	0,02301	0,03730	0,32532	0,67468
3,25	109,6	0,02517	0,04080	0,35584	0,64416
3,5	120,7	0,02772	0,04493	0,39188	0,60812
3,75	127,3	0,02924	0,04739	0,41331	0,58669
4,25	141,9	0,03259	0,05283	0,46071	0,53929
4,5	147,9	0,03397	0,05506	0,48019	0,51981
4,75	154,3	0,03544	0,05744	0,50097	0,49903
5	159,4	0,03661	0,05934	0,51753	0,48247
5,25	164,8	0,03785	0,06135	0,53506	0,46494
5,5	169,1	0,03884	0,06295	0,54903	0,45097
5,75	173,8	0,03992	0,06470	0,56429	0,43571
6	177,6	0,04079	0,06612	0,57662	0,42338
6,25	181,6	0,04171	0,06761	0,58961	0,41039

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	185,1	0,04251	0,06891	0,60097	0,39903
6,75	188,8	0,04336	0,07029	0,61299	0,38701
7	191,9	0,04408	0,07144	0,62305	0,37695
7,25	195,1	0,04481	0,07263	0,63344	0,36656
7,5	197,5	0,04536	0,07353	0,64123	0,35877
7,75	200,5	0,04605	0,07464	0,65097	0,34903
8	203	0,04663	0,07557	0,65909	0,34091
8,25	206,3	0,04738	0,07680	0,66981	0,33019
8,5	208,2	0,04782	0,07751	0,67597	0,32403
8,75	210,8	0,04842	0,07848	0,68442	0,31558
9	212,9	0,04890	0,07926	0,69123	0,30877
9,25	214,8	0,04934	0,07997	0,69740	0,30260
9,5	216,9	0,04982	0,08075	0,70422	0,29578
9,75	218,9	0,05028	0,08149	0,71071	0,28929
10	220,7	0,05069	0,08216	0,71656	0,28344
10,25	222,3	0,05106	0,08276	0,72175	0,27825
10,5	224	0,05145	0,08339	0,72727	0,27273
10,75	225,7	0,05184	0,08402	0,73279	0,26721
11	227,4	0,05223	0,08466	0,73831	0,26169
11,25	229,1	0,05262	0,08529	0,74383	0,25617
11,5	230,2	0,05287	0,08570	0,74740	0,25260
11,75	231,8	0,05324	0,08629	0,75260	0,24740
12	233	0,05352	0,08674	0,75649	0,24351
12,25	234,5	0,05386	0,08730	0,76136	0,23864
12,5	234,5	0,05386	0,08730	0,76136	0,23864
12,75	236,9	0,05441	0,08819	0,76916	0,23084
13	238,1	0,05469	0,08864	0,77305	0,22695
13,25	239,3	0,05496	0,08909	0,77695	0,22305
13,5	240,2	0,05517	0,08942	0,77987	0,22013
13,75	241,4	0,05545	0,08987	0,78377	0,21623
14	242,6	0,05572	0,09032	0,78766	0,21234
14,25	243,6	0,05595	0,09069	0,79091	0,20909
14,5	244,5	0,05616	0,09102	0,79383	0,20617

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
14,75	245,7	0,05643	0,09147	0,79773	0,20227
15	246,5	0,05662	0,09177	0,80032	0,19968
15,25	247,5	0,05685	0,09214	0,80357	0,19643
15,5	248,3	0,05703	0,09244	0,80617	0,19383
15,75	249	0,05719	0,09270	0,80844	0,19156
16	249,9	0,05740	0,09303	0,81136	0,18864
16,25	250,7	0,05758	0,09333	0,81396	0,18604
16,5	251,1	0,05767	0,09348	0,81526	0,18474
16,75	252	0,05788	0,09382	0,81818	0,18182
17	252,6	0,05802	0,09404	0,82013	0,17987
17,25	253,5	0,05823	0,09437	0,82305	0,17695
17,5	253,8	0,05829	0,09449	0,82403	0,17597
17,75	254,4	0,05843	0,09471	0,82597	0,17403
18	255,2	0,05862	0,09501	0,82857	0,17143
18,25	255,6	0,05871	0,09516	0,82987	0,17013
18,5	256,4	0,05889	0,09545	0,83247	0,16753
18,75	256,8	0,05898	0,09560	0,83377	0,16623
19	257,4	0,05912	0,09583	0,83571	0,16429
19,25	258	0,05926	0,09605	0,83766	0,16234
19,5	258,6	0,05940	0,09627	0,83961	0,16039
19,75	259,5	0,05960	0,09661	0,84253	0,15747
20	260,1	0,05974	0,09683	0,84448	0,15552
20,25	260,5	0,05983	0,09698	0,84578	0,15422
20,5	261	0,05995	0,09717	0,84740	0,15260
27	270,5	0,06213	0,10070	0,87825	0,12175
32,5	273,4	0,06280	0,10178	0,88766	0,11234
38,75	277,7	0,06378	0,10338	0,90162	0,09838
46	281,3	0,06461	0,10472	0,91331	0,08669
55,5	294,5	0,06764	0,10964	0,95617	0,04383
60,25	293,3	0,06737	0,10919	0,95227	0,04773
67,75	291,4	0,06693	0,10848	0,94610	0,05390
73,75	293,4	0,06739	0,10923	0,95260	0,04740

Tabela A.6. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 725 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _{o monitor} (ppm)*	C _{ent leito}	Vazão rota leito (ml/min)	C _{o o-Xileno} (ppm)
1167	450	5800	90	725

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	o-xileno		
			Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
0,25	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
0,5	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
0,75	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
1	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
1,25	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
1,5	5,1	0,00117	0,00188	0,01133	0,98867
1,75	6,8	0,00156	0,00250	0,01511	0,98489
2	17,1	0,00393	0,00630	0,03800	0,96200
2,25	34,1	0,00783	0,01256	0,07578	0,92422
2,5	53,8	0,01236	0,01981	0,11956	0,88044
2,75	80,3	0,01844	0,02957	0,17844	0,82156
3	101,4	0,02329	0,03733	0,22533	0,77467
3,25	118,3	0,02717	0,04356	0,26289	0,73711
3,5	136,1	0,03126	0,05011	0,30244	0,69756
3,75	150,8	0,03464	0,05552	0,33511	0,66489
4,25	177,9	0,04086	0,06550	0,39533	0,60467
4,5	190,2	0,04369	0,07003	0,42267	0,57733
4,75	200,2	0,04598	0,07371	0,44489	0,55511
5	210,9	0,04844	0,07765	0,46867	0,53133
5,25	218,8	0,05026	0,08056	0,48622	0,51378
5,5	227,3	0,05221	0,08369	0,50511	0,49489
5,75	235,2	0,05402	0,08660	0,52267	0,47733
6	241,9	0,05556	0,08907	0,53756	0,46244
6,25	248,2	0,05701	0,09138	0,55156	0,44844

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	255,2	0,05862	0,09396	0,56711	0,43289
6,75	260,6	0,05986	0,09595	0,57911	0,42089
7	267	0,06133	0,09831	0,59333	0,40667
7,25	270,1	0,06204	0,09945	0,60022	0,39978
7,5	276,2	0,06344	0,10169	0,61378	0,38622
8	283,2	0,06505	0,10427	0,62933	0,37067
8,25	289,1	0,06640	0,10644	0,64244	0,35756
8,75	295,5	0,06787	0,10880	0,65667	0,34333
9,25	301,2	0,06918	0,11090	0,66933	0,33067
9,5	304	0,06982	0,11193	0,67556	0,32444
9,75	310,1	0,07123	0,11418	0,68911	0,31089
10,5	316,6	0,07272	0,11657	0,70356	0,29644
11,75	321,5	0,07384	0,11837	0,71444	0,28556
12,5	326,5	0,07499	0,12021	0,72556	0,27444
13,25	333,2	0,07653	0,12268	0,74044	0,25956
14,5	343,3	0,07885	0,12640	0,76289	0,23711
15,75	349,3	0,08023	0,12861	0,77622	0,22378
17	356,1	0,08179	0,13111	0,79133	0,20867
17,75	358,9	0,08243	0,13214	0,79756	0,20244
18	360	0,08269	0,13255	0,80000	0,20000
19,5	365,5	0,08395	0,13457	0,81222	0,18778
25	376,9	0,08657	0,13877	0,83756	0,16244
29	382,7	0,08790	0,14091	0,85044	0,14956
32,5	388,1	0,08914	0,14289	0,86244	0,13756
35,5	392,3	0,09011	0,14444	0,87178	0,12822
39	394,4	0,09059	0,14521	0,87644	0,12356
44,25	396,8	0,09114	0,14610	0,88178	0,11822
50,5	400,4	0,09197	0,14742	0,88978	0,11022
56,5	404,1	0,09282	0,14879	0,89800	0,10200
69,25	406,1	0,09328	0,14952	0,90244	0,09756
75,5	418,9	0,09622	0,15424	0,93089	0,06911
83	419	0,09624	0,15427	0,93111	0,06889
90	425,5	0,09773	0,15667	0,94556	0,05444

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
97	427,8	0,09826	0,15751	0,95067	0,04933
103	432,2	0,09927	0,15913	0,96044	0,03956
119	429,9	0,09874	0,15829	0,95533	0,04467
120,5	428,8	0,09849	0,15788	0,95289	0,04711

ANEXO B

VALORES EXPERIMENTAIS PARA A CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA NO ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO NA TEMPERATURA DE 10 °C NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE o-XILENO DE 100 A 750 PPM.

Tabela B.1. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 100 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	60	800	90	100

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	8,2	0,00188	0,00305	0,13667	0,86333
0,25	8,1	0,00186	0,00302	0,13500	0,86500
0,5	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
0,75	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
1	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
1,25	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
1,5	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
1,75	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
2,25	7,9	0,00181	0,00294	0,13167	0,86833
2,5	8,4	0,00193	0,00313	0,14000	0,86000
2,75	9,1	0,00209	0,00339	0,15167	0,84833
3	9,7	0,00223	0,00361	0,16167	0,83833
3,25	10,7	0,00246	0,00398	0,17833	0,82167
3,5	11,8	0,00271	0,00439	0,19667	0,80333
3,75	13,2	0,00303	0,00491	0,22000	0,78000
4	14,2	0,00326	0,00529	0,23667	0,76333
4,25	15,8	0,00363	0,00588	0,26333	0,73667
4,5	16,9	0,00388	0,00629	0,28167	0,71833
4,75	18,4	0,00423	0,00685	0,30667	0,69333
5	19,6	0,00450	0,00730	0,32667	0,67333
5,25	20,8	0,00478	0,00774	0,34667	0,65333
5,5	21,9	0,00503	0,00815	0,36500	0,63500
5,75	23,2	0,00533	0,00864	0,38667	0,61333
6	24,1	0,00554	0,00897	0,40167	0,59833
6,25	25,1	0,00577	0,00934	0,41833	0,58167

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	26,2	0,00602	0,00975	0,43667	0,56333
6,75	27,1	0,00622	0,01009	0,45167	0,54833
7	27,8	0,00639	0,01035	0,46333	0,53667
7,25	28,7	0,00659	0,01068	0,47833	0,52167
7,5	29,5	0,00678	0,01098	0,49167	0,50833
7,75	30,2	0,00694	0,01124	0,50333	0,49667
8	30,8	0,00707	0,01147	0,51333	0,48667
8,25	31,6	0,00726	0,01176	0,52667	0,47333
8,5	32,3	0,00742	0,01202	0,53833	0,46167
8,75	32,9	0,00756	0,01225	0,54833	0,45167
9	33,5	0,00769	0,01247	0,55833	0,44167
9,25	34,1	0,00783	0,01269	0,56833	0,43167
9,75	35	0,00804	0,01303	0,58333	0,41667
10	35,6	0,00818	0,01325	0,59333	0,40667
10,25	36,2	0,00831	0,01348	0,60333	0,39667
10,5	36,5	0,00838	0,01359	0,60833	0,39167
10,75	36,9	0,00848	0,01374	0,61500	0,38500
11	37,4	0,00859	0,01392	0,62333	0,37667
11,25	37,7	0,00866	0,01404	0,62833	0,37167
11,5	38,1	0,00875	0,01418	0,63500	0,36500
11,75	38,4	0,00882	0,01430	0,64000	0,36000
12	38,7	0,00889	0,01441	0,64500	0,35500
12,25	39	0,00896	0,01452	0,65000	0,35000
12,5	39,5	0,00907	0,01471	0,65833	0,34167
13	39,9	0,00916	0,01485	0,66500	0,33500
13,25	40,2	0,00923	0,01497	0,67000	0,33000
13,5	40,5	0,00930	0,01508	0,67500	0,32500
13,75	40,8	0,00937	0,01519	0,68000	0,32000
14	41,1	0,00944	0,01530	0,68500	0,31500
14,25	41,1	0,00944	0,01530	0,68500	0,31500
14,5	41,3	0,00949	0,01538	0,68833	0,31167
14,75	41,7	0,00958	0,01552	0,69500	0,30500
15	41,7	0,00958	0,01552	0,69500	0,30500

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15,25	42	0,00965	0,01564	0,70000	0,30000
15,5	42,3	0,00972	0,01575	0,70500	0,29500
15,75	42,6	0,00978	0,01586	0,71000	0,29000
16	42,6	0,00978	0,01586	0,71000	0,29000
16,25	42,9	0,00985	0,01597	0,71500	0,28500
16,5	42,9	0,00985	0,01597	0,71500	0,28500
16,75	43,2	0,00992	0,01608	0,72000	0,28000
17	43,2	0,00992	0,01608	0,72000	0,28000
17,25	43,5	0,00999	0,01619	0,72500	0,27500
17,5	43,5	0,00999	0,01619	0,72500	0,27500
17,75	43,8	0,01006	0,01631	0,73000	0,27000
18	44,1	0,01013	0,01642	0,73500	0,26500
18,25	44,1	0,01013	0,01642	0,73500	0,26500
18,5	44,1	0,01013	0,01642	0,73500	0,26500
18,75	44,1	0,01013	0,01642	0,73500	0,26500
19	44,4	0,01020	0,01653	0,74000	0,26000
19,25	44,7	0,01027	0,01664	0,74500	0,25500
19,5	44,7	0,01027	0,01664	0,74500	0,25500
19,75	44,9	0,01031	0,01672	0,74833	0,25167
20	45	0,01034	0,01675	0,75000	0,25000
23	46,2	0,01061	0,01720	0,77000	0,23000
29,25	47,1	0,01082	0,01753	0,78500	0,21500
36,25	48,9	0,01123	0,01820	0,81500	0,18500
42,5	49,8	0,01144	0,01854	0,83000	0,17000
51	50,7	0,01165	0,01887	0,84500	0,15500
60,75	51	0,01171	0,01899	0,85000	0,15000
72,25	51,3	0,01178	0,01910	0,85500	0,14500

Tabela B.2. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 180 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	105	1440	90	180

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,8	0,00133	0,00216	0,05524	0,94476
0,25	5,8	0,00133	0,00216	0,05524	0,94476
0,5	5,5	0,00126	0,00205	0,05238	0,94762
0,75	5,5	0,00126	0,00205	0,05238	0,94762
1	5,5	0,00126	0,00205	0,05238	0,94762
1,25	5,5	0,00126	0,00205	0,05238	0,94762
1,75	6,1	0,00140	0,00227	0,05810	0,94190
2	7	0,00161	0,00261	0,06667	0,93333
2,25	9,3	0,00214	0,00346	0,08857	0,91143
2,5	12	0,00276	0,00447	0,11429	0,88571
2,75	15,6	0,00358	0,00581	0,14857	0,85143
3	19,4	0,00446	0,00722	0,18476	0,81524
3,25	23	0,00528	0,00856	0,21905	0,78095
3,5	26,4	0,00606	0,00983	0,25143	0,74857
3,75	30	0,00689	0,01117	0,28571	0,71429
4	33,3	0,00765	0,01240	0,31714	0,68286
4,25	36,5	0,00838	0,01359	0,34762	0,65238
4,5	39,5	0,00907	0,01471	0,37619	0,62381
4,75	42	0,00965	0,01564	0,40000	0,60000
5	44,7	0,01027	0,01664	0,42571	0,57429
5,25	46,8	0,01075	0,01742	0,44571	0,55429
5,5	48,9	0,01123	0,01820	0,46571	0,53429
5,75	50,8	0,01167	0,01891	0,48381	0,51619
6	52,8	0,01213	0,01966	0,50286	0,49714
6,25	54,3	0,01247	0,02021	0,51714	0,48286

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
6,5	56	0,01286	0,02085	0,53333	0,46667
6,75	57,4	0,01318	0,02137	0,54667	0,45333
7	58,9	0,01353	0,02193	0,56095	0,43905
7,25	60,1	0,01380	0,02237	0,57238	0,42762
7,5	61,3	0,01408	0,02282	0,58381	0,41619
7,75	62,5	0,01436	0,02327	0,59524	0,40476
8	63,4	0,01456	0,02360	0,60381	0,39619
8,25	64,3	0,01477	0,02394	0,61238	0,38762
8,5	65,3	0,01500	0,02431	0,62190	0,37810
8,75	66,1	0,01518	0,02461	0,62952	0,37048
9	67	0,01539	0,02494	0,63810	0,36190
9,25	67,9	0,01560	0,02528	0,64667	0,35333
9,5	68,6	0,01576	0,02554	0,65333	0,34667
9,75	69,2	0,01589	0,02576	0,65905	0,34095
10	70	0,01608	0,02606	0,66667	0,33333
10,25	70,7	0,01624	0,02632	0,67333	0,32667
10,5	71,3	0,01638	0,02654	0,67905	0,32095
10,75	71,8	0,01649	0,02673	0,68381	0,31619
11	72	0,01654	0,02680	0,68571	0,31429
11,25	72,8	0,01672	0,02710	0,69333	0,30667
11,5	73,4	0,01686	0,02733	0,69905	0,30095
12	74,3	0,01707	0,02766	0,70762	0,29238
12,25	74,6	0,01713	0,02777	0,71048	0,28952
12,5	75,5	0,01734	0,02811	0,71905	0,28095
12,75	75,8	0,01741	0,02822	0,72190	0,27810
13	76,1	0,01748	0,02833	0,72476	0,27524
13,25	76,1	0,01748	0,02833	0,72476	0,27524
15,25	78,8	0,01810	0,02934	0,75048	0,24952
15,5	79,1	0,01817	0,02945	0,75333	0,24667
15,75	79,4	0,01824	0,02956	0,75619	0,24381
17	80,7	0,01854	0,03004	0,76857	0,23143
17,25	80,9	0,01858	0,03012	0,77048	0,22952
17,5	81	0,01860	0,03015	0,77143	0,22857

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
17,75	81,3	0,01867	0,03027	0,77429	0,22571
18	81,6	0,01874	0,03038	0,77714	0,22286
18,25	81,8	0,01879	0,03045	0,77905	0,22095
18,5	81,9	0,01881	0,03049	0,78000	0,22000
18,75	81,9	0,01881	0,03049	0,78000	0,22000
19	82,2	0,01888	0,03060	0,78286	0,21714
19,25	82,2	0,01888	0,03060	0,78286	0,21714
19,5	82,5	0,01895	0,03071	0,78571	0,21429
19,75	82,8	0,01902	0,03082	0,78857	0,21143
20	83	0,01906	0,03090	0,79048	0,20952
20,25	83,1	0,01909	0,03094	0,79143	0,20857
20,5	83,3	0,01913	0,03101	0,79333	0,20667
20,75	83,4	0,01916	0,03105	0,79429	0,20571
21	83,4	0,01916	0,03105	0,79429	0,20571
21,25	83,4	0,01916	0,03105	0,79429	0,20571
21,5	83,7	0,01922	0,03116	0,79714	0,20286
21,75	84	0,01929	0,03127	0,80000	0,20000
22	84,2	0,01934	0,03135	0,80190	0,19810
25	85,8	0,01971	0,03194	0,81714	0,18286
28	86,7	0,01991	0,03228	0,82571	0,17429
31	87,3	0,02005	0,03250	0,83143	0,16857
34	88,2	0,02026	0,03284	0,84000	0,16000
37	88,8	0,02040	0,03306	0,84571	0,15429
40,75	89,7	0,02060	0,03339	0,85429	0,14571
45	90,6	0,02081	0,03373	0,86286	0,13714
48	90,9	0,02088	0,03384	0,86571	0,13429
53	91,3	0,02097	0,03399	0,86952	0,13048
61,75	92,4	0,02122	0,03440	0,88000	0,12000
69,25	93,9	0,02157	0,03496	0,89429	0,10571
78,5	94,2	0,02164	0,03507	0,89714	0,10286
85	94,8	0,02177	0,03529	0,90286	0,09714
89	95,1	0,02184	0,03540	0,90571	0,09429
93,75	95,4	0,02191	0,03552	0,90857	0,09143

Tabela B.3. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 250 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _o monitor (ppm)*	C _{ent} leito	Vazão rota leito (ml/min)	C _o o-Xileno (ppm)
1167	149,7	2000	90	250

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	7,3	0,00168	0,00272	0,04876	0,95124
0,25	7,3	0,00168	0,00272	0,04876	0,95124
0,5	7	0,00161	0,00261	0,04676	0,95324
0,75	7	0,00161	0,00261	0,04676	0,95324
1	7	0,00161	0,00261	0,04676	0,95324
1,25	7	0,00161	0,00261	0,04676	0,95324
1,5	7	0,00161	0,00261	0,04676	0,95324
1,75	7,3	0,00168	0,00272	0,04876	0,95124
2	8,8	0,00202	0,00328	0,05878	0,94122
2,25	11,4	0,00262	0,00424	0,07615	0,92385
2,5	15,6	0,00358	0,00581	0,10421	0,89579
2,75	19,8	0,00455	0,00737	0,13226	0,86774
3	25,4	0,00583	0,00946	0,16967	0,83033
3,25	30,2	0,00694	0,01124	0,20174	0,79826
3,5	35,7	0,00820	0,01329	0,23848	0,76152
3,75	40,2	0,00923	0,01497	0,26854	0,73146
4	45,2	0,01038	0,01683	0,30194	0,69806
4,25	49,3	0,01132	0,01835	0,32933	0,67067
4,5	53,7	0,01233	0,01999	0,35872	0,64128
4,75	57	0,01309	0,02122	0,38076	0,61924
5	60,9	0,01399	0,02267	0,40681	0,59319
5,25	63,9	0,01468	0,02379	0,42685	0,57315
5,75	69,8	0,01603	0,02599	0,46627	0,53373
6	72,2	0,01658	0,02688	0,48230	0,51770
6,25	74,8	0,01718	0,02785	0,49967	0,50033

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	77	0,01769	0,02867	0,51436	0,48564
6,75	79,3	0,01821	0,02952	0,52973	0,47027
7	81,3	0,01867	0,03027	0,54309	0,45691
7,25	83,3	0,01913	0,03101	0,55645	0,44355
7,75	86,9	0,01996	0,03235	0,58049	0,41951
8	88,4	0,02030	0,03291	0,59051	0,40949
8,25	89,7	0,02060	0,03339	0,59920	0,40080
8,5	91,2	0,02095	0,03395	0,60922	0,39078
8,75	92,6	0,02127	0,03447	0,61857	0,38143
9	94	0,02159	0,03499	0,62792	0,37208
9,5	97,1	0,02230	0,03615	0,64863	0,35137
9,75	98,5	0,02262	0,03667	0,65798	0,34202
10	99,3	0,02281	0,03697	0,66333	0,33667
10,5	100,7	0,02313	0,03749	0,67268	0,32732
10,75	101,8	0,02338	0,03790	0,68003	0,31997
11	102,7	0,02359	0,03823	0,68604	0,31396
11,25	103,9	0,02386	0,03868	0,69405	0,30595
11,5	104,7	0,02405	0,03898	0,69940	0,30060
11,75	105,5	0,02423	0,03928	0,70474	0,29526
12	105,7	0,02428	0,03935	0,70608	0,29392
12,25	106,6	0,02448	0,03969	0,71209	0,28791
12,5	107	0,02458	0,03983	0,71476	0,28524
12,75	108,4	0,02490	0,04036	0,72411	0,27589
13	108,7	0,02497	0,04047	0,72612	0,27388
13,25	109,3	0,02510	0,04069	0,73013	0,26987
13,5	109,9	0,02524	0,04091	0,73413	0,26587
13,75	110,5	0,02538	0,04114	0,73814	0,26186
14	111,2	0,02554	0,04140	0,74282	0,25718
14,25	112	0,02572	0,04170	0,74816	0,25184
14,5	112,8	0,02591	0,04199	0,75351	0,24649
14,75	113	0,02595	0,04207	0,75484	0,24516
15	113,5	0,02607	0,04225	0,75818	0,24182
15,25	114,8	0,02637	0,04274	0,76687	0,23313

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15,5	114,7	0,02634	0,04270	0,76620	0,23380
15,75	114,5	0,02630	0,04263	0,76486	0,23514
16	115,1	0,02644	0,04285	0,76887	0,23113
16,25	115,3	0,02648	0,04292	0,77021	0,22979
16,5	115,8	0,02660	0,04311	0,77355	0,22645
16,75	116	0,02664	0,04318	0,77488	0,22512
17	116,3	0,02671	0,04330	0,77689	0,22311
17,25	116,6	0,02678	0,04341	0,77889	0,22111
17,5	116,6	0,02678	0,04341	0,77889	0,22111
17,75	117,5	0,02699	0,04374	0,78490	0,21510
18	117,7	0,02703	0,04382	0,78624	0,21376
18,25	118,1	0,02713	0,04397	0,78891	0,21109
18,5	119	0,02733	0,04430	0,79492	0,20508
18,75	118	0,02710	0,04393	0,78824	0,21176
19	119	0,02733	0,04430	0,79492	0,20508
19,25	119	0,02733	0,04430	0,79492	0,20508
19,5	118,8	0,02729	0,04423	0,79359	0,20641
19,75	119,6	0,02747	0,04452	0,79893	0,20107
20	119	0,02733	0,04430	0,79492	0,20508
26	124,8	0,02866	0,04646	0,83367	0,16633
35,5	128,4	0,02949	0,04780	0,85772	0,14228
43	128,4	0,02949	0,04780	0,85772	0,14228
50	130	0,02986	0,04840	0,86840	0,13160
55	132	0,03032	0,04914	0,88176	0,11824
68	136,5	0,03135	0,05082	0,91182	0,08818
75,25	137,8	0,03165	0,05130	0,92051	0,07949

Tabela B.4. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 425 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	C _{o monitor} (ppm)*	C _{ent leito}	Vazão rota leito (ml/min)	C _{o o-Xileno} (ppm)
1167	250	3400	90	425

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	8,5	0,00195	0,00316	0,034	0,966
0,25	8,3	0,00191	0,00309	0,0332	0,9668
0,5	8,2	0,00188	0,00305	0,0328	0,9672
0,75	8,2	0,00188	0,00305	0,0328	0,9672
1	8,2	0,00188	0,00305	0,0328	0,9672
1,25	8,2	0,00188	0,00305	0,0328	0,9672
1,5	8,2	0,00188	0,00305	0,0328	0,9672
1,75	9,1	0,00209	0,00339	0,0364	0,9636
2	12,2	0,0028	0,00454	0,0488	0,9512
2,25	18,2	0,00418	0,00678	0,0728	0,9272
2,5	25,1	0,00577	0,00934	0,1004	0,8996
2,75	34,2	0,00786	0,01273	0,1368	0,8632
3	42,1	0,00967	0,01567	0,1684	0,8316
3,25	51,3	0,01178	0,0191	0,2052	0,7948
3,5	58,7	0,01348	0,02185	0,2348	0,7652
3,75	66,9	0,01537	0,02491	0,2676	0,7324
4	73,6	0,0169	0,0274	0,2944	0,7056
4,25	80,7	0,01854	0,03004	0,3228	0,6772
4,5	86,9	0,01996	0,03235	0,3476	0,6524
4,75	93,1	0,02138	0,03466	0,3724	0,6276
5	98,2	0,02256	0,03656	0,3928	0,6072
5,25	103,8	0,02384	0,03864	0,4152	0,5848
5,5	108,3	0,02487	0,04032	0,4332	0,5668
5,75	113,2	0,026	0,04214	0,4528	0,5472
6	117,1	0,0269	0,04359	0,4684	0,5316
6,25	121,5	0,02791	0,04523	0,486	0,514
6,5	125,2	0,02876	0,04661	0,5008	0,4992
6,75	129	0,02963	0,04802	0,516	0,484
7	132,2	0,03036	0,04922	0,5288	0,4712
7,25	135,5	0,03112	0,05044	0,542	0,458

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
7,5	138,5	0,03181	0,05156	0,554	0,446
7,75	141,2	0,03243	0,05257	0,5648	0,4352
8	143,8	0,03303	0,05353	0,5752	0,4248
8,25	146,5	0,03365	0,05454	0,586	0,414
8,5	148,7	0,03415	0,05536	0,5948	0,4052
8,75	151	0,03468	0,05621	0,604	0,396
9	152,9	0,03512	0,05692	0,6116	0,3884
9,25	155	0,0356	0,0577	0,62	0,38
9,5	156,7	0,03599	0,05834	0,6268	0,3732
9,75	158,5	0,03641	0,05901	0,634	0,366
10	159,9	0,03673	0,05953	0,6396	0,3604
10,25	161,8	0,03716	0,06024	0,6472	0,3528
10,5	163,6	0,03758	0,06091	0,6544	0,3456
10,75	165,2	0,03794	0,0615	0,6608	0,3392
11	166,7	0,03829	0,06206	0,6668	0,3332
11,25	168,1	0,03861	0,06258	0,6724	0,3276
11,5	169,1	0,03884	0,06295	0,6764	0,3236
11,75	170,6	0,03918	0,06351	0,6824	0,3176
12	171,8	0,03946	0,06396	0,6872	0,3128
12,25	173	0,03974	0,0644	0,692	0,308
12,5	173,9	0,03994	0,06474	0,6956	0,3044
12,75	175	0,04019	0,06515	0,7	0,3
13	176	0,04042	0,06552	0,704	0,296
13,25	177,4	0,04075	0,06604	0,7096	0,2904
13,5	178,4	0,04098	0,06642	0,7136	0,2864
13,75	179,6	0,04125	0,06686	0,7184	0,2816
14	180,6	0,04148	0,06723	0,7224	0,2776
14,25	181,5	0,04169	0,06757	0,726	0,274
14,5	182,4	0,04189	0,0679	0,7296	0,2704
14,75	183,4	0,04212	0,06828	0,7336	0,2664
15	184,1	0,04229	0,06854	0,7364	0,2636
15,25	185,1	0,04251	0,06891	0,7404	0,2596
15,5	185,4	0,04258	0,06902	0,7416	0,2584
15,75	186,3	0,04279	0,06936	0,7452	0,2548
16	187,1	0,04297	0,06965	0,7484	0,2516
16,25	188,4	0,04327	0,07014	0,7536	0,2464
16,5	189	0,04341	0,07036	0,756	0,244
16,75	189,6	0,04355	0,07058	0,7584	0,2416
17	190,5	0,04376	0,07092	0,762	0,238

o-xileno

Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
17,25	191,4	0,04396	0,07125	0,7656	0,2344
17,5	192	0,0441	0,07148	0,768	0,232
17,75	193,1	0,04435	0,07189	0,7724	0,2276
18	193,8	0,04451	0,07215	0,7752	0,2248
18,25	194,7	0,04472	0,07248	0,7788	0,2212
18,5	195,3	0,04486	0,07271	0,7812	0,2188
18,75	196	0,04502	0,07297	0,784	0,216
19	196,6	0,04516	0,07319	0,7864	0,2136
19,25	197,4	0,04534	0,07349	0,7896	0,2104
19,5	198,1	0,0455	0,07375	0,7924	0,2076
19,75	198,7	0,04564	0,07397	0,7948	0,2052
20	199,3	0,04578	0,0742	0,7972	0,2028
28	210,7	0,04839	0,07844	0,8428	0,1572
39,5	222,8	0,05117	0,08294	0,8912	0,1088
49,5	226,1	0,05193	0,08417	0,9044	0,0956
54	227,4	0,05223	0,08466	0,9096	0,0904
62,25	229,9	0,0528	0,08559	0,9196	0,0804
65,75	231,6	0,0532	0,08622	0,9264	0,0736
68	233,7	0,05368	0,087	0,9348	0,0652
75	233,4	0,05361	0,08689	0,9336	0,0664

Tabela B.5. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 525 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	320	4200	90	525

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	o-xileno			
		Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
0,25	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
0,5	7	0,00161	0,00261	0,02188	0,97813
0,75	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
1	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
1,25	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
1,5	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
1,75	7,3	0,00168	0,00272	0,02281	0,97719
2,25	13,7	0,00315	0,00510	0,04281	0,95719
2,5	21,2	0,00487	0,00789	0,06625	0,93375
2,75	32,8	0,00753	0,01221	0,10250	0,89750
3	43,9	0,01008	0,01634	0,13719	0,86281
3,25	56,5	0,01298	0,02103	0,17656	0,82344
3,5	67,5	0,01550	0,02513	0,21094	0,78906
3,75	79,1	0,01817	0,02945	0,24719	0,75281
4	90,1	0,02069	0,03354	0,28156	0,71844
4,25	99,2	0,02278	0,03693	0,31000	0,69000
4,5	109	0,02504	0,04058	0,34063	0,65938
4,75	116,6	0,02678	0,04341	0,36438	0,63563
5	124,8	0,02866	0,04646	0,39000	0,61000
5,25	133	0,03055	0,04951	0,41563	0,58438
5,5	139,5	0,03204	0,05193	0,43594	0,56406
5,75	145,2	0,03335	0,05406	0,45375	0,54625
6	149,8	0,03441	0,05577	0,46813	0,53188
6,25	155,8	0,03578	0,05800	0,48688	0,51313

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	160,6	0,03689	0,05979	0,50188	0,49813
6,75	165,7	0,03806	0,06169	0,51781	0,48219
7	170	0,03905	0,06329	0,53125	0,46875
7,25	174,6	0,04010	0,06500	0,54563	0,45438
7,5	178,5	0,04100	0,06645	0,55781	0,44219
7,75	182,5	0,04192	0,06794	0,57031	0,42969
8	185,8	0,04268	0,06917	0,58063	0,41938
8,25	189,4	0,04350	0,07051	0,59188	0,40813
8,5	192,3	0,04417	0,07159	0,60094	0,39906
8,75	195,5	0,04490	0,07278	0,61094	0,38906
9	198,3	0,04555	0,07382	0,61969	0,38031
9,25	201,2	0,04621	0,07490	0,62875	0,37125
9,5	203,6	0,04676	0,07580	0,63625	0,36375
9,75	206,4	0,04741	0,07684	0,64500	0,35500
10	209	0,04800	0,07781	0,65313	0,34688
10,25	211,5	0,04858	0,07874	0,66094	0,33906
10,5	213,6	0,04906	0,07952	0,66750	0,33250
10,75	215,9	0,04959	0,08038	0,67469	0,32531
11	217,8	0,05003	0,08108	0,68063	0,31938
11,25	220	0,05053	0,08190	0,68750	0,31250
11,5	222	0,05099	0,08265	0,69375	0,30625
11,75	223,6	0,05136	0,08324	0,69875	0,30125
12	225,6	0,05182	0,08399	0,70500	0,29500
12,25	227,7	0,05230	0,08477	0,71156	0,28844
12,5	229,3	0,05267	0,08536	0,71656	0,28344
12,75	230,9	0,05303	0,08596	0,72156	0,27844
13	232	0,05329	0,08637	0,72500	0,27500
13,25	235	0,05398	0,08749	0,73438	0,26563
13,5	237,2	0,05448	0,08831	0,74125	0,25875
13,75	239,1	0,05492	0,08901	0,74719	0,25281
14	240,5	0,05524	0,08953	0,75156	0,24844
14,25	242	0,05558	0,09009	0,75625	0,24375
14,5	243,3	0,05588	0,09058	0,76031	0,23969

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
14,75	244,3	0,05611	0,09095	0,76344	0,23656
15	245,6	0,05641	0,09143	0,76750	0,23250
15,25	246,8	0,05669	0,09188	0,77125	0,22875
15,5	247,8	0,05692	0,09225	0,77438	0,22563
15,75	248,6	0,05710	0,09255	0,77688	0,22313
16	249,6	0,05733	0,09292	0,78000	0,22000
16,25	250,5	0,05754	0,09326	0,78281	0,21719
16,5	251,4	0,05774	0,09359	0,78563	0,21438
16,75	252,3	0,05795	0,09393	0,78844	0,21156
17	252,5	0,05800	0,09400	0,78906	0,21094
17,25	253,4	0,05820	0,09434	0,79188	0,20813
17,5	254,6	0,05848	0,09478	0,79563	0,20438
17,75	255,4	0,05866	0,09508	0,79813	0,20188
18	256,4	0,05889	0,09545	0,80125	0,19875
18,25	256,9	0,05901	0,09564	0,80281	0,19719
18,5	257,5	0,05914	0,09586	0,80469	0,19531
18,75	258,7	0,05942	0,09631	0,80844	0,19156
19	259,6	0,05963	0,09664	0,81125	0,18875
19,25	260,2	0,05976	0,09687	0,81313	0,18688
19,5	260,8	0,05990	0,09709	0,81500	0,18500
19,75	261,7	0,06011	0,09743	0,81781	0,18219
20	262,3	0,06025	0,09765	0,81969	0,18031
26	271,3	0,06231	0,10100	0,84781	0,15219
35,5	277,7	0,06378	0,10338	0,86781	0,13219
37,25	283,9	0,06521	0,10569	0,88719	0,11281
43	292,2	0,06711	0,10878	0,91313	0,08688
49,75	300,9	0,06911	0,11202	0,94031	0,05969
54,25	302,5	0,06948	0,11262	0,94531	0,05469
65	298,5	0,06856	0,11113	0,93281	0,06719

Tabela B.6. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 725 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	450	5800	90	725

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	o-xileno			
		Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
0	8,2	0,00188	0,00305	0,01822	0,98178
0,25	8,2	0,00188	0,00305	0,01822	0,98178
0,5	7,9	0,00181	0,00294	0,01756	0,98244
0,75	7,7	0,00177	0,00287	0,01711	0,98289
1	7,6	0,00175	0,00283	0,01689	0,98311
1,25	7,6	0,00175	0,00283	0,01689	0,98311
1,5	7,3	0,00168	0,00272	0,01622	0,98378
1,75	7,3	0,00168	0,00272	0,01622	0,98378
2	7,3	0,00168	0,00272	0,01622	0,98378
2,25	7,3	0,00168	0,00272	0,01622	0,98378
2,5	9	0,00207	0,00335	0,02000	0,98000
2,75	17	0,00390	0,00633	0,03778	0,96222
3	30,4	0,00698	0,01132	0,06756	0,93244
3,25	50,7	0,01165	0,01887	0,11267	0,88733
3,75	110,3	0,02533	0,04106	0,24511	0,75489
4,25	139	0,03193	0,05175	0,30889	0,69111
4,5	150,3	0,03452	0,05595	0,33400	0,66600
4,75	163	0,03744	0,06068	0,36222	0,63778
5	173,4	0,03983	0,06455	0,38533	0,61467
5,25	184,5	0,04238	0,06869	0,41000	0,59000
5,5	193,6	0,04447	0,07207	0,43022	0,56978
5,75	203,2	0,04667	0,07565	0,45156	0,54844
6	210,8	0,04842	0,07848	0,46844	0,53156
6,25	218,5	0,05019	0,08134	0,48556	0,51444
6,5	225,7	0,05184	0,08402	0,50156	0,49844

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,75	233,2	0,05356	0,08682	0,51822	0,48178
7	238,8	0,05485	0,08890	0,53067	0,46933
7,25	243	0,05581	0,09046	0,54000	0,46000
7,5	248,9	0,05717	0,09266	0,55311	0,44689
7,75	254	0,05834	0,09456	0,56444	0,43556
8	258,4	0,05935	0,09620	0,57422	0,42578
8,25	264,3	0,06071	0,09839	0,58733	0,41267
8,5	267,9	0,06153	0,09973	0,59533	0,40467
8,75	272,3	0,06254	0,10137	0,60511	0,39489
9	276	0,06339	0,10275	0,61333	0,38667
9,25	279,8	0,06427	0,10416	0,62178	0,37822
9,5	284	0,06523	0,10573	0,63111	0,36889
9,75	287,3	0,06599	0,10696	0,63844	0,36156
10	290,6	0,06675	0,10819	0,64578	0,35422
10,25	294,1	0,06755	0,10949	0,65356	0,34644
10,5	296,1	0,06801	0,11023	0,65800	0,34200
10,75	298,4	0,06854	0,11109	0,66311	0,33689
11	300,5	0,06902	0,11187	0,66778	0,33222
11,25	304,4	0,06992	0,11332	0,67644	0,32356
11,5	308,3	0,07081	0,11477	0,68511	0,31489
11,75	310,8	0,07139	0,11571	0,69067	0,30933
12	313,4	0,07198	0,11667	0,69644	0,30356
12,25	315,5	0,07247	0,11745	0,70111	0,29889
12,5	317,5	0,07293	0,11820	0,70556	0,29444
12,75	319,7	0,07343	0,11902	0,71044	0,28956
13	321,9	0,07394	0,11984	0,71533	0,28467
13,25	324,1	0,07444	0,12066	0,72022	0,27978
13,5	325,9	0,07485	0,12133	0,72422	0,27578
13,75	327,1	0,07513	0,12177	0,72689	0,27311
14	328,6	0,07547	0,12233	0,73022	0,26978
14,25	330,2	0,07584	0,12293	0,73378	0,26622
14,5	332,1	0,07628	0,12363	0,73800	0,26200
14,75	334,1	0,07674	0,12438	0,74244	0,25756

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15	335,4	0,07704	0,12486	0,74533	0,25467
15,25	336,7	0,07734	0,12535	0,74822	0,25178
15,5	337,9	0,07761	0,12579	0,75089	0,24911
15,75	339,5	0,07798	0,12639	0,75444	0,24556
16	340,7	0,07825	0,12684	0,75711	0,24289
16,25	342,3	0,07862	0,12743	0,76067	0,23933
16,5	343,8	0,07897	0,12799	0,76400	0,23600
16,75	346,2	0,07952	0,12888	0,76933	0,23067
17	346,6	0,07961	0,12903	0,77022	0,22978
17,25	347,9	0,07991	0,12952	0,77311	0,22689
17,5	349,2	0,08021	0,13000	0,77600	0,22400
17,75	350,3	0,08046	0,13041	0,77844	0,22156
18	351,3	0,08069	0,13078	0,78067	0,21933
18,25	352,6	0,08099	0,13127	0,78356	0,21644
18,5	354,1	0,08133	0,13183	0,78689	0,21311
18,75	354,9	0,08152	0,13212	0,78867	0,21133
19	356	0,08177	0,13253	0,79111	0,20889
19,25	356,8	0,08195	0,13283	0,79289	0,20711
19,5	357,5	0,08211	0,13309	0,79444	0,20556
19,75	358,5	0,08234	0,13346	0,79667	0,20333
20	359,4	0,08255	0,13380	0,79867	0,20133
20,25	360,1	0,08271	0,13406	0,80022	0,19978
20,5	360,7	0,08285	0,13428	0,80156	0,19844
20,75	361,7	0,08308	0,13465	0,80378	0,19622
21	362,6	0,08328	0,13499	0,80578	0,19422
27,75	376,3	0,08643	0,14009	0,83622	0,16378
32,75	386,3	0,08873	0,14381	0,85844	0,14156
39,25	392,4	0,09013	0,14608	0,87200	0,12800
53	403,5	0,09268	0,15022	0,89667	0,10333
65,75	407,4	0,09357	0,15167	0,90533	0,09467
70,75	411,1	0,09442	0,15305	0,91356	0,08644
77,5	413,4	0,09495	0,15390	0,91867	0,08133
78,25	417,4	0,09587	0,15539	0,92756	0,07244

o-xileno

Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
80,75	420,1	0,09649	0,15640	0,93356	0,06644
83	422,9	0,09713	0,15744	0,93978	0,06022
86	423,9	0,09736	0,15781	0,94200	0,05800
91,5	427,7	0,09824	0,15922	0,95044	0,04956
95	428	0,09831	0,15934	0,95111	0,04889
98	428	0,09831	0,15934	0,95111	0,04889
103	432,4	0,09932	0,16097	0,96089	0,03911
127	434,5	0,09980	0,16176	0,96556	0,03444
135	435,1	0,09994	0,16198	0,96689	0,03311
142	435,4	0,10001	0,16209	0,96756	0,03244

ANEXO C

VALORES EXPERIMENTAIS PARA A CONSTRUÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA NO ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO NA TEMPERATURA DE 15 °C NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO INICIAL DE o-XILENO DE 100 A 750 PPM.

Tabela C.1. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 100 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	70	900	90	100

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	o-xileno		
			Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
0	5,6	0,00129	0,00208	0,08000	0,92000
0,25	5,6	0,00129	0,00208	0,08000	0,92000
0,5	5,3	0,00122	0,00197	0,07571	0,92429
0,75	5,3	0,00122	0,00197	0,07571	0,92429
1	5,3	0,00122	0,00197	0,07571	0,92429
1,25	5,3	0,00122	0,00197	0,07571	0,92429
1,5	5,3	0,00122	0,00197	0,07571	0,92429
1,75	5,5	0,00126	0,00205	0,07857	0,92143
2	5,6	0,00129	0,00208	0,08000	0,92000
2,5	6,5	0,00149	0,00242	0,09286	0,90714
3	9,2	0,00211	0,00342	0,13143	0,86857
3,5	13,6	0,00312	0,00506	0,19429	0,80571
3,75	15,6	0,00358	0,00581	0,22286	0,77714
4	17,8	0,00409	0,00663	0,25429	0,74571
4,25	19,9	0,00457	0,00741	0,28429	0,71571
4,5	22,3	0,00512	0,00830	0,31857	0,68143
4,75	24,5	0,00563	0,00912	0,35000	0,65000
5	26,6	0,00611	0,00990	0,38000	0,62000
5,25	28,7	0,00659	0,01068	0,41000	0,59000
5,5	30,5	0,00701	0,01135	0,43571	0,56429
5,75	32,3	0,00742	0,01202	0,46143	0,53857
6	34	0,00781	0,01266	0,48571	0,51429
6,25	35,4	0,00813	0,01318	0,50571	0,49429
6,75	39,2	0,00900	0,01459	0,56000	0,44000

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
7,25	40,9	0,00939	0,01523	0,58429	0,41571
7,5	42	0,00965	0,01564	0,60000	0,40000
7,75	42,8	0,00983	0,01593	0,61143	0,38857
8	43,8	0,01006	0,01631	0,62571	0,37429
8,75	48,2	0,01107	0,01794	0,68857	0,31143
9	48,1	0,01105	0,01791	0,68714	0,31286
9,25	48,6	0,01116	0,01809	0,69429	0,30571
10	50,8	0,01167	0,01891	0,72571	0,27429
10,5	52,6	0,01208	0,01958	0,75143	0,24857
11	53,5	0,01229	0,01992	0,76429	0,23571
11,75	55,3	0,01270	0,02059	0,79000	0,21000
12	55,4	0,01272	0,02062	0,79143	0,20857
12,25	55,6	0,01277	0,02070	0,79429	0,20571
12,5	56	0,01286	0,02085	0,80000	0,20000
13	56,3	0,01293	0,02096	0,80429	0,19571
13,5	57,3	0,01316	0,02133	0,81857	0,18143
14	57,2	0,01314	0,02129	0,81714	0,18286
14,5	58	0,01332	0,02159	0,82857	0,17143
14,75	57,5	0,01321	0,02141	0,82143	0,17857
15	57,5	0,01321	0,02141	0,82143	0,17857
15,5	59,3	0,01362	0,02208	0,84714	0,15286
16,25	59,9	0,01376	0,02230	0,85571	0,14429
16,75	60,8	0,01396	0,02263	0,86857	0,13143
17	60,8	0,01396	0,02263	0,86857	0,13143
17,25	61,1	0,01403	0,02275	0,87286	0,12714
18	61,7	0,01417	0,02297	0,88143	0,11857
18,25	61,5	0,01413	0,02290	0,87857	0,12143
18,5	61,4	0,01410	0,02286	0,87714	0,12286
19	62,6	0,01438	0,02330	0,89429	0,10571
19,25	62,6	0,01438	0,02330	0,89429	0,10571
19,5	62,6	0,01438	0,02330	0,89429	0,10571
19,75	62,7	0,01440	0,02334	0,89571	0,10429

o-xileno					
Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
20	62,9	0,01445	0,02342	0,89857	0,10143
21,25	64,7	0,01486	0,02409	0,92429	0,07571
25	67,4	0,01548	0,02509	0,96286	0,03714
30	68	0,01562	0,02532	0,97143	0,02857

Tabela C.2. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 180 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	111	1440	90	180

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
0,25	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
0,5	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
0,75	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
1	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
1,25	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
1,5	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
1,75	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
2	5,1	0,00117	0,00190	0,04595	0,95405
2,25	5,4	0,00124	0,00201	0,04865	0,95135
2,5	5,8	0,00133	0,00216	0,05225	0,94775
2,75	6,9	0,00158	0,00257	0,06216	0,93784
3	8,9	0,00204	0,00331	0,08018	0,91982
3,25	11,1	0,00255	0,00413	0,10000	0,90000
3,5	14,3	0,00328	0,00532	0,12883	0,87117
3,75	17,4	0,00400	0,00648	0,15676	0,84324
4	21,1	0,00485	0,00786	0,19009	0,80991
4,25	24,5	0,00563	0,00912	0,22072	0,77928
4,5	28,3	0,00650	0,01054	0,25496	0,74505
4,75	31,5	0,00724	0,01173	0,28378	0,71622
5	35,2	0,00808	0,01310	0,31712	0,68288
5,25	38,2	0,00877	0,01422	0,34414	0,65586
5,5	41,5	0,00953	0,01545	0,37387	0,62613
6	47	0,01080	0,01750	0,42342	0,57658
6,25	49,3	0,01132	0,01835	0,44414	0,55586
6,5	51,9	0,01192	0,01932	0,46757	0,53243

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C ₀	1-C/C ₀
6,75	53,8	0,01236	0,02003	0,48468	0,51532
7	56,1	0,01289	0,02089	0,50541	0,49459
7,25	57,9	0,01330	0,02156	0,52162	0,47838
7,5	59,7	0,01371	0,02223	0,53784	0,46216
7,75	61,3	0,01408	0,02282	0,55225	0,44775
8	63,1	0,01449	0,02349	0,56847	0,43153
8,25	64,6	0,01484	0,02405	0,58198	0,41802
8,5	66,1	0,01518	0,02461	0,59550	0,40450
8,75	67,5	0,01550	0,02513	0,60811	0,39189
9	68,7	0,01578	0,02558	0,61892	0,38108
9,25	69,7	0,01601	0,02595	0,62793	0,37207
9,5	70,9	0,01628	0,02639	0,63874	0,36126
9,75	71,9	0,01651	0,02677	0,64775	0,35225
10	73	0,01677	0,02718	0,65766	0,34234
10,25	73,9	0,01697	0,02751	0,66577	0,33423
10,5	75	0,01723	0,02792	0,67568	0,32432
10,75	75,9	0,01743	0,02826	0,68378	0,31622
11	76,8	0,01764	0,02859	0,69189	0,30811
11,25	77,5	0,01780	0,02885	0,69820	0,30180
11,5	78,2	0,01796	0,02911	0,70450	0,29550
11,75	79	0,01815	0,02941	0,71171	0,28829
12	79,7	0,01831	0,02967	0,71802	0,28198
12,25	80	0,01837	0,02978	0,72072	0,27928
12,5	80,9	0,01858	0,03012	0,72883	0,27117
12,75	81,8	0,01879	0,03045	0,73694	0,26306
13	82,4	0,01893	0,03068	0,74234	0,25766
13,25	83	0,01906	0,03090	0,74775	0,25225
13,5	83,3	0,01913	0,03101	0,75045	0,24955
13,75	83,9	0,01927	0,03123	0,75586	0,24414
14	84,5	0,01941	0,03146	0,76126	0,23874
14,25	85,1	0,01955	0,03168	0,76667	0,23333
14,5	85,4	0,01962	0,03179	0,76937	0,23063
14,75	86	0,01975	0,03202	0,77477	0,22523

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15	86,6	0,01989	0,03224	0,78018	0,21982
15,25	86,7	0,01991	0,03228	0,78108	0,21892
15,5	87,7	0,02014	0,03265	0,79009	0,20991
16,25	88,4	0,02030	0,03291	0,79640	0,20360
17	89,4	0,02053	0,03328	0,80541	0,19459
17,25	89,7	0,02060	0,03339	0,80811	0,19189
17,5	90	0,02067	0,03351	0,81081	0,18919
18	90,5	0,02079	0,03369	0,81532	0,18468
18,5	91,1	0,02092	0,03391	0,82072	0,17928
18,75	91,5	0,02102	0,03406	0,82432	0,17568
19	91,6	0,02104	0,03410	0,82523	0,17477
19,25	92,1	0,02115	0,03429	0,82973	0,17027
19,5	92,4	0,02122	0,03440	0,83243	0,16757
19,75	92,7	0,02129	0,03451	0,83514	0,16486
20	92,7	0,02129	0,03451	0,83514	0,16486
27,75	98,7	0,02267	0,03674	0,88919	0,11081
33,75	101,7	0,02336	0,03786	0,91622	0,08378
40,5	103,3	0,02373	0,03846	0,93063	0,06937
53,25	106,3	0,02442	0,03957	0,95766	0,04234
64,5	107,2	0,02462	0,03991	0,96577	0,03423
67,25	107,5	0,02469	0,04002	0,96847	0,03153
79	108,7	0,02497	0,04047	0,97928	0,02072

Tabela C.3. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 250 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	150	2000	90	250

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	9,1	0,00209	0,00339	0,06067	0,93933
0,25	9,1	0,00209	0,00339	0,06067	0,93933
0,5	8,8	0,00202	0,00328	0,05867	0,94133
0,75	8,8	0,00202	0,00328	0,05867	0,94133
1	8,8	0,00202	0,00328	0,05867	0,94133
1,25	8,8	0,00202	0,00328	0,05867	0,94133
1,5	8,6	0,00198	0,00320	0,05733	0,94267
1,75	9,2	0,00211	0,00342	0,06133	0,93867
2	11,1	0,00255	0,00413	0,07400	0,92600
2,25	13,9	0,00319	0,00517	0,09267	0,90733
2,5	18,3	0,00420	0,00681	0,12200	0,87800
2,75	23	0,00528	0,00856	0,15333	0,84667
3	28,7	0,00659	0,01068	0,19133	0,80867
3,25	33,7	0,00774	0,01255	0,22467	0,77533
3,5	38,6	0,00887	0,01437	0,25733	0,74267
3,75	44,1	0,01013	0,01642	0,29400	0,70600
4	49,5	0,01137	0,01843	0,33000	0,67000
4,5	54,3	0,01247	0,02021	0,36200	0,63800
4,75	62	0,01424	0,02308	0,41333	0,58667
5	65,9	0,01514	0,02453	0,43933	0,56067
5,25	69,3	0,01592	0,02580	0,46200	0,53800
5,5	75,3	0,01730	0,02803	0,50200	0,49800
5,75	78,1	0,01794	0,02908	0,52067	0,47933
6,25	84	0,01929	0,03127	0,56000	0,44000
6,5	86,5	0,01987	0,03220	0,57667	0,42333
6,75	88,1	0,02024	0,03280	0,58733	0,41267

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
7	89,2	0,02049	0,03321	0,59467	0,40533
7,25	88,8	0,02040	0,03306	0,59200	0,40800
7,5	90,7	0,02083	0,03377	0,60467	0,39533
7,75	92,4	0,02122	0,03440	0,61600	0,38400
8	97,5	0,02239	0,03630	0,65000	0,35000
8,25	99,2	0,02278	0,03693	0,66133	0,33867
8,5	101,4	0,02329	0,03775	0,67600	0,32400
8,75	102,9	0,02363	0,03831	0,68600	0,31400
9	105	0,02412	0,03909	0,70000	0,30000
9,25	106,3	0,02442	0,03957	0,70867	0,29133
9,5	107,5	0,02469	0,04002	0,71667	0,28333
9,75	108,3	0,02487	0,04032	0,72200	0,27800
10	108,8	0,02499	0,04050	0,72533	0,27467
10,5	111,4	0,02559	0,04147	0,74267	0,25733
10,75	112,3	0,02579	0,04181	0,74867	0,25133
11	113	0,02595	0,04207	0,75333	0,24667
11,25	114	0,02618	0,04244	0,76000	0,24000
11,5	115,3	0,02648	0,04292	0,76867	0,23133
11,75	116,5	0,02676	0,04337	0,77667	0,22333
12	117	0,02687	0,04356	0,78000	0,22000
12,25	117,2	0,02692	0,04363	0,78133	0,21867
12,75	118,3	0,02717	0,04404	0,78867	0,21133
13	118,1	0,02713	0,04397	0,78733	0,21267
13,25	118,8	0,02729	0,04423	0,79200	0,20800
13,5	119,3	0,02740	0,04441	0,79533	0,20467
13,75	119,9	0,02754	0,04464	0,79933	0,20067
14	119,7	0,02749	0,04456	0,79800	0,20200
14,25	120,5	0,02768	0,04486	0,80333	0,19667
14,5	121	0,02779	0,04505	0,80667	0,19333
15	123,2	0,02830	0,04587	0,82133	0,17867
15,25	123,8	0,02844	0,04609	0,82533	0,17467
15,5	124,7	0,02864	0,04642	0,83133	0,16867
15,75	125	0,02871	0,04654	0,83333	0,16667

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
18	125	0,02871	0,04654	0,83333	0,16667
18,25	122,6	0,02816	0,04564	0,81733	0,18267
18,5	123,3	0,02832	0,04590	0,82200	0,17800
18,75	123,5	0,02837	0,04598	0,82333	0,17667
19	123,8	0,02844	0,04609	0,82533	0,17467
19,25	124,1	0,02850	0,04620	0,82733	0,17267
19,5	124,2	0,02853	0,04624	0,82800	0,17200
19,75	124,4	0,02857	0,04631	0,82933	0,17067
20	124,7	0,02864	0,04642	0,83133	0,16867
20,25	125,6	0,02885	0,04676	0,83733	0,16267
20,5	125,3	0,02878	0,04665	0,83533	0,16467
20,75	125,8	0,02889	0,04683	0,83867	0,16133
21	126,2	0,02899	0,04698	0,84133	0,15867
24,25	131	0,03009	0,04877	0,87333	0,12667
30	133,1	0,03057	0,04955	0,88733	0,11267
36,75	137,4	0,03156	0,05115	0,91600	0,08400
43,75	139,2	0,03197	0,05182	0,92800	0,07200
50	141,3	0,03245	0,05260	0,94200	0,05800
58	140,1	0,03218	0,05216	0,93400	0,06600

Tabela C.4. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 425 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	247,5	3400	90	425

*Valor aproximado

o-xileno					
Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	8,8	0,00202	0,00328	0,03556	0,96444
0,25	8,5	0,00195	0,00316	0,03434	0,96566
0,5	8,5	0,00195	0,00316	0,03434	0,96566
0,75	8,5	0,00195	0,00316	0,03434	0,96566
1	8,8	0,00202	0,00328	0,03556	0,96444
1,25	10	0,00230	0,00372	0,04040	0,95960
1,5	13,3	0,00305	0,00495	0,05374	0,94626
1,75	19,7	0,00452	0,00733	0,07960	0,92040
2	28,3	0,00650	0,01054	0,11434	0,88566
2,25	37	0,00850	0,01377	0,14949	0,85051
2,5	46,9	0,01077	0,01746	0,18949	0,81051
2,75	55,6	0,01277	0,02070	0,22465	0,77535
3	63,8	0,01465	0,02375	0,25778	0,74222
3,25	71,2	0,01635	0,02651	0,28768	0,71232
3,5	79,4	0,01824	0,02956	0,32081	0,67919
3,75	85,6	0,01966	0,03187	0,34586	0,65414
4	90,2	0,02207	0,03578	0,38828	0,61172
4,25	96,1	0,02318	0,03756	0,40768	0,59232
4,5	100,9	0,02439	0,03954	0,42909	0,57091
4,75	106,2	0,02439	0,03954	0,42909	0,57091
5	111,4	0,02559	0,04147	0,45010	0,54990
5,25	117,7	0,02703	0,04382	0,47556	0,52444
5,5	122,2	0,02807	0,04549	0,49374	0,50626
5,75	126,3	0,02901	0,04702	0,51030	0,48970

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6	129,7	0,02979	0,04828	0,52404	0,47596
6,25	133,3	0,03062	0,04963	0,53859	0,46141
6,75	138,4	0,03179	0,05152	0,55919	0,44081
7	141,4	0,03248	0,05264	0,57131	0,42869
7,25	144,1	0,03310	0,05365	0,58222	0,41778
7,5	147	0,03376	0,05473	0,59394	0,40606
7,75	150,3	0,03452	0,05595	0,60727	0,39273
8	152,1	0,03494	0,05662	0,61455	0,38545
8,25	154,7	0,03553	0,05759	0,62505	0,37495
8,5	157	0,03606	0,05845	0,63434	0,36566
8,75	159,6	0,03666	0,05942	0,64485	0,35515
9	161,7	0,03714	0,06020	0,65333	0,34667
9,25	164,6	0,03781	0,06128	0,66505	0,33495
9,5	166,9	0,03833	0,06213	0,67434	0,32566
9,75	168,1	0,03861	0,06258	0,67919	0,32081
10	169,8	0,03900	0,06321	0,68606	0,31394
10,25	171,1	0,03930	0,06370	0,69131	0,30869
10,5	172,5	0,03962	0,06422	0,69697	0,30303
10,75	173,5	0,03985	0,06459	0,70101	0,29899
11	174,8	0,04015	0,06507	0,70626	0,29374
11,25	176	0,04042	0,06552	0,71111	0,28889
11,5	177,2	0,04070	0,06597	0,71596	0,28404
11,75	178,4	0,04098	0,06642	0,72081	0,27919
12	179,5	0,04123	0,06682	0,72525	0,27475
12,25	180,5	0,04146	0,06720	0,72929	0,27071
12,5	181,4	0,04166	0,06753	0,73293	0,26707
12,75	182,1	0,04183	0,06779	0,73576	0,26424
13	183,8	0,04222	0,06843	0,74263	0,25737
13,25	184,4	0,04235	0,06865	0,74505	0,25495
13,5	185,3	0,04256	0,06898	0,74869	0,25131
13,75	186,2	0,04277	0,06932	0,75232	0,24768
14	186,8	0,04291	0,06954	0,75475	0,24525

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
14,25	187,1	0,04297	0,06965	0,75596	0,24404
14,5	188	0,04318	0,06999	0,75960	0,24040
14,75	188,7	0,04334	0,07025	0,76242	0,23758
15	189,3	0,04348	0,07047	0,76485	0,23515
15,25	190,2	0,04369	0,07081	0,76848	0,23152
15,5	190,5	0,04376	0,07092	0,76970	0,23030
15,75	191,3	0,04394	0,07122	0,77293	0,22707
16	192,2	0,04415	0,07155	0,77657	0,22343
16,25	192,6	0,04424	0,07170	0,77818	0,22182
16,5	193,5	0,04444	0,07204	0,78182	0,21818
16,75	194,1	0,04458	0,07226	0,78424	0,21576
17	194,4	0,04465	0,07237	0,78545	0,21455
17,25	195	0,04479	0,07259	0,78788	0,21212
17,5	195,6	0,04493	0,07282	0,79030	0,20970
17,75	196,7	0,04518	0,07323	0,79475	0,20525
18	196,8	0,04520	0,07327	0,79515	0,20485
18,25	197,7	0,04541	0,07360	0,79879	0,20121
18,5	198,3	0,04555	0,07382	0,80121	0,19879
18,75	199,2	0,04575	0,07416	0,80485	0,19515
19	199	0,04571	0,07408	0,80404	0,19596
19,25	198,6	0,04562	0,07394	0,80242	0,19758
19,5	198,9	0,04568	0,07405	0,80364	0,19636
20,25	200,8	0,04612	0,07475	0,81131	0,18869
26,5	212,5	0,04881	0,07911	0,85859	0,14141
31	216,7	0,04977	0,08067	0,87556	0,12444
37,25	217,9	0,05005	0,08112	0,88040	0,11960
42	218,8	0,05026	0,08146	0,88404	0,11596
44	221,3	0,05083	0,08239	0,89414	0,10586
45	222,8	0,05117	0,08294	0,90020	0,09980
48	226,7	0,05207	0,08440	0,91596	0,08404
50,75	227,6	0,05228	0,08473	0,91960	0,08040
56,75	228,8	0,05255	0,08518	0,92444	0,07556

o-xileno

Tempo (min)	C_{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C_o	1-C/C_o
62,75	227,9	0,05235	0,08484	0,92081	0,07919
66,5	232,3	0,05336	0,08648	0,93859	0,06141
69	231	0,05306	0,08600	0,93333	0,06667
71,5	232,1	0,05331	0,08641	0,93778	0,06222
77,5	231,7	0,05322	0,08626	0,93616	0,06384

Tabela C.5. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 525 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	320	4200	91	525

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	o-xileno			
		Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	8,2	0,00188	0,00302	0,02563	0,97438
0,25	7,9	0,00181	0,00291	0,02469	0,97531
0,5	7,9	0,00181	0,00291	0,02469	0,97531
0,75	7,9	0,00181	0,00291	0,02469	0,97531
1	7,9	0,00188	0,00302	0,02563	0,97438
1,25	8,2	0,00239	0,00383	0,03250	0,96750
1,5	10,4	0,00358	0,00574	0,04875	0,95125
1,75	15,6	0,00581	0,00932	0,07906	0,92094
2	25,3	0,00581	0,00932	0,07906	0,92094
2,25	36,3	0,00834	0,01337	0,11344	0,88656
2,5	49,6	0,01139	0,01826	0,15500	0,84500
2,75	61,5	0,01413	0,02264	0,19219	0,80781
3,25	85,2	0,01957	0,03137	0,26625	0,73375
3,5	96,4	0,02214	0,03549	0,30125	0,69875
3,75	106	0,02435	0,03903	0,33125	0,66875
4	115,6	0,02655	0,04256	0,36125	0,63875
4,25	123,3	0,02832	0,04540	0,38531	0,61469
4,5	131,9	0,03030	0,04856	0,41219	0,58781
4,75	138,8	0,03188	0,05110	0,43375	0,56625
5	145,7	0,03347	0,05365	0,45531	0,54469
5,25	151,6	0,03482	0,05582	0,47375	0,52625
5,5	157,9	0,03627	0,05814	0,49344	0,50656
5,75	163,4	0,03753	0,06016	0,51063	0,48938
6	168,6	0,03872	0,06208	0,52688	0,47313
6,25	173,2	0,03978	0,06377	0,54125	0,45875

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	178	0,04088	0,06554	0,55625	0,44375
6,75	181,9	0,04178	0,06697	0,56844	0,43156
7	186,7	0,04288	0,06874	0,58344	0,41656
7,25	190	0,04364	0,06996	0,59375	0,40625
7,5	193,9	0,04454	0,07139	0,60594	0,39406
7,75	196,9	0,04523	0,07250	0,61531	0,38469
8	200	0,04594	0,07364	0,62500	0,37500
8,25	203	0,04663	0,07474	0,63438	0,36563
8,5	206	0,04732	0,07585	0,64375	0,35625
9	211,4	0,04856	0,07784	0,66063	0,33938
9,25	214	0,04915	0,07879	0,66875	0,33125
9,5	216,1	0,04964	0,07957	0,67531	0,32469
9,75	218,5	0,05019	0,08045	0,68281	0,31719
10	220,6	0,05067	0,08122	0,68938	0,31063
10,25	222,6	0,05113	0,08196	0,69563	0,30438
10,5	224	0,05145	0,08247	0,70000	0,30000
10,75	226	0,05191	0,08321	0,70625	0,29375
11	227,9	0,05235	0,08391	0,71219	0,28781
11,25	230	0,05283	0,08468	0,71875	0,28125
11,5	231,5	0,05317	0,08524	0,72344	0,27656
11,75	233	0,05352	0,08579	0,72813	0,27188
12	234,4	0,05384	0,08630	0,73250	0,26750
12,25	236,2	0,05425	0,08697	0,73813	0,26188
12,5	237,8	0,05462	0,08756	0,74313	0,25688
12,75	239,8	0,05508	0,08829	0,74938	0,25063
13	241,4	0,05545	0,08888	0,75438	0,24563
13,25	242	0,05558	0,08910	0,75625	0,24375
13,5	241,8	0,05554	0,08903	0,75563	0,24438
13,75	243	0,05581	0,08947	0,75938	0,24063
14	243,9	0,05602	0,08980	0,76219	0,23781
14,25	245	0,05627	0,09021	0,76563	0,23438
14,5	247,1	0,05676	0,09098	0,77219	0,22781
14,75	247,8	0,05692	0,09124	0,77438	0,22563

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15	248,7	0,05712	0,09157	0,77719	0,22281
15,25	250,1	0,05744	0,09208	0,78156	0,21844
15,5	251,3	0,05772	0,09253	0,78531	0,21469
15,75	252,6	0,05802	0,09301	0,78938	0,21063
16	253,5	0,05823	0,09334	0,79219	0,20781
16,25	254,6	0,05848	0,09374	0,79563	0,20438
16,5	255,4	0,05866	0,09404	0,79813	0,20188
16,75	256,3	0,05887	0,09437	0,80094	0,19906
17	257,3	0,05910	0,09474	0,80406	0,19594
17,25	258,4	0,05935	0,09514	0,80750	0,19250
17,5	259,8	0,05967	0,09566	0,81188	0,18813
17,75	260,2	0,05976	0,09580	0,81313	0,18688
18	261	0,05995	0,09610	0,81563	0,18438
18,25	261,3	0,06002	0,09621	0,81656	0,18344
18,5	262	0,06018	0,09647	0,81875	0,18125
18,75	263,2	0,06045	0,09691	0,82250	0,17750
19	264	0,06064	0,09720	0,82500	0,17500
19,25	264,7	0,06080	0,09746	0,82719	0,17281
19,5	265,4	0,06096	0,09772	0,82938	0,17063
20	267,8	0,06151	0,09860	0,83688	0,16313
26,5	277,3	0,06369	0,10210	0,86656	0,13344
33,25	288,6	0,06629	0,10626	0,90188	0,09813
43	296,7	0,06815	0,10924	0,92719	0,07281
54,75	302,7	0,06953	0,11145	0,94594	0,05406
62,5	304,9	0,07003	0,11226	0,95281	0,04719
71,5	308,5	0,07086	0,11359	0,96406	0,03594
80	312,1	0,07168	0,11491	0,97531	0,02469
82,5	312,1	0,07168	0,11491	0,97531	0,02469
105,5	312,6	0,07180	0,11510	0,97688	0,02313

Tabela C.6. Dados experimentais do estudo de adsorção para uma concentração inicial de o-xileno de 725 ppm, massa de argila 650 mg e vazão do processo 90 ml/min

Vazão diluição (ml/min)	Co monitor (ppm)*	Cent leito	Vazão rota leito (ml/min)	Co o-Xileno (ppm)
1167	450	5800	90	725

*Valor aproximado

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	o-xileno		
			Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
0	10,3	0,00237	0,00379	0,02289	0,97711
0,25	10,3	0,00237	0,00379	0,02289	0,97711
0,5	10	0,00230	0,00368	0,02222	0,97778
0,75	10	0,00230	0,00368	0,02222	0,97778
1	10	0,00271	0,00434	0,02622	0,97378
1,25	11,8	0,00393	0,00630	0,03800	0,96200
1,5	17,1	0,00671	0,01075	0,06489	0,93511
1,75	29,2	0,01116	0,01789	0,10800	0,89200
2	48,6	0,01116	0,01789	0,10800	0,89200
2,25	67,4	0,01548	0,02482	0,14978	0,85022
2,5	89,1	0,02046	0,03281	0,19800	0,80200
2,75	106,7	0,02451	0,03929	0,23711	0,76289
3	128,2	0,02945	0,04720	0,28489	0,71511
3,25	141,2	0,03243	0,05199	0,31378	0,68622
3,5	157,1	0,03608	0,05784	0,34911	0,65089
3,75	169,9	0,03902	0,06256	0,37756	0,62244
4	183,1	0,04206	0,06742	0,40689	0,59311
4,5	205	0,04709	0,07548	0,45556	0,54444
4,75	213,4	0,04901	0,07857	0,47422	0,52578
5	223	0,05122	0,08211	0,49556	0,50444
5,25	230,6	0,05297	0,08490	0,51244	0,48756
5,5	238,9	0,05487	0,08796	0,53089	0,46911
5,75	246,1	0,05653	0,09061	0,54689	0,45311
6	253,4	0,05820	0,09330	0,56311	0,43689
6,25	259,6	0,05963	0,09558	0,57689	0,42311

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
6,5	265,4	0,06096	0,09772	0,58978	0,41022
6,75	270,7	0,06218	0,09967	0,60156	0,39844
7	276,3	0,06346	0,10173	0,61400	0,38600
7,25	281	0,06454	0,10346	0,62444	0,37556
7,5	286,4	0,06578	0,10545	0,63644	0,36356
7,75	290,4	0,06670	0,10692	0,64533	0,35467
8	294,7	0,06769	0,10851	0,65489	0,34511
8,25	298,9	0,06865	0,11005	0,66422	0,33578
8,5	302,7	0,06953	0,11145	0,67267	0,32733
9	311,1	0,07146	0,11454	0,69133	0,30867
9,25	313,9	0,07210	0,11558	0,69756	0,30244
9,5	317,6	0,07295	0,11694	0,70578	0,29422
9,75	320,7	0,07366	0,11808	0,71267	0,28733
10	324	0,07442	0,11929	0,72000	0,28000
10,25	326,2	0,07492	0,12010	0,72489	0,27511
10,5	329,1	0,07559	0,12117	0,73133	0,26867
10,75	331,3	0,07609	0,12198	0,73622	0,26378
11	333,4	0,07658	0,12275	0,74089	0,25911
11,25	336	0,07717	0,12371	0,74667	0,25333
11,5	338,5	0,07775	0,12463	0,75222	0,24778
11,75	340,7	0,07825	0,12544	0,75711	0,24289
12	343,3	0,07885	0,12640	0,76289	0,23711
12,25	345,1	0,07926	0,12706	0,76689	0,23311
12,5	347,4	0,07979	0,12791	0,77200	0,22800
12,75	349,1	0,08018	0,12854	0,77578	0,22422
13	351,4	0,08071	0,12938	0,78089	0,21911
13,25	353	0,08108	0,12997	0,78444	0,21556
13,5	355,2	0,08158	0,13078	0,78933	0,21067
13,75	356,5	0,08188	0,13126	0,79222	0,20778
14	358,3	0,08230	0,13192	0,79622	0,20378
14,25	359,9	0,08266	0,13251	0,79978	0,20022
14,5	361,5	0,08303	0,13310	0,80333	0,19667
14,75	362,9	0,08335	0,13362	0,80644	0,19356

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
15	365,4	0,08393	0,13454	0,81200	0,18800
15,25	366,4	0,08416	0,13491	0,81422	0,18578
15,5	367,5	0,08441	0,13531	0,81667	0,18333
15,75	368,7	0,08469	0,13575	0,81933	0,18067
16	369,9	0,08496	0,13619	0,82200	0,17800
16,25	370,9	0,08519	0,13656	0,82422	0,17578
16,75	373,2	0,08572	0,13741	0,82933	0,17067
17	374,2	0,08595	0,13778	0,83156	0,16844
17,25	374,3	0,08597	0,13781	0,83178	0,16822
17,5	375,7	0,08629	0,13833	0,83489	0,16511
17,75	376,7	0,08652	0,13870	0,83711	0,16289
18,25	378,7	0,08698	0,13943	0,84156	0,15844
18,5	379,5	0,08717	0,13973	0,84333	0,15667
18,75	380,6	0,08742	0,14013	0,84578	0,15422
19	380,6	0,08742	0,14013	0,84578	0,15422
19,25	381,5	0,08763	0,14046	0,84778	0,15222
19,5	382,6	0,08788	0,14087	0,85022	0,14978
19,75	383,6	0,08811	0,14124	0,85244	0,14756
20	384,2	0,08825	0,14146	0,85378	0,14622
20,25	384,8	0,08838	0,14168	0,85511	0,14489
20,5	385,7	0,08859	0,14201	0,85711	0,14289
20,75	387,6	0,08903	0,14271	0,86133	0,13867
21	388	0,08912	0,14286	0,86222	0,13778
21,25	389,6	0,08949	0,14345	0,86578	0,13422
21,5	389,8	0,08953	0,14352	0,86622	0,13378
21,75	390,8	0,08976	0,14389	0,86844	0,13156
22	391,9	0,09001	0,14429	0,87089	0,12911
22,25	392,4	0,09013	0,14448	0,87200	0,12800
22,5	392,8	0,09022	0,14463	0,87289	0,12711
22,75	393,6	0,09040	0,14492	0,87467	0,12533
23	394,5	0,09061	0,14525	0,87667	0,12333
23,25	394,8	0,09068	0,14536	0,87733	0,12267
23,5	395,9	0,09093	0,14577	0,87978	0,12022

o-xileno

Tempo (min)	C _{monitor} (ppm)	Concentração (mg/l)	Concentração (mg/l)	C/C _o	1-C/C _o
23,75	396,3	0,09102	0,14591	0,88067	0,11933
24	397,2	0,09123	0,14625	0,88267	0,11733
24,25	397,8	0,09137	0,14647	0,88400	0,11600
24,5	398,4	0,09151	0,14669	0,88533	0,11467
24,75	398,7	0,09158	0,14680	0,88600	0,11400
25	399	0,09164	0,14691	0,88667	0,11333
25,25	400	0,09187	0,14728	0,88889	0,11111
25,5	400,2	0,09192	0,14735	0,88933	0,11067
25,75	400,5	0,09199	0,14746	0,89000	0,11000
26	401,4	0,09220	0,14779	0,89200	0,10800
26,25	402	0,09233	0,14801	0,89333	0,10667
26,5	403,1	0,09259	0,14842	0,89578	0,10422
26,75	403,5	0,09268	0,14857	0,89667	0,10333
27	404,4	0,09288	0,14890	0,89867	0,10133
30	411,7	0,09456	0,15158	0,91489	0,08511
34,75	418,3	0,09608	0,15401	0,92956	0,07044
41	426,7	0,09801	0,15711	0,94822	0,05178
45,5	430	0,09876	0,15832	0,95556	0,04444
49	432,3	0,09929	0,15917	0,96067	0,03933
54	436,5	0,10026	0,16072	0,97000	0,03000
57	437,4	0,10046	0,16105	0,97200	0,02800
60,75	438,5	0,10072	0,16145	0,97444	0,02556
66,5	443,1	0,10177	0,16315	0,98467	0,01533
72,5	432,5	0,09934	0,15924	0,96111	0,03889